

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08B 11/14

C08B 15/06 C08L 1/06

C02F 1/54 C02F 11/14

D21H 11/22



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96193334.8

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1106402C

[22] 申请日 1996.2.15 [21] 申请号 96193334.8

[30] 优先权

[32] 1995. 2. 21 [33] DE [31] 19505973.5

[32] 1995. 6. 7 [33] DE [31] 19520804.8

[86] 国际申请 PCT/EP96/00650 1996.2.15

[87] 国际公布 WO96/26220 德 1996.8.29

[85] 进入国家阶段日期 1997.10.17

[71] 专利权人 塞尔卡特股份有限公司

地址 奥地利哈尔莱恩

[72] 发明人 J·奥贝尔科弗勒尔 T·莫瑟尔

A·施马尔霍费尔 J·F·斯佩丁

[56] 参考文献

DE2349501A 1974.10.31 C08B15/06

JP 昭 53 - 145892A 1978.12.19 C08B15/00

JP 昭 58 - 133899A 1983.08.09

JP 昭 63 - 145892A 1978.12.19 C08B15/06

US4306080 1981.12.15

US4624743 1986.11.25 D21H3/48

WO92/19652A 1992.11.12 C08B11/145

审查员 朱 芳

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 钟守期 谭明胜

权利要求书 3 页 说明书 34 页 附图 1 页

[54] 发明名称 纤维素颗粒,它们的生产方法及其用途

[57] 摘要

提供了一种甚至在其内部仍带有阳离子基团的纤维素颗粒。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 含有阳离子基团的纤维素颗粒,其中阳离子电荷主要固定在颗粒的内部,阳离子基团的浓度使得颗粒中阳离子基团与葡糖酐单元之比至少为1:100,这是通过使阳离子化过程在纤维素或纤维素衍生物的溶液中进行来达到的。

2. 权利要求1的纤维素颗粒,其特征在于,阳离子基团被固着在纤维素的内部。

3. 权利要求1或2的纤维素颗粒,其特征在于,阳离子基团共价地连接至纤维素上。

4. 权利要求1或2的纤维素颗粒,其特征在于,所述颗粒的平均粒径为0.001-10mm。

5. 权利要求4的纤维素颗粒,其特征在于,所述颗粒的平均粒径为0.1至1mm。

6. 一种上述任一项权利要求的纤维素颗粒的制备方法,其特征在于,将溶解的纤维素与阳离子化剂混合、反应并使该阳离子化的、溶解的纤维素沉淀至纤维素颗粒中。

7. 如权利要求6的方法,其特征在于,所使用的纤维素是未取代的纸浆、纤维素酯或醚、羧甲基纤维素、羟乙基纤维素和硫酸纤维素、醋酸纤维素、脱乙酰壳多糖或碱金属纤维素化物。

8. 如权利要求6或7的方法,其特征在于,使用氢氧化钠溶液和二硫化碳的混合物或者N-甲基吗啉-N-氧化物、氯化锂二甲基乙酰胺溶解纤维素,并且在水溶性纤维素衍生物的情况下用水溶解纤维素。

9. 如权利要求6或7的方法,其特征在于,所使用的阳离子化剂是铝盐、阳离子聚电解质或活性单体。

10. 如权利要求9的方法,其特征在于,铝盐或阳离子聚电解质与纤维素的重量比在0.03:1至1:1之间。

11. 如权利要求9的方法,其特征在于,以使取代度不大于0.2的比率,使活性单体与纤维素进行反应。

12. 如权利要求9的方法,其特征在于,所使用的铝盐是聚氯化铝或碱金属铝盐。

13. 如权利要求9的方法,其特征在于,所使用的阳离子聚电解质是聚二烷基二烯丙基氯化铵、双氰胺、双氰胺缩合物、聚胺或紫罗烯。

14. 如权利要求 9 的方法, 其特征在于, 所使用的活性单体是伯、仲或叔胺或季铵碱, 所述的每种物质至少带有一个与纤维素的羟基反应的残基。
15. 如权利要求 14 的方法, 其特征在于, 活性残基是卤素、环氧基团或亚氨基。
16. 如权利要求 15 的方法, 其特征在于, 活性单体是 2-氯乙烷三甲基铵盐或丙氧基三甲基铵盐或它们的混合物。
17. 如权利要求 6 的方法, 其特征在于, 当与阳离子化剂混合时, 溶解的纤维素以 0.5 - 4% (重量) 的浓度存在。
18. 如权利要求 6 的方法, 其特征在于, 溶解的阳离子纤维素是在沉淀浴中再生的。
19. 权利要求 1 - 5 任一项的纤维素颗粒在造纸中的应用。
20. 权利要求 19 的纤维素颗粒的应用, 用作将在造纸期间存在于水循环中的干扰物质固着至纸中的工具。
21. 权利要求 19 的纤维素颗粒的应用, 用作在造纸期间将细小物质留着在纸中的工具。
22. 权利要求 19 的纤维素颗粒的应用, 用于在造纸期间增加纸张强度。
23. 权利要求 19 - 22 任一项的纤维素颗粒的应用, 条件是每吨全干纸浆使用 0.1 - 10kg 纤维素颗粒。
24. 权利要求 1 - 5 任一项的纤维素颗粒作为絮凝剂的应用。
25. 权利要求 24 的应用, 作为废水净化絮凝剂。
26. 权利要求 1 - 5 任一项的纤维素颗粒的应用, 其特征在于, 将该纤维素颗粒与水溶性聚合物结合使用。
27. 权利要求 26 的纤维素颗粒的应用, 其特征在于, 将该纤维素颗粒与水溶性阳离子聚合物结合使用。
28. 权利要求 26 或 27 的纤维素颗粒的应用, 其特征在于, 将该纤维素颗粒与聚丙烯酰胺结合使用。
29. 权利要求 26 - 28 任一项的纤维素颗粒的应用, 其特征在于, 将该纤维素颗粒与水溶性聚合物结合使用于污泥脱水, 以水溶性聚合物为准, 纤维素颗粒的用量为 1 - 10% (重量)。
30. 权利要求 26 - 28 任一项的纤维素颗粒的应用, 其特征在于, 将该

纤维素颗粒与水溶性聚合物结合用于造纸，以水溶性聚合物为准，纤维素颗粒的用量为 40-60%（重量）。

纤维素颗粒，它们的生产方法及其用途

本发明涉及纤维素颗粒以及它们的生产方法。另外本发明还涉及该
5 纤维素颗粒的用途。

由于采用各种措施，例如循环浓缩，增加使用脱墨浆和高得率浆如木浆和TMP（预热法机械浆）以及中性处理（neutral processing），因此，在造纸工业的循环水中干扰物质（废料）的负荷增加。

干扰物质最初定义为降低纸浆中阳离子性助留剂效能的所有物质，
10 所述的助留剂为改善纤维/填料混合物在网上留着率而添加的那些物质。近来，该定义已被更精确地说明。于是，干扰物质是溶解的或胶态化溶解的阴离子低聚物或聚合物和非离子水解胶体。

这些干扰物质有不同的影响。它们削弱助留剂，干强度剂和湿强度剂，即增加纸张强度的物质的作用，并且还将在纸机回路中造成沉积，
15 干扰成形和脱水以及损失纸张强度、白度和不透明度。

为消除这些干扰物质对造纸的副作用，可使用明矾，聚氯化铝，低分子量和高分子量固着剂，阳离子淀粉和无机吸收剂。借助于静电作用，所有这些物质将附着至阴离子废料上并与之形成配合物。这些配合物通过粘
20 结至纤维上或通过网的过滤作用，这些聚结物将从纸机系统中除去。

然而，所有这些产品均有其自身的缺点。例如，铝盐只能在中性处理中有限量地使用，由于中性处理增加使用作为填料的碳酸钙而变得越来越重要，在中性处理中，铝盐不带阳离子电荷而在这种pH范围内不是十分有效。

25 使用高度带电的、阳离子聚电解质又将涉及精确计量的问题。否则纸机回路中出现过度阳离子化作用并因此导致阳离子分散体形成。这意味着将导致细小物质的不良留着并降低施胶作用。

在JP - A - 61 - 258801中，描述了再生的阳离子纤维素，其中阳离子性用于提高纤维的染料亲合力。在其中所述的处理方法中，用低浓度
30 度的阳离子化剂进行处理，以使阳离子基团数处于一定的限度，因为这样将导致纤维的强度损失。由杨氏等“纤维素：结构、改性和水解”（R. A. Young et al, “Cellulose: Structure, Modification and Hydrolysis”，

- John - Wiley and Sons, 1986, 102 - 110) 可知, 用氢氧化钠溶液提高了纤维素的孔隙度。在 JP - A - 53 - 145892 中描述了一种对造纸原料进行阳离子化的方法。在该描述的方法中, 纤维素物质内部不含有阳离子基团。这也基本上适合 DE - A - 23 49 501 和 US - A - 4624723 中
- 5 描述的处理方法。在 EP - A - 377 046 和 DE - A - 2005408 中描述了大孔隙纤维素颗粒, 它被阳离子化。在该阳离子化过程中, 在纤维素物质内部也不含阳离子基团, 而只存在于多孔物质的外表面和内表面上。在 JP - B - 59 - 38040 中描述了结合使用水溶性阳离子物质和聚丙烯酰胺。
- 10 本发明的问题是提供一种新颖的、具有特定性能和可能用途的纤维素颗粒。本发明的另一个问题是提供能使纸张回路, 纸机回路或循环水中的干扰物质以可能的最大量粘结在纸中并因此从回路中消除而不出现上述问题的纤维素颗粒。
- 本发明另外还指出了该纤维素颗粒可能的用途。

