



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102459754 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201080027894. 3

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 05. 28

D21C 9/10(2006. 01)

D21C 9/16(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/182, 000 2009. 05. 28 US

(56) 对比文件

CN 101171389 A, 2008. 04. 30, 说明书第 2 页第 2、3 段, 第 3 页倒数第 2 段至第 14 页第 1 段.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/036763 2010. 05. 28

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/138941 EN 2010. 12. 02

(73) 专利权人 GP 纤维素股份有限公司

地址 瑞士楚格

(72) 发明人 A·J·诺尼 C·E·库尔切尼

C·M·斯隆 P·R·阿比茨

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司

11127

代理人 丁香兰 庞东成

审查员 徐艾清

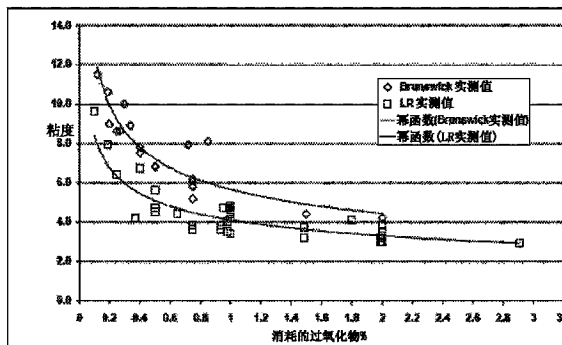
权利要求书1页 说明书45页 附图2页

(54) 发明名称

来自化学牛皮纸纤维的改性纤维素及其制造和使用方法

(57) 摘要

本发明提供一种具有独特性质的改性牛皮纸浆纤维。所述改性纤维可以是与其常规的对应该物几乎不可区分的改性漂白牛皮纸纤维,不同的是其具有低聚合度(DP)。本发明还提供了用于制造所述改性纤维的方法和由其制造的产品。所述方法可以是可合并为多段漂白工艺的单段的单步酸性、铁催化过氧化物处理工艺。所述产品可以是化学纤维素原料、微晶纤维素原料、绒毛浆和由其制造的产品。



最终0.5%毛细管CED粘度作为消耗的过氧化物%(基于纸浆)的函数

1. 一种改性的漂白软木牛皮纸纤维,所述纤维显示出:  
1meq/100g 至 9meq/100g 的醛含量、至少 3meq/100g 的羧基含量、小于 13mPa·s 的 0.5% 毛细管 CED 粘度、至少 88 的 ISO 白度和至少 2mm 的长度加权平均纤维长度,醛含量是根据 Econotech Services LTD 所有权的程序 ESM 055B 测量。
2. 根据权利要求 1 所述的纤维,其中,所述羧基含量为 3meq/100g 至 6meq/100g。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维,所述纤维显示出 0.3 至 1.5 的醛含量与羧基含量的比例。
4. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维,所述纤维显示出 0.9 至 1.6 的总羧基含量与醛含量的比例。
5. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维,其中,所述 ISO 白度为至少 89。
6. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维,其中,所述 ISO 白度为至少 90。
7. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维,所述长度加权平均纤维长度为至少 2.2mm。
8. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维,所述纤维显示出大于 4km 的湿零距裂断长。
9. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维,所述纤维显示出大于 5km 的湿零距裂断长。
10. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维,所述纤维显示出至少 690ml 的加拿大标准游离度。
11. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维,所述纤维显示出至少 700ml 的加拿大标准游离度。
12. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维,所述纤维显示出 0.2 至 1 的卡伯值。
13. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维,所述纤维为软木牛皮纸纤维,显示出 16% 至 18% 的半纤维素含量。
14. 根据权利要求 1 所述的纤维,所述纤维显示出至少 6km 的湿零距裂断长。
15. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维,其中,所述 0.5% 毛细管 CED 粘度小于 7mPa·s。
16. 根据权利要求 15 所述的纤维,其中,所述醛含量为至少 2meq/100g,醛含量是根据 Econotech Services LTD 所有权的程序 ESM 055B 测量。
17. 根据权利要求 16 所述的纤维,所述纤维显示出至少 730ml 的加拿大标准游离度。
18. 根据权利要求 1 或 2 所述的纤维,其中,所述 0.5% 毛细管 CED 粘度小于 4.5mPa·s。
19. 根据权利要求 18 所述的纤维,其中,所述醛含量为至少 4meq/100g,醛含量是根据 Econotech Services LTD 所有权的程序 ESM 055B 测量。
20. 根据权利要求 19 所述的纤维,所述纤维显示出大于 3 的铜价。
21. 根据权利要求 20 所述的纤维,其中,所述纤维每克吸收 5ppm 至 10ppm 氨气。
22. 根据权利要求 20 所述的纤维,其中,所述纤维每克吸收 7ppm 至 10ppm 氨气。
23. 一种组合产品,所述组合产品由改性牛皮纸纤维与至少一种超吸收性聚合物组成,其中,所述改性牛皮纸纤维是权利要求 1 ~ 22 中任一项所述的纤维。

## 来自化学牛皮纸纤维的改性纤维素及其制造和使用方法

### 发明领域

[0001] 本公开涉及纤维素纤维的化学改性。更具体地讲,本公开涉及来源于表现出一系列独特特性的漂白牛皮纸浆的化学改性纤维素纤维,将其性能改善至超越来源于牛皮纸浆的标准纤维素纤维并且使其可用于迄今局还限于昂贵纤维(例如,棉花或高 $\alpha$ 含量亚硫酸盐纸浆)的应用。具体地讲,所述化学改性漂白牛皮纸纤维可表现出一种或多种以下有益特性,包括但不限于改进的气味控制性、改善的可压缩性和/或增加的白度。所述化学改性漂白牛皮纸纤维可表现出一种或多种这些有益特性,同时也保持非化学改性漂白牛皮纸纤维的一种或多种其它特性,例如,保持纤维长度和/或游离度。

[0002] 本公开进一步涉及来源于表现出低聚合度或超低聚合度的漂白软木和/或硬木牛皮纸浆的化学改性纤维素纤维,使其适于用作吸收性产品的绒毛浆,用作包括纤维素醚和酯的纤维素衍生物生产及消费品中的化学纤维素原料。本文中使用的“聚合度”可缩写为“DP”。本公开更进一步涉及来源于具有小于约 80 的平衡聚合度的化学改性牛皮纸纤维的纤维素。更具体地讲,本文中描述的化学改性牛皮纸纤维表现出低聚合度或超低聚合度(本文中称为“LDP”或“ULD”) ,可通过酸性或碱性水解处理以进一步将其聚合度降低至小于约 80(例如降低至小于约 50),以使其适于多种下游应用。

[0003] 本公开也涉及用于制造所描述的改性纤维的方法。本公开部分程度上提供一种用于同时增加牛皮纸纤维的羧基和醛官能度的方法。所描述纤维经历催化氧化处理。在一些实施方案中,将所述纤维用铁或铜氧化,然后再进一步漂白以提供具有有益的白度特性的纤维,所述有益的白度为例如可与标准漂白纤维相比的白度。此外,本发明公开至少一种工艺,其可提供上述改善的有益特性而不引入用于对漂白纤维进行后处理的成本增加的步骤。在这个低成本的实施方案中,所述纤维可在牛皮纸工艺(诸如牛皮纸漂白工艺)的单段中处理。另一个实施方案涉及包括 D<sub>0</sub>E1D1E2D2 工序的五段漂白工艺,其中第四(E2)段包括催化氧化处理。

[0004] 最后,本公开涉及使用所描述的化学改性纤维素纤维制造的所有消费品、纤维素衍生物(包括纤维素醚和酯)和微晶纤维素。

[0005] 发明背景

[0006] 纤维素纤维和衍生物广泛用于纸张、吸收性产品、食品或食品有关应用、药物和工业应用。纤维素纤维的主要来源是木纸浆和棉花。纤维素源和纤维素处理条件通常决定了纤维素纤维的特性,并且因此决定了所述纤维对于某些目标用途的适用性。对处理成本相对较低但用途非常广泛且从而使其能够用于多种应用的纤维素纤维存在需求。

[0007] 纤维素通常以包含数百至成千上万个葡萄糖单位的聚合物链存在。氧化纤维素的各种方法是已知的。在纤维素氧化中,纤维素链的糖苷的羟基可被转化成(例如)诸如醛基或羧基的羰基。根据使用的氧化方法和条件,羰基修饰的类型、程度和位置可能不同。已知某些氧化条件可使纤维素链本身降解,例如通过使纤维素链中的糖苷环裂解导致解聚。大多数情况下,解聚纤维素不仅粘度降低,而且纤维长度比起纤维素原料更短。当纤维素降解时(诸如通过解聚和/或显著地降低纤维长度和/或纤维强度),其可能难以处理和/或可

能不适于许多下游应用。对于可增加羧酸和醛官能度两者的改性纤维素纤维的方法仍有需求,这些方法不会使纤维素纤维广泛地降解。本公开提供解决一个或多个这些不足的独特方法。

[0008] 已做出各种尝试来氧化纤维素以向纤维素链提供羧基和醛官能度而不使纤维素纤维降解。在传统的纤维素氧化方法中,当在纤维素上存在醛基时,可能难以控制或限制纤维素的降解。先前解决这些问题的尝试包括使用多步氧化工艺,例如在一个步骤中,以位点特异性方式修饰某些羰基并且在另一个步骤中氧化其它羟基,和/或提供调节剂和/或保护剂,所有步骤都可能对纤维素氧化工艺带来额外费用和副产物。因此,需要节约成本的和/或可在单步工艺(诸如牛皮纸工艺)中进行的对纤维素进行改性的方法。

[0009] 本公开提供新颖的方法,其相比现有技术中尝试的方法提供了巨大的改善。通常,纤维素牛皮纸纤维的氧化(在现有技术中)是在漂白工艺之后进行。意外的是,本发明人发现可使用现有漂白工序的各段(特别是五段漂白工序的第四段)来氧化纤维素纤维的氧化。此外,意外的是,本发明人发现金属催化剂(特别是铁催化剂)可用于漂白工序中来完成这种氧化而不影响成品,例如,因为催化剂不会在纤维素中保持结合,使得在漂白工序终点之前除去至少一些残留的铁比基于本领域知识的预期更加容易。此外,出乎意料地,本发明人发现可进行此类方法而基本上不使纤维降解。

[0010] 纤维素纤维(包括牛皮纸浆)可用金属和过氧化物和/或过酸氧化在本领域是已知的。例如,纤维素可用铁和过氧化物(芬顿试剂(Fenton's reagent))氧化。参见Kishimoto等人,Holzforchung,52卷,第2期(1998),180-184页。金属和过氧化物(诸如芬顿试剂)是相对廉价的氧化剂,使它们一定程度上适于诸如牛皮纸工艺的大规模应用。就芬顿试剂而言,众所周知这种氧化方法在酸性条件下可降解纤维素。因此,本来就不期望在牛皮纸工艺中使用芬顿试剂而不广泛地降解纤维,例如在酸性条件下伴有纤维长度的损失。为了防止纤维素的降解,芬顿试剂经常在碱性条件下使用,不过芬顿反应被显著地抑制。然而,在碱性条件下使用芬顿试剂可能还存在其它缺点。例如,纤维素仍然可能会降解或褪色。在牛皮纸浆处理中,纤维素纤维通常在多段工序中漂白,其通常包含强酸性和强碱性漂白步骤,包括在漂白工序终点或终点附近的至少一个碱性步骤。因此,与本领域所已知的相反,在牛皮纸漂白工艺的酸性段用铁氧化的纤维可产生具有增强的化学性质的纤维,但没有物理降解或褪色,这是相当惊人的。

[0011] 因此,需要一种可向纤维素纤维(诸如来源于牛皮纸浆的纤维)引入醛和羧基官能度而不广泛地降解纤维素和/或使纤维素变得不适于许多下游应用的低成本和/或单步氧化。此外,还有向纤维素纤维引入高含量的羰基(诸如羧酸、酮和醛基)的需求。例如,希望在不抑制氧化反应的条件下使用氧化剂(不同于例如在碱性pH使用芬顿试剂)以引入高含量的羰基。为了提供满足这些需求的方法,发明人克服了现有技术的许多困难。

[0012] 除了在控制纤维素氧化产物的化学结构以及那些产物的降解中的困难之外,已知氧化方法可影响其它性质,包括化学和物理性质和/或成品中的杂质。例如,氧化方法可影响结晶度、半纤维素含量、颜色和/或成品中的杂质含量。最后,氧化方法可影响处理用于工业或其它应用的纤维素产品的能力。

[0013] 通常进行木纸浆漂白的目的是有选择地增加纸浆的白色或白度(一般通过除去木素和其它杂质),而不负面地影响物理性质。漂白化学纸浆(诸如牛皮纸浆)通常需要

若干不同的漂白阶段,以获得具有良好选择性的希望的白度。通常,漂白工序使用以变化的 pH 范围来进行的阶段。这种变化有助于(例如)通过溶解木素分解的产物来除去在漂白工序中产生的杂质。因此,一般来说,希望在漂白工序中使用一系列酸性阶段(诸如三个依序酸性阶段),不会提供与变化的酸性/碱性阶段(诸如酸性-碱性-酸性)相同的白度。例如,示例性 DEDED 工序制造出比 DEDAD 工序(其中 A 指酸性处理)更白的产品。因此,中间不具有碱性阶段却制造出具有可比较的白度的产品的工序是本领域技术的人员没有预料到的。

[0014] 通常,虽然已知牛皮纸工艺中的某些漂白工序可能比其它工序具有优势,但并未充分理解任何优势背后的原因。就氧化而言,没有研究显示多段工序的某个特定阶段中氧化的任何优势,或显示对纤维性质可受后氧化阶段/处理的影响的任何认识。例如,现有技术未公开后一阶段氧化比前一阶段氧化有任何优势。在一些实施方案中,本公开提供专门在特定阶段(例如,漂白工艺的后期阶段)进行的方法,其在牛皮纸工艺中有益并且产生具有一系列独特物理和化学特性的纤维。

[0015] 此外,就在牛皮纸漂白工艺中的白度而言,已知金属(特别是天然存在于纸浆原料的过渡金属)对产品的白度是不利的。因此,漂白工序经常旨在从成品除去某些过渡金属以获得目标白度。例如,可使用螯合剂从纸浆除去天然存在的金属。因此,因为除去天然存在于纸浆中的金属有重要意义,所以本领域技术人员通常不会向漂白工序中添加任何金属,这将增加获得更白的产品的难度。

[0016] 此外,就铁而言,向纸浆中添加该材料会导致显著地褪色,类似(例如)燃烧纸时存在的褪色。迄今认为该褪色(类似燃烧纸的褪色)是不可逆的。因此,一直认为添加铁使木纸浆褪色后,所述纸浆将会遭受白度的永久损失,不能用额外的漂白恢复。

[0017] 因此,虽然已知铁或铜和过氧化物可低成本地氧化纤维素,但是迄今它们还没有以达到与不使用铁或铜的氧化步骤的标准序列可比较的白度的方式在纸浆漂白工艺中予以使用。通常,避免在纸浆漂白工艺中使用它们。意外的是,本发明人克服了这些困难,并且在一些实施方案中,提供一种在纸浆漂白工艺中用铁或铜低成本地氧化纤维素的方法。在一些实施方案中,本文中公开的方法生产的产品具有令人非常惊讶的并且与基于现有技术教导的预测相反的特性。因此,本公开的方法可提供优于现有技术产品的产品并且其可更加经济地制造。

[0018] 例如,本领域中通常认为金属(诸如铁)与纤维素可良好结合并且不能通过正常的洗涤除去。通常,从纤维素除去铁是困难的并且成本较高,并且需要额外的处理步骤。已知在纤维素产品中存在高含量的铁残留会具有一些缺点,特别是在纸浆和造纸应用中。例如,铁可导致成品的褪色和/或可能不适于与皮肤接触的成品的应用(诸如尿布和伤口敷料)。因此,在牛皮纸漂白工艺中使用铁将会产生若干缺点。

[0019] 迄今,增加官能度的牛皮纸纤维氧化处理往往局限于在漂白纤维之后进行氧化处理。此外,用于使纤维变得更具醛性的已知工艺也引起纤维白度或品质的伴随损失。此外,导致纤维的醛官能度增加的已知工艺也导致羧基官能度的损失。本公开的方法避免了这些缺点中的一者或多者。

[0020] 通过化学牛皮纸浆方法制造的牛皮纸纤维提供了廉价的纤维素纤维源,其通常在制浆过程中保持其纤维长度,并且通常提供具有良好白度和强度特性的成品。因而,其

广泛用于纸张应用。然而,由于标准牛皮纸浆和漂白所制成的纤维素的化学结构,标准牛皮纸纤维在下游应用(诸如纤维素衍生物制造)中具有有限的适用性。一般来说,标准牛皮纸纤维含有太多残留的半纤维素和可能影响所述纤维随后的物理和/或化学改性的其它天然存在的材料。此外,标准牛皮纸纤维具有有限的化学官能度,并且通常是坚硬和不可高度压缩的。

[0021] 在需要与人皮肤接触的应用(例如,尿布、卫生用品和纸巾产品)中,牛皮纸纤维坚硬和粗糙的性质可能需要层合或添加不同类型的材料(诸如棉花)。因此,例如,在多层产品中,可能希望提供具有更好的柔韧性和/或柔软度的纤维素纤维以减少使用其它材料的需求。

[0022] 涉及吸收身体排泄物和/或液体(例如,尿布、成人失禁用品、伤口敷料、卫生巾和/或卫生棉)应用的纤维素纤维经常会暴露于存在于身体排泄物的氨气和/或由与身体排泄物和/或液体有关的细菌产生的氨气中。在此类应用中,可能希望使用不仅提供堆积密度和吸收性而且还具有气味降低和/或抗菌性质(例如,可降低来自含氮化合物的气味,诸如氨气( $\text{NH}_3$ ))的纤维素纤维。迄今,通过氧化改性牛皮纸纤维以增加其气味控制能力常常伴有不希望的白度降低。对表现出良好吸收性特性和/或气味控制能力同时保持良好的白度特性的低成本改性牛皮纸纤维存在需求。

[0023] 在现今的市场中,消费者需要更薄的吸收性产品(例如,尿布、成人失禁用品和卫生巾)。超薄产品设计需要更低的纤维重量并且如果使用的纤维太短可导致产品完整性的损失。牛皮纸纤维的化学改性可导致纤维长度的损失,使其不可在某些类型的产品中使用(例如,超薄产品)。更具体地讲,经处理来增加醛官能度(与改善的气味控制有关)的牛皮纸纤维可能在化学改性期间遭受纤维长度的损失,使其不适用于在超薄产品中使用。对表现出可压缩性而不损失纤维长度从而使其专门适合于超薄设计(即,所述产品保持了基于可被压缩成更小空间的纤维的量的良好吸收性,同时以更低的纤维重量保持产品完整性)的低成本纤维存在需求。

[0024] 传统地,适用于吸收性产品或纸巾的制造的纤维素源也不适用于下游纤维素衍生物(诸如纤维素醚和纤维素酯)的制造。由高粘度纤维素原料(诸如标准牛皮纸纤维)制造低粘度纤维素衍生物需要额外的制造步骤,这将显著增加成本同时引入不希望有的副产物并且降低所述纤维素衍生物总体品质。棉绒和高 $\alpha$ 纤维素含量的亚硫酸盐纸浆(其通常具有高聚合度)通常用于诸如纤维素醚和酯的纤维素衍生物的制造。然而,由于原料(就棉花而言)的成本;制浆和漂白的高能量、化学和环境成本(就亚硫酸盐纸浆而言);和需要的广泛的纯化工艺(适于两种情况),制造具有高聚合度和/或粘度的棉绒和亚硫酸盐纤维是昂贵的。除高成本之外,市场上可用的亚硫酸盐纸浆供给减少。因此,这些纤维是非常昂贵的,并且在纸浆和纸张应用中具有有限的适用性(例如,在可能需要较高 DP 或较高粘度纸浆的情况下)。对于纤维素衍生物制造商,这些纸浆构成其总制造成本的重要部分。因此,对可用于纤维素衍生物制造的低成本纤维(诸如改性牛皮纸纤维)存在需求。

