



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(19) **RU** (11) **2 387 669** (13) **C2**

(51) МПК

C08B 15/00 (2006.01)

C08B 1/00 (2006.01)

D21C 9/10 (2006.01)

D21C 9/16 (2006.01)

D21H 11/00 (2006.01)

A61F 13/84 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21), (22) Заявка: 2007140732/04, 02.05.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
02.05.2006

(30) Конвенционный приоритет:
02.05.2005 US 60/676,828
19.01.2006 US 60/760,073

(43) Дата публикации заявки: 20.05.2009

(45) Опубликовано: 27.04.2010 Бюл. № 12

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 2005061455 A1, 24.03.2005. US 5766159
A, 16.06.1998. US 6063982 A, 16.05.2000. RU
2003131266 A, 10.05.2005. EP 1156065 A1,
21.11.2001.

(85) Дата перевода заявки РСТ на национальную
фазу: 06.11.2007

(86) Заявка РСТ:
US 2006/017055 (02.05.2006)

(87) Публикация РСТ:
WO 2006/119392 (09.11.2006)

Адрес для переписки:
125009, Москва, а/я 184, для ППФ "ЮС",
пат.пов. С.В.Ловцову, рег. № 59

(72) Автор(ы):

ТАН Женг (US),
ЛОРЕНЗОНИ Дамарис (BR),
ГОЯЛ Гоупэл (US),
ЯНГ Сэн (US)

(73) Патентообладатель(и):

ИНТЕРНЭШНЛ ПЭЙПА КАМПАНИ (US)

(54) ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПРОДУКЦИЯ, ИЗГОТОВЛЕННАЯ ИЗ НИХ

(57) Реферат:

Изобретение относится к получению абсорбирующего материала, используемого в предметах личной гигиены и имеющего повышенные свойства ингибирования бактерий. Абсорбирующий материал получают путем обработки лигноцеллюлозного материала в присутствии катализатора из переходного металла с окислителем. Окислитель выбирают из группы, состоящей из перекиси водорода, гипохлорита, хлорноватистой кислоты и любого их

сочетания. Обрабатывают лигноцеллюлозный материал при pH от приблизительно 2 до приблизительно 6. Обработанный лигноцеллюлозный материал имеет вязкость, равную или меньше приблизительно 17 сП. Обработанный лигноцеллюлозный материал подвергают сухому измельчению. Сухой измельченный лигноцеллюлозный обработанный материал используют в качестве абсорбирующего промежуточного слоя для изготовления абсорбирующего изделия. 2 н.п.ф-лы, 16 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(51) Int. Cl.

C08B 15/00 (2006.01)*C08B 1/00* (2006.01)*D21C 9/10* (2006.01)*D21C 9/16* (2006.01)*D21H 11/00* (2006.01)*A61F 13/84* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21), (22) Application: **2007140732/04, 02.05.2006**(24) Effective date for property rights:
02.05.2006(30) Priority:
02.05.2005 US 60/676,828
19.01.2006 US 60/760,073(43) Application published: **20.05.2009**(45) Date of publication: **27.04.2010 Bull. 12**(85) Commencement of national phase: **06.11.2007**(86) PCT application:
US 2006/017055 (02.05.2006)(87) PCT publication:
WO 2006/119392 (09.11.2006)Mail address:
125009, Moskva, a/ja 184, dlja PPF "JuS",
pat.pov. S.V.Lovtsovu, reg. № 59

(72) Inventor(s):

TAN Zheng (US),
LORENZONI Damaris (BR),
GOJaL Goupehl (US),
JaNG Sehn (US)

(73) Proprietor(s):

INTERNEhShNL PEhJPA KAMPANI (US)**(54) LIGNIN-CELLULOSE MATERIALS AND PRODUCT MADE FROM SAID MATERIALS**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: absorbent material is made by treating lignin-cellulose material in the presence of a catalyst from a transition metal with oxidation. The oxidising agent is selected from a group consisting of hydrogen peroxide, hypochlorite, hypochloric acid or any combination thereof. The lignin-cellulose material is treated at pH from

approximately 2 to approximately 6. The treated lignin-cellulose material has viscosity equal to or less than approximately 17 cP. The treated lignin-cellulose material is subjected to dry grinding. The dry ground lignin-cellulose treated material is used as an absorbent intermediate layer for making absorbents.

EFFECT: improved bacteria inhibition properties.
2 cl, 17 ex, 16 tbl

РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Настоящая заявка притязает на приоритет патентной заявки США с серийным номером 60/676828, поданной 2 мая 2005 года, и патентной заявки США с серийным номером 60/760073, поданной 19 января 2006 г.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Целлюлозные массы используются в различных абсорбирующих изделиях для личной гигиены или медицинского ухода, например в подгузниках или изделиях, используемых при недержании. Одной серьезной проблемой таких типов применения является запах, создаваемый жидкостями тела. В случае подгузников главной проблемой является запах аммиака от мочи. В других случаях неприятные запахи могут быть вызваны другими азотсодержащими или серосодержащими веществами.

Из опубликованных источников следует, что для поглощения запахов используются разнообразные добавки. Смотрите, например, патенты США №6765042 и 6852904 и патентную заявку США №00268281 A1.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном аспекте настоящее изобретение относится к способу, включающему обработку лигноцеллюлозного материала, предпочтительно в форме волокон или частиц и более предпочтительно из лиственной древесины, хвойной древесины или их сочетания, в присутствии катализатора из переходного металла с окислителем, выбираемым из группы, состоящей из перекиси водорода, гипохлорита, диоксида хлора, хлорноватистой кислоты и любого их сочетания, для получения обработанного лигноцеллюлозного материала, имеющего вязкость, равную или больше приблизительно 17 сП, и предпочтительно имеющего восстанавливающие функциональные группы, выбираемые из группы, состоящей из альдегидных функциональных групп и функциональных групп альдегидного типа, таких как гемиацетали, которые преобладают в положении C1. Используемый здесь термин "лигноцеллюлозный материал" означает органический полимерный или олигомерный материал, имеющий замещенные или незамещенные углеводные (такой как глюкоза, манноза, ксилоза, арабиноза, галактоза и т.п.) фрагменты, как, например, целлюлоза, гемицеллюлоза и полисахариды. Используемый здесь термин "преобладают" означает больше 50% от совокупной массы восстанавливающих функциональных групп. В лучших вариантах осуществления изобретения обработанный лигноцеллюлозный материал предпочтительно имеет медное число больше приблизительно 0,5 и/или карбоксильное число больше приблизительно 3,5 мэкв/100 г.

В еще одном аспекте настоящее изобретение относится к обработанному лигноцеллюлозному материалу, имеющему вязкость, равную или меньше приблизительно 17 сП. Материал предпочтительно имеет восстанавливающие концевые группы, выбираемые из группы, состоящей из альдегидных функциональных групп и функциональных групп альдегидного типа, таких как гемиацетали, которые преобладают в положении C1, т.е., по меньшей мере, приблизительно 50% от совокупного количества альдегидных функциональных групп и функциональных групп альдегидного типа, содержащихся в обработанном лигноцеллюлозном материале. Количество альдегидных функциональных групп и функциональных групп альдегидного типа в положении C1 предпочтительно больше приблизительно 75%, более предпочтительно равно или больше приблизительно 80% и наиболее предпочтительно равно или больше приблизительно 90% от совокупного количества альдегидных функциональных групп и функциональных групп альдегидного типа, содержащихся в обработанном лигноцеллюлозном материале. В

наилучшем варианте осуществления изобретения количество альдегидных функциональных групп и функциональных групп альдегидного типа в положении С1 равно приблизительно 95%. В лучших вариантах осуществления изобретения обработанный лигноцеллюлозный материал предпочтительно имеет медное число
 5 больше приблизительно 4 и/или карбоксильное число больше приблизительно 4,5 мэкв/100 г.

Обработанный лигноцеллюлозный материал настоящего изобретения имеет одно или больше благоприятных свойств. Например, материал может иметь свойства,
 10 препятствующие появлению запахов. Хотя мы не хотим быть связаны любой теорией, мы полагаем, что некоторые материалы противодействуют запахам путем образования комплексов с пахучими веществами, как, например, с аммиаком из мочи, и/или препятствуя росту бактерий, которые преобразуют мочу в аммиак.

