



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200410001235.9

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1306111C

[22] 申请日 2004.1.2

[21] 申请号 200410001235.9

[30] 优先权

[32] 2003. 1. 2 [33] US [31] 10/336,365

[73] 专利权人 韦尔豪泽公司

地址 美国华盛顿

[72] 发明人 詹姆士·E·西利二世

小 W·哈维·佩尔辛格尔

肯特·罗巴格 罗孟奎

[56] 参考文献

US6210801B1 2001.4.3

US6331354B1 2001.12.18

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责  
任公司

代理人 樊卫民 杨 青

权利要求书 1 页 说明书 20 页 附图 2 页

[54] 发明名称

疏伐木和其它低比重木材用于莱塞尔浆粕方法

[57] 摘要

使用得自例如疏伐操作的低比重木材将制造可达到给定卡帕值的较低的粗浆粘度。自低比重木材和高比重木材的牛皮纸蒸煮检测到不同的 200cP 落球浆粕粘度。使用低比重木材可减少漂白车间为制造莱塞尔浆粕规格所需的漂白阶段温度和化学剂量。低比重木材也增加了这样的能力，即，使浆粕粘度减少到极低水平而不增加所述浆粕的铜值或不使所述浆粕中的羰基浓度超过可接受的水平。

- 
1. 一种制造用于制造莱塞尔产品的浆粕的方法，该方法包括：  
通过碱性制浆方法对比重小于 0.41 的木材进行制浆；  
漂白所述的浆粕以将所述浆粕的粘度减少到至少 32cP 或者更低；  
其中所述的漂白浆粕含有至少 7wt% 的半纤维素；以及  
其中所述的漂白浆粕适合制造莱塞尔产品。
  2. 权利要求 1 的方法，其中所述的漂白浆粕的铜值小于 2。
  3. 权利要求 1 的方法，其中所述的漂白浆粕的加权平均纤维长度小于 2.7mm。
  4. 权利要求 1 的方法，其中所述的漂白浆粕的粗糙度小于 23mg/100m。

## 疏伐木和其它低比重木材用于莱塞尔浆粕方法

### 相关申请的交叉参考

本申请是 2001 年 4 月 24 日提交的美国专利申请 09/842,274 的部分继续申请，后一申请是 2000 年 5 月 18 日提交的美国专利申请 09/574,538，现在的美国专利 6,331,354 的部分继续申请，该专利是 1999 年 2 月 24 日提交的美国专利申请 09/256,197，现在的美国专利 6,210,801 的部分继续申请。以上的所有申请作为参考被全文引用本文。

### 技术领域

本发明涉及用于制造莱塞尔（lyocell）模制体，包括膜、纤维和非织造织物的浆粕，以及制造这种用于制造莱塞尔模制体的浆粕的方法，以及由所述浆粕制造的莱塞尔模制体和制造所述莱塞尔模制体的方法。具体地说，本发明涉及使用“幼”木材（young wood）（通常以“芯木材”（core wood）、“幼龄材”（juvenile wood）、“低比重木材”（low specific gravity wood）为特征、或有时以“疏伐木”（thinning）为特征）。

### 背景技术

纤维素是 D-葡萄糖的聚合物，其是植物细胞壁的结构组分。这些细胞称作纤维。纤维素纤维特别富集在树干中，其从树干中提取，转化成浆粕，然后被用于制造各种产品。

人造丝（rayon）是指再生纤维素的纤维形式，所述再生纤维素在纺织工业中广泛用于制造服装制品。一个多世纪以来，强力人造丝纤维是通过粘胶法和铜铵法制造的，后一种方法在 1890 年首次被授予专利，粘胶法在两年后被授予专利。在粘胶法中，纤维素首先被浸渍在碱化浓度的苛性钠溶液中形成碱纤维素。然后，所述纤维素与二

硫化碳反应形成黄原酸纤维素，然后黄原酸纤维素溶解在稀苛性钠溶液中。过滤和脱气后，黄原酸酯溶液从浸没在硫酸、硫酸钠和硫酸锌的再生浴中的喷丝头中挤出，形成连续长丝。得到的粘胶人造丝目前用于纺织，而从前其广泛用于强化橡胶制品如轮胎和传动带。

纤维素也可溶解在氨铜氧化物（ammonia copper oxide）溶液中，这一性质是制造铜铵人造丝的基础。纤维素溶液挤压通过浸没在 5% 苛性钠或稀硫酸的溶液中的喷丝头，形成纤维，然后纤维经过脱铜和洗涤。铜铵人造丝是具有极低旦尼尔(denier)的纤维，并且几乎专用于纺织。

前述用于制备人造丝的方法都需要使纤维进行化学衍生化或络合，以使其可溶解并因此能旋捻成纤维。在粘胶法中，纤维素被衍生化，而在铜铵人造丝方法中，纤维素被络合。在任一种方法中，衍生化的或络合的纤维素必须进行再生，并且必须除去使其增溶所用的试剂。人造丝制造中的衍生化步骤和再生步骤显著增加了这种形式的纤维素纤维的成本。因此，近些年试图找到能溶解未衍生化的纤维素而形成可旋捻成纤维的未衍生化纤维素的纺丝原液的溶剂。

一类用于溶解纤维素的有机溶剂是胺的 N-氧化物，特别是叔胺的 N-氧化物。例如，Graenacher 在美国专利 2,179,181 中公开了一组适合用作溶剂的氧化胺材料；Johnson 在美国专利 3,447,939 中描述了使用无水的 N-甲基吗啉-N-氧化物（NMMO）和其它胺的 N-氧化物作为纤维素和许多其它天然和合成聚合物用溶剂；Franks 等人在美国专利 4,145,532 和 4,196,282 中解决了将纤维素溶解在胺氧化物溶剂中和获得高浓度纤维素的难题。

莱塞尔是自无羟基取代发生和无化学中间体形成的有机溶液中沉淀出的纤维素纤维的公认通用术语。目前，有些制造商制造莱塞尔纤维，主要用于纺织工业。例如，目前 Acordis, Ltd. 制造并销售被称作

