

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00807877.7

[51] Int. Cl.

D21C 3/02 (2006.01)
C08B 11/00 (2006.01)
C08B 11/14 (2006.01)
C08B 11/16 (2006.01)
C08B 11/20 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 2 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1239780C

[22] 申请日 2000.4.26 [21] 申请号 00807877.7
[30] 优先权
[32] 1999.4.26 [33] US [31] 60/131,092
[86] 国际申请 PCT/US2000/011283 2000.4.26
[87] 国际公布 WO2000/065145 英 2000.11.2
[85] 进入国家阶段日期 2001.11.21
[71] 专利权人 BKI 控股公司
地址 美国特拉华州
[72] 发明人 R·B·哈丁 S·L·H·克伦沙
P·E·格勒格瑞 D·H·布罗敦
审查员 高蓓蓓

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 陈季壮

权利要求书 6 页 说明书 30 页 附图 2 页

[54] 发明名称

纤维素醚及其制备方法

[57] 摘要

本发明发现,通过在制备纤维素醚之前对纤维素浆进行丝光化并回收,将改变由纤维素浆制得的纤维素醚的溶液流变性。例如,由丝光化并回收的纤维素浆生产的羧甲基纤维素(CMC)的溶液粘度将明显大于由非丝光化纤维素浆生产的 CMC。另外,本发明还提供一种纤维素醚的制备方法,该方法包括如下步骤:(a)获得丝光化并回收的纤维素浆,(b)使丝光化并回收的纤维素浆转化成纤维素醚。当纤维素浆为南方针叶木硫酸盐浆时,丝光化纤维素浆的 TAPPI 230 om-89 粘度值将大于 12cP。该丝光化纤维素浆通常不含纤维素 III。通过该方法制得的丝光化纤维素浆与非丝光化纤维素浆相比,具有更多百分比的结晶纤维素 II 和更少的结晶区域。另外,本发明还提供一种纤维素絮凝物的制备方法,包括如下步骤:(a)获得丝光化并回收的

纤维素浆,(b)对丝光化浆进行处理以形成纤维素絮凝物。当纤维素浆为南方针叶木硫酸盐浆时,丝光化纤维素浆的 TAPPI 230 om-89 粘度值将大于 12cP。另外,该方法还包括对纤维素絮凝物进行丝光化并回收。通过该方法制得的纤维素絮凝物,其中松密度大于由类似的非丝光化纤维素浆制得的纤维素絮凝物的松密度。此外,松密度增加值大于由纤维素絮凝物制备所造成的粗糙度(每单位纤维长度的重量)增加所期望的松密度增加。

1. 一种纤维素醚的制备方法，包括如下步骤：

(a) 获得丝光化并回收的纤维素浆，和

(b) 使丝光化并回收的纤维素浆转化成纤维素醚，

其中用纤维素 II 丝光化剂对步骤(a)中的丝光化的纤维素浆料进行丝光化处理，其中丝光化并回收的纤维素浆包含以纤维素浆和丝光化剂 100%重量计低于 3.5%重量的丝光化剂，并且其中所述回收包括中和和/或洗涤。

2. 权利要求 1 的方法，其中当纤维素浆为南方针叶木硫酸盐浆时，丝光化并回收的纤维素浆的 TAPPI 230 om-89 粘度值大于 12cP。

3. 权利要求 1 的方法，其中所述纤维素浆选自：棉短绒浆、阔叶木纤维素浆、针叶木纤维素浆、亚硫酸盐纤维素浆、硫酸盐纤维素浆、再水化纤维素浆、和前述任意的组合。

4. 权利要求 3 的方法，其中阔叶木纤维素浆选自：南方半球阔叶木硫酸盐纤维素浆、南方半球阔叶木亚硫酸盐纤维素浆、斯堪地纳维亚阔叶木硫酸盐纤维素浆、斯堪地纳维亚阔叶木亚硫酸盐纤维素浆、北方阔叶木硫酸盐纤维素浆、北方阔叶木亚硫酸盐纤维素浆、南方阔叶木硫酸盐纤维素浆、南方阔叶木亚硫酸盐纤维素浆、热带阔叶木硫酸盐纤维素浆、热带阔叶木亚硫酸盐纤维素浆、以及前述的任意组合。

5. 权利要求 3 的方法，其中，针叶木纤维素浆选自：南方半球针叶木硫酸盐纤维素浆、南方半球针叶木亚硫酸盐纤维素浆、斯堪地纳维亚针叶木硫酸盐纤维素浆、斯堪地纳维亚针叶木亚硫酸盐纤维素浆、南方针叶木硫酸盐纤维素浆、北方针叶木硫酸盐纤维素浆、南方针叶木亚硫酸盐纤维素浆、北方针叶木亚硫酸盐纤维素浆、和前述的任意组合。

6. 权利要求 3 的方法，其中亚硫酸盐纤维素浆选自：南方针叶木亚硫酸盐纤维素浆、北方针叶木亚硫酸盐纤维素浆、热带阔叶木亚

硫酸盐纤维素浆、和前述任意的组合。

7. 权利要求 1 的方法，其中纤维素浆是棉短绒浆。

8. 权利要求 1 的方法，其中纤维素浆是针叶木亚硫酸盐纤维素浆。

9. 权利要求 1 的方法，其中纤维素浆是没干燥的纤维素浆。

10. 权利要求 1 的方法，其中纤维素浆是非再生纤维素浆。

11. 权利要求 1 的方法，其中丝光化并回收的纤维素浆是纤维素絮凝物。

12. 权利要求 1 的方法，其中步骤(a)包括：

(i) 使纤维素浆丝光化，和

(ii) 洗涤、中和或洗涤并中和丝光化纤维素浆。

13. 权利要求 1 的方法，其中步骤(a)包括：

(i) 使纤维素浆丝光化，和

(ii) 洗涤丝光化纤维素浆。

14. 权利要求 13 的方法，其中用水溶液对步骤(a) (ii) 中的丝光化纤维素浆进行洗涤。

15. 权利要求 14 的方法，其中洗涤步骤一直进行到残余水的 pH 低于 10 为止。

16. 权利要求 12 的方法，其中步骤(a)另外还包括(iii)对丝光化并洗涤的、中和的、或洗涤并中和的纤维素浆进行干燥。

17. 权利要求 16 的方法，其中丝光化和干燥的纤维素浆包含以总纤维素浆和水 100%重量计低于 20%重量的水份。

18. 权利要求 11 的方法，其中步骤(a)包括：

(i) 将纤维素浆处理成纤维素絮凝物；

(ii) 对纤维素絮凝物进行丝光化处理；和

(iii) 洗涤、中和、或中和并洗涤丝光化的纤维素絮凝物。

19. 权利要求 1 的方法，其中丝光化并回收的纤维素浆不含纤维素 III。

20. 权利要求 1 的方法，其中丝光化并回收的纤维素浆包含以纤维素浆和丝光化剂 100%重量计低于 0.3%重量的丝光化剂。

21. 权利要求 20 的方法，其中丝光化并回收的纤维素浆包含以纤维素浆和丝光化剂 100%重量计低于 0.03%重量的丝光化剂。

22. 权利要求 1 的方法，其中丝光化并回收的纤维素浆的 Rx 值大于 0.57。

23. 权利要求 22 的方法，其中丝光化并回收的纤维素浆的 Rx 值大于 0.60。

24. 权利要求 23 的方法，其中丝光化并回收的纤维素浆的 Rx 值大于 0.64。

25. 权利要求 1 的方法，其中丝光化并回收的纤维素浆以丝光化纤维素浆结晶部分 100%的总重量计包含至少 20%重量的纤维素 II。

26. 权利要求 1 的方法，其中丝光化并回收的纤维素浆以总纤维素浆 100%重量计具有低于 60%重量的结晶度。

27. 权利要求 1 的方法，其中步骤(b)包括通过纤维素絮凝物中间体将丝光化纤维素浆转化成纤维素醚。

28. 权利要求 27 的方法，其中步骤(b)包括：

(i) 将丝光化并回收的纤维素浆处理成纤维素絮凝物；

(ii) 将纤维素絮凝物碱化成碱纤维素；和

(iii) 将碱纤维素醚化成纤维素醚。

29. 权利要求 28 的方法，其中步骤(b) (i) 包括对丝光化纤维素浆进行研磨、切碎、或剪切，以便形成纤维素絮凝物。

30. 权利要求 28 的方法，其中步骤(b) (ii) 包括用碱化剂对纤维素絮凝物进行处理。

31. 权利要求 30 的方法，其中碱化剂是碱金属氢氧化物。

32. 权利要求 28 的方法，其中步骤(b) (iii) 包括用醚化剂对碱纤维素进行处理，以形成纤维素醚。

33. 权利要求 32 的方法，其中醚化剂包括一氯乙酸钠。

34. 权利要求 11 的方法，其中步骤(b)包括：

(i) 将纤维素絮凝物碱化成碱纤维素；和

(ii) 将碱化纤维素醚化成纤维素醚。

35. 权利要求 1 的方法，其中纤维素醚是羧甲基纤维素。

36. 权利要求 1 的方法，其中纤维素醚是甲基纤维素。

37. 权利要求 1 的方法，其中纤维素醚是非离子醚。

38. 权利要求 1 的方法，其中纤维素醚是离子醚。

39. 一种由权利要求 35 的方法制得的羧甲基纤维素醚。

40. 一种由权利要求 36 的方法制得的甲基纤维素醚。

41. 一种由权利要求 37 的方法制得的非离子纤维素醚。

42. 一种由权利要求 38 的方法制得的离子纤维素醚。

43. 一种纤维素絮凝物的制备方法，包括如下步骤：

(a) 获得丝光化并回收的纤维素浆，和

(b) 对丝光化的纤维素浆进行处理以形成纤维素絮凝物，

其中丝光化并回收的纤维素浆不含纤维素 III，并且其中丝光化并回收的纤维素浆包含以纤维素浆和丝光化剂 100%重量计低于 3.5% 重量的丝光化剂，其中所述丝光化剂为纤维素 II 丝光化剂，所述回收包括中和和/或洗涤。

