(19) **RU** (11) **2 104 240** (13) **C1**

(51) МПК[6] **B 65 D 65/38**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 92004322/13, 27.10.1992

(30) Приоритет: 28.10.1991 SE 9103139-3

(46) Дата публикации: 10.02.1998

(56) Ссылки: CH, патент, 678638, кл. D 21 H 17/24, 1991.

(71) Заявитель:
Ека Нобель Актиеболаг (SE)

(72) Изобретатель: **Эрик Линдгрен[SE], Кеннет Ларссон[SE], Сигнар Сундстранд[SE], Анна Андерссон[SE]**

(73) Патентообладатель:
Ека Нобель Актиеболаг (SE)

(54) УПАКОВОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ И СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА УПАКОВОЧНОГО МАТЕРИАЛА

(57) Реферат:

Использование: изобретение относится к упаковочным материалам с пониженным переносом от упаковки к ее содержимому веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса и/или опасных веществ. Сущность изобретения: настоящее изобретение предполагает создание упаковочного материала, содержащего гидрофобный цеолит. Присутствие гидрофобного цеолита в картоне усиливает его водоотталкивающие свойства. Изобретение предполагает создание способа изготовления упаковочных материалов - бумаги, картона или панелей в результате формовки и обезвоживания суспензии фибры, содержащей лигноцеллюлозу, причем процесс обезвоживания происходит в присутствии гидрофобного цеолита. 2 с. и 6 з.п. ф-лы, 5 табл.

RU 2104240 C1

RU 2104240 C1

(19) **RU** (11) **2 104 240** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **B 65 D 65/38**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 92004322/13, 27.10.1992

(30) Priority: 28.10.1991 SE 9103139-3

(46) Date of publication: 10.02.1998

(71) Applicant:
Eka Nobel' Aktiebolag (SE)

(72) Inventor: **Ehrik Lindgren[SE], Kennet Larsson[SE], Signar Sundstrand[SE] , Anna Andersson[SE]**

(73) Proprietor:
Eka Nobel' Aktiebolag (SE)

(54) PACKING MATERIAL AND METHOD OF ITS MANUFACTURE

(57) Abstract:

FIELD: food industry; packing materials with reduced transfer of substance from packing to product and preventing appearance of undesirable taste and/or harmful substances. SUBSTANCE: proposed packing material uses hydrophobic zeolite which increases water repellent properties of cardboard. Invention provides method of manufacture of packing materials, such as paper, cardboard or panels by forming dehydrating suspension of fiber containing lignocellulose in the presence of hydrophobic zeolite. EFFECT: improved quality of packing material. 8 cl, 5 tbl

RU 2104240 C1

RU 2104240 C1

Изобретение относится к упаковочным материалам, обладающим пониженной способностью передачи из упаковки в содержимое веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса и/или опасных веществ, а также к способу производства такого упаковочного материала.

Веществами таких упаковочных материалов как бумага, ламинированный многослойный материал, картон или пластик, вызывающими появление нежелательного привкуса, прежде всего являются альдегиды и кетоны. В упаковочных материалах могут присутствовать опасные вещества в виде органических соединений, имеющих в своем составе хлор. Более конкретно, настоящее изобретение относится к картону для упаковки твердых и жидких продуктов питания, табака или медицинских препаратов, в котором веществами, вызывающими нежелательный привкус, являются главным образом естественно экстрагированные вещества, продукты процесса окисления и в меньшей степени химические вещества, присутствующие в бумаге.

Упаковка используется для предохранения содержимого во время хранения и транспортировки, чтобы защитить качество продуктов с момента заполнения или упаковки до ее освобождения, в т.ч. и во время продажи. Наибольшей трудностью является создание упаковки, обеспечивающей сохранение первоначальных свойств, содержащихся в них продуктов питания, медицинских препаратов или сигарет. Качество содержимого может ухудшаться как за счет изменений, происходящих в нем с течением времени, так и под воздействием веществ, ухудшающих качество и проникающих через упаковку. Содержимое может подвергаться обработке, например пастеризоваться как молоко или высушиваться как мука. Обычно упаковка выполняется многослойной, причем слои зачастую делаются из различных материалов. Таким образом каждый слой и каждый материал обладают специфическими качествами и выполняют определенное назначение в составе упаковки, например, предотвращая перенос кислорода, воды или паров к продуктам питания.

Упаковочные материалы широко используются в таре для хранения твердых и жидких продуктов питания, таких как молоко, сок, вино и вода. Тара для напитков обычно изготавливается из твердого картона, имеющего несколько различных слоев из фибры, содержащей лигноцеллюлозу, в сочетании с одним или большим числом слоев пластика, находящегося в непосредственном контакте с напитком. Несмотря на использование такой специальной комбинации материалов, напитки обычно через определенное время приобретают нежелательный привкус. Было установлено, что вещества, вызывающие появление нежелательного привкуса в напитке, часто являются продуктами окисления, образовавшимися во время производства и хранения картона. Поскольку упаковочные материалы хранятся в рулонах или кипах листов до того как им будет придана форма тары, которая будет заполнена продуктами питания, продукты окисления могут проникать внутрь упаковки, покрытой слоем пластика. Таким образом весьма желательно снизить не только образование веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса при производстве упаковочных материалов, но и снизить их перенос в упаковочном материале с самого начала либо после их образования в процессе производства.

В описании шведского патента 8006410-8 раскрыт упаковочный материал с пониженным переносом от упаковки к содержимому веществ, вызывающих появление нежелательного вкуса, и/или опасных веществ, а также способ производства упаковочного материала, состоящий в профилактической обработке упаковочного ящика, подвергнутого нейтральной или щелочной обработке с целью придания изолирующих свойств для снижения интенсивности образования таких продуктов окисления как альдегиды и кетоны. В частности, стружку и/или механическую пульпу, полученную из стружки и щепы, обрабатывают щелочью, затем прорывают или обезвоживают в один или несколько этапов. Однако разделение процесса производства на несколько этапов делает его более сложным, а следовательно и более дорогим. Кроме того, этот процесс не решает всех проблем, связанных с другими веществами, вызывающими появление нежелательного привкуса, помимо веществ, имеющихся в стружках и щепе. Так, использование при производстве бумаги химических веществ, таких как связующие компоненты, обезвоживающие компоненты, придающие водоотталкивающие свойства, может способствовать появлению нежелательного привкуса в продуктах питания.