Tencel®纤维的莱塞尔纤维。

目前，可利用的莱塞尔纤维是由经过广泛加工而除去非纤维素成分特别是半纤维素的木浆来制造。这些经高度加工的浆粕被称作溶解级或高 $\alpha$ 浆粕，其中术语 $\alpha$ 是指纤维素的百分比。因此，高 $\alpha$ 浆粕含有高百分比的纤维素和相应低百分比的其它成分，特别是半纤维素。产生高 $\alpha$ 浆粕所需的方法显著增加了莱塞尔纤维及其织造产品的成本。

由于常规的牛皮纸浆制法（Kraft process）使残余的半纤维素稳定，使其对抗进一步的碱攻击，因此，经过随后的在常规漂白阶段中的牛皮纸浆的处理，不可能得到莱塞尔产品可接受的高 $\alpha$ 浆粕。为了通过牛皮纸浆制法制备高 $\alpha$ 浆粕，有必要在碱法制浆阶段之前，在酸相中对木片进行预处理。占原始木材约10%或更大量的大量物质，主要是半纤维素，在这一酸相预处理阶段被增溶，因此加工收率降低。在这些条件下，纤维素在很大程度上可抵抗攻击，但是残留的半纤维素降解为更短的链长，因此在随后的牛皮纸蒸煮中通过各种半纤维素的水解反应或通过溶解在很大程度上被除去。用于莱塞尔的常规的高 $\alpha$ 浆粕的缺点在于，由于必须除去半纤维素而导致收率损失。

从制造商业高 $\alpha$ 浆粕的费用角度看，期望有常规高 $\alpha$ 浆粕的替代物来制造莱塞尔产品。另外，制造商希望通过利用现有的资本厂房使得制造这种类型的浆粕所必需的投资最小化。因此需要相对便宜的、低 $\alpha$ （例如，高收率、高半纤维素）的浆粕，其具有的特征可使其用于制造莱塞尔模制体。

在作为参考全文引入本文并转让给本申请的受让人的美国专利6,210,801中，公开了用于制造莱塞尔模制体的粘度低、半纤维素高的浆粕。该浆粕是通过减少纤维素的粘度而基本上不减少半纤维素的含量来制造的。这种方法使用本文所述的酸、或酸的替代物、或其它方

法。

虽然'801 专利所述的方法可有效减少纤维素的平均聚合度 (D.P.) 而基本上不减少半纤维素含量, 但仍需要一种无需单独的铜值减少步骤的方法, 所述方法可易于适应具有氧反应器、多个碱阶段和/或适合于漂白浆粕或半漂浆粕的 D.P.显著减少的碱性条件的制浆厂。环保所关心的是使用可减少氯化物使用的漂白剂。近年来, 氧作为去木质素剂已经以工业规模应用。可用于实施氧阶段去木质素方法的设备和仪器的实例在美国专利 4,295,927、4,295,925、4,298,426 和 4,295,926 中描述。在转让给本申请的受让人并作为参考以全文引入本文的美国专利 6,331,554 中, 公开了可用于莱塞尔模制体形成的半纤维素高、粘度低的浆粕。该浆粕通过使用氧化剂在中等到高稠度的反应器中处理碱性浆粕而由碱性浆粕制成, 可减少纸浆的 D.P.而基本上不减少半纤维素或增加铜值。

减少制造莱塞尔模制体成本的进一步努力在美国专利申请 09/842,274 中描述, 该专利申请作为参考以原文引入本文。在'274 申请中, 本发明的受让人描述了使用类似于'554 专利的方法由锯屑和其它低纤维长度木材制造的浆粕。这些浆粕的半纤维素高、粘度低, 这使得它们特别适用于莱塞尔模制体的形成。

森林工业在日复一日的林业经营和木材加工的正常过程中继续产生大量的副产品。这些副产品大部分未得到利用。以新方法利用木材副产品而节约资源的需求呈现极难得的机会。从所有这种未利用的木材, 即, 从后文称作低比重木材的芯木材或幼木或幼龄材如疏伐木开发可用于制造莱塞尔模制体的低成本浆粕是有利的。因此, 为高度精制的高  $\alpha$  浆粕提供了一种低成本的替代方法。

## 发明内容

本发明的一个实施方案是一种浆粕, 其含有至少 7wt% 的半纤维

素；粘度小于或等于约 32cP；铜值小于或等于约 2；加权平均纤维长度小于或等于约 2.7mm；粗糙度小于或等于约 23mg/100m。在本发明的另一个实施方案中，提供了莱塞尔模制体的制造方法。所述方法包括：将浆粕溶解在溶剂中，形成纤维素溶液；由所述溶液形成莱塞尔模制体；和再生所述的模制体，其中所述浆粕含有至少 7wt% 的半纤维素，粘度小于或等于约 32cP；铜值小于或等于约 2；加权平均纤维长度小于或等于约 2.7mm；粗糙度小于或等于约 23mg/100m。所述方法可使用熔喷法、离心式纺丝、纺粘法或干喷湿纺技术。

在本发明的另一个实施方案中，提供了制造浆粕的方法。所述方法包括：用碱法制浆方法使比重小于或等于约 0.41 的湿料制成浆；漂白所述浆粕，使所述浆粕的粘度减少到或约 32cP 或更低。所述漂白浆粕含有至少 7wt% 的半纤维素，铜值小于或等于约 2，加权平均纤维长度小于或等于约 2.7mm，粗糙度小于或等于约 23mg/100m。

在本发明的另一个实施方案中，提供了莱塞尔产品。所述莱塞尔产品含有至少 7wt% 的半纤维素，和纤维素，其中用于制造所述产品的浆粕的粘度小于或等于约 32cP，铜值小于或等于约 2，加权平均纤维长度小于或等于约 2.7mm，及粗糙度小于或等于约 23mg/100m。莱塞尔产品可以是例如纤维、膜或非织造织物。

通过使用低比重木材可产生较低的粗浆（brownstock）粘度以达到给定的卡帕值。使用低比重值的木材可减少漂白工厂所需的漂白阶段的温度和化学剂量，可制造具有可接受的莱塞尔规格的浆粕。低比重木材导致极低的粘度水平而不增加浆粕的铜值或浆粕中羰基的浓度超过可接受的水平。所述方法在制浆前未使用酸相预处理，随后的漂白条件基本上不降低半纤维素的含量。