[0025] 对可用于微晶纤维素制造的低成本纤维素材料也有需求。微晶纤维素广泛用于食品、药物、化妆品和工业应用,并且是部分解聚的纤维素的纯化结晶形式。牛皮纸纤维在微晶纤维素制造中的用途(不添加广泛的后漂白处理步骤)迄今是有限的。微晶纤维素制造通常需要高度纯化的纤维素原料,这种原料经过酸性水解以除去纤维素链的非晶形

链段。参见 Battista 等人的美国专利第 2,978,446 号和 Braunstein 等人的美国专利第 5,346,589 号。除去纤维素的非晶形链段后的链的低聚合度称为“平衡 DP”，其往往为微晶纤维素制造的起始点，并且其数值主要取决于纤维素纤维的来源和纤维素纤维的处理。由于至少一个以下原因，来自标准牛皮纸纤维的非晶形链段的溶解通常使纤维降解至使其变得不适于大多数应用的程度：1) 残留杂质；2) 缺少足够长的结晶链段；或 3) 其产生具有过高聚合度（通常在 200 至 400 范围内）的纤维素纤维，从而使其不能用于微晶纤维素的制造。例如，需要具有良好的纯度和 / 或更低的平衡 DP 值的牛皮纸纤维，因为所述牛皮纸纤维在微晶纤维素制造和应用中可以提供更高的通用性。

[0026] 在本公开中，具有一种或多种所描述的性质的纤维可仅经由示例性牛皮纸浆加漂白工艺的改良来制造。本公开的纤维克服了与上述已知改性牛皮纸纤维有关的若干限制。

[0027] 附图简述

[0028] 图 1 示出最终 0.5% 毛细管 CED 粘度作为消耗的过氧化物百分比的函数的图表。

[0029] 图 2 示出作为湿强度树脂含量的函数的湿强度与干强度比例的图表。

[0030] 发明描述

[0031] I. 方法

[0032] 本公开提供用于处理纤维素纤维的新颖方法。在一些实施方案中，本公开提供一种对纤维素纤维进行改性的方法，包括提供纤维素纤维和氧化纤维素纤维。本文中使用的“氧化的”、“催化氧化的”、“催化氧化”和“氧化”全部理解为可互换的并且指用至少催化量的至少一种铁或铜和至少一种过氧化物（诸如过氧化氢）处理纤维素纤维，以使纤维素纤维的至少一些羟基被氧化。短语“铁或铜”和类似的“铁（或铜）”表示“铁或铜或其组合物”。在一些实施方案中，氧化包括同时增加纤维素纤维的羧酸和醛含量。

[0033] 本文中描述的方法中使用的纤维素纤维可来源于软木纤维、硬木纤维和其混合物。在一些实施方案中，所述改性纤维素纤维来源于软木，诸如南方松。在一些实施方案中，所述改性纤维素纤维来源于硬木，诸如桉树。在一些实施方案中，所述改性纤维素纤维来源于软木和硬木的混合物。在又一个实施方案中，所述改性纤维素纤维来源于预先经历全部或部分牛皮纸工艺的纤维素纤维（即，牛皮纸纤维）。

[0034] 在本公开中提及的“纤维素纤维”或“牛皮纸纤维”是可互换的，除非特别地指出不同或普通技术人员将会理解为不同。

[0035] 在至少一个实施方案中，所述方法包括提供纤维素纤维并且氧化纤维素纤维同时总体上保持纤维素纤维的纤维长度。

[0036] 当用于描述纤维的性质并且表示长度加权平均纤维长度时，“纤维长度”和“平均纤维长度”可互换地使用。因此，例如，具有 2mm 平均纤维长度的纤维应该理解为表示具有 2mm 长度加权平均纤维长度的纤维。

[0037] 在至少一个实施方案中，所述方法包括提供纤维素纤维，部分地漂白纤维素纤维并且氧化纤维素纤维。在一些实施方案中，所述氧化在漂白工艺中进行。在一些实施方案中，所述氧化在漂白工艺之后进行。

[0038] 在至少一个实施方案中，所述方法包括提供纤维素纤维，并且氧化纤维素纤维从而降低纤维素纤维的聚合度。

[0039] 在至少一个实施方案中，所述方法包括提供纤维素纤维，并且氧化所述纤维素纤维

维同时保持该纤维素纤维的加拿大标准游离度（“游离度”）。

[0040] 在至少一个实施方案中，所述方法包括提供纤维素纤维，氧化纤维素纤维，并且使该氧化纤维素纤维的白度增加到超过标准纤维素纤维的白度。

[0041] 如上所述，根据本公开，纤维素纤维的氧化涉及用至少催化量的铁或铜和过氧化氢处理所述纤维素纤维。在至少一个实施方案中，所述方法包括用铁和过氧化氢氧化纤维素纤维。铁源可以是任何适当的来源（如技术人员能够考虑到的），诸如硫酸亚铁（例如硫酸亚铁七水合物）、氯化亚铁、硫酸亚铁铵、氯化铁、硫酸铁铵或柠檬酸铁铵。

[0042] 在一些实施方案中，所述方法包括用铜和过氧化氢氧化纤维素纤维。类似地，铜源可以是技术人员能够考虑到的任何适当的来源。最后，在一些实施方案中，所述方法包括用铜和铁的组合以及过氧化氢氧化所述纤维素纤维。

[0043] 在一些实施方案中，本公开提供一种用于处理纤维素纤维的方法，包括提供纤维素纤维，使纤维素纤维制成浆，漂白纤维素纤维，并且氧化纤维素纤维。

[0044] 在一些实施方案中，所述方法进一步包括使纤维素纤维氧脱木素。氧脱木素可通过普通技术人员所知的任何方法进行。例如，氧脱木素可以是常规的两段氧脱木素。已知（例如）使纤维素纤维氧脱木素（诸如牛皮纸纤维）可在处理期间改变纤维素纤维的羧酸和 / 或醛含量。在一些实施方案中，所述方法包括使纤维素纤维在漂白纤维素纤维之前氧脱木素。

[0045] 在至少一个实施方案中，所述方法包括在至少一个牛皮纸浆步骤、氧脱木素步骤和牛皮纸漂白步骤中氧化纤维素纤维。在一个优选实施方案中，所述方法包括在至少一个牛皮纸漂白步骤中氧化纤维素纤维。在至少一个实施方案中，所述方法包括在两个或两个以上牛皮纸漂白步骤中氧化纤维素纤维。

[0046] 当纤维素纤维在漂白步骤中氧化时，纤维素纤维不应该在氧化期间或之后在漂白工艺中经历显著的碱性条件。在一些实施方案中，所述方法包括在酸性 pH 氧化纤维素纤维。在一些实施方案中，所述方法包括提供纤维素纤维，使纤维素纤维酸化，然后在酸性 pH 氧化纤维素纤维。在一些实施方案中，pH 在约 2 至约 6 的范围内，例如约 2 至约 5 或约 2 至约 4。

[0047] 可使用任何适当的酸调节 pH（如技术人员能够考虑到的），例如，硫酸或盐酸或来自漂白工艺的酸性漂白段（诸如多段漂白工艺的二氧化氯（D）段）的滤液。例如，纤维素纤维可通过添加外部的酸来酸化。外部的酸的实例在本领域是已知的并且包括但不限于硫酸、盐酸和碳酸。在一些实施方案中，纤维素纤维是用酸性滤液酸化，诸如来自漂白步骤的废水滤液。在一些实施方案中，来自漂白步骤的酸性滤液不具有高的铁含量。在至少一个实施方案中，纤维素纤维是用来自多段漂白工艺的 D 段的酸性滤液酸化。

[0048] 在一些实施方案中，所述方法包括在多段漂白工序的一个或多个段中氧化纤维素纤维。在一些实施方案中，所述方法包括在多段漂白工序的单段中氧化纤维素纤维。在一些实施方案中，所述方法包括在多段漂白工序的终点或终点附近氧化纤维素纤维。在一些实施方案中，所述方法包括在五段漂白工序的至少第四段氧化纤维素纤维。

[0049] 根据本公开，所述多段漂白工序可为在氧化步骤之后不包含碱性漂白步骤的任何漂白工序。在至少一个实施方案中，所述多段漂白工序是五段漂白工序。在一些实施方案中，所述漂白工序是 DEDED 工序。在一些实施方案中，所述漂白工序是 D<sub>0</sub>E1D1E2D2 工序。在



一些实施方案中,所述漂白工序是 D<sub>0</sub>(EoP)D1E2D2 工序。在一些实施方案中所述漂白工序是 D<sub>0</sub>(EO)D1E2D2。

[0050] 多段漂白工序的非氧化段可包括任何常规或之后发现的一系列阶段(在常规条件下进行),前提条件为可用于制造本公开中描述的改性纤维,而无需在氧化步骤之后进行碱性漂白步骤。

[0051] 在一些实施方案中,将所述氧化合并到多段漂白工艺的第四段。在一些实施方案中,所述方法在具有 D<sub>0</sub>E1D1E2D2 工序的五段漂白工艺中实施,所述第四段(E2)用于氧化牛皮纸纤维。

[0052] 在一些实施方案中,卡伯值在纤维素纤维氧化之后增加。更具体地讲,基于预期的材料(诸如木素,其与高锰酸盐试剂反应)的减少,通常会预期整个此漂白段中的卡伯值降低。然而,在本文描述的方法中,纤维素纤维的卡伯值可能因为杂质(例如,木素)的损失而降低;然而,卡伯值可能因为纤维的化学改性而增加。不希望受理论限制,据信改性纤维素官能度的增加提供可与高锰酸盐试剂反应的其它位点。因此,改性牛皮纸纤维的卡伯值相对于标准牛皮纸浆纤维的卡伯值增加。

[0053] 在至少一个实施方案中,所述氧化在铁或铜和过氧化物都添加并且提供一段保持时间之后在漂白工序的单段中发生。适当的保持是足以用铁或铜催化过氧化氢的一定量时间。该时间可由普通技术人员容易地确定。

[0054] 根据本公开,所述氧化在足以产生希望的反应完成的时间和温度下进行。例如,所述氧化可在约 60°C 至约 80°C 范围内的温度和约 40 分钟至约 80 分钟范围内的时间进行。所述氧化反应所需的时间和温度可由本领域技术人员容易地确定。

[0055] 有利地,纤维素纤维在漂白之前被蒸煮至目标卡伯值。例如,当希望氧化的纤维素用于纸张等级或绒毛浆纤维素时,可将纤维素纤维在漂白纤维素之前在两容器液压蒸煮罐中用 Lo-Solids™ 蒸煮法蒸煮至约 30 至约 32 范围内的卡伯值并且氧化所述纤维素。或者,如果希望氧化的纤维素用于纤维素衍生物应用(例如纤维素醚的制造),可将纤维素纤维在漂白之前蒸煮至约 20 至约 24 范围内的卡伯值并且根据本公开的方法氧化所述纤维素。在一些实施方案中,纤维素纤维是在漂白和氧化纤维素纤维之前在传统的两段氧脱木素步骤中蒸煮和脱木素的。有利地,当希望氧化的纤维素用于纤维素衍生物应用时,脱木素进行至达到约 6 至约 8 范围内的目标卡伯值,当希望氧化的纤维素用于纸张和/或绒毛应用时,进行至到达约 12 至约 14 范围内的目标卡伯值。

[0056] 在一些实施方案中,所述漂白工艺是在达到约 88%–90% 最终 ISO 白度(诸如在约 85% 至约 95%,或约 88% 至约 90% 范围内)目标的条件下进行的。

[0057] 本公开还提供一种处理纤维素纤维的方法,所述方法包括提供纤维素纤维,降低纤维素纤维的 DP,并且保持纤维素纤维的纤维长度。在一些实施方案中,纤维素纤维是牛皮纸纤维。在一些实施方案中,纤维素纤维的 DP 是在漂白工艺中降低。在一些实施方案中,纤维素纤维的 DP 是在多段漂白工序的终点或终点附近降低。在一些实施方案中,DP 是在多段漂白工序的至少第四段降低。在一些实施方案中,DP 是在多段漂白工序的第四段或第四段之后降低。

[0058] 或者,可改变多段漂白工序以在氧化纤维素纤维之前提供更强烈的漂白条件。在一些实施方案中,所述方法包括在氧化步骤之前提供更强烈的漂白条件。更强烈的漂白条

件可允许纤维素纤维的聚合度和 / 或粘度在用较少量的铁或铜和 / 或过氧化氢的氧化步骤中降低。因此,有可能改良漂白工序条件以便进一步控制最终纤维素产品的白度和 / 或粘度。例如,降低过氧化物和金属的量,同时在氧化之前提供更强烈的漂白条件,可提供比用同样的氧化条件但不那么强烈的漂白产生的氧化产物具有更低的粘度和更高的白度的产品。在一些实施方案中此类条件可能是有利的,特别是在纤维素醚应用中。

[0059] 在一些实施方案中,本公开的方法进一步包括降低纤维素纤维的结晶度以便其比在氧化段之前测量的纤维素纤维的结晶度降低。例如,根据本公开的方法,纤维素纤维的结晶度指数相对于在氧化段之前测量的起始结晶度指数可降低最多 20%。

[0060] 在一些实施方案中,本公开的方法进一步包括用至少一种苛性或碱性物质处理改性纤维素纤维。例如,在至少一个实施方案中,一种处理纤维素纤维的方法包括提供本公开的氧化的纤维素纤维,使氧化的纤维素纤维暴露于碱性或苛性物质,然后干法处理纤维素产品。不受理论限制,据信向改性纤维素中添加至少一种苛性物质可产生具有极高官能度和极小纤维长度的纤维素纤维。

[0061] 已知包含增加的醛基的纤维素在改善纤维素纤维的湿强度中具有有利的性质。参见,例如 Smith 等人的美国专利第 6,319,361 号和 Thornton 等人的美国专利第 6,582,559 号。此类性质在(例如)吸收材料应用中可能是有益的。在一些实施方案中,本公开提供一种用于改善产品湿强度的方法,包括提供本公开的改性纤维素纤维并且将本公开的改性纤维素纤维添加到一种产品中(诸如纸类产品)。例如,所述方法可在漂白工艺中包括氧化纤维素纤维,用酸性或苛性物质进一步处理氧化纤维素,并且将处理的纤维添加至纤维素产品中。

[0062] 根据本公开,将过氧化氢以足以获得希望的氧化和 / 或聚合度和 / 或粘度的最终纤维素产品的量添加到酸性介质中的纤维素纤维。例如,过氧化物可以基于纸浆干重约 0.1% 至约 4% 的量添加,或约 1% 至约 3%,或约 1% 至约 2%,或约 2% 至约 3%。

[0063] 铁或铜是至少以足以催化用过氧化物氧化纤维素的量添加。例如,铁可以基于牛皮纸浆干重在约 25ppm 至约 200ppm 范围内的量添加。本领域技术人员将能够容易地优化铁或铜的量以获得所需水平或量的氧化和 / 或聚合度和 / 或粘度的最终纤维素产品。

[0064] 在一些实施方案中,所述方法进一步涉及在添加过氧化氢前后添加蒸汽。

[0065] 在一些实施方案中,纸浆的最终 DP 和 / 或粘度可通过铁或铜和过氧化氢的量以及氧化步骤之前的漂白条件的强度控制。本领域技术人员将会考虑到本公开的改性牛皮纸纤维的其它性质可受铁或铜和过氧化氢的量以及氧化步骤之前的漂白条件的强度影响。例如,本领域技术人员可调节铁或铜和过氧化氢的量以及在氧化步骤之前的漂白条件的强度以达到或获得希望的白度和 / 或所需聚合度或粘度的成品。

[0066] 在一些实施方案中,本公开提供一种对纤维素纤维进行改性的方法,包括提供纤维素纤维,降低纤维素纤维的聚合度,并且保持纤维素纤维的纤维长度。

[0067] 在一些实施方案中,本公开的氧化的牛皮纸纤维没有磨浆。氧化的牛皮纸纤维的磨浆对其纤维长度和完整性可能具有负面的影响,例如纤维磨浆可引起纤维破裂。

[0068] 在一些实施方案中,五段漂白工艺的各段包括至少一混合器、一反应器和一洗涤器(如为本领域技术人员所知的)。

[0069] 在一些实施方案中,牛皮纸浆是在 D1 段洗涤器上酸化,铁源也是在 D1 段洗涤器上

添加到牛皮纸浆中,将过氧化物在铁源(或铜源)之后于混合器或泵中的添加点添加,然后进入 E2 段塔,牛皮纸浆在 E2 塔中反应并且在 E2 洗涤器上洗涤,在进入 E2 塔之前可任选地在蒸煮混合器中添加蒸汽。

[0070] 在一些实施方案中,铁(或铜)可添加到 D1 段的终点为止,或也可在 E2 段开始时添加铁(或铜),条件是纸浆首先(即,在添加铁之前)在 D1 段酸化。在过氧化物添加前后可任选地添加蒸汽。

[0071] 在一个示例性实施方案中,用于制备低粘度改性纤维素纤维的方法可涉及使用过氧化氢在酸性介质中并且在铁存在下,在多段漂白工艺中漂白牛皮纸浆并且在多段漂白工艺的最终段(例如多段漂白工艺的第 4 段,例如 5 段漂白工艺的第 4 段)或附近降低纸浆的 DP。例如,纸浆的最终 DP 可通过施加适当的铁或铜和过氧化氢来控制,如在实施例部分中进一步描述。在一些实施方案中,是以适合于产生低 DP 纤维(即,具有在约 1180 至约 1830 范围内的 DP<sub>w</sub>,或在约 7mPa·s 至约 13mPa·s 范围内的 0.5 毛细管 CED 粘度的纤维)的量 and 条件提供铁或铜和过氧化氢。在一些示例性实施方案中,是以适合于产生超低 DP 纤维(即,具有在约 700 至约 1180 范围内的 DP<sub>w</sub>,或在约 3.0mPa·s 至约 7mPa·s 范围内的 0.5 毛细管 CED 粘度的纤维)的量 and 条件来提供铁或铜和过氧化氢。

[0072] 例如,在一些实施方案中,在具有铁或铜的酸性介质中用过氧化氢的处理可涉将牛皮纸浆的 pH 调节到在约 2 至约 5 的范围内,向酸化的纸浆中添加铁源,并且向牛皮纸浆添加过氧化氢。

[0073] 在一些实施方案中,例如,制备在本公开范围内的改性纤维素纤维的方法可涉及将牛皮纸浆酸化至约 2 至约 5 范围内的 pH(例如使用硫酸),以基于牛皮纸浆干重计约 25ppm 至约 250ppm 的 Fe<sup>+2</sup>的用量,以约 1% 至约 15% 范围内的稠度将铁源(例如硫酸亚铁,例如硫酸亚铁七水合物)与酸化的牛皮纸浆以及过氧化氢(其可作为溶液,以约 1 重量% 至约 50 重量% 的浓度和以基于牛皮纸浆干重计约 0.1% 至约 1.5% 范围内的量来添加)混合。在一些实施方案中,硫酸亚铁溶液与牛皮纸浆是在约 7% 至约 15% 范围内的稠度混合。在一些实施方案中,酸性牛皮纸浆与铁源混合并且与过氧化氢在约 60°C 至约 80°C 范围的温度反应在约 40 分钟至约 80 分钟范围内的时间。

[0074] 在一些实施方案中,制备在本公开范围内的改性纤维素纤维的方法涉及通过用过氧化氢在酸性介质中在铁(或铜)存在下处理牛皮纸浆来降低 DP,其中所述酸性、过氧化氢和铁(或铜)处理被合并到多段漂白工艺。在一些实施方案中,用铁、酸和过氧化氢的处理被合并到多段漂白工艺的单段。在一些实施方案中,用铁(或铜)、酸和过氧化氢的处理被合并到在多段漂白工艺终点或终点附近的单段。在一些实施方案中,用铁(或铜)、酸和过氧化氢的处理被合并到在多段漂白工艺的第四段。例如,在铁(或铜)和过氧化物都已添加并且提供一些保持时间之后,可在单段中(诸如 E2 段)发生纸浆处理。在一些实施方案中,五段漂白工艺的各段包括至少一混合器、一反应器和一洗涤器(如为本领域技术人员所知的),并且牛皮纸浆可在 D1 段洗涤器上酸化,铁源也可在 D1 段洗涤器上添加到牛皮纸浆中,将过氧化物在铁源(或铜源)之后于混合器或泵中的添加点添加,然后进入 E2 段塔,牛皮纸浆可在 E2 塔中反应并且在 E2 洗涤器上洗涤,在进入 E2 塔之前可任选地在蒸煮混合器中添加蒸汽。在一些实施方案中,例如,铁(或铜)可添加到 D1 段的终点为止,或也可在 E2 段开始时添加铁(或铜),条件是纸浆首先(即,在铁添加之前)在 D1 段酸化,如果