44. 权利要求 43 的方法，其中当纤维素浆为南方针叶木硫酸盐浆时，丝光化并回收的纤维素浆的 TAPPI 230 om-89 粘度值将大于 12cP。

45. 权利要求 43 的方法，其中，纤维素浆选自：棉短绒浆、阔叶木纤维素浆、针叶木纤维素浆、亚硫酸盐纤维素浆、硫酸盐纤维素浆、再水化纤维素浆以及前述的任意组合。

46. 权利要求 43 的方法，其中纤维素浆是亚硫酸盐纤维素浆。

47. 权利要求 43 的方法，其中步骤(a)包括：

(i) 使纤维素浆丝光化；和

(ii) 对丝光化纤维素浆进行洗涤、中和、或中和并洗涤。

48. 权利要求 43 的方法，其中，以纤维素浆和丝光化剂 100%总重量计，所述丝光化并回收的纤维素浆包含低于 0.3%重量的丝光化剂。

49. 一种丝光化纤维素絮凝物的制备方法，包括如下步骤：

(a) 使纤维素絮凝物丝光化；和

(b) 回收丝光化纤维素絮凝物，

其中，丝光化并回收的纤维素絮凝物不含纤维素 III，并且其中丝光化并回收的纤维素絮凝物包含以纤维素絮凝物和丝光化剂 100%重量计低于 3.5%重量的丝光化剂，其中所述丝光化剂为纤维素 II 丝光化剂，所述回收包括中和和/或洗涤。

50. 由丝光化并回收的纤维素浆得到的纤维素醚，其中丝光化并回收的纤维素浆以丝光化纤维素浆结晶部分 100%的总重量计包含至少 20%重量的纤维素 II，并且其中丝光化并回收的纤维素浆包含以纤维素浆和丝光化剂 100%重量计低于 3.5%重量的丝光化剂，其中所述丝光化剂为纤维素 II 丝光化剂，所述回收包括中和和/或洗涤。

51. 权利要求 50 的纤维素醚，其中丝光化并回收的纤维素浆以丝光化纤维素浆结晶部分 100%的总重量计包含至少 35%重量的纤维素 II。

52. 权利要求 51 的纤维素醚，其中丝光化并回收的纤维素浆以丝光化纤维素浆结晶部分 100%的总重量计包含至少 60%重量的纤维素 II。

53. 由丝光化并回收的纤维素浆得到的纤维素醚，其中丝光化并回收的纤维素浆的 Rx 值大于 0.57，并且其中丝光化并回收的纤维素浆包含以纤维素浆和丝光化剂 100%重量计低于 3.5%重量的丝光化剂，其中所述丝光化剂为纤维素 II 丝光化剂，所述回收包括中和和/或洗涤。

54. 权利要求 53 的纤维素醚，其中丝光化并回收的纤维素浆的 Rx 值大于 0.60。

55. 权利要求 54 的纤维素醚，其中丝光化并回收的纤维素浆的 Rx 值大于 0.64。

56. 由丝光化并回收的纤维素浆得到的纤维素醚，其中丝光化并回收的纤维素浆以总纤维素浆 100%重量计具有低于 60%重量的结晶度，并且其中丝光化并回收的纤维素浆包含以纤维素浆和丝光化剂 100%重量计低于 3.5%重量的丝光化剂，其中所述丝光化剂为纤维素 II 丝光化剂，所述回收包括中和和/或洗涤。

57. 权利要求 56 的纤维素醚，其中丝光化并回收的纤维素浆以总纤维素浆 100%重量计具有低于 45%重量的结晶度。

58. 由丝光化并回收的纤维素浆得到的纤维素醚，其中丝光化并回收的纤维素浆包含以丝光化并回收的纤维素浆 100%总重量计低于 20%重量的水份，并且其中丝光化并回收的纤维素浆包含以纤维素浆和丝光化剂 100%重量计低于 3.5%重量的丝光化剂，其中所述丝光化剂为纤维素 II 丝光化剂，所述回收包括中和和/或洗涤。

59. 权利要求 50 或 53 的纤维素醚，其中所述纤维素醚是离子纤维素醚或非离子纤维素醚。

60. 权利要求 59 的纤维素醚，其中所述纤维素醚是羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、甲基羟乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、甲基纤维素或甲基羟丙基纤维素。

61. 权利要求 60 的纤维素醚，其中所述纤维素醚是羧甲基纤维素。

62. 权利要求 60 的纤维素醚，其中所述纤维素醚是羟乙基纤维素。

纤维素醚及其制备方法

发明领域

本发明涉及纤维素醚以及由丝光化并回收的纤维素纸浆制备纤维素醚的方法。本发明还涉及：根据丝光化并回收的纤维素纸浆制备具有增加松密度的纤维素絮凝物的方法。

发明背景

纤维素醚在增稠剂(例如食品添加剂), 粘结剂(例如大漆和其它色漆), 粘合剂, 印刷基墨, 悬浮液稳定剂, 热塑性材料, 保护胶体, 乳液稳定剂, 整理组合物(例如用于纺织物), 涂布组合物(例如用于纸张和纸产品), 塑料片材(例如用于包装或纺织物), 以及成膜剂方面有着广泛的用途。例如, 参见: 聚合物科学和工程百科全书(第2版, 1985年, John Wiley & Sons, New York), 用于复合材料的微孔材料(Cellulr Materials to Composites)(第3卷, “纤维素醚”一章, 第226-269页)。这些应用中的许多得益于纤维素醚(例如采油流体)相对高的粘度。在本发明之前, 纤维素醚的溶液粘度主要通过通过用于制备纤维素醚的纤维素浆的聚合度(DP)或粘度而增加, 或者通过在浆料研磨期间保护 DP 或粘度不降低和在纤维素醚制备期间进行的其它处理办法而增加。

例如, 如果希望纤维素醚具有特定的溶液粘度, 那么首先确定适当的纤维素浆的粘度并选择具有该粘度的纤维素浆。该原料的选择策略也被醚的生产者采用, 从而通过使用更高密度的纤维素絮凝物而增加生产量。

通常, 通过用碱化剂如氢氧化钠使纤维素碱化, 以形成碱纤维素; 然后使碱纤维素醚化而生产出纤维素醚。例如, 参见: US2,067,946; 2,636,879; 4,063,018; 4,250,305; 4,339,573; 和 4,547,570。在碱化之前, 可以将纤维素浆缩短或研磨成纤维素絮凝

物。例如，参见：US2,067,946;2,636,879;和 4,339,573。

Edelman 等人的 US4,941,943 披露了一种用于制备羧甲基纤维素的预处理方法。该预处理方法包括：将纤维素冲浆成约 5-15%的稠度以形成纤维悬浮液，将纤维悬浮液浓缩至约 25-35%的稠度以形成浆料，然后使该浆料均匀化。在纤维悬浮液浓缩之后，使该浆料丝光化以形成活性纤维素(或碱纤维素)。丝光化步骤可以在均匀化步骤之前、之后、或逆流进行。在预处理过程之后，使活性纤维素醚化成羧甲基纤维素钠。

Orii 等人的 US4,292,426 披露了羟丙基纤维素的制备方法。该方法需要使纤维素溶胀，从溶胀的纤维素中排出过量的氢氧化钠溶液，从而形成水合纤维素；并通过用氢氧化钠水溶液对水合纤维素的洗涤和干燥而得到碱纤维素。对碱纤维素进行洗涤以便降低水合纤维素的碱含量。最终的碱纤维素，其氢氧化钠与纤维素的比率从 0.05 至 0.16，水对纤维素的比率从 0.2 至 0.5。该方法另外还包括：使碱纤维素与氧化丙烯反应，直至摩尔取代度在 1 和 2 之间为止；对于原料碱纤维素中每份纤维素，添加 0.2-0.7 份水；并继续进行醚化反应，直至摩尔取代度大于 2.5 为止。

Bredereck 等人的 US4,491,661 披露了一种水溶性纤维素醚的制备方法，包括：利用氨水使纤维素活化，在氨水存在下利用碱化剂使活性纤维素碱化，在碱化剂存在下从碱化纤维素中除去氨水，并在有机溶剂存在下利用醚化剂使碱纤维素醚化。当借助液氨使纤维素活化时，将形成结晶纤维素 III。正如本领域熟知的那样，结晶纤维素 III 与其它结晶纤维素结构，如结晶纤维素 II 相比，具有明显不同的结构和性能。例如，参见：上述 Rydholm;以及上述 Ott, Spurlin 和 Grafflin 所述。

Laskowski 等人的 DDR146,462 披露了一种取代度低于 0.5 的低取代、水溶性羧甲基纤维素的制备方法。该方法包括：利用液氨使纤维素活化，蒸发掉氨，利用氢氧化钠使活性纤维素碱化，并使碱化的纤维素羧甲基化。

Dautzenberg 等人的 DDR148, 342 披露了一种具有增加溶液粘度的羧甲基纤维素的制备方法。该方法包括：利用液氨使纤维素活化，使活性纤维素碱化，并使碱化的纤维素羧甲基化。

目前，需要一种增加生产量的纤维素醚的制备方法，并且其中纤维素醚的溶液粘度可以通过处理条件进行控制，而不只是原料的粘度。另外，还需要一种纤维素絮凝物的制备方法，该方法将增加每数均絮凝物长度的松密度。

发明概要

本发明发现，由纤维素浆制得的纤维素醚的溶液流变性，在该纤维素醚制备之前通过使纤维素浆的丝光化并回收而改变。例如，由丝光化并回收的纤维素浆生产的羧甲基纤维素 (CMC) 的溶液粘度将明显大于由非丝光化纤维素浆生产的羧甲基纤维素 (CMC) 的溶液粘度。