#### 附图说明

本发明的上述方面和许多附带优点将变得更容易理解，因为当其

与附图结合考虑时，通过参考以下的详细说明变得更好理解，其中：

图 1 是说明本发明的浆粕的制造方法的一个实施方案的流程图；

和

图 2 是说明本发明的莱塞尔模制体的制造方法的一个实施方案的流程图。

### 具体实施方式

现在参考图 1 说明从低比重木材制造莱塞尔溶解浆粕的合适的方法。可认为所述方法包括两个主要的加工区：用框 126 表示的制浆以及用框 128 表示的漂白。

在框 100 中，将低比重木片装料或进料于蒸煮器中。根据 Christopher J. Biermann 的制浆和造纸手册 (*The Handbook of Pulp and Papermaking*)，第二版，比重是固体木材密度与相同温度的水的密度的比（无单位）。如本文所使用的，比重是木材原材料的任何总体的平均比重。可使用生材体积(*green volume*)、烘干体积或中间体的体积确定该固体木材的密度。在实施本发明中所用的木片可由任何的纤维素源制造。与常规的想法相反，已经发现低比重木材适合用作制造莱塞尔模制体用的纤维素源。用于本发明的适当范围的低比重木材是比重约等于或小于 0.41 的任何木材。低比重木材使粗浆浆粕粘度降低，人们认为这样减少了漂白工厂中漂白化学品的使用。低比重木材的代表性源可得自“疏伐木”和“幼龄材”。根据 Biermann，定义幼龄材是围绕木髓的前十圈年轮。然而，他人定义幼龄材为靠近树木的木髓形成的木材，经常以宽的年轮、较低密度和较短纤维为特征。然而，在有些情况下，幼龄材可延伸到 15-20 圈或更多。比重随树木高度的增加而增加，因此在 16 英尺、32 英尺或 48 英尺的比重相对于树木粗端逐渐增大。在一些实施方案中，所述比重将小于 0.41，可小于 0.38、0.36、0.34、0.32 或 0.30，或更小。

供本发明之用的蒸煮器可包括适合低比重木材制浆的任何的蒸煮



器。合适的蒸煮器的一个实例是经常被称作“Kamyr”蒸煮器的连续蒸煮器(注意, Kamyr 是设计和建造这些蒸煮器等的公司名称, 术语 Kamyr 与连续蒸煮器有着不严格的联系。Kamyr 不再作为一个公司存在。这样的连续蒸煮器由 Kvaerner 提供)。这些蒸煮器随着 1950 年在瑞典安装的第一个蒸煮器而在纸浆造纸工业中已经使用了数年。这些年来, 对这些蒸煮器进行了修改以改善其操作性能。所述蒸煮器系统可以是单容器系统或是二容器系统。

“Kamyr”蒸煮器通常用于牛皮纸木浆制浆或碱性木浆制浆中, 但也可用于半化学制浆方法中。其它的连续蒸煮器, 如 M&D 蒸煮器和 Pandia 蒸煮器也适用于本发明。然而, 本发明也可使用任何间歇式或其它的连续式蒸煮器实施。

关于图 1, 在制浆方法中, 框 126 含有多个操作, 用框 100-116 表示。在框 100 中装料或进料上述的木片。木片在蒸煮前可在框 102 中进行预处理。常压蒸汽将木片预热并驱散空气, 使得液体渗透增强。预蒸发操作完成后, 在框 104 中, 可向木片中添加含有制浆化学品的蒸煮液, 其又称作白液。然后向蒸煮器中进料白液和木片。在牛皮纸浆制法中, 活性化合物是 NaOH 和  $\text{Na}_2\text{S}$ 。可添加其它的化学品以影响或赋予所述制浆方法以需要的效果。这些额外的化学品对于本领域的技术人员是公知的。本发明提供了从相对较低比重的木材得到的粗浆浆粕粘度比从具有较高比重的木材得到的粗浆浆粕粘度低, 即, 比重与卡帕值(Kappa number)有关。

在框 106 中的浸渍是指这样的过程, 即, 使所述化学品浸渍低比重木材。良好的液体渗透有助于确保木片的均匀蒸煮。

在框 108 和框 110 中进行“蒸煮”。在框 108 中进行并流液体接触操作之后, 在框 110 中进行逆流液体接触操作。在这两种操作期间进行低比重木材的蒸煮。在框 108 或者在框 110 中, 可使蒸煮液和木片

达到一定温度。

在框 112 中，通过向蒸煮器底部引入洗液并使其朝向蒸煮的浆粕逆流流动完成蒸煮器的洗涤。当浆粕遇到较冷的洗液时，蒸煮在极大程度上结束。

当蒸煮操作和蒸煮器洗涤完成时，在框 112 中对蒸煮器内容物进行吹气。蒸煮器吹气包括将木片和液体在常压释放。使用足够量的力进行释放使纤维分离。如果需要，泄料桶可装备有热回收设备以减少操作费用。

在框 114 中，浆粕自泄料桶送到外部的粗浆浆粕洗涤机中。在粗浆洗涤机中发生黑液与浆粕的分离。

在从低比重木材制造用于制造莱塞尔模制体的浆粕的方法的一个实施方案中，框 106 中的浸渍时间为约 35 分钟。有效碱的初始百分比为约 8.5。有效碱在 5 分钟时的百分比为约 1.6。硫化度的百分比为约 29。浴比为约 4。液比为约 4。起始温度为约 110℃。每升有效碱的残留克数为约 9.63。有效碱的残留百分比为约 3.85。pH 为约 12.77，以及 H 因子为约 2。

在框 108 中的并流操作的一个实施方案中，有效碱的百分比为约 4.2。根据 Biermann，有效碱是在制浆条件下会实际产生碱的成分。硫化度的百分比为约 29。根据 Biermann，硫化度是硫化钠与活性碱的比，以百分比表示。液体添加时间为约 1 分钟。温度可以通过在一个或多个温度的保持而斜升到终煮温度。第一温度平台为约 154℃。到达该温度的时间为约 9 分钟，在该温度保持的时间为约 5 分钟。并流操作的第二和较高的蒸煮温度为 170℃。到达第二温度的时间为约 51 分钟，在该温度保持的时间为约 3 分钟。蒸煮操作后残留的有效碱被称作残留碱。并流操作后，每升有效碱的残留克数为约 9.42。有效