Характеристики противодействия запахам этих лигноцеллюлозных материалов, особенно целлюлозной массы, делают их особенно подходящими для использования в конструкции абсорбирующих предметов личной гигиены, таких как подгузники, предметы женской гигиены, изделия, применяемые взрослыми людьми при
 15 недержании, и т.п. с САЧ или без них. Некоторые варианты осуществления обработанного лигноцеллюлозного материала настоящего изобретения имеют хорошие свойства прочности во влажном состоянии и/или осушения. Некоторые другие варианты осуществления настоящего изобретения, в которых лигноцеллюлозным материалом является целлюлозная масса, неожиданно сохраняют большинство механических свойств бумаги по сравнению с необработанной
 20 целлюлозной массой, возможно за исключением прочности на разрыв.

В еще одном аспекте настоящее изобретение относится к предмету личной гигиены, впитывающему влагу, причем такое изделие содержит:

по меньшей мере один проницаемый для жидкости верхний листовой слой и по
 30 меньшей мере один непроницаемый для жидкости нижний листовой слой; и абсорбирующий материал подслоя, расположенный между верхним листовым слоем и нижним листовым слоем, причем материал подслоя содержит обработанный лигноцеллюлозный материал настоящего изобретения.

В еще одном аспекте настоящее изобретение относится к способу изготовления абсорбирующего композитного материала, подходящего для использования в предметах личной гигиены, который содержит:

получение сухого измельченного обработанного гемицеллюлозного материала настоящего изобретения, образующего абсорбирующий подслой, состоящий из
 40 рыхлой древесной целлюлозы, обработанной в массе;

получение по меньшей мере одного верхнего листового слоя, проницаемого для жидкости, и по меньшей мере одного заднего листового слоя, практически непроницаемого для жидкости; и

размещение материала подслоя между верхним листовым слоем и нижним
 45 листовым слоем.

В еще одном аспекте настоящее изобретение относится к способу изготовления бумаги или картона, содержащему этапы:

(а) получения водной массы для изготовления бумаги, содержащей целлюлозу с вязкостью, равной или меньше приблизительно 17 сП, и имеющей восстанавливающие конечные группы, выбираемые из группы, состоящей из альдегидных функциональных групп и функциональных групп альдегидного типа в положениях С6 и С1, но преобладающих в положении С1;

(b) нанесения упомянутой композиции на формовочную сетку бумагоделательной машины для получения мокрого бумажного полотна; и

(c) сушки упомянутого мокрого полотна бумаги или картона для получения сухой бумаги или картона.

В еще одном аспекте настоящее изобретение относится к волокнистой массе для изготовления бумаги или картона, содержащей целлюлозу и имеющей вязкость, равную или меньше приблизительно 17 сП, и имеющей восстанавливающие конечные группы, выбираемые из группы, состоящей из альдегидных функциональных групп и функциональных групп альдегидного типа в положениях С6 и С1, но преобладающих в положении С1.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

В одном аспекте настоящее изобретение относится к способу, включающему обработку лигноцеллюлозного материала, предпочтительно в форме волокон или частиц и более предпочтительно из лиственной древесины, хвойной древесины или их сочетания, в присутствии катализатора из переходного металла с окислителем, выбираемым из группы, состоящей из перекиси водорода, гипохлорита, диоксида хлора, хлорноватистой кислоты и любого их сочетания.

Лигноцеллюлозный материал может быть в форме волокон или частиц, например волокон целлюлозы, мелких частиц и других фрагментов целлюлозы, гемицеллюлозы, частиц и порошка крахмала и полисахаридов. Лигноцеллюлозный материал также может находиться в растворе, как, например, в растворе производных целлюлозы, таких как карбоксиметилцеллюлоза, гидроксипропилцеллюлоза и т.д.

Тип лигноцеллюлозного материала, используемого в способе настоящего изобретения, не имеет большого значения и может использоваться любой такой материал. Например, подходящие лигноцеллюлозные материалы включают материалы, полученные из известных источников, например растений. Примером подходящих лигноцеллюлозных материалов являются полисахариды, такие как крахмалы. Подходящими крахмалами для осуществления настоящего изобретения на практике являются встречающиеся в природе углеводороды, синтезированные в кукурузе, тапиоке, картофеле и других растениях путем полимеризации декстрозных звеньев. Все такие крахмалы и их модифицированные формы, такие как ацетаты крахмалов, сложные полиэфиры крахмалов, простые полиэфиры крахмалов, фосфаты крахмалов, ксантаты крахмалов, анионные крахмалы, катионные крахмалы и т.п., которые могут быть получены путем реакции крахмала с подходящим химическим или ферментативным реагентом, могут использоваться в практическом осуществлении настоящего изобретения. Подходящими полисахаридами являются гемицеллюлозы, экстрагированные из древесины перед варкой или экстрагированные из древесных волокон после варки, и ими могут являться сердцевинные волокна кукурузы, которые могут быть обогащены ксиланами, целлюлозами, крахмалами или сочетанием любых двух и больше таких материалов. Примером лигноцеллюлозных материалов, подходящих для осуществления способа настоящего изобретения, на практике также являются целлюлозные волокна, используемые в производстве салфеток, полотенец, подгузников, предметов женской гигиены, изделий, используемых взрослыми людьми при недержании, а также используемые в производстве других видов целлюлозно-бумажной продукции, бумаги и картона. Такие целлюлозные волокна включают волокна, полученные из лиственной древесины, хвойной древесины или из сочетания лиственной и хвойной древесины, которые подготовлены для использования в композиции для изготовления бумаги любыми известными способами варки,

облагораживания и беления, как, например, известными механическими, термомеханическими, химическими и полухимическими и др. Используемый здесь термин "волокнистые массы лиственной древесины" относится к волокнистой массе, полученной из древесной субстанции листопадных деревьев (покрытосемянных), тогда как термин "волокнистые массы хвойной древесины" относится к волокнистым массам, полученным из древесной субстанции хвойных деревьев (голосемянных). Подходящие целлюлозные волокна могут быть получены из недревесных травянистых растений, включая без ограничения кенаф, коноплю, джут, лен, сизаль или абаку, хотя юридические ограничения и другие соображения могут сделать использование конопли и других источников волокон непрактичным или невозможным. В способе настоящего изобретения может использоваться беленое или небеленое целлюлозное волокно, например небеленая сульфатная целлюлоза, беленая сульфатная целлюлоза или целлюлоза из вторичных источников. Волокнистая масса может подвергаться любой обработке, которая обычна для получения и беления целлюлозной массы, или может быть намеренно модифицирована, как, например, путем контролируемого предварительного гидролиза или экстракцией стружки едкой щелочью перед сульфатной варкой, кислотного или ферментативного (целлюлозы и гемицеллюлозы) гидролиза сульфатных целлюлоз, обработка целлюлозной массы "холодной содой" (до прочности мерсеризации).

Предпочтительными лигноцеллюлозными материалами являются волокнистая масса из древесины лиственных пород, волокнистая масса из древесины хвойных пород или их сочетание. Более предпочтительными лигноцеллюлозными материалами являются целлюлозы из лиственных пород и хвойных пород сульфатной варки или их сочетание. Наиболее предпочтительными лигноцеллюлозными материалами являются беленые лиственные и хвойные целлюлозы сульфатной варки или их сочетание, особенно хвойные целлюлозы сульфатной варки.

Катализатор из переходного металла, используемый при практическом осуществлении настоящего изобретения, может быть любым и может использоваться любой переходный металл. Примерами таких металлов являются Cu, Fe, Zn, Co, Ni, Mn, V, Mo, W, Zr, Ce, Cr и любое их сочетание. Эти металлы предпочтительно используются в форме солей, предпочтительно в форме водорастворимых солей металлов. Предпочтительными солями металлов являются галогениды, сульфаты, нитраты, фосфаты и карбонаты и их сочетания. Наиболее предпочтительными солями металлов являются соли металлов Cu (Cu^+ и Cu^{2+}), Fe (Fe^{3+} , Fe^{2+}) и Zn (Zn^{2+}), причем особо предпочтительными являются соли металлов Cu и Fe.

Количество металлического катализатора, используемого в способе настоящего изобретения, может изменяться в широких пределах и может использоваться любое количество, достаточное для получения требуемого обработанного лигноцеллюлозного продукта. Количество металлического катализатора обычно составляет по меньшей мере приблизительно 0,005 мас.% от сухого лигноцеллюлозного материала, но могут использоваться большие и меньшие количества. Количество металлического катализатора предпочтительно составляет приблизительно от 0,005 до 1 мас.% от сухого лигноцеллюлозного материала, более предпочтительно приблизительно от 0,01 до 0,5 мас.% от сухого лигноцеллюлозного материала и наиболее предпочтительно приблизительно от 0,01 до 0,1 мас.% от сухого лигноцеллюлозного материала.