本发明提供一种纤维素醚的制备方法，包括如下步骤：(a) 获得丝光化并回收的纤维素浆，和 (b) 使丝光化并回收的纤维素浆转化成纤维素醚，其中用纤维素 II 丝光化剂对步骤 (a) 中的丝光化的纤维素浆料进行丝光化处理，其中丝光化并回收的纤维素浆包含以纤维素浆和丝光化剂 100% 重量计低于 3.5% 重量的丝光化剂，并且其中所述回收包括中和和/或洗涤。当纤维素浆为南方针叶木硫酸盐浆时，丝光化纤维素浆的 TAPPI 230 om-89 粘度值将大于 12cP。该丝光化纤维素浆通常不含纤维素 III。通过该方法制得的丝光化纤维素浆与非丝光化纤维素浆相比，具有更高百分比的结晶纤维素 II 和更少的结晶区域。

根据优选的实施方案，所述方法包括：(a) 获得丝光化并回收的纤维素浆，(b) 对丝光化并回收的纤维素浆进行处理以形成纤维素絮凝物，(c) 将纤维素絮凝物碱化成碱纤维素，和 (d) 将碱纤维素醚化成纤维素醚。当纤维素浆为南方针叶木硫酸盐浆时，丝光化纤维素浆的 TAPPI 230 om-89 粘度值将大于 12cP。根据另一实施方案，将步骤 (a) 和 (b) 颠倒，即将纤维素浆处理成纤维素絮凝物，然后对纤维素絮凝物进行丝光化并回收。

另外，本发明还提供一种纤维素絮凝物的制备方法，包括如下步骤：(a) 获得丝光化并回收的纤维素浆，并 (b) 对丝光化浆进行处理以形成纤维素絮凝物，其中丝光化并回收的纤维素浆不含纤维素 III，并且其

中丝光化并回收的纤维素浆包含以纤维素浆和丝光化剂 100%重量计低于 3.5%重量的丝光化剂,其中所述丝光化剂为纤维素 II 丝光化剂,所述回收包括中和和/或洗涤。当纤维素浆为南方针叶木硫酸盐浆时,丝光化纤维素浆的 TAPPI 230 om-89 粘度值将大于 12cP。另外,该方法还包括对纤维素絮凝物进行丝光化并回收。通过该方法制得的纤维素絮凝物,其中松密度大于由类似的非丝光化纤维素浆制得的纤维素絮凝物的松密度。此外,松密度增加值大于由纤维素絮凝物制备所造成的粗糙度(每单位纤维长度的重量)增加所期望的松密度增加。

更具体地,本发明提供一种丝光化纤维素絮凝物的制备方法,包括如下步骤:(a)使纤维素絮凝物丝光化;和(b)回收丝光化纤维素絮凝物,其中,丝光化并回收的纤维素絮凝物不含纤维素 III,并且其中丝光化并回收的纤维素絮凝物包含以纤维素絮凝物和丝光化剂 100%重量计低于 3.5%重量的丝光化剂,其中所述丝光化剂为纤维素 II 丝光化剂,所述回收包括中和和/或洗涤。

另一实施方案是纤维素醚的制备方法,包括如下步骤:(a)选择用于纤维素醚的希望的粘度,(b)获得丝光化并回收的纤维素浆,该浆料具有获得所选粘度的纤维素醚的适当的粘度;和(c)将丝光化并回收的纤维素浆转化成纤维素醚,其中,丝光化并回收的纤维素浆不含纤维素 III,并且其中丝光化并回收的纤维素浆包含以纤维素浆和丝光化剂 100%重量计低于 3.5%重量的丝光化剂,其中所述丝光化剂为纤维素 II 丝光化剂,所述回收包括中和和/或洗涤。当纤维素浆为南方针叶木硫酸盐浆时,丝光化纤维素浆的 TAPPI 230 om-89 粘度值将大于 12cP。

附图概述

图 1 是由丝光化和非丝光化南方针叶木硫酸盐浆北方针叶木亚硫酸盐浆和棉短绒浆制得的纤维素絮凝物的干絮凝物密度对絮凝物数均纤维长度的线状图表。

图 2 是丝光化棉短绒浆,南方针叶木硫酸盐浆,北方针叶木亚硫酸盐浆,和南方阔叶木硫酸盐浆的 Rx 值对纸浆处理期间施加的氢氧化钠的百分比的线状图表。

发明详述

令人惊奇地发现,由先前丝光化并回收的纤维素浆制得的纤维素醚,

与由非丝光化纤维素浆制得的类似的纤维素醚相比，具有明显不同的溶液流变性。例如，所制得的纤维素醚的粘度可以通过改变工艺参数如通过改变丝光化程度而得以控制。因此，制造者能够利用相同种类的纤维素浆，例如南方针叶木硫酸盐浆(SSK)，和处理设备，得到宽范围溶液流变性的纤维素醚，而无需改变纤维素浆或处理设备的种类。对于某些纤维素醚，如羧甲基纤维素，将丝光化并回收的纤维素浆用作原料，将明显增加纤维素醚的溶液粘度。溶液粘度的增加给纤维素醚制造者提供了这样的机会，即能够与宽范围的合成和其它天然水溶性聚合物竞争，能够开发出纤维素醚的新用途，并改善目前产品的性能。

本发明人还发现，由丝光化并回收的纤维素浆制得的纤维素絮凝物比由非丝光化纤维素浆制得的纤维素絮凝物更为紧密。在此使用的术语“纤维素絮凝物”定义为：由纤维素浆的纤维长度缩短所得到的材料，与片材或松厚材料切碎、剪切或研磨成更短的长度无关。絮凝物密度的增加使得纤维素醚生产者能够增加纸浆厂的生产量。如图1所示，棉短绒浆(CLP)，南方针叶木硫酸盐浆(SSK)，和北方针叶木亚硫酸盐浆(NSS)的丝光化纤维，与其非丝光化纤维素浆相比，均具有更高的絮凝物密度，这与絮凝物(纤维)长度无关。例如，研磨的纤维素絮凝物，其絮凝物的堆积密度通常比由非丝光化纤维素浆得到的类似的絮凝物大约20-60%。该密度差在反应器装载量和醚产品生产量方面均将提供明显的优点。

丝光化并回收的纤维素浆的制备

丝光化并回收的纤维素浆可以通过(i)使纤维素浆丝光化，(ii)洗涤，中和，或洗涤并中和丝光化纤维素浆，以及(iii)非强制性地对丝光化纤维素浆进行干燥而制备。

本领域已知的任何纤维素浆均可以用作原料。合适的纤维素浆源包括但不限于：棉短绒浆，阔叶木纤维素浆(例如阔叶木硫酸盐浆)，针叶木纤维素浆(例如针叶木硫酸盐浆)，亚硫酸盐纤维素浆(例如针叶木和阔叶木亚硫酸盐浆)硫酸盐纤维素浆，再水化纤维素浆，以及前述纤维素浆的任意组合。合适的阔叶木纤维素浆包括但不限于南方半球阔叶木硫酸盐纤维素浆，南方半球阔叶木亚硫酸盐纤维素浆，斯堪地纳维亚(Scandavian)阔叶木硫酸盐纤维素浆，斯堪地纳维亚阔叶木亚硫酸盐纤维素浆，北方阔叶木硫酸盐纤维素浆(NHK)，北方阔叶木亚硫酸盐纤维素

浆, 南方阔叶木硫酸盐纤维素浆(SHK), 南方阔叶木亚硫酸盐纤维素浆, 热带阔叶木硫酸盐纤维素浆, 热带阔叶木亚硫酸盐纤维素浆, 和前述浆料的任意组合。合适的针叶木纤维素浆包括但不限于: 南方半球针叶木硫酸盐纤维素浆, 南方半球针叶木亚硫酸盐纤维素浆, 斯堪地纳维亚针叶木硫酸盐纤维素浆, 斯堪地纳维亚针叶木亚硫酸盐纤维素浆, 南方针叶木硫酸盐纤维素浆(SSK), 北方针叶木硫酸盐纤维素浆(NSK), 南方针叶木亚硫酸盐纤维素浆(SSK), 北方针叶木亚硫酸盐纤维素浆(NSS), 和前述浆的任意组合。合适的亚硫酸盐纤维素浆包括但不限于: 南方针叶木亚硫酸盐纤维素浆, 北方针叶木亚硫酸盐纤维素浆, 热带阔叶木亚硫酸盐纤维素浆, 和前述浆的任意组合。特别可以提及的浆是棉短绒浆, 针叶木亚硫酸盐纤维素浆, 以及没有干燥过的纤维素浆。

纤维素浆可以是两种或多种不同纤维素浆的混合物。优选的是, 所述纤维素浆不是再生纤维素浆。适用于本发明的硫酸盐纤维素浆可以进行或不进行预水解。另外, 所述纤维素浆可以是前述材料任一种的纤维素絮凝物。

纤维素浆可以通过本领域已知的任何方法进行丝光化, 例如在 Rydholm 编辑的制浆方法(Interscience Publishers, 1965) 和 Ott, Spurlin 和 Grafflin 编辑的纤维素和纤维素衍生物(第 V 卷, 第 1 部分, Interscience Publishers, 1954) 中描述的方法, 在此将其引入作为参考。丝光化作用将纤维素从其天然形式即纤维素 I 转化成热力学上更为稳定的形式, 即纤维素 II。纤维素浆可以通过使浆料与丝光化剂进行反应而丝光化, 所述丝光化剂如将纤维素从纤维素 I 转化成纤维素 II 的丝光化剂(即纤维素 II 的丝光化剂)。根据一个优选的实施方案, 丝光化剂不是氨或胺。

合适的丝光化剂包括但不限于: 碱金属氢氧化物, 如氢氧化钠(NaOH), 氢氧化锂(LiOH), 氢氧化钾(KOH), 和氢氧化铷(RbOH); 苄基三甲基氢氧化铵(BTMOH); 以及前述任意的组合。

根据优选的实施方案, 丝光化剂是氢氧化钠。通常, 纤维素浆用基于 100%重量的总水溶液计从约 6.5-50%优选从约 7-24%重量的氢氧化钠水溶液进行处理。这分别相当于从约 70 克至约 764 克每升(g/l)的氢氧化钠的浓度和从约 75 克至约 300 克每升(g/l)的氢氧化钠的浓度。通常,