15

本发明基于下述发现：通过甚至在颗粒内部也有阳离子基团的纤维素颗粒可解决该问题。

在颗粒的内部通常有至少 10%，优选至少 50%，特别是至少 90% 的阳离子基团存在。因此，如此提供的纤维素颗粒带有连接至纤维素上的阳离子基团，所述纤维素在颗粒的整个横截面上分布。

结果是，该颗粒具有足够的阳离子性，阳离子基团的浓度从外部到内部是恒定的或增加，和每 100，优选每 50 个纤维素的葡糖酐单元至少有一个阳离子基团。

为生产本发明的纤维素颗粒，将纤维素与阳离子化剂反应。

所用的纤维素可以是未取代的纸浆，但也可以是取代的纤维素，特别是纤维素酯或醚，如甲基纤维素、羧甲基纤维素、硫酸纤维素、乙酸纤维素或脱乙酰壳多糖。所述取代度 (DS) 必须小于 1，也就是说，纤维素的葡糖酐单元的三个羟基中被取代的羟基基团，平均不多于一个。该 DS 不能太大，结果是，有足够量的羟基可与阳离子化剂进行反应。此外，纤维素碱金属化物，特别是纤维素钠可用作纤维素。

纤维素与阳离子化剂的反应可以固体反应的形式进行。所用的纤维素可以是与阳离子化剂在捏合机中进行反应的纤维素碱金属化物。

为生产本发明的纤维素颗粒，也可将纤维素溶解，并将溶解的纤维素与阳离子化剂混合，随后，将阳离子化的、溶解的纤维素沉淀入纤维素颗粒中。

可通过用氢氧化钠溶液和二硫化碳将纤维素转化成黄原酸钠而进行纤维素的溶解，但也可通过将纤维素溶解于 N-甲基吗啉-N-氧化物、二甲基乙酰胺氯化锂、氢氧化四胺铜(II)、铜乙二胺或铜铵中而使纤维素溶解。

N-甲基吗啉-N-氧化物一水合物的熔点约为 70°C。因而它能容易地以固体形式回收。与黄原酸盐相反，不会产生难闻的气味，而且也不会产生废料如硫酸钠。

在水溶性纤维素衍生物的情况下，可将水用作溶剂。水溶性纤维素衍生物优选通过粘胶法来制备。

阳离子基团可共价地键合至纤维素的羟基基团上。然而，通过离子和/或氢键的键也是可能的。

所用的阳离子化剂可是铝盐如聚氯化铝或铝酸钠。该聚氯化铝可以是部分水解的。该铝酸盐与黄原酸盐以及硫酸一起沉淀。

所用的阳离子化剂还可是阳离子聚电解质, 如聚二烷基二烯丙基铵盐, 特别是聚二烷基二烯丙基氯化铵(聚-DADMAC), 双氰胺, 双氰胺缩合物, 聚胺, 聚亚胺如聚乙烯亚胺, 或紫罗烯。另外, 该阳离子化剂还可是活性单体, 例如, 伯、仲和叔胺, 每一个至少带一个与纤维素的羟基反应的残基的季铵碱。

如同在铝盐和阳离子聚电解质的场合一样, 如果阳离子化剂不与纤维素的葡糖酐单元的羟基反应, 那么纤维素的溶解度不会有大的改变, 或根本不改变。在这种情况下, 阳离子化剂与纤维素的比可在很宽的范围内变动。然而, 以完全干的物质(abs. dry)为准, 铝盐或阳离子聚电解质与纤维素的重量比例通常在 0.03:1 - 1:1。

然而, 优选将活性单体添加至纤维素中, 其添加量以取代度(DS)不大于 0.2 为准。否则, 将得到具有过度水溶解度的纤维素颗粒。

特别是, 所使用的带活性基团的阳离子化剂即活性单体可以是 2 - 氯乙烷三甲基氯化铵或丙氧基三甲基氯化铵。

通过用阳离子聚电解质使在水溶液中的、具有高取代度的溶解的纤维素, 例如羧甲基纤维素进行沉淀, 同样也可得到本发明的阳离子化的纤维素颗粒。

由于本发明纤维素颗粒中的阳离子电荷主要固定在颗粒的内部, 因此, 可对颗粒进行打浆(研磨), 以便使其他的电荷可资利用, 起官能团作用。

如果活性单体用作阳离子化剂, 那么活性基团就是与纤维素羟基反应的残基。该活性残基可以是例如卤原子, 环氧基团或亚氨基基团。为了形成环氧基团, 例如可将卤原子连接至胺或季铵碱的烷基残基的一个碳原子上, 并且将羟基连接至胺或季铵碱的烷基残基的相邻的碳原子上。例如, 铵化合物可以是 3 - 氯 - 2 - (羟丙基) - 三甲基氯化铵。

特别是在双氰胺和其它聚电解质的场合, 为了防止单个纤维素纤维的交联, 可将高度稀释的纤维素与阳离子化剂反应。也就是说, 当与阳离子化剂混合时, 溶解的纤维素的浓度优选不大于 2%重量, 优选不大于 1%重量。

优选在搅拌下使溶解的纤维素与阳离子化剂进行反应, 取决于阳离子化剂的活性, 反应周期例如从 10 秒至 30 分钟。如果反应时间太长, 就会有上述的发生交联的危险。

例如可在沉淀浴中通过高支数纺丝喷丝头进行溶解的、阳离子化的纤维素的沉淀。

如果所用的溶解的纤维素是黄原酸纤维素的话，沉淀剂例如可以是聚氯化铝或硫酸，因此，硫酸可含或不含盐，例如所添加的如硫酸锌或硫酸钠这样的硫酸盐。

正如已证明的那样，也可在搅拌下通过将沉淀剂添加至溶解的阳离子化的纤维素中并因此直接在反应器中进行沉淀而得到纤维素颗粒。

纤维素颗粒的大小，或沉淀的纤维素纤维的长度主要取决于溶解的阳离子化的纤维素的稀释程度和在沉淀期间的搅拌速度。

阳离子纤维素的颗粒的平均粒径优选为 0.001-10mm，特别优选为 0.1-1mm。所述颗粒优选是球形的。然而，它们也可以纤维的形式存在。

另外，也可通过打浆来得到纤维素颗粒所希望的大小和结构。

为粉碎纤维素颗粒，可使用许多打浆装置，特别是用于纸浆打浆的标准装置，如六辊磨浆机，锥形磨浆机或盘磨机。用于造纸纤维打浆的常用的打浆机也是非常合适的。打浆使纤维素颗粒的表面大大地增大并因此增加了阳离子性和效能。

本发明唯一的附图在黑区图像中示出了纤维素颗粒。这些颗粒处于溶胀状态。这些颗粒实际上是球形的，但在该图中它们在滑动片(slide)之间受挤压。放大倍数为 100。容易分辨出含 10 - 50 微米细纤维的无规细纤维结构。

当将该纤维素颗粒用于造纸时，很明显的是，粒径必须不超过纸张的厚度，而纤维结构是有益的。

当将阳离子化纤维素纤维用作固着纸张中干扰物质的工具时，它们不应长于 0.5mm，以便消除形成的问题。该阳离子化纤维素纤维优选不长于 0.1mm。

对于其它的用途，例如用作絮凝剂，特别是用作废水净化的絮凝剂，其平均粒径通常优选为 0.1-1.0mm。

所述纤维素颗粒可以以固体或以悬浮液的形式使用。

可将本发明的纤维素颗粒称之为水不溶性的。这意味着，在通常的停留时间和应用方法中，所述纤维素颗粒实际上不溶于水。所述停留时间在数分钟的范围。

在本发明的纤维素颗粒中，阳离子基团共价地连接至纤维素上或固

着在纤维素膜内。在纤维素颗粒使用期间，这种共价键或固着作用可防止阳离子活性的相应损失。

本发明的纤维素颗粒可以固体的形式使用，因此它们可含有多至80%的水。另外对这些纤维素颗粒进行干燥并以干燥的细粒使用也是可能的。一种可供选择的形式是以悬浮液的形式使用它们，例如含3%的固含量，或以含至多20%的较高固含量的糊的形式使用。

在溶解的、阳离子化的纤维素聚合物链沉淀之后，阳离子基团被包含在均匀分布于其整个横截面上的纤维素颗粒中。

存在于纤维素颗粒内部的阳离子基团对机械作用是不敏感的，例如不会被由搅拌产生的剪切力除去。

就将造纸过程中存在于循环水中的干扰物质固着在纸张中而言，本发明阳离子化的纤维素颗粒是一种突出的工具。

与已知的将干扰物质固着在纸张中的工具如膨润土不同，使用本发明的阳离子纤维素不会对纸张性能产生副作用。

与此同时，本发明阳离子化的纤维素使细小的物质，特别是细小的填料颗粒与纤维粘结，由此改善细小物质或灰份的留着率以及细小物质在纸中的分布，并得到更为均匀的纸页。也就是说，本发明阳离子化的纤维素能使细小物质保留在纤维素颗粒/填料混合物面对网的一侧上和保留在上面上。

然而，最重要的是，本发明阳离子化的纤维素使阴离子废物 - 所述废物(如上所述)在现今的造纸机循环中将大量产生 - 与纤维素颗粒/填料混合物的纤维素颗粒粘结，并由此从循环中排出。

特别是当本发明阳离子化的纤维素纤维为短纤维，即纤维长度例如为0.1mm或更短时，这另外还将明显地增加加填料的纸张的强度，这是判断纸张质量用的重要的性能。这种强度的增加可能是基于下列事实：短的、阳离子化的纤维素颗粒集中在纸张的长纤维素纤维之间的空间内并在所述的纸张的纤维素纤维之间的空间内形成桥(bridge)。

