



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105164338 B

(45)授权公告日 2017. 11. 10

(21)申请号 201480015862.X

(22)申请日 2014.02.18

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105164338 A

(43)申请公布日 2015.12.16

(30)优先权数据  
13/839,091 2013.03.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日  
2015.09.15

(86)PCT国际申请的申请数据  
PCT/US2014/016901 2014.02.18

(87)PCT国际申请的公布数据  
W02014/149302 EN 2014.09.25

(73)专利权人 艺康美国股份有限公司  
地址 美国明尼苏达州

(72)发明人 普拉萨德·Y·达吉拉拉  
谢尔盖·M·谢夫琴科

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227  
代理人 顾晋伟 冷永华

(51)Int.Cl.  
*D21H 21/32*(2006.01)  
*D21C 9/10*(2006.01)

(56)对比文件  
US 2012067532 A1,2012.03.22,  
CN 102348848 A,2012.02.08,  
US 6998015 B2,2006.02.14,  
US 5562803 A,1996.10.08,  
WO 9620308 A1,1996.07.04,  
WO 2006110751 A1,2006.10.19,

审查员 李轲

权利要求书2页 说明书13页

(54)发明名称

用于纸张制造中亮度改善的方法和组合物

(57)摘要

公开了当在纸张制造过程的不同阶段期间应用时保持和提高纸浆的亮度以及改善纸浆或纸张颜色的组合物和方法。该组合物和方法保持或提高纸张产品的亮度、防止纸张产品的黄变并且提高纸张产品的性能。该组合物可以包括还原剂混合物,并且还可以包括光学增亮剂、螯合剂、聚羧酸酯/盐或其他添加剂。还原剂混合物可以包括硼氢化物,例如硼氢化钠,和任何其他还原剂,例如亚硫酸盐或亚硫酸氢盐。

1. 一种制备具有提高的亮度和提高的热黄变抗性的经漂白纸浆材料的方法,其包括:
  - i) 提供经漂白纸浆材料;和
  - ii) 使所述经漂白纸浆材料与按烘箱干燥的纸浆计0.005至2重量百分比的还原剂混合物接触,所述还原剂混合物包含按还原剂混合物计1%至10%的一种或更多种硼氢化物,结合按烘箱干燥的纸浆计0.005至2重量百分比的一种或更多种光学增亮剂,  
其中所述一种或更多种光学增亮剂选自:二磺化芪、二磺化芪衍生物、四磺化芪、四磺化芪衍生物、六磺化芪和六磺化芪衍生物。
2. 根据权利要求1所述的方法,还包括使所述经漂白纸浆材料与一种或更多种螯合剂接触。
3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述经漂白纸浆材料选自原生纸浆、再生纸浆、牛皮纸浆、亚硫酸盐纸浆、机械纸浆、纸张、纸张产品,及其任何组合。
4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述还原剂混合物还包含选自以下的项:亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、偏亚硫酸氢盐、次硫酸盐、硫代硫酸盐、连二亚硫酸盐、连多硫酸盐、甲脒亚磺酸、甲脒亚磺酸盐和甲脒亚磺酸衍生物。
5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述还原剂混合物还包含亚硫酸氢钠。
6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述硼氢化物包含选自以下的项:碱土金属硼氢化物。
7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述硼氢化物包含硼氢化钠。
8. 根据权利要求2所述的方法,其中所述一种或更多种螯合剂选自:有机膦酸酯、有机膦酸的盐、磷酸酯、磷酸的盐、羧酸、羧酸盐、二硫代氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯的盐,及其任何组合。
9. 根据权利要求2所述的方法,其中所述一种或更多种螯合剂选自:二亚乙基三胺五亚甲基膦酸及其盐、二亚乙基三胺五乙酸、二亚乙基三胺五乙酸的盐、乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸的盐,及其任何组合。
10. 根据权利要求1所述的方法,还包括使所述经漂白纸浆材料与一种或更多种聚羧酸酯/盐接触的步骤。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述一种或更多种聚羧酸酯/盐包括部分中和的聚丙烯酸。
12. 根据权利要求1所述的方法,其中所述还原剂混合物和一种或更多种光学增亮剂与表面施胶溶液混合,并且在施胶压榨机中被施加至所述经漂白纸浆材料。
13. 根据权利要求12所述的方法,其中包含所述还原剂混合物和一种或更多种光学增亮剂的所述表面施胶溶液的pH在6至11的范围内。
14. 根据权利要求1所述的方法,其中所述经漂白纸浆材料选自再生纸张、纸巾,及其任何组合。
15. 一种根据权利要求1所述的方法制备的具有提高的亮度和提高的热黄变抗性的经漂白纸浆材料。
16. 一种防止经漂白纸浆材料在存储期间的亮度损失和黄变的方法,包括添加按烘箱干燥的纸浆计0.005至2重量百分比的还原剂混合物、结合按烘箱干燥的纸浆计0.005至2重量百分比的一种或更多种光学增亮剂至所述经漂白纸浆材料,所述还原剂混合物包含按还

原剂混合物计1%至10%的一种或更多种硼氢化物,并且任选地还包括添加一种或更多种螯合剂、一种或更多种聚羧酸酯/盐、或其组合至所述经漂白纸浆材料的步骤,并且任选地其中将所述还原剂混合物和任选的一种或更多种螯合剂,和任选的一种或更多种聚羧酸酯/盐在存储、共混或转移槽中在漂白阶段之后添加至所述经漂白纸浆,

其中所述一种或更多种光学增亮剂选自:二磺化芪、二磺化芪衍生物、四磺化芪、四磺化芪衍生物、六磺化芪和六磺化芪衍生物。

17.一种根据权利要求16所述的方法制备的具有提高的亮度和提高的热黄变抗性的经漂白纸浆材料。

18.一种包含还原剂混合物的组合物,所述还原剂混合物包含1%至10%的硼氢化物、和任选地亚硫酸盐和/或亚硫酸氢盐,所述组合物还包含一种或更多种光学增亮剂并且任选地,所述组合物还包含一种或更多种螯合剂、一种或更多种聚羧酸酯/盐,或所述一种或更多种螯合剂与所述一种或更多种聚羧酸酯/盐的任何组合,其中所述光学增亮剂的含量使得:当所述还原剂混合物的含量为按烘箱干燥的纸浆计0.005至2重量百分比时,所述光学增亮剂的含量为按烘箱干燥的纸浆计0.005至2重量百分比,