利用丝光化剂，在约 20℃或更高的温度，在搅拌下对纤维素浆进行处理。

丝光化作用可以在浆料生产过程期间或之后进行，包括在蒸煮、漂白、提纯、和干燥期间和之后。另外，丝光化步骤也可以再水化纤维素浆时进行。根据优选的实施方案，丝光化作用在浆料生产期间的漂白和/或提纯处理期间进行。

根据优选的实施方案，丝光化作用在基本不含氧的环境下，如在氮气气氛下进行。氧将破坏聚合物链，并导致更低粘度的最终产物。

丝光化作用通常在基本不含醚化剂的环境品进行，更优选的是，以纤维素浆和醚化剂 100%的总重量为基础，在包含低于约 0.1%重量醚化剂的环境中进行。最优选的是，在没有任何醚化剂存在下进行丝光化作用。

在丝光化作用之后，以纤维素浆结晶部分 100%总重量计，纤维素浆优选包含至少约 20%，更优选至少约 35%，最优选约 60%重量的纤维素 II。通常，结晶部分仅由纤维素 I 和纤维素 II 组成。

然后，从纤维素浆和丝光化剂中回收纤维素浆，即回收或中和混合物中的绝大多数或全部丝光化剂。通常，对丝光化纤维素浆进行洗涤和/或中和。例如，可以用水，弱酸（例如 pH 从约 4.0 至约 6.9 的酸），弱丝光化剂的溶液（例如，pH 从约 7.1 至约 10.0 的溶液），或前述任意的组合，对丝光化浆进行洗涤。

另外，也可以通过将中和剂添加至纤维素浆中而中和丝光化剂。合适的中和剂包括但不限于：硫酸，盐酸，草酸，二氧化硫，磷酸，和前述任意的组合。纤维素浆可以以任何顺序进行洗涤和中和。通常，将浆料中和至约 6.0 至约 8.0 的 pH 值。在纤维素浆中和之后，优选进行洗涤，以除去过量的盐，如氯化钠 (NaCl)。丝光化剂可以在洗涤和/或中和步骤期间回收，并随后循环使用。

根据优选的实施方案，丝光化纤维素浆用水进行洗涤。通常，丝光化纤维素浆用水进行洗涤，直至浆料的残留水的 pH 值低于约 10.0，优选从约 5.0 至约 8.0。

以纤维素浆和丝光化剂 100%重量计，洗涤和/或中和的纤维素浆通常包含低于约 3.5%重量的丝光化剂。以纤维素浆和丝光化剂 100%重量计，洗涤和/或中和的纤维素浆通常包含低于约 0.3%，更优选低于约 0.03%，最优选低于约 0.02%重量的丝光化剂。

纤维素浆可以在丝光化和洗涤和/或中和步骤之后进行干燥,以便生产片材,捆包,或松散的纤维素浆。干燥可以用本领域已知的任何方法进行。优选的是,以总纤维素浆和水 100%重量计,将纤维素浆干燥至:纤维素浆包含低于约 20%,更优选低于约 15%,最优选低于约 10%重量的水份。干燥通常在约 100 至约 185℃,优选在约 120 至约 170℃ 的温度下进行。

优选的是,用碱金属氢氧化物丝光化并回收的纤维素浆如 CLP, NSS, SSK 和 SHK,其 Rx 值大于约 0.57,更优选大于约 0.60,最优选大于约 0.64。优选的是,丝光化并回收的纤维素浆,以总纤维素 100%重量计,其总结晶度低于约 60%,更优选低于约 50%重量的结晶部分。丝光化并回收的木质纤维素浆,以总纤维素 100%重量计,其总结晶度低于约 45%重量的结晶部分。

根据优选的实施方案,以总纤维素浆 100%重量计,丝光化并回收的 CLP,其 Rx 值大于约 0.57 并且其总结晶度低于约 60%重量。根据另一优选的实施方案,以总纤维素浆 100%重量计,丝光化并回收的 SHK,其 Rx 值大于约 0.57 并且其总结晶度低于约 50%重量。根据另一优选的实施方案,以总纤维素浆 100%重量计,丝光化并回收的 SSK,其 Rx 值大于约 0.57 并且其总结晶度低于约 50%重量。根据另一优选的实施方案,以总纤维素浆 100%重量计,丝光化并回收的 NSS,其 Rx 值大于约 0.57 并且其总结晶度低于约 50%重量。

当纤维素浆为南方针叶木硫酸盐浆时,丝光化并回收的纤维素浆,当通过 TAPPI T230 om-89 进行测量时,其粘度值通常至少为 12cP。优选的是,当通过 TAPPI T230 om-89 进行测量时,丝光化的南方针叶木硫酸盐纤维素浆的粘度值通常至少为 20cP,更优选至少为 26cP。

优选的是,丝光化并回收的纤维素浆基本不含纤维素 III。以纤维素浆结晶部分 100%总重量计,丝光化的纤维素浆优选包含低于约 20%,更优选低于约 5%重量的纤维素 III。

通常,丝光化并回收的纤维素浆基本不含醚化剂,并且以纤维素浆和醚化剂 100%的总重量计,优选包含低于约 0.1%重量的醚化剂。更优选的

是，丝光化并回收的纤维素浆不含醚化剂。

优选的是，丝光化并回收的纤维素浆是预先制备的，即在远离大量制备纤维素醚的地方制备的。在此使用的术语“大量”定义为大于约 200kg 的量。

纤维素絮凝物的制备

在丝光化并回收浆料之前或之后，可以将纤维素浆转化成纤维素絮凝物。优选的是，在转化成纤维素絮凝物之前，使纤维素浆进行丝光化并回收。

纤维素絮凝物可以通过本领域已知的任何方法来生产，如通过机械处理法。纤维素浆可以进行研磨，如利用旋转的切割叶片研磨至希望的絮凝物大小。另外，也可以利用一级和/或二级旋转刀对纤维素浆进行研磨。另外，浆料可以通过本领域已知的方法切碎或剪切成纤维素絮凝物。

研磨纤维素絮凝物的纤维长度可以根据生产的醚而改变。数均絮凝物长度，即絮凝物中纤维的长度在约 0.1 至约 2.0 毫米范围内变化。用于研磨纤维素絮凝物的优选的纤维长度从约 0.2 至约 0.5 毫米。切碎的絮凝物长度通常从约 0.5 至约 5.0 毫米，优选从约 1 至约 3 毫米。絮凝物的干燥密度主要根据絮凝物的长度和丝光化纤维素浆的密度而改变。

例如，数均絮凝物长度为 0.25 至 0.50 毫米的本发明的 CLP 衍生得到的纤维素絮凝物，其絮凝物堆积密度如下所述：

$$\text{絮凝物堆积密度}_{\text{CLP 絮凝物}} = m * (\text{AFL})^{-0.8043}$$

式中 m 从 0.0755-0.0835，AFL 表示数均絮凝物长度。数均絮凝物长度为 0.25 至 0.50 毫米的本发明的 SSK 衍生得到的纤维素絮凝物，其絮凝物堆积密度如下所述：

$$\text{絮凝物堆积密度}_{\text{SSK 絮凝物}} = m * (\text{AFL})^{-0.9676}$$

式中 m 从 0.0841-0.0925，AFL 表示数均絮凝物长度。数均絮凝物长度为 0.25 至 0.50 毫米的本发明的 NSS 衍生得到的纤维素絮凝物，其絮凝物堆积密度如下所述：

$$\text{絮凝物堆积密度}_{\text{NSS 絮凝物}} = m * (\text{AFL})^{-0.7336}$$

式中 m 从 0.0689–0.0758, AFL 如上所述。

纤维素醚的制备

丝光化纤维素浆可以通过本领域任何已知的方法转化成纤维素醚。转化丝光化纤维素浆的优选方法包括：对丝光纤维素浆进行处理以形成纤维素絮凝物，并将纤维素絮凝物转化成纤维素醚。例如，可以通过对纤维素絮凝物进行碱化以形成碱纤维素，并将碱纤维素醚化成纤维素醚，而制备纤维素醚。可以如上所述或通过本领域已知的任何方法制备纤维素絮凝物。另外，也可以在不形成纤维素絮凝物的情况下，通过对纤维素浆的碱化和醚而制备纤维素醚。

另外，可以如上所述对纤维素絮凝物进行丝光化并回收，然后转化成纤维素醚。例如，通过对丝光化并回收的纤维素絮凝物进行碱化以形成碱纤维素，并对碱纤维素进行醚化，而制备纤维素醚。

丝光化纤维素浆/絮凝物的碱化

纤维素浆或絮凝物可以通过本领域已知的任何方法进行碱化。例如，纤维素浆或絮凝物可以用碱金属氢氧化物，如氢氧化钠进行处理，以便形成碱纤维素。合适的碱金属氢氧化物包括但不限于上面所述的那些。碱金属氢氧化物与纤维素反应，将破坏纤维素链中分子间氢键并破坏纤维素的欠活性结晶区。

通常，丝光化纤维素用水溶液来处理，以水溶液 100%总重量计，所述水溶液包含约 15 至约 80%，优选从约 25 至约 65%，更优选从约 30 至约 50%重量的碱金属氢氧化物。碱化作用通常在约 20 至约 40℃，优选在约 24 至约 34℃ 的温度下进行。

根据优选的实施方案，碱化作用在基本不含氧的环境下进行，如在氮气氛下进行。氧将破坏聚合物链，导致更低粘度的最终产物。

碱纤维素的醚化

最终步骤是碱纤维素的醚化。通常，通过使碱纤维素与醚化剂的反应而使碱纤维素醚化。合适的醚化剂包括但不限于：卤代乙酸及其盐，如一氯乙酸钠。由碱纤维素制备纤维素醚的各种方法描述于