因此，在造纸工业中，本发明的阳离子化的纤维素颗粒可用作加填料纸张强度增加的工具，或用作将干扰物质固着在纸张中，借此将这些干扰物质从水循环中除去的工具。

此外，本发明阳离子的纤维素颗粒还是在造纸期间将细小物质保留在纸张中的工具。也就是说，通过本发明阳离子化的纤维素颗粒保留了

要掺入纸张中的细小灰份或其它填料颗粒或其它细小的固体颗粒，即使它们免于洗出并由此保留在纸张中。这将实现更高的纸张均匀性和空间稳定性。由于细小物质粘结得更好，因此在纸张加工过程中，这同时还将减少掉粉的趋势。此外，本发明阳离子化的纤维素颗粒还将使加填料的纸张的强度增加。

因此，本发明特别是包括：使用向其中添加本发明的纤维素颗粒的封闭水循环而生产纸张的方法。由此，干扰物质被粘结并且使之变得无害。通常每一吨纸浆（全干）添加 0.1kg 的阳离子化的纤维素颗粒。出于成本的原因，该用量的上限通常为 10kg/吨。

与此同时，对于难于沉淀的有机淤泥而言，本发明阳离子化的纤维素颗粒是突出的絮凝助剂。因此本发明阳离子化的纤维素颗粒特别是可用作废水净化的絮凝剂，尤其是絮凝消化污泥（digested sludge）的澄清车间用的絮凝剂。与常规的絮凝剂、特别是聚电解质相比，本发明阳离子化的纤维素颗粒具有非常大的、稳定的阳离子表面，在该表面上可沉淀需絮凝的物质。与常规的絮凝剂相反，本发明的絮凝剂得到还可进行更好脱水的、更稳定的絮凝物。

业已证明，不仅当纤维素颗粒用于污泥的脱水，而且当它们用于造纸中，结合水溶性聚合物使用本发明的纤维素颗粒产生了令人惊奇的结果。

尤其是结合阳离子、水溶性的聚合物取得了良好的结果。然而，与阴离子或非离子聚合物的混合物也是可能的。

业已证明，特别有益的混合物是本发明的纤维素颗粒与水溶性阳离子聚丙烯酰胺的混合物。除聚丙烯酰胺外，特别是可使用聚乙烯亚胺和水溶性纤维素衍生物，例如，阳离子羟乙基纤维素或羧甲基纤维素。

在污泥脱水中，优选以与水溶性聚合物混合物的形式添加本发明水不溶性纤维素颗粒。然而单独添加同样是可能的。

以水溶性聚合物，例如聚丙烯酰胺为基础，可在 0.1 - 99.9 %（重量）的宽范围内添加本发明的纤维素颗粒。然而，纤维素颗粒优选的重量百分比为 1 - 50 %，更优选为 1 - 10 %，特别是 2 - 7 %，更特别是 3 - 5 %。纤维素颗粒的百分比由污泥质量，所希望的污泥干含量以及生产能力来确定。

当本发明的纤维素颗粒与阳离子聚合物结合使用时，优选将这两种

组份进行预混合，储存和传送干燥。在应用之前，将该混合物溶于或分散于水中并在没有过滤下直接加至污泥中，所述的过滤对于污泥而言不是必须的。

5 这种优选使用的纤维素颗粒和聚合物的混合物只是与阳离子聚合物的混合物，而不是与阴离子聚合物的混合物，这是因为后者将与阳离子纤维素颗粒发生反应。因而，阴离子聚合物与纤维素颗粒分开进行添加。

当本发明纤维素颗粒与阴离子聚合物结合使用时，应以干燥的形式或以水悬浮液的形式单独地储存、运送、制备和计量纤维素颗粒。同样地，阴离子聚合物也可进行储存和传送干燥，并溶解于水中，或呈乳液状。在所有情况下，两种组分必须以水溶液或悬浮液的形式单独添加至污泥中。这两种组分添加的可能性是：或者纤维素颗粒先加，或者聚合物先加。

15 通过水溶性聚合物和水不溶性纤维素颗粒的结合所得到的协同效应是令人难忘的，然而，其作用机理尚不知道。例如，利用生物污泥的试验已表明，使用 94.3 wt % 的聚丙烯酰胺和 5.7 wt % 的纤维素颗粒，而不是单纯使用聚丙烯酰胺，能使带压机 (band press) 的速度增加 62 % 至 100 %，并能使污泥的处理能力增加 $28\text{m}^3/\text{h}$ 至 $33\text{m}^3/\text{h}$ 。

20 致力于更高干含量的其它的试验也示出了令人难忘的结果。于是，只将 3wt% 的纤维素颗粒添加至所用的聚丙烯酰胺中将使压榨后的干含量增加 48% 至 53%。

特别是在造纸中，结合使用阳离子、水溶性聚合物和本发明水不溶性纤维素颗粒也示出了令人惊奇的结果。

25 在造纸中，优选单独添加纤维素颗粒和水溶性聚合物。为了过滤出影响纸张质量的凝胶颗粒，在计量点之前连续地对溶液形式的水溶性聚合物进行过滤是有益的。更好的是，先添加纤维素颗粒，然后添加水溶性聚合物。特别有益的是，在造纸的开始阶段添加纤维素颗粒，在最终阶段形成纸页之前不久添加水溶性聚合物。

30 当以时间表示并且总的循环时间约为 90 秒时，在将纸浆供至网前箱之前 30 - 60 秒内添加纤维素颗粒，而水溶性聚合物则在纸浆供至网前箱之前约 10 - 20 秒内添加。

纤维素颗粒和阳离子聚合物的混合比可在宽范围内变化，例如，可从 90:10 变至 10:90。然而，以重量为准，优选添加 40-60% 的纤维素颗

粒。优选的用量主要取决于纸张的等级。对于几乎不含填料的纸张而言，优选较高的百分比。

在造纸中，优选以水悬浮液、例如3%的悬浮液的形式添加纤维素颗粒。以水溶液、例如浓度为0.2-0.8%的水溶液添加聚合物溶液。

5 当将阴离子水溶性聚合物与纤维素颗粒结合使用时，优选相同的混合比和添加方式或添加时间。

业已证明，在造纸中使用本发明的纤维素颗粒能在纸张中获得更多的填料量。由于填料比纸张纤维更为便宜，因此出于经济的原因这是所希望的。填料能获得更好的性能，特别是能改善不透明度和适印性。

10 由于添加纤维素颗粒而产生的另外的优点是，改善纸张的成形并由此改善纸张的质量。

在本专利申请中，术语“纤维素颗粒”也指任何形式和长度的纤维，特别是纺丝纤维。在工业上和纺织领域中，纤维素纤维有各种各样的用途。

15 本发明的纤维状纤维素颗粒的特有的特征在于，它们的大大地改善的染色性能。特别是所述纤维能用合适的阴离子染料进行染色。染色纤维的特征在于，具有特别好的色牢度，这是由于与染料反应的阳离子基团被固着在纤维素纤维中或共价地结合至纤维素分子上的缘故。

下面的实施例将进一步解释本发明。

20 实施例 1

用 0.02N 的氢氧化钠，以 1:25 的比率稀释 8.5 % (重量) 黄原酸纤维素钠的水溶液。

搅拌 (350rpm) 下，将 250ml 稀释的黄原酸纤维素钠溶液与 1ml 40% (重量) 的双氰胺水溶液混合。

25 搅拌 5 分钟后，增加搅拌速度 (600rpm)，并滴加 5ml 18 % (重量) 的聚氯化铝水溶液。

用水洗涤沉淀的纤维素纤维，直到上清液不再有阳离子为止。

实施例 2

30 用 18% 的氢氧化钠水溶液将 100kg 纸浆转化成碱金属纤维素化物 (AC)。将 20kg 3 - Cl - 2 - 羟基丙烷三甲基氯化铵添加至压榨过的 AC 中。在冷却的捏合机中于 35 °C 反应 6 小时。用盐酸进行中和并用水进行洗涤。对所得的阳离子化的纤维素进行干燥并打浆至所需的颗粒

大小。

实施例 3

为检测实施例 1 得到的纤维素纤维的阳离子性,将甲基红用作阴离子染料。将按常规沉淀的、未改性的纤维素纤维与根据实施例 1 生产的阳离子化的纤维素纤维进行阳离子性比较。为此将本发明的纤维与甲基红溶液混合, 然后进行离心处理。离心处理之后, 对纤维的颜色和上清液的着色进行评判。

在根据实施例 1 生产的、阳离子化的纤维素纤维中, 纤维被明显着色, 与此同时, 上清液明显脱色, 这与未改性的纤维素纤维相反。

10 作为对比, 将亚甲基蓝用作阳离子染料。利用弱阴离子的、未改性的纤维素纤维时, 观察到纤维的着色, 而根据实施例 1 生产的阳离子化的纤维素纤维不着色。另外, 在阳离子化纤维中, 上清液不脱色。

实施例 4

为检测根据实施例 1 生产的纤维素纤维的效能, 将由木质和含灰产品得到的纸浆(天然照相凹印的原料)与根据实施例 1 生产的阳离子纤维素纤维进行混合, 由此通过标准方法形成纸页。对纸页定量、耐破压力、撕裂强度和纸张的成形进行评判。业已证明, 当与同时进行的对比试验比较时(不添加所述阳离子化纤维), 根据实施例 1 生产的阳离子化的纤维素纤维对包括灰分在内的细小物质的分布, 以及强度和成形有正面影响,

实施例 5

利用平均长度约 4cm 的、根据实施例 1 生产的阳离子化的纤维素纤维, 对得自废水净化厂的、由于非常细小而难于絮凝的消化污泥进行絮凝试验。结果证明, 阳离子化的纤维素纤维能得到良好的絮凝、高的沉降速度和澄清的上清液, 而利用常规的絮凝剂, 即聚丙烯酰胺进行的对比试验表明, 只有很少的絮凝。