Окислитель для использования в способе настоящего изобретения выбирается из группы, состоящей из перекиси водорода, диоксида хлора, гипохлорита,

хлорноватистой кислоты и любого их сочетания. Предпочтительными окислительными агентами являются перекись водорода и гипохлорит, и наиболее предпочтительным окислителем является перекись водорода.

Количество окислителя может изменяться в широких пределах, и может использоваться любое количество, достаточное для получения требуемого обработанного лигноцеллюлозного продукта. Количество окислителя обычно составляет по меньшей мере приблизительно 0,1 мас.% от сухого лигноцеллюлозного материала, но могут использоваться и меньшие количества, если они эффективно дают требуемый лигноцеллюлозный материал. Количество окислителя предпочтительно составляет приблизительно от 0,1 до 10 мас.% от сухого лигноцеллюлозного материала, более предпочтительно приблизительно от 0,1 до 5 мас.% от сухого лигноцеллюлозного материала и наиболее предпочтительно приблизительно от 0,5 до 5 мас.% от сухого лигноцеллюлозного материала.

Температура обработки может изменяться в широких пределах, и может использоваться любая температура, достаточная для получения требуемого обработанного лигноцеллюлозного материала. Температура обработки обычно составляет по меньшей мере приблизительно 20°C, но могут использоваться и более низкие температуры, если они эффективно дают требуемый лигноцеллюлозный материал. Температура обработки предпочтительно составляет приблизительно от 20°C до 120°C, более предпочтительно приблизительно от 40°C до 120°C и наиболее предпочтительно приблизительно от 40°C до 90°C, причем особо предпочтительна температура обработки приблизительно от 60°C до 90°C.

Значение pH при обработке может изменяться в широких пределах, и может использоваться любое значение, достаточное для получения требуемого обработанного лигноцеллюлозного материала. Значение pH при обработке обычно составляет приблизительно от 1 до 9, но могут использоваться более низкие или более высокие значения pH, если они эффективно дают требуемый лигноцеллюлозный материал. Значение pH при обработке предпочтительно составляет приблизительно от 2 до 8, более предпочтительно приблизительно от 2 до 7 и наиболее предпочтительно приблизительно от 2 до 6.

Время обработки может изменяться в широких пределах, и может использоваться любое время, дающее требуемый обработанный лигноцеллюлозный продукт. Время обработки обычно составляет по меньшей мере приблизительно 5 мин, но может использоваться и более длительное время обработки, если оно дает требуемый лигноцеллюлозный материал. Время обработки предпочтительно составляет приблизительно от 5 минут до 20 часов, более предпочтительно от 15 минут до приблизительно 10 часов и наиболее предпочтительно от приблизительно 30 минут до 4 часов.

По выбору способ настоящего изобретения может осуществляться в присутствии УФ-излучения, предпочтительно тогда, когда в качестве окислителя используется перекись. УФ-обработка более эффективна при более низких температурах, таких как комнатная (или температура окружающей среды), без необходимости нагревательного оборудования, и может использоваться для расширения эффективного диапазона значений pH. Например, способ может эффективно осуществляться в присутствии УФ-излучения при температуре окружающей среды (или без нагрева) при нейтральном pH в течение очень короткого времени от нескольких секунд до 1 часа, в зависимости от мощности ультрафиолетовой лампы и условий перемешивания волокон. Ультрафиолетовой лампой, используемой в способе

настоящего изобретения, предпочтительно является лампа высокой яркости, такая как ртутная дуговая лампа среднего давления или ее варианты, импульсные ксеноновые лампы-вспышки или эксимерные лампы. Наиболее предпочтительно использовать ртутную дуговую лампу среднего давления, которая имеет низкую стоимость и всегда
 5 бывает в широкой продаже. Ультрафиолетовые лампы, которые вставлены в кварцевые гильзы, могут быть введены (погружены) в суспензию целлюлозных волокон для их облучения. Иногда может быть более эффективно помещать ультрафиолетовые лампы над перемешиваемой суспензией лигноцеллюлозного
 10 материала. Для этого типа УФ-излучения могут использоваться как ртутные дуговые лампы, так и безэлектродные лампы (например, предлагаемые компанией Fusion UV). Предпочтительно, чтобы целлюлозные волокна были полностью перемешаны во время реакции, поскольку проникновение УФ-излучения в воду очень слабое, и наибольшее химическое действие должно происходить от разложения перекиси
 15 ультрафиолетом в водных растворах. УФ-обработка может проводиться с добавлением катализатора к системе УФ-перекись. Подходящие катализаторы изменяются в широких пределах, и может использоваться любой известный катализатор УФ-излучения, как, например, водорастворимые соли металлов, такие
 20 как соли железа или соли меди, используемые в способе настоящего изобретения, фотокатализаторы с микро- или наночастицами диоксида титана или оксида цинка, органический катализатор на основе азогруппы, такой как водорастворимая 4,4'-азобис(4-циановалериановая кислота), 2,2'-азобис(2-метилпропионамидиндигидрохлорид), AIBN или Dupont Vazo катализатор 88; и 2,2,6,6-
 25 тетраметил-1-пиперидинилокси (TEMPO).

Способ может осуществляться в периодическом, непрерывном или полунепрерывном режиме. Способ настоящего изобретения также может быть осуществлен на практике как часть процесса варки целлюлозы, как этап процесса в
 30 конце механического, полухимического или химического процесса варки целлюлозы или как часть процесса беления в качестве этапа процесса в конце процесса беления. Способ также может использоваться для обработки товарной древесной массы или рыхлой целлюлозы для изготовления бумаги, как, например, путем повторной заливки товарной древесной массы или рыхлой целлюлозы в гидропульпер или аналогичное
 35 устройство. Обработка в гидропульпере или аналогичном устройстве дает возможность регулировать условия. Например, обработку начинают при кислом pH и после некоторого периода времени регулируют до щелочного pH путем добавления каустика и продолжают реакцию при более высоком значении pH. Эта объединенная
 40 кислотно-щелочная обработка также может использоваться для изменения отношения карбоксильных и карбонильных групп в обработанном лигноцеллюлозном материале.

Обработанный лигноцеллюлозный материал, полученный способом настоящего изобретения, имеет вязкость меньше 17 сП, измеренную способом TAPPI T-230. Эта вязкость отличается от вязкости необработанной волокнистой массы, которая обычно
 45 больше 17 сП. Обработанный лигноцеллюлозный материал предпочтительно имеет вязкость, равную или меньше приблизительно 15 сП, более предпочтительно равную или меньше приблизительно 12 сП или равную или меньше приблизительно 10 сП и наиболее предпочтительно приблизительно от 1 до 10 сП. В наилучшем варианте
 50 осуществления обработанный лигноцеллюлозный материал, полученный способом настоящего изобретения, имеет вязкость приблизительно от 2 до 7 сП. Считается, что пониженная вязкость волокнистой массы указывает на повышенное количество восстанавливающих функциональных групп в положении C1 на конце молекулярных

или олигомерных цепей, образующих лигноцеллюлозный материал. Хотя мы не хотим быть связанными любой теорией, мы полагаем, что это создает больше мест связывания для некоторых переходных металлов, например меди и некоторых других, и что концевые восстанавливающие функциональные группы действуют как другие функциональные места в дополнение к другим окисленным группам на звеньях полисахаридов. Иногда может быть выгодно увеличить количество концевых восстанавливающих функциональных групп, предусмотренных настоящим изобретением, для дальнейшей обработки обработанного лигноцеллюлозного материала на этапе кислотного гидролиза или ферментативного гидролиза, который, как считается, еще больше увеличивает свойства противодействия запахам обработанного лигноцеллюлозного материала.