其中所述一种或更多种光学增亮剂选自:二磺化芪、二磺化芪衍生物、四磺化芪、四磺化芪衍生物、六磺化芪和六磺化芪衍生物。

19.根据权利要求18所述的组合物,其中所述还原剂混合物还包含选自下列的项:亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、偏亚硫酸氢盐、次硫酸盐、硫代硫酸盐、连二亚硫酸盐、连多硫酸盐、甲脒亚磺酸、甲脒亚磺酸盐、甲脒亚磺酸衍生物及其任何组合,此外其中所述硼氢化物包含选自下列的项:碱土金属硼氢化物,此外其中所述一种或更多种螯合剂选自:有机膦酸酯/盐、有机膦酸的盐、磷酸酯/盐、磷酸的盐、羧酸、羧酸盐、二硫代氨基甲酸酯、二硫代氨基甲酸酯的盐及其任何组合,此外其中所述一种或更多种聚羧酸酯/盐包括部分中和的聚丙烯酸。

## 用于纸张制造中亮度改善的方法和组合物

[0001] 发明背景

[0002] 1、技术领域

[0003] 本公开涉及用于在纸浆和纸张制造中改善亮度和光学特性、防止亮度损失,和提高热黄变抗性的组合物和方法。更具体地,本公开涉及包含硼氢化物的组合物,其单独或在光学增亮剂的存在下,有效地提高纸张产品的亮度和光学性能以及提高其热稳定性。

[0004] 2、背景技术

[0005] 通过机械或化学制浆方法生产的纸浆根据所使用的木材类型和纤维分离方法具有其范围可以是深褐色至奶油色的颜色。纸浆被漂白以产生白色纸张产品用于多种应用。

[0006] 漂白是去除或改变那些出现在未漂白纸浆中的光吸收物质。在机械纸浆的漂白中目的是在不溶解木质素的情况下使纸浆脱色。通常使用还原(例如连二亚硫酸钠)或氧化(例如过氧化氢)漂白剂。漂白通常是多级过程。化学纸浆的漂白是在消化阶段开始的脱木素作用的延伸。漂白通常是多级过程,其阶段可以包括二氧化氯漂白、氧碱脱木素作用和过氧化物漂白。

[0007] 主要归因于热老化的变色作用在使用经漂白纸浆的造纸过程的各种阶段中以及在最终的纸张产品中导致黄变和亮度损失。工业上大量投资于改善成品纸张或纸张产品的光学性能的化学品,例如漂白剂和光学增亮剂。然而到目前为止结果不尽人意,而由变色和黄变产生的经济损失对该产业提出重大而持续的挑战。因此,对于防止纸浆和纸张的亮度损失与不期望的黄变仍然需要成功且实用的解决方案。

[0008] 之前已开发出在造纸过程中改善并稳定亮度以及提高黄变抗性的技术(参见美国专利第8,246,780号,其内容明确地通过引用并入本申请)。作为进一步的发展,本发明人发现了显著改善该技术的方式,该方式是基于在美国专利第8,246,780号中所述的组合物和未在该参考文献中教导或提出的另一还原性化学品之间意外的协同作用。

### 发明内容

[0009] 在一个方面,本公开提供了用于制备具有提高的亮度和提高的热黄变抗性的漂白纸浆材料的方法。该方法包括以下步骤:i) 提供经漂白纸浆材料;和ii) 使经漂白纸浆材料与有效量的包含硼氢化物的还原剂混合物接触。

[0010] 在另一个方面,本公开提供了防止经漂白纸浆材料在存储期间的亮度损失和黄变的方法。该方法包括添加有效量的包含硼氢化物的还原剂混合物至经漂白纸浆材料。任选地,该方法还包括添加一种或更多种螯合剂、一种或更多种聚羧酸酯/盐(polycarboxylates)、或其组合至经漂白纸浆材料的步骤。任选地,还原剂混合物和任选的一种或更多种螯合剂,和任选的一种或更多种聚羧酸酯/盐可以在存储、混合或转移槽中在漂白阶段后添加至经漂白纸浆。

[0011] 在另一方面,本公开提供了包括含有硼氢化物的还原剂混合物和一种或更多种光学增亮剂的组合物。任选地,所述组合物还可以包含一种或更多种螯合剂、一种或更多种聚

羧酸酯/盐,或者一种或更多种螯合剂和一种或更多种聚羧酸酯/盐的任何组合。

[0012] 上文相当宽泛地概述了本公开的特征和技术优点,以使下文的详细说明可以被更好地理解。本公开另外的特征和优点将在下文描述,其形成本申请的权利要求的主题。本领域技术人员应当理解,所公开的构思和特定实施方案可以容易地用作修改或设计其他实施方案用于实施本公开的相同目的的基础。本领域技术人员还应当认识到这种等效实施方案不偏离在所附权利要求中提出的本公开的精神和范围。

## 附图说明

[0013] 不适用

## 具体实施方式

[0014] 本公开提供了用于制造表现出高光学亮度的纸张和纸张产品的改进方法。可以通过在造纸过程的任何阶段将如本文所限定的包含硼氢化物的还原剂混合物添加至纸浆、纸张、纸板和/或纸巾来实现经漂白纸浆和由经漂白纸浆制备的纸张产品的抗热黄变之亮度稳定作用、颜色改善作用和亮度提高作用。

[0015] 亮度是用于描述纸浆或纸张白度的术语,其等级根据纸张对蓝光(457nm)的反射率为0%(纯黑)至100%(相对于MgO标准,其具有约96%的绝对亮度)。“热亮度损失”是纸张和纸浆在时间、温度和湿度影响下的亮度损失(非光化学亮度损失)。“存储期间亮度损失”是在存储条件下随着时间过去的热亮度损失。

[0016] 经漂白纸浆材料的黄变(返色)是经漂白纸浆、由经漂白纸浆制备的纸张、纸板、纸巾和相关材料经过一段时间的亮度损失。

[0017] 本文所述的还原剂适用于任何用于造纸过程的经漂白纸浆材料,和由经漂白纸浆制备的任何纸张产品。如本文所使用,“经漂白纸浆材料”表示经漂白纸浆和由经漂白纸浆制备的纸张产品,包括纸张、纸板、纸巾等。