Из патента Швейцарии N 678638 известен также способ производства упаковочного материала в виде бумаги, картона или ламинированного слоистого материала, включающий приготовление суспензии на основе лигноцеллюлозного волокна с последующим обезвоживанием и формованием. Однако этот способ, как и описанный выше, не обеспечивает получения упаковочного материала, характеризующегося достаточно низкой степенью переноса от упаковки к ее содержимому веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса и/или опасных веществ.

В основу изобретения поставлена задача создать упаковочный материал, который характеризовался бы допустимо низким или полностью отсутствующим переносом от упаковки к ее содержимому веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса, и/или опасных веществ, что позволило бы снизить требования к конструкции и материалам упаковки и/или значительно ограничить ухудшение вкуса содержимого упаковки, а также создать способ производства такого материала, не требующий высоких затрат на осуществление.

Поставленная задача решается тем, что в упаковочном материале с пониженным переносом от упаковки к содержимому веществ, вызывающих появление нежелательного вкуса и/или опасных веществ, согласно изобретению, содержится цеолит с гидрофобностью,

RU 2104240 C1

RU 2104240 C1

характеризующейся весовым содержанием остаточного бутанола менее 0,6%.

Предпочтительно такой материал является бумагой, картоном или ламинированным слоистым материалом.

Целесообразно, чтобы цеолит имел молярное соотношение SiO_2 и Al_2O_2 в тетраэдрической структуре по меньшей мере 10:1.

Возможно, чтобы упаковочный материал содержал цеолит типа пентасила.

Возможно также, чтобы этот материал содержал цеолит в количестве (0,05-20) кг/т сухого материала.

Желательно кроме того, чтобы упаковочный материал включал связующий компонент.

Поставленная задача решается также и тем, что в способе производства упаковочного материала в виде бумаги, картона или ламинированного слоистого материала, включающем приготовление суспензии на основе лигноцеллюлозного волокна с последующим обезвоживанием и формированием, согласно изобретению, обезвоживание и формирование осуществляют в присутствии цеолита, гидрофобность которого характеризуется весовым содержанием остаточного бутанола менее 0,6%.

При этом предпочтительно, чтобы бумагу, картон или ламинированный слоистый материал изготавливали с использованием связующего компонента.

Благодаря упаковочному материалу, согласно изобретению, содержащему гидрофобный цеолит, появилась возможность снизить, либо вообще исключить возможность переноса от упаковки к ее содержимому веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса, особенно, когда упаковочный материал изготовлен из одного или большего числа слоев бумаги, картона, ламинированного слоистого материала или пластика, либо их комбинации. Способ в соответствии с настоящим изобретением дает возможность использовать при производстве упаковки менее дорогое сырье, такое как вторичная фибра, либо уменьшить число слоев бумаги или пластика в упаковочном материале без появления нежелательного привкуса. Кроме того, появляется возможность лучшего использования химических веществ бумаги, которые по той или иной причине улучшают свойства бумаги, либо способствуют улучшению технологического процессы ее изготовления и не использовались в полной мере ранее вследствие возможности появления нежелательного привкуса, привносимого в содержимое готовой упаковкой. Если же сырье или структура упаковочного материала остаются неизменными, наличие гидрофобного цеолита улучшает качество содержимого упаковки. Это свойство особенно ценно при хранении продуктов питания, табака или медицинских препаратов в течение долгого периода времени.

Бутылки из полистирола для хранения напитков являются примером упаковочного материала из пластмассы, когда имеются в наличии вещества, вызывающие появление нежелательного привкуса. Обычно бутылки изготавливаются дутьем в форму, в процессе которого может образовываться ацетальдегид. Даже в очень небольших количествах ацетальдегид способен полностью изменить вкус напитков, содержащих углекислоту. Присутствие гидрофобного цеолита способно однако снизить количество веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса и образующихся в процессе дутья в форму и/или количество таких веществ, переходящих из готовой бутылки из полистирола в ее содержимое.

Упаковочный материал в соответствии с настоящим изобретением и способ его производства способствуют пониженному переносу от упаковки к ее содержимому веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса, а также опасных веществ. Опасные вещества включают хлорные органические соединения, такие как диоксины и фураны, которые могут образовываться при отбеливании химической фибры с использованием в больших количествах свободного хлора. Хотя настоящее изобретение снижает перенос веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса, а также опасных веществ, оно будет описано ниже как обеспечивающее снижение содержания веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса.

Тара может быть эластичной, полугибкой или твердой и изготавливаться из таких упаковочных материалов как бумага, картон, панели, пластмасса, алюминиевая фольга и тканые материалы или их комбинации. В настоящем изобретении под упаковочным материалом понимается бумага, картон, панели или пластик или их комбинация. Предпочтительными упаковочными материалами в данном случае являются бумага, картон или панели, поскольку снижение переноса веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса значительно в большей степени ограничено для пластиков вследствие закрытию пор в материале последних. Наиболее предпочтительным упаковочным материалом в данном случае является картон, в ряде случаев покрытый одним или большим числом слоев пластика.

В настоящем изобретении под пластиком понимаются различного рода пленки и пустотелые изделия из термопластика. Эти пластмассовые изделия могут включать присадки, такие как стабилизаторы, смазывающие составы, наполнители, пигменты, пластикаторы, или нежелательные компоненты, такие как остаточные мономеры. При нагреве пластиковые материалы способны окисляться с образованием веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса, таких как альдегиды и кетоны. Также такие компоненты как стабилизаторы, которые включают соединения тяжелых металлов или остаточные мономеры, такие как винил хлорид, могут образовывать вещества, способные вызывать нежелательный привкус. В зависимости от размера частиц цеолита пластики в настоящем изобретении выступают в форме различного рола пленок или пустотелых изделий из термопластика. Технически несложно осуществлять включение частиц цеолита в относительно толстые пленки из пластика и пустотелые

RU 2104240 C1

RU 2104240 C1

пластиковые изделия, но на самом деле они располагаются между или вне относительно тонких пластиковых слоев. В этом случае частицы цеолита эффективно снижают перенос веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса. Обычно пленки для упаковочных материалов выполняются из термопластиков таких как полиэтилен. Их толщина обычно составляет 50-800 мкм.