Обработанный лигноцеллюлозный материал, полученный способом настоящего изобретения, имеет степень полимеризации меньше приблизительно 1200. В лучших вариантах осуществления настоящего изобретения обработанный лигноцеллюлозный материал более предпочтительно имеет степень полимеризации, равную или меньше приблизительно 1000, и наиболее предпочтительно равную или меньше приблизительно 900. В наилучшем варианте осуществления настоящего изобретения обработанный лигноцеллюлозный материал, полученный способом настоящего изобретения, имеет степень полимеризации приблизительно от 100 до 800 или от 200 до 600. В одном лучшем варианте осуществления обработанный лигноцеллюлозный материал, полученный способом настоящего изобретения, имеет восстанавливающие группы, выбираемые из группы, состоящей из альдегидных функциональных групп и функциональных групп альдегидного типа, таких как гемиацетали, которые преобладают в положении С1, в результате чего, когда лигноцеллюлозная цепь обрезается из-за окисления в ходе процесса, степень полимеризации и вязкость обработанной волокнистой массы снижаются. Количество таких концевых групп может быть определено в порядке, изложенном в патенте США №6635755 и упомянутых в нем справочных материалах, а также в других способах, известных специалистам в данной области техники. Согласно изобретению восстанавливающие функциональные группы могут изомеризоваться в другие группы, чем альдегидные функциональные группы и функциональные группы альдегидного типа. Из-за стохастичности процесса окисления также возможно, что альдегидные функциональные группы или функциональные группы альдегидного типа могут присутствовать в положении С6, и/или функции кетонов могут быть представлены в положениях С3 и С4 хотя и в меньшей степени. Предпочтительно количество восстанавливающих альдегидных функциональных групп или восстанавливающих функциональных групп альдегидного типа, присутствующих в положении С1, больше приблизительно 75% от общего количества альдегидных функциональных групп или функциональных групп альдегидного типа. Количество восстанавливающих альдегидных функциональных групп или восстанавливающих функциональных групп альдегидного типа в положении С1 более предпочтительно равно или больше приблизительно 80% и наиболее предпочтительно равно или больше приблизительно 90% от вышеуказанного. В наилучшем варианте осуществления количество восстанавливающих альдегидных функциональных групп или восстанавливающих функциональных групп альдегидного типа, присутствующих в положении С1, равно приблизительно 95% от общего количества восстанавливающих альдегидных функциональных групп или восстанавливающих функциональных групп альдегидного типа.

В лучших вариантах осуществления настоящего изобретения обработанный лигноцеллюлозный материал, полученный способом настоящего изобретения, имеет медное число, равное или больше приблизительно 3. Медное число измеряют способом Tappi T-430 sm-99. Обработанный лигноцеллюлозный материал предпочтительно имеет медное число, равное или больше приблизительно 4,4, более предпочтительно равное или больше 5 и наиболее предпочтительно равное или больше 5.5.

В лучших вариантах осуществления настоящего изобретения обработанный лигноцеллюлозный материал, полученный способом настоящего изобретения, имеет карбоксильное число, равное или больше приблизительно 3,5 мэкв/100 г обработанного материала печной сушки. Карбоксильное число измеряют способом Tappi T-237 sm-98. Обработанный лигноцеллюлозный материал предпочтительно имеет карбоксильное число больше 4, более предпочтительно больше 5 и наиболее предпочтительно больше 5,5 мэкв/100 г.

В одном лучшем варианте осуществления настоящего изобретения обработанный лигноцеллюлозный материал, полученный способом настоящего изобретения, имеет свойства противодействия запахам, измеряемые способностью связываться или образовывать комплексы с аммиаком и его активностью при ингибировании бактерий. Способность материала образовывать комплексы с аммиаком определена следующим способом: лабораторную молотковую мельницу Kamas, оснащенную формовочной воронкой, использовали для формования волокнистой массы в брикеты лигноцеллюлозного материала площадью 50 см² и массой 3,00 г. Брикеты помещали в емкость, закрываемую крышкой, имеющей мембрану в качестве пробоотборного отверстия. В брикеты добавляли 500 микролитров 0,6% раствора аммиака с помощью герметичного шприца с иглой, имеющей достаточную длину для того, чтобы достать до поверхности брикета. После периода уравнивания в течение 45 минут отбирали 1 кварту газа из верхнего пространства через отверстие, используя калиброванный ручной насос и индикаторную трубку для аммиака (т.е. систему газоизмерительных трубок Дрегера), отбирая пробу через иглу-переходник, подсоединенный к трубке. В лучших вариантах осуществления изобретения количество аммиака, впитываемого обработанным лигноцеллюлозным материалом, на 50%, предпочтительно на 60% и более предпочтительно на 80% больше чем количество аммиака, впитываемого таким же или практически таким же лигноцеллюлозным материалом до обработки способом настоящего изобретения. В наилучших вариантах осуществления количество впитываемого аммиака более чем на 90% больше, чем у необработанной волокнистой массы.

Свойство обработанного лигноцеллюлозного материала ингибировать бактерии определено с использованием испытываемых микроорганизмов *Corynebacterium immoniaenes*, ATCC 6871, репродуцируемых в среде мочевины (I-144C) и выращиваемых при температуре 37±2°C в течение 2-3 суток в встряхиваемой колбе, и *Escherichia coli* ATCC 11229, репродуцируемых в триптическом соевом бульоне (I-053B) и выращиваемых при температуре 37±2°C в течение 18-24 часов в встряхиваемой колбе. Микроорганизмам присваивали уникальные коды для обеспечения точности полученных данных. Способ ASTM E 2180-01 использовали для определения микробной нагрузки и уменьшения в процентах, уменьшения Log₁₀ или увеличения Log₁₀ количеств испытываемого вещества против испытываемых микроорганизмов при следующих модификациях:

Стерильную чашку Петри 15×100 мм, содержащую пробу (диаметром 50 мм (2

дюйма)), помещают в более крупную чашку Петри, содержащую 10 мл воды для повышения влажности и предотвращения высыхания в течение периода испытаний.

1) Пробы будут гидратироваться до инокуляции 0.5 мл испытываемой культуры.

2) "Агаровая суспензия" использоваться не будет.

3) Пробы будут оцениваться парами.

4) Пробы будут выдерживаться при температуре $35 \pm 2^\circ\text{C}$ в увлажняемой камере в течение периодов 3 и 8 часов (± 10 минут).

5) Нейтрализатором будут объемы по 50 мл триптического соевого бульона с 10% твина 80, 3% лецитина, 0,5% тиосульфата натрия и 0,1% гистидина, pH $7,2 \pm 0,1$ (1-148) в стерильных емкостях вместимостью 2 унции.

6) Пробу разрушают ультразвуком в нейтрализаторе в течение 1 мин, после чего перемешивают при встряхивании в течение 1 мин перед разбавлением.

7) Будут подготовлены растворы для последовательного разбавления до 10^{-5} объемами по 9 мл 2X нейтрализующим буферным раствором Difco. Будут подготовлены растворы для разбавления до 10^{-6} для контрольной пробы с дублирующими чашками по методу Spread Plate с использованием агара мочевины (I-145C) и агара Макконки (I-090B). Неразбавленная проба в нейтрализаторе (растворение 10° [50 мл]) будет высеяна путем распределения 1 мл по трем чашкам.

8) Инкубация будет проводиться при температуре $35 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 3 суток для агара мочевины и при $35 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 18-24 часов для агара Макконки.

9) Попутно будет определяться эффективность нейтрализатора путем проверки с использованием E.coli в качестве испытываемого микроорганизма.

Достоверность результатов, полученных вышеуказанным способом, зависит от демонстрации того, что испытываемое вещество (или вещества) не подавляет в условиях испытания размножение жизнеспособных микроорганизмов, которые могут присутствовать, и что среды, используемые для проведения испытания,

демонстрируют соответствующие нейтрализующие характеристики и характеристики содействия росту. Для проверки эффективности нейтрализатора по восстановлению бактерий проба испытываемого вещества диаметром 2 дюйма будет помещаться в 50 мл нейтрализатора (#6) выше) и подвергаться разрушению ультразвуком с последующим перемешиванием при встряхивании. Объем для разбавления испытываемого микроорганизма для получения ~ 10-100 колониеобразующих единиц (КОЕ)/мл в конечной концентрации нейтрализатора будет добавлен в емкость и тщательно перемешан. Емкость с нейтрализатором без испытываемого вещества, инокулированным аналогичным образом, будет являться положительной

контрольной пробой. Дублирующие аликвоты по 0,5 мл из емкости будут внесены в чашки на агар Макконки для испытываемых веществ и положительной контрольной пробы. Если рост испытываемого микроорганизма на чашках, содержащих испытываемое вещество, и рост положительной контрольной пробы будут совместимы с точки зрения количества и развития колоний, то система нейтрализатора будет считаться адекватной. После инкубации чашки будут подсчитаны и зарегистрированы как КОЕ/мл. Из этой цифры затем будет вычислено значение КОЕ/пробы. Уменьшения в процентах и уменьшения Log_{10} или увеличение количеств микроорганизмов (обоих типов) на пробу по сравнению с контрольной пробой будут вычисляться для каждого периода выдержки. Свойство подавления бактерий предпочтительно на 40% больше, чем у необработанной волокнистой массы, более предпочтительно на 50% больше и наиболее предпочтительно на 60% больше. В некоторых вариантах осуществления, где лигноцеллюлозным материалом является

волокнистая масса, предпочтительно древесная волокнистая масса, обработанный лигноцеллюлозный материал настоящего изобретения показывает заметное улучшение прочности на разрыв в мокром состоянии. Точный уровень улучшения может изменяться в широких пределах, и помимо того, что на него влияет уровень обработки, он также зависит от используемого типа композиций волокон и типа листов, подготовленных для оценки. Для композиций необлагороженной волокнистой массы, хотя прочность контрольной пробы на разрыв в мокром состоянии исключительно низкая, улучшение может быть по меньшей мере в 1.5 или 2 раза больше, а предпочтительно в 3-5 раз больше, чем у контрольной пробы при измерении способом Таррі Т-456 om-03. Для листов ручной отливки, не соответствующих Таррі, таких как для салфеток и других изделий, уровень улучшения может изменяться в зависимости от уровней облагораживания и прессования в мокром состоянии.