US4, 063, 018; 4, 250, 305; 和 4, 547, 570 中, 在此将其引入作为参考。

将纤维素絮凝物转化成碱纤维素和醚化步骤可以同时或顺序进行。

可以通过本发明的方法制备的纤维素醚包括但不限于: 离子型和非离子型纤维素醚。所述纤维素醚的例子包括但不限于: 羧甲基纤维素(CMC), 羟乙基纤维素(HEC), 羟丙基纤维素(HPC), 甲基羟乙基纤维素(MHEC), 乙基羟乙基纤维素(EHEC), 甲基纤维素(MC), 和甲基羟丙基纤维素(MHPC)。由本发明的方法制得的纤维素醚特别适于用作制备水溶性聚合物的原料。

例如, 该方法能够制备: 棉短绒浆衍生得到的羧甲基纤维素(CMC), 在 1%重量 CMC 组成的水溶液中, 根据 ASTM D 2196, 其溶液粘度从约 60,000 至约 100,000cP; 针叶木硫酸盐浆衍生得到的 CMC, 在 1%重量 CMC 组成的水溶液中, 其溶液粘度从约 1,000 至约 1,600cP; 阔叶木硫酸盐浆衍生得到的 CMC, 在 1%重量 CMC 组成的水溶液中, 其溶液粘度从约 1,000 至约 1,600cP; 木浆衍生得到的 CMC, 在 1%重量 CMC 组成的水溶液中, 其溶液粘度从约 1,800 至约 3000cP; 优选的棉短绒浆衍生得到的 CMC 包括但不限于: 在 1%重量 CMC 组成的水溶液中, 根据 ASTM D 2196, 其溶液粘度从约 70,000 至约 85,000cP 的那些 CMC。优选的针叶木硫酸盐浆衍生得到的 CMC 包括但不限于: 在 1%重量 CMC 组成的水溶液中, 其溶液粘度从约 1,100 至约 1,400cP 的那些 CMC。优选的阔叶木硫酸盐浆衍生得到的 CMC 包括但不限于: 在 1%重量 CMC 组成的水溶液中, 其溶液粘度从约 1,200 至约 1,400cP 的那些 CMC。优选的木浆衍生得到的 CMC 包括但不限于: 在 1%重量 CMC 组成的水溶液中, 其溶液粘度从约 2,000 至约 2,600cP 的那些 CMC。这些粘度值是根据 ASTM D 2196, 由标准 Brookfield 粘度计(LVDV2+型)测量的。适当选择转子大小(2-4), 以保证转矩大于 10 并小于 90。转子速度设置在 60rpm。对于高粘度 CMC, 如由丝光化 CLP 制得的 CMC, 可能需要 4 的转子大小并将转速设置在 6rpm, 以便测量 1%水溶液的粘度。

由本发明的方法制得的纤维素醚可以用来制备, 例如水溶性聚合

物,合成增稠剂,采油流体,保湿助剂,粘结剂(例如大漆和其它色漆),粘合剂,印刷基墨,悬浮液稳定剂,热塑性材料,保护胶体,乳液稳定剂,成膜剂,整理组合物(例如用于纺织物),涂布组合物(例如用于纸张和纸产品),以及塑料片材(例如用于包装或纺织物)。

下面的实施例将阐明本发明而不对本发明进行限定。除非另有说明,所有百分数均以重量计。术语“(w/w)”定义为:以混合物 100% 的总重量计,混合物中一种或多种具体成份的重量。

实施例 1

棉短绒浆衍生得到的纤维素絮凝物的制备

利用 75g/L 的 7%(w/w)的氢氧化钠(NaOH), 111g/L 的 10%(w/w)的氢氧化钠,162g/L 的 14%(w/w)的氢氧化钠, 216g/L 的 18%(w/w)的氢氧化钠,于 25℃,对未干燥的棉短绒浆试样进行处理(3%稠度,15 分钟)。每个浆料试样均用次氯酸盐在 50℃漂白 50 分钟。然后,对浆料进行洗涤并在 3.5%稠度下用硫酸和草酸对浆料进行处理,并借助得自 Cybermetrics(Alpharetta, GA)的 Dynamique 抄片机形成片材。对片材进行干燥并利用 Wiley Mill 研磨机(得自 Arthur H. Thomas Co., Philadelphia, PA)进行研磨,从而形成数均絮凝物长度(AFL)为 0.45 毫米的纤维素絮凝物。絮凝物的数均纤维长度是利用 Kajaani FS-200 纤维分析仪(得自 Neles/Valmet, Kajaani, Finland)测量的。

浆料和絮凝物的粘度是根据 TAPPI T230 om-89 测量的。

干絮凝物的堆积密度是利用 250 毫米刻度的量筒,根据 ASTM D 1439 测量的;所述量筒装有絮凝物并轻敲 1000 次以便模拟向反应器内的装填。

根据“浆料保水容量(溶胀值)测量”(Theodor Hopner, Grogg Jayme and Johannes C. Ulrich, Das Papier, Vol9, No.19/20, pp.476-482(1955))中描述的方法,测量研磨絮凝物的保水值(WRV)。通常,使再分的浆料试样在水中溶胀 16-24 小时,然后以 1500g 进行离心处理。然后对湿的离心过的试样进行稳重,在 105±2℃进行干燥,并再次稳重。在离心处理后留在试样中的水份主要是由于常用所保留的。WRV

根据下式确定:

$$WRV = (\text{湿离心试样的重量} - \text{干试样的重量}) \times 100\% / \text{干试样的重量}$$

纤维素浆片材的纤维素 II 的百分数(以总结晶部分 100%重量计的重量)和结晶度(结晶度 X_c) (以总纤维素 100%重量计的重量)通过以 Fraunhofer-Institute of Applied Polymer Research 的广角 X-射线散射 (WAXS) 进行测量 (Teltow-Seehof, Germany, Fink, H. -P., Walenta, E. (1994), Röntgenbeugungsuntersuchungen zur übermolekulararen Struktur von Cellulose im Verarbeitungsprozeß. Das Papier 12, 739-748; H. -P, Fink, D. Hofmann, and B. Philipp, Cellulose 2 (1995), 51-70)。利用与 Ge 主光束单色仪成对称透射构形的 Siemens D-500 衍射仪(各向同性试样, $4^\circ \leq 2\theta \leq 104^\circ$)。

用于片材浆料的 R_x 值如下进行测量。对片材浆料进行 X-射线衍射(带有 PW1840 衍射仪的 Philips PW 1729 X-射线发生器), 以便确定天然纤维素 I 纤维和丝光化纤维素 II 纤维的峰强度。 R_x 值是纤维素 II 的峰衍射对纤维素 II 和纤维素 I 的峰衍射总和的比值。参见 Rasch and McCarthy, Norsk Skogindustri, 8:329, 1954。纤维素 II 的百分比随着 R_x 值的增加而增加。 R_x 值由在约 12.6 和 15.6 度的衍射照射的强度衍生得到, 并且根据式 $R_x = 2I_{12.6} / (2I_{12.6} + I_{15.6})$ 计算。

结果示于下表 1A 中。

表 1A

丝光化对 CLP 衍生的片材和絮凝物的性能的作用

丝光化剂处理量 (NaOH(w/w))	对比例(0%)	7%	10%	14%	18%
片材粘度(cP)	277	267	262	218	224
絮凝物粘度(cP)	202	206	198	172	166
平均絮凝物长度(mm)	0.45	0.45	0.44	0.45	0.45
絮凝物密度(g/mL)	0.108	0.112	0.116	0.147	0.152
絮凝物 WRVs (%)	56.5	54.5	55.2	65.6	65.9
片材 Rx 值	0.5406	0.5370	0.5408	0.6341	0.6540
片材纤维素 II (%)	0	0	0	38	62
片材结晶度 Xc (%)	61	60	61	52	46

在丝光化剂处理中使用的氢氧化钠浓度的增加将使棉短绒浆 (CLP) 的粘度降低。然而, 絮凝物密度将随着丝光化剂处理量的增加而增加。18%氢氧化钠处理将造成 CLP 絮凝物密度比对比例增加 41%。

棉短绒浆衍生得到的 CMC 的制备

利用得自 Janke and Kunkel (Staufen, Germany) 的 IKA 反应器, 如下所述, 将絮凝物转化成羧甲基纤维素 (CMC)。将 40-50 克 (绝干) 纤维素絮凝物浸泡于水中过夜。然后将浸泡过的纤维素添加至 776-870 克含水异丙醇 (99.0%) 中。对得到的浆液在约 25℃ 搅拌 30 分钟。将 46-58 克 50% (w/w) 的氢氧化钠水溶液添加至该浆液中, 以便使纤维素絮凝物碱化。碱化在约 25℃ 进行 30 分钟。将 26-35 克 99.6% 的一氯乙酸溶解于 100 克异丙醇中并添加至所述浆液中。然后, 将浆液加热至 75℃ 进行为时 1.5 小时的加热, 然后, 停止反应, 并利用带 #4 滤纸的 15cm 的 Büchner 漏斗使浆液滤水。滤出液用甲醇洗涤四次, 以除去氯化钠和其它副产物。然后对余下的 CMC 在约 55℃ 用压缩空气进行干燥, 并利用如下所述的标准步骤和方法 (即 ASTM 方法) 进行评估。制备两个独立的 CMC 批料并在除 7% 和 10% 以外的每个丝光化剂剂浓度下进行试

验。只制备一个 CMC 批料并分别在 7%和 10%丝光化剂浓度下进行试验。

根据 ASTM D 2196, 利用标准 Brookfield 粘度计 (LV2+型), 测量 0.5%至 1%范围内的水溶液的醚旋转粘度。适当选择转子大小 (2-4), 以保证转矩大于 10 并小于 90。除表 1B 中另外指出的以外, 将转子速度设置在 60rpm。对于由丝光化 CLP 制得的高粘度 CMC, 可能需要 4 的转子大小并将转速设置在 6rpm, 以便测量 1%水溶液的粘度。

通过用 0.1N 盐酸对灰化 CMC 试样 (0.2-1.0) 进行滴定, 而测量 CMC 的取代度 (DS)。通过在约 600℃对 CMC 加热约 20 分钟而制备灰化 CMC 试样。CMC 的 DS 值在约 0.7 至约 0.85 的范围内。