Пластиковые пленки обычно наносятся накаткой двумя, а чаще четырьмя горизонтальными валиками прокатного устройства. До прокатки смесь может подаваться к месту накатки, а компоненты смеси должны иметь однородную структуру в ряде случаев подогреваться, предварительно перемешиваться и затем проходить желатинизацию. Гидрофобный цеолит может вводиться в процессе перемешивания в виде пудры во время начального этапа перемешивания.

Пластиковая пленка представляет из себя тонкую пленку из термопластика толщиной около 10 мкм. Ламинированные пластиковые пленки, используемые как упаковочные материалы обычно состоят из нескольких связанных пленок из термопластика. В качестве термопластмасс для изготовления пластиковых пленок используются полиэтилен, полипропен, полиэфир, полиамид, поливинилхлорид, поливиниллидин, хлорид, йономерная пленка и целлофан. Пленки из полиэтилена и полипропена с успехом используются в настоящем изобретении.

Пластиковые пленки обычно получают путем, при котором пластик вытесняется в матрицу, охлаждается, протягивается между двумя роликами и наматывается вокруг ролика.

Этому способу присуще создание тонкой пленки, имеющей хорошую механическую прочность как в продольном, так и в поперечном направлении. Пластиковые пленочные покрытия обычно наносятся экструзионным способом через щелевую матрицу, или пленочным покрытием. Эти способы обычно применяются, когда на бумагу, картон и/или алюминиевую фольгу наносится один или несколько слоев пластика из одного или нескольких материалов. При экструзионном покрытии пластик расплавляется в экструдере и под высоким давлением подается через щелевую матрицу в виде полотна, которое образует покрытие. Бумага и картон обычно, когда необходимо получить покрытие повышенной термостойкости, покрываются экструзионным способом полиэтиленом или полипропеном. Перед нанесением пластикового покрытия полотно бумаги или картона может быть покрыто одним или большим числом других компонентов напылением сухой или увлажненной пудры, либо нанесением вязкой или полувязкой пасты. Таким образом внешний пластиковый слой может быть нанесен с одним или несколькими другими компонентами. При контактном ламинировании два или большее число полотен материала накатываются с применением полиуретанового клея. При пленочном ламинировании используется как склеивание слоев, так и горячая накатка с оплавлением. Ламинирование пластиковой пленкой может выполняться нанесением пленки или ее наплавлением на охлажденный ролик, причем слой экструдируются через два или большее число экструдеров, соединенных соответственно с напыляющей и плоской матрицам. В соответствии с настоящим изобретением послойное нанесение пластика в комбинации пластик и бумага, картон, панель или пластик осуществляется экструзионным покрытием или контактным соединением слоев. Кроме того, желательно, чтобы гидрофобный цеолит наносился на полотно бумаги, картона, панели или пластика до покрытия пластиковыми слоями.

Отливка дутьем является наиболее широко распространенным способом выполнения пустотелых изделий из термопластика, при производстве крупных или очень больших полых изделий могут применяться горячая формовка и центробежная отливка. При отливке дутьем подогретая пластмасса выдувается из экструдера сжатым воздухом и поджимается к стенкам охлажденной формы, которая охватывает стержень (болванку). Когда полученное дутьем изделие в достаточной мере остынет форму открывают и извлекают изделие. Отливку дутьем целесообразно применять для изготовления полых изделий объемом примерно от 1 $см^3$ до 5 $м^3$. Наиболее важными получаемыми дутьем полыми изделиями являются бутылки, трубки или ампулы, предназначенные для хранения пищевых продуктов, таких как уксус, столовое масло, молоко или лимонад, а также упаковочные изделия для хранения медицинских препаратов. В качестве термопластика при этом используется полиэтилен, полипропен, полиэфир, полистирин, поливинил хлорид и полиамид. Гидрофобный цеолит может вводиться в полимер в виде сухого порошка до того, как смесь полимера поступит в экструдер. Цеолит может также вводиться между слоями одного или разных сортов термопластика в ламинированных (многослойных) полых изделиях путем подачи внутрь охлажденной формы или в матрицу при дутье. Особенно желательно покрывать основной материал из недорого термопластика цеолитом, который затем будет покрыт внутри и/или снаружи одним или большим числом материалов более высокой плотности, таким как полиамид. Благодаря наличию таких многослойных полых изделий зачастую появляется возможность замены стеклянных бутылок для хранения пищевых продуктов на пластмассовые бутылки.

Появление нежелательного привкуса является следствием окислительных процессов в содержимом продукте. Естественное окисление ненасыщенных жирных кислот, содержащихся в древесине, приводит к образованию альдегидов и кетонов. Для этих групп химических соединений была установлена явная взаимосвязь между вкусовыми ощущениями человека и количественным содержанием полигексанальных структур. Поэтому определение количества веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса и переносимых из упаковочных материалов прежде всего из бумаги, картона и панелей, может быть сведено к определению содержания полигексанальных

RU 2104240 C1

RU 2104240 C1

структур.