碱的残留百分比为约 3.77。pH 为约 12.92，H 因子为约 649。

在框 110 中的逆流操作的一个实施方案中，有效碱的百分比为约 8。硫化度的百分比为约 29.2。在逆流步骤中也存在斜升到两种不同的温度的能力。然而，在一个实施方案中，第一和第二蒸煮温度都为约 171°C。到达温度的时间为约 54 分钟，在该温度保持的时间为约 162 分钟。每升有效碱的克数为约 16.0。置换速率为约 93 毫升/分钟。置换容积为约 20 升。此处给出的体积相对小，因为该方法是在实验室规模的工作台反应器上测试的。然而，根据本文提供的参数和无不当实验的条件下，可将所述方法放大到任何级别。每升有效碱的残留克数为约 9.95。有效碱的残留百分比为约 3.98。pH 为约 12.74，H 因子为约 3877。在一个实施方案中，总时间为约 319 分钟，用于总蒸煮的有效碱的百分比为约 22.3。

在一个实施方案中，洗涤后，粗浆浆粕的粘度为约 153cP。烘干木材的总收率为约 41.04。

在图 1 中以参考数字 126 表示的制浆方法之后，由低比重木材制造的粗浆浆粕进行漂白以减少其粘度。该漂白法不显著减少浆粕的半纤维素含量。本发明的方法制造的漂白溶解浆粕适合于制造莱塞尔模制体。化学品浆粕的漂白包括除去木质素和附带的浆粕纤维长度和粘度的降低。然而，所述漂白法不显著减少浆粕的半纤维素含量。漂白由低比重木材制造的粗浆浆粕比目前用于莱塞尔的常规的高度精制的高  $\alpha$  浆粕需要更少的化学品。

在一个实施方案中，根据本发明制造的低比重粗浆浆粕在漂白工厂的不同阶段可用各种化学品处理。所述阶段在常规设计的容器或塔中进行。一种典型的漂白顺序是 ODEpD。在漂白工厂发生的所述操作共同由附图 1 中的参考数字 128 代表。浆粕在制浆后的后漂白的其它实施方案在美国专利 6,331,354 和美国专利申请 09/842,274 中描述，

所述文献作为参考以全文引入本文。

在框 116 的漂白的第一阶段是 O 阶段。O 阶段包括用氧漂白。然而，根据 Biermann，某些人认为氧漂白是制浆方法的延续。氧漂白是使用氧在压力下进行浆粕的去木质素作用。对于除去木质素而言，认为氧相对于氯化物更不特殊。氧漂白在氧反应器中进行。可实施本发明方法的适当的氧反应器在美国专利 4,295,925、4,295,926、4,298,426 和 4,295,927 中描述，其作为参考以全文引入本文。所述反应器可在高稠度下操作，其中向反应器中的供入液流的稠度大于 20%，或所述反应器可在中等稠度下操作，其中所述的中等稠度介于 8%-最多 20% 之间。如果使用高稠度的氧反应器，优选氧压可达到反应器设定的最大压力，但更优选大于 0-约 85psig。在中等稠度的反应器中，每吨浆粕中氧的存在量可以为大于 0-约 100 磅，但更优选每吨浆粕中为约 50-约 80 磅。O 阶段的温度为约 100-约 140°C。

在适合用于制造莱塞尔模制体的浆粕的制造方法的一个实施方案中，在框 116 的 O 阶段后进行框 118 的 D 阶段。所述 D 阶段包括用二氧化氯漂白来自氧反应器的浆粕。对于除去木质素而言，二氧化氯比氧气更有选择性。这一阶段二氧化氯的使用量为约 20-约 30 磅/吨，这种使用量可能比比从比重不在本发明所述的低比重范围内的木片来加工浆粕的常规漂白工厂低。D 阶段的温度为约 50°C-约 85°C。

在适合用于制造莱塞尔模制体的浆粕的制造方法的一个实施方案中，在框 118 的 D 阶段后进行框 120 的 Ep 阶段。所述 Ep 阶段是过氧化氢加强的提取阶段，在该阶段中，使用约 20-约 50 磅/吨的苛性钠将木质素从所述浆粕中除去。过氧化氢的量为约 20-约 60 磅/吨，这一量相对于从认为比重不在本发明所述的低比重范围内的木片来加工浆粕的常规漂白工厂而言可能是低的。Ep 阶段的温度范围为约 75-约 95°C。

在一个实施方案中，在框 120 的 Ep 阶段后进行框 122 的第二 D

阶段。在这一阶段二氧化氯的使用量为 10-约 30 磅/吨，这一使用量相对于从认为比重不在本发明所述的低比重范围内的常规比重木片来加工浆粕的常规漂白工厂而言可能是低的。所述 D 阶段的温度为约 60 °C-约 90 °C。

在从低比重木材制造的浆粕的一个实施方案中，所述浆粕的半纤维素含量为至少 7%半纤维素，浆粕粘度小于 32cP，铜值小于 2.0，在有些情况下，铜值小于 1.3 (TAPPI T430)，加权平均纤维长度小于 2.7mm，粗糙度小于 23mg/100m。根据本发明制造的浆粕的其它实施方案中铜、锰和铁的合计含量小于 2ppm，总金属载荷小于 300ppm，以及硅含量小于 50ppm。由本发明的浆粕制造的莱塞尔模制体将具有相对高的半纤维素含量，为至少 7wt%，和纤维素。

半纤维素通过以 TAPPI 标准 T249hm-85 为基础的糖含量检定法进行测量。

测量浆粕粘度的方法在本领域是公知的，如 TAPPI T230。铜值是浆粕中羧基含量的量度。所述铜值是用于测量纤维素减少值的经验性试验。铜值以金属铜的毫克数表示，其是氢氧化铜在碱性介质中由规定重量的纤维素材料还原为氧化亚铜。在漂白操作期间铜值的改变程度通过将进入漂白工厂的粗浆浆粕的铜值与漂白工厂后的漂白纸浆的铜值进行比较而确定。低铜值是理想的，因为普遍认为高铜值在漂白纸浆溶解形成纺丝原液的过程之间和之后使纤维素和溶剂降解。