В некоторых лучших вариантах осуществления обработанный лигноцеллюлозный материал настоящего изобретения проявляет хорошее свойство дренирования, измеренное способом Т 221 sm-99.

В некоторых лучших вариантах осуществления обработанный лигноцеллюлозный материал настоящего изобретения содержит связанный металл, полученный из катализатора. Считается, что связанный металл оказывает благоприятное воздействие на бактерицидную активность обработанного лигноцеллюлозного материала. Используемый здесь термин "связанный" означает элемент - металл, который остается в волокнистой массе и не вымывается при операции промывки волокнистой массы.

Как известно, характер связи металла с волокнистой массой относится к ионным взаимодействиям и образованию комплекса с функциональными группами волокнистой массы, такими как карбонильные или карбоксильные, и усиливается настоящим изобретением. Количество связанного металла определяется обычными методами анализа, такими как метод атомно-абсорбционного анализа с индуцированной плазмой, и составляет по меньшей мере 10 частей на миллион, предпочтительно от 20 до 700, более предпочтительно от 20 до 150 и наиболее предпочтительно приблизительно от 20 до 100 частей на миллион.

Обработанный лигноцеллюлозный материал настоящего изобретения может быть подвергнут последующей обработке некоторыми способами для дальнейшей модификации свойств материала. Например, обработанный лигноцеллюлозный материал может быть впоследствии обработан катионным агентом, который, как считается, связывает восстанавливающие функциональные группы обработанных материалов. В качестве подходящих могут использоваться разные катионные материалы, включая полимеры, содержащие катионный азот, такие как полиамины, 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)-гидрохлорид карбодиимида (EDC), гексаметринбромид, полиэтиленимины (линейные и разветвленные), сополимеры диаллилдиметиламмонийхлорида (DADMAC), сополимеры винилпирролидона (VP) с кватернизированным диэтиламиноэтилметакрилатом (DEAMEMA). полиамиды, катионный полиуретановый латекс, катионный поливиниловый спирт, полиалкиламины, сополимеры дициандиамида, полимеры присоединения аминглицила, поли[оксиэтилен (диметилиминиио) этилен (диметилиминиио) этилен] дихлориды, поливиниламин с высокой зарядовой плотностью, полиаллиламин (РАН), поли (гексаметиленбигуанидгидрохлорид) (PHMB), полиамидоамин (или полиэтиленимин); ионы катионных металлов, такие как водорастворимые соли алюминия, соли кальция и соли циркония; и эти связанные ионы могут действовать

как активные места комплексообразования для проклеивающих и других веществ, используемых при изготовлении бумаги, и катионные дендримеры, такие как дендримеры РАМAM (полиамидоамины) с поверхностными аминогруппами и дендримеры полипропиленмина с поверхностными аминогруппами. Считается, что обработка такими катионными материалами может модифицировать свойства, например увеличивать объем бумаги, что желательно для тонкой бумаги, картона, салфеток, полотенец и абсорбирующих изделий, при сохранении хорошей прочности и получении уменьшенного значения удержания воды и увеличенной степени помола.

Обработанный лигноцеллюлозный материал также может быть впоследствии обработан микро- или наночастицами оксидов металлов, например оксида алюминия, оксида титана, оксида цинка или диоксида кремния, которые удерживаются обработанным лигноцеллюлозным материалом и модифицируют его свойства, такие как фиксация пигмента, красителя или оптического осветлителя, пригодность для печати и/или предотвращение запахов. Обработанный лигноцеллюлозный материал может быть впоследствии обработан сшивающим агентом, как, например, диспергируемым или растворимым в воде би- или многофункциональным карбодиимидом и/или поликарбодиимидом, таким как 1,6-гексаметилен-бис(этилкарбодиимид); 1,8-октаметилен-бис(этилкарбодиимид); 1,10-декаметилен-бис(этилкарбодиимид); 1,12-додекаметилен-бис(этилкарбодиимид); ПЭГ-бис(пропил(этилкарбодиимид)); 2,2'-дитиоэтил-бис(этилкарбодиимид); 1,1'-дитио-р-фенилен-бис(этилкарбодиимид) и 1,1'-дитио-м-фенилен-бис(этилкарбодиимид). во время изготовления бумаги или формирования волокнистой сети. Би- или многофункциональные карбодиимидные группы реагируют с восстанавливающими функциональными группами материала, сшивая и фиксируя волокна материала в структуре бумаги или волокнистой сети.

Обработанный лигноцеллюлозный материал настоящего изобретения может быть использован для обычных целей на месте или после получения в чистом виде с использованием известных способов получения в чистом виде. Например, обработанный лигноцеллюлозный материал настоящего изобретения может быть использован для изготовления бумажных или картонных основ или полотен. Способы и устройства для подготовки основы из лигноцеллюлозных волокон хорошо известны в целлюлозно-бумажной промышленности. Смотрите, например, "Handbook For Pulp & Paper Technologies" (Руководство по целлюлозно-бумажным технологиям), 2nd Edition, G.A. Smook, Angus Wilde Publications (1992) и указанные в нем справочные материалы. Можно использовать любой известный способ и устройство.

Предпочтительно способ содержит: а) получение водной суспензии лигноцеллюлозных волокон; б) отложение упомянутой композиции на формирующую сетку бумагоделательной машины для образования мокрого полотна бумаги или картона; в) сушку мокрого полотна бумаги или картона для получения сухого полотна бумаги или картона и d) каландрование сухого полотна бумаги или картона. Кроме этих этапов способа могут применяться дополнительные этапы, известные специалистам в данной области техники, например, этап нанесения на одну или больше поверхностей сухого полотна бумаги или картона покрытия, содержащего связующее с диспергатором пигмента или этап обработки сухого полотна бумаги или картона в клеильном прессе проклеивающим агентом, таким как крахмал.

Например, материалы могут быть использованы для получения абсорбирующих изделий, таких как подгузники, салфетки, полотенца, предметы личной гигиены, с использованием известных способов. Такие изделия и способы их производства

известны специалистам в данной области техники и не будут описаны подробно.

Смотрите, например, патенты США №6063982 и 5766159 и указанные в них справочные материалы. Обработанные волокна крафт-целлюлозы настоящего

изобретения могут использоваться для изготовления пропитанной крафт-бумаги. Пропитанная крафт-бумага представляет собой бумажный лист, изготовленный из

небеленой сульфатной целлюлозы (смесь, главным образом, лиственной с некоторым количеством хвойной целлюлозы, например из болотной сосны), который используется в качестве основы для пропитки и отверждения синтетическими смолами. Пропитанная крафт-бумага используется в качестве домашнего и офисного строительного материала, например, для устройства крыши кухни. Полезным свойством пропитанной крафт-бумаги является контроль скорости проникновения жидкости (раствора синтетической смолы) в лист при сохранении пористости и плотности листа. Все волокна сульфатной лиственной целлюлозы в пропитываемом листе могут быть заменены хвойной целлюлозой, например, сульфатной целлюлозой из болотной сосны (сосновая сульфатная целлюлоза сорта, используемого для изготовления облицовочного картона), обработанной способом настоящего изобретения для придания пропитываемой крафт-бумаге хороших свойств переноса жидкости. Хотя мы не хотим быть связанными любой теорией, мы полагаем, что слои гемицеллюлозы и углеводов, топохимически расположенные на и внутри крафт-волокна, окисляются способом настоящего изобретения, увеличивая впитывание жидкой смолы листом.

Настоящее изобретение теперь будет описано со ссылками на нижеприведенные примеры. Эти примеры приведены в качестве иллюстративных, и изобретение не ограничено материалами, условиями или параметрами осуществления способа, которые указаны в этих примерах.

Пример 1

Беленая сульфатная целлюлоза из болотной сосны была обработана 1% перекисью водорода и 0,03% сульфата железа при pH 4 и температуре 75°C в течение 1 часа.