实施例 6

用氢氧化钠水溶液(4g/l)将 8.5%(重量)的黄原酸纤维素钠的水溶液稀释至 4.25%(以纤维素计)。

30 用水将阳离子化剂即双氰胺甲醛缩合物树脂 40%的水溶液(得自 SKW Trostberg 的市售产品, Melflock C3)稀释至 2%的活性浓度。

利用搅拌器以 750rpm 对 600ml 上述稀释的 2%的双氰胺甲醛缩合物

树脂溶液进行搅拌,然后将 940ml 稀释至 4.25%的上述黄原酸纤维素钠溶液缓慢加至搅拌的阳离子化剂中。

然后,将该已包含沉淀颗粒的混合物缓慢加至沉淀浴中。所述沉淀浴由 3000ml 含 35g 硫酸 (98 %) 的水溶液组成, 该浴同样进行连续搅拌。

- 5 在该沉淀浴中, 有大量产品沉淀。如果需要保证 pH 小于 2, 可添加更多的酸。

通过装有细塑料筛网的滤液漏斗过滤出沉淀的、纤维状产品, 溶解于 1000ml 去离子水中并摇匀。用稀氢氧化钠溶液将 pH 调节在 4.5 和 5.5 之间。

- 10 通过装有细塑料筛网的滤液漏斗再次过滤出沉淀的产品, 反复溶解于 1000ml 去离子水中并摇匀, 以及过滤, 直到在上清液中不再能检测到明显的阳离子性为止。

- 在该洗涤阶段, 即使有也很少的残余阳离子性通过用等分试样用粒子电荷检测器 (μ Tek PCD 02) 对标准化的阴离子聚合物进行滴定试验来测量, 或通过用作指示剂的合适的染料 (邻 - 甲苯胺蓝) 来检测。

15 从过滤器中取出湿产品 (固含量约 12 - 20 %), 然后以该状态储存。

实施例 7

- 20 用氢氧化钠水溶液 (4g/l) 将 8.5% 重量的黄原酸纤维素钠水溶液稀释至 1 % (以纤维素计) 。

用水将阳离子化剂即聚二烯丙基二甲基氯化铵 40 % 的水溶液 (市售产品, FLOERGER FL 45 C) 稀释至 1 % 的活性浓度。

- 25 在不将空气引入该溶液中的情况下, 用高剪切力的搅拌器对 2000ml 上述稀释至 1% 的黄原酸纤维素钠的溶液进行搅拌。然后, 经 30 秒钟将 600ml 上述 1% 的聚二烯丙基二甲基氯化铵溶液添加至该搅拌液中。对得到的混合物再进行剧烈搅拌一分钟。

阳离子化剂与黄原酸纤维素盐溶液的反应使混合物的粘度立即增加。例如, 如果将未稀释的粘稠物质和聚-DADMAC 混合在一起 (以上述的固含量), 那么该混合物将立即固化, 然后分离成固相和液相。

- 30 将 1000ml 含 25g 硫酸 (98%) 的水溶液添加至搅拌的混合物中并由此完成沉淀。如果需要保证 pH 小于 2, 可添加更多的酸。

通过装有细塑料筛网的滤液漏斗过滤出沉淀的、纤维状产品, 溶解

于 500ml 去离子水中并摇均。用稀氢氧化钠溶液将 pH 调节在 4.5 和 5.5 之间。

通过装有细塑料筛网的滤液漏斗再次过滤出沉淀的产品，反复地溶解于 500ml 去离子水中并摇均，以及过滤，直到在上清液中不再能检测到明显的阳离子性为止。

在该洗涤阶段,即使有也很少的残余阳离子性通过用等分试样用粒子电荷检测器 (µTek PCD 02) 对标准化的阴离子聚合物进行滴定来测量, 或通过用作指示剂的合适的染料 (邻-甲苯胺蓝) 来检测。

从过滤器中取出湿产品(固含量约 12-20%),然后以该状态储存。

10 实施例 8

重复实施例 6 的步骤,所不同的是使用不同的阳离子化剂,即 20 % (重量) 的聚乙烯亚胺溶液 (得自 BASF 的市售产品, Polymine SK)。用水将该聚乙烯亚胺溶液稀释至 2 % 的浓度。在反应中使用 600ml 稀释的这种阳离子化剂溶液。

15 实施例 9

重复实施例 6 的步骤,所不同的是,使用不同的阳离子化剂,即 50 % 重量的聚胺水溶液 (市售产品, FLOERGER FL 17)。用水将该聚胺溶液稀释至 2 % 的浓度。在反应中使用 600ml 稀释的这种阳离子化剂溶液。

实施例 10

20 用氢氧化钠水溶液 (4g/l) 将 8.5 % (重量) 的黄原酸纤维素钠的水溶液稀释至 4.25% (以纤维素计)。

阳离子化剂即活性的、阳离子单体 (得自 Raisio 的市售产品, RAISACAT 65) 包含下列配料 (浓度约 70 %):

- | | | |
|----|---------------------|-------|
| | 1) 3-氯-2-羟丙基-三甲基氯化铵 | 约 2% |
| 25 | 2) 2,3-环氧丙基-三甲基氯化铵 | 约 66% |
| | 3) 2,3-二羟丙基-三甲基氯化铵 | 约 3% |

用去离子水将 2.2g 市售产品稀释至 200ml。

在不使空气引入溶液中的情况下, 利用螺旋桨搅拌器在 850rpm 对 470ml 稀释至 4.25 % 的上述黄原酸纤维素钠水溶液进行搅拌。然后经 30 秒钟, 将 200ml 上述稀释的阳离子化剂溶液添加至所述的搅拌液中。然后再对得到的混合物搅拌 30 分钟。

将 670ml 含 18g 硫酸 (98%) 的水溶液添加至搅拌的混合物中并由

此完成沉淀。如果需要保证 pH 小于 2，可添加更多的酸。

通过装有细塑料筛网的滤液漏斗过滤出沉淀的、纤维状产品，溶解于 500ml 去离子水中并摇匀。用稀释的氢氧化钠溶液将 pH 调节在 4.5 和 5.5 之间。

- 5 通过装有细塑料筛网的滤液漏斗再次过滤出沉淀的产品，反复溶解于 500ml 去离子水中并摇匀，以及过滤，直到在上清液中不再能检测到明显的阳离子性为止。

在该洗涤阶段，即使有也很少的残余阳离子性通过用等分试样用粒子电荷检测器（ μ Tek PCD 02）对标准化的阴离子聚合物进行滴定来测量，或通过用作指示剂的合适的染料（邻-甲苯胺蓝）来检测。

从过滤器中取出湿产品（固含量约 12 - 20 %），然后以该状态储存。

实施例 11

15 利用不同的阳离子化剂，即 40 %（重量）的特别高支化度的聚二烯丙基二甲基氯化铵水溶液，进行与实施例 7 相同的步骤。与实施例 7 相同，用水对聚二烯丙基二甲基氯化铵进行稀释。

实施例 12

20 利用不同的阳离子化剂，即 48.5 %（重量）的特别低分子量的聚二烯丙基二甲基氯化铵的水溶液，进行与实施例 7 相同的步骤。与实施例 7 相同，用水将聚二烯丙基二甲基氯化铵稀释至 1% 的浓度。

实施例 13

25 利用不同的阳离子化剂，即 40 %（重量）聚二烯丙基二甲基氯化铵和丙烯酸共聚物的溶液，进行与实施例 6 相同的步骤；所述单体组分丙烯酸的含量低于 10 %。在本实施例中，用水将共聚物溶液稀释至 1 % 的浓度。

实施例 14

用氢氧化钠水溶液(4g/l)将 8.5%重量的黄原酸纤维素钠水溶液稀释至 2%的浓度(以纤维素计)。

30 以未稀释的形式使用阳离子化剂，即 29 % 的聚氯化铝的水溶液（得自 Ekokemi 的市售产品，EKO FLOCK 70）。

在不将空气引入该溶液中的情况下，用旋桨式搅拌器对 1000ml 上述稀释至 2 %（以纤维素计）的黄原酸纤维素钠溶液进行强烈搅拌。然后，

经 30 秒钟将 21ml 上述未稀释的阳离子化剂溶液添加至该搅拌液中。对得到的混合物再进行剧烈搅拌一分钟。

将 1000ml 含 20g 硫酸 (98 %) 的水溶液添加至搅拌的混合物中并由此完成沉淀。如果需要保证 pH 小于 2 , 可添加更多的酸。

- 5 通过装有细塑料筛网的滤液漏斗过滤出沉淀的、纤维状产品, 溶解于 500ml 去离子水中并摇均。用稀氢氧化钠溶液将 pH 调节至 3-4。

通过装有细塑料筛网的滤液漏斗再次过滤出沉淀的产品, 重复地溶解于 500ml 的去离子水中并摇均, 以及过滤。

- 10 从过滤器中取出湿产品 (固含量约 12 - 20 %) , 然后以该状态储存。

实施例 15

用氢氧化钠水溶液(4g/l)将 8.5%重量的黄原酸纤维素钠水溶液稀释至 2%的浓度(以纤维素计)。

- 15 以未稀释的形式使用阳离子化剂, 即 45 % 的铝酸钠的水溶液 (得自 Mare 的市售产品 Fimar A 2527) 。

在不将空气引入该溶液中的情况下, 用旋桨式搅拌器对 1000ml 上述稀释至 2%的黄原酸纤维素钠的溶液进行搅拌。然后, 经 30 秒钟将 24ml 上述未稀释的阳离子化剂溶液添加至该搅拌液中。对得到的混合物再进行剧烈搅拌一分钟。