Цеолиты являются неорганическими кристаллическими соединениями, главным образом состоящими из SiO_2 и Al_2O_3 в тетраэдрической структуре. В настоящем изобретении цеолиты могут относиться к другим кристаллическим соединениям со структурой цеолитов, таким как фосфаты алюминия. Такие кристаллические соединения со структурой цеолитов, которые могут быть использованы в настоящем изобретении описаны во втором издании Атласа типов цеолитных структур Мейера В.М. и др. (W.M. Meier et al, Atlas of Zeolite structure tupes, sec. ed, Butterworths, London, 1987), в котором имеются справочные материалы, используемые в настоящем применении. Многие цеолиты естественного происхождения, но большинство коммерчески доступных цеолитов производятся синтетическим путем. Эти цеолиты выполняют функции адсорбентов или молекулярных сит и могут в зависимости от величины ячеек и природы поверхности цеолита использоваться для увеличения и уменьшения степени связывания определенных химических соединений. В настоящем изобретении наиболее существенное свойство цеолитов - ограниченная способность связывать воду. Такая гидрофобная (водоотталкивающая) природа связана с повышенной способностью связывать неполярные соединения, среди которых органические соединения образуют наиболее многочисленную группу соединений. Цеолиты способны связывать альдегиды и кетоны, т. е. наиболее важные вещества, вызывающие появление нежелательного привкуса, причем это прежде всего цеолиты с высоким молярным соотношением SiO_2 к Al_2O_3 в тетраэдрической структуре. Цеолиты, имеющие такое высокое молярное соотношение, могут быть получены в результате синтеза в условиях, обеспечивающих высокое содержание кремния в цеолитах, и/или за счет снижения содержания алюминия в структуре соединения. В конце процесса получения структура стабилизируется термической обработкой, при которой соединение приобретает пониженную способность поглощать воду. В настоящем изобретении весьма важно, чтобы молярное соотношение SiO_2 и Al_2O_3 в тетраэдрической структуре по крайней мере составляло 10:1. Подходящие молярные соотношения заключены в диапазоне от 15:1 до 1000:1 и предпочтительно в диапазоне от 20: 1 до 300:1. И особенно предпочтительной является величина молярного соотношения SiO_2 и Al_2O_3 с тетраэдрической структурой, лежащая в диапазоне от 25:1 до 50:1.

Способность большинства цеолитов к отторжению воды может изменяться в некоторых пределах благодаря различного рода поверхностной обработке, такой как нагрев в атмосфере аммиака, паров воды или воздушной среде. Такие поверхностные изменения цеолитом подробно описаны Брэком Д.В. (D.W. Breck)в работе "Цеолиты как молекулярные сита: структура, химический состав и использование" (см. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use, john Willey & Sons, New Jork, 1974 pp. 507-523) и в работе Ван-Беккума Х. и др. (H. van Bekkumetab "Введение в науку о цеолитах и практика их использования" (Introduction to zeolite science and practice, Elsevier, Amsterdam, 1991, pp. 153-155), в которых представлен используемый справочный материал. Гидрофобность цеолита после такой обработки может быть определена в испытаниях на остаточный бутанол, описанных в описании патента N 2014970 Великобритании. В этих испытаниях цеолит активируют нагревом в воздушной среде с температурой 300°С в течение 16 ч. Затем 10 мас.ч. активированного таким образом цеолита смешивают с раствором первичного бутанола (1 мас. ч. бутанола на 100 ч. воды) Полученная смесь перемешивается в течение 16 ч при температуре 25°С. В заключение определяется содержание остаточного первичного бутанола в смеси и результат выражается в процентном массовом содержании. Низкое значение параметра соответствует высокой, степени гидрофобности. В настоящем изобретении гидрофобность, выраженная массовым содержанием остаточного бутанола соответствует значениям менее 0,6%. Предпочтительное массовое содержание остаточного бутанола должно находиться в диапазоне значении от 0,0001% до 0,5% и особенно желательно, чтобы массовое содержание остаточного бутанола лежало в диапазоне от 0,0002% до 0,3%

Цеолитами, обладающими высокой степенью гидрофобности после определенных изменений и таким образом обеспечивающими значительное снижение переноса от упаковки к ее содержимому веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса, в соответствии с настоящим изобретением являются цеолиты типа пентасила, фауджасита, морденита, эрионита и цеолита.

Подготовка цеолитов типа пентасила описана в патентах США NN 3.702.886 и 4.061.724, что может служить справочным материалом в настоящем применении. Подходящими цеолитами являются цеолит типа пентасила, поскольку они обеспечивают значительное снижение переноса веществ, которые вызывают появление нежелательного привкуса. Одновременно цеолиты типа пентасила практически устраняют образование продуктов естественного окисления, вызывающих нежелательный привкус и содержащихся в высыхающей бумаге, картоне или панелях. Цеолиты типа пентасила включают следующие марки цеолитов ZSM-5, ZSM-11, ZSM-8, ZETA-1, ZETA-3, NV-4, NV-5, ZBM-10,TRS, MB-28, Velrazet, Tsvks TZ-01, TZ-02 и AZ-1. Подходящими цеолитами пентасилового типа являются цеолиты ZSM-5 или ZSM-11, а предпочтительно ZSM-5. Цеолиты марок ZSM-5 и ZSM-11 описаны Джакобсом П.А. и др. (P.A. Jacobsetal) в работе "Синтез высоко-кремниевых алюмосиликатных цеолитов", опубликованной в журнале Studies in surface sience and catalysis, Vol. 33, Elsevier, Amsterdam, 1987 pp. 167-176 со справочным материалом, используемом в настоящем применении.

Количество вводимого цеолита может изменяться в широких пределах. Количество

RU 2104240 C1

RU 2104240 C1

вводимого цеолита может достигать 100 кг/тн сухого упаковочного материала, т. е. лежать в пределах от 8 кг/тн до 100 кг/тн сухого упаковочного материала. Желательно, чтобы количество вводимого цеолита лежало в пределах от 0,05 кг/тн до 20 кг/тн сухого упаковочного материала и наконец предпочтительно количество вводимого цеолита в диапазоне от 0,2 кг/т до 10 кг/тн сухого упаковочного материала.

Существенное снижение переноса веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса, требует введения гидрофобного цеолита в тонкодисперсном виде. Это достигается, если размеры частиц малы и частицы распределены по всему упаковочному материалу, в который они вводятся. Желательно, чтобы размер частиц цеолита был меньше 20 мкм и предпочтительно лежал в диапазоне от 0,1 до 15 мкм.