需要使 pH 进入约 3 至约 5 的范围,可添加额外的酸,并且可在铁(或铜)之后添加过氧化物。在添加过氧化物前后可添加蒸汽。

[0075] 例如,在一个实施方案中,用软木纤维素原料进行的上述五段漂白工艺可产生具有一种或多种以下性质的改性纤维素纤维:至少 2.2mm 的平均纤维长度、在约 3.0mPa·s 至小于 13mPa·s 范围内的粘度、在约 16% 至约 20% 范围内的 S10 苛性碱溶解度、在约 14% 至约 18% 范围内的 S18 苛性碱溶解度、在约 2meq/100g 至约 6meq/100g 范围内的羧基含量、在约 1meq/100g 至约 3meq/100g 范围内的醛含量、约 1 至 4 的羰基含量、在约 700ml 至约 760ml 范围内的游离度、在约 5km 至约 8km 范围内的纤维强度和在约 85 至约 95ISO 范围内的白度。例如,在一些实施方案中,上述示例性五段漂白工艺可产生具有前述各性质的改性纤维素软木纤维。

[0076] 根据另一个实施例,其中所述纤维素纤维是软木纤维,上述示例性五段漂白工艺可产生具有以下性质的改性纤维素软木纤维:至少 2.0mm(例如在约 2.0mm 至约 3.7mm,或约 2.2mm 至约 3.7mm 范围内)的平均纤维长度、小于 13mPa·s(例如在约 3.0mPa·s 至小于 13mPa·s,或约 3.0mPa·s 至约 5.5mPa·s,或约 3.0mPa·s 至约 7mPa·s,或约 7mPa·s 至小于 13mPa·s 范围内)的粘度,和至少 85(例如在约 85 至约 95 范围内)的白度。

[0077] 在一些实施方案中,本公开提供一种用于制造绒毛浆的方法,包括提供本公开的改性牛皮纸纤维以及然后制造绒毛浆。例如,所述方法包括在多段漂白工艺中漂白牛皮纸纤维,在多段漂白工艺的至少第四或第五段用酸性条件下的过氧化氢和催化量的铁或铜氧化所述纤维,然后形成绒毛浆。在至少一个实施方案中,纤维在多段漂白工艺之后没有磨浆。

[0078] 本公开还提供一种用于降低气味的方法,诸如来自身体排泄物的气味(例如来自尿或血液的气味)。在一些实施方案中,本公开提供一种用于控制气味的方法,包括提供根据本公开的改性漂白牛皮纸纤维,并且对漂白牛皮纸纤维施加有味物质,使得与对等量标准牛皮纸浆纤维施加等量有味物质后的大气有味物质的量相比,改性漂白牛皮纸纤维的大气有味物质的量降低。在一些实施方案中,本公开提供一种用于控制气味,包括抑制细菌气味产生的方法。在一些实施方案中,本公开提供一种用于控制气味,包括将有味物质(诸如含氮有味物质)吸收到改性牛皮纸纤维中的方法。应将本文中使用的“含氮有味物质”理解为表示包含至少一个氮的有味物质。

[0079] 在至少一个实施方案中,一种降低气味的方法包括提供根据本公开的改性纤维素纤维,并且向改性牛皮纸纤维施加有味物质(诸如含氮化合物,例如氨气)或能够产生含氮化合物的生物体。在一些实施方案中,所述方法进一步包括在向改性牛皮纸纤维添加有味物质之前由改性纤维素纤维形成绒毛浆。在一些实施方案中,有味物质包括至少一种能够产生含氮化合物的细菌。在一些实施方案中,有味物质包括含氮化合物,诸如氨气。

[0080] 在一些实施方案中,降低气味的方法进一步包括将氨气吸收到改性纤维素纤维中。在一些实施方案中,降低气味的方法进一步包括抑制细菌氨气产生。在一些实施方案中,抑制细菌氨气产生的方法包括抑制细菌生长。在一些实施方案中,抑制细菌氨气产生的方法包括抑制细菌尿素合成。

[0081] 在一些实施方案中,一种降低气味的方法包括将改性纤维素纤维与至少一种其它减味剂(odor reductant)组合,然后向与减味剂组合的改性纤维素纤维中施加有味物质。

[0082] 示例性减味剂在本领域是已知的,并且包括例如气味减轻剂、气味掩蔽剂、杀菌剂、酶和尿素酶抑制剂。例如,改性纤维素纤维可与选自下列的至少一种减味剂组合:沸石、活性碳、硅藻土、环糊精、粘土、螯合剂(如含有诸如铜、银或锌离子的金属离子的那些)、离子交换树脂、抗菌剂或抗菌聚合物和/或芳香剂。

[0083] 在一些实施方案中,改性纤维素纤维与至少一种超吸收性聚合物(SAP)组合。在一些实施方案中,SAP可为减味剂。根据本公开可用的SAP的实例包括但不限于BASF公司出售的Hysorb™,Sumitomo公司出售的Aqua Keep®和Evonik公司出售的FAVOR®。

[0084] II. 牛皮纸纤维

[0085] 本文中对“标准”、“常规”或“传统”牛皮纸纤维、牛皮纸漂白纤维、牛皮纸浆或牛皮纸漂白纸浆做参考。此类纤维或纸浆经常描述为用于定义本发明改善的性质的参考点。本文中使用的这些术语是可互换的并且指的是组成上与未经历任何氧化(单独或后接一个或多个碱性或酸性处理(即,以标准或常规方式处理))的目标纤维或纸浆相同并且以类似于所述目标纤维或纸浆的方式处理的纤维或纸浆。本文中使用的术语“改性”指已经历氧化处理(单独或后面接着一个或多个碱性或酸性处理)的纤维。

[0086] 本说明书中提到的改性纤维素纤维的物理性质(例如,纤维长度和粘度)是根据在实施例部分中提供的方案测量。

[0087] 本公开提供具有低粘度和超低粘度的牛皮纸纤维。除非另作说明,本文中使用的“粘度”是指根据所述方案中T230-om99测量的0.5毛细管CED粘度。本发明的改性牛皮纸纤维表现出独特的特性,这些特性是对其所做的化学改性的表征。更具体地讲,本发明的纤维表现出类似标准牛皮纸纤维的特性(即,长度和游离度),但也表现出一些非常不同的特性,这些特性取决于包含于改性纤维的增加的官能团数目。当经历引用的TAPPI测试测量粘度时该改性纤维表现出独特的特性。具体而言,作为测试方法的一部分,引用的TAPPI测试用苛性剂处理纤维。对改性纤维施加苛性剂(如所述)导致改性纤维发生与标准牛皮纸纤维不同的水解,因此报告的粘度通常比标准牛皮纸纤维的粘度低。因此,本领域技术人员将会理解,报告的粘度可受粘度测量方法影响。对本发明来说,在本文中报告的通过引用的TAPPI方法测量的粘度表示用于计算所述纤维聚合度的牛皮纸纤维的粘度。

[0088] 除非另作说明,本文中使用的“DP”指由根据TAPPI T230-om99测量的0.5毛细管CED粘度计算的以重量计的平均聚合度(DPw)。参见,例如,J.F. Cellucon Conference, The Chemistry and Processing of Wood and Plant Fibrous Materials, 155页,测试方案8, 1994(Woodhead Publishing Ltd., Abington Hall, Abinton Cambridge CBI6AH England, J.F. Kennedy等人编辑)。“低DP”表示在约1160至约1860范围内的DP或在约7mPa·s至约13mPa·s范围内的粘度。“超低DP”纤维表示在约350至约1160范围内的DP或在约3mPa·s至约7mPa·s范围内的粘度。

[0089] 在一些实施方案中,改性纤维素纤维具有在约350至约1860范围内的DP。在一些实施方案中,DP在约710至约1860范围内。在一些实施方案中,DP在约350至约910范围内。在一些实施方案中,DP在约350至约1160范围内。在一些实施方案中,DP在约1160至约1860范围内。在一些实施方案中,DP小于1860、小于1550、小于1300、小于820或小于600。

[0090] 在一些实施方案中,改性纤维素纤维具有在约3.0mPa·s至约13mPa·s范围内的

粘度。在一些实施方案中,粘度在约 4.5mPa·s 至约 13mPa·s 范围内。在一些实施方案中,粘度在约 3.0mPa·s 至约 5.5mPa·s 范围内。在一些实施方案中,粘度在约 3.0mPa·s 至约 7mPa·s 范围内。在一些实施方案中,粘度在约 7mPa·s 至约 13mPa·s 范围内。在一些实施方案中,粘度小于 13mPa·s、小于 10mPa·s、小于 8mPa·s、小于 5mPa·s 或小于 4mPa·s。

[0091] 在一些实施方案中,本公开的改性牛皮纸纤维在漂白工艺期间保持其游离度。在一些实施方案中,改性纤维素纤维具有至少约 690ml 的“游离度”,诸如至少约 700ml,或约 710ml,或约 720ml,或约 730ml。

[0092] 在一些实施方案中,本公开的改性牛皮纸纤维在漂白工艺期间保持其纤维长度。

[0093] 在一些实施方案中,当改性纤维素纤维是软木纤维时,所述改性纤维素纤维具有约 2mm 或更大的平均纤维长度(根据测试方案 12(在以下实施例部分描述)测量)。在一些实施方案中,平均纤维长度不大于约 3.7mm。在一些实施方案中,平均纤维长度是至少约 2.2mm、约 2.3mm、约 2.4mm、约 2.5mm、约 2.6mm、约 2.7mm、约 2.8mm、约 2.9mm、约 3.0mm、约 3.1mm、约 3.2mm、约 3.3mm、约 3.4mm、约 3.5mm、约 3.6mm 或约 3.7mm。在一些实施方案中,平均纤维长度在约 2mm 至约 3.7mm,或约 2.2mm 至约 3.7mm 范围内。

[0094] 在一些实施方案中,当改性纤维素纤维是硬木纤维时,所述改性纤维素纤维具有约 0.75mm 至约 1.25mm 的平均纤维长度。例如,平均纤维长度可为至少约 0.85mm,诸如约 0.95mm,或约 1.05mm,或约 1.15mm。

[0095] 在一些实施方案中,本公开的改性牛皮纸纤维具有与牛皮纸纤维标准牛皮纸纤维相同的白度。在一些实施方案中,所述改性纤维素纤维具有至少 85、86、87、88、89 或 90ISO 的白度。在一些实施方案中,白度不多于约 92。在一些实施方案中,白度在约 85 至约 92,或约 86 至约 90,或约 87 至约 90,或约 88 至约 90 范围内。

[0096] 在一些实施方案中,本公开的改性纤维素纤维比标准牛皮纸纤维更可压缩和/或压纹(embossable)。在一些实施方案中,改性纤维素纤维可用来制造比用等量标准牛皮纸纤维制造的结构更薄和/或具有更高密度的结构。

[0097] 在一些实施方案中,本公开的改性纤维素纤维可压缩至至少约 0.21g/cc 的密度,例如约 0.22g/cc,或约 0.23g/cc,或约 0.24g/cc。在一些实施方案中,本公开的改性纤维素纤维可压缩到约 0.21g/cc 至约 0.24g/cc 范围内的密度。在至少一个实施方案中,本公开的改性纤维素纤维(在 20psi 表压力压缩时)具有在约 0.21g/cc 至约 0.24g/cc 范围内的密度。

[0098] 在一些实施方案中,本公开的改性纤维素纤维(在约 5psi 的表压力下压缩时)具有在约 0.110g/cc 至约 0.114g/cc 范围内的密度。例如,本公开的改性纤维素纤维(在约 5psi 的表压力下压缩时)可具有至少约 0.110g/cc 的密度,例如至少约 0.112g/cc,或约 0.113g/cc,或约 0.114g/cc。

[0099] 在一些实施方案中,本公开的改性纤维素纤维(在约 10psi 的表压力下压缩时)具有在约 0.130g/cc 至约 0.155g/cc 范围内的密度。例如,本公开的改性纤维素纤维(在约 10psi 的表压力下压缩时)可具有至少约 0.130g/cc 的密度,例如至少约 0.135g/cc,或约 0.140g/cc,或约 0.145g/cc,或约 0.150g/cc。

[0100] 在一些实施方案中,本公开的改性纤维素纤维可压缩至比标准牛皮纸纤维的密度高至少约 8% 的密度。在一些实施方案中,本公开的改性纤维素纤维具有比标准牛皮纸纤维

的密度高约 8% 至约 16% 的密度,例如高约 10% 至约 16%,或高约 12% 至约 16%,或高约 13% 至约 16%,或高约 14% 至约 16%,或高约 15% 至约 16%。

[0101] 在一些实施方案中,本公开的改性牛皮纸纤维相对于标准牛皮纸纤维具有增加的羧基含量。

[0102] 在一些实施方案中,改性纤维素纤维具有在约 2meq/100g 至约 9meq/100g 范围内的羧基含量。在一些实施方案中,羧基含量在约 3meq/100g 至约 8meq/100g 范围内。在一些实施方案中,羧基含量是约 4meq/100g。在一些实施方案中,羧基含量是至少约 2meq/100g,例如,至少约 2.5meq/100g,例如,至少约 3.0meq/100g,例如,至少约 3.5meq/100g,例如,至少约 4.0meq/100g,例如,至少约 4.5meq/100g,或例如,至少约 5.0meq/100g。

[0103] 本公开的改性牛皮纸纤维相对于标准漂白牛皮纸纤维具有增加的醛含量。在一些实施方案中,改性牛皮纸纤维具有在约 1meq/100g 至约 9meq/100g 范围内的醛含量。在一些实施方案中,醛含量是至少约 1.5meq/100g、约 2meq/100g、约 2.5meq/100g、约 3.0meq/100g、约 3.5meq/100g、约 4.0meq/100g、约 4.5meq/100g 或约 5.0meq/100g,或至少约 6.5meq,或至少约 7.0meq。

[0104] 在一些实施方案中,改性纤维素纤维具有大于约 0.3 的总醛与羧基含量的比例,诸如大于约 0.5,诸如大于约 1,诸如大于约 1.4。在一些实施方案中,醛与羧基比例在约 0.3 至约 1.5 的范围内。在一些实施方案中,比例在约 0.3 至约 0.5 的范围内。在一些实施方案中,比例在约 0.5 至约 1 的范围内。在一些实施方案中,比例在约 1 至约 1.5 的范围内。

[0105] 在一些实施方案中,改性牛皮纸纤维比标准牛皮纸纤维具有更高的扭结和卷曲。根据本发明的改性牛皮纸纤维具有在约 1.3 至约 2.3 范围内的扭结指数。例如,扭结指数可在约 1.5 至约 2.3,或约 1.7 至约 2.3 或约 1.8 至约 2.3,或约 2.0 至约 2.3 范围内。根据本公开的改性牛皮纸纤维可具有在约 0.11 至约 0.23 范围内的长度加权卷曲指数,诸如约 0.15 至约 0.2。

[0106] 在一些实施方案中,改性牛皮纸纤维的结晶度指数相对于标准牛皮纸纤维的结晶度指数降低约 5% 至约 20%,例如约 10% 至约 20%,或约 15% 至约 20%。

[0107] 在一些实施方案中,根据本公开的改性纤维素具有在约 65% 至约 85% 范围内的 R10 值,例如约 70% 至约 85%,或约 75% 至约 85%。在一些实施方案中,根据本公开的改性纤维具有在约 75% 至约 90% 范围内的 R18 值,例如约 80% 至约 90%,例如约 80% 至约 87%。R18 和 R10 含量在 TAPPI235 中描述。R10 表示用 10 重量 % 苛性碱溶液萃取纸浆剩余的残留不溶解材料, R18 表示用 18% 苛性碱溶液萃取纸浆之后剩余的不溶解材料的残留量。通常,在 10% 苛性碱溶液中,半纤维素和化学降解的短链纤维素被溶解并且在溶液中除去。相比之下,通常只有半纤维素在 18% 苛性碱溶液中溶解并除去。因此, R10 值和 R18 值之间的差 ( $R=R18-R10$ ) 表示存在于纸浆样品中的化学降解的短链纤维素的量。

[0108] 基于一种或多种上述性质(诸如纤维的扭结和卷曲,增加的官能度和改性牛皮纸纤维的结晶度),本领域技术人员将会预料到本公开的改性牛皮纸纤维具有标准牛皮纸纤维不具有的某些特性。例如,据信本公开的牛皮纸纤维可比标准牛皮纸纤维更柔韧,并且可拉长和/或弯曲和/或表现出弹性和/或增加芯吸。此外,不受理论限制,希望改性牛皮纸纤维可提供一种物理结构(例如在绒毛浆中),其会引起纤维缠结和纤维/纤维结合或者会将施加到所述纸浆的材料缠绕,以使这些材料保持在纸浆内的相对固定的间隙位置,阻滞

其扩散。另外,至少由于结晶度相对于标准牛皮纸纤维降低,希望本公开的改性牛皮纸纤维将会比标准牛皮纸纤维更柔软,增强其在吸收性产品应用(例如,诸如尿布和绷带应用)中的适用性。

[0109] 在一些实施方案中,改性纤维素纤维具有在约 16% 至约 30%,或约 14% 至约 16% 范围内的 S10 苛性碱溶解度。在一些实施方案中,改性纤维素纤维具有在约 14% 至约 22%,或约 14% 至约 16% 范围内的 S18 苛性碱溶解度。在一些实施方案中,改性纤维素纤维具有约 2.9 或更大的 $\Delta R$ (S10 和 S18 之间的差)。在一些实施方案中 $\Delta R$ 是约 6.0 或更大。

[0110] 在一些实施方案中,改性纤维素纤维强度(通过湿零距裂断长测量)在约 4km 至约 10km 范围内,例如,约 5km 至约 8km。在一些实施方案中,纤维强度是至少约 4km、约 5km、约 6km、约 7km 或约 8km。在一些实施方案中,纤维强度在约 5km 至约 7km,或约 6km 至约 7km 范围内。

[0111] 在一些实施方案中,改性牛皮纸纤维具有气味控制性质。在一些实施方案中,改性牛皮纸纤维能够减轻身体排泄物的气味,诸如尿或月经。在一些实施方案中,改性牛皮纸纤维吸收氨气。在一些实施方案中,改性牛皮纸纤维抑制细菌气味产生,例如,在一些实施方案中,改性牛皮纸纤维抑制细菌氨气产生。

[0112] 在至少一个实施方案中,改性牛皮纸纤维能够吸收有味物质,诸如含氮有味物质(例如氨气)。

[0113] 本文中使用的术语“有味物质”理解为表示具有味道或气味的化学材料,或能够与嗅觉受体相互作用,或表示能够产生味道或气味的化合物(例如产生尿素的细菌)生物体(诸如细菌)。

[0114] 在一些实施方案中,改性牛皮纸纤维降低大气氨气浓度比标准漂白牛皮纸纤维降低大气氨气更多。例如,改性牛皮纸纤维可通过吸收至少部分施加到改性牛皮纸纤维的氨气样品,或通过抑制细菌氨气产生降低大气氨气。在至少一个实施方案中,改性牛皮纸纤维吸收氨气并且抑制细菌氨气产生。

[0115] 在一些实施方案中,改性牛皮纸纤维比标准牛皮纸浆纤维降低的大气氨气浓度多至少 40%,例如比标准牛皮纸纤维多至少约 50%,或多约 60%,或多约 70%,或多约 75%,或多约 80%,或多约 90%。

[0116] 在一些实施方案中,本公开的改性牛皮纸纤维(向约九克改性纤维素施加 0.12g50% 氢氧化铵溶液并且经 45 分钟保温时间之后)使在 1.6L 容积中的大气氨气浓度降低至小于 150ppm,例如,小于约 125ppm,例如小于约 100ppm,例如,小于约 75ppm,例如,小于约 50ppm。