Обработанную целлюлозу затем промывали деионизированной водой, формовали в бумажные листы и сушили. Вязкость, медное число и карбоксильное число обработанной целлюлозы определяли с использованием вышеуказанных способов.

Вязкость целлюлозы составила 6,2 сП. Медное число целлюлозы составило 4,5.

Карбоксильное число целлюлозы составило 5,5 мэкв/100 г. Целлюлозу также оценивали на определение количества связанного металла. Проба содержала 43,4 части на миллион Fe, связанного на целлюлозе, которую не промывали водой.

Свойства целлюлоз ингибировать бактерии оценивали с использованием вышеизложенного порядка. Результаты проверки на ингибирование бактерий приведены в Таблице 1 ниже.

Таблица 1		
	Уменьшение E.coli в % через 8 часов против необработанной контрольной целлюлозы	Уменьшение (E.coli+Ammoniagenes) в % через 8 часов против необработанной контрольной целлюлозы
Целлюлоза, обработанная 1% перекисью водорода и 0,03% сульфата железа	38%	23%

Пример 2

Беленая сульфатная целлюлоза из болотной сосны была обработана 1% перекисью водорода и 0,03% сульфата меди при pH 4 и температуре 80°C в течение 1 часа.

Вязкость целлюлозы составила 5,7 сП. Медное число целлюлозы составило 4.6. Карбоксильное число целлюлозы составило 4,1 мэкв/100 г. Обработанную целлюлозу затем промывали деионизированной водой, формовали в бумажные листы и сушили. Проба содержала 90,8 частей на миллион меди, связанной на целлюлозе.

Целлюлозу проверяли на противодействие запаху аммиака и ингибирование бактерий против необработанной целлюлозы в качестве контрольной с использованием вышеизложенного порядка. Результаты приведены в Таблице 2.

Таблица 2			
	Содержание металла в целлюлозе	Уменьшение E.coli в % через 8 часов против необработанной контрольной целлюлозы	Уменьшение (E.coli+Ammoniagenes) в % через 8 часов против необработанной контрольной целлюлозы
Целлюлоза, обработанная 1% перекисью водорода и 0,03% сульфата меди	90,8 частей на миллион Cu	58%	68%
Целлюлоза, обработанная только 0,03% сульфата меди	93 части на миллион Cu	44%	17%

Пример 3

Беленая целлюлоза из болотной сосны была обработана окислением 1% перекисью водорода с медным или железным катализатором при pH 4 и температуре 80°C в течение 1 часа. Обработанную целлюлозу затем промывали деионизированной водой, формовали в сухие бумажные листы для измельчения в волокна в лабораторной молотковой мельнице Kamax. В этом примере использовали перекись водорода 1% и 2%, также изменяя количество катализатора. Целлюлозы проверяли на противодействие запаху аммиака с использованием вышеизложенного порядка. Результаты приведены в Таблице 2.

Результаты по противодействию запаху аммиака приведены в Таблице 3 ниже.

Таблица 3					
	Концентрация газообразного аммиака в верхнем пространстве, проба взята за 2 хода поршня	Уменьшение NH ₃ в % против необработанной целлюлозы	Концентрация газообразного аммиака в верхнем пространстве, проба взята за 5 ходов поршня	Уменьшение NH ₃ в % против необработанной целлюлозы	Следы металла, связанного на целлюлозе в частях на миллион
Необработанная контрольная целлюлоза	35,3 части на миллион NH ₃		73,5 части на миллион NH ₃		3 части на миллион Fe 11 частей на миллион Cu
Целлюлоза, обработанная 1% перекисью водорода и 0,02% сульфата меди	2,5 части на миллион NH ₃	93%	7,3 части на миллион NH ₃	90%	43 части на миллион Cu
Целлюлоза, обработанная 1% перекисью водорода и 0,04% сульфата меди	2 части на миллион NH ₃	94%	4,7 части на миллион NH ₃	94%	65 частей на миллион Cu
Целлюлоза, обработанная 2% перекисью водорода и 0,02% сульфата меди	1 часть на миллион NH ₃	97%	1,8 части на миллион NH ₃	98%	48 частей на миллион Cu
Целлюлоза, обработанная 2% перекисью водорода и 0,04% сульфата меди	0,7 части на миллион NH ₃	98%	1,7 части на миллион NH ₃	98%	55 частей на миллион Cu
Целлюлоза, обработанная 1% перекисью водорода и 0,03% сульфата железа	7,1 части на миллион NH ₃	80%	14,7 части на миллион NH ₃	80%	43 части на миллион Fe

Пример 4

Эксперименты проводили с применением металлов при температуре 80°C, pH 4 в течение 1 часа с малыми (как в примере 3) и очень большими дозами обоих металлов, применяемых в отсутствие окислителя. Целлюлозы проверяли на противодействие запаху аммиака против необработанной целлюлозы в качестве контрольной с использованием порядка, описанного выше. Результаты приведены ниже в таблице 4.

Таблица 4

	Концентрация газообразного аммиака в верхнем пространстве	Следы металла, связанного на целлюлозе, в частях на миллион
Необработанная контрольная целлюлоза	35 частей на миллион NH_3	3 части на миллион Fe
5 Целлюлоза, обработанная только 0,03% сульфата меди по нашему способу - промытая (окислителей нет)	16 частей на миллион NH_3	93 части на миллион Cu
10 Целлюлоза, обработанная только 0,03% сульфата железа по нашему способу - промытая (окислителей нет)	14,5 части на миллион NH_3	109 частей на миллион Fe
Целлюлоза, обработанная только 0,3% сульфата меди по нашему способу - промытая (окислителей нет)	5 частей на миллион NH_3	283 части на миллион Cu
15 Целлюлоза, обработанная только 0,3% сульфата железа по нашему способу - промытая (окислителей нет)	4 части на миллион NH_3	635 частей на миллион Fe

Пример 5

Проводили эксперименты с использованием металлов при температуре 80°C, pH 4 в течение 1 часа. Определяли значения вязкости целлюлоз и проверяли целлюлозы на противодействие запаху аммиака против необработанной целлюлозы в качестве контрольной с использованием вышеуказанного порядка. Результаты приведены в Таблице 5.

	Концентрация газообразного аммиака в верхнем пространстве	Значение pH целлюлозы после промывки	Вязкость целлюлозы
Необработанная контрольная целлюлоза	43 части на миллион NH_3	6,4	18 сП
30 Целлюлоза, обработанная 0,02% сульфата цинка, 2% перекиси	41 часть на миллион NH_3	6,3	16,7 сП
35 Целлюлоза, обработанная 0,02% сульфата цинка, 0,01% сульфата железа, 2% перекиси	11 частей на миллион NH_3	6,4	4,9 сП

Пример 6

Данный пример должен продемонстрировать преимущество в прочности мокрого материала после обработки перекисью с металлическим катализатором, особенно в предпочтительном диапазоне pH настоящего изобретения. Беленые сульфатные целлюлозы из болотной сосны обрабатывали 2% и 3% перекиси водорода с 0,03% сульфата железа при температуре 80°C в течение 1 часа. Значение pH изменяли от pH 4 до pH 10 в конце реакции. Стандартные листы плотностью 1,2 г по Тарпи изготавливали с использованием метода Тарпи Т 205 sp-02 и определяли прочность на разрыв в сухом состоянии, прочность на выщипывание и прочность на разрыв в мокром состоянии определяли с использованием методов Тарпи Т 494 om-01, Тарпи Т414 om-01 и Тарпи Т 456 om-03 соответственно. Значения прочности на разрыв в мокром/сухом состояниях вычисляли по значениям прочности на разрыв в сухом состоянии, прочности на выщипывание в сухом состоянии и прочности на разрыв в мокром состоянии. Результаты приведены в таблице 6 ниже.

Таблица 6

	Необработанная целлюлоза, pH 6	2% перекиси, конечный pH 4	2% перекиси, 0,2% каустика конечный pH 4,8	2% перекиси, 0,6% каустика конечный pH 10,3	3% перекиси, конечный pH 4	3% перекиси, 0,2% каустика конечный pH 4,7	3% перекиси, 0,6% каустика конечный pH 10
Прочность на разрыв в сухом состоянии, фунтодьюмов	9,1	10,1	12,1	13,6	9	12,9	12,5
Прочность на выщипывание в сухом состоянии, г	125,5	89,7	154,3	155,1	95,3	156,3	152,
Прочность на разрыв в мокром состоянии, фунтодьюмов	0,1	0,4	0,3	0,3	0,5	0,4	0,3
Прочность на разрыв, в мокром/ сухом состоянии, %	1,6	4,4	2,4	1,9	5,4	2,9	2,4

Пример 7

Сушка обработанной целлюлозы будет уменьшать количество карбоксильных групп, созданных на волокнах. Это не относится к объединенным случаям бумаги/картона или к сухим рыхлым целлюлозам и случаям сухого формования, когда обработанную целлюлозу сушат только один раз. Однако это будет воздействовать на бумагу или случаи салфеток/полотенец, когда покупают высушенную обработанную волокнистую массу, затем ее повторно обрабатывают в гидропульпере и снова изготавливают бумажные изделия мокрыми способами с сушкой. Результаты влияния сушки на содержание карбоксильных групп в целлюлозе приведены в таблице 7 ниже.