Способ в соответствии с настоящим изобретением предпочтительно относится к производству упаковочных материалов, бумаги, картона или ламинированного многослойного материала, причем указанные виды материалов изготавливаются в результате формирования и обезвоживания суспензии фибр, содержащий лигноцеллюлозу, в присутствии цеолита с гидрофобностью, характеризующейся массовым содержанием остаточного бутанола менее 0,6%. Таким образом упаковочные материалы, а именно бумага, картон или панели предпочтительно изготавливаются в так называемом мокром процессе, а цеолит предпочтительно вводится перед головным бункером бумагоделательной машины. Гидрофобный цеолит может вводиться в основной материал в виде взвеси со стабилизирующим и без стабилизирующего компонента в виде сухого порошка, подаваемого с винтовым конвейером, либо в виде смеси, содержащей химические вещества бумажной массы, такие как связующие компоненты или неорганические коллоиды. Когда обычные компоненты, обеспечивающие водоотталкивающие свойства материала, такие как алкил кетоновые димеры и/или алкенилы ангидридов янтарной кислоты вводятся в дисперсной форме в основной материал, цеолит может быть подмешан к дисперсным компонентам перед их введением в основной материал. Однако способ в соответствии с настоящим изобретением предполагает введение цеолита на заключительных этапах процесса изготовления бумаги. При производстве картона например смесь, содержащая цеолит, может напыляться на один или большее число слоев, содержащих лигноцеллюлозу, которые затем накладываются друг на друга. Цеолит может также вводится в бумагу в слои, не содержащие фибры с лигноцеллюлозой. Эти слои могут располагаться между слоями, содержащими лигноцеллюлозу или на поверхности бумаги. Примером последнего случая может быть облицовочное покрытие.

Упаковочные материалы - бумага, картон или панели часто вводятся в контакт с жидкостями, преднамеренно или случайно. Эти жидкости имеют тенденцию разрушать структуру бумаги особенно на незащищенных краях. Если при образовании и обезвоживании бумаги в ее составе находится гидрофобный цеолит водостойкость упаковочного материала увеличивается за счет гидрофобных свойств цеолита. Благодаря этому скорость проникновения жидкости в бумагу особенно со стороны кромок уменьшается.

Бумага, картон или панели в соответствии с настоящим изобретением могут содержать и другие химические вещества, известные в бумагоделательной промышленности. Вещества, предназначенные для придания готовой бумаге определенных свойств, называются функциональными химическими веществами, а химические вещества, способствующие улучшению технологии производства, называются химическими веществами процесса. Естественно в процессе формирования готовой бумаги прежде всего участвуют функциональные химические вещества, хотя некоторые вещества процесса также оказывают определенное воздействие. К функциональным химическим веществам относятся компоненты, обеспечивающие придание бумаге водоотталкивающих свойств, компоненты, повышающие прочность сухой бумаги, компоненты повышающие прочность мокрой бумаги, пигменты, наполнители, красители и флуоресцирующие отбеливающие компоненты. Среди этих компонентов химически активные вещества, повышающие водостойкость бумаги, а также вещества, повышающие прочность сухой и влажной бумаги, обычно вызывают повышение содержания веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса. Вещества техпроцесса объединяют такие вещества, как связывающие компоненты, обезвоживающие компоненты, антипенные вещества, вещества, определяющие состояние поверхности, а также вещества, способствующие очистке войлока и проволочной сетки экрана обезвоживания. Среди этих веществ по крайней мере связывающие и обезвоживающие компоненты обычно способствуют присутствию веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса.

Для повышения эффективности вводимого цеолита, формирование и обезвоживание бумаги осуществляются в присутствии связывающего компонента.

Однако дополнительный ввод связывающего компонента может повысить перенос веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса, обеспечивая худший результат нежели чем, при присутствии в процессе только пульпы.

Это обусловлено улучшенными связывающими свойствами тонких фибр или других тонких фибр, имеющих более высокое содержание веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса, чем более грубые фибры с длинными волокнами. Удивительным оказалось то обстоятельство, что комбинация связывающего компонента и цеолита в соответствии с настоящим изобретением способствует снижению переноса веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса в большей степени, чем соответствующее количество одного только цеолита. Это явление хорошо заметно в результатах Примера 2.

RU 2104240 C1

RU 2104240 C1

Связывающие компоненты известны из прошлого опыта производства бумаги. Соответствующие соединения включают полисахариды, такие как крахмал, производные целлюлозы и резину (guargum) либо получаемые синтетически гомополимеры, такие как полиакриламид (PAM), полиамид амин (PAA), полидиамил диметил хлорид аммония (poly - DADMAC), полиэтилен имин (PEI) и полиэтилен оксид (PEO) или их сополимеры. Катионная и анионная природа связывающих компонентов усилена введением групп, содержащих азот или соответственно ковалентных связывающих фосфорных групп. Способы введения таких групп хорошо известны экспертам. В соответствии со способом настоящего изобретения установлено, что наиболее целесообразно использовать катионные связывающие компоненты, такие как крахмал, PAM и PEI или их комбинации, поскольку это обеспечивало высокую степень связывания.

Количество введенных связывающих компонентов может лежать в диапазоне от 0,01 кг/тн до 20 кг/тн сухой фибры и используемых в производстве бумаги веществ. Желательно, чтобы это количество лежало в пределах от 0,02 кг/тн до 10 кг/тн сухой фибры и применяемых других химических веществ.

Если связывающий компонент используется вместе с гидрофобным цеолитом, последовательность введения - произвольная. Хороший эффект в снижении нежелательного привкуса достигается, если связывающий компонент и цеолит смешаны перед их введением в суспензию фибры.

При производстве упаковочных материалов бумаги, картона или панелей в соответствии с настоящим изобретением процессы связывания и обезвоживания могут интенсифицироваться присутствием анионных и катионных неорганических коллоидов, которые в прежде использовались при производстве бумаги. Коллоиды вводятся в виде золей, которые не осаждаются благодаря высокому отношению площади поверхности частиц к их объему. Обычно эти коллоидные неорганические частицы имеют удельную поверхность, превосходящую величину 50 $м^2$/г. Для получения анионных неорганических коллоидов могут использоваться такие вещества как бентонит, монтиориллнит, золи сульфата титанила, золи оксида алюминия, золи кремния, золи кремния, модифицированные алюминием, и золи силикатов алюминия. Возможно в качестве неорганических коллоидов использовать золи на основе кремния. Предпочтительны золи на основе кремния, которые имеют по крайней мере один поверхностный слой, содержащий алюминий, благодаря чему эти золи приобретают устойчивость во всем диапазоне pH, что может использоваться в способе в соответствии с настоящим изобретением. Подходящие золи могут базироваться и на поликремниевой кислоте, что означает, что кремниевая кислота находится в состоянии очень мелких частиц, имеющих очень большую удельную поверхность. Коммерчески доступны золи на основе кремния, рекомендуемые настоящим изобретением и изготавливаемые, и поставляемые на рынок шведской фирмой Eka Nobel AB.

