



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109715880 B

(45) 授权公告日 2021.05.25

(21) 申请号 201780056508.5

(22) 申请日 2017.09.13

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109715880 A

(43) 申请公布日 2019.05.03

(30) 优先权数据  
62/394,433 2016.09.14 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2019.03.14

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/CA2017/051073 2017.09.13

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/049517 EN 2018.03.22

(73) 专利权人 FP创新研究所  
地址 加拿大魁北克

(72) 发明人 华旭俊 G·R·恩贾明查普达  
T·奥斯丹 P·纽尔特 T·胡  
贲玉霞

(74) 专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所  
有限公司 11038  
代理人 夏正东

(51) Int.Cl.  
D21D 1/00 (2006.01)  
D21C 3/00 (2006.01)  
D21C 9/00 (2006.01)

(56) 对比文件  
CA 2658212 A1, 2009.09.12  
CA 2824191 A1, 2012.07.26  
审查员 张其民

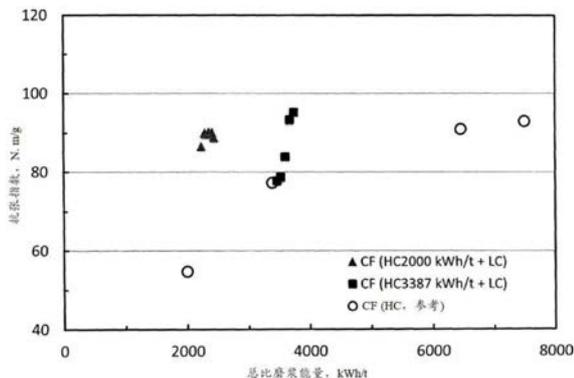
权利要求书1页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称

以较低磨浆能量生产纤维素长丝的方法

(57) 摘要

本文提供了一种在降低生产纤维素长丝(CF)所需要的总比磨浆能量的同时保持或改善CF的增强能力的手段。本文提供了一种由木材或其它植物纤维制备与仅通过已知的多级高稠度磨浆生产的CF相比能量消耗更低但增强能力相同或更高的纤维素长丝(CF)的新颖方法。所述方法由木材或其它植物纤维的多级高稠度磨浆和随后的低稠度磨浆或低稠度非磨浆机械处理组成。所述多级高稠度磨浆的总比磨浆能量优选为2,000kWh/t至18,000kWh/t,并且更优选为2,000kWh/t至12,000kWh/t。



1. 一种制备纤维素长丝 (CF) 的方法, 所述方法包括:  
提供稠度为20重量%至65重量%固体的高稠度纤维素浆;  
以2,000kWh/t至18,000kWh/t的总比磨浆能量对所述高稠度纤维素浆进行多道次高稠度磨浆以生产磨浆的纤维素材料;  
将所述磨浆的纤维素材料稀释至0.1重量%至6重量%固体的低稠度以生产低稠度纤维素材料;  
以15kWh/t至2,000kWh/t的总比磨浆能量对所述低稠度纤维素材料进行低稠度磨浆;  
及  
从磨浆机回收长径比为至少200并且直径为30-500nm的纤维素长丝,  
其中所述方法的合并的总比磨浆能量为所述多道次高稠度磨浆的总比磨浆能量加上所述低稠度磨浆的总比磨浆能量的总和。
2. 如权利要求1所述的方法, 其中所述多道次高稠度磨浆的总比磨浆能量为2,000kWh/t至12,000kWh/t。
3. 如权利要求1或2所述的方法, 其中所述多道次高稠度磨浆的总比磨浆能量为2,000kWh/t至6,000kWh/t。
4. 如权利要求1或2所述的方法, 其中所述多道次高稠度磨浆的稠度为25重量%至40重量%固体。
5. 如权利要求1或2所述的方法, 其中所述低稠度磨浆的稠度为0.5重量%至4重量%固体。
6. 如权利要求1或2所述的方法, 其中所述低稠度磨浆的总比磨浆能量为15kWh/t至1,200kWh/t。
7. 如权利要求1或2所述的方法, 其中所述低稠度磨浆的总比磨浆能量除以所述合并的总比磨浆能量为0.08%至50%的能量百分比。
8. 如权利要求7所述的方法, 其中所述能量百分比为1%至40%。
9. 如权利要求7所述的方法, 其中所述能量百分比为2%至30%。
10. 如权利要求7所述的方法, 其中所述能量百分比为2%至20%。
11. 如权利要求1或2所述的方法, 其中所述纤维素浆为软木化学浆。