加权平均纤维长度 (WAFL) 通过型号为 LDA93-R9704 的具有 2.0 软件版本的 FQA 机器进行适当地测量，所述机器由加拿大，安大略省，Hawkesbury 的 Optest 公司制造。

使用 Weyerhaeuser 标准方法 WM W-FQA 测量粗糙度。

不希望浆粕中有过渡金属，因为它们加速莱塞尔方法中纤维素和 NMMO 的降解。在漂白浆粕中通常发现的过渡金属的实例包括铁、铜和锰。优选在本发明的浆粕中这三种金属的合计含量通过 Weyerhaeuser 试验第 AM5-PULP-1/6010 号测量小于约 20ppm。

另外，本发明的浆粕的总金属载荷通过 Weyerhaeuser 试验第 AM5-PULP-1/6010 号测量小于 300ppm。总金属载荷是指以百万分之一单位 (ppm) 表示的镍、铬、锰、铁和铜的合计量。

只要所述浆粕经漂白以减少其粘度而基本上不增加其铜值或减少半纤维素含量，所述浆粕可以在水中洗涤或者转移到有机溶剂浴中，如 N-甲基吗啉-N-氧化物 (NMMO) 中或在莱塞尔模制体形成前溶解。另外，漂白洗涤的浆粕可以干燥和裂成碎片，以储存和/或例如以卷、片或包的形式运输。

为了从低比重木浆制造莱塞尔产品，首先将浆粕溶解在胺氧化物中，优选叔胺氧化物中。用于本发明实践的胺氧化物溶剂的代表性实例在美国专利 5,409,532 中描述，其作为参考以全文引入本文。优选的胺氧化物溶剂是 NMMO。可用于本发明实践的溶剂的其它代表性实例包括二甲基亚砷 (D.M.S.O.)、二甲基乙酰胺 (D.M.A.C)、二甲基甲酰胺 (D.M.F.) 和己内酰胺 (caprolactan) 衍生物。所述漂白浆粕通过任何公知的方法溶解在胺氧化物溶剂中，所述公知方法如在美国专利 5,534,113、5,330,567 和 4,246,221 中阐述，其作为参考以全文引入本文。该浆粕溶液被称作纺丝原液。该纺丝原液用于通过各种技术，包括熔喷法、纺粘法、离心式纺丝、干喷湿纺法或任何其它合适方法制造莱塞尔纤维、膜和非织造布或其他产品。一些这种技术的实例在美国专利 6,235,392、6,306,334、6,210,802 和 6,331,354 中描述，其作为参考以全文引入本文。制膜技术的实例在美国专利 5,401,447 和 5,277,857 中阐述，其作为参考以全文引入本文。用于制造莱塞尔纤维和非织造织物的熔喷法、离心式纺丝和纺粘法在美国专利 6,235,392

和 6,306,334 中阐述，其作为参考以全文引入本文。干喷湿纺技术在美国专利 6,235,392、6,306,334、6,210,802、6,331,354 和 4,142,913、4,144,080、4,211,574、4,246,221 中被更充分地描述，其作为参考以全文引入本文。

本发明提供了从得自浆粕的纺丝原液制造莱塞尔产品，包括纤维、膜和非织造织物的方法的一个实施方案，其中所述浆粕由低比重木材制造，所述浆粕含有至少 7%的半纤维素，其粘度小于或等于约 32cP，铜值小于或等于约 2，加权平均纤维长度小于或等于约 2.7mm，粗糙度小于或等于约 23mg/100m。所述方法包括挤压所述的纺丝原液使其通过模头形成大量的细丝，洗涤该细丝除去溶剂，用非溶剂包括水或醇类使所述细丝再生，及干燥所述细丝。

图 2 表示从由本发明的低比重木材制造的浆粕来制造莱塞尔纤维的一个实施方案或方法的方框图。从框 200 中的低比重木浆开始，所述浆粕在框 202 中例如通过撕碎机进行物理破碎。所述浆粕在框 204 中用胺氧化物-水的混合物溶解形成纺丝原液。所述浆粕可以用约 40%NMMO 和 60%水的非溶剂混合物润湿。在框 208 中，该混合物可以在双臂西格马叶片式搅拌器(double arm sigma blade mixer)中进行混合，并蒸馏除去足够的水而留下占 NMMO 为约 12-14%的水，从而形成纤维素溶液。或者，在框 208 中，最初可使用合适含水量的 NMMO 以避免使用真空蒸馏。这是在实验室中制备纺丝液的便利方法，其中约 40-60%浓度的市售 NMMO 可与仅含有约 3%水的实验室试剂 NMMO 混合，生成含有 7-15%水的纤维素溶剂。通常存在于浆粕中的水分应解释为是用来调整存在于所述溶剂中的水。参考 Chanzy, H.和 A. Peguy 的文章，聚合物科学杂志(Journal of Polymer Science)，聚合物物理(Polymer Physics)版本，18 卷：1137-1144 页（1980 年），以及 Navard, P., 和 J. M. Haudin 的文章，英国聚合物杂志(British Polymer Journal)，174 页（1980 年 12 月），所述文章涉及在 NMMO 和水溶剂中进行纤维素纺丝原液的实验室制备。

在框 210 中，溶解、漂白的浆粕（现称作纺丝原液）在称作纺纱的方法中被挤压通过挤出孔，生成纤维素长丝，然后，该纤维素长丝在框 202 中用非溶剂再生。形成莱塞尔模制体包括纤维、膜和非织造布的纺纱方法可包括熔喷法、离心式纺丝、纺粘法和干喷湿纺技术。最后，莱塞尔细丝或纤维在框 214 中洗涤。