Таблица 7

	Карбоксильные группы, мэкв/100 г, мокрая целлюлоза	Карбоксильные группы, мэкв/100 г, высушенная и снова увлажненная целлюлоза
Необработанная беленая целлюлоза	3,3	3,7
Целлюлоза, обработанная 2% перекиси, 0,03% сульфата железа, при pH 4, 80°C в течение 1 часа	5,5	3,7

Пример 8

Небеленую сульфатную целлюлозу использовали для демонстрации улучшения прочности в мокром состоянии. Небеленую сульфатную целлюлозу с высоким числом каппа обрабатывали 2% перекиси, 0,04% сульфата железа при pH 4 и температуре 80°C в течение часа. Обработанную целлюлозу и необработанную контрольную целлюлозу облагораживали с использованием молотковой дробилки Valley и формовали в листы ручной отливки плотностью 300 г/м², прессовали в мокром состоянии и сушили на плоской сушилке. Влияние на прочность листа в мокром состоянии показано в таблице 8 ниже.

Таблица 8

	Степень помола волокнистой массы	Прочность на разрыв в мокром состоянии, фунтодьюмов
Необработанная контрольная целлюлоза	610 csf	4,8
Целлюлоза, обработанная 2% перекиси, 0,04 сульфата железа	625 csf	10,9

Пример 9

Мокрыую сульфатную целлюлозу из болотной сосны обработали 1% перекиси водорода при pH 4 с нанесением на целлюлозу 0,02% сульфата железа. Обработку проводили в мельнице установки беления при 80°C в течение 1 часа. При еще одной

обработке в лаборатории использовали 3% перекиси и 0,04% сульфата железа; обработку проводили при 80°C в течение 2 часов. Обработанные целлюлозы и контрольную (заводскую) целлюлозу без облагораживания проверяли на карбонильные и карбоксильные группы. Результаты приведены в таблице 9 ниже.

Таблица 9		
	Медное число	Карбоксил (мэкв/100 г)
Контрольная целлюлоза	0,13	4,9
Заводская целлюлоза, обработанная 1% перекиси	4,0	5,5
Лабораторная целлюлоза, обработанная 3% перекиси	6,9	7,6

Как показано в таблице 9, целлюлоза, обработанная 1% перекиси, имеет увеличение медного числа (в 30 раз больше) и количества карбоксильных групп (на 12% больше). Интенсивная обработка с 3% активированной перекиси дала медное число больше в 52 раза и увеличение количества карбоксильных групп на 55%.

Пример 10

Сушеную на заводе коммерческую сульфатную целлюлозу из болотной сосны снова превращали в волокнистую массу. Эту целлюлозу обработали 2% перекиси водорода при pH 4 с 0,04% сульфата железа при температуре 80°C в течение 1 часа. Определили медное число обработанной и необработанной целлюлозы. Результаты приведены в таблице 10 ниже.

Таблица 10		
	Медное число	Карбоксил (мэкв/100 г)
Контрольная сухая целлюлоза	0,23	3,1
Обработанная сухая целлюлоза	5,6	4,1

Результаты, приведенные в таблице 10, показывают, что обработанная целлюлоза имела медное число в 23 раза больше и количество карбоксильных групп на 32% больше, чем у необработанной контрольной целлюлозы.

Пример 11

Жидкую волокнистую массу в Примере 11 обработали 1% перекиси водорода с 0,02% сульфата железа при pH 4 и температуре 80°C в течение 1 часа. Медное число увеличилось с 0,23 до 5,3. Обработанную целлюлозу и контрольную целлюлозу после этого обработали поливиниламином с высокой зарядовой плотностью и сформовали в листы ручной отливки по Тарри, используя метод Тарри Т 205 sp-02. Базовую массу и толщину листов ручной отливки определяли методами Тарри Т 410 om-02 и Тарри Т 411 om-05 соответственно и объемную массу контрольной и обработанной целлюлоз вычислили по базовой массе и толщине. Результаты приведены в таблице 11 ниже.

Таблица 11				
	Контрольная целлюлоза	Контрольная целлюлоза +0,2% поливиниламина	Обработанная целлюлоза	Обработанная целлюлоза+0,2% поливиниламина
Объемная масса, г/см ³	1,79	1,84	1,83	1,91

Пример 12

Мокрую беленую сульфатную целлюлозу из болотной сосны обработали 1% перекиси водорода и 0,02% сульфата железа при pH 4 в течение 1 часа при

температуре 80°C. Из обработанной целлюлозы и контрольной целлюлозы изготовили листы ручной отливки Уильямса. Затем листы ручной отливки после сушки разрыхляли в лабораторной мельнице Kamax. Проверяли способность впитывать жидкость (методом SCAN). Результаты приведены в таблице 12 ниже.

Таблица 12		
	Контрольная целлюлоза	Обработанная целлюлоза
Способность впитывать жидкость по методу SCAN, г/г	8,9	9,6

Из результатов, приведенных в таблице 12, видно, что обработанная целлюлоза имеет повышенную по сравнению с контрольной способность впитывать жидкость. Фактически эта повышенная способность впитывать жидкость в сочетании с повышенной разрушаемостью волокна болотной сосны из-за нашей обработки активированной перекисью делает эту обработанную целлюлозу из болотной сосны совершенно приемлемой для изготовления некоторых предметов гигиены, в которых не используются сверхабсорбирующие частицы (САЧ).

Пример 13

Мерсеризованная сульфатная целлюлоза была получена путем обработки сульфатной целлюлозы из болотной сосны раствором каустика (с концентрацией 10%) в течение 5 минут при температуре 40°C. Мерсеризованную целлюлозу затем обработали 1% перекиси водорода в присутствии 0,02% сульфата железа при pH 4 и температуре 80°C в течение 1 часа. Степень помола обработанной и необработанной мерсеризованной целлюлозы оценивали методом Тарпи Т 227 om-99, и среднюю длину волокон обработанной и необработанной мерсеризованной целлюлозы определяли методом Каджани (Kajani). Обработанную и необработанную мерсеризованную целлюлозу формовали в листы ручной отливки по Тарпи с использованием метода Тарпи Т 205 sp-02, и базовую массу и внутреннюю связь листов ручной отливки определяли методами Тарпи Т 410 om-02 and Тарпи Т 569 om-00 соответственно. Объемную массу вычисляли по толщине и базовой массе, как описано выше. Результаты приведены в таблице 13 ниже.

Таблица 13					
	Степень помола, CSF	Базовая масса, г/м ²	Объемная масса, г/см ³	Внутренняя связь, футо-футов/1000 кв. футов	Средняя длина волокна L(L), мм
Мерсеризованная сульфатная целлюлоза из болотной сосны	730	160,3	2,75	20	2,04
Мерсеризованная целлюлоза с последующей обработкой 1% активированной перекиси	740	154,8	3,55	19	1,9
Необработанная сульфатная целлюлоза из болотной сосны	740				2,53

Пример 14

Делигнифицированную кислородом сульфатную целлюлозу из болотной сосны обработали целлюлозным ферментом (Multifect A40 компании Genencor) при дозе 0,2% на целлюлозе. Эту обработанную ферментом целлюлозу затем обработали 1,5% перекиси водорода с 0,02% сульфата железа при pH 4 и температуре 80°C в течение 1 часа. Степень помола и среднюю длину волокна обработанной и необработанной мерсеризованной целлюлозы определяли методами, указанными в примерах выше. Обработанную и необработанную целлюлозу формовали в волокнистое полотно, и это полотно разрыхляли с использованием лабораторной молотковой мельницы Kamax. Определяли энергию разрыхления. Результаты приведены в таблице 14.