[0117] 在一些实施方案中,改性牛皮纸纤维每克吸收约 5ppm 至约 10ppm 氨气。例如,改性纤维素每克可吸收约 6ppm 至约 10ppm 氨气,或约 7ppm 至约 10ppm,或约 8ppm 至约 10ppm。

[0118] 在一些实施方案中,与标准牛皮纸纤维相比,改性牛皮纸纤维同时具有改善的气味控制性质和增加的白度。在至少一个实施方案中,改性纤维素纤维具有在约 85 至约 92 范围内的白度并且能够降低气味。例如,改性纤维素可具有在约 85 至约 92 范围内的白度,并且每克吸收约 5ppm 至约 10ppm 氨气。

[0119] 在一些实施方案中,改性纤维素纤维在零至四等级上具有小于 2 的 MEM 洗脱细胞毒性试验(ISO10993-5)值。例如细胞毒性可小于约 1.5 或小于约 1。



[0120] 已知氧化的纤维素（特别是包含醛和 / 或羧基的纤维素）表现出抗病毒和 / 或抗菌活性。参见，例如，Song 等人，Novel antiviral activity of dialdehyde starch, Electronic J. Biotech., 12 卷, 第 2 期, 2009 ;Looney 等人的美国专利第 7, 019, 191 号。例如，已知在双醛淀粉中的醛基提供抗病毒活性，氧化的纤维素和氧化的再生纤维素（例如含有羧酸基团）经常用于伤口护理应用，部分是由于其杀菌和止血性质。因此，在一些实施方案中，本公开的纤维素纤维可表现出抗病毒和 / 或抗菌活性。在至少一个实施方案中，改性纤维素纤维表现出抗菌活性。在一些实施方案中，改性纤维素纤维表现出抗病毒活性。

[0121] 在一些实施方案中，本公开的改性牛皮纸纤维具有小于 200 的平衡 DP，诸如小于约 100，或小于约 80，或小于约 75，或小于约 50 或小于或等于约 48。平衡 DP 可通过本领域已知方法测量，例如通过在 Battista 等人公开的 Level-Off Degree of Polymerization, Division of Cellulose Chemistry, Symposium on Degradation of Cellulose and Cellulose Derivatives, 127<sup>th</sup> Meeting, ACS, Cincinnati, Ohio (1955 年 3 月 -4 月) 中的方法测量。

[0122] 在一些实施方案中，改性牛皮纸纤维具有小于约 2 的卡伯值。例如，改性牛皮纸纤维可具有小于约 1.9 的卡伯值。在一些实施方案中，改性牛皮纸纤维具有在约 0.1 至约 1 范围内的卡伯值，诸如约 0.1 至约 0.9，诸如约 0.1 至约 0.8，例如约 0.1 至约 0.7，例如约 0.1 至约 0.6，诸如约 0.1 至约 0.5，或约 0.2 至约 0.5。

[0123] 在一些实施方案中，改性牛皮纸纤维是在多段工艺中漂白的牛皮纸纤维，其中氧化步骤之后具有至少一个漂白步骤。在此类实施方案中，在至少一个漂白步骤之后的改性纤维具有在约 0.2 至约 1.2 范围内的“k 值”（根据 TAPPI UM251 测量）。例如，k 值可在约 0.4 至约 1.2，或约 0.6 至约 1.2，或约 0.8 至约 1.2，或约 1.0 至约 1.2 范围内。

[0124] 在一些实施方案中，改性纤维素纤维具有大于约 2 的铜价。在一些实施方案中，铜价大于 2.0。在一些实施方案中，铜价大于约 2.5。例如，铜价可大于约 3。在一些实施方案中，铜价在约 2.5 至约 5.5 的范围内，诸如约 3 至约 5.5，例如约 3 至约 5.2。

[0125] 在至少一个实施方案中，改性牛皮纸纤维的半纤维素含量基本上与标准未漂白牛皮纸纤维的相同。例如，软木牛皮纸纤维的半纤维素含量可在约 16% 至约 18% 范围内。例如，硬木牛皮纸纤维的半纤维素含量可在约 18% 至约 25% 范围内。

[0126] III. 进一步处理 - 酸性 / 碱性水解

[0127] 在一些实施方案中，本公开的改性牛皮纸纤维适于纤维素衍生物的制造，例如用于更低粘度的纤维素醚、纤维素酯和微晶纤维素的制造。在一些实施方案中，本公开的改性牛皮纸纤维是水解的改性牛皮纸纤维。本文中使用的“水解的改性牛皮纸纤维”、“水解的牛皮纸纤维”等应理解为表示已通过已知解聚纤维素链的任何酸或碱处理的纤维。在一些实施方案中，根据本公开的牛皮纸纤维被进一步处理以降低其粘度和 / 或聚合度。例如，根据本公开的牛皮纸纤维可用酸或碱处理。

[0128] 在一些实施方案中，本公开提供一种处理牛皮纸纤维的方法，包括漂白根据本公开的牛皮纸纤维，然后水解漂白的牛皮纸纤维。水解可通过普通技术人员所知的任何方法进行。在一些实施方案中，漂白牛皮纸纤维是用至少一种酸水解。在一些实施方案中，漂白牛皮纸纤维通过选自硫酸、无机酸和盐酸的酸水解。

[0129] 本公开也提供一种用于制造纤维素醚的方法。在一些实施方案中，用于制造纤维

素醚的方法包括漂白根据本公开的牛皮纸纤维,用至少一种碱性剂(诸如氢氧化钠)处理漂白牛皮纸纤维,并且使纤维与至少一种醚化剂反应。

[0130] 本公开也提供用于制造纤维素酯的方法。在一些实施方案中,用于制造纤维素酯的方法包括漂白根据本公开的牛皮纸纤维,用催化剂(诸如硫酸)处理漂白牛皮纸纤维,然后用至少一种乙酸酐或醋酸处理纤维。在一个替代实施方案中,用于制造纤维素醋酸酯的方法包括漂白根据本公开的牛皮纸纤维,用硫酸水解漂白牛皮纸纤维,并且用至少一种乙酸酐或醋酸处理水解的牛皮纸纤维。

[0131] 本公开也提供用于制造微晶纤维素的方法。在一些实施方案中,用于制造微晶纤维素的方法包括提供根据本公开的漂白牛皮纸纤维,用至少一种酸水解漂白牛皮纸纤维直到达到希望的 DP 或在达到平衡 DP 条件下水解漂白牛皮纸纤维。在又一个实施方案中,水解的漂白牛皮纸纤维经机械处理,例如通过碾磨、研磨或剪切。在微晶纤维素制造中用以机械方式处理水解的牛皮纸纤维的方法为本领域技术人员所知,并且可提供希望的粒径。用于制造微晶纤维素的其它参数和条件是已知的,并且在例如美国专利第 2,978,446 号和第 5,346,589 号中描述。

[0132] 在一些实施方案中,根据本公开的改性牛皮纸纤维进一步用碱性剂或苛性剂处理以降低其粘度和/或聚合度。碱性处理(约 9 以上的 pH)引起二醛反应并且进行  $\beta$ -羟基消除。已用碱性剂处理的该进一步改性的纤维也可用于纸巾、毛巾以及其它吸收性产品和纤维素衍生物应用的制造。在更加常规的造纸工艺中,经常向纤维浆中添加强度剂以改良成品的物理性质。该碱改性纤维可用来代替用于纸巾和毛巾制造的一些或全部强度调节剂。

[0133] 如上所述,有三类纤维产品可通过本文中描述的工艺制备。第一类是已通过催化氧化处理的纤维,该纤维与其常规对应物几乎不可区分(至少就涉及的物理性质和造纸性质而言),然而其具有相关的赋予其一种或多种以下性质的官能度:其气味控制性质、可压缩性、低 DP 和超低 DP,和/或在碱性或酸性水解条件(诸如纤维素衍生物制造(例如,醚或醋酸酯制造)的条件)下“当场”转化成低 DP/低粘度纤维的能力。该类型的纤维的物理特性和造纸性质使其适合于在一般的造纸和吸收性产品应用中使用。另一方面,增加的官能度(例如,醛和羧基)和与官能度有关的性质使该纤维更加合乎需要并且比标准牛皮纸纤维更加通用。

[0134] 第二类纤维是已经历催化氧化并且之后已用碱性或苛性剂处理的纤维。碱性剂引起纤维在经由氧化工艺增加的羰基官能度位点处断裂。该纤维与只经历氧化的纤维具有不同的物理和造纸性质,但可表现出相同或类似的 DP 水平,因为用于测量粘度并进而测量 DP 的测试使纤维经历苛性剂。对熟练的技术人员来说,不同碱性剂和含量可提供不同 DP 水平是显然的。

[0135] 第三类纤维是已经历催化氧化并且之后在酸性水解步骤中处理的纤维。酸性水解导致纤维分解,可能分解至与其平衡 DP 一致的水平。

[0136] IV. 由牛皮纸纤维制造的产品

[0137] 本公开提供由本文中描述的改性牛皮纸纤维制造的产品。在一些实施方案中,所述产品通常是那些由标准牛皮纸纤维制造的。在其它实施方案中,所述产品通常是那些由棉绒或亚硫酸盐纸浆制造的。更具体地讲,本发明的改性纤维可(不经进一步改性)在吸

收性产品制造中使用以及在化学衍生物（诸如醚和酯）的制备中作为原料。迄今，还没有可用的纤维用于代替高  $\alpha$  含量纤维素（诸如棉花和亚硫酸盐纸浆）以及传统的牛皮纸纤维的纤维。

[0138] 诸如“其可代替棉绒（或亚硫酸盐纸浆）...”和“可与棉绒（或亚硫酸盐纸浆）... 互换”和“其可用于代替棉绒（或亚硫酸盐纸浆）...”等的短语仅表示所述纤维具有适用于通常使用棉绒（或亚硫酸盐纸浆）制造的最最终应用的性质。所述短语不欲表示所述纤维必定具有与棉绒（或亚硫酸盐纸浆）完全相同的特性。

[0139] 在一些实施方案中，所述产品是吸收性产品，包括但不限于医疗器材（包括伤口护理（例如绷带）、婴儿尿布护理垫、成人失禁用品、女性卫生用品（包括，例如，卫生巾和卫生棉）、无尘非织造产品、无尘组合物、“桌面”抹布、餐巾、纸巾、毛巾等。根据本公开的吸收性产品可为一次性的。在那些实施方案中，根据本发明的改性纤维可用作通常用于这些产品制造的漂白硬木或软木纤维的全部或部分替代物。

[0140] 在一些实施方案中，改性纤维素纤维是以绒毛浆形式并且具有使改性纤维素纤维在吸收性产品中比常规绒毛浆更加有效的一种或多种性质。更具体地讲，本发明的改性纤维可具有增加的可压缩性和增加的气味控制性，这两者都使其适合作为目前的绒毛浆纤维的替代物。由于本公开的纤维的可压缩性增加，其可用于设法制造更薄、更加紧凑的吸收结构的实施方案中。本领域技术人员（理解本公开的纤维的可压缩性质时）可容易地想到可使用该纤维的吸收性产品。在一些实施方案中，通过举例，本公开提供包含本公开的改性牛皮纸纤维的超薄卫生用品。超薄绒毛芯通常用于（例如）女性卫生用品或婴儿尿布。可用本公开的纤维制造的其它产品可为任何需要吸收芯或压缩吸收层的物品。当压缩时，本发明的纤维的吸收性未表现出损失或未表现出显著的损失，但表现出柔韧性的增加。

[0141] 本发明的改性纤维也可（不经进一步改性）用于吸收性产品的制造，包括但不限于纸巾、毛巾、餐巾和在传统的造纸机器上形成的其它纸类产品。传统的造纸工艺涉及制备通常储存在成形网上的纤维浆水溶液，之后在成形网除去水。本公开的改性纤维素纤维增加的官能度可在包括这些改性纤维的产品中提供改善的产品特性。由于上述原因，本发明的改性纤维可引起以此制造的产品表现出增加的强度，可能与所述纤维增加的官能度有关。本发明的改性纤维也可使产品具有增加的柔软度。

[0142] 在一些实施方案中，本公开的改性纤维（不经进一步改性）可用于纤维素醚（例如羧甲基纤维素）和酯的制造，作为具有约 2950 至约 3980（即，具有在约 30mPa·s 至约 60mPa·s 范围内（通过 0.5% 毛细管 CED 测量）的粘度的纤维）的极高 DP 和极高纤维素百分比（例如 95% 或更高）的纤维的替代物，所述纤维诸如来源于棉绒和来源于通过酸性亚硫酸盐纸浆工艺制造的漂白软木纤维。未经历酸性水解的本发明的改性纤维通常会在制造纤维素醚或酯的生产工艺中经历该酸性水解处理。

[0143] 如所述，第二类和第三类纤维是经由纤维衍生或水解的工艺制造。这些纤维也可用于吸收物品、吸水纸产品和包括醚和酯的纤维素衍生物的制造。

[0144] V. 酸性 / 碱性水解产物

[0145] 在一些实施方案中，本公开提供一种可用作棉绒或亚硫酸盐纸浆替代物的改性牛皮纸纤维。在一些实施方案中，本公开提供一种可用作棉绒或亚硫酸盐纸浆替代物的改性牛皮纸纤维，例如在纤维素醚、纤维素醋酸酯和微晶纤维素的制造中。

[0146] 不受理论限制,据信相对于常规牛皮纸浆增加的醛含量提供了用于醚化制成成品(诸如羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素等)的额外活性位点,使得可用于造纸和纤维素衍生物的纤维的制造成为可能。

[0147] 在一些实施方案中,改性牛皮纸纤维具有使其适于纤维素醚制造的化学性质。因此,本公开提供一种来源于所描述的改性牛皮纸纤维的纤维素醚。在一些实施方案中,纤维素醚选自乙基纤维素、甲基纤维素、羟丙基纤维素、羧甲基纤维素、羟丙基甲基纤维素和羟乙基甲基纤维素。据信本公开的纤维素醚可用于传统上使用纤维素醚的任何应用。例如(但并不作为限制),本公开的纤维素醚可用于涂料、墨水、粘合剂、释放受控药物片剂和薄膜。

[0148] 在一些实施方案中,改性牛皮纸纤维具有使其适于纤维素酯制造的化学性质。因此,本公开提供一种来源于本公开的改性牛皮纸纤维的纤维素酯,诸如醋酸纤维素。在一些实施方案中,本公开提供一种包含来源于本公开的改性牛皮纸纤维的纤维素醋酸酯的产品。例如(但并不作为限制),本公开的纤维素酯可用于家居用品、香烟、墨水、吸收性产品、卫生器材和塑料(包括,例如,LCD和等离子显示屏和挡风板)。

[0149] 在一些实施方案中,改性牛皮纸纤维具有使其适于微晶纤维素制造的化学性质。微晶纤维素制造需要相对纯净的、高度纯化的起纤维素原料。因而,传统地,昂贵的亚硫酸盐纸浆已主要地用于其制造。本公开提供来源于本公开的改性牛皮纸纤维的微晶纤维素。因此,本公开提供一种用于微晶纤维素制造的节约成本的纤维素源。在一些实施方案中,微晶纤维素来源于具有小于约100(例如,小于约75或小于约50)的DP的改性牛皮纸纤维。在一些实施方案中,微晶纤维素来源于具有在约65%至约85%(例如约70%至约85%,或约75%至约85%)范围内的R10值和约75%至约90%(例如约80%至约90%,例如约80%至约87%)范围内的R18值的改性牛皮纸纤维。

[0150] 本公开的改性纤维素可用于传统上使用微晶纤维素的任何应用。例如(但并不作为限制),本公开的改性纤维素可用于药物或保健品应用、食品应用、化妆品应用、纸张应用或结构组合物。例如,本公开的改性纤维素可为粘合剂、稀释剂、崩解剂、润滑剂、制片助剂、稳定剂、增稠剂、脂肪代用品、填充剂、抗结块剂、发泡剂、乳化剂、稠化剂、分离剂、胶凝剂、载体材料、遮光剂或粘度调节剂。在一些实施方案中,微晶纤维素是胶体。

[0151] VI. 包含酸性水解产物的产品

[0152] 在一些实施方案中,本公开提供一种包含从已水解的本公开的改性牛皮纸纤维制造微晶纤维素的药物产品。所述药物产品可为传统上使用微晶纤维素的任何药物产品。例如(但并不作为限制),所述药物产品可选自片剂和胶囊。例如,本公开的微晶纤维素可为稀释剂、崩解剂、粘合剂、压缩助剂、涂层和/或润滑剂。在其它实施方案中,本公开提供一种包含至少一种改性衍生化本公开牛皮纸纤维(诸如水解的改性牛皮纸纤维)的药物产品。

[0153] 在一些实施方案中,本公开提供一种已水解的本公开的漂白牛皮纸纤维的食品产品。在一些实施方案中,本公开提供一种包含来源于本公开的漂白牛皮纸纤维的至少一种产品的食品产品。在其它实施方案中,本公开提供一种包含来源于本公开的牛皮纸纤维的微晶纤维素的食品产品。在一些实施方案中,所述食品产品包含来源于本公开的牛皮纸纤维的胶体微晶纤维素。所述食品产品可为传统上使用微晶纤维素的任何食品产

品。可使用微晶纤维素的示例性食品种类为普通技术人员所熟知,可见于(例如)Codex Alimentarius(例如表 3)。例如,来源于本公开的化学改性牛皮纸纤维的微晶纤维素可为抗结块剂、填充剂、乳化剂、发泡剂、稳定剂、稠化剂、胶凝剂和 / 或悬浮剂。

[0154] 包含来源于根据本公开的化学改性牛皮纸纤维的纤维素衍生物和微晶纤维素的其它产品也可被普通技术人员想到。此类产品可见于(例如)化妆品和工业应用。

[0155] 本文中使用的“约”是为了说明由于实验误差引起的变化。除非另外特别声明,将全部测量结果均理解为由“约”修饰,不管是否明确地陈述“约”。因此,例如,“具有 2mm 长度的纤维”的表述应认为表示“具有约 2mm 长度的纤维”。

[0156] 本发明的一个或多个非限制性实施方案的细节在以下实施例中阐述。讨论本公开之后,本发明的其它实施方案对普通技术人员来说应该是显而易见的。

## 实施例

### [0157] A. 测试方案

[0158] 1. 苛性碱溶解度 (R10、S10、R18、S18) 是根据 TAPPI T235-cm00 测量。

[0159] 2. 羧基含量是根据 TAPPI T237-cm98 测量。

[0160] 3. 醛含量是根据 Econotech Services LTD 所有权的程序 ESM055B 测量。

[0161] 4. 铜价是根据 TAPPI T430-cm99 测量。

[0162] 5. 羰基含量是根据下式由铜价计算:羰基=(铜价-0.07)/0.6, 来自 Biomacromolecules 2002, 3, 969-975。

[0163] 6. 5% 毛细管 CED 粘度是根据 TAPPI T230-om99 测量。

[0164] 7. 特性粘度是根据 ASTM D1795 (2007) 测量。

[0165] 8. DP 是根据下式由 0.5 毛细管 CED 粘度计算:  $DP_w = -449.6 + 598.4 \ln(0.5 \text{ 毛细管 CED}) + 118.02 \ln^2(0.5 \text{ 毛细管 CED})$ , 来自刊登于 The Chemistry and Processing Of Wood And Plant Fibrous Materials 的 1994 Cellucon Conference, 155 页, woodhead Publishing Ltd, Abington Hall, Abington, Cambridge CB16AH, England, J. F. Kennedy 等人编辑。

[0166] 9. 碳水化合物是根据 TAPPI T249-cm00 通过 Dionex 离子色谱法分析测量。

[0167] 10. 纤维素含量是根据下式由碳水化合物组合物计算:纤维素=葡聚糖-(甘露聚糖/3), 来自 TAPPI Journal 65(12):78-80 1982。

[0168] 11. 半纤维素含量是由糖的总和减去纤维素含量计算。

[0169] 12. 纤维长度和粗糙度是根据制造商的标准程序在得自 OPTEST, Hawkesbury, Ontario 的 Fiber Quality Analyzer™ 上测定。