## 以较低磨浆能量生产纤维素长丝的方法

### 技术领域

[0001] 本说明书涉及利用较低磨浆能量生产纤维素长丝和此类纤维素长丝的用途。

### 背景技术

[0002] 纤维素长丝 (CF) 先前被称为纤维素纳米长丝 (CNF), 已知其具有许多有趣的性质, 所述性质之一是在用作纸生产中的添加剂时, 增加所述纸的干强度及湿强度性质。所述纤维素长丝是通过使用高稠度磨浆机以高水平比能量对木材或其它植物纤维进行多道次高稠度磨浆生产的 (Hua, X. 等, High Aspect Ratio Cellulose Nanofilaments and Method for their Production. 美国专利 9,051,684B2, 2015; PCT/CA2012/000060; WO 2012/097446A1, 2012)。它们比其它纤维素微材料或纳米材料 (诸如使用用于木材浆粕纤维机械纤维化的其它方法制备的微纤化纤维素 (MFC) 或纳米原纤化纤维素 (NFC)) 具有更好的增强能力。这是因为独特的多道次及高稠度生产工艺使得 CF 的长度更长且长径比更高, 该独特的多道次及高稠度生产工艺使纤维切割减至最少。稠度是纤维素材料及水的混合物中纤维素材料的重量百分比。纤维加工中的高稠度 (HC) 是指通常在 20% 至 65% 范围内的稠度。高稠度磨浆机是排放稠度超过 20% 的磨浆机。

[0003] 具有更好增强能力的 CF 的生产通常涉及木材或其它植物纤维材料 2 至 14 次通过高稠度磨浆机。所施加的总比磨浆能量在 2,000-20,000 kWh/t 的范围内。生产具有更好增强能力的 CF 的一个缺点是能量消耗高。

[0004] 已针对基于热机械浆粕 (TMP) 的配料的增强评估了对漂白软木牛皮浆粕纤维先后进行单道次、高稠度 (35%) 磨浆和单道次、低稠度 (LC) (2%) 磨浆 (Sjoberg, J.C. 及 Hoglund, H. Proceedings to International Mechanical Pulping Conference, Minneapolis, MN, 2007 年 5 月)。与由参考 LC 磨浆的牛皮浆粕及 TMP 浆粕制得的纸相比, 由此类 HC 及然后 LC 磨浆的牛皮浆粕及 TMP 浆粕制得的纸的抗张能量吸收 (TEA) 仅实现小的 (3-12%) 改善, 但是针对 HC 及然后 LC 磨浆所施加的总能量 (332-398 kWh/t) 显著高于针对参考 LC 磨浆所施加的总能量 (84-89 kWh/t)。

[0005] 已描述了一种使用纤维素纤维的多道次低稠度 (1-6%) 磨浆来生产微纤化纤维素 (MFC) 纤维的方法 (Suzuki, M. 及 Hattori, Y. PCT WO2004/009902; 美国专利 7,381,294B2, 2008)。据报道, MFC 纤维的数目平均纤维长度及保水值分别为 0.2mm 或更小及 10mL/g 或更大。然而, MFC 纤维的增强能力未显示出来。