При производстве упаковочных материалов в соответствии с настоящим изобретением, процессы связывания и обезвоживания могут быть ускорены присутствием одного или большего числа соединений, имеющих в своем составе алюминий и известных по опыту существующему в отрасли. Подходящими содержащими алюминий соединениями в соответствии с настоящим изобретением являются такие соединения, которые при гидролизе в суспензии фибры дают катионные комплексы гидроокиси алюминия. Улучшение процессов связывания и обезвоживания достигается за счет взаимодействия с анионными группами фибры и другими химическими веществами бумаги. В суспензиях фибры с pH ниже 7 до введения этих соединений особенно предпочтительно использовать в качестве соединений алюминия алюминаты, такие как алюминат натрия и алюминат калия. В суспензиях с PH выше 7 перед введением соединений подходящими соединениями алюминия являются квасцы, хлорид алюминия, нитрат алюминия и полиалюминиевые соединения. Предпочтительным является использование полиалюминиевых соединений, поскольку такие соединения обнаруживают особенно высокий и стабильный катионный (положительный) потенциал в этом диапазоне более высоких pH. Препарат Екофлок (Ekoflock), изготавливаемый и реализуемый шведской фирмой Eka Nobel AB является примером одного из таких доступных коммерческих полиалюминиевых соединений.

При производстве упаковочных материалов - бумаги, картона или панелей водоотталкивающий эффект упаковочного материала может быть усилен благодаря присутствию традиционно применяемых компонентов, обеспечивающих появление водоотталкивающих свойств. Такие компоненты могут подразделяться на упроченные и неупроченные смолы, тонкодисперсный озокерит, стират натрия, а также компоненты на базе флоринов, взаимодействующие с целлюлозой. В соответствии с настоящим изобретением было признано целесообразным использование взаимодействующих с целлюлозой компонентов, обеспечивающих водоотталкивающие свойства, т.к. такие компоненты коваленты и, следовательно, более прочно нежели другие компоненты, создающие эффект водоотталкивания, соединяются с целлюлозой фибры. Предпочтительно в этом случае применение алкил кетеновых димеров (АКД), алкенил ангидридов янтарной кислоты (ASA) или их комбинаций, поскольку благодаря им упаковочный материал практически не подвергается воздействию агрессивных жидкостей. При производстве АКД используются насыщенные жирные кислоты хотя возможно и присутствие ненасыщенных жирных кислот. Подробно ненасыщенным жирным кислотам обычно содержащимся в древесине, вводимые ненасыщенные жирные кислоты могут окисляться при нагревании, т.е. в секции сушки, что приводит к образованию веществ, вызывающих

RU 2104240 C1

RU 2104240 C1

появление нежелательного привкуса, таких как альдегиды и кетоны. Наличие гидрофобного цеолита противодействует такому окислению, одновременно повышая водоотталкивающие свойства материала. В связи с этим в данном изобретении особенно предпочтительно использовать в качестве компонента, обеспечивающего водоотталкивающий эффект, АКД. В соответствии с настоящим изобретением АКД желательно применять при производстве картона для хранения жидких продуктов, чтобы обеспечить его стойкость к молочной кислоте и пониженную способность к переносу веществ создающих нежелательный привкус.

В бумажную массу вводятся в определенных количествах, в определенных местах во время пребывания массы в процессе обработки и в определенной последовательности и другие химические вещества, известные специалистам.

При производстве бумаги, картона и панелей предпочтительно значение pH суспензии, содержащей лигноцеллюлозу фибры и другие химические вещества, может изменяться в широких пределах. В соответствии со способом настоящего изобретения, частицы цеолита, снижающие появление нежелательного привкуса, могут вводиться при изменении pH среды в очень широких пределах, потому что они имеют кристаллическое строение и инертны по природе. Хорошие результаты получают, если pH суспензии фибры перед обезвоживанием лежит в пределах от 3,0 до 10,0. Желательно, чтобы pH суспензии фибры перед обезвоживанием было заключено в диапазоне от 3,5 до 9,5 и предпочтительно в диапазоне от 4,0 до 9,0.

Вводимый цеолит не только снижает образование и перенос веществ, вызывающих нежелательный привкус, но и содержание растворенных веществ в оборотной (т.е. белой) воде, используемой для получения суспензии, содержащей лигноцеллюлозу фибры. Вещества из белой воды, адсорбируются на поверхности цеолита и их содержание в белой воде, снижается. Материал из белой воды адсорбируясь на поверхности цеолита, выходит из процесса формирования и обезвоживания бумаги. Это явление повышает перенос из готового упаковочного материала веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса, поскольку адсорбируемые материалы имеют относительно высокое содержание таких веществ, вызывающих нежелательный привкус, а именно альдегидов и кетонов. Наличие гидрофобного цеолита обеспечивает однако меньшее возрастание переноса, чем сам по себе материал из белой воды. Таким образом повышается гибкость процесса производства бумаги, поскольку белая вода полностью или частично могла очищаться, если бы перенос из готового упаковочного материала веществ, вызывающих нежелательный привкус увеличивался.

Время введения цеолита имеет решающее значение для степени очистки белой воды. Чем дальше гидрофобный цеолит остается в суспензии, содержащей лигноцеллюлозу фибры и другие химические вещества, тем большая часть растворенных веществ материала бумаги адсорбируется на поверхности частиц цеолита. Для получения максимального снижения переноса веществ, вызывающих нежелательный привкус, в соответствии с настоящим изобретением цеолит должен вводиться менее чем за 20 мин до образования и обезвоживания суспензии, содержащей лигноцеллюлозу фибры. Предпочтительно, чтобы цеолит вводился менее чем за 5 мин перед образованием и обезвоживанием суспензии. Кроме того, цеолит желательно добавлять внутрь машины или в систему трубопроводов, проходящих от головного бункера и соединяющих насос, машину с системой деаэрации и экранирования. Предпочтительно, чтобы цеолит вводился непосредственно перед головным бункером бумагоделательной машины, т.е. на входе в осевой вентилятор, где имеет место интенсивное перемешивание.