Таблица 14

	Степень помола, CSF	Средняя длина волокна FQA, L(L), mm	Энергия разрыхления, кДж/кг
Необработанная целлюлоза из южной сосны	743	2,68	223
Целлюлоза, обработанная ферментом	740	2,62,13	-
Целлюлоза, обработанная ферментом и затем обработанная 1,5% активированной перекиси	740 607 470	2,61 1,26 1,07	201

Пример 15

Сульфатную целлюлозу из болотной сосны сорта облицовочного картона (число каппа 110) подвергали обработке низкой стоимости с использованием 2% активированной перекиси и 0,04% сульфата железа при pH 4 и температуре 80°C в течение 1 часа. Степень помола обработанной целлюлозы определяли с использованием метода, указанного в примерах выше. Для сравнения также определяли степень помола смеси из 80% необработанной лиственной целлюлозы и 20% необработанной целлюлозы из болотной сосны. Листы ручной отливки по Тарпи, формованные из 100% обработанной целлюлозы из болотной сосны и из смеси из 80% необработанной лиственной целлюлозы/20% необработанной целлюлозы из болотной сосны, оценивали для определения пористости Gurley (Тарпи Т 536 om-02) и среднего значения RHST (Тарпи Т 530 om-02 с жидкой фенольной смолой) соответственно. Результаты приведены в таблице 15 ниже.

Таблица 15		
	80% лиственной/20% хвойной целлюлозы	100% обработанной хвойной целлюлозы
Степень помола, CSF	600	682 (длина волокон 2,3 мм)
Плотность	11,9	12,5
Пористость Gurley	22,1	22,9
Среднее значение RHST, секунд	60 на сторону	29 на сторону

Данные в таблице 15 показывают, что обработанная целлюлоза из болотной сосны может использоваться для замены всей лиственной целлюлозы с низким выходом в производстве пропитанной крафт-бумаги.

Пример 16

Беленую сульфатную целлюлозу из болотной сосны смешивали с 2% перекиси водорода в присутствии 0,02% сульфата железа при pH 4, pH 7 и pH 12 соответственно. Целлюлозы с консистенцией 1% выдерживали при постоянном перемешивании при комнатной температуре. На верх целлюлозной массы помещали кварцевую пластинку. Стендовое ультрафиолетовое устройство PS2 (ртутную лампу среднего давления) использовали для облучения целлюлозной массы через кварцевую пластинку. При этой обработке длительность облучения УФ-излучением составляла 15 минут. После облучения остатков перекиси обнаружено не было. Температура целлюлозной массы при обработке не увеличилась. Вязкость целлюлозной массы составила 3, сП при pH 4, 3,9 сП при pH 7 и 10,6 сП при pH 10. Целлюлоза, обработанная при pH 7, имела медное число 6,2.

Пример 17

Беленую сульфатную целлюлозу из болотной сосны обрабатывали перекисью водорода с железным, медным или объединенным Fe/Cu катализатором при pH 4 и температуре 80°C в течение 1,5 часов. Обработанную целлюлозу и контрольную целлюлозу промывали до pH 6 и изготавливали сухие листы. Сухие листы разрыхляли в молотковой мельнице, как описано выше, и проверяли на впитывание аммиака. Результаты впитывания аммиака приведены в таблице 16 ниже.

Таблица 16			
	Вязкость целлюлозы, сП	Концентрация газообразного аммиака в пространстве над целлюлозой	% уменьшения аммиака
Необработанная контрольная целлюлоза	21,4	300 частей на миллион NH ₃	-
Целлюлоза, обработанная 1% перекиси, 0,03% сульфата железа	4,5	50 частей на миллион NH ₃	83%
Целлюлоза, обработанная 2% перекиси, 0,03% сульфата железа	3,9	26 частей на миллион NH ₃	91%
Целлюлоза, обработанная 3% перекиси, 0,04% сульфата железа	3,2	11 частей на миллион NH ₃	96%
Целлюлоза, обработанная 1% перекиси, 0,04% сульфата меди	9,7	130 частей на миллион NH ₃	57%
Целлюлоза, обработанная 1% перекиси, 0,04% сульфата меди	7,2	105 частей на миллион NH ₃	64%
Целлюлоза, обработанная 2% перекиси, 0,04% сульфата меди	5,7	41 часть на миллион NH ₃	86%
Целлюлоза, обработанная 2% перекиси, 0,04% сульфата меди	5,5	48 частей на миллион NH ₃	84%
Целлюлоза, обработанная 2% перекиси, 0,02% сульфата меди	8,9	80 частей на миллион NH ₃	73%
Целлюлоза, обработанная 2% перекиси, 0,02% сульфата меди	6,5	75 частей на миллион NH ₃	74%

В заключение в свете вышеприведенного описания возможны отклонения от вышеприведенных примеров. Поэтому, хотя настоящее изобретение было описано со ссылками на конкретные лучшие варианты осуществления, необходимо понимать, что могут быть разработаны и другие композиции, которые тем не менее подпадают под объем и сущность изобретения, определенного в прилагаемой формуле изобретения. Вышеприведенное описание разных и лучших вариантов осуществления представлено только для иллюстративных целей, и понимается, что в них могут быть выполнены многочисленные модификации, изменения и добавления без отхода от сущности или объема изобретения, определенного в нижеследующей формуле изобретения.

Формула изобретения

1. Способ изготовления абсорбирующего материала, используемого в предметах личной гигиены и имеющего повышенные свойства ингибирования бактерий, определенные согласно способу ASTM E180-01, который содержит:

5 обработку лигноцеллюлозного материала в присутствии катализатора из переходного металла с окислителем, выбираемым из группы, включающей пероксид водорода, гипохлорит, гипохлористую кислоту и любую другую их комбинация при рН, равном от приблизительно 2 до приблизительно 6, для получения обработанного лигноцеллюлозного материала, имеющего вязкость, равную или меньше приблизительно 17 сП, и имеющего повышенные свойства ингибирования бактерий, определенные согласно способу ASTM E180-01,

10 сухое измельчение обработанного лигноцеллюлозного материала для образования материала абсорбирующего промежуточного слоя;

15 получение по меньшей мере одного верхнего листового слоя, проницаемого для жидкости и по меньшей мере одного нижнего листового слоя, в сущности, непроницаемого для жидкости, и введение материала промежуточного слоя между верхним листовым слоем и нижним листовым слоем.

20 2. Способ по п.1, отличающийся тем, что имеющиеся функциональные группы лигноцеллюлозного материала выбираются из группы, состоящей из альдегидных функциональных групп, гемацетальных функциональных групп или их сочетания.

25 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработанный лигноцеллюлозный материал имеет карбоксильное число, равное или больше приблизительно 3,5 мэкв/100 г обработанного материала печной сушки.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что обработанный лигноцеллюлозный материал имеет карбоксильное число, равное или больше приблизительно 4 мэкв/100 г обработанного материала печной сушки.

30 5. Способ по п.4, отличающийся тем, что обработанный лигноцеллюлозный материал имеет карбоксильное число, равное или больше приблизительно 5 мэкв/100 г обработанного материала печной сушки.

35 6. Способ по п.5, отличающийся тем, что обработанный лигноцеллюлозный материал имеет карбоксильное число, равное или больше приблизительно 5,5 мэкв/100 г обработанного материала печной сушки.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработанный лигноцеллюлозный материал имеет вязкость, равную или меньше приблизительно 15 сП.

40 8. Способ по п.7, отличающийся тем, что обработанный лигноцеллюлозный материал имеет вязкость, равную или меньше приблизительно 12 сП.

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что обработанный лигноцеллюлозный материал имеет вязкость, равную или меньше приблизительно 10 сП.

10. Способ по п.9, отличающийся тем, что обработанный лигноцеллюлозный материал имеет вязкость приблизительно от 1 до 10 сП.

45 11. Способ по п.9, отличающийся тем, что обработанный лигноцеллюлозный материал имеет вязкость приблизительно от 2 до 7 сП.

50 12. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработанный лигноцеллюлозный материал абсорбирует, адсорбирует или абсорбирует и адсорбирует на 50% больше аммиака по сравнению с таким же количеством необработанного лигноцеллюлозного материала.

13. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработанный лигноцеллюлозный материал абсорбирует, адсорбирует или абсорбирует и адсорбирует на 60% больше

аммиака по сравнению с таким же количеством необработанного лигноцеллюлозного материала.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработанный лигноцеллюлозный материал абсорбирует, адсорбирует или абсорбирует и адсорбирует на 80% больше аммиака по сравнению с таким же количеством необработанного лигноцеллюлозного материала.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что обработанный лигноцеллюлозный материал абсорбирует, адсорбирует или абсорбирует и адсорбирует на 90% больше аммиака по сравнению с таким же количеством необработанного лигноцеллюлозного материала.

16. Способ по п.1, где указанным лигноцеллюлозным материалом является древесная масса.

17. Абсорбирующее изделие, полученное способом по п.1.