[0018] 根据本公开的还原剂包括能够将经漂白纸浆中的官能团从较高氧化类别转化至较低氧化类别的化学物质。该转化作用的益处包括增加的在造纸机中的亮度稳定性和增强的光学增亮剂的性能。

[0019] 在一个方面,所述还原剂包括含有硼氢化物和一种或更多种选自亚硫酸盐、亚硫酸氢盐,偏亚硫酸氢盐(焦亚硫酸盐)、次硫酸盐、硫代硫酸盐、连二亚硫酸盐(酸式亚硫酸盐(hydrosulfites))、连多硫酸盐和甲脒亚磺酸和/或其盐之还原剂的还原剂混合物。所述还原剂混合物可以包含硼氢化物和前述另外的还原剂的任何组合。例如,所述还原剂混合物可以包含硼氢化物、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐和偏亚硫酸氢盐。

[0020] 如本文所使用,“亚硫酸盐”表示亚硫酸 $H_2SO_3$ 的二元金属盐,包括二元碱金属和碱土金属盐,例如亚硫酸钠( $Na_2SO_3$ )、亚硫酸钙( $CaSO_3$ )等。

[0021] “亚硫酸氢盐”表示亚硫酸的一元金属盐,包括碱金属和碱土金属的一元盐,例如亚硫酸氢钠( $NaHSO_3$ )、亚硫酸氢镁( $Mg(HSO_3)_2$ )等。

[0022] “次硫酸盐”表示次硫酸 $H_2SO_2$ 的盐,包括次硫酸锌( $ZnSO_2$ )等。

[0023] “偏亚硫酸氢盐(焦亚硫酸盐)”表示焦亚硫酸 $H_2S_2O_5$ 的盐,包括焦亚硫酸钠( $Na_2S_2O_5$ )等。

[0024] “硫代硫酸盐”表示硫代硫酸 $H_2S_2O_3$ 的盐,包括硫代硫酸钾( $Na_2S_2O_3$ )等。

[0025] “连多硫酸盐”表示连多硫酸 $H_2S_nO_6$  ( $n=2-6$ )的盐,包括连三硫酸钠( $Na_2S_3O_6$ ),连二硫酸 $H_2S_2O_6$ 的盐,例如连二硫酸钠 $Na_2S_2O_6$ 等。

[0026] “连二亚硫酸盐(酸式亚硫酸盐(hydrosulfites))”表示连二亚硫(连二亚硫(hydrosulfurous)、连二亚硫(hyposulfurous))酸 $H_2S_2O_4$ 的盐,包括连二亚硫酸(连二亚硫酸(hydrosulfite))钠( $Na_2S_2O_4$ )、连二亚硫酸镁( $MgS_2O_4$ )等。

[0027] “甲脒亚磺酸(formamidinesulfinic acid,FAS)”表示式 $H_2NC(=NH)SO_2H$ 化合物及其盐和衍生物,包括钠盐 $H_2NC(=NH)SO_2Na$ 。

[0028] “硼氢化物”表示式 $M(+n)(BH_4)_n$ 化合物,其中M是金属阳离子。其还包括含有超过一种类型的金属的复合硼氢化物。硼氢化物在其与水接触时不分解的条件下可以是水溶性的。

[0029] “盐”表示无机或有机阴离子反离子的金属、铵、取代铵或磷盐。代表性的金属包括钠、锂、钾、钙、镁等。代表性的阴离子反离子包括亚硫酸根、亚硫酸氢根、次硫酸根、偏亚硫酸氢根、硫代硫酸根、连多硫酸根、连二亚硫酸根、甲脒亚磺酸根等。

[0030] 在一个方面,还原剂混合物的组分选自两个组。从第1组中,还原剂混合物可以包括选自亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、偏亚硫酸氢盐(焦亚硫酸盐)、次硫酸盐、硫代硫酸盐、连二亚硫酸盐(酸式亚硫酸盐(hydrosulfites))、连多硫酸盐以及甲脒亚磺酸和盐及其衍生物的一种或多种化合物。从第2组中,还原剂混合物可以包括一种或更多种氢硼化物。在一个方面,一种或更多种氢硼化物包含硼氢化钠 $NaBH_4$ 的碱性溶液,其包含约12%的 $NaBH_4$ 和约39%的 $NaOH$ ,但在某些实施方案中, $NaBH_4$ 的范围可以是约5%至约25%, $NaOH$ 的范围可以是约25%至约50%。

[0031] 在一个方面,还原剂混合物包含亚硫酸氢钠和硼氢化钠。在另一方面,还原剂混合物包含亚硫酸氢钠和硼氢化钠 $NaBH_4$ 的碱性溶液,其包含约12%的 $NaBH_4$ 和约39%的 $NaOH$ ,但在某些实施方案中, $NaBH_4$ 的范围可以是约5%至约25%, $NaOH$ 的范围可以是约25%至约50%。

[0032] 本公开的方法可以在传统的造纸设备上实施。虽然造纸设备在运行和机械设计方面多种多样,但在不同的设备上造纸的过程包含共同的阶段。造纸通常包括制浆阶段、漂白阶段、备料阶段、湿部阶段和干部阶段。

[0033] 在制浆阶段,单独的纤维素纤维通过机械作用、化学作用或两者由纤维素的来源释放。纤维素的代表性来源包括但不限于木材和类似的“木质”植物、大豆、水稻、棉花、稻草、亚麻、蕉麻、大麻、蔗渣、含木质素植物等,以及原生和再生纸张、纸巾和纸板。此类纸浆包括但不限于磨木浆(GWD)、经漂白磨木浆、热机械纸浆(TMP)、经漂白纸浆、化学热机械纸浆(CTMP)、经漂白化学热机械纸浆、脱墨纸浆、牛皮纸浆、经漂白牛皮纸浆、亚硫酸盐纸浆和经漂白亚硫酸盐纸浆。再生纸浆可以或可以不在再生阶段漂白,但认为其原先经过漂白。之前未经历漂白的任何上述纸浆可以如本文所述漂白以提供经漂白纸浆材料。