结果列于下表 1B 中。

表 1B

丝光化对 CLP-衍生得到的 CMC 性能的作用

丝光化剂处理量 (NaOH(w/w))	CMC 0.50% 粘度 (cP)	CMC 0.75% 粘 度 (cP)	CMC 1% 粘度 (cP)**	CMC 取代度 (DS)
对比例 (0%)	754	2751	34690	0.825
7%	825	2538	40600	0.765
10%	742	2373	35450	0.846
14%	1678	4889	80095	0.729
18%	1713	6387	83745	0.794

**利用#4 转子以 6rpm 的转子速度测量 1%溶液的粘度。

外加丝光化剂处理段不会改善 CMC 溶液的取代度 (DS)。然而, 由氢氧化钠处理所造成的 CMC 溶液粘度将大大改善 (对于 0.75%的 CMC 溶液, 14%(w/w)氢氧化钠时为 78%, 而 18%(w/w)氢氧化钠时为 132%)。

实施例 2

南方针叶木硫酸盐浆 (SSK) 衍生的纤维素絮凝物和 CMC 的制备

利用设置为 600 的计数器, 根据 TAPPI TMI 73-06-00 中描述的方法, 使得自 Buckeye Technologies (Foley, FL) 的非丝光化 SSK 浆板 (E30 级) 分解, 从而形成浆液。然后, 利用 75g/L 的 7%(w/w) 的氢氧化

钠(NaOH), 111g/L 的 10%(w/w)的氢氧化钠, 162g/L 的 14%(w/w)的氢氧化钠, 216g/L 的 18%(w/w)的氢氧化钠, 于 25℃, 对浆液进行处理(3%稠度, 15 分钟)。然后对浆料进行洗涤以除去氢氧化钠, 并借助 Formette Dynamique 抄片机形成片材。对片材进行干燥并利用 Wiley Mill 研磨机进行研磨, 从而形成数均絮凝物长度为 0.39-0.49 毫米的絮凝物。

根据实施例 1 的方法将纤维素絮凝物转化成 CMC。根据纤维素絮凝物制备两个 CMC 试样, 并进行试验。

根据相同的纤维素浆但没有用氢氧化钠对其进行丝光化处理, 制备对比纤维素絮凝物。也根据对比纤维素絮凝物, 根据实施例 1 中所述的方法, 制备 CMC。

结果列于表 2 中。

表 2

丝光化对 SSK-衍生得到的片材、絮凝物和 CMC 性能的作用

丝光化剂处理量(NaOH(w/w))	对比例 (0%)	7%	10%	14%	18%
片材粘度(cP)	28.8	31.9	30.7	27.8	27.4
絮凝物粘度(cP)	23.8	27.8	26.7	23.7	23.7
平均絮凝物长度(mm)	0.45	0.39	0.41	0.46	0.47
絮凝物密度(g/mL)	0.149	0.166	0.187	0.180	0.194
絮凝物 WRVs (%)	71.4	70.4	73.9	74.0	78.9
片材 Rx 值	0.5505	0.5557	0.5925	0.6422	0.6516
片材纤维素 II (%)	0	0	24	61	72
片材结晶度 Xc (%)	52	54	44	40	39
CMC0.50%粘度(cP)	73	70	87	125	121
CMC1%粘度(cP)	586	483	607	1268	1147
CMC DS	0.820	0.766	0.793	0.826	0.781

与对比例相比, 用 18%(w/w)氢氧化钠进行丝光化处理的絮凝物,

其干堆积密度将增加 30%，WRV 将增加 11%。对于 14%和 18%的丝光化处理，粘度(1.0%CMC 溶液)的增加值在 96%至 128%的范围内改变。对于丝光化 SSK 浆而言，这种溶液粘度的增加将大大扩大由 SSK 制得的醚的溶液粘度范围。

对于对比例和 18%(w/w)的丝光化处理，按照如下确定纤维素絮凝物和 CMC 的聚合度(重均，DP_w)。根据 Morton, J. H. 在木材和植物纤维材料化学和处理(Kennedy, J. F., Phillips, G. O., Williams, P. A. 编辑, 第 15 章, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, Eng. 1996)中描述的方法，由 0.5%的 CED 粘度预测纤维素絮凝物的 DP_w。

根据描述于 W. Brown, D. Henley 和 J. Oehman 的高分子化学(62:164(1963))中的方法，将氢氧化镉乙二胺溶液用作溶剂，由特性粘度值来确定 CMC 的 DP_w。

结果列于下表 3。

表 3

SSK 氢氧化钠处理后 CMC 的 DP_w 改变

处理 (w/wNaOH)	纤维素絮凝物 粘度(cP)	纤维素絮凝物 DP _w	CMC DP _w	醚化作用随 DP _w 的改变(%)
对比例 (0%NaOH)	23.8	2633	2270	-14
18%NaOH	23.7	2628	2605	-1

在醚化期间，对比浆料显示出了 DP_w14%的降低，而丝光化絮凝物仅显示出 1%的 DP_w 降低。

实施例 3

南方针叶木硫酸盐浆(SSK)衍生得到的纤维素絮凝物和 CMC 的制备

在二氧化氯、碱处理、二氧化氯漂白段(DED)之后，收集由 Buckeye Technologies(Foley, FL)生产的在生产中没干燥的 SSK 浆，进行另外的实验室规模的漂白。然后，利用 75g/L 的 7%(w/w)的氢氧化钠，111g/L 的 10%(w/w)的氢氧化钠，162g/L 的 14%(w/w)的氢氧化钠，216g/L 的

18%(w/w)的氢氧化钠,于 25℃,对浆液进行处理(3%稠度,15 分钟)。然后对浆料进行洗涤以除去氢氧化钠,用二氧化氯进行处理,然后用硫酸进行处理。然后用软化水对得到的浆料进行洗涤,直至残余水的 pH 低于 9 为止,并借助 Formette Dynamique 抄片机形成片材。利用 Wiley Mill 研磨机对干燥的片材进行研磨,从而形成数均絮凝物长度(AFL)为 0.36-0.37 毫米的絮凝物。

根据实施例 1 的方法,将纤维素絮凝物转化成 CMC。单独制备 CMC 的两个批料,并根据处理过的纤维素浆的每个批料进行试验。

根据相同的纤维素浆但没有用氢氧化钠对其进行丝光化处理,制备对比物。

结果列于表 4 中。

表 4

丝光化对没干燥的(ND)SSK-衍生得到的片材、絮凝物和 CMC 性能的作用

丝光化剂处理量(NaOH(w/w))	对比例 (0%)	7%	10%	14%	18%
片材粘度(cP)	28.7	32.4	26.0	24.3	24.8
絮凝物粘度(cP)	25.1	27.9	22.7	22.0	21.4
平均絮凝物长度(mm)	0.37	0.37	0.37	0.37	0.36
絮凝物密度(g/mL)	0.205	0.179	0.224	0.242	0.233
絮凝物 WRVs (%)	70.8	65.6	69.6	71.7	71.0
片材 Rx 值	0.5439	0.5529	0.6085	0.6534	0.6659
片材纤维素 II (%)	0	0	39	69	74
片材结晶度 Xc (%)	52	52	41	39	37
CMC0.50%粘度(cP)	78	106	156	166	131
CMC1%粘度(cP)	550	679	1108	1365	1472
CMC DS	0.869	0.831	0.806	0.802	0.820

与对比例相比,对于 14%和 18%的丝光化处理,1.0%CMC 水溶液的

粘度增加值在 148%至 168%的范围内改变。利用 18%(w/w)氢氧化钠进行丝光化处理的絮凝物，其干堆积密度将比对比絮凝物的干堆积密度大 14%。

实施例 4

NSS 衍生得到的纤维素絮凝物和 CMC 的制备

利用设置为 600 的计数器，根据 TAPPI TMI 73-06-00 中描述的方法，使非丝光化北方针叶木亚硫酸盐(NSS)浆板分解，从而形成浆液。然后，利用 75g/L 的 7%(w/w)的氢氧化钠(NaOH)，111g/L 的 10%(w/w)的氢氧化钠，162g/L 的 14%(w/w)的氢氧化钠，和 216g/L 的 18%(w/w)的氢氧化钠，于 25℃，对浆液进行处理(3%稠度，15 分钟)。然后用水对浆料进行洗涤并在 3.5%稠度下用硫酸和草酸对浆料进行处理。借助 Formette Dynamique 抄片机使浆料形成片材，对片材进行干燥并利用 Wiley Mill 研磨机进行研磨，从而形成数均絮凝物长度为 0.28-0.29 毫米的纤维素絮凝物。根据实施例 1 的方法将絮凝物转化成 CMC。根据处理过的纤维素浆料的每一个批料制备两个单独的 CMC 批料，并进行试验。

通过将非丝光化 NSS 片材直接研磨成絮凝物并将该絮凝物转化成如实施例 1 中所述的 CMC，而制备第一对比例(对比例 1)。

利用设置为 600 的计数器，根据 TAPPI TMI 73-06-00 中描述的方法，使非丝光化 NSS 浆板分解形成浆液，而制备第二对比例(对比例 2)。借助 Formette Dynamique 抄片机使分解的浆料形成片材，对片材进行干燥并利用 Wiley Mill 研磨机进行研磨，从而形成纤维素絮凝物。如实施例 1 中所述，将该絮凝物转化成 CMC。

结果列于表 5 中。

表 5

丝光化对 NSS-衍生得到的片材、絮凝物和 CMC 性能的作用

丝光化剂处理量 (NaOH(w/w))	对比例 11	对比例 12	7%	10%	14%	18%
片材粘度(cP)	67.2	60.0	64.8	63.6	65.4	61.9
絮凝物粘度(cP)	47.4	56.1	51.0	53.7	52.5	49.8
平均絮凝物长度(mm)	0.29	0.27	0.28	0.28	0.27	0.29
絮凝物密度(g/mL)	0.135	0.144	0.143	0.177	0.176	0.173
絮凝物 WRVs (%)	74.7	70.2	68.1	73.0	75.8	73.1
片材 Rx 值	0.5615	0.5365	0.5553	0.6129	0.6443	0.6438
片材纤维素 II (%)	-	0	0	40	61	65
片材结晶度 Xc (%)	-	50	54	44	42	41
CMC0.50%粘度(cP)	114	111	118	265	233	304
CMC1%粘度(cP)	898	1087	853	2037	1835	2608
CMC DS	0.793	0.828	0.822	0.791	0.779	0.759