- 20 将 1000ml 含 37g 硫酸(98%)的水溶液添加至搅拌的混合物中并由此完成沉淀。如果需要保证 pH 小于 2, 可添加更多的酸。

通过装有细塑料筛网的滤液漏斗过滤出沉淀的、纤维状产品, 溶解于 500ml 去离子水中并摇均。用稀释的氢氧化钠溶液将 pH 调节至 3-4。

- 25 通过装有细塑料筛网的滤液漏斗再次过滤出沉淀的产品, 反复地溶解于 500ml 的去离子水中并摇均, 以及过滤。从过滤器中取出湿产品(固含量约 12 - 20%), 然后以该状态储存。

实施例 16

利用改性纤维素 (黄原酸甲基纤维素钠) 进行与实施例 7 相同的步骤。用低取代的、水不溶的甲基纤维素代替未改性的纤维素。

- 30 实施例 17

按如下用氯化锂、二甲基乙酰胺 (DMA) 和水制备纤维素溶液。

将已漂白并在湿态储存的纤维素浆添加至氯化锂和二甲基乙酰胺的

混合物中，结果使各组分的比例如下：纤维素 5 份（干重量），氯化锂 11 份，二甲基乙酰胺 82 份以及适量水（来自湿浆）。

5 利用高剪切搅拌器并在真空下在水浴上加热，使该混合物进行均化，直到混合物的水含量低于 3 % 为止。使用无水氮气滴流喷射来帮助除水。

所得的悬浮液在冷冻器中冷却至 5 °C 并在该温度保持一天。进行周期性的搅拌以帮助悬浮纤维素的溶解。将得到的溶液加热至 50 °C 并通过细筛网进行过滤。

10 将 40 %（重量）的聚二烯丙基二甲基氯化铵的水溶液（市售产品，FLOERGER FL 45 C）用作阳离子化剂。

以溶解的纤维素为准，将 10 %（重量）未稀释形式的阳离子化剂（以活性物质计）在连续混合下缓慢添加。少量随阳离子化剂而引入该溶液中的水一般不会干扰纤维素 - 氯化锂 - 二甲基乙酰胺 - 水的溶液平衡，因此，该纤维素不会沉淀，但所得混合物的粘度将迅速地升高，并立即进行下一个步骤。

将 50 °C 的所得到的混合物倒入搅拌的含水沉淀浴的涡流区，由此沉淀出阳离子化的纤维素。

通过装有细塑料筛网的过滤漏斗，从该混合物中过滤出沉淀的、纤维状产品。

20 在去离子水中摇匀过滤出的产品并再次进行过滤。本次洗涤从产品中除去残余量的盐和 DMA。

用去离子水再次对该产品进行洗涤并过滤。重复该过程，直到不再能检测到明显的阳离子性为止。

25 从过滤器中取出湿产品（固含量约 12 - 20 %），然后以该状态储存。

实施例 18

按如下用 N - 甲基吗啉 - 氧化物（NMMO）制备纤维素溶液。

对 NMMO/水混合物的水含量进行分析。在该阶段水含量通常为 30% 左右。

30 将粉末状的纯纤维素添加至上述的混合物中，其添加量以 NMMO 计为 3.6 %（重量）。然后将该混合物置于真空烧瓶中，所述烧瓶装有搅拌器和用来在液面下滴流无水氮气的喷射管。然后在水浴中将烧瓶加热至

95 ℃。施加真空，开动搅拌器并使少量氮气通过液相鼓泡，于是逐步地将水除去。

在某一水和 NMMO（约 88%NMMO）的浓度时，纤维素发生溶解。然后停止氮气吹洗并关闭真空泵。在本试验中，将 40 % 聚二烯丙基二甲

5 基氯化铵的水溶液（市售产品，FLOERGER FL 45 C）用作阳离子化剂。

以溶解的纤维素为准，在连续混合下缓慢添加 10 % 未稀释形式的阳离子化剂（以活性物质计）。少量随阳离子化剂引入该溶液中的水（约 0.5 %）不会改变纤维素 - NMMO / 水的溶液平衡，因此，该纤维素不会沉淀。

10 利用齿轮泵，将得到的混合物泵送通过玻璃棉填充的过滤器，然后通过纺丝喷头进入水浴中，在水浴中，阳离子化的纤维素发生凝结并形成纤维。

过滤出这些纤维，然后进行洗涤、干燥，再切割成约 1 厘米的长度。

实施例 19

15 制备 2 %（重量）的羧甲基纤维素（CMC）的水溶液，所述 CMC 的取代度约为 0.55，并搅拌一小时，以便保证 CMC 的完全溶解。

用水将阳离子化剂即双氰胺甲醛缩聚物树脂 40 % 的水溶液（得自 SKW Trostberg，Melflock C3）稀释至 4%（重量）的浓度。

用旋桨式搅拌器以 800rpm 对 1000ml 上述 2 % 的 CMC 溶液进行搅

20 拌。然后，经 10 秒钟将 125ml 上述稀释至 4% 的双氰胺甲醛缩聚物树脂水溶液添加至该搅拌液中。对已含沉淀的阳离子化的纤维素的该混合物再搅拌五分钟。

通过装有细塑料筛网的滤液漏斗过滤出沉淀的产品，反复地溶解于 500ml 的去离子水中并摇均，以及过滤，直到在上清液中不再能检测到明显

25 的阳离子性为止。

在该洗涤阶段，即使有也很少的残余阳离子性通过用等分试样用粒子电荷检测器（ μ Tek PCD 02）对标准化的阴离子聚合物进行滴定来测量，或通过用作指示剂的合适的染料（邻 - 甲苯胺蓝）来检测。

从过滤器中取出湿产品（固含量约 12 - 20 %），然后以该状态储

30 存。

实施例 20

测量得自实施例 6 的阳离子化纤维素的固含量。取出足以得到 10 克

全干产品的足量湿产品，并用水配制成 200 克。将该分散体送至六辊磨浆机并以 1500rpm 打浆 10 分钟。这种磨浆机通常是在实验室中使用的，用来测试造纸纤维打浆性能。上述打浆参数可与用于测试造纸纤维所用的参数相比。

- 5 利用 5、15、30 和 45 分钟的打浆时间重复上述步骤。在测量固含量之后，将打浆颗粒稀释成 3 %（重量）的悬浮液。以该状态储存湿产品（固含量约 3 %）。

实施例 21

- 10 利用邻甲苯胺蓝作为终点指示剂，通过对标准化的 0.001 N 的聚乙烯磺酸钠（Na - PES）进行滴定来测量得自实施例 20 的各种产物的阳离子性。

15 另一可供选择的方法是，通过如下的反滴定来测量阳离子性。将由上述方法得到的产物与过量标准化的 0.001N 的聚乙烯磺酸钠(Na-PES)混合并搅拌一小时。然后离心分离出固体并将澄清上清液的等分试样对 0.001N 的在粒子电荷检测剂中的聚二烯丙基二甲基氯化铵(聚-DADMAC)进行滴定。根据聚 - DADMAC 的消耗计算产物的电荷。

通过反滴定测得的阳离子性通常比直接测量的阳离子性要高。这可解释为如下的事实，即在反滴定期间，由于持续时间较长，试剂渗透入纤维素结构内，并因此与更少可用的电荷载体反应。

- 20 下表示出了以不同打浆时间为函数的实施例 6 的阳离子性。可以看出，阳离子性随打浆时间的增加而增加，这可由如下事实来解释，即更长的打浆时间减小了粒径，并因此减小了比表面积和有效电荷。

在六辊磨浆机中的打浆时间(分钟)	阳离子电荷(干产物)(微克当量/克)
0	251
5	394
10	748
15	911
30	978
45	1027

实施例 22

- 25 利用 Kjeldahl 法测量实施例 6 的干产品的氮含量。

另外，同样地对实施例 6 的无水的阳离子化剂的氮含量进行测量。

氮含量所用的参考值是在酸中沉淀出的非离子化的纤维素，如黄原酸纤维素钠。然而，该值低于该方法的检测极限。

通过比较所用阳离子化剂的用量和在最终产品中的氮含量，可得出反应的收率。根据所选择的阳离子化剂，该值通常在 60 和 90 % 之间。

5 实施例 23

测量实施例 6 中用同样的原料制得的阳离子化纤维素的固含量。将足以获得 380 克干产物的足量的湿产物（固含量 15 %）添加至 Sulzer Escher Wyss p 12 实验室圆锥精浆机的碎浆机中。该精浆机通常是在造纸实验室中使用的、用来测试造纸纤维的打浆特性。

用水将上述用量的阳离子化的纤维素填充至 12.5 升并分散一分钟。然后，将该浆液输送至该装置的精浆区，除去带入的空气并在连续循环下将该产品泵送通过精浆机，精浆时间为 5 分钟，于是进行了打浆操作。

在打浆期间，通过自动控制将动力组保持在 350 瓦，转子速度为 15 1500rpm。处理阳离子化纤维素的打浆能量约为 0.08 kw/kg。

上述打浆参数可与用于对造纸纤维进行打浆的参数相比。

另外，也可用不同的打浆时间（1, 2, 3, 4, 6, 7, 8, 9 和 10 分钟）对该产品进行打浆。

打浆之后，再次测量固含量，将打浆产品稀释至 3 % 的浓度，并在该状态下储存。

20 实施例 24

在 105 °C 的加热烘箱中干燥实施例 6 的产物，直到湿含量在 4 和 8 % 之间为止。在这种状态下，该产物能容易地破碎成小块，稠度可与压缩饼干相比，并且在这种状态下储存一定的时间。