[0170] 13. 湿零距抗张是根据 TAPPI T273-pm99 测定。

[0171] 14. 游离度是根据 TAPPI T227-om99 测定。

[0172] 15. 保水值是根据 TAPPI UM256 测定。

[0173] 16. DCM(二氯甲烷)提取物是根据 TAPPI T204-cm97 测定。

[0174] 17. 铁含量是通过酸解和 ICP 分析测定。

[0175] 18. 灰分是根据 TAPPI T211-om02 测定。

[0176] 19. 过氧化物残留是根据 Interox 程序测定。

- [0177] 20. 白度是根据 TAPPI T525-om02 测定。
- [0178] 21. 孔隙率是根据 TAPPI460-om02 测定。
- [0179] 22. 耐破因子是根据 TAPPI T403-om02 测定。
- [0180] 23. 撕裂因子是根据 TAPPI T414-om98 测定。
- [0181] 24. 裂断长和拉伸率是根据 TAPPI T494-om01 测定。
- [0182] 25. 不透明度是根据 TAPPI T425-om01 测定。
- [0183] 26. Frazier 孔隙率是根据制造商的程序在来自 Frazier Instruments, Hagerstown, MD 的 Frazier Low Air Permeability Instrument 上测定。
- [0184] 27. 纤维长度和形状因子是根据制造商的标准程序在来自 Lorentzen&Wettre, Kista, Sweden 的 L&W Fiber Tester 上测定。
- [0185] 28. 尘埃和纤维束是根据 TAPPI T213-om01 测定。

#### [0186] B. 制造改性纤维素纤维的示例性方法

[0187] 可用酸、铁和过氧化氢处理半漂白或大部分漂白牛皮纸浆,以用于降低纤维的粘度或 DP。所述纤维可用硫酸、盐酸、醋酸或来自酸性漂白段(诸如二氧化氯段)洗涤器的滤液将 pH 调节至约 2 至约 5(如果尚未在此范围内)。铁可以  $\text{Fe}^{+2}$  形式添加,例如铁可作为硫酸亚铁七水合物 ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) 添加。可将硫酸亚铁以约 0.1g/L 至约 48.5g/L 范围的浓度溶于水中。硫酸亚铁溶液可以基于纸浆干重在约 25ppm 至约 200ppm 范围内的  $\text{Fe}^{+2}$  的施加速度添加。然后将硫酸亚铁溶液与调节 pH 的纸浆以作为总湿纸浆质量的干纸浆含量测量的约 1% 至约 15% 的稠度彻底地混合。然后可作为溶液添加具有以  $\text{H}_2\text{O}_2$  在水中重量计约 1% 至约 50% 浓度的过氧化氢 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ),用量为基于所述纸浆干重约 0.1% 至约 3%。可允许与硫酸亚铁和过氧化物混合的 pH 在约 2 至约 5 的纸浆在约 60°C 至约 80°C 温度下反应约 40 分钟至约 80 分钟范围内的时间。粘度(或 DP)降低程度取决于在反应中消耗的过氧化物的量,该量取决于施加的过氧化物和铁的浓度和量以及保持时间和温度。

[0188] 所述处理可在具有 D<sub>0</sub>E1D1E2D2 标准工序的典型五段漂白车间中完成。通过该方案,不需要额外的贮槽、泵、混合器、塔或洗涤器。第四段或 E2 段优选用于所述处理。在 D1 段洗涤器上的纤维可按需要通过添加酸或来自 D2 段的滤液将 pH 调节至约 2 至约 5。硫酸亚铁溶液可通过以下方式之一添加到纸浆中:(1) 经由存在的喷淋头或新喷头将其在 D1 段洗涤器垫上喷雾,(2) 经由在再浆化槽的喷雾机构装置添加,或(3) 经由在第四段的混合器或泵之前的添加点添加。呈溶液形式的过氧化物可接着硫酸亚铁在进入第四段塔的混合器或泵中之前的添加点添加。在进入塔之前也可按需要将蒸汽添加到蒸煮混合器中。然后纸浆可在所述塔中反应适当的保持时间。然后可在第四段洗涤器中以正常方式洗涤化学改性纸浆。额外的漂白可接着所述处理通过以正常方式操作的第五段或 D2 段任选地完成。

#### [0189] 实施例 1

#### [0190] 制备本公开的纤维的方法

#### [0191] A. 工厂方法 A

[0192] 蒸煮南方松纤维素并且在传统的两段氧脱木素步骤中进行氧脱木素到约 9 至约 10 的卡伯值。将脱木素的纸浆在五段漂白车间中,通过 D<sub>0</sub>(E0)D1E2D2 工序漂白。在第四段或 E2 段之前,用来自所述工序 D 段的滤液将纸浆 pH 调节至约 2 至约 5 的范围。调节 pH 之后,将基于纸浆干重 0.2% 的过氧化氢和基于纸浆干重的  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  形式的 25ppm  $\text{Fe}^{+2}$

添加到在 E2 段塔中的牛皮纸纤维中,并且在约 78 至约 82°C 温度下反应约 90 分钟。然后将反应的纤维在第四段洗涤器上洗涤,然后在第五 (D2) 段用二氧化氯漂白。

[0193] B. 工厂方法 B

[0194] 按照工厂方法 A 中的描述制备纤维,不同的是用 0.6% 过氧化物和 75ppm  $\text{Fe}^{+2}$  处理所述纸浆。

[0195] C. 工厂方法 C

[0196] 按照工厂方法 A 中的描述制备纤维,不同的是用 1.4% 过氧化物和 100ppm  $\text{Fe}^{+2}$  处理所述纸浆。

[0197] 示例性纤维的性质

[0198] 接着上述五段漂白工序收集根据工厂方法 A(样品 2)、B(样品 3) 和 C(样品 4) 制备的纤维样品。根据上述方案测量这些样品以及标准绒毛等级纤维 (GP Leaf River Cellulose, New Augusta, MS ;样品 1) 和市售样品 (PEACH™, Weyerhaeuser Co. 出售 ;样品 5) 的一些性质。这些测量的结果在以下表 1 中报告。

[0199] 表 1

[0200]

|                   |                 | 样品 1                                       | 样品 2      | 样品 3      | 样品 4      | 样品 5                      |
|-------------------|-----------------|--|-----------|-----------|-----------|---------------------------|
| 纤维测量              |                 | GP Leaf<br>River<br><br>纤维素,<br>绒毛等级<br>纤维 | 工厂方法<br>A | 工厂方法<br>B | 工厂方法<br>C | Weyerhaeuser<br>Co. PEACH |
| R10               | %               | 86.8                                       | 85.2      | 82.4      | 72.5      | 78.4                      |
| S10               | %               | 13.2                                       | 14.8      | 17.6      | 27.5      | 21.6                      |
| R18               | %               | 87.0                                       | 87.2      | 85.4      | 78.7      | 84.4                      |
| S18               | %               | 13.0                                       | 12.8      | 14.6      | 21.3      | 15.6                      |
| △R                |                 | 0.2  | 2.0       | 3.0       | 6.2       | 6.0                       |
| 羧基                | meq/100 g       | 3.13                                       | 3.53      | 3.70      | 3.94      | 3.74                      |
| 醛                 | meq/100 g       | 0.97                                       | 1.24      | 2.15      | 4.21      | 0.87                      |
| 铜价                |                 | 0.51                                       | 1.2       | 1.3       | 4.25      | 1.9                       |
| 羰基计算值             | mmole/100<br>g  | 0.73                                       | 1.88      | 2.05      | 6.97      | 3.05                      |
| 羰基/醛比例计算<br>值     |                 | 0.75                                       | 1.52      | 0.95      | 1.66      | 3.5                       |
| 0.5%毛细管 CED<br>粘度 | mPa·s           | 15.0                                       | 8.9       | 6.5       | 3.50      | 4.16                      |
| 特性粘度              | [η] dl/g        | 7.14                                       | 5.44      | 4.33      | 2.49      | 3.00                      |
| DP 计算值            | DP <sub>w</sub> | 2036                                       | 1423      | 1084      | 485       | 643                       |
| 葡聚糖               | %               | 83.0                                       | 85.9      | 84.6      | 85.4      | 82                        |
| 木聚糖               | %               | 9.0  | 8.8       | 9.4       | 8.2       | 8.4                       |
| 半乳聚糖              | %               | 0.2  | 0.2       | 0.2       | 0.2       | 0.2                       |
| 甘露聚糖              | %               | 5.9  | 5.4       | 5.3       | 5.5       | 6.2                       |
| 阿拉伯聚糖             | %               | 0.4  | 0.3       | 0.3       | 0.4       | 0.3                       |
| 纤维素计算值            | %               | 81.0                                       | 84.1      | 82.8      | 83.6      | 79.9                      |
| 半纤维素计算值           | %               | 17.5                                       | 16.5      | 17.0      | 16.1      | 17.2                      |
| Lwl 纤维长度          | mm              | 2.34                                       | 2.57      | 2.53      | 2.30      | 2.19                      |
| Lww 纤维长度          | mm              | 3.39                                       | 3.34      | 3.34      |           | 3.01                      |
| 粗糙度               |                 |  | 0.222     | 0.234     | 0.19      | 0.254                     |
| 湿零距裂断长            | km              | 9.38                                       |           | 6.83      | 5.01      | 2.3                       |
| DCM 提取物           |                 |  | 0.006     | 0.006     |           |                           |
| 铁                 | ppm             |  | 5.5       | 4.4       |           |                           |
| WRV               |                 |  | 0.98      | 0.99      |           | 0.85                      |
| 白度                | %ISO            | 89.6                                       | 89.0      | 88.2      | 88.5      | 88.5                      |

[0201] 如在表 1 中报告,没有测量对照纤维(样品 1)的铁含量。然而,测量了在与样品 1 报告相同的条件下处理的四个工厂制造纸浆样品的铁含量。这些样品的铁含量平均是 2.6ppm。因此,对于样品 1,可预期的铁含量为大约 2.5ppm。

[0202] 从表 1 可见,根据本发明的改性纤维与两种对照纤维(样品 1,和另一市售的氧化纤维,样品 5)的总羰基含量以及羧基含量和醛含量出乎意料地不同。如果在总羰基和醛基



之间有差别,其它的羰基官能度可能是以其它的酮形式。数据显示我们获得相对高的醛含量同时保持羧基并且同时保持醛与总羰基的比例接近一致(如在表1可见,约1.0(0.95)至1.6)。这在表现出高白度并且也相对强韧和有吸收力的纤维中是更令人惊讶的。

[0203] 如在表1中可见,所述标准绒毛等级纤维(样品1)具有3.13meq/100g的羧基含量和0.97meq/100g的醛含量。用0.2% $H_2O_2$ 和25ppm  $Fe^{+2}$ 的低剂量处理(样品2)或用0.6% $H_2O_2$ 和75ppm  $Fe^{+2}$ (样品3)的高剂量处理,或用1.4% $H_2O_2$ 和100ppm  $Fe^{+2}$ 的高剂量处理(样品4)之后,纤维长度和计算的纤维素含量相对无变化,通过湿零距方法测量的纤维强度有些降低,然而羧基、羰基和醛含量全部增加,表明所述纤维素经广泛的氧化。

[0204] 相比之下,与作为样品1报告的绒毛等级纤维相比,通过替代方法制造的氧化牛皮纸软木南方松纤维的市售样品(样品5)显示纤维长度显著降低并且通过湿零距方法测量的纤维强度损失70%。与标准绒毛等级纤维相比样品5的醛含量实际上无变化,然而通过工厂方法A-C制备的本发明的纤维(样品2-4)醛含量高度增加,相当于所述纤维素总计算羰基含量约70%至约100%。相比之下,PEACH<sup>®</sup>醛含量小于所述纤维素总计算羰基含量30%。总羰基与醛的比例将是纤维具有在本公开范围内的改性纤维的广泛的适用性的良好标志,特别是如果所述比例在约1至约2范围内,样品2-4即是如此。低粘度纤维(诸如样品3和4),并且具有约1.5至小于2.0的羧基/醛比例,保持纤维长度,而比较样品5的那些没有。

[0205] 上述标准纤维(样品1)的游离度、密度和强度与上述样品3比较。此分析的结果在表2中描述。

[0206] 表2标准和改性牛皮纸纤维的纸浆、纸张及纤维性质

[0207]

|   | PFI 磨浆 revs | 游离度<br>(CSF) | 密度<br>$g/cm^3$ | 裂断长 km | 湿零距裂断长 km |
|---|-------------|--------------|----------------|--------|-----------|
| 具有约 15 mPa·s 的 0.5%毛细管 CED 粘度的标准 Leaf River Fluff(样品 1) | 0           | 737          | 0.538          | 2.16   | 9.38      |
|   | 300         | 721          | 0.589          | 3.57   |           |
| 如在 (ULDP) 中的具有 6.5 mPa·s 的 0.5%毛细管 CED 粘度的改性纤维素纤维(样品 3) | 0           | 742          | 0.544          | 2.19   | 6.83      |
|   | 300         | 702          | 0.595          | 3.75   |           |

[0208] 如在以上表2中可见,根据本公开的改性纤维素纤维可具有可与未在漂白工序中经历氧化处理的标准绒毛纤维相当的游离度。

## [0209] 实施例 2

[0210] 将来自 OD(EOP)D(EP)D 漂白车间 D1 段的具有约 14.6mPa·s 的 0.5% 毛细管 CED 粘度的南方松纸浆样品用以 0.25% 至 1.5% 施加的过氧化氢和作为  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  添加的 50 或 100ppm  $\text{Fe}^{+2}$  在约 10% 稠度下处理。 $\text{Fe}^{+2}$  作为水溶液添加并且与纸浆彻底地混合。然后将 3% 过氧化氢水溶液与纸浆混合。混合的纸浆在 78°C 于水浴中保持 1 小时。反应时间之后,将纸浆过滤并且测量滤液的 pH 和残留过氧化物。洗涤纸浆并且根据 TAPPI T230 测定 0.5% 毛细管 CED 粘度。结果在表 3 中展示。

[0211] 表 3

| 添加的 $\text{H}_2\text{O}_2$ | 消耗的 $\text{H}_2\text{O}_2$ | $\text{Fe}^{+2}$ | pH  | 0.5% 毛细管 CED 粘度 | $\Delta$ 粘度 | DPw  |
|----------------------------|----------------------------|------------------|-----|-----------------|-------------|------|
| 按纸浆%                       | 按纸浆%                       | 按纸浆 ppm          | 最终  | mPa·s           |             |      |
| 对照                         |                            |                  |     | 14.6            |             | 2003 |
| 0.25                       | 0.25                       | 100              | 4.8 | 8.6             | 6.0         | 1384 |
| 0.50                       | 0.34                       | 50               | 4.7 | 8.9             | 5.7         | 1423 |
| 0.50                       | 0.50                       | 100              | 4.8 | 6.8             | 7.8         | 1131 |
| 0.75                       | 0.19                       | 50               | 4.6 | 10.6            | 4.0         | 1621 |
| 0.75                       | 0.75                       | 100              | 4.7 | 5.8             | 8.8         | 967  |
| 1.0                        | 0.20                       | 50               | 4.6 | 9.0             | 5.6         | 1435 |
| 1.0                        | 0.40                       | 100              | 4.7 | 7.8             | 6.8         | 1278 |
| 1.5                        | 0.30                       | 50               | 4.6 | 10.0            | 4.6         | 1554 |
| 1.5                        | 0.40                       | 100              | 4.6 | 7.5             | 7.1         | 1235 |

## [0213] 实施例 3

[0214] 除了保持时间的变化也是从 45 分钟至 80 分钟以外,将来自在实施例 2 中描述的漂白车间的 D1 纸浆样品 (具有 15.8mPa·s 的 0.5% 毛细管 CED 粘度 (DPw2101)) 用 0.75% 过氧化氢施加处理并且以与实施例 2 相同的方法添加 50ppm 至 200ppm  $\text{Fe}^{+2}$ 。结果在表 4 中展示。

[0215] 表 4

[0216]

| 处理时间 | 添加的 $\text{H}_2\text{O}_2$ | 消耗的 $\text{H}_2\text{O}_2$ | $\text{Fe}^{+2}$ | pH  | 0.5% 毛细管 CED 粘度 | $\Delta$ 粘度 | DPw  |
|------|----------------------------|----------------------------|------------------|-----|-----------------|-------------|------|
| 分钟   | 按纸浆%                       | 按纸浆%                       | 按纸浆 ppm          | 最终  | mPa·s           |             |      |
| 对照   |                            |                            |                  |     | 15.8            |             | 1291 |
| 45   | 0.75                       | 0.72                       | 100              | 4.4 | 7.9             | 7.9         | 1035 |
| 60   | 0.75                       | 0.75                       | 200              | 4.1 | 6.2             | 9.6         | 1384 |
| 80   | 0.75                       | 0.27                       | 50               |     | 8.6             | 7.2         | 1018 |
| 80   | 0.75                       | 0.75                       | 100              | 4.6 | 6.1             | 9.7         | 2101 |

## [0217] 实施例 4

[0218] 将来自在实施例 2 中描述的漂白车间的 D1 纸浆样品 (具有 14.8mPa·s 的 0.5%

毛细管 CED 粘度) 用 0.75% 过氧化氢和 150ppm  $\text{Fe}^{+2}$  以与在实施例 2 中描述的不同方法处理, 不同的是除了处理时间是 80 分钟。结果在表 5 中展示。

[0219] 表 5

[0220]

| 处理时间 | 添加的 $\text{H}_2\text{O}_2$ | 消耗的 $\text{H}_2\text{O}_2$ | $\text{Fe}^{+2}$ | pH  | 0.5% 毛细管 CED 粘度 | $\Delta$ 粘度 | DPw  |
|------|----------------------------|----------------------------|------------------|-----|-----------------|-------------|------|
| 分钟   | 按纸浆 %                      | 按纸浆 %                      | 按纸浆 ppm          | 最终  | mPa·s           |             |      |
| 对照   |                            |                            |                  |     | 14.8            |             | 2020 |
| 80   | 0.75                       | 0.75                       | 150              | 3.9 | 5.2             | 9.6         | 858  |

[0221] 实施例 5

[0222] 将来自 OD<sub>0</sub>(EO)D1(EP)D2 工序的 D1 段的南方松纸浆 (具有 15.6mPa·s 的 0.5% 毛细管 CED 粘度 (DPw2085)) 用按纸浆重量计 0.25% 或 0.5% 施加的过氧化氢和作为  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  添加的 25、50 或 100ppm  $\text{Fe}^{+2}$  在 10% 稠度下处理。 $\text{Fe}^{+2}$  作为水溶液添加并且与纸浆彻底地混合。过氧化氢是 3% 水溶液然后将其与纸浆混合, 混合的纸浆在 78°C 于水浴中保持 1 小时。反应时间之后, 将纸浆过滤并且测量滤液的 pH 和残留过氧化物。洗涤纸浆并且根据 TAPPI T230 测定 0.5% 毛细管 CED 粘度。结果在表 6 中展示。

[0223] 表 6

|        | 添加的 $\text{H}_2\text{O}_2$ | 消耗的 $\text{H}_2\text{O}_2$ | $\text{Fe}^{+2}$ | pH  | 0.5% 毛细管 CED 粘度 | $\Delta$ 粘度 | DPw  |
|--------|----------------------------|----------------------------|------------------|-----|-----------------|-------------|------|
| [0224] | 按纸浆 %                      | 按纸浆 %                      | 按纸浆 ppm          | 最终  | mPa·s           |             |      |
|        | 对照                         |                            |                  |     | 15.6            |             | 2085 |
|        | 0.25                       | 0.25                       | 25               | 3.5 | 6.4             | 9.2         | 1068 |
|        | 0.50                       | 0.50                       | 50               | 2.9 | 4.5             | 11.1        | 717  |
|        | 0.50                       | 0.50                       | 100              | 2.7 | 4.5             | 11.1        | 717  |

[0225] 实施例 6

[0226] 将另一个 D1 纸浆样品 (具有 15.2mPa·s 的 0.5% 毛细管 CED 粘度 (DPw2053)) 用 0.10、0.25、0.50 或 0.65% 过氧化氢和 25、50 或 75ppm  $\text{Fe}^{+2}$  以与实施例 5 相同的方法处理。结果在表 7 中展示。