[0034] 在本公开的一个方面,经漂白纸浆材料选自原生纸浆、再生纸浆、牛皮纸浆、亚硫酸盐纸浆、机械纸浆、此类纸浆的任何组合、再生纸张、纸巾和由此类所列纸浆制成的任何纸张或其组合。

[0035] 本公开的一个优点在于其允许在印刷级牛皮-机械纸张中用价格较低的机械纸浆

替换价格较高的牛皮纸浆。使用本文所述的化学和方法增加了亮度和对黄变的稳定性,因此允许使用更大量的机械纸浆,成本相应降低,而所产生的纸张产品的质量没有损失。

[0036] 在造纸过程中,在备料阶段纸浆悬浮在水中。添加剂例如增亮剂、染料、颜料、填料、抗微生物剂、消泡剂、pH控制剂和助滤剂也可以在该阶段被添加至原料。当该术语用于本公开时,“备料”包括可以发生在形成幅材之前的例如稀释、筛选和净化原料悬浮体的操作。

[0037] 造纸过程的湿部阶段包括将原料悬浮体或纸浆浆料沉积在造纸机的抄网或毛毯上以形成连续纤维幅材、幅材的排水和幅材的固结(“压榨”)以形成纸页。任何本领域已知的造纸机适用于本公开的方法。此类机器可以包括圆网造纸机、长网造纸机、夹网造纸机、薄页纸机等,及其变型。

[0038] 在造纸过程的干部阶段,幅材被干燥并且可以经历另外的处理,例如施胶压榨、压光、用表面改性剂喷涂、印刷、裁切、瓦楞成型等。除施胶压榨机和压光水室外,干燥的纸张可以通过使用喷杆喷涂来涂覆。

[0039] 根据本公开,发明人发现某些还原剂例如硼氢化物结合其他还原剂例如亚硫酸氢钠和/或螯合剂(如下所述)经由提高的纸浆的热稳定性和纸浆中有色结构的减少而意外且有效地提高了纸张产品的亮度。

[0040] 在本公开的一个方面,一种或更多种螯合剂结合还原剂混合物被添加至经漂白纸浆或纸张产品。根据本公开的合适的螯合剂包括能够螯合与纸浆成分形成有色产物并且催化在经漂白纸浆或纸张产品中的成色反应的过渡金属的化合物。

[0041] 在一个方面,螯合剂是选自有机膦酸酯/盐(organic phosphonate)、磷酸酯/盐(phosphate)、羧酸、二硫代氨基甲酸酯/盐、任何前述成分的盐及其任何组合的化合物。

[0042] “有机膦酸酯/盐”表示膦酸 $\text{HP(O)(OH)}_2$ 的有机衍生物,所述膦酸包含单C-P键,例如HEDP( $\text{CH}_3\text{C(OH)(P(O)(OH)}_2)$ ),1-羟基-1,3-丙二基双-膦酸( $(\text{HO})_2\text{P(O)CH(OH)CH}_2\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2$ );优选包含邻近C-P键(邻位)的单C-N键,例如DTMPA( $(\text{HO})_2\text{P(O)CH}_2\text{N}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)]_2$ )、AMP( $\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_3$ )、PAPEMP( $((\text{HO})_2\text{P(O)CH}_2)_2\text{NCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3))_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2$ )、HMDTMP( $((\text{HO})_2\text{P(O)CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2$ )、HEBMP( $\text{N}(\text{CH}_2\text{P(O)(OH)}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ )等。

[0043] “有机膦酸酯/盐”表示亚膦酸 $\text{P(O)(OH)}_3$ 的有机衍生物,包含单C-P键,包括三乙醇胺三(膦酸酯)( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OP(O)(OH)}_2)_3$ )等。

[0044] “羧酸”表示包含一种或更多种羧基 $\text{-C(O)OH}$ 的有机化合物,优选包含邻近C-CO<sub>2</sub>H键(邻位)的单C-N键的氨基羧酸,例如EDTA( $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ )、DTPA( $(\text{HO}_2\text{CCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$ )等,及其碱金属和碱土金属盐。

[0045] “二硫代氨基甲酸酯/盐”包括单体二硫代氨基甲酸酯、聚合二硫代氨基甲酸酯、聚二烯丙基二硫代氨基甲酸酯、2,4,6-三巯基-1,3,5-三嗪、亚乙基双二硫代氨基甲酸酯二钠、二甲基二硫代氨基甲酸酯二钠等。

[0046] 在一个方面,所述螯合剂为膦酸酯/盐。

[0047] 在特定方面,所述膦酸酯/盐是二亚乙基-三胺-五亚甲基膦酸(DTMPA)和/或其盐。

[0048] 在另一方面,所述螯合剂为羧酸。

[0049] 在一个特定方面,所述羧酸是二亚乙基三胺五乙酸(DTPA)及其盐和乙二胺四乙酸

(EDTA) 及其盐中的之一或组合。

[0050] 发明人还发现当还原剂混合物包含极小量的一种或更多种硼氢化物, 例如约1%至约10%的还原剂混合物为一种或更多种硼氢化物, 结合一种或更多种光学增亮剂 (“OBA”) 时, 极小量硼氢化物显著且意外地增强了OBA的效果, 从而发现在还原剂混合物和OBA的成分之间的协同作用。还原剂混合物当仅包含极小量的一种或更多种硼氢化物时同样改善了颜色方案 (color scheme)。这允许了减少达到可比亮度和颜色所必需的OBA和增亮剂例如蓝色染料的数量。用本公开的仅包含极小量一种或更多种硼氢化物的还原剂混合物取代一些OBA和染料允许纸浆和纸张的制造商降低生产成本, 并减少目前OBA和染料的总量, 同时在纸张产品中保持可接受水平的亮度, 并实现目标颜色。在一些方面, 可以完全消除染料并且保持颜色。