所述溶剂可以弃去或再利用。由于其成本高，通常不希望弃去溶剂。所述溶剂的再生的缺点是所述的再生方法具有危险、可能爆炸的情况。

以下实施例仅仅说明现用于实施本发明的最佳方法，但不构成对本发明的限制。

### 实施例 1

在实验室中使用特殊建造的具有相关的辅助设备，包括循环泵、蓄电池和直接换热器等的反应器容器模拟商业的连续延伸木素脱除方法。通过间接加热和蒸煮液的连续循环控制反应器的温度。向反应器容器中装料标准量的无当量含水量的木材。在蒸煮之前可选择性进行常压预蒸化步骤。然后向蒸煮器中加入蒸煮液和稀释水，达到目标的液/木比，其中蒸煮液的加入量为蒸煮液总量的约 50%到 80%。然后使反应器达到浸渍温度与压力，并保持目标时间。浸渍过程后，再向反应器容器中添加约为总蒸煮液总量的约 5%到 15%的蒸煮液。然后使反应器达到蒸煮温度，并保持目标时间，模拟蒸煮的并流部分。

蒸煮的并流部分后，以固定比率向反应器容器中添加其余的蒸煮液。所述速率取决于目标时期和蒸煮的该步骤中所用蒸煮液的比例。在模拟蒸煮的逆流部分过程中使反应器控制在目标蒸煮温度并保持在目标蒸煮温度。以相同的固定速率将消耗的蒸煮液从反应器中取出进入外部收集容器。在蒸煮的结尾，使反应器容器慢慢地减压，并冷却到



闪点以下。打开反应器容器，收集蒸煮的木片，排出液体，洗涤，过筛并准备用于测试。制备三次蒸煮的低比重木材木片和三次蒸煮的非低比重木材。

## 实施例 2

低比重木材的制浆方法参数

用于低比重木片的一次蒸煮具有以下参数。

表 1

木片 S.G.	0.410
预蒸@110°C, 分钟	5
浸渍:	
时间, 分钟	35
有效碱%, 初始	8.5
第二 EA%, @5 分钟	1.6
硫化度%	29
液比	4
温度-°C	110
残留, G/L EA	9.63
残留, EA%	3.85
PH	12.77
H-因子	2
压力释放时间, 分钟	3
并流:	
有效碱%	4.2
硫化度%	29
液体加入时间, 分钟	1
温度-°C	154
升温时间, 分钟	9
保温时间, 分钟	5
温度-°C	170
升温时间, 分钟	51
保温时间, 分钟	3
残留, G/L EA	9.42
残留, EA%	3.77
PH	12.92
H-因子	649
逆流:	
有效碱%	8
硫化度%	29.2
温度-°C	171
升温时间, 分钟	54
保温时间, 分钟	0
温度-°C	171

升温时间, 分钟	0
保温时间, 分钟	162
EA,G/L-浓度	16.0
置换速率, CC/M	93
置换容积, 升	20.00
残留, G/L EA	9.95
残留, EA%	3.98
PH	12.74
H-因子	3877
总时间, 分钟	319
有效碱%-总蒸煮	22.3
接受, 基于 O.D.木的%	41.01
拒绝, 基于 O.D.木的%	0.03
总收率, 基于 O.D.木的%	41.04
卡帕值, 10 分钟	16.80

### 实施例 3

#### 低比重木材用漂白法

根据以下步骤漂白由实施例 2 的方法制造的浆粕。

#### O 阶段

将 Inwoods 低比重木片制浆形成具有 16.8 的卡帕值的碱性牛皮纸浆粕 (TAPPI 标准 T236 cm-85, 粘度为 239 cP (TAPPI T230))。粗浆浆粕在具有高稠度混合能力的压力容器用氧处理。将容器预热到约 120℃。向碱性浆粕中添加相当于每吨浆粕为 100 磅的氢氧化钠 (NaOH)。然后关闭反应容器, 通过向压力容器中引入氧使压力增加到 60psig。水以足够提供 10%稠度的量存在于容器中。

45 分钟后, 停止搅拌, 浆粕被从压力容器中移出并洗涤。得到的已洗涤浆粕的粘度是 35.3 cP, 卡帕值是 3.8。

#### D 阶段

在 D 阶段用蒸馏水洗涤在 O 阶段处理的浆粕三次, 使浆粕进行针式抖松 (pin fluff), 然后把浆粕转移到聚丙烯袋中。聚丙烯袋中浆粕的稠度通过加水调节到 10%。通过将用于调节袋中浆粕稠度的二氧化氯溶解在水中使相当于每吨浆粕为 28.4 磅的二氧化氯引入稀的浆粕

中。把袋密封、混和并在水浴中在 75℃保持 30 分钟。移出浆粕并用去离子水洗涤。

### Ep 阶段

然后把来自 D 阶段的已洗涤浆粕置于新鲜的聚丙烯袋中，并引入苛性钠和为提供 10%稠度所必需水量的一半的水。过氧化氢与另一半的稀释用水混和，加到袋中。进料相当于每吨浆粕为 40 磅的过氧化氢。把袋密封、混和并在水浴中在 88℃保持 55 分钟。从袋中移出浆粕并用水洗涤后，过滤垫(mat)，然后放回到聚丙烯袋中，用手打碎。

### D 阶段

向浆粕中再次引入相当于每吨浆粕为 19 磅的二氧化氯和为提供 10%稠度必需的稀释用水。把袋密封、混合并在水浴中在 88℃保持 3 小时。处理的浆粕的铜值通过 TAPPI 标准 T430 测量为约 0.9，半纤维素（木聚糖和甘露聚糖）含量为 12.7%。

### 实施例 4

将比重为 0.410 的低比重木材使用牛皮纸浆制法进行制浆，随后，进行漂白并用不同量的氧处理以降低其粘度。使用 Inwoods 低比重木片制造的浆粕的成分有 7.2%的木聚糖和 5.5%的甘露聚糖。

表 2 表示三种不同蒸煮条件的结果。尽管提供了粗浆浆粕 WAFL，但很明显，根据本发明条件，当对粗浆浆粕进行漂白以减少其粘度而基本上不减少半纤维素含量时，不会使漂白浆粕 WAFL 有任何明显的增加而实际上可比粗浆浆粕 WAFL 低。