[0227] 表 7

[0228]

| 处理时间 | 添加的<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 消耗的<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Fe <sup>+2</sup> | pH  | 0.5%毛细<br>管 CED<br>粘度 | △粘度  | DPw  |
|------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|-----|-----------------------|------|------|
| 分钟   | 按纸浆%                                 | 按纸浆%                                 | 按纸浆 ppm          | 最终  | mPa·s                 |      |      |
| 对照   |                                      |                                      |                  |     | 15.2                  |      | 2053 |
| 60   | 0.10                                 | 0.10                                 | 25               | 4.1 | 9.6                   | 5.6  | 1508 |
| 60   | 0.25                                 | 0.19                                 | 25               | 4.0 | 7.9                   | 7.3  | 1291 |
| 60   | 0.50                                 | 0.40                                 | 50               | 3.5 | 6.7                   | 8.5  | 1116 |
| 80   | 0.65                                 | 0.65                                 | 75               | 3.3 | 4.4                   | 10.8 | 696  |

## [0229] 实施例 7

[0230] 在牛皮纸和氧气段中的脱木素程度增加到制造具有更低的 DPw 或 0.5% 毛细管 CED 粘度之后, 自 OD(EO)D(EP)D 漂白工序的 D1 段收集南方松纸浆。起始 0.5% 毛细管 CED 粘度是 12.7mPa·s (DPw1834)。将 0.50 或 1.0% 过氧化氢与 100ppm Fe<sup>+2</sup> 添加。其它处理条件是 10% 稠度、78°C 和 1 小时处理时间。结果在表 8 中展示。

## [0231] 表 8

| 添加的<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 消耗的<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Fe <sup>+2</sup> | pH  | 0.5 毛细<br>管 CED<br>粘度 | △粘度 | DPw  |
|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|-----|-----------------------|-----|------|
| 按纸浆%                                 | 按纸浆%                                 | 按纸浆 ppm          | 最终  | mPa·s                 |     |      |
| 对照                                   |                                      |                  |     | 12.7                  |     | 1834 |
| 0.50                                 | 0.50                                 | 100              | 2.1 | 5.6                   | 7.1 | 932  |
| 1.0                                  | 0.37                                 | 100              | 2.6 | 4.2                   | 8.5 | 652  |

## [0233] 实施例 8

[0234] 将来自 OD(EO)D(EP)D 工序的 D1 段的 D1 纸浆的低粘度样品 (具有 11.5mPa·s 的 0.5 毛细管 CED 粘度 (DPw1716)) 用 0.75 或 1.0% 过氧化氢和 75 或 150ppm Fe<sup>+2</sup> 以类似于实施例 7 的方法处理, 不同的是处理时间是 80 分钟。结果在表 9 中展示。

## [0235] 表 9

| 添加的<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 消耗的<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Fe <sup>+2</sup> | pH  | 0.5 毛细<br>管 CED<br>粘度 | △粘度 | DPw  |
|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------|-----|-----------------------|-----|------|
| 按纸浆%                                 | 按纸浆%                                 | 按纸浆 ppm          | 最终  | mPa·s                 |     |      |
| 对照                                   |                                      |                  |     | 11.5                  |     | 1716 |
| 0.75                                 | 0.75                                 | 75               | 3.2 | 3.6                   | 7.9 | 511  |
| 0.75                                 | 0.75                                 | 150              | 3.0 | 3.8                   | 7.7 | 560  |
| 1                                    | 1                                    | 75               | 2.6 | 3.4                   | 8.1 | 459  |
| 1                                    | 1                                    | 150              | 2.6 | 3.4                   | 8.1 | 459  |

## [0237] 实施例 9

[0238] 从 OD(EO)D(EP)D 工序的 D1 段收集南方松纸浆。起始 0.5 毛细管 CED 粘度是 11.6mPa·s (DPw1726)。将 1.0%、1.5% 或 2% 过氧化氢与 75、150 或 200ppm Fe<sup>+2</sup> 添加。其它处理条件是 10% 稠度、78°C 和 1.5 小时处理时间。结果在表 10 中展示。

## [0239] 表 10

[0240]

| 添加的<br>$H_2O_2$ | 消耗的<br>$H_2O_2$ | $Fe^{+2}$  | pH  | 0.5 毛细管<br>CED 粘度 | $\Delta$ 粘度 | DPw  | 羧基           | 醛             | 铜价   |
|-----------------|-----------------|------------|-----|-------------------|-------------|------|--------------|---------------|------|
| 按纸浆<br>%        | 按纸浆%            | 按纸浆<br>ppm | 最终  | mPa·s             |             |      | meq/100<br>g | meq/<br>100 g |      |
| 对照              |                 |            |     | 11.6              |             | 1726 | 3.67         | 0.35          | 0.52 |
| 1.0             | 0.98            | 75         | 3.4 | 3.5               | 8.1         | 485  | 3.73         | 4.06          | 3.05 |
| 1.5             | 1.49            | 150        | 2.7 | 3.2               | 8.4         | 406  | 3.78         | 5.06          | 2.57 |
| 2.0             | 2.0             | 200        | 2.9 | 3.0               | 8.6         | 350  | 3.67         | 5.23          | 2.06 |

[0241] 实施例 10

[0242] 从 OD(EO)D(EP)D 工序的 D1 段收集南方松纸浆。起始 0.5 毛细管 CED 粘度是 14.4mPa·s (DPw1986)。将 1.0%、1.5% 或 2% 过氧化氢与 75、150 或 200ppm  $Fe^{+2}$  添加。其它处理条件是 10% 稠度、78°C 和 1.5 小时反应时间。结果在表 11 中展示。

[0243] 表 11

[0244]

| 添加的<br>$H_2O_2$ | 消耗的<br>$H_2O_2$ | $Fe^{+2}$  | pH  | 0.5 毛细管<br>CED 粘度 | $\Delta$ 粘度 | DPw  | 羧基           | 醛            | 铜价   |
|-----------------|-----------------|------------|-----|-------------------|-------------|------|--------------|--------------|------|
| 按纸浆<br>%        | 按纸浆%            | 按纸浆<br>ppm | 最终  | mPa·s             |             |      | meq/100<br>g | meq/100<br>g |      |
| 对照              |                 |            |     | 14.4              |             | 1986 | 3.52         | 0.23         | 0.67 |
| 1.0             | 0.95            | 75         | 3.3 | 3.8               | 10.6        | 560  | 3.65         | 3.48         | 2.47 |
| 1.5             | 1.5             | 150        | 2.4 | 3.7               | 10.7        | 535  | 4.13         | 4.70         | 2.32 |
| 2.0             | 2.0             | 200        | 2.8 | 3.2               | 11.2        | 406  | 3.93         | 5.91         | 1.88 |

[0245] 实施例 11

[0246] 从 OD(EO)D(EP)D 工序的 D1 段收集南方松纸浆。起始 0.5 毛细管 CED 粘度是 15.3mPa·s (DPw2061)。过氧化氢是按纸浆 3% 与 200ppm  $Fe^{+2}$  添加。其它处理条件是 10% 稠度、80°C 和 1.5 小时反应时间。结果在表 12 中展示。

[0247] 表 12

[0248]

| 添加的<br>$H_2O_2$ | 消耗的<br>$H_2O_2$ | $Fe^{+2}$  | pH  | 0.5 毛细管<br>CED 粘度 | $\Delta$ 粘度 | DPw  | 羧基           | 醛            | 铜价   |
|-----------------|-----------------|------------|-----|-------------------|-------------|------|--------------|--------------|------|
| 按纸浆<br>%        | 按纸浆%            | 按纸浆<br>ppm | 最终  | mPa·s             |             |      | meq/100<br>g | meq/100<br>g |      |
| 对照              |                 |            |     | 15.3              |             | 2061 |              |              |      |
| 3.0             | 2.9             | 200        | 2.8 | 2.94              | 12.4        | 333  | 4.66         | 6.74         | 5.14 |

[0249] 以上实施例 2-11 显示 0.5 毛细管 CED 粘度显著的降低和 / 或聚合度可用本公开的酸性、催化、过氧化物处理获得。最终粘度或 DPw 似乎是取决于由反应消耗的过氧化物的量, 如图 1 所示, 该图报告来自两个不同工厂 (“Brunswick” 和 Leaf River (“LR”)) 的纸

浆粘度作为消耗的过氧化物百分比的函数。过氧化物消耗量取决于施加的过氧化物和铁的量、浓度、反应时间和反应温度。

[0250] 实施例 12

[0251] 从 OD(EO)D(EP)D 工序的 D1 段收集南方松纸浆。起始 0.5 毛细管 CED 粘度是 14.8 mPa·s (DPw2020)。过氧化氢按纸浆 1% 与作为  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  添加的 100、150 或 200 ppm  $\text{Cu}^{+2}$  添加。其它处理条件是 10% 稠度、80°C 和 3.5 小时反应时间。结果在表 13 中展示。

[0252] 表 13

[0253]

| 添加的 $\text{H}_2\text{O}_2$ | 消耗的 $\text{H}_2\text{O}_2$ | $\text{Cu}^{+2}$ | pH  | 0.5 毛细管 CED 粘度 | $\Delta$ 粘度 | Dpw  | 羧基       | 醛        | 铜价   |
|----------------------------|----------------------------|------------------|-----|----------------|-------------|------|----------|----------|------|
| 按纸浆%                       | 按纸浆%                       | 按纸浆 ppm          | 最终  | mPa·s          |             |      | meq/100g | meq/100g |      |
| 对照                         |                            |                  |     | 14.8           |             | 2020 | 3.36     | 0.37     | 0.51 |
| 1.0                        | 0.82                       | 100              | 2.4 | 6.1            | 8.7         | 1018 |          |          |      |
| 1.0                        | 0.94                       | 150              | 2.3 | 5.9            | 8.9         | 984  |          |          |      |
| 1.0                        | 0.94                       | 200              | 2.4 | 6.0            | 8.8         | 1001 | 3.37     | 2.71     | 1.8  |

[0254] 使用铜代替铁导致反应减慢并且使粘度降得更低,但与对照(未处理的纸浆)相比在粘度、羧基含量和醛含量仍有显著的变化。

[0255] 实施例 13

[0256] 改变 OD(EOP)D(EP)D 工序的 E2(EP) 段以制造超低聚合度纸浆。以 150 ppm  $\text{Fe}^{+2}$  的施加速度对在 D1 段洗涤器再浆化槽的纸浆用  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  溶液喷雾。不向 E2 段添加烧碱 (NaOH) 并且过氧化物施加增加到 0.75%。保持时间是大约 1 小时,温度是 79°C。pH 是 2.9。处理的纸浆在真空转筒洗涤器中洗涤并且随后在最终 D2 段用 0.7%  $\text{ClO}_2$  在 91°C 处理大约 2 小时。最终漂白纸浆的 0.5 毛细管 CED 粘度是 6.5 mPa·s (DPw1084), ISO 白度是 87。

[0257] 实施例 14

[0258] 将实施例 13 中制造的纸浆在具有标准干燥机罐的 Fourdrinier 型纸浆干燥机上制成纸浆板。收集对照纸浆和本发明的纸浆 (ULDP) 样品并且分析化学成分和纤维性质。结果在表 14 中展示。

[0259] 表 14

[0260]

| 性质                   |                         | 标准    | ULDP  |
|----------------------|-------------------------|-------|-------|
| R10                  | %                       | 85.2  | 81.5  |
| S10                  | %                       | 14.8  | 18.5  |
| R18                  | %                       | 86.4  | 84.4  |
| S18                  | %                       | 13.6  | 15.6  |
| △R                   |                         | 1.2   | 2.9   |
| 羧基                   | meq/100 g               | 4.06  | 4.27  |
| 醛                    | meq/100 g               | 0.43  | 1.34  |
| 铜价                   |                         | 0.32  | 1.57  |
| 羰基计算值                | mmole/100 g             | 0.42  | 2.50  |
| 0.5 毛细管 CED 粘度       | mPa·s                   | 14.2  | 7.3   |
| 特性粘度                 | dl/g                    | 6.76  | 4.37  |
| DP 计算值               | DP <sub>w</sub>         | 1969  | 1206  |
| 葡聚糖                  | %                       | 83.6  | 83.6  |
| 木聚糖                  | %                       | 9.2   | 9.0   |
| 半乳聚糖                 | %                       | 0.2   | 0.2   |
| 甘露聚糖                 | %                       | 6.3   | 6.4   |
| 阿拉伯聚糖                | %                       | 0.4   | 0.4   |
| 纤维素计算值               | %                       | 81.5  | 81.5  |
| 半纤维素计算值              | %                       | 18.2  | 18.1  |
| L <sub>wl</sub> 纤维长度 | mm                      | 2.51  | 2.53  |
| L <sub>ww</sub> 纤维长度 | mm                      | 3.28  | 3.26  |
| 粗糙度                  | mg/m                    | 0.218 | 0.213 |
| 湿零距抗张                | km                      | 9.86  | 6.99  |
| 游离度(CSF)             | ml                      | 720   | 742   |
| 保水值                  | g H <sub>2</sub> O/g 纸浆 | 0.96  | 0.84  |
| DCM 提取物              |                         | 0.008 | 0.007 |
| 铁                    | ppm                     | 3.5   | 10.7  |
| 灰分                   | %                       | 0.20  | 0.22  |
| 白度                   | % ISO                   | 90.4  | 86.5  |

[0261] 处理的纸浆 (ULDP) 在 10% 和 18%NaOH 中具有高苛性碱溶解度和高醛和总羰基含量。通过 0.5 毛细管 CED 粘度测量, ULDP 的 DP 显著地降低。纤维完整性的降低也通过湿零距抗张强度的降低确定。尽管 DP<sub>w</sub> 显著降低, 但纤维长度和游离度基本上无变化。在机器上对排水或板制造没有有害影响。

#### [0262] 实施例 15

[0263] 改变 OD(EO)D(EP)D 工序的 E2(EP) 段以按实施例 13 的类似方法制造超低聚合度纸浆。在这个实施例中, 按 75ppm Fe<sup>+2</sup>添加 FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, 在 E2 段中施加的过氧化氢是 0.6%。处理段的 pH 是 3.0, 温度是 82℃, 保持时间是大约 80 分钟。洗涤纸浆并且然后在 D2 段中用 0.2%ClO<sub>2</sub>在 92℃处理大约 150 分钟。完全漂白纸浆的 0.5 毛细管 CED 粘度是 5.5mPa·s(DP<sub>w</sub>914), ISO 白度是 88.2。

#### [0264] 实施例 16

[0265] 将实施例 15 中制造的纸浆在具有气垫式 Flakt™ 干燥机部分的 Fourdrinier 型纸浆干燥机上制成纸浆板。收集标准纸浆和本发明的纸浆 (ULDP) 样品并且分析化学成分和纤维性质。结果在表 15 中展示。

[0266] 表 15

[0267]

| 性质             |                 | 标准   | ULDP |
|----------------|-----------------|------|------|
| R10            | %               | 86.8 | 82.4 |
| S10            | %               | 13.2 | 17.6 |
| R18            | %               | 87.0 | 85.4 |
| S18            | %               | 13.0 | 14.6 |
| △ R            |                 | 0.2  | 3.0  |
| 羧基             | meq/100g        | 3.13 | 3.70 |
| 醛              | meq/100g        | 0.97 | 2.15 |
| 铜价             |                 | 0.51 | 1.3  |
| 羧基计算值          | mmole/100g      | 0.73 | 2.05 |
| 0.5 毛细管 CED 粘度 | mPa · s         | 15.0 | 6.5  |
| 特性粘度           | d1/g            | 7.14 | 4.33 |
| DP 计算值         | DP <sub>w</sub> | 2036 | 1084 |
| 葡聚糖            | %               | 83.0 | 84.6 |
| 木聚糖            | %               | 9.0  | 9.4  |
| 半乳聚糖           | %               | 0.2  | 0.2  |
| 甘露聚糖           | %               | 5.9  | 5.3  |
| 阿拉伯聚糖          | %               | 0.4  | 0.3  |
| 纤维素计算值         | %               | 81.0 | 82.8 |
| 半纤维素计算值        | %               | 17.5 | 17.0 |
| Lwl 纤维长度       | mm              | 2.55 | 2.53 |



|           |      |       |       |
|-----------|------|-------|-------|
| Lww 纤维长度  | mm   | 3.29  | 3.34  |
| 粗糙度       | mg/m | 0.218 | 0.234 |
| 湿零距抗张     | km   | 9.38  | 6.83  |
| 游离度 (CSF) | ml   | 738   | 737   |
| 铁         | ppm  | 1.6   | 4.4   |
| 白度        | %ISO | 89.6  | 88.2  |

[0268] 处理的纸浆 (ULDP) 在 10% 和 18%NaOH 中具有高苛性碱溶解度和高醛和总碳基含量。通过 0.5 毛细管 CED 粘度测量, ULDP 的 DP 显著地降低并且湿零距裂断长降低。白度仍是可接受的值 88.2。处理保持了纤维长度和游离度, 形成和干燥板时没有操作上的问题。

#### [0269] 实施例 17

[0270] 改变 OD (EO) D (EP) D 工序的 E2 (EP) 段以按实施例 13 的类似方法制造低聚合度纸浆。在此情况下以 25ppm  $Fe^{+2}$  添加  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 在 E2 段中应用的过氧化氢是 0.2%。处理段的 pH 是 3.0, 温度是 82°C 并且保持时间是大约 80 分钟。洗涤纸浆并且在 D2 段中用 0.2%  $ClO_2$  在 92°C 处理大约 150 分钟。完全漂白纸浆的 0.5 毛细管 CED 粘度是 8.9mPa·s (DPw1423), ISO 白度是 89。

#### [0271] 实施例 18

[0272] 将实施例 15 中制造的纸浆在具有气垫式 Flakt™ 干燥机部分的 Fourdrinier 型纸浆干燥机上制成纸浆板。收集标准纸浆和本发明的低聚合度纸浆 (LDP) 样品并且分析化学成分和纤维性质。结果在表 16 中展示。

[0273] 表 16

[0274]

| 性质  |          | 标准   | LDP  |
|-----|----------|------|------|
| R10 | %        | 86.8 | 85.2 |
| S10 | %        | 13.2 | 14.8 |
| R18 | %        | 87.0 | 87.2 |
| S18 | %        | 13.0 | 12.8 |
| △ R |          | 0.2  | 2.0  |
| 羧基  | meq/100g | 3.13 | 3.53 |
| 醛   | meq/100g | 0.97 | 1.24 |

|                |                 |       |       |
|----------------|-----------------|-------|-------|
| 铜价             |                 | 0.51  | 1.2   |
| 羰基计算值          | mmole/100g      | 0.73  | 1.88  |
| 0.5 毛细管 CED 粘度 | mPa · s         | 15.0  | 8.9   |
| 特性粘度           | d1/g            | 7.14  | 5.44  |
| DP 计算值         | DP <sub>w</sub> | 2036  | 1423  |
| 葡聚糖            | %               | 83.0  | 85.9  |
| 木聚糖            | %               | 9.0   | 8.8   |
| 半乳聚糖           | %               | 0.2   | 0.2   |
| 甘露聚糖           | %               | 5.9   | 5.4   |
| 阿拉伯聚糖          | %               | 0.4   | 0.3   |
| 纤维素计算值         | %               | 81.0  | 84.1  |
| 半纤维素计算值        | %               | 17.5  | 16.5  |
| Lw1 纤维长度       | mm              | 2.55  | 2.57  |
| Lww 纤维长度       | mm              | 3.29  | 3.34  |
| 粗糙度            | mg/m            | 0.218 | 0.222 |
| 铁              | ppm             | 1.6   | 5.5   |
| 白度             | %ISO            | 89.6  | 89.0  |

[0275] 处理的纸浆 (LDP) 在 10% 和 18%NaOH 中具有高苛性碱溶解度和高醛和总羰基含量。通过 0.5 毛细管 CED 粘度测量, LDP 的 DP 低。白度有极少的损失。处理保持了纤维长度, 形成和干燥板时没有操作上的问题。

#### [0276] 实施例 19

[0277] 将在实施例 14 中描述的纸浆板纤维化并且使用 Kamas Laboratory Hammermill (Kamas Industries, Sweden) 空气成形 4"×7" 衬垫。然后将空气成形的衬垫使用实验室压力机在多种表压力下压缩。压制之后, 使用具有 0.089psi 足底压力的 200 - A 型号 Emveco 精密超声测厚仪卡规 (Emveco microgage caliper gage) 测量衬垫厚度。由衬垫重量和厚度计算衬垫密度。结果在表 17 中描述。