[0051] 前述段落同样适用于极小量一种或更多种硼氢化物对还原剂混合物的其他组分 (其他还原剂) 的效果。例如, 发明人发现当还原剂混合物包含极小量一种或更多种硼氢化物, 例如还原剂混合物的约1%至约10%为一种或更多种硼氢化物时, 极小量一种或更多种硼氢化物显著且意外地增强了在还原剂混合物中的其他还原剂的效果。还原剂混合物当除其他还原剂外仅包含极小量一种或更多种硼氢化物时改善了颜色方案。这允许了减少在还原剂混合物中实现可比亮度和颜色所必需的除一种或更多种硼氢化物外其他还原剂的数量。降低还原剂混合物中还原剂的数量而仅添加极小量的一种或更多种硼氢化物至还原剂混合物允许了纸浆和纸张制造商降低生产成本, 同时保持可接受的纸张产品的亮度水平, 或甚至改善纸张产品的亮度水平, 并且实现目标颜色。

[0052] 因此, 在另一实施方案中, 除还原剂混合物外将一种或更多种OBA添加至经漂白纸浆或纸张产品, 并且任选地, 还添加一种或更多种螯合剂。

[0053] “光学增亮剂” 是吸收紫外辐射并在可见光谱中较高的频率 (蓝色) 处二次发射的荧光染料或颜料, 由此当被添加至原料供料时为纸页提供白色、明亮的外观。代表性的光学增亮剂包括但不限于唑类、联苯、香豆素、呋喃、离子增亮剂包括阴离子、阳离子和阴离子 (中性) 化合物, 以及前述的任何组合。

[0054] 还原剂、螯合剂和/或光学增亮剂的剂量是实现经漂白纸浆或由经漂白纸浆制备的纸张产品的期望亮度和黄变抗性所必需的数量, 并且可以容易地由本领域普通技术人员基于螯合剂或光学增亮剂、被处理的纸浆或纸张以及应用方法的特征来确定。

[0055] 被添加至经漂白纸浆或纸张产品的还原剂混合物的有效量是相比于未用本公开的还原剂处理的纸浆或纸张, 提高纸浆或纸张的亮度和热黄变抗性的混合物的量。本文描述了用于测定亮度和热黄变抗性的方法。

[0056] 在一个方面, 将按烘箱干燥的纸浆计约0.005至约2重量百分比的还原剂混合物添加至经漂白纸浆或纸张产品。在其他方面, 将按烘箱干燥的纸浆计约0.05至约0.25重量百分比的还原剂混合物添加至经漂白纸浆或纸张产品。在任何这些方面中, 还原剂混合物可以包含约1%至约25%的一种或更多种硼氢化物。例如, 还原剂混合物可以包含约99%至约90%的一种或更多种还原剂, 其选自亚硫酸盐、亚硫酸氢盐、偏亚硫酸氢盐 (焦亚硫酸盐)、次硫酸盐、硫代硫酸盐、连二亚硫酸盐 (酸式亚硫酸盐 (hydrosulfites))、连多硫酸盐和甲脒亚磺酸和盐及其衍生物, 以及约1%至约10%的一种或更多种硼氢化物。作为另外的实例, 还原剂混合物可以包含约99%至约90%的亚硫酸氢钠和约1%至约10%的硼氢化钠。



[0057] 在一个方面,除还原剂混合物外,将按烘箱干燥的纸浆计约0.001至约1重量百分比的膦酸酯/盐、磷酸酯/盐或羧酸螯合剂,和/或约0.002至约0.02重量百分比的二硫代氨基甲酸酯/盐的螯合剂添加至经漂白纸浆或纸张产品。在另一方面,除还原剂混合物外,将按烘箱干燥的纸浆计约0.01至约0.1重量百分比的膦酸酯/盐、磷酸酯/盐或羧酸螯合剂,和/或约0.002至约0.02重量百分比的二硫代氨基甲酸酯/盐的螯合剂添加至经漂白纸浆或纸张产品。

[0058] 在某些方面,除还原剂混合物外,以按烘箱干燥的纸浆计光学增亮剂为约0.005至约2重量百分比的量添加光学增亮剂。在其他方面,除还原剂混合物外,以按烘箱干燥的纸浆计光学增亮剂为约0.05至约1重量百分比的量添加光学增亮剂。

[0059] 还原剂混合物、螯合剂和/或光学增亮剂可以在造纸或纸巾制造过程中的任何点被添加至经漂白纸浆或纸张。代表性的添加点包括但不限于(a)消潜槽中的纸浆浆料;(b)至在存储、混合或转移槽中在漂白阶段之后的纸浆;(c)至在漂白、洗涤和脱水接着滚筒干燥或闪速干燥之后的纸浆;(d)在净化剂之前或之后;(e)在风机泵之前或之后至造纸机流浆箱;(f)至造纸机白水;(g)至筒仓或回收器;(h)在使用例如施胶压榨机、涂布机或喷杆的压榨部;(i)在使用例如施胶压榨机、涂布机或喷杆的干燥部;(j)在使用水匣的压光机上;(k)在机外涂布机或施胶压榨机中的纸张上;和/或(l)在卷曲控制单元。

[0060] 应当添加还原剂混合物、螯合剂和/或光学增亮剂的准确位置将取决于所涉及的特定设备、所使用的确切工艺条件等。在一些情况下,为了最佳效果,还原剂混合物、螯合剂和/或光学增亮剂可以在一个或更多个位置添加。

[0061] 可以通过在造纸过程中常规使用的任何途径来施加,包括通过“分路进料”,其中一部分还原剂混合物、螯合剂和/或光学增亮剂施加在造纸过程中的一个点,例如在纸浆或湿页(在干燥器之前)上,而剩余部分在后续点例如在施胶压榨机中添加。

[0062] 一种或更多种螯合剂和/或一种或更多种光学增亮剂可以在还原剂混合物之前、之后或同时添加至经漂白纸浆或纸张产品。一种或更多种螯合剂和/或一种或更多种光学增亮剂还可以与还原剂混合物一起被配成制剂。

[0063] 在一个方面,还原剂混合物和一种或更多种光学增亮剂与表面施胶溶液(surface sizing solution)混合并且在施胶压榨机中施加。

[0064] 在另一方面,还原剂混合物在储存、混合或转移槽中在漂白阶段之后被添加至经漂白纸浆。

[0065] 在这些各种位置中,还原剂混合物、螯合剂和/或光学增亮剂还可以与载体或通常用于造纸的添加剂,例如助留剂、施胶助剂和溶液、淀粉、沉淀碳酸钙、研磨碳酸钙或其他粘土或填料,以及增亮添加剂一起添加。