[0006] 已描述了一种使用纤维素纤维的单道次高稠度 (>15%) 磨浆/预处理且随后使用多道次中等稠度 (6-15%) 或随后依次使用多道次中等稠度 (6-15%) 和多道次低稠度 (<6%) 磨浆来生产微纤化纤维素 (MFC) 的方法 (Sabourin, M. 及 Luukkonen, A. 美国专利 8,906,198B2, 2014)。还报道了所生产 MFC 的平均纤维长度为 0.2mm 或更小, 同时据说 MFC 的保水值为 20mL/g 或更大。然而, MFC 的增强能力未显示出来。此外, 在此方法中, 高稠度磨浆/预处理中所施加的能量限于 600 kWh/t 或更小。

[0007] 已报道了一种使用浆粕纤维的低稠度至中等稠度 (<12.5%) 磨浆, 随后进行脱水,

然后进行中等稠度至高稠度(12.5-20%)磨浆来生产MFC的方法(Heiskanen, I.等, PCT WO 2014/106684A1)。尽管使用所报道方法的目标之一是降低MFC生产中的能量消耗,但未提供所报道方法与低稠度至中等稠度磨浆或中等稠度至高稠度磨浆相比的能量数据。在本公布中建议一系列以恒定的低稠度进行的磨浆步骤将需要逐渐增加的能量,因而是无效的,并且没有初步/先前低稠度磨浆的高稠度磨浆将同样是耗能并且无效的。

## 发明内容

[0008] 在本说明书之前,没有报道过在能量输入为600kWh/t至20,000kWh/t的多道次高稠度磨浆后进行低稠度磨浆或低稠度非磨浆机械处理来生产纤维素长丝(CF)、微纤化纤维素(MFC)或纳米原纤化纤维素(NFC)。此外,未描述过降低能量需求同时保持或改善CF、MFC或NFC的增强能力的机械方法。本文描述了一种生产具有较低能量及/或更好增强能力的CF的方法。

[0009] 根据一个方面,提供一种生产纤维素长丝的方法,所述方法包括:对木材或其它植物纤维进行多道次高稠度磨浆,随后进行低稠度磨浆或低稠度非磨浆机械处理。

[0010] 根据另一方面,提供一种制备纤维素长丝(CF)的方法,所述方法包括:提供稠度为20重量%至65重量%固体的高稠度纤维素浆粕;以2,000kWh/t至18,000kWh/t的总比磨浆能量(能量<sub>HC</sub>)对高稠度纤维素浆粕进行多道次高稠度磨浆以生产磨浆的纤维素材料;将磨浆的纤维素材料稀释至0.1重量%至6重量%固体的低稠度以生产低稠度纤维素材料;及以15kWh/t至2,000kWh/t的总比磨浆能量(能量<sub>LC</sub>)对低稠度纤维素材料进行低稠度磨浆,其中所述方法的合并的总比磨浆能量(能量<sub>C</sub>)为多道次高稠度磨浆的总比磨浆能量加上低稠度磨浆的总比磨浆能量的总和(能量<sub>HC</sub>+能量<sub>LC</sub>)。

[0011] 根据另一方面,提供本文所描述的方法,其中多道次高稠度磨浆的总比磨浆能量(能量<sub>HC</sub>)为2,000kWh/t至12,000kWh/t。

[0012] 根据另一方面,提供本文所描述的方法,其中多道次高稠度磨浆的总比磨浆能量(能量<sub>HC</sub>)为2,000kWh/t至6,000kWh/t。

[0013] 根据另一方面,提供本文所描述的方法,其中多道次高稠度磨浆的稠度为25重量%至40重量%固体。

[0014] 根据另一方面,提供本文所描述的方法,其中低稠度磨浆的稠度为0.5重量%至4重量%固体。

[0015] 根据另一方面,提供本文所描述的方法,其中低稠度磨浆的总比磨浆能量(能量<sub>LC</sub>)为15kWh/t至1,200kWh/t。

[0016] 根据另一方面,提供本文所描述的方法,其中低稠度磨浆的总比磨浆能量(能量<sub>LC</sub>)除以合并的总比磨浆能量(能量<sub>C</sub>)为0.08%至50%的能量百分比。