25 实施例 25

用水将实施例 24 的干燥产物湿润约 10 分钟，然后如实施例 20 所述，在六辊磨浆机中打浆 10 分钟。打浆后，再次测量固含量并将打浆产物稀释至 3% 的浓度，并在此状态储存。

30 实施例 26

在 Braun 4045 型咖啡磨中以最细的设置对干燥状态的实施例 24 的干燥产物进行研磨，为时 5 分钟，然后在该状态下储存。

实施例 27

利用实施例 20 的步骤,对实施例 6 的阳离子化的纤维素进行打浆,为时 10 分钟。将得到的细小固体颗粒从打浆液中滤出,并收集在微细的合成滤布上,然后在 90 ℃ 进行干燥。在干燥状态,该产物能容易地破碎成小块,可与压缩饼干相比,并在该状态储存。

实施例 28

在实验室离心机中以 1000rpm 对实施例 20 的产物进行纺丝,为时 5 分钟。泌出上层水相。留在管中的糊状物的固含量约为 18 %,并在该状态储存。

10 实施例 29

用水将实施例 28 的产物稀释至约 3%并缓慢进行搅拌。因此,又可容易地在短时间内将很细的糊状产物分散于水中。

实施例 30

将实施例 28 的产物添加至用于污泥脱水的水溶性阳离子聚丙烯酰胺的溶液中 (FLOERGER FO 4190) 中。在这种场合,添加以阳离子聚丙烯酰胺全干重量为准约 5%的阳离子化的纤维素。

缓慢地对该混合物进行搅拌。于是,该产物能容易地在短时间内分散于聚丙烯酰胺溶液中。

实施例 31

20 将实施例 27 的干燥产物添加至水中,得到浓度为 3%的溶液,然后搅拌 10 分钟。接着在高剪切混合机中分散 5 分钟,得到均匀的悬浮液。

实施例 32

25 为保持产物的均匀分散状态,利用 10 分钟的打浆时间对实施例 20 制得的产物进行缓慢搅拌。停止搅拌并在一小时后观察到阳离子化的纤维素颗粒有部分沉淀。

若干天后,所形成的沉淀糊约占液体体积的一半。再次开启搅拌器,由此可容易地再次将该沉淀物均匀分散于水中。

30 利用在抽吸侧和输送侧装有球阀并装有内径为 16mm 的合适管路的隔膜泵(最大容量为 23 升/小时),将如此稀释的产物(固含量约为 3%)进行循环泵送。在 24 小时连续循环之后,泵送效率没有降低。

利用装有水介质用的橡胶定子的小的螺杆输送泵或“ Mohno ” 泵(最大容量为 20 升/小时),将另一部分分散的产物(固含量约为 3 %)

进行循环泵送。在 24 小时连续循环之后,泵送效率没有降低。

实施例 33

生物污泥的脱水

5 将实施例 20 的阳离子化的纤维素以 3 % 分散液形式与对污泥进行脱水的现有技术中使用的阳离子的、水溶性聚丙烯酰胺基的絮凝剂 (可购得 Allied Colloids, DP7 - 5636) 结合使用。与单独使用阳离子聚丙烯酰胺絮凝剂相比, 这将加速生物污泥的脱水并增加脱水污泥的固含量。

10 在本现场测试中使用的污泥得自城市 / 工业污水厂并含有初级和生物污泥的混合物。在添加沉淀剂 / 絮凝剂之前, 在厌氧消化器之后的污泥增浓器和最终的脱水压机之间取出所述的污泥。其固含量约为 2%。

将在该工厂中使用的标准的粉状聚合物制成 0.3 % (重量) 的水溶液。在一系列最佳化实验后, 该阳离子的、水溶性的聚合物选择为最合适的产品。

15 用水进一步将该阳离子化的纤维素稀释至 0.3% 的固含量。这意味着, 所述两种产物的任何的混合物总将具有相同的活性配料浓度。

使用下面的装置进行实验室试验:

20 1) Britt - jar 脱水测试装置 (见所附的附图) 备有预称量的黑色带式过滤器 (black ribbon filter) (Schleicher & Schull 589, 直径 110mm, 无灰的)。不使用在造纸实验室中使用的用于脱水测试常用的筛网和精密的搅拌器。

25 2) 使用柔性硅酮软管使装有开/关闭的脱水管相连至置于天平上的罐上。给该天平编排程序以便以设定的时间间隔将登记重量的信号送至一计算机, 计算机记录转送的信号。这使得滤液重量对时间的脱水曲线能被记录。收集罐同样也装有柔性管连接至真空泵, 以致在脱水期间可调节预定的真空值。

3) 安装备有 Britt-jar 的精密搅拌器, 以便能对 500ml 烧杯的内含物进行搅拌。

4) 滤纸 (Schleicher & Schull 589, 黑色带式 (black ribbon), 直径 110mm,), 计量注射器, 天平, 干燥炉等。

30 使用下面的测量步骤。

通过将 0.3% 的阳离子化的纤维素分散体与 0.3% 的阳离子的、水溶性聚丙烯酰胺(PAA)絮凝剂混合来制备一系列絮凝剂溶液, 以便给出从纯

PAA 至各种混合物至纯阳离子化的纤维素的范围。在所有混合物中，活性配料的浓度均相同。

5 将 500ml 新的、未经处理的污泥(固含量为 2%)置于烧杯中并以 200rpm 搅拌 1 分钟。然后利用注射器添加 15ml 絮凝剂(45mg)。这与实际所用的剂量相似。

另外，再对如此处理过的污泥缓慢混合 2 分钟。在此期间，开启真空泵，以使真空稳定。湿润 Britt-jar 中的滤纸并将天平调零。

10 将 130ml 取自烧杯中的絮凝过的污泥加至 Britt-jar 中，由此形成约 1.5cm 厚的污泥层。开启 Britt-jar 和收集罐之间的阀门并从天平将数据传送至开着的计算机中。

在脱水期间，自动记录收集罐中滤液的重量。污泥充分脱水，即表现为液体停止进入收集罐并且空气通过污泥引入到收集罐中，或在脱水很差的情况下，即表现为过滤器被细小物质堵塞时，停止该测试。测量留在过滤器上的污泥的固含量。测量滤液的混浊度和化学需氧量(COD)。

15 利用不同的絮凝剂重复该步骤。对于每一种所使用的絮凝剂，用滤液重量的数据对时间进行作图。针对每种所使用的絮凝剂，还对干物质含量以及滤液混浊度和 COD 列成表格。

结果:

表1(污泥的脱水速度)

生物污泥的脱水,用不同量的与聚丙烯酰胺结合使用的阳离子化的纤维素-在不同时间的滤液重量										
	用于污泥脱水的絮凝剂体系具体组分的百分比									
%阳离子化的纤维素	0	0	1	2	4	6	8	10	50	100
%阳离子聚丙烯酰胺	0	100	99	98	96	94	92	90	50	0
脱水时间(分钟)	各脱水时间滤液的重量(克)									
1	5	31	37	48	50	31	32	27	25	8
2	5	48	50	55	57	46	45	39	30	10
3	7	54	56	62	67	50	47	44	31	10
4	8	58	61	69	75	52	51	46	35	15
5	10	64	67	73	76	55	53	46	37	17
6	10	67	69	75	80	58	57	53	42	20

表2(脱水污泥的固含量)

生物污泥的脱水,用不同量的与聚丙烯酰胺结合使用的阳离子化的纤维素-脱水污泥的固含量										
	用于污泥脱水的絮凝剂体系具体组分的百分比									
%阳离子化的纤维素	0	0	1	2	4	6	8	10	50	100
%阳离子聚丙烯酰胺	0	100	99	98	96	94	92	90	50	0
	脱水污泥的固含量(%)									
	*	19.6	20.8	22.7	24.2	21.9	21.5	21.0	16.1	*

- 5 注: 标记*的试样在合理的时间内不能脱水, 这是由于过滤器被细小物质堵塞的缘故。

表 3(滤液的混浊度和 COD)

生物污泥的脱水,用不同量的与聚丙烯酰胺结合使用的阳离子化的纤维素-滤液的混浊度和 COD										
	用于污泥脱水的絮凝剂体系具体组分的百分比									
	0	0	1	2	4	6	8	10	50	100
%阳离子化的纤维素	0	0	1	2	4	6	8	10	50	100
%阳离子聚丙烯酰胺	0	100	99	98	96	94	92	90	50	0
	滤液的化学需氧量(mgO ₂ /l)									
COD(mgO ₂ /l)	1580	1080	1060	980	970	1000	1040	1050	1400	1590
	滤液的混浊度(FNU)									
混浊度 FNU	+450	405	400	388	364	393	402	415	+450	+450

- 用阳离子化的、水不溶性的、打过浆的纤维素颗粒替代约 4%的水溶性的、阳离子的聚丙烯酰胺，污泥的脱水速度将令人惊奇地大为增加，另外，脱水污泥的固含量也将明显地增加，并且滤液中的化学需氧量和混浊度也将降低。

实施例 34

初级污泥 (primary sludge) 的脱水

- 对于该污泥，使用与实施例 33 相同的试验步骤，其中不同之处如下。
- 所使用的阳离子化的纤维素是用聚 - DADMAC 作为阳离子化剂在实施例 7 中制得的，通过实施例 20 所述的步骤对该纤维素打浆 10 分钟。
- 在本实施例中使用的污泥取自工业、机械废水工厂，在所述工厂中，废水通常被沉淀和沉降，在污泥浓缩机中浓缩沉淀物，然后，在用水溶性阳离子聚丙烯酰胺处理后，在带压机上进行脱水。
- 在该工厂中使用的标准产品已知有 Floerger FO 4190(商品名)。另外，实验室实验使用的污泥也取自污泥浓缩机和带压机之间的位置，是未添加絮凝剂的。该污泥的固含量为 2%。