[0066] 在一个方面,还原剂混合物、螯合剂和/或光学增亮剂结合一种或更多种部分中和的聚羧酸(例如聚丙烯酸( $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})]_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ ,其中n为约10至约50,000)使用。聚羧酸可以用碱例如氢氧化钠中和至目标pH(通常5-6,如下文所讨论)。

[0067] 根据本公开,提供包含一种或更多种螯合剂、还原剂混合物和一种或更多种聚羧酸的制剂。制剂优选具有约4-7的pH。在某些方面,制剂具有在约5至约6之间的pH。

[0068] 在一个方面,提供包含还原剂混合物、一种或更多种光学增亮剂,任选地一种或更多种螯合剂和任选地一种或更多种聚羧酸酯/盐(polycarboxylates)的制剂。根据该方面

的制剂具有约7-11的pH,并且在某些方面中,pH在约9至约10之间。

[0069] 除常规用于造纸的其他添加剂外可以使用还原剂混合物、螯合剂、光学增亮剂和/或聚羧酸酯/盐以改善一种或更多种成品纸张产品的性能、协助制造纸张的过程本身或两者。这些添加剂一般被表征为功能添加剂或控制添加剂。

[0070] 功能添加剂通常是用于改善或赋予某些特别期望的性能至最终纸张产品的那些添加剂,包括但不限于增亮剂、染料、填充剂、施胶剂、淀粉和粘合剂。

[0071] 在另一方面,控制添加剂是在制造纸张的过程期间掺入的添加剂,以改进整个过程,而不显著影响纸张的物理性能。控制添加剂包括抗微生物剂、助留剂、消泡剂、pH控制剂、节距控制剂和助滤剂。使用本公开的方法制造的纸张和纸张产品可以包含一种或更多种功能添加剂和/或一种或更多种控制添加剂。

[0072] 还可以添加颜料和染料,其赋予纸张颜色。染料包括具有共轭双键体系的有机化合物、偶氮化合物、金属偶氮化合物、蒽醌类、三芳基化合物例如三芳基甲烷、喹啉和相关化合物、酸性染料(包含磺酸酯基团的阴离子有机染料,与有机配料例如明矾一起使用)、碱性染料(包含胺官能团的阳离子有机染料)、直接染料(具有较高的分子量和对纤维素的特异性直接亲和力的酸型染料),以及上文列举的合适的染料化合物的组合。颜料是可以为白色或有色的细分矿物。最常用于造纸工业的颜料是粘土、碳酸钙和二氧化钛。

[0073] 填料被添加至纸张以增加不透明度和亮度。填料包括但不限于碳酸钙(方解石)、沉淀碳酸钙(PCC)、硫酸钙(包括各种水合形式)、铝酸钙、氧化锌、硅酸镁例如滑石、二氧化钛(TiO<sub>2</sub>)例如锐钛矿或金红石、由水合SiO<sub>2</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>组成的粘土或高岭土、合成粘土、云母、蛭石、无机聚集体、珍珠岩、沙、砾石、砂石、玻璃珠、气凝胶、干凝胶、seagel、飞灰、氧化铝、微球、空心玻璃球、多孔陶瓷球、软木、种子、轻质聚合物、硬硅钙石(结晶硅酸钙凝胶)、浮石、剥落岩、废混凝土产品、部分水合或未水合的水硬性水泥颗粒、硅藻土,以及此类化合物的组合。

[0074] 施胶剂是在制造过程期间添加至纸张以帮助产生对液体渗透穿过纸张的抗性。施胶剂可以是内部施胶剂或外部(表面)施胶剂,并且可以用于硬施胶、松施胶或两种施胶方法。更特别地,施胶剂包括松香、用明矾(Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>)沉淀的松香、松香酸和松香酸同系物例如新松香酸和左旋海松酸、硬脂酸和硬脂酸衍生物、碳酸铵锆、硅胶和含硅胶化合物、氟化物、烷基琥珀酸酐(ASA)、ASA或AKD与阳离子淀粉的乳液、包含明矾的ASA、淀粉、羟甲基淀粉、羧甲基纤维素(CMC)、聚乙烯醇、甲基纤维素、藻酸盐、蜡、蜡乳液,和此类施胶剂的组合。

[0075] 淀粉在造纸中有许多用途。例如其用作保留剂、干强度剂和表面施胶剂。淀粉包括但不限于直链淀粉、支链淀粉、包含各种量的直链淀粉与支链淀粉例如25%直链淀粉与75%支链淀粉(玉米淀粉)和20%直链淀粉与80%支链淀粉(马铃薯淀粉)的淀粉、酶处理淀粉、水解淀粉、加热淀粉(其在本领域还称为“糊化淀粉”)、阳离子淀粉例如由淀粉与叔胺反应以形成季铵盐而产生的那些、阴离子淀粉、两性淀粉(包含阳离子和阴离子两种官能团)、纤维素和纤维素衍生化合物,以及这些化合物的组合。

[0076] 本公开的方法与组合物产生具有光亮表面的纸张产品。此外,本公开的组合物还保护纸张在经常使用期间免于长期变色。

[0077] 在一个方面中,本公开提供了制造具有提高的亮度和热黄变抗性的纸张产品的方法。该方法包括i)提供经漂白纸浆;ii)形成包含经漂白纸浆的水性原料悬浮液;iii)使原

料悬浮液排水以形成纸页；和iv)干燥纸页，其中将有效量的还原剂混合物添加至经漂白纸浆、原料悬浮液或纸页上。该方法还可以包括添加一种或更多种螯合剂、一种或更多种光学增亮剂和/或一种或更多种聚羧酸酯/盐，或其任何组合至经漂白纸浆、原料悬浮液或纸页上的步骤。根据该方法制备的纸张产品同样旨在被本公开涵盖。

[0078] 在另一方面，公开了制备具有提高的亮度和提高的热黄变抗性的经漂白纸浆材料的方法。该方法包括i)提供经漂白纸浆材料；和ii)使经漂白纸浆材料与有效量的包含硼氢化物的还原剂混合物接触。根据该方法制备的纸张产品同样旨在被本公开涵盖。