В соответствии с настоящим изобретением гидрофобный цеолит желательно использовать для производства упаковочных материалов. Целесообразно использовать гидрофобный цеолит типа пентасила, предпочтительно марки ZSM-5. Упаковочный материал изготавливается из одного или большего числа слоев бумаги, картона, ламинированного многослойного материала или пластика или их сочетания. Предпочтительно, чтобы гидрофобный цеолит использовался для производства упаковки из ламинированного многослойного материала, покрытых одним или большим числом слоев пластика. Упаковочные материалы, имеющие в своем составе гидрофобный цеолит с успехом используются для упаковки твердых и жидких пищевых продуктов, табака или медицинских препаратов. Ламинированный многослойный материал для твердых продуктов питания включают кондитерский картон и более конкретно картон для хранения шоколада. Упаковочные материалы, включающие гидрофобный цеолит предпочтительно используются для упаковки жидких пищевых продуктов, таких как молоко, сок, вино или вода.

В соответствии с настоящим изобретением под упаковочной бумагой имеется в виду листовой материал с хаотичным распределением фибры, содержащей лигноцеллюлозу, который может также иметь в своем составе химически активные и пассивные вещества. В соответствии с настоящим изобретением под бумагой понимаются кроме собственно бумаги, картон, а также ламинированный материал. Последний имеет вид твердой бумаги или тонкого картона, включающего один или большее число слоев фибры, содержащей лигноцеллюлозу, которые спрессовываются вместе мокрым способом. Слои ламинированного материала могут изготавливаться с применением одинаковой фибры, или что встречается чаще, внутренние слои изготавливаются из низкокачественной фибры, а поверхностные слои из высококачественной фибры. Под низкокачественными фибрами здесь имеются в виду механически изготовленная фибра или вторичная фибра, а под высококачественной - фибра, изготовленная химическим способом. При изготовлении картона для хранения жидких продуктов, например как правило

RU 2104240 C1

RU 2104240 C1

центральный слой изготавливается из химико-термомеханической пульпы (CTMP), а верхний и нижний слои содержат отбеленную или неотбеленную сульфатную пульпу.

Под фибрами, содержащими лигноцеллюлозу, имеются ввиду фибры из древесины лиственных и/или хвойных пород, которые разделяются в результате химической и/или механической обработки, либо вторичные фибры. Фибры могут также разделяться измененным по отношению к указанным выше химическому и механическому способам. Могут использоваться фибры, изготовленные механическим способом или вторичные фибры, поскольку содержание веществ, вызывающих нежелательный привкус, возрастает с увеличением содержания лигнина в процессе старения. Таким образом такие фибры способствуют более ощутимому улучшению в отношении снижения интенсивности образования и переноса веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса, нежели фибры, полученные чисто химическим способом. Особенно желательно использовать свежеприготовленные фибры, разделенные механической обработкой, и особенно желательно применять фибру, разделенную в дисковых очистительных машинах.

Настоящее изобретение и его преимущества могжет быть достаточно подробно проиллюстрировано при рассмотрении приведенных ниже примеров, которые даны в качестве иллюстраций настоящего изобретения, не ограничивая области его применения. Доли и процентное содержание, указанные в описании, формуле изобретения и примерах выражены в массовых долях и в массовых отношениях, если это не оговаривается особо.

Определение количества веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса проникающих в содержимое из упаковочных материалов, бумаге или пульпы, как указывалось ранее, может быть упрощено сравнение при анализе полигексанальных структур. Определение количества солигексанальных структур может быть выполнено по так называемому горячему методу, в соответствии с которым образец, содержащий цеолит и 2,5 г упаковочного материала помещаются в сосуд, который затем герметизируется. После встряхивания в течение 5 мин и последующего термостатирования при 100 °C в течение 40 мин газ над образцом отбирается и немедленно подвергается анализу в газовом хроматографе. Затем начиная с верхней площади хроматографа рассчитывается содержание полигексанальных структур в пробе газа. Степень нежелательного привкуса дается в виде гексанального остатка, который выражается в процентных долях от содержания полигексанальных структур, переданных от листа или пульпы, содержащих цеолит и/или химические вещества, содержащиеся в бумаге, по отношению к соответствующему содержанию, переданному от листа материала или пульпы без присадок. Таким образом содержание полигексанальных структур, переданных от листа бумаги или пульпы без введенного цеолита или веществ бумаги принимается за 100%.

В примерах 1-4 были использованы четыре вида цеолита. В табл.1 представлены такие параметры как молярное соотношение SiO_2 и Al_2O_3 и гидрофобность, определенная в соответствии описанными выше испытаниями на остаточный бутанол. Цеолит С представляет из себя смесь равных частей цеолита марки ZSM-5 и цеолита.

В примерах 2 и 3 в качестве связывающего компонента использовался катионный крахмал, а анионного неорганического коллоида золь на базе кремния, поставляемой фирмой Eka Nobel AB под торговой маркой BMA-O и имеющий удельную поверхность частиц 500 $м^2/г$, а их размер 5 нм.

В качестве традиционного компонента, придающего водоотталкивающие свойства, в примере 3 использовался алкил кетен димер (АКД) с содержанием АКД 14% и содержанием сухого продукта 18,8%.

Пример 1. В табл. 2 представлены результаты испытаний по оценке снижения переноса веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса. В этих испытаниях четыре разных типа цеолита вводились в смесь из равных количеств двух пульп-пульпы из каменной древесины (SGW) и термомеханической пульпы (TMP). В целях сравнения, испытанию было также подвергнута пульпа без введения цеолита, у которой гексановый остаток был принят равным 100%. Количество вводимого цеолита было пересчитано в кг на тонну сухой пульпы. Характеристики цеолитов можно видеть из приведенной выше табл.1.

Как видно из табл. 2, введение гидрофобного цеолита снижает уровень нежелательного привкуса по сравнению с аналогичной х-кой собственно пульпы контрольного образца.

Пример 2. В табл. 3 представлены результаты испытаний по оценке снижения переноса веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса. В этих испытаниях цеолит С вводился в основной материал, содержащий химико-термомеханическую пульпу (CTMP), а листы затем изготавливались в финской листовой форме. Количество вводимого цеолита соответствовало диапазону 1-100 кг/тн сухой пульпы. Испытания были проведены и для случая, когда цеолит С вводился в комбинации с 8 кг катионного крахмала и 2 кг анионного золя на базе кремния из расчета на каждую тонну пульпы CTMP (образцы 4 и 5). В целях сравнения испытания были выполнены и на образце с пульпой без введения цеолита С или химических веществ бумаги (образец 1), при этом гексановый остаток был принят равным 100%.