[0017] 根据另一方面,提供本文所描述的方法,其中能量百分比为1%至40%。

[0018] 根据另一方面,提供本文所描述的方法,其中能量百分比为2%至30%。

[0019] 根据另一方面,提供本文所描述的方法,其中能量百分比为2%至20%。

[0020] 根据另一方面,提供本文所描述的方法,其中纤维素浆粕为软木化学浆粕。

[0021] 根据另一方面,提供一种制备纤维素长丝(CF)的方法,所述方法包括下列步骤:提供稠度为20重量%至65重量%固体的高稠度纤维素浆粕;以2,000kWh/t至18,000kWh/t的

总比磨浆能量(能量<sub>HC</sub>)对高稠度纤维素浆粕进行多道次高稠度磨浆;以生产磨浆的纤维素材料;将磨浆的纤维素材料稀释至0.1重量%至6重量%固体的低稠度以生产低稠度纤维素材料;及利用非磨浆装置以小于3,000kWh/t的比机械能量(能量<sub>MT</sub>)对低稠度纤维素材料进行机械处理。

[0022] 根据另一方面,提供本文所描述的方法,其中纤维素浆粕为软木化学浆粕。

[0023] 根据另一方面,提供本文所描述的方法,其中机械处理是在非磨浆装置中进行1分钟至30分钟的时间。

[0024] 根据另一方面,提供本文所描述的方法,其中非磨浆装置选自由以下各项组成的组:纳米长丝机、浆粕机、浆粕混合罐、搅拌器、再循环泵及其组合。

[0025] 根据另一方面,提供通过本文所描述的方法生产的纤维素长丝(CF)在纸、薄纸、纸板或复合材料的生产中作为增强添加剂的用途。

[0026] 根据另一方面,提供在本文所描述的方法中生产的纤维素长丝(CF)在食品、涂料或钻井流体中作为粘度调节剂的用途。

[0027] 根据另一方面,提供在本文所描述的方法中生产的纤维素长丝(CF)用于形成包装及复合材料应用所用薄膜的用途。

## 附图说明

[0028] 现在将参考附图,通过图解说明显示本文描述的特定实施方案并且其中:

[0029] 图1是CF薄膜(20g/m<sup>2</sup>)的抗张指数对分别使用NBSK浆粕的参考、多道次高稠度磨浆生产一组CF及使用NBSK浆粕的多道次高稠度磨浆和随后的低稠度磨浆生产两组CF所需要的总比磨浆能量的绘图。

[0030] 图2是CF薄膜(20g/m<sup>2</sup>)的抗张能量吸收(TEA)指数对分别使用NBSK浆粕的参考、多道次高稠度磨浆生产一组CF及使用NBSK浆粕的多道次高稠度磨浆和随后的低稠度磨浆生产两组CF所需要的总比磨浆能量的绘图。

[0031] 图3是由90重量%HWK浆粕及10重量%CF制备的手抄纸(60g/m<sup>2</sup>)的抗张指数对分别使用NBSK浆粕的参考、多道次高稠度磨浆生产一组CF及使用NBSK浆粕的多道次高稠度磨浆和随后的低稠度磨浆生产一组CF所需要的总比磨浆能量的绘图。

[0032] 图4是由90重量%HWK浆粕及10重量%CF制备的手抄纸(60g/m<sup>2</sup>)的抗张能量吸收(TEA)指数对分别使用NBSK浆粕的参考、多道次高稠度磨浆生产一组CF及使用NBSK浆粕的多道次高稠度磨浆和随后的低稠度磨浆生产一组CF所需要的总比磨浆能量的绘图。