结果：

表 4(在脱水期间滤液的重量)

<u>生物污泥的脱水,用不同量的与聚丙烯酰胺结合使用的阳离子化的纤维素-在不同时间的滤液重量</u>										
	用于污泥脱水的絮凝剂体系具体组分百分比									
	0	0	1	2	4	6	8	10	50	100
%阳离子化的纤维素	0	0	1	2	4	6	8	10	50	100
%阳离子聚丙烯酰胺	0	100	99	98	96	94	92	90	50	0
脱水时间(分钟)	从污泥中脱出滤液的重量(克)									
0.5	8	21	22	23	25	26	25	21	18	12
1.0	12	37	40	42	43	44	41	31	24	17
1.5	14	49	52	55	57	58	52	42	30	19
2.0	15	54	56	60	64	67	60	49	35	21
2.5	18	57	58	63	67	72	63	54	40	23
3.0	20	59	60	66	72	76	69	59	46	24

表 5(脱水污泥的固含量)

<u>生物污泥的脱水,用不同量的与聚丙烯酰胺结合使用的阳离子化的纤维素-脱水污泥的固含量</u>										
	用于污泥脱水的絮凝剂体系具体组分的百分比									
	0	0	1	2	4	6	8	10	50	100
%阳离子化的纤维素	0	0	1	2	4	6	8	10	50	100
%阳离子聚丙烯酰胺	0	100	99	98	96	94	92	90	50	0
	脱水污泥的固含量(%)									
	*	32.1	33.8	34.4	37.6	42.3	38.5	35.2	27.6	23.1

- 5 注: 标记*的试样在合理的时间内不能脱水, 这是由于过滤器被细小物质堵塞的缘故。

表 6(滤液的混浊度和 COD)

生物污泥的脱水,用不同量的与聚丙烯酰胺结合使用的阳离子化的纤维素-滤液的混浊度和 COD										
用于污泥脱水的絮凝剂体系具体组分的百分比										
%阳离子化的纤维素	0	0	1	2	4	6	8	10	50	100
%阳离子聚丙烯酰胺	0	100	99	98	96	94	92	90	50	0
滤液的化学需氧量(mgO ₂ /l)										
COD(mgO ₂ /l)	1250	890	880	810	740	790	870	880	1120	1150
滤液的混浊度(FNU)										
混浊度 FNU	+450	320	308	285	252	267	312	338	401	449

- 用阳离子化的、水不溶性的、打过浆的纤维素颗粒替代约 6%的水溶性的、阳离子聚丙烯酰胺,污泥的脱水速度将令人惊奇地大为增加,另外,脱水污泥的固含量也将明显地增加,并且滤液中的化学需氧量和混浊度也将降低。

实施例 35

废水处理的凝结剂

- 来自纸张涂布机的洗涤水经常包含带阴离子电荷的胶乳;正如所预计的那样,当将该洗涤水回用于造纸中时,该胶乳将是作为干扰物质的一个经常性的问题。通常需要通过中和来对该洗涤水进行凝结,以便使之能作为稀释用水回用于造纸机上,或送至废水净化厂。

为此目的通常使用的凝结剂或者是基于水溶性的、高度阳离子化的聚合物,或者是多价金属离子的溶液,或者是这两者的组合。

- 本实施例表明,如何添加阳离子化的纤维素以从水中除去阴离子的胶体物质。接着还改善了用常规化学剂处理的这些配料的沉淀情况。

从纸张涂布机中来的废水新鲜获取。通过用 μ Tek PCD-02 滴定体系的滴定,来测量高度阴离子化的电荷。另外,混浊度和化学需氧量也很高。

- 作为对比,使用用标准沉淀剂(聚氯化铝(PAC))处理过的试样,然后用

两种水溶性的聚丙烯酰胺(阴离子+阳离子)使之絮凝。

以聚丙烯酰胺的干重量为准,将约 10 % 的阳离子化的纤维素添加至废水试样中,并混合一固定的时间。再添加通常用量的 PAC, 然后添加由于添加阳离子化的纤维素(标准用量为 90 %) 而减少量的聚丙烯酰胺。

5 将如此处理过的废水倒入已校准的量筒中并搁置一小时。

然后测定污泥体积。较小体积表明较高的, 并因此更为有利的污泥密度。另外, 还测量混浊度和化学需氧量。由于所述的水通常将作为生产用水回用, 或送至废水净化厂, 因此, 低的混浊度和低的 COD 将是有益的。

10 表 7(沉淀物的体积,混浊度和 COD)

在纸张涂布机废水的凝结和沉淀中, 阳离子化的纤维素的应用。			
在 100ml 量筒中的沉淀分析			
所用的凝结/絮凝体系	1 小时后的沉淀体积, ml	上清液的混浊度 FNU	上清液的 COD,mgO ₂ /l
无	30(沉淀物的分离差)	+450	1640
PAC+PAA(阳离子的)	12	44	260
PAC+PAA(阴离子的)	14	36	290
阳离子化的纤维素+ PAC + PAA(阳离子的)	10	35	230
阳离子化的纤维素+ PAC + PAA(阴离子的)	10	33	220

令人惊奇的是,与用标准体系得到的结果相比,用阳离子化的纤维素对废水的预处理将明显地改善沉淀作用、混浊度和 COD。这些有益性能是在结合阳离子和阴离子 PAA 时检测到的。

15 实施例 36

造纸

如实施例 20 中所述,将实施例 6 的阳离子化的纤维素打浆 10 分钟并稀释至 3% 的悬浮液。或者作为纸张留着体系的替代物或者作为又一组分, 将该产品用于实验室测试装置中, 由此得到了造纸过程的各种改进。

20

留着率 / 固着率

使用 Britt-jar 脱水测试仪。

第一部分)在无木材的细纸浆中的应用

- 5 在本实施例的第一部分中，由无木材的、打过浆的、短和长纤维与研磨的碳酸钙填料一起制备合成纸浆。对该浓浆进行稀释，添加盐以调节导电性，并将 pH 调节至中性。当过滤时，由于溶解的或胶态化溶解的物质(阴离子废料)所致，该纸浆带有负电荷。

- 10 阴离子电荷以阳离子需量形式测定，并表示为由滤液的等分部分在粒子电荷测试器中对标准化的阳离子聚合物(0.001N 的聚乙烯亚胺)进行滴定所得的结果，或利用合适的颜色指示剂如作为终点指示剂的邻-甲苯胺蓝来测量该阴离子电荷。

利用各种留着体系并且还用上文的阳离子化的纤维素替代这些体系中的各个组分，进行一系列的脱水试验。利用 Britt - jar 搅拌器进行这些试验。

- 15 在利用阳离子化的纤维素作为留着体系一部分的试验中，该组分在第二组分即水溶性聚合物添加之前添加。第二组分只是在脱水开始前不久才添加。

- 20 通过用预称重的、无灰份的滤纸过滤，对 Britt-jar 滤液(A)的固含量进行测试，得到第二滤液(B)。使该滤纸灰化，以便测量填料的留着量。如上所述，测量第二滤液(B)的化学需氧量(COD)混浊度和残余的阴离子电荷或阳离子电荷。

测试的结果列于表 8 中。

表 8

与水溶性聚合物结合的阳离子化的纤维素对总留着率、填料留着率等的影响 Britt-jar 测试-无木材的、高级纸浆, 碳酸盐填料, 中性条件					
	Britt-jar 滤液		后处理过的 Britt-jar 滤液		
	总固体 g/l	填料含 量 g/l	混浊度 FNU	CSBmgO ₂ / l	阳离子需量 mgPSK/l
助留体系			FNU	mgO ₂ /l	mgPEI/l
无助留体系(空白)	2.03	1.14	445	1060	49
0.6%阳离子聚丙烯酰胺	1.71	1.17	294	810	9.6
0.3%阳离子聚丙烯酰胺+1.0%膨润土	1.59	1.22	432	790	18
0.3%阳离子化的纤维素+0.3%阳离子聚丙烯酰胺	1.34	0.95	297	770	8.7

第二部分)在包含磨木浆/脱墨浆的纸浆中的应用

在该测试系列的第二部分中,纸浆直接取自纸机混合浆池的浓浆。该
5 纸浆含有磨木浆、脱墨浆、少量纸浆纤维以及用作填料的陶土,将该纸浆稀释至 1% 的稠度。

对该纸浆进行如上所述的相同的试验步骤。这次将水溶性的聚乙烯亚胺用作 Britt-jar 脱水试验的标准留着助剂。用阳离子化的纤维素部分地替代另外也是纸机标准留着助剂的该聚乙烯亚胺。

10 本次试验的结果列于表 9 中。

表 9

与水溶性聚合物结合的阳离子化的纤维素对总留着率、填料留着率等的影响 Britt-jar 测试 - 磨木 / 脱墨 / 非木混合浆, 陶土填料, 准中性条件					
	Britt-jar 滤液		后处理过的 Britt-jar 滤液		
	总固体 g/l	填料含量 g/l	混浊度 FNU	CSBmgO ₂ /l	阳离子需量 mgPSK/l
助留体系			FNU	mgO ₂ /l	mgPEI/l
无助留体系(空白)	8.8	6.2	237	345	41
0.6%聚乙烯亚胺	7.1	5.3	128	242	25
0.3%阳离子化的纤维素 + 0.3%聚乙烯亚胺	6.6	5.0	94	226	21

- 通过用阳离子化的、水不溶性的、打过浆的纤维素颗粒替代某些水溶性的阳离子聚合物（实施例 1 中的聚丙烯酰胺或实施例 2 中的聚乙烯亚胺），将得到包括填料在内的细小物质留着率的令人惊奇的明显增加，以及明显降低的混浊度，化学需氧量和阴离子性，并因此明显地降低第二滤液中溶解的和胶态化溶解的阴离子废料。这些改善对于造纸过程来说当然将是有重大意义的。