与对比例相比, 用 10, 14 和 18%(w/w)氢氧化钠进行丝光化处理的絮凝物, 其干堆积密度均将有可比较的增加(31-28%)。利用 10, 14 和 18%(w/w)处理制得的 CMC 的粘度(1.0%CMC 溶液)将比对比例大 104-190%。在该范围 CMC 溶液的粘度将大于由木浆制得的 CMC 的市售产品的粘度。对于丝光化 NSS 浆而言, 这种溶液粘度的增加将大大扩大由 NSS 制得的醚溶液的粘度范围。

实施例 5

SHK 衍生得到的纤维素絮凝物和 CMC 的制备

利用设置为 600 的计数器, 根据 TAPPI TMI 73-06-00 中描述的方法, 使非丝光化南方阔叶木硫酸盐(SHK)浆板分解, 从而形成浆液。然后, 利用 75g/L 的 7%(w/w)的氢氧化钠(NaOH), 111g/L 的 10%(w/w)的氢氧化钠, 162g/L 的 14%(w/w)的氢氧化钠, 和 216g/L 的 18%(w/w)的氢氧化钠, 于 25℃, 对浆液进行处理(3%稠度, 15 分钟)。然后对浆

料进行洗涤并在 3.5%稠度下用硫酸和草酸对浆料进行处理。借助 Formette Dynamique 抄片机使浆料形成片材, 对片材进行干燥并利用 Wiley Mill 研磨机进行研磨, 从而形成数均絮凝物长度为 0.22-0.25 毫米的纤维素絮凝物。根据实施例 1 的方法将絮凝物转化成 CMC。根据处理过的纤维素浆料的每一个批料制备两个单独的 CMC 批料, 并进行试验。

通过将非丝光化 SHK 片材直接研磨成絮凝物并将该絮凝物转化成如实施例 1 中所述的 CMC, 而制备第一对比例(对比例 1)。

利用设置为 600 的计数器, 根据 TAPPI TMI 73-06-00 中描述的方法, 使非丝光化 SHK 浆板分解形成浆液, 而制备第二对比例(对比例 2)。借助 Formette Dynamique 抄片机使分解的浆料形成片材, 对片材进行干燥并利用 Wiley Mill 研磨机进行研磨, 从而形成纤维素絮凝物。如实施例 1 中所述, 将该絮凝物转化成 CMC。

结果列于表 6 中。

表 6

丝光化对 SHK-衍生得到的片材、絮凝物和 CMC 性能的作用

丝光化剂处理量 (NaOH(w/w))	对比例 11	对比例 12	7%	10%	14%	18%
片材粘度(cP)	12.3	11.9	11.6	11.7	11.3	11.1
絮凝物粘度(cP)	11.5	11.0	10.7	10.9	10.6	10.4
平均絮凝物长度(mm)	0.22	0.24	0.24	0.24	0.25	0.23
絮凝物密度(g/mL)	0.135	0.120	0.125	0.140	0.138	0.132
絮凝物 WRVs (%)	76.2	69.5	71.9	70.9	71.1	72.4
片材 Rx 值	0.5629	0.5466	0.5699	0.5717	0.6290	0.6537
片材纤维素 II (%)	-	0	1	5	62	65
片材结晶度 Xc (%)	-	53	52	49	37	39
CMC0.50%粘度(cP)	49	65	48	71	148	143
CMC1%粘度(cP)	230	362	251	461	547	923
CMC DS	0.805	0.728	0.790	0.701	0.634	0.659

对于 1.0%的 CMC 溶液,丝光化纤维素浆的粘度增加值从 10%氢氧化钠量时的 100%至 18%氢氧化钠量时的 300%。

实施例 6

分别将由实施例 1、2、和 4 中的丝光化和非丝光化棉短绒浆、南方针叶木硫酸盐浆、和北方针叶木亚硫酸盐浆制得的絮凝物的干絮凝物密度对絮凝物的平均纤维长度在图 1 中进行作图。

分别将由实施例 1、2、4 和 5 中制得的丝光化棉短绒浆、南方针叶木硫酸盐浆、北方针叶木亚硫酸盐浆、和南方阔叶木硫酸盐浆的 Rx 值对浆料处理期间氢氧化钠的百分比在图 2 中进行作图。

实施例 7

由没有干燥的(湿的)CLP 制备 CMC

在蒸煮和漂白之后,收集由 Buckeye Technologies(Foley,FL)生产的在生产中没干燥的 CLP(UVE 级),用于实验室规模的丝光化。然后,利用 216g/L 的 18%(w/w)的氢氧化钠,对没干燥的浆液进行处理(3%稠度,15 分钟)。处理温度约为 25℃。然后对浆料进行洗涤,并在 3.5%的稠度下用硫酸进行处理。借助 Formette Dynamique 抄片机使浆料形成片材,对片材进行干燥,并利用 Wiley Mill 研磨机对干燥的片材进行研磨,从而形成数均絮凝物长度为 0.39-0.40 毫米的絮凝物。根据实施例 1 的方法,将纤维素絮凝物转化成 CMC。

由再湿润、干燥的成品 CLP 制备 CMC

利用设置为 600 的计数器,根据 TAPPI TMI 73-06-00,使得自相同生产路线的干燥的、成品 CLP 试样分解,从而形成浆液。如上所述,对浆料进行丝光化处理,洗涤,用酸进行处理,形成片材,研磨成絮凝物,并转化成 CMC。

干燥的成品 CLP 的制备(对比例)

为了进行对比,如上所述,收集得自相同生产路线的干燥的、成品 CLP 试样,研磨成絮凝物并转化成纤维素醚。

通过每一个上述的方法制备三个 CMC 试样并进行试验。结果列于下表 7 中。

表 7

原料纤维 素	丝光剂处理量 (NaOH(w/w))	试样	片材粘度 (cP)	絮凝物粘度 (cP)	平均絮凝物 长度(mm)	CMC0.50%的 粘度(cP)	CMC0.75%的 粘度(cP)	CMC1.00%的 粘度(cP)	CMC DS
没干燥 的湿浆	18 %	A	227	188	0.39	1455	4695	76910	0.829
	18 %	B	227	188	0.39	1599	4856	80000	0.795
	18 %	C	227	188	0.39	1658	5580	81320	0.800
	-	Average	227	188	0.39	1571	5044	79410	0.808
再湿润的 干燥的CLP	18 %	A	242	177	0.40	603	1891	29160	0.709
	18 %	B	242	177	0.40	708	2345	24010	0.772
	18 %	C	242	177	0.40	1502	4436	77190	0.804
	-	Average	242	177	0.40	937	2891	43453	0.745
对比例	0 %	A	289	214	0.39	681	1992	19580	0.859
	0 %	B	289	214	0.39	746	2130	21370	0.755
	0 %	C	289	214	0.39	708	2461	23530	0.822
	-	Average	289	214	0.39	712	2194	21493	0.812

没干燥的丝光化 CLP 提供的 1%CMC 水溶液的粘度, 将对比比例高 296%。先前进行干燥然后进行丝光化处理的 1%CMC 水溶液的粘度, 对比比例高 102%。

实施例 8

由成品 CLP 制备甲基纤维素(MC)

收集由 Buckeye Technologies 纤维素工厂(Memphis, TN) 生产的成品 CLP(HVE 级), 并利用设置为 600 的计数器, 根据 TAPPI TMI 73-06-00 进行分解, 从而形成浆液。然后, 利用 162g/L 的 14%(w/w) 的氢氧化钠, 216g/L 的 18%(w/w) 的氢氧化钠, 和 304g/L 的 24%(w/w) 的氢氧化钠, 于 25℃, 对浆液进行处理(3%稠度, 15 分钟)。然后对浆料进行洗涤并在 3.5%稠度下用硫酸和草酸进行处理。借助 Formette Dynamique 抄片机使浆料形成片材, 对片材进行干燥并利用 Wiley Mill 研磨机进行研磨, 从而形成数均絮凝物长度为 0.29-0.31 毫米的絮凝物。

利用 Drais 高浓反应器, 按如下将絮凝物转化成 MC, 所述反应器得自 Draiswerke GmbH(Mannheim, Germany)。用 296 克 50%(w/w) 的氢氧化钠对 150 克(绝干)提纯的纤维素絮凝物(在氮气氛下)进行喷淋, 并在约 25℃ 搅拌 5 分钟。然后, 将 374 克氯甲烷(CH_3Cl)添加至碱纤维素中。将得到的混合物加热至约 75℃ 并反应 2.5 小时。从反应器中取出形成的产物, 并在 80℃ 的水中洗涤四次。然后, 在 105℃ 利用压缩空气对剩下的 MC 进行干燥。

利用 ASTM 法 D 3876-96, 借助 Hewlett Packard 气相色谱(5890 型), 测量 MC 的取代度(DS), 其中所述色谱法带有如下色谱柱:Hewlett Packard HP-20M Carbowax 20M; 30M $\times$ 0.53mm $\times$ 1.33 μm 薄膜厚度。

利用标准 Brookfield 粘度计(LVDV2+型), 按照如下测量醚旋转粘度。将 MC 在热水(80-90℃)中溶解并搅拌 30 分钟。然后对该溶液搅拌并冷却至 5℃。在水浴中将溶液的温度调节至 20℃, 以便进行粘度测量。