[0079] 在另一方面，提供了在存储期间防止经漂白纸浆材料的亮度损失和黄变的方法。该方法包括添加有效量的包含硼氢化物的还原剂混合物至经漂白纸浆材料的步骤。该方法任选地包括添加一种或更多种螯合剂至经漂白纸浆材料的步骤。该方法还任选地包括添加一种或更多种聚羧酸酯/盐至经漂白纸浆材料的步骤。根据该方法，还原剂混合物和任选的一种或更多种螯合剂，和任选的一种或更多种聚羧酸酯/盐可以在存储、混合或转移槽中在漂白阶段之后添加至经漂白纸浆。根据该方法制备的纸张产品同样旨在被本公开涵盖。

[0080] 本发明人发现了在还原剂混合物的某些组分之间意外、显著的增强效果，例如一种或更多种硼氢化物对其他还原剂例如亚硫酸盐或亚硫酸氢盐的效果。虽然不希望受任何理论的束缚，但可以说硼氢化物组分防止了在还原剂混合物中其他还原剂例如亚硫酸盐和亚硫酸氢盐的无益消耗(通过防止其与非目标组分的反应)。还可以说一种或更多种硼氢化物充当了活化在还原剂混合物中其他还原化学品例如亚硫酸盐和亚硫酸氢盐的活化剂，以实现增强的效果。这些效果可以在以下实例中看出。因此，还原剂混合物的各个组分不是仅仅执行已知其会执行的相同功能。还原剂混合物的硼氢化物组分对例如还原剂混合物的其他组分具有增强作用。因此，在还原剂混合物中包含一种或更多种硼氢化物和包含任何本文所公开添加剂例如OBA的本处理的效果意外地比不包含一种或更多种硼氢化物的类似技术的先前公开更强。此外，产生增强效果或协同效果所需要的一种或更多种硼氢化物的量相当少。

[0081] 本发明人还发现了在还原剂混合物中的某些组分例如硼氢化物组分和可以与还原剂混合物一起添加的其他添加剂例如OBA和/或螯合剂之间意外、显著的增强效果。这些效果可以在以下实例中看出。因此，该处理的各个组分不是仅仅执行已知其会执行的相同功能。还原剂混合物的硼氢化物组分对例如OBA和/或螯合剂具有增强效果。因此，在还原剂混合物中包含硼氢化物和包含任何本文所公开添加剂例如OBA的本处理的效果意外地比不包含一种或更多种硼氢化物的类似技术的先前公开更强。此外，产生增强效果或协同效果所需要的硼氢化物的量相当少。

[0082] 前文可以通过参照以下实施例而更好地理解，提出所述实施例是用于说明目的，并且无意限制本公开的范围。如可以由实施例注意到，性能有pH依赖性，但亮度改善在宽pH范围例如约6至约11内观察到。因此，作为优点，可以基于施胶溶液的其他要求选择最佳pH。

[0083] 实施例

[0084] 表1：

[0085] 代表性组合物(不包括水)

[0086]

	组分	% 组分
组合物 EW (第1部分)	DTMPA	3.3
	聚丙烯酸钠	1.2
	NaOH	至 pH 5.5-6.0
	偏亚硫酸氢钠	34.3
混合料 1(第2部分)	NaBH <sub>4</sub>	12
	NaOH	39

[0087] 在这些实施例中,添加足够的50%氢氧化钠水溶液以达到对于被测试的试剂或组合物合适的pH。在这些实施例中所有百分数均按干燥纸浆的重量百分比计。在这些实施例中,以下术语具有所指出的含义。Br表示ISO亮度R457(TAPPI 525);Ye表示E313黄度;WI表示E313白度;TMP表示热机械纸浆;CTMP表示化学热机械纸浆;RMP表示精磨机械纸浆;OBA表示光学增亮剂;DTPA表示(HO<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N(CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>H)<sub>2</sub>;混合料1是硼氢化钠NaBH<sub>4</sub>的碱性溶液,其包含约39%的NaOH和约12%的NaBH<sub>4</sub>。

[0088] 处理:

[0089] 在实验中使用商品化经漂白牛皮纸页,其中还原剂通过表面施胶接着滚筒干燥(滚筒干燥期间温度:100℃)来施加。被测试的试剂或组合物溶液的载荷根据纸浆样品的干重来确定。试剂或组合物溶液通过浸入施胶溶液来施加。测试纸页在一致的条件下使用实验室滚筒干燥机干燥(一轮)。

[0090] 测试设备如下:

[0091] 实验室滚筒干燥机;

[0092] “Elrepho 3000”或“Technodyne Color Touch 2(ISO模型)”或用于亮度测量的另一仪器。

[0093] 微量吸管;

[0094] 表面施胶施涂套件(垫和3号施涂杆);

[0095] 恒湿室(23℃,湿度50%);

[0096] 水浴/容纳含纸张样品的浮式塑料箱的恒温器;和

[0097] 100ml施涂试管用于浸泡法。

[0098] 干燥表面施涂步骤(表面施胶、浸泡法):

[0099] 1.在恒湿室内准备纸页。目标干重2.5g

[0100] 2.切下纸页的1/8条(0.31克)。

[0101] 3.在50ml试管中,根据预定提料率和目标剂量制备预煮淀粉的溶液(如果需要)和还原剂化合物溶液。

[0102] 4.将纸条浸入溶液10秒,移出并使其滴水35秒,然后使其通过压榨机。

[0103] 5.滚筒干燥试验纸页并在室温下平衡。

[0104] 6.测量亮度和黄度。

[0105] 纸浆施涂步骤:

[0106] 进行这些实验的目的为(a)澄清还原组分协同作用的机制和(b)探索将该发现扩展至漂白区域的可能性。化学品在氮气下经由注射器通过隔膜直接添加至纸浆,并在玻璃烧瓶中与纸浆(5%稠度)混合。将烧瓶保持在70℃下1小时。浆料被进一步稀释,并且根据标准步骤制备手抄纸页。

[0107] 表2:

[0108] 牛皮纸页,在两侧用淀粉(表面施胶溶液)进行表面施涂OBA=芪荧光增亮剂,BH=NaBH<sub>4</sub>作为混合料1(0.21%作为产品)