Из табл. 3 видно, что введение катионного крахмала в анионного золя на базе кремния дает уровень нежелательного привкуса, определенный по содержанию гексанового остатка, более высокий, чем для листов, в которых не содержались химические компоненты (ср. данные по образцам 4 и 1). При введении цеолита уровень нежелательного привкуса снижался (ср. образцы 5 и 4)

Пример 3. В табл. 4 представлены результаты испытаний по оценке снижения переноса веществ, вызывающих нежелательный привкус. В этих испытаниях

RU 2104240 C1

RU 2104240 C1

1,5 или 8 кг/тн пульпы ZSM-5:32 вводилось в суспензию фибры из пульпы CTMP. Массовая концентрация пульпы была равной 0,5%, а pH суспензии фибры было приведено к значению 7,6 благодаря воздействию кислотой через 5 с после введения цеолита, из расчета на каждую тонну пульпы вводилось 1 или 3 кг алкил кетоновых димеров в виде 1% раствора. Через 10 с в смесь были введен крахмал в количестве 8 кг/тн пульпы в виде 0,5% раствора и через 30 с в смесь был добавлен золь на базе кремния в количестве 2 кг/тн пульпы в виде 0,5 раствора. Еще через 15 с в динамической (французской) форме были изготовлены листы с удельной плотностью 150 г/м^2, которые затем в течение ночи сушились в климатической камере и упрочнялись в течение 12 мин при температуре 120°C. Для сравнения выполнялись испытания на контрольном образце, не содержащем цеолит и алкилкетеновые димеры (Образец 1), для которого гексановый остаток был принят равным 100%.

Как видно из табл. 4, присутствие алкил кетоновых димеров увеличивало количество веществ, вызывающих нежелательный привкус, но этому явлению противодействовало введение гидрофобного цеолита

Пример 4. В табл. 5 представлены результаты натурных испытаний по оценке влияния хранения на перенос веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса. В этих испытаниях цеолит марки ZSM-5:32 вводился в суспензию фибры из механической пульпы в количестве 2 кг/тн сухих листов. Готовый коммерческий продукт в виде картона имел удельную плотность 200 г/м^2. Изготовленные образцы хранились в течение 1,13 и 180 дней, после чего было проведено определение полигексанального остатка по горячему методу, описанному выше. Гексановый остаток дан в относительных единицах. В целях сравнения были выполнены испытания на контрольных образцах без цеолита (образцы 1, 3 и 5)

Из табл. 5 видно, что присутствие гидрофобного цеолита в картоне обеспечивало сохранение на низком уровне содержание веществ, вызывающих появление нежелательного привкуса, даже после длительного срока хранения.

Формула изобретения:

1. Упаковочный материал с пониженным переносом от упаковки к содержимому веществ, вызывающих появление нежелательного вкуса и/или опасных веществ, отличающийся тем, что в нем содержится цеолит с гидрофобностью, характеризующейся массовым содежанием остаточного бутанола менее 0,6%

2. Материал по п.1, отличающийся тем, что материал является бумагой, картоном или ламинированным слоистым материалом.

3. Материал по п.1, отличающийся тем, что цеолит имеет молярное соотношение SiO_2 и Al_2O_3 в тетраэдрической структуре по меньшей мере 10 1.

4. Материал по п.1, отличающийся тем, что использован цеолит типа пентасила.

5. Материал по любому из пп. 1 4, отличающийся тем, что он содержит цеолит в количестве 0,05 20,0 кг/т сухого материала.

6. Материал по п.1, отличающийся тем, что материал включает связующий компонент.

7. Способ производства упаковочного материала в виде бумаги, картона или ламинированного слоистого материала, включающий приготовление суспензии на основе лигноцеллюлозного волокна с последующим обезвоживанием и формованием, отличающийся тем, что обезвоживание и формование осуществляют в присутствии цеолита, гидрофобность которого характеризуется массовым содержанием остаточного бутанола менее 0,6%

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что бумагу, картон или ламинированный слоистый материал изготавливают с использованием связующего компонента.

RU 2104240 C1

RU 2104240 C1

Таблица 1

Образец №	Цеолит (марка)	Молярное соотношение SiO/Al_2O_3	Весовое содержание остаточного бутанола %
1	2	3	4
1	М-5:280	280	0,03
2	М-5:32	32	0,14
3	Цеолит У	25	0,24
4	Цеолит С	10	0,22

Таблица 2

№№ ообразцов	Тип цеолита	Содержание цеолита кг/тн	Гексановый остаток, %
1	2	3	4
1	-	0	100
2	ZS М-5:280	1	70
3	ZS М-5:280	5	22
4	ZS М-5:280	10	1,3
5	ZS М-5:280	50	0
6	ZS М-5:32	5	15
7	ZS М-5:32	10	1,1
8	Цеолит У	10	28
9	Цеолит С	5	21
10	Цеолит С	10	1,6

Таблица 3

№№ образца	Содержание цеолита, кг/тн	Содержание крахмала кг/тн	Содержание золя на базе кремния кг/тн	Гексановый остаток %	Содержание золы %
1	2	3	4	5	6
1	0	0	0	100	0,43
2	10	0	0	59	0,61
3	100	0	0	≤ 2,5	2,02
4	0	8	2	173	0,61
5	10	8	2	≤ 2,5	2,12

Таблица 4

№№ образца	Содержание цеолита, кг/тн	Содержание золя на базе кремния кг/тн	Гексановый остаток %	Содержание золы %
1	2	3	4	5
1	0	0	100	0,7
2	0	1	97,4	0,7
3	0	3	166	0,7
4	1,5	3	64,0	0,8
5	8,0	1	21,1	1,3
6	8,0	3	29,8	1,4

Таблица 5

№№ образ.	Время хранен. дн.	Содержание цеолита, кг/тн	Гексановый остаток
1	2	3	4
1	1	0	1,7
2	1	2	0,1
3	13	0	3,5
4	13	2	0,4
5	180	0	42
6	180	2	11

RU 2104240 C1

RU 2104240 C1