## 具体实施方式

[0033] 对于通过机械处理方法生产纤维素长丝(CF)或纤维化纤维素(诸如微纤化纤维素(MFC)),能量构成主要成本。降低所述生产的能量消耗同时维持或进一步改善CF或纤维化纤维素(诸如MFC)的增强能力,将允许CF或纤维化纤维素在生产纸、薄纸、纸板及复合材料产品中作为增强添加剂或在诸如食物、涂料及钻井泥浆等产品中作为粘度或流变调节剂被更广泛地使用。

[0034] 已报道,用化学品或酶预处理木材或其它植物纤维可以显著降低生产MFC的能量消耗(Siro及Plackett,D.,“Microfibrillated cellulose and new nanocomposite

materials;a review”,Cellulose,17:459-494,2010)。然而,化学品或酶的使用会降低MFC的产量并且使制造工艺在单元操作及废液处理方面复杂化。尽管已使用木材浆粕纤维的能量输入<600kWh/t的单道次、高稠度磨浆和随后的多道次、中等稠度及/或多道次、低稠度磨浆来生产MFC,但还没有报道过与例如多道次高稠度磨浆相比,单道次、高稠度磨浆及多道次、中等稠度及/或多道次、低稠度磨浆的组合有能量降低。尽管已主张对浆粕纤维进行低至中等稠度(<12.5%)磨浆,随后进行脱水,然后进行中等至高稠度(12.5-20%)磨浆来生产MFC并且目标之一是降低能量消耗,但还没有提供能量降低数据。另外,还没有使用或报道过非磨浆机械处理来降低生产中的能量需求或者来改善CF或纤维化纤维素(诸如MFC)的增强能力。

[0035] 出乎预料地,已发现以某一总比磨浆能量对木材或其它植物纤维先后进行多道次高稠度磨浆和低稠度磨浆显著降低生产纤维素长丝(CF)所需要的总比磨浆能量,同时保持或改善CF的增强能力。还已发现低稠度磨浆所用的总比磨浆能量(缩写为能量<sub>LC</sub>)相对于多道次高稠度磨浆所用的总比磨浆能量(缩写为能量<sub>HC</sub>)及低稠度磨浆所用的总比磨浆能量(能量<sub>LC</sub>)存在最佳百分比范围。已发现“能量<sub>LC</sub>/(能量<sub>HC</sub>+能量<sub>LC</sub>)”的此类最佳百分比范围尤其取决于多道次高稠度磨浆所用的总比磨浆能量(能量<sub>HC</sub>)。能量<sub>HC</sub>+能量<sub>LC</sub>的总和也缩写为能量<sub>C</sub>或称为本文所描述的合并的总比磨浆能量。

[0036] 同样出乎意料地,已发现以某一总比磨浆能量对木材或其它植物纤维先后进行多道次高稠度磨浆和非磨浆机械处理降低生产纤维素长丝(CF)所需要的总比磨浆能量,同时保持或改善CF的增强能力。

[0037] 通过对木材或其它植物纤维先后进行多道次高稠度磨浆和低稠度磨浆或非磨浆机械处理,在保持或甚至改善CF的增强能力的同时,生产纤维素长丝(CF)所需要的总比磨浆能量出乎意料且显著地降低,这可能归因于在高稠度磨浆期间形成一小部分缠结或绞合CF,以及低稠度磨浆或非磨浆机械处理相对于高稠度磨浆出乎意料且更好地解开缠结或绞合CF的能力。缠结或绞合CF的解开将产生充分分离的纤维素长丝并且由此增加所生产的CF的表面积、粘合及增强能力。

[0038] 根据一个方面,在木材或其它植物纤维的多道次高稠度磨浆后进行低稠度磨浆或非磨浆机械处理降低了生产纤维素长丝(CF)所用的总比磨浆能量,同时维持或改善CF的增强能力。