[0278] 表 17

[0279]

| 表压力                | 5 psi    |               |            | 10 psi   |               |            | 20 psi   |               |            |
|--------------------|----------|---------------|------------|----------|---------------|------------|----------|---------------|------------|
|                    | 厚度<br>mm | 衬垫<br>重量<br>g | 密度<br>g/cc | 厚度<br>mm | 衬垫重<br>量<br>g | 密度<br>g/cc | 厚度<br>mm | 衬垫<br>重量<br>g | 密度<br>g/cc |
| 标准牛皮<br>纸南方松<br>纤维 | 2.62     | 5.14          | 0.108      | 2.29     | 5.27          | 0.127      | 1.49     | 5.29          | 0.196      |
|                    | 2.81     | 5.14          | 0.101      | 2.26     | 5.19          | 0.127      | 1.42     | 5.23          | 0.203      |
| 改性牛皮<br>纸南方松<br>纤维 | 2.51     | 5.16          | 0.114      | 2.13     | 5.33          | 0.138      | 1.23     | 5.39          | 0.242      |
|                    | 2.56     | 5.26          | 0.114      | 1.93     | 5.37          | 0.154      | 1.32     | 5.26          | 0.220      |
| 密度增加<br>百分比        | 8.43     |               |            | 14.94    |               |            | 15.67    |               |            |

[0280] 在表 17 中的数据显示在本公开范围内制造的改性纤维是更可压缩的，产生更适于当今的一次性吸收产品设计的更薄和更高密度结构。

[0281] 不受理论限制，据信纤维素的氧化破坏聚合物的晶体结构，使其变得不那么坚硬并且更舒适。由改性纤维素结构组成的纤维然后变得更可压缩，从而允许高密度吸收结构的生产。

#### [0282] 实施例 20

[0283] 从 OD(EO)D(EP)D 工序的 D1 段收集南方松纸浆。起始 0.5 毛细管 CED 粘度是 14.9 mPa·s (DPw2028)。分别添加 1.0% 或 2% 过氧化氢与 100 或 200 ppm Fe<sup>+2</sup>。其它处理条件是 10% 稠度、80°C 和 1 小时保持时间。然后用去离子水打浆这些绒毛浆，湿法加到滤网以形成纤维层，借助于滚压机脱水，并且在 250°F 干燥。使用 Kamas Laboratory Hammermill (Kamas Industries, Sweden) 将干燥纸张脱纤维并且空气成形重 8.5 克的 4"×7" 无尘衬垫。将单个完全覆盖非纺织面层施加到各衬垫的一面并且使用 Carver 液压压片机施加 145 psig 载荷使样品增加密度。

[0284] 将这些衬垫置于单独的 1.6L 具有配备单向阀和 1/4" ID Tygon<sup>®</sup> 槽的取样口的不透汽塑料容器。在固定容器盖之前，在室温下将 60 克去离子水和 0.12 克 50% NH<sub>4</sub>OH 污物倾入在能够对整个样品施加 0.1 psi 载荷的输送装置上的中央 1" ID 垂直管。当污物完全吸收时，从样品移去输送装置，将盖（具有密封取样口）安装到容器，并且开始倒数计时器。在 45 分钟结束时，从具有氨气选择性短期气体检测管和 ACCURO<sup>®</sup> 隔膜泵（这两个都可以从 Draeger Safety Inc., Pittsburgh, PA 获得）的取样口取顶部空间样品。在表 18 中的数据显示在本公开范围内制造的改性纤维能够降低在顶部空间中的氨气量，产生提供抑制经常引用为在湿失禁产品中使人厌恶的挥发性恶臭化合物的结构。

[0285] 表 18

[0286]

| 污物-60g H <sub>2</sub> O/0.12 g<br>50% NH <sub>4</sub> OH         | 0.5%CED<br>粘度<br>(mPa·s) | 醛含量<br>meq/100g | 气流成网衬垫<br>重量<br>(g) | 氨气(ppm), 45 分钟 |
|--|--------------------------|-----------------|---------------------|----------------|
| 标准牛皮纸南方松纤维   | 14.9                     | 0.23            | 9.16                | 210            |
| 改性牛皮纸南方松纤维<br>-1.0% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /100<br>ppm Fe | 4.7                      | 3.26            | 9.11                | 133            |
| 改性牛皮纸南方松纤维<br>-2.0% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /200<br>ppm Fe | 3.8                      | 4.32            | 9.23                | 107            |

[0287] 实施例 21

[0288] 改变商业化牛皮纸浆设备的 OD(E0)D(EP)D 工序的 E2(EP) 段以按实施例 14 的类似方法制造低聚合度纸浆。在这个实施例中, FeSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O 是以 100ppm Fe<sup>+2</sup>添加, 在 E2 段中应用的过氧化氢是 1.4%。纸浆性质在表 19 中展示。

[0289] 表 19

[0290]

| 性质             |                 | ULDP |
|----------------|-----------------|------|
| R10            | %               | 72.5 |
| S10            | %               | 27.5 |
| R18            | %               | 78.7 |
| S18            | %               | 21.3 |
| △ R            |                 | 6.2  |
| 羧基             | meq/100g        | 3.94 |
| 醛              | meq/100g        | 4.21 |
| 铜价             |                 | 4.25 |
| 羧基计算值          | mmole/100g      | 6.97 |
| 0.5 毛细管 CED 粘度 | mPa · s         | 3.50 |
| 特性粘度           | dl/g            | 2.49 |
| DP 计算值         | DP <sub>w</sub> | 485  |

|          |      |      |
|----------|------|------|
| Lwl 纤维长度 | mm   | 2.31 |
| 粗糙度      | mg/m | 0.19 |
| 白度       | %ISO | 88.5 |

[0291] 将制造的改性化学纤维素在具有气垫式 Flakt™ 干燥机部分的 Fourdrinier 型纸浆干燥机上制成纸浆板。将该产品样品和对照牛皮纸浆板使用 Kamas laboratory hammermill 脱纤维。借助于可从 Optest Equipment, Inc., Hawkesbury, ON, Canada 获得的 HiRes Fiber Quality Analyzer, 根据制造商的方案对前后两个 Kamas 工厂样品进行纤维性质光学分析。结果在以下表中描述。

[0292] 表 20

[0293]

| 性质          | 对照    | ULD P | 锤磨后对照 | 锤磨后 ULD P |
|-------------|-------|-------|-------|-----------|
| 扭结指数        | 1.79  | 2.29  | 1.51  | 2.32      |
| 扭结角         | 59.15 | 79.56 | 48.52 | 80.26     |
| 每 mm 扭结数    | 0.81  | 1.07  | 0.68  | 1.06      |
| 卷曲指数 (长度加权) | 0.171 | 0.211 | 0.149 | 0.225     |

[0294] 如在表 20 中可见, 根据本公开制备的 ULD P 纤维比不用铁和过氧化物处理的对照纤维具有更高的扭结和卷曲。

[0295] 将以上脱纤维的纤维空气成形重 4.25 克 (风干) 的 4"×7" 衬垫。将来源于 BASF 的聚丙烯酸钠高吸水性 (SAP) 颗粒均匀地施加到两个 4.25 克衬垫中间。将完全覆盖非纺织面层材料施加到纤维 /SAP 基体的上面并且借助于 Carver 压片机施加的 145psig 载荷使衬垫增加密度。

[0296] 通过在去离子水中溶解 2% 尿素、0.9% 氯化钠和 0.24% 养营肉汤 (可由 Hardy Diagnostics, Santa Maria, CA 获得的 Criterion™ 牌), 并且添加  $1.4 \times 10^7$  CFU/ml 起始细菌浓度产生的一份普通变形杆菌 (Proteus Vulgaris) 来制备合成尿。然后将上述衬垫置于在实施例 20 中描述的顶部空间腔室并且施加 80ml 合成尿溶液污物。一施加污物之后就将腔室密封并且置于 30°C 温度的环境中。以四个小时和七个小时的时间间隔进行连续地 Drager 取样。将实验重复三次, 平均结果在表 21 中报告。

[0297] 表 21

[0298]

|            | %<br>SAP<br>添加 | 4 小时的氨<br>气(ppm) | 相比对照降<br>低的百分比 | 7 小时的<br>氨 气<br>(ppm) | 相比对照降<br>低的百分比 |
|------------|----------------|------------------|----------------|-----------------------|----------------|
| 改性牛皮纸南方松纤维 | 23             | 2.5              |                | 29                    |                |
| 对照牛皮纸南方松纤维 | 23             | 21.5             | 88             | 175                   | 83             |
| 改性牛皮纸南方松纤维 | 16.5           | 6.5              |                | 123                   |                |
| 对照牛皮纸南方松纤维 | 16.5           | 36.5             | 82             | 550                   | 78             |
| 改性牛皮纸南方松纤维 | 0              | 70               |                | 317                   |                |
| 对照牛皮纸南方松纤维 | 0              | 197.5            | 65             | 575                   | 45             |

[0299] 从数据可见,在合并在本公开范围内制造的改性纤维素纤维的复合结构(在结构上类似零售的尿失禁产品)中由尿素的细菌水解引起的大气氨气比具有标准牛皮纸南方松纤维制造的复合结构降低。因此,包含根据本公开的改性纤维素纤维的结构比标准牛皮纸南方松纤维具有更佳的气味控制性质。

[0300] 实施例 22 第 4 段至漂白后处理的比较

[0301] 从 OD(EO)D1(EP)D2 工序的 D1 段收集南方松纸浆。起始 0.5 毛细管 CED 粘度是 14.1mPa·s。过氧化氢基于纸浆干重的 1.5% 与 150ppm Fe<sup>+2</sup>添加。如在本文中使用,“P\*”用来表示铁和过氧化氢处理段。所述处理在 10% 稠度在 78°C 温度下在所述工序的第四段中进行 1 小时。然后洗涤该处理纸浆并且在 78°C 用 0.25%ClO<sub>2</sub>在 D2 段中漂白 2 小时。结果在表 22 中展示。

[0302] 表 22

[0303]

| 段  | 添加的化合物                             |                             | pH  | 0.5 毛细管<br>CED 粘度 | △粘度  | DPw  | 白度    | 长度加权<br>纤维长度 |
|----|------------------------------------|-----------------------------|-----|-------------------|------|------|-------|--------------|
|    | 按纸浆%                               |                             | 最终  | mPa·s             |      |      | % ISO | mm           |
| D1 |                                    |                             |     | 14.1              |      | 1960 | 83.5  |              |
| P* | 1.5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 150 ppm<br>Fe <sup>+2</sup> | 3.1 |                   |      |      | 82.0  |              |
| D2 | 0.25% ClO <sub>2</sub>             |                             | 2.7 | 3.7               | 10.4 | 540  | 89.5  | 2.20         |

[0304] 以上 D2 样品也通过将其放置在 105°C 的烘箱中 1 小时测试白度复原。在复原处理前后,通过 Hunterlab MiniScan(根据制造商的方案)测量白度以及 L\*(白色)、a\*(红色至绿色)和 b\*(蓝色至黄色)值。结果在以下表 23 中展示。更正的 b 值表示更黄的颜色。因此,在大多数纸张和纸浆应用中更高的 b 值是不希望的。退色值(在以下报告)表示老化前后的 k/s 比例的差,其中 k=吸收系数,s=散射系数,即退色值=100{(k/s)<sub>老化之后</sub>-(k/s)<sub>老化之前</sub>}。参见,例如 H. W. Giertz, Svensk Papperstid., 48(13), 317(1945)。

[0305] 表 23 白度复原

[0306]

| 段  | L*    | a*b*      | 白度   | △白度 | 退色值 |
|----|-------|-----------|------|-----|-----|
| D1 | 96.89 | -0.285.13 | 85.8 |     |     |

|         |       |           |      |      |      |
|---------|-------|-----------|------|------|------|
| DP*D 初始 | 97.89 | -0.472.96 | 90.8 |      |      |
| DP*D 复原 | 96.08 | -0.558.01 | 80.4 | 10.4 | 1.92 |

[0307] 从如上具有相同起始毛细管 CED 粘度的相同漂白车间的 D2 段收集南方松纸浆并且如上所述用过氧化氢和 Fe<sup>+2</sup>处理。过氧化氢基于纸浆干重的 1.5% 与 150ppm Fe<sup>+2</sup>添加。该处理纸浆的性质在表 24 中描述。

[0308] 表 24

[0309]

| 段  | 添加的化合物                        |                          | pH  | 0.5 毛细管 CED 粘度 | △粘度  | DPw  | 白度    | 长度加权纤维长度 |
|----|-------------------------------|--------------------------|-----|----------------|------|------|-------|----------|
|    | 按纸浆%                          |                          | 最终  | mPa·s          |      |      | % ISO | mm       |
| D2 |                               |                          |     | 14.1           |      | 1960 | 90.2  |          |
| P* | 1.5%                          | 150 ppm Fe <sup>+2</sup> | 2.8 | 3.5            | 10.6 | 485  | 86.8  | 2.17     |
|    | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> |                          |     |                |      |      |       |          |

[0310] 如上所述测试 P\* 纸浆的白度。结果在以下表 25 中描述。

[0311] 表 25 白度复原

[0312]

| 段           | L*    | a*    | b*   | 白度    | △白度  | 退色值  |
|-------------|-------|-------|------|-------|------|------|
| D2 初始       | 98.34 | -0.61 | 2.54 | 92.54 |      |      |
| D2 复原       | 97.87 | -0.57 | 3.67 | 89.92 | 2.62 | 0.26 |
| D(EP)DP* 初始 | 97.39 | -0.47 | 4.49 | 87.68 |      |      |
| D(EP)DP* 复原 | 95.25 | -0.34 | 9.78 | 76.45 | 11.2 | 2.76 |

[0313] 从以上数据可见,在五段漂白车间的第四段中的酸性催化过氧化物处理与接着五段漂白车间最终段的处理相比产生有益的白度性质。在第四段处理中,从所述处理段损失的任何白度可用最终 D2 漂白段补偿以便仍然获得高白度纸浆。在后漂白处理的情况,有 3.4 点的显著白度损失不能得到补偿。加速白度复原处理之后,后者仍然具有显著地白度降低。

[0314] 实施例 23 强度数据

[0315] 将由根据本公开的具有 5.1mPa·s 粘度的改性纤维素制造的绒毛浆的强度与具有 15.4mPa·s 粘度的传统绒毛浆相比较。结果在以下表 26 中描述。

[0316] 表 26

[0317]

|  |      |       |
|--|------|-------|
|  | 对照绒毛 | 改性纤维素 |
|--|------|-------|

|  |       |       |
|--|-------|-------|
| 纸张重量, gm/m <sup>2</sup> AD                       | 65.12 | 68.15 |
| 纸张重量, gm/m <sup>2</sup> OD                       | 60.56 | 63.38 |
| 游离度 CSF, ml                                      | 732   | 717   |
| 厚度, in/1000                                      | 4.88  | 5.09  |
| 堆积密度, cm <sup>3</sup> /gm                        | 1.90  | 1.90  |
| 表观密度, gm/cm <sup>3</sup>                         | 0.53  | 0.53  |
| 孔隙率, sec/100ml 空气                                | 0.59  | 0.67  |
| 耐破因子, (gm/cm <sup>2</sup> )/(gm/m <sup>2</sup> ) | 16.6  | 14.0  |
| 撕裂因子, gf*m <sup>2</sup> /gm                      | 242   | 198   |
| 裂断长, km  | 2.52  | 2.49  |
| 拉伸率, %   | 2.76  | 2.48  |
| 不透明度, %  | 72.1  | 73.5  |
| 尘埃和纤维束, mm <sup>2</sup> /m <sup>2</sup>          | 0.3   | 1.5   |
| 粘度, cP   | 15.4  | 5.1   |
| ISO 白度   | 88.9  | 88.9  |
| Frazier 孔隙率, cfm                                 | 45.4  | 55.1  |
| 纤维长度, mm   | 2.636 | 2.661 |
| 形状因子, %  | 85.8  | 85.8  |

[0318] 实施例 24 改性纤维素的衍生

[0319] 将来自实施例 21 的 ULDP 样品用 0.05M HCl 在 5% 稠度和 122°C 下酸性水解 3 小时。通过以下方法测试来自 D1 段的初始纸浆、ULDP 和酸性水解 ULDP 的平均分子量或聚合度。

[0320] 将三个纸浆样品碾磨以通过 20 目滤网。将纤维素样品 (15mg) 置于配备小搅拌棒的单独的试管中并且在真空下在 40°C 干燥过夜。然后将试管盖上橡胶隔片。借助于注射器依次添加无水吡啶 (4.00mL) 和异氰酸苯酯 (0.50mL)。将试管置于 70°C 的油浴并且允许搅拌 48h。添加甲醇 (1.00mL) 淬灭任何剩余的异氰酸苯酯。然后将各试管的内容物逐滴添加至 7:3 甲醇 / 水混合物 (100mL) 以促进衍生化纤维素的析出。通过过滤收集固体, 然后用甲醇 / 水 (1×50mL) 洗涤, 接着用水 (2×50mL) 洗涤。然后将衍生化纤维素在真空下在



40°C干燥整夜。在 GPC 分析之前将衍生化纤维素溶于 THF (1mg/mL), 通过 0.45 μm 过滤器过滤并且置于 2mL 自动进样器小瓶中。所得 DPw 和 DPn (数均聚合度) 在以下表 27 中报告。

[0321] 表 27 DPn 和 DPw 测试结果

[0322]

| 样品        | Mn (g/mol) | Mw (g/mol) | DPn | DPw  |
|-----------|------------|------------|-----|------|
| D1        | 1.4601e5   | 2.2702e6   | 281 | 4374 |
| ULDP      | 4.0775e4   | 7.4566e5   | 78  | 1436 |
| 酸性水解 ULDP | 2.52.5e4   | 1.8966e5   | 48  | 365  |

[0323] 如在以上表中可见, 根据本公开的酸性水解的改性纤维素可具有 48 的 DPn。

[0324] 实施例 25

[0325] 通过对纤维打浆, 调节 pH 至约 5.5, 然后添加 (作为临时湿强剂) 来自 Kemira Chemicals 的乙醛酸聚丙烯酰胺将 Leaf River ULDP 纤维和标准软木纤维制成手抄纸。然后形成纤维, 压制成纸张并且干燥。所述纸张的特性通过已知方法测量。所述结果在以下表 28 中报告。

[0326] 表 28 手抄纸性质

[0327]

| TWS   | #T                                   | LR SW (对照) |        |        |        | ULDP   |        |        |        |
|-------|--------------------------------------|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|       |                                      | 0          | 10     | 20     | 40     | 0      | 10     | 20     | 40     |
| 可滴定电荷 | mL/10<br>mL 10 <sup>-3</sup> N       | -0.166     | +0.204 | +0.389 | +2.899 | -0.143 | -0.134 | +0.474 | +1.919 |
| 纸张重量  | #/R                                  | 15.11      | 16.19  | 15.59  | 14.64  | 15.75  | 14.83  | 13.08  | 15.3   |
|       | g/m <sup>2</sup>                     | 24.59      | 26.35  | 25.37  | 23.83  | 25.63  | 24.14  | 21.29  | 24.9   |
| 堆积密度  | 1-层毛<br>细管，<br>mils                  | 3.68       | 3.78   | 3.80   | 4.04   | 3.80   | 3.72   | 4.12   | 4.08   |
|       | Bulk，<br>cm <sup>3</sup> /g          | 3.80       | 3.64   | 3.80   | 4.31   | 3.77   | 3.91   | 4.92   | 4.16   |
| 干态抗张  | 抗张强度，<br>g/1"                        | 747        | 1335   | 1187   | 1118   | 716    | 825    | 866    | 864    |
|       | 裂断长，<br>km                           | 1.196      | 1.995  | 1.842  | 1.847  | 1.100  | 1.346  | 1.602  | 1.366  |
|       | 拉伸率，<br>%                            | 2.6        | 3.2    | 2.9    | 3.0    | 2.2    | 2.7    | 3.3    | 2.9    |
|       | T.E.A.，<br>mm-<br>gm/mm <sup>2</sup> | 0.10       | 0.28   | 0.21   | 0.21   | 0.06   | 0.11   | 0.17   | 0.12   |
| 湿态抗张  | 抗张强度，<br>g/1"                        | 4          | 209    | 218    | 256    | 23     | 148    | 200    | 168    |
|       | 裂断长，<br>km                           | 0.0064     | 0.3123 | 0.3383 | 0.423  | 0.0353 | 0.2414 | 0.3699 | 0.2656 |
| SAT   | 容量，<br>g/m <sup>2</sup>              | 205.9      | 194.7  | 187.0  | 190.9  | 185.0  | 173.0  | 182.0  | 202.0  |
|       | 速度，<br>g/SO <sup>5</sup>             | 0.06       | 0.08   | 0.07   | 0.05   | 0.08   | 0.07   | 0.07   | 0.10   |
|       | 时间，s                                 | 89.6       | 59.1   | 59.2   | 83.8   | 55.5   | 50.0   | 57.7   | 49.9   |
| 湿/干比例 |                                      | 1%         | 16%    | 18%    | 23%    | 3%     | 18%    | 23%    | 19%    |