[0109]

样品	亮度	CIE 白度	L*	a*	b*
0.25% OBA	101,30	123,31	96,247	1,740	-7,340
0.25% OBA pH 9	102,50	127,17	96,210	1,970	-8,230
0.25% OBA pH 10	102,32	126,72	96,210	1,983	-8,127
0.25% OBA pH 11.3	102,27	126,88	96,173	2,077	-8,187
0.25% OBA + 0.25% EW	102,52	126,65	96,330	1,903	-8,053
0.25% OBA + 0.25% EW pH 10	102,02	125,48	96,280	1,917	-7,813
0.25% OBA + 0.25% EW pH 11.3	102,31	126,17	96,297	1,957	-7,963
0.25% OBA + 0.25% EW + 0.025% BH	103,93	127,68	96,930	1,987	-8,137
0.25% OBA + 0.25% EW + 0.025% BH pH 10	103,53	127,89	96,667	1,960	-8,177
0.25% OBA + 0.25% EW + 0.025% BH pH 7	103,33	128,33	96,460	1,953	-8,373
0.25% OBA + 0.25% EW + 0.0125% BH	103,62	127,65	96,753	1,970	-8,077
0.25% OBA + 0.25% EW + 0.0125% BH pH 10	103,00	126,77	96,603	1,933	-7,950
0.25% OBA + 0.25% EW + 0.0125% BH pH 7	102,71	127,08	96,357	1,927	-8,137
0.25% OBA + 0.25% EW + 0.0125% BH	103,66	127,73	96,760	1,977	-8,093
0.25% OBA + 0.25% EW + 0.0125% BH pH 10	102,77	127,05	96,403	1,937	-8,110

[0110] 表3:

[0111] 牛皮纸页,在两侧用淀粉(表面施胶溶液)进行表面施涂OBA=芪荧光增亮剂,HS= $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,BH= $\text{NaBH}_4$ 作为混合料1(0.21%作为产品)

[0112]

样品	亮度	CIE 白度	L*	a*	b*	pH, 施胶 溶液
淀粉对照	93,76	103,23	95,713	0,870	-3,093	6,86
0.25% OBA	101,14	123,21	96,203	1,747	-7,337	7,10
0.25% HS	95,05	106,82	95,833	1,033	-3,833	3,52
0.25% BH	94,97	103,99	96,303	0,957	-2,963	11,40
0.25% EW	94,58	105,42	95,803	0,960	-3,537	6,45
0.25% OBA + 0.25% EW	102,27	126,21	96,293	1,930	-7,973	6,41
0.25% OBA + 0.25% HS	102,89	127,69	96,357	1,977	-8,277	3,48
0.25% OBA + 0.125% HS	102,21	126,00	96,300	1,893	-7,920	3,37
0.25% OBA + 0.025% BH	103,49	126,63	96,863	1,970	-7,797	11,42
0.25% OBA + 0.25% HS + 0.025% BH	104,08	128,41	96,867	1,897	-8,197	10,06
0.25% OBA + 0.125% HS + 0.025% BH	104,16	128,30	96,943	1,977	-8,137	11,20
0.25% OBA + 0.125% HS + 0.0125% BH	103,09	127,02	96,607	1,897	-8,003	9,55
0.25% OBA + 0.25% EW + 0.025% BH	104,42	128,89	96,943	2,000	-8,267	11,20
0.25% OBA + 0.25% HS + 0.025% BH	104,25	128,61	96,920	1,897	-8,217	10,09
0.25% OBA + 0.125% HS + 0.0125% BH	103,15	127,16	96,613	1,900	-8,033	9,15

[0113] 表4:

[0114] TMP,漂白条件(70℃,1小时,5%稠度,在氮气下)

[0115]

样品	亮度
1%Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	60,70
2%EW	55,99
0.21%混合料1*	54,93
2%EW+0.21%混合料1*	59,30
1%EW+0.21%混合料1*	57,90
*0.025%NaBH <sub>4</sub>	

[0116] 表5:

[0117] TMP,漂白条件(70℃,1小时,5%稠度,在氮气下)

[0118]

样品	亮度
1%Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	58,22
2%EW	51,07
0.21%混合料1*	49,27
2%EW+0.21%混合料1*	55,23
1%EW+0.21%混合料1*	54,11
*0.025%NaBH <sub>4</sub>	

[0119] 效果可以容易地在本申请的表3中看出。此处,例如,当混合物中包括硼氢化物时发明人用0.25%和0.125%的连二亚硫酸钠(HS)实现了显著的亮度改善,效果比分别来自硼氢化物和HS更强。这表示用少量硼氢化物可以显著地降低主产品所需的量,主产品可以是包含基于硫的还原 化学品例如亚硫酸氢钠作为主组分的组合物。硼氢化物的增强作用还可以容易地在表4和5中看出。混合料1本身使亮度降低,但当少量地与EW一起施加时提高了组合物“EW”(其在表1中描述)的效果。

[0120] 本文所公开和要求保护的所有组合物和方法可以按照本公开在不进行过度实验的情况下制造和执行。虽然本发明可以以许多不同的形式体现,但本文详细描述了本发明的特定优选实施方案。本公开是本发明原理的示例,而无意将本发明限制于所示出的特定实施方案。此外,除非明确地做出相反说明,不使用数量词旨在包括“至少一种”或“一种或更多种”。

[0121] 以绝对术语或近似术语给出的任何范围旨在包括两者,并且本文所使用的任何限定旨在为说明性而非限制性的。虽然说明本发明宽范围的数值范围和参数是近似值,但在特定实例中说明的数值尽可能精确地报告。然而任何数值固有地包含由存在于其各自试验测量中的标准偏差所必然产生的一定误差。此外,本文公开的所有范围应理解为包括其中包含的任何和所有子范围(包括所有分数和整数)。

[0122] 此外,本发明包括本文所述各种实施方案中的一些或所有的任何和所有可能的组合。还应当理解对本文所述的目前的优选实施方案的各种改变和修改对本领域技术人员将是明显的。可以做出这种改变和修改而不偏离本发明的精神和范围,且不减少其预期的优

点。因此这种改变和修改旨在被所附的权利要求涵盖。