[0039] 根据另一方面,多道次高稠度磨浆的总比磨浆能量优选为2,000-18,000kWh/t,并且更优选为2,000-12,000kWh/t。

[0040] 根据又一方面,低稠度磨浆的总比磨浆能量优选为15-2,000kWh/t,并且更优选为15-1,200kWh/t。

[0041] 根据又一方面,低稠度磨浆的总比磨浆能量相对于所述在多道次高稠度磨浆后进行低稠度磨浆的总比磨浆能量的百分比优选为0.08-50%,更优选为1-40%,并且最优选为2-30%。

[0042] 根据再一方面,非磨浆机械处理是在不同于磨浆机的装置中以0.1-6%的稠度进行1-30分钟。

[0043] 根据再一方面,非磨浆机械处理是在如CA2799123A1中所描述的纤维素纳米长丝机中以0.1-6%的稠度进行1-30分钟。

[0044] 根据再一个方面,使用本文所描述的纤维素长丝(CF)作为添加剂以增强诸如纸、薄纸及纸板的纤维素纤维产品或以增强用塑料、热固性材料或其它材料制得的复合材料。

[0045] 根据再一个方面,使用本文所描述的纤维素长丝(CF)作为诸如食物、涂料或钻井泥浆的产品中的粘度或流变调节剂。

[0046] 根据再一个方面,使用本文所描述的纤维素长丝(CF)在造纸机上形成干燥的CF薄膜用于存储及/或运输CF材料。

[0047] CF薄膜还可以作为坚固且可再循环的薄膜用于制造复合材料以及用于包装或其它应用。

[0048] 根据本文所描述的方法生产的纤维素长丝(CF)需要比W02012/097446 A1中所描述的CF(称为纤维素纳米长丝(CNF))更少的总比磨浆能量,但具有与W02012/097446 A1中或一个优选实施方案中所描述的CF相同的增强能力、比W02012/097446 A1中所描述的CF更高的增强能力。根据本文在一个优选实施方案中所描述的方法生产的CF的长径比为至少200并且直径为约30-500nm。它在结构上与使用其它机械磨浆及/或崩解方法制备的其它纤维化纤维素(诸如微纤化纤维素(MFC))极其不同。

[0049] 根据本文所描述的方法生产的CF的增强能力或粘度调节能力尤其取决于木材或其它植物纤维的来源、磨浆机类型、大小、配置及操作条件,以及多道次高稠度磨浆的道次数及能量输入。它还取决于磨浆机类型、大小、配置及操作条件以及后续低稠度磨浆的能量输入,或取决于装置配置及操作条件,诸如后续非磨浆机械处理的混合速度及时间。

[0050] 本文所描述的磨浆机可为适于木材或其它植物纤维的高稠度或低稠度磨浆的为本领域技术人员已知的任何类型、大小及配置的磨浆机。所述磨浆机包括(但不限于)单盘磨浆机、双盘磨浆机、锥形磨浆机、Conflo磨浆机。木材或其它植物纤维的多道次高稠度磨浆及低稠度磨浆可以分别使用单个磨浆机或一系列任何类型、大小及配置的磨浆机来生产本文所描述的纤维素长丝(CF)。

[0051] 本文所描述的非磨浆机械处理可在适于木材或其它植物纤维的机械处理的不为磨浆机但为本领域技术人员已知的任一装置中进行。

[0052] 表述“非磨浆机械处理”在本文中被定义为描述在不为磨浆机的装置中的任何机械处理。在一个优选实施方案中,非磨浆装置是纳米长丝机、浆柏机、浆柏混合罐、搅拌器、再循环泵及其组合。

[0053] 稠度在本文中被定义为水和固体(诸如木材或其它植物纤维或纤维素长丝(CF))的混合物中固体(诸如木材或其它植物纤维或纤维素长丝(CF))的重量(wt)百分比。