[0328] 如在以上表 28 中可见，根据本公开的 ULDP 可用于湿压纸的制造。如在图 2 中展示，由 ULDP 形成的手抄纸的湿 / 干比例比仅由标准南方软木制造的比较纸张的湿 / 干比例高。

[0329] 其它实施方案

[0330] 虽然申请人目前期望的发明在所附权利要求书中限定，但应理解可以根据以下实施方案限定本发明，这些实施方案未必是详尽性的或对要求保护的那些进行限制：

[0331] A. 一种来源于漂白软木或硬木牛皮纸浆的纤维,其中所述纤维具有约 13mPa·s 或更小的 0.5% 毛细管 CED 粘度,优选小于约 10mPa·s,更优选小于 8mPa·s,更加优选小于约 5mPa·s,或进一步更加优选小于约 4mPa·s。

[0332] B. 一种来源于漂白软木牛皮纸浆的纤维,其中所述纤维具有至少约 2mm 的平均纤维长度,优选至少约 2.2mm,例如至少约 2.3mm,或例如至少约 2.4mm,或例如约 2.5mm,更优选约 2mm 至约 3.7mm,更加优选约 2.2mm 至约 3.7mm。

[0333] C. 一种来源于漂白硬木牛皮纸浆的纤维,其中所述纤维具有至少约 0.75mm 的平均纤维长度,优选至少约 0.85mm,或至少约 0.95mm,或更加优选至少约 1.15,或约 0.75mm 至约 1.25mm 范围。

[0334] D. 一种来源于漂白软木牛皮纸浆的纤维,其中所述纤维具有约 13mPa·s 或更小的 0.5% 毛细管 CED 粘度,至少约 2mm 的平均纤维长度和约 85 至约 95 范围的 ISO 白度。

[0335] E. 如实施方案 A-D 中任一项所述的纤维,其中所述粘度在约 3.0mPa·s 至约 13mPa·s 范围内,例如约 4.5mPa·s 至约 13mPa·s,优选约 7mPa·s 至约 13mPa·s,或例如约 3.0mPa·s 至约 7mPa·s,优选约 3.0mPa·s 至约 5.5mPa·s。

[0336] F. 如实施方案 A-D 所述的纤维,其中所述粘度小于约 7mPa·s。

[0337] G. 如实施方案 A-D 所述的纤维,其中所述粘度是至少约 3.5mPa·s。

[0338] H. 如实施方案 A-D 所述的纤维,其中所述粘度小于约 4.5mPa·s。

[0339] I. 如实施方案 A-D 所述的纤维,其中所述粘度是至少约 5.5mPa·s。

[0340] J. 如实施方案 E 所述的纤维,其中所述粘度不大于约 6mPa·s。

[0341] K. 如以上实施方案中一项所述的纤维,其中所述粘度小于约 13mPa·s。

[0342] L. 如实施方案 A-B 和 D-K 中一项所述的纤维,其中所述平均纤维长度是至少约 2.2mm。

[0343] M. 如实施方案 A-B 和 D-L 中一项所述的纤维,其中所述平均纤维长度不大于约 3.7mm。

[0344] N. 如实施方案 A-M 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有在约 16% 至约 30% 范围内的 S10 苛性碱溶解度,优选约 16% 至约 20%。

[0345] O. 如实施方案 A-M 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有在约 14% 至约 16% 范围内的 S10 苛性碱溶解度。

[0346] P. 如实施方案 A-O 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有在约 14% 至约 22% 范围内的 S18 苛性碱溶解度,优选约 14% 至约 18%,更优选约 14% 至约 16%。

[0347] Q. 如实施方案 A-P 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有在约 14% 至约 16% 范围内的 S18 苛性碱溶解度。

[0348] R. 如实施方案 A-Q 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有约 2.9 或更大的  $\Delta R$ 。

[0349] S. 如实施方案 A-Q 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有约 3.0 或更大的  $\Delta R$ ,优选约 6.0 或更大。

[0350] T. 如实施方案 A-S 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有在约 2meq/100g 至约 8meq/100g 范围内的羧基含量,优选约 2meq/100g 至约 6meq/100g,更优选约 3meq/100g 至约 6meq/100g。

[0351] U. 如实施方案 A-S 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 2meq/100g 的羧

基含量。

[0352] V. 如实施方案 A-S 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 2.5meq/100g 的羧基含量。

[0353] W. 如实施方案 A-S 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 3meq/100g 的羧基含量。

[0354] X. 如实施方案 A-S 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 3.5meq/100g 的羧基含量。

[0355] Y. 如实施方案 A-S 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 4meq/100g 的羧基含量。

[0356] Z. 如实施方案 A-S 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 4.5meq/100g 的羧基含量。

[0357] AA. 如实施方案 A-S 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 5meq/100g 的羧基含量。

[0358] BB. 如实施方案 A-S 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有约 4meq/100g 的羧基含量。

[0359] CC. 如实施方案 A-BB 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有在约 1meq/100g 至约 9meq/100g 范围内的醛含量,优选约 1meq/100g 至约 3meq/100g。

[0360] DD. 如实施方案 A-BB 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 1.5meq/100g 的醛含量。

[0361] EE.

[0362] FF. 如实施方案 A-BB 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 2.0meq/100g 的醛含量。

[0363] GG. 如实施方案 A-BB 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 2.5meq/100g 的醛含量。

[0364] HH. 如实施方案 A-BB 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 3.0meq/100g 的醛含量。

[0365] II. 如实施方案 A-BB 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 3.5meq/100g 的醛含量。

[0366] JJ. 如实施方案 A-BB 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 4.0meq/100g 的醛含量。

[0367] KK. 如实施方案 A-BB 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 5.5meq/100g 的醛含量。

[0368] LL. 如实施方案 A-BB 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 5.0meq/100g 的醛含量。

[0369] MM. 如实施方案 A-MM 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有通过铜价确定的大于约 2 的羰基含量,优选大于约 2.5,更优选大于约 3,或通过铜价确定的约 2.5 至约 5.5 的羰基含量,优选约 3 至约 5.5,更优选约 3 至约 5.5,或所述纤维具有通过铜价确定的约 1 至约 4 的羰基含量。

[0370] NN. 如实施方案 A-NN 中一项所述的纤维,其中所述羰基含量在约 2 至约 3 范围内。

[0371] OO. 如实施方案 A-NN 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有通过约 3 或更大的铜价确定的羰基含量。

[0372] PP. 如实施方案 A-NN 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有在约 0.9 至约 1.6 范围内的总羰基与醛含量的比例。

[0373] QQ. 如实施方案 A-NN 中一项所述的纤维,其中所述总羰基与醛含量的比例在约 0.8 至约 1.0 范围内。

[0374] RR. 如以上实施方案中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 690ml 的加拿大标准游离度(“游离度”),优选至少约 700ml,更优选至少约 710ml,或例如至少约 720ml 或约 730ml。

[0375] SS. 如以上实施方案中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 710ml 的游离度。

[0376] TT. 如以上实施方案中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 720ml 的游离度。

[0377] UU. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 730ml 的游离度。

[0378] VV. 如以上实施方案中一项所述的纤维,其中所述纤维具有不多于约 760ml 的游离度。

[0379] WW. 如实施方案 A-WW 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有在约 4km 至约 10km 范围内的纤维强度(通过湿零距裂断长测量)。

[0380] XX. 如实施方案 A-WW 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有在约 5km 至约 8km 范围内的纤维强度。

[0381] YY. 如实施方案 A-WW 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 4km 的纤维强度(通过湿零距裂断长测量)。

[0382] ZZ. 如实施方案 A-WW 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 5km 的纤维强度(通过湿零距裂断长测量)。

[0383] AAA. 如实施方案 A-WW 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 6km 的纤维强度(通过湿零距裂断长测量)。

[0384] BBB. 如实施方案 A-WW 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 7km 的纤维强度(通过湿零距裂断长测量)。

[0385] CCC. 如实施方案 A-WW 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有至少约 8km 的纤维强度(通过湿零距裂断长测量)。

[0386] DDD. 如实施方案 A-WW 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有在约 5km 至约 7km 范围内的纤维强度(通过湿零距裂断长测量)。

[0387] EEE. 如实施方案 A-WW 中一项所述的纤维,其中所述纤维具有在约 6km 至约 7km 范围内的纤维强度(通过湿零距裂断长测量)。

[0388] FFF. 如以上实施方案中一项所述的纤维,其中所述 ISO 白度在约 85 至约 92 范围内,优选约 86 至约 90,更优选约 87 至约 90 或约 88 至约 90ISO。

[0389] GGG. 如以上实施方案中一项所述的纤维,其中所述 ISO 白度是至少约 85,优选至少约 86,更优选至少约 87,特别地至少约 88,更特别地至少约 89 或约 90ISO。

- [0390] HHH. 如实施方案 A-FFF 中一项所述的纤维,其中所述 ISO 白度是至少约 87。
- [0391] III. 如实施方案 A-FFF 中一项所述的纤维,其中所述 ISO 白度是至少约 88。
- [0392] JJJ. 如实施方案 A-FFF 中一项所述的纤维,其中所述 ISO 白度是至少约 89。
- [0393] KKK. 如实施方案 A-FFF 中一项所述的纤维,其中所述 ISO 白度是至少约 90。
- [0394] LLL. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其中所述纤维具有与标准牛皮纸纤维约相同的长度。
- [0395] MMM. 如实施方案 A-S 和 SS-MMM 中一项所述的纤维,其比标准牛皮纸纤维具有更高的羧基含量。
- [0396] NNN. 如实施方案 A-S 和 SS-NNN 中一项所述的纤维,其比标准牛皮纸纤维具有更高的醛含量。
- [0397] OOO. 如实施方案 A-S 和 SS-MMM 所述的纤维,其具有大于约 0.3 的总醛与羧基含量的比例,优选大于约 0.5,更优选大于约 1.4,或例如在约 0.3 至约 0.5 范围内,或在约 0.5 至约 1 范围内,或在约 1 至约 1.5 范围内。
- [0398] PPP. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其比标准牛皮纸纤维具有更高的扭结指数,例如具有在约 1.3 至约 2.3 范围内的扭结指数,优选约 1.7 至约 2.3,更优选约 1.8 至约 2.3 或在约 2.0 至约 2.3 范围内。
- [0399] QQQ. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其具有在约 0.11 至约 0.2 范围内的长度加权卷曲指数,优选约 0.15 至约 0.2。
- [0400] RRR. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其比标准牛皮纸纤维具有更低的结晶度指数,例如相对于标准牛皮纸纤维结晶度指数降低约 5% 至约 20%,优选约 10% 至约 20%,更优选相对于标准牛皮纸纤维降低 15% 至 20%。
- [0401] SSS. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其中所述 R10 值在约 65% 至约 85% 范围内,优选约 70% 至约 85%,更优选约 75% 至约 85%。
- [0402] TTT. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其中所述 R18 值在约 75% 至约 90% 范围内,优选约 80% 至约 90%,更优选约 80% 至约 87%。
- [0403] UUU. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其中所述纤维具有气味控制性质。
- [0404] VVV. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其中所述纤维比标准牛皮纸纤维降低的大气氨气浓度多至少 40%,优选多至少约 50%,更优选多至少约 60%,特别地多至少约 70%,或多至少约 75%,更特别地多至少约 80% 或多约 90%。
- [0405] WWW. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其中所述纤维每克吸收约 5ppm 至约 10ppm 氨气,优选约 7ppm 至约 10ppm,更优选每克约 8ppm 至约 10ppm 氨气。
- [0406] XXX. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其中所述纤维具有小于 2 的 MEM 洗脱细胞毒性试验值,优选小于约 1.5,更优选小于约 1。
- [0407] YYY. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其中所述铜价小于 2,优选小于 1.9,更优选小于 1.8,更加优选小于 1.7。
- [0408] ZZZ. 如实施方案 A-YYY 中任一项所述的纤维,其具有在约 0.1 至约 1 范围内的卡伯值,优选约 0.1 至约 0.9,更优选约 0.1 至约 0.8,例如约 0.1 至约 0.7 或约 0.1 至约 0.6 或约 0.1 至约 0.5,更优选约 0.2 至约 0.5。
- [0409] AAAA. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其具有基本上与标准牛皮纸纤维相

同的半纤维素含量,例如,当所述纤维是软木纤维时在约 16% 至约 18% 的范围内或当所述纤维是硬木纤维时在约 18% 至约 25% 的范围内。

[0410] BBBB. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其中所述纤维表现出抗菌和 / 或抗病毒活性。

[0411] CCCC. 如实施方案 B-C 或 L-CCCC 中任一项所述的纤维,其中所述 DP 在约 350 至约 1860 的范围内,例如约 710 至约 1860,优选约 350 至约 910,或例如约 1160 至约 1860。

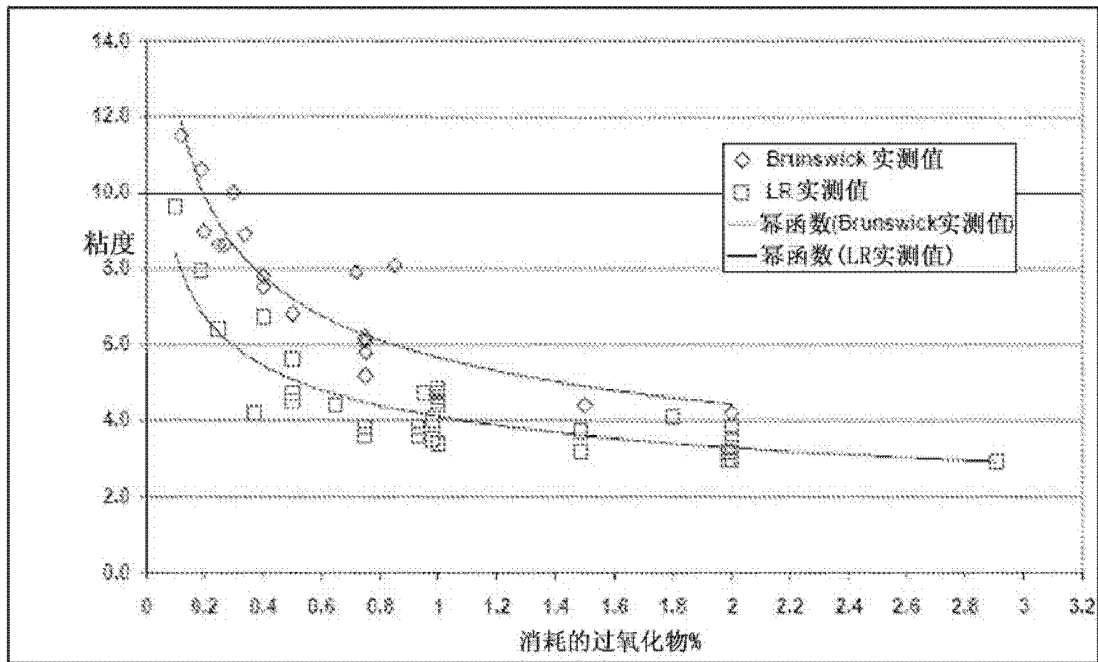
[0412] DDDD. 如实施方案 B-C 或 L-CCCC 中任一项所述的纤维,其中所述 DP 小于约 1860,优选小于约 1550,更优选小于约 1300,更加优选小于约 820,或小于约 600。

[0413] EEEE. 如以上实施方案中任一项所述的纤维,其中所述纤维比标准牛皮纸纤维更可压缩和 / 或压纹。

[0414] FFFF. 如实施方案 A-000 所述的纤维,其中所述纤维可被压缩至至少约 0.210g/cc 的密度,优选至少约 0.220g/cc,更优选至少约 0.230g/cc,特别地至少约 0.240g/cc。

[0415] GGGG. 如实施方案 A-000 所述的纤维,其中所述纤维可被压缩至比标准牛皮纸纤维密度高至少约 8% 的密度,特别地比标准牛皮纸纤维密度高约 8% 至约 16% 的范围内,优选约 8% 至约 10%,或高约 12% 至约 16%,更优选高约 13% 至约 16%,更优选高约 14% 至约 16%,特别地高约 15% 至约 16%。

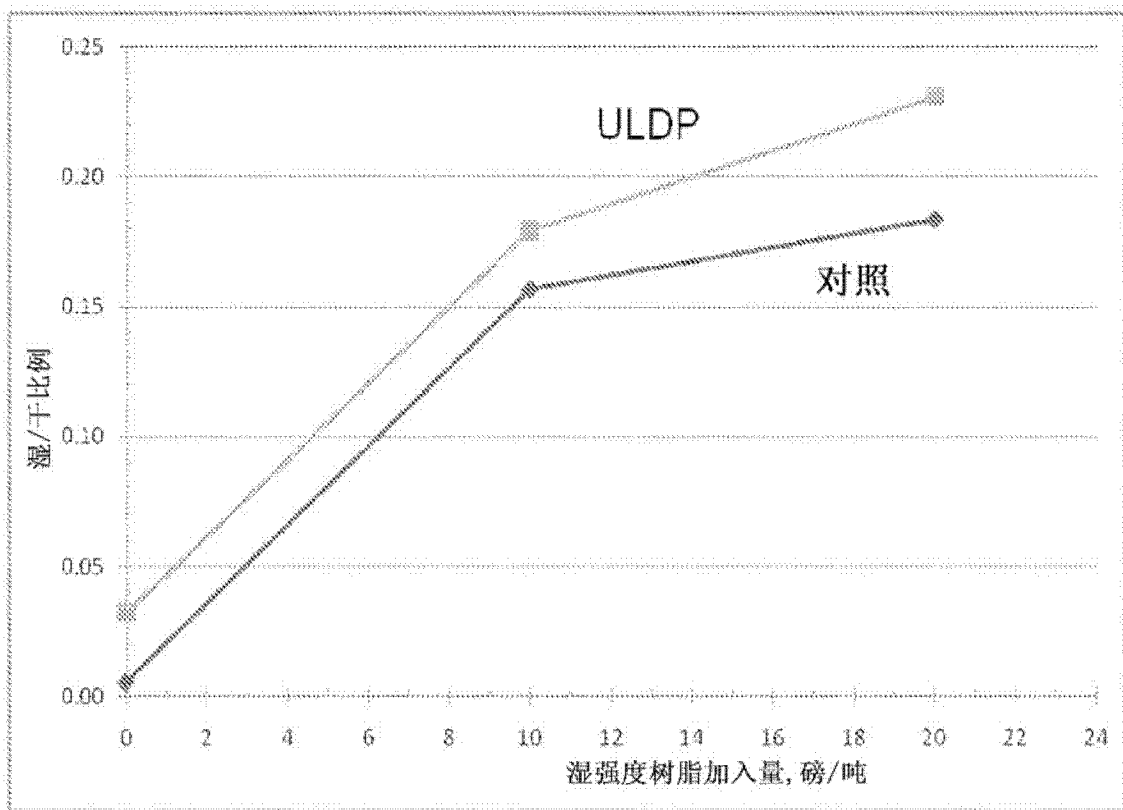
[0416] 已经描述了若干实施方案。然而应理解,可在不脱离本公开的精神和范围的情况下进行各种修改。因此,其它实施方案在下列权利要求的范围之内。



最终0.5%毛细管CED粘度作为消耗的过氧化物%(基于纸浆)的函数

图 1





作为湿强度树脂含量的函数给出的湿/干强度比例

图 2