脱水

- 10 第三部分)在纸浆(非木材高级纸)中的应用

- 在第二试验中，对 Britt-jar 安装更大直径的脱水口，使要被测量的纸浆的脱水速度直接随纸浆、所添加的助剂以及所使用的筛而变化。在该改进的 Britt-jar 方法中，将滤液收集在置于电子天平上的罐中。该天平设计程序，以便在固定的时间间隔将所记录重量的信号送至一计算机中，
- 15 以便能记录滤液重量对时间的脱水曲线图。

这些试验结果列于表 10 中。留着 / 脱水体系百分比指的是，以纸浆干重量为准，留着助剂的干重量。

表 10

非木材、加填碳酸盐、中性条件纸浆的脱水				
	达到确定体积时的测量时间(秒)			
	50ml	100ml	150ml	200ml
留着/脱水体系	脱水时间(秒)			
无留着体系	47	125	235	312
0.06%阳离子聚丙烯酰胺(PAA)	13	38	87	141
0.03%阳离子化的纤维素+0.03% 阳离子 PAA	9	22	52	117

通过用阳离子化的、水不溶性的、打过浆的纤维素颗粒替代某些常用的水溶性的阳离子聚合物（本实施例中为聚丙烯酰胺），将使该纸浆的脱水速度得到令人惊奇的明显增加。这意味着，当应用于造纸机上时，能增加速度并因此增加纸张的生产率。

实施例 37

将实施例 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 25 和 31 的阳离子化的纤维素用来部分替代造纸中的水溶性聚合物留着体系, 并对彼此的结果进行对比。作为对比例, 只使用聚合物和空白, 以及也包括实施例 7 制备的纤维素, 但不添加任何阳离子化剂。

通过实施例 20 的打浆步骤对各产品打浆 10 分钟, 并以 3 % 的浆液使用。

所用的试验步骤是实施例 36 第一部分的方法。以标准化的 0.4% 阳离子化的纤维素的浓度添加各产品, 其中含有 0.2% 的作为助留体系的水溶性聚丙烯酰胺。该纸浆也与实施例 36 第一部分的相同。

结果列于表 11。

表 11

Britt-jar - 各种阳离子化纤维素产品的对比。留着率以 Britt-jar 滤液中的固体量来表示	
所使用的阳离子化的纤维素产品-实施 例号	在 Britt-jar 滤液中的总固体量, g/l
不使用(空白试验)	4.42
无阳离子化的纤维素	4.35
100%聚合物-没有阳离子化的纤维素	3.01
6	2.42
7	2.72
8	2.66
9	3.00
10	3.21
11	2.56
12	2.90
13	2.87
14	2.58
15	2.77
16	2.94
17	2.80
19	2.91
25	2.70
31	2.87

在该 Britt-jar 试验中,使用阳离子化的纤维素的留着率总是高于只使用聚合物的留着率。当使用未阳离子化的纤维素时,检测不到这种影响。

5 实施例 38

纸张性能

本实施例将说明,通过用阳离子化的纤维素部分替代常规的留着体系,可保持或改善纸张的强度,同时还能增加填料的含量。由于填料含量的增加通常将减少纸张的强度,因此这将是意义重大的。

利用实验室纸页成形器制备纸页。所使用的纸浆与实施例 36 第一部分中使用的纸浆基本相同，即非木材的、短和长纤维与碳酸钙填料的混合物。

所使用的阳离子化的纤维素来自实施例 7，聚 - DADMAC 用作阳离子化剂并且按照实施例 20 所述进行 10 分钟的打浆。

利用各种留着体系并如上所述用阳离子化的纤维素部分替代这些留着助剂，来制备各种纸页。

表 12

在实验室纸页成形器上制得的纸页的性能				
非木材的，碳酸盐填充的纸浆。中性条件				
留着体系	纸张克重 g/m ²	填料含量 %	透气度 ml/min	裂断长 km
无	65.1	2.2	2880	5.9
0.2%阳离子 PAA+1.5%膨润土	66.5	13.1	2710	4.4
0.6%阳离子 PAA	67.4	13.9	2850	4.3
0.4%阳离子化的纤维素(实施例 7)+0.2%阳离子 PAA	67.0	15.4	2980	4.4

10 实施例 39

在造纸过程中用于阴离子废料的固着剂

将如实施例 20 所述进行 10 分钟打浆的实施例 14 的产品用来处理磨木造纸纤维浆，以便使阴离子废料固着。

以约 4 % 的纸浆形式直接从纸机进入纤维物流取得的纸浆包含相当大量的阴离子废料，如木素基的、可溶的和胶态化可溶的物质；这些物质将干扰造纸过程，尤其是将干扰留着体系。

将作为废料捕集剂的阳离子化的纤维素的效率与无机的、阳离子固着剂（得自 Ekokemi 的聚氯化铝）和有机的、水溶性的阳离子聚合物（BASF Catiofast SL）进行比较。

另外还发现，过量的常规固着剂将导致纸机水循环体系的过度阳离子化作用，并因此也将对留着率产生副作用。

将阳离子化的纤维素添加至 500ml 磨木浆中并混合 5 分钟。然后，将如此处理过的磨木浆通过 Schleicher & Schull 589 黑色带式过滤器进

行真空过滤，并测量滤液的混浊度、化学需氧量和阳离子需要量。

阴离子电荷以阳离子需要量形式测定，并表示为由滤液的等分部分在粒子电荷测试器中对标准化的阳离子聚合物（0.001N的聚乙烯亚胺）进行滴定所得的结果，或利用合适的染料如作为终点指示剂的邻-甲苯胺蓝来测量。对于过度阳离子化的滤液，使用标准化的阴离子聚合物溶液（0.001N Na - PES）。

根据这些第一试验，计算取决于所使用的固着剂的磨木浆的阳离子需要量，然后添加两倍于所需量的阳离子化剂。通过滴定测量滤液的过度阳离子化程度，并在表中以负阳离子需要量（negative cationic demand）来表示。

表 13

在木质纸浆中阴离子废料的固着作用				
固着剂	固体添加量% 干/干	滤液的混浊度 FNU	滤液的COD mgO ₂ /l	滤液所需的阳离子量 mg PSK/l
空白 - 无	0	268	328	57.5
聚氯化铝(PAC)	0.3%	220	312	49.7
PAC-过量的(2 × 中性)	3.5%	262	326	-18.8
Catiofast SL(有机聚合物)	0.05%	165	302	40.2
C.SL-过量的(2 × 中性)	0.33%	191	366	-27.5
阳离子化的纤维素	0.1%	171	305	47.9
阳离子化的纤维素-过量的(2 × 中性)	1.2%	167	278	1.3

与常规的固着剂相比，实施例 14 的阳离子化的纤维素显示出了固着阴离子废料的巨大能力，而且还有如下优点，即由于其水不溶性，因此不会发生添加水溶性产品时出现的滤液的过度阳离子化。

实施例 40

阳离子纤维素纱线的染色性能

在浓度为 5 克/升橙色 II（orange II）的染浴中，对本发明实施例 6 的阳离子化的纤维素或由黄原酸盐法得到的非阳离子化的纤维素进行染色。使用 3 分特的纺丝纱线。浴比为 1: 6。在室温染色 30 分钟。在除

去废浴之后, 再次用脱盐水进行洗涤并进行干燥。

测量结果:

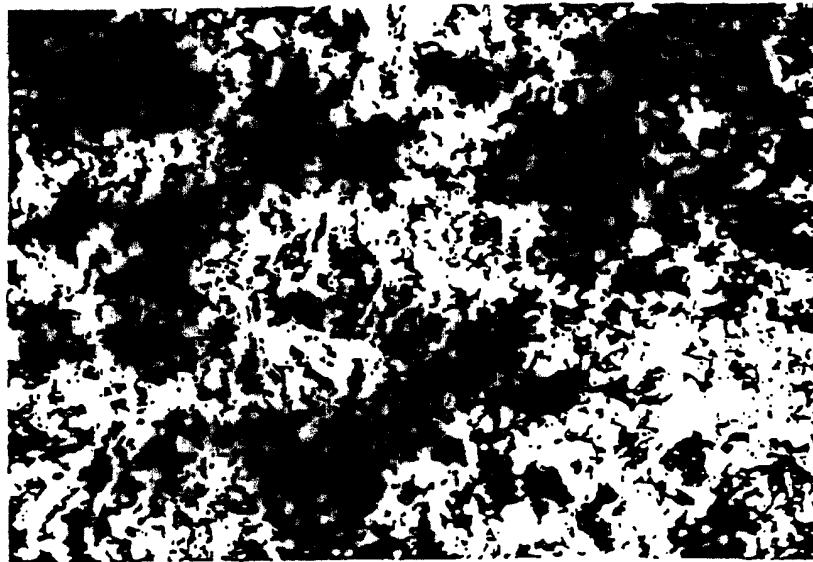
	消除废浴 1:100 稀释度	ISO 白度			
		L	A	B	
5 空白值	0.3				
非阳离子化的纤维素	1.732	15.40	71.96	+38.97	+42.73
阳离子化的纤维素	0.461	1.38	37.74	+51.23	+44.58

Elrepho 2000 用于白度/颜色的局部测量

10 试样的制备:

将干燥的纱线尽可能均匀地卷绕在 30mm 宽的硬纸板条上。卷绕的厚度必须高至通过纸板的表面测得的测量值不改变为准。

在试样洗涤期间可以看出, 由阳离子化的纤维素组成的纤维材料的色牢度比非阳离子化的纤维素组成的材料高得多。



附图
暗区图像
放大倍数:100