[0054] 高稠度在本文中被定义为20-65重量%固体的稠度,其中例如30重量%固体的稠度还可缩写为30%的稠度。

[0055] 低稠度在本文中被定义为0.1-6%重量%固体的稠度,其中例如2重量%固体的稠度还可缩写为2%的稠度。

[0056] 低稠度磨浆的总比磨浆能量相对于在高稠度磨浆后进行低稠度磨浆的总比磨浆能量的百分比在本文中被定义和计算为 $[\text{能量}_{\text{LC}} / (\text{能量}_{\text{HC}} + \text{能量}_{\text{LC}})] \times 100\%$ ,其中 $\text{能量}_{\text{LC}}$ 是低稠度磨浆所用的总比磨浆能量,并且 $\text{能量}_{\text{HC}}$ 是高稠度磨浆所用的总比磨浆能量。

[0057] 基重在本文中被定义为纤维素长丝(CF)的薄膜或浆柏纤维及CF的薄片的重量(以克(g)计)/平方米( $\text{m}^2$ )所述薄膜或薄片。

[0058] 本文所描述的以烘干基计的重量是指不包括水重量的重量。对于诸如CF的潮湿材料来说,所述重量是通过材料的稠度计算得到的无水重量。

[0059] 制备本文所描述的纤维素长丝(CF)的方法是通过(但不限于)下列实施例来说明的。

[0060] 一般程序A:来自北方漂白软木牛皮纸(NBSK)浆柏的多道次高稠度磨浆的纤维素长丝(CF)

[0061] 除非另有规定,否则基于W0 2012/097446 A1中所描述的方法通过以30%稠度及800-12,000kWh/t的总比磨浆能量对NBSK浆柏进行磨浆来生产来自NBSK浆柏的多道次高稠度磨浆的CF样品。

[0062] 一般程序B:来自对NBSK先后进行多道次高稠度磨浆和低稠度磨浆的CF

[0063] 除非另有规定,否则根据一般程序A以800-12,000kWh/t的比磨浆能量对NBSK浆柏进行多道次高稠度磨浆来生产CF样品,并且在单个低稠度(LC)磨浆机中或在一系列LC磨浆机中在有或没有再循环的情况下进行进一步磨浆,直至达到长丝发展的水平。用于实现目标性质的磨浆道次数及总比磨浆能量将取决于用于高稠度磨浆阶段CF的初始发展的总比磨浆能量、磨浆机类型(例如,锥形或单盘或双盘磨浆机)、LC磨浆机填料或板(例如,材料、图案及磨损)及磨浆条件(诸如稠度、每道次比磨浆能量及LC磨浆机的磨浆强度)。

[0064] 一般程序C:CF的实验室分散

[0065] 除非另有规定,否则在英国崩解机中利用已知量的去离子水(DI<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O)将根据一般程序A或B生产的24g(以烘干基计)CF稀释至1.2%稠度。在80℃的温度下将CF浆液以3000rpm混合15分钟。

[0066] 一般程序D:来自对NBSK先后进行多道次高稠度磨浆和低稠度非磨浆机械处理的CF

[0067] 除非另有规定,否则根据一般程序A以800-12,000kWh/t的比磨浆能量对NBSK浆柏进行多道次高稠度磨浆来生产CF样品,并且在如CA 2799123A1中所描述的纤维素纳米长丝机中以2%稠度机械处理2至30分钟。

[0068] 一般程序E:在标准手抄纸成型器(Standard Sheet Machine)上制备CF薄膜

[0069] 使用改良的PAPTAC测试方法标准C.5如下来制备大小为0.02m<sup>2</sup>的圆形CF薄膜。除非另有规定,否则用DI H<sub>2</sub>O稀释根据一般程序A或B及一般程序C或根据一般程序A及一般程序D制备的0.4g(以烘干基计)CF,以得到稠度为0.05%的CF浆液。使用特氟隆匙(Teflon spoon)将分散液转移至标准手抄纸成型器中。使用特氟隆棒将标准手抄纸成型器内的分散液跨定纸框(即可移除的金属框架)轻轻地来回搅拌,然后允许其变得静止。然后,释放标准手抄纸成型器的排水阀以允许排水,并且当水从定纸框排出并且在钢网顶部形成CF薄膜时,关闭排水阀。