借助实施例 1 中所述的方法确定另外的絮凝物和醚的特性。

根据处理过的纤维素浆的每一个批料制备两个单独的 MC 批料, 并进行试验。

通过相同的方法制备对比 MC, 所不同的是, 浆料不用氢氧化钠进行处理和洗涤。

结果列于下表 8 中。

表 8

丝光化对 CLP-衍生得到的片材, 絮凝物和 MC 的作用

丝光化剂处理量 (NaOH(w/w))	对比例	14%	18%	24%
片材粘度(cP)	307	223	211	218
絮凝物粘度(cP)	182	160	158	179
平均絮凝物长度(mm)	0.31	0.30	0.31	0.29
絮凝物密度(g/mL)	0.151	0.202	0.206	0.195
絮凝物 WRV _s (%)	57	67	67	62
MC1%的粘度(cP)	16347	176	86	76
CMC DS	2.02	1.92	1.85	1.65

丝光化处理将导致絮凝物密度和絮凝物 WRV 增加。由丝光化 CLP 制得的甲基纤维素的粘度和取代度将随氢氧化钠浓度的增加而降低。

实施例 9

CLP 衍生得到的纤维素絮凝物和 CMC 的制备

在蒸煮和漂白之后, 收集由 Buckeye Technologies 纤维素工厂 (Memphis, TN) 生产的在生产中没干燥的 CLP(UVE 级), 利用 216g/L 的 18%(w/w) 的氢氧化钠, 于 25℃, 对浆液进行处理(3%稠度, 15 分钟)。然后对浆料进行洗涤并在 3.5%稠度下用硫酸进行处理。借助 Formette Dynamique 抄片机使浆料形成片材, 对片材进行干燥并利用 Wiley Mill 研磨机进行研磨, 从而形成数均絮凝物长度为 0.40-0.41 毫米的絮凝物。

利用 Drais 高浓反应器, 按如下将絮凝物转化成 CMC, 所述反应器得

自 Draiswerke GmbH (Mannheim, Germany)。用 175 克 50%(w/w) 的氢氧化钠对 150 克(绝干)提纯的纤维素絮凝物(在氮气氛下)进行喷淋,并在约 25-30℃ 搅拌 60 分钟,以便形成碱纤维素。然后,将 102 克加热至 50℃、溶解于异丙醇中 99%(w/w) 的一氯乙酸(MCA)添加至碱纤维素中。将得到的混合物置于氮气氛下并加热至约 70℃。以 70℃ 反应 3.0 小时。在反应停止后,利用带#4 滤纸的 Büchner 漏斗使混合物滤水。通过用含水甲醇对混合物洗涤两次和用甲醇洗涤两次而从反应器中除去氯化钠和副产物。然后,在 55℃ 利用压缩空气对剩下的 CMC 进行干燥。

根据处理过的纤维素浆的每一个批料制备两个单独的 CMC 批料,并进行试验。

为了进行对比,将由 Buckeye Technologies 纤维素工厂 (Memphis, TN) 生产的成品 CLP (HVE 级) 试样直接研磨成絮凝物并转化成 CMC。

结果列于下表 9 中。

表 9

丝光化对 CLP-衍生得到的片材,絮凝物和 MC 的作用

丝光化剂处理量 (NaOH(w/w))	对比比例	18%
片材粘度(cP)	330	222
絮凝物粘度(cP)	208	171
平均絮凝物长度(mm)	0.41	0.40
絮凝物密度(g/mL)	0.1025	0.1370
CMC0.50%粘度(cP)	1422	2072
CMC0.75%粘度(cP)	3125	5581
CMC1.00%粘度(cP)	30145	75190
CMC DS	0.767	0.797

丝光化的 CLP 絮凝物的密度大于非丝光化 CLP 对比絮凝物的密度。在高稠度反应器中由丝光化纤维制得的 CMC 在溶液粘度方面也显示出

明显的增加(对于 1%的水溶液,增加 149%)。

实施例 10

在蒸煮和漂白之后,收集由 Buckeye Technologies 纤维素工厂 (Memphis, TN) 生产的在生产中没干燥的 CLP(UVE 级),利用 216g/L 的 18%(w/w)的氢氧化钠,于 25℃,对浆液进行处理(3%稠度,15 分钟)。然后对浆料进行洗涤并以 3.5%的稠度用硫酸进行处理。借助 Formette Dynamique 抄片机使浆料形成片材,对片材进行干燥直至浆料干燥至绝干或具有 30%的水份。利用 Wiley Mill 研磨机对片材进行研磨,从而形成数均絮凝物长度为 0.38-0.41 毫米的絮凝物。

根据实施例 1 中所述的方法,使絮凝物转化成 CMC。根据浆料的水份改变水的添加量,以保证水与纤维素的比率恒定在约 2.6:1。

根据处理过的纤维素浆的每一个批料制备两个单独的 CMC 批料,并进行试验。

为了进行对比,如上所述,对同样的在生产中没干燥的 CLP 的试样进行试验,所不同的是,不用 18%(w/w)氢氧化钠进行丝光化处理。

结果列于下表 10 中。

表 10

丝光化对没干燥的 CLP-衍生得到的片材,絮凝物和 CMC 的作用

丝光化剂处理量 (NaOH(w/w))	对比例 (0%)	对比例 (0%)	18%	18%
片材水含量(%w/w)	绝干	30	绝干	30
片材粘度(cP)	325	298	219	205
絮凝物粘度(cP)	249	260	185	173
絮平均絮凝物长度(mm)	0.38	0.39	0.41	0.40
CMC0.50%粘度(cP)	615	616	1180	1332
CMC0.75%粘度(cP)	2113	1944	3506	3505
CMC1.00%粘度(cP)	25685	13920	55335	57190
CMC DS	0.827	0.830	0.787	0.791

对于绝干或 30%水份的 CLP，18%氢氧化钠丝光化处理均将增加 CMC1%水溶液的粘度。

实施例 11

利用 Wiley Mill 研磨机，将由 Buckeye Technologies 纤维素工厂 (Memphis, TN) 生产的成品 CLP (HVE 级) 研磨成絮凝物 (其平均絮凝物长度为 0.39mm)。利用 216g/L 的 18%(w/w) 的氢氧化钠，于 25℃，对得到的絮凝物进行丝光化处理 (3%稠度，15 分钟)。然后用水对絮凝物进行洗涤并以 3.5%的稠度用硫酸和草酸进行处理。以不同的时间，在 71℃ 的烘箱中对絮凝物进行干燥。然后根据实施例 1 中所述的方法，将絮凝物转化成 CMC。根据浆料的水份改变水的添加量，以保证水与纤维素的比率恒定在约 2.6:1。

根据处理过的纤维素浆的每一个批料制备两个单独的 CMC 批料，并进行试验。

为了进行对比，如上所述，CMC 由相同的絮凝物衍生得到，所不同的是，不用 18%(w/w) 氢氧化钠进行丝光化处理。

结果列于下表 11 中。

表 11

絮凝物丝光 化量 (%NaOH)	絮凝物水含 量 (%w/w)	絮凝物粘度 (cP)	CMC 粘度 0.5% (cP)	CMC 粘度 1.0% (cP)	CMC DS
18	53	152	915	6217	0.765
18	39	158	1107	6414	0.744
18	9	163	1002	6376	0.752
对比例	7	195	524	5440	0.795

实施例 12

将按照如下对用作实施例 2, 4, 5 和 11 的成品浆试样 (即 SSK, NSS, SHK 和 CLP) 进行试验。将每个试样切成条状物。然后，在液氮浴中于 -50℃ 对每个条状物进行丝光化处理 30 分钟，以便形成纤维

素 III。然后在 105℃ 的烘箱中将丝光化的条状物干燥过夜。利用 Wiley Mill 研磨机对条状物进行研磨，以形成絮凝物。根据实施例 1 中所述的方法将絮凝物转化成 CMC。制备两个 CMC 批料，并按照处理和纤维素的类型进行试验。

作为对比例，由上述试样制备 CMC，所不同的试样不用液氨进行丝光化处理。结果列于下表 12 中。

表 12

纤维素种类/处理	片材粘度 (cP)	絮凝物粘度 (cP)	平均絮凝物长度 (mm)	絮凝物密度 (g/mL)	絮凝物 WRVs (%)	CMC 粘度 0.50%(cP)	CMC 粘度 1.0%(cP)	CMC DS
CLP/对比	319	200	0.37	0.1188	59.2	451	4158	0.859
CLP/氨	232	196	0.38	0.1139	55.6	473	3899	0.857
SHK/对比	12	12	0.34	0.0885	77.0	42	184	0.870
SHK/氨	11	10	0.33	0.0993	64.3	38	159	0.820
SSK/对比	28	26	0.42	0.1763	77.3	67	471	0.835
SSK/氨	20	19	0.41	0.1815	75.7	64	385	0.808
NSS/对比	64	59	0.39	0.0965	77.3	99	702	0.864
NSS/氨	44	40	0.39	0.1079	75.7	99	711	0.846

实施例 13

将按照如下对用作实施例 2 和 11 的成品浆试样(即 SSK 和 CLP)进行试验。将每个试样切成条状物。然后，在液氨(1700mL)和甲醇(300mL)的混合物中于-约 35℃ 对每个条状物进行丝光化处理 5 分钟，以便形成纤维素 III。然后在通风橱中，使丝光化的条状物风干 72 小时。利用 Wiley Mill 研磨机对条状物进行研磨，以形成絮凝物。根据实施例 1 中所述的方法将絮凝物转化成 CMC。制备两个 CMC 批料，并按照处理和纤维素的类型进行试验。

作为对比例，由上述试样制备 CMC，所不同的试样不用液氨进行丝光化处理。结果列于下表 13 中。

表 13

丝光化剂处理	CLP		SSK	
	对比例	氨	对比例	氨
片材粘度(cP)	356	277	28	27
絮凝物粘度(cP)	216	239	26	25
平均絮凝物长度(mm)	0.40	0.41	0.43	0.41
絮凝物密度(g/mL)	0.101	0.091	0.144	0.153
CMC0.50%粘度(cP)	727	478	70	55
CMC1%粘度(cP)	5134	4135	404	316
CMC DS	0.839	0.848	0.852	0.860

在此将所有引证的参考文献引入作为参考。在说明书和参考文献之间，在此用作对比的语言可能存在着一一定程度的冲突。