表 2

	Inwoods 木片 蒸煮 A	Inwoods 木片 蒸煮 B	Inwoods 木片 蒸煮 C
木片比重	0.410	0.410	0.410
粗浆的卡帕	24.4	20.1	16.8
收率%	43.2	41.4	41.0
粗浆浆粕粘度 (cP) 落球	414	235	153
粗浆浆粕 WAFL (mm)	2.70	2.70	2.69
粗浆浆粕粗糙度 (mg/100m)	18.3	17.9	17.6
O2 浆粕粘度 cP (100 磅/吨 NaOH)	55 7.6 卡帕	34 6.0 卡帕	28 3.8 卡帕
O2 浆粕粘度 cP (60 磅/吨 NaOH)	80 6.0 卡帕	63 7.5 卡帕	49 5.6 卡帕
漂白浆粕粗糙度 (mg/100m)	32.4		21.8
漂白浆粕纤维/g × 10 <sup>6</sup>	4.8		4.6
漂白浆粕粘度 (cP)	31.8		29.5
漂白浆粕的固有粘 度	4.1		4.2
漂白浆粕 Cu (ppm)	0.6		<0.6
漂白浆粕 Fe (ppm)	12		14.3
漂白浆粕 Mn (ppm)	1.5		3.6
漂白浆粕 Cr (ppm)	<0.4		<0.3
漂白浆粕 Si (ppm)	41		31

比较例 5

非低比重木材的制浆方法参数

使用牛皮纸浆制法对由比重为 0.495 的木材制造的常规 Tolleson 木片进行制浆，然后用各种量的氧处理以减少其粘度。表 3 表示用于 Tolleson 木片的一次的蒸煮的制浆条件。

表 3

木片 S.G.	0.495
预蒸汽化@110°C, 分钟	5
浸渍:	
时间, 分钟	35
有效碱%, 初始	8.5
第二 EA%, @5 分钟	1.6
硫化度%	30.5
液比	4
温度-°C	110
残留, G/L EA	9.17
残留, EA%	3.67
PH	13.24
H-因子	2
压力释放时间, 分钟	2
并流:	
有效碱%	4.2
硫化度%	30.5
液体加入时间, 分钟	1
温度-°C	157
升温时间, 分钟	14
保温时间, 分钟	0
温度-°C	170
升温时间, 分钟	54
保温时间, 分钟	0
残留, G/L EA	8.31
残留, EA%	3.32
PH	13.07
H-因子	680
逆流:	
有效碱%	8
硫化度%	30.0
温度-°C	171
升温时间, 分钟	54
保温时间, 分钟	0
温度-°C	171
升温时间, 分钟	0
保温时间, 分钟	162
EA G/L-浓度	20.4
置换速率, CC/M	73
置换容积, 升	15.87
残留, G/L EA	9.72
残留, EA%	3.89
PH	13.18
H-因子	3975
总时间, 分钟	319
有效碱%-总蒸煮	22.3
接受, 基于 O.D.木的%	44.23
拒绝, 基于 O.D.木的%	0.13
总收率, 基于 O.D.木的%	44.36
卡帕值, 10 分钟	17.75

表 4 表示由非低比重木材制造的常规 Tolleson 木片的三次不同蒸

煮的结果。使用 Tolleson 非低比重木片制造的浆粕值的成分有 6.5% 的木糖、6.6% 的甘露糖、5.7% 的木聚糖和 5.9% 的甘露聚糖。

表 4

	Tolleson 木片 蒸煮 A	Tolleson 木片 蒸煮 B	Tolleson 木片 蒸煮 C
木片比重	0.495	0.495	0.495
粗浆的卡帕	26.9	20.8	17.8
收率%	46.6	46.1	44.4
粗浆浆粕粘度 (cP) 落球	633	358	243
粗浆浆粕 WAFL (mm)	4.13	4.14	4.19
粗浆浆粕粗糙度 (mg/100m)	26.1	24.4	24.3
O2 浆粕粘度 cP (100 磅/吨 NaOH)	96 6.4 卡帕	43 6.9 卡帕	41 4.7 卡帕
O2 浆粕粘度 cP (60 磅/吨 NaOH)	180 8.3 卡帕	88 5.5 卡帕	70 6.2 卡帕
漂白浆粕粗糙度 (mg/100m)	24.9		27.5
漂白浆粕的纤维/g× 10 <sup>6</sup>	3.8		2.8
漂白浆粕粘度 (cP)	28.5		24.2
漂白浆粕固有粘度	4.3		4
漂白浆粕 Cu (ppm)	<0.6		<0.7
漂白浆粕 Fe (ppm)	11.5		16
漂白浆粕 Mn (ppm)	5		6
漂白浆粕 Cr (ppm)	<0.4		0.3
漂白浆粕 Si (ppm)	≥1		32

可见由 Inwoods 低比重木片制造的浆粕的粘度比由 Tolleson 非低比重木片制造的浆粕的粘度低。

可见由 Inwoods 低比重木片制造的浆粕的粘度比由 Tolleson 非低比重木片制造的浆粕的粘度低。

尽管本发明的优选方案已做说明和描述，可以理解本文可作多种改变，而不脱离本发明的精神和范围。

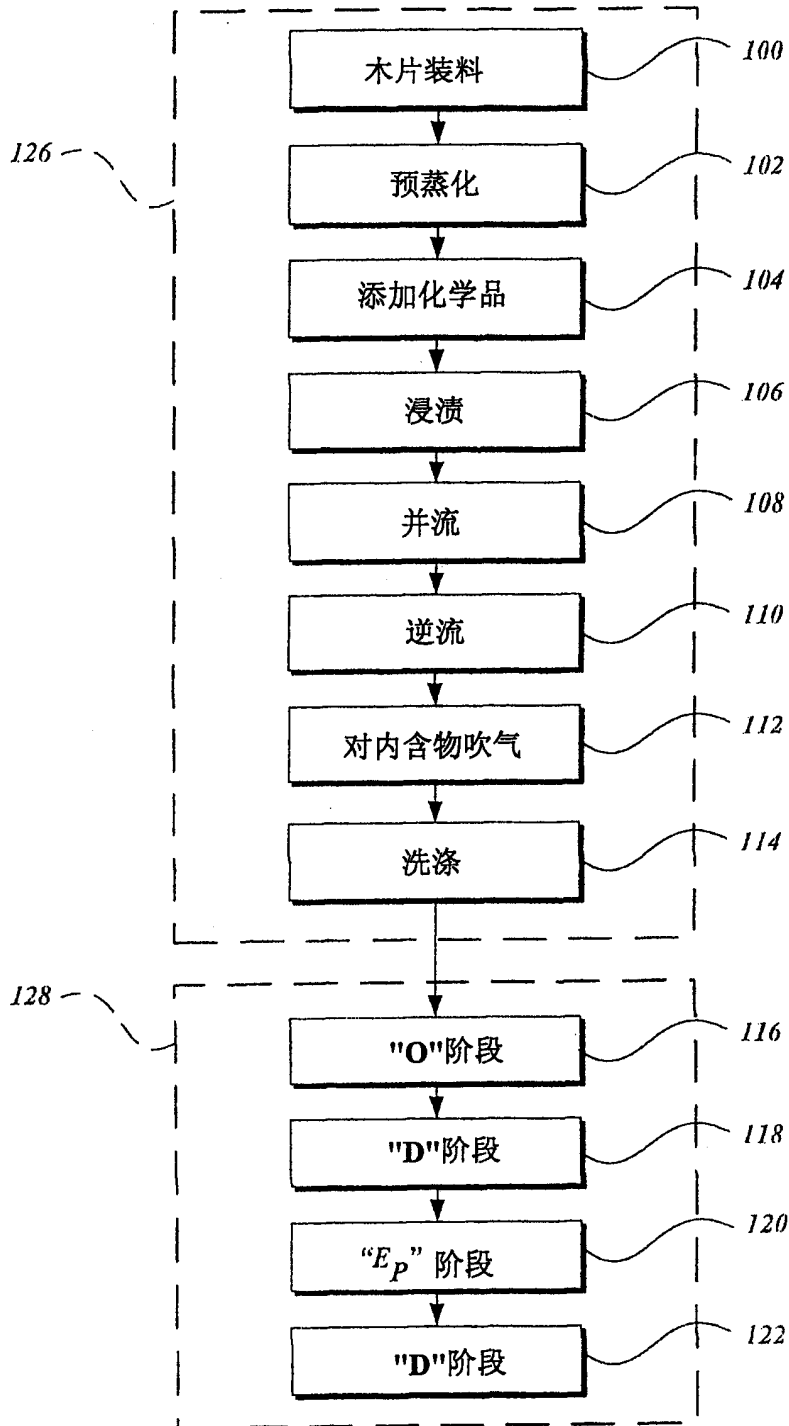


图1

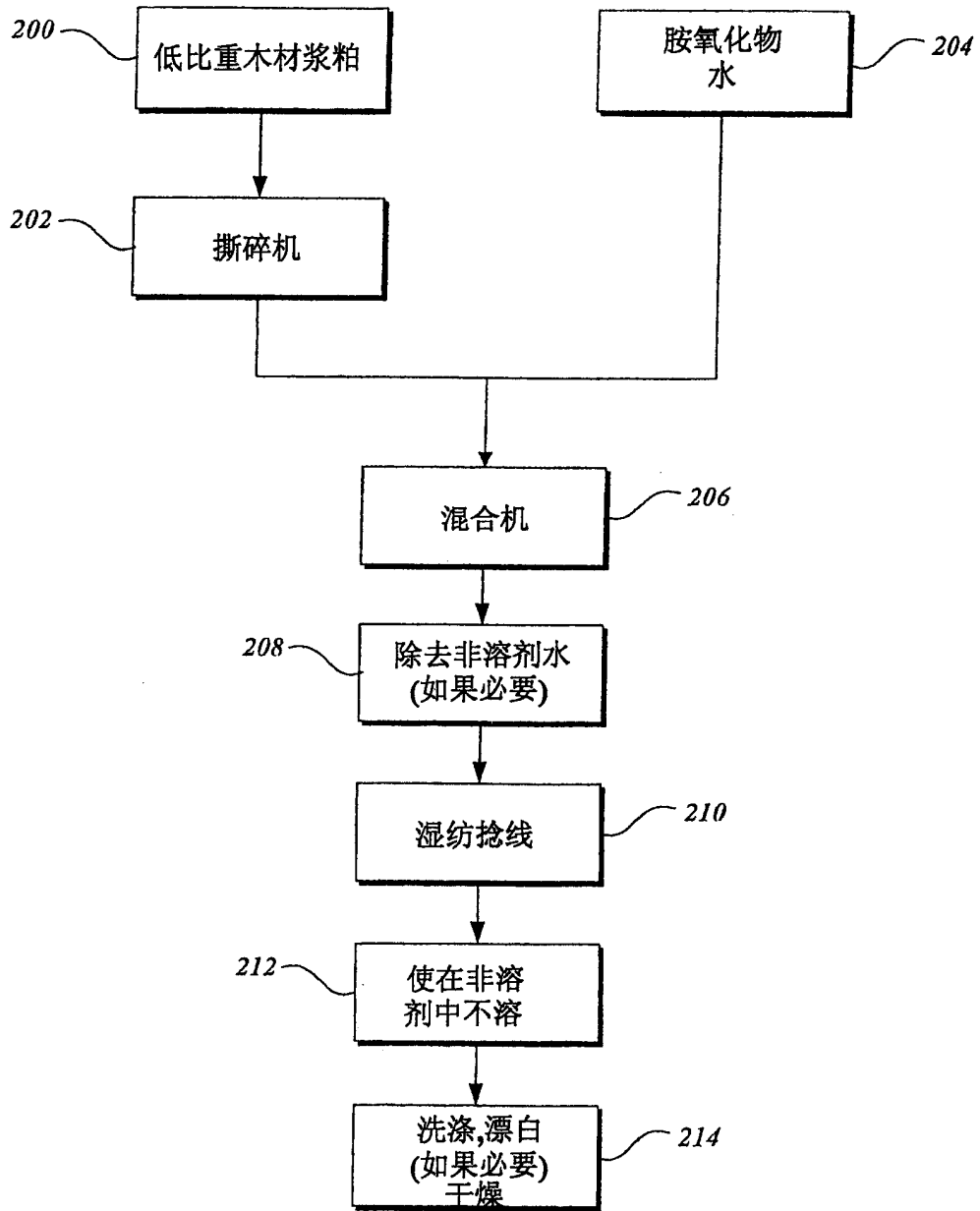


图2