[0070] 打开定纸框并且将一张Whatman 1号滤纸(直径185mm)置于湿CF薄膜的顶部。将两张吸墨纸置于滤纸顶部并且使用伏压板及伏压辊施加伏压。来回地施加15次横动,之后小心地移除伏压板及两张吸墨纸。然后将粘贴有CF薄膜的滤纸缓慢地从钢网剥离。

[0071] 将镜面抛光的不锈钢盘抵靠着CF薄膜的一侧放置。然后根据PAPTAC测试方法,标准C.5中所描述的按压程序按压CF薄膜,其中第一次按压及第二次按压分别为5分钟及2分钟。

[0072] 在按压之后,将夹在滤纸与不锈钢板之间的CF薄膜放入干燥环中,并且在恒定温度及湿度(23℃及50%相对湿度)的房间中干燥过夜。然后将基重为约20g/m<sup>2</sup>CF的薄膜连同滤纸一起从钢板剥离。通过将滤纸从薄膜剥离,将该薄膜及滤纸分离,同时维持该薄膜尽可能地平坦。根据PAPTAC测试方法,标准D.34来测定薄膜的抗张指数及抗张能量吸收(TEA)指数。

[0073] 一般程序F:由硬木牛皮浆柏及CF产物的混合物制备手抄纸

[0074] 除非另有规定,否则首先将呈干卷形式的完全漂白的硬木牛皮纸(HWK)浆柏与DI H<sub>2</sub>O合并,并且在螺旋浆柏机中以8%稠度、400rpm及23℃再浆化/崩解2分钟。然后将再浆化的HWK浆柏与根据一般程序A(或B)及一般程序C或根据一般程序A及一般程序D制备的CF分散液的样品以90/10或95/5(HWK浆柏/CF)的重量(以烘干基计)比以及与DI H<sub>2</sub>O合并,以得到稠度为0.33%的浆柏及CF混合物的浆液。根据PAPTAC测试方法,标准C.4制备手抄纸(60g/m<sup>2</sup>)。根据PAPTAC测试方法,标准D.34测定抄纸片的抗张指数及抗张能量吸收(TEA)指数。在另一个实验中,还从100%的HWK浆柏制备了手抄纸(60g/m<sup>2</sup>)并且测量它们的抗张指数及TEA指数。

[0075] 实施例1

[0076] 根据一般程序A通过分别以2000(kWh/t)、3387(kWh/t)、6458(kWh/t)及7500(kWh/t)的总比磨浆能量进行多道次高稠度(30%)磨浆由NBSK浆柏生产一组纤维素长丝(CF)。根据一般程序C将CF的样品分散于实验室中。该CF被称为CF(HC,参考)。

[0077] 通过下列方式由NBSK浆柏生产一组CF:根据一般程序A以2000kWh/t的总比磨浆能量进行多道次高稠度(30%)磨浆,随后根据一般程序B在低稠度Conflo磨浆机中以232-435kWh/t的总比磨浆能量进行低稠度(3.2-3.6%)磨浆。根据一般程序C将CF的样品分散于实验室中。该CF被称为CF(HC2000kWh/t+LC)。

[0078] 通过下列方式由NBSK浆柏生产一组CF:根据一般程序A以3387kWh/t的总比磨浆能量进行多道次高稠度(30%)磨浆,随后根据一般程序B在低稠度Conflo磨浆机中以80-357kWh/t的总比磨浆能量进行低稠度(2.5-3.1%)磨浆。根据一般程序C将CF的样品分散于实验室中。该CF被称为CF(HC3387kWh/t+LC)。

[0079] 根据一般程序E分别由CF(HC,参考)、CF(HC2000kWh/t+LC)及CF(HC3387kWh/t+LC)制备CF薄膜(20g/m<sup>2</sup>),并且测量所述薄膜的抗张指数及TEA指数。表1列示分别使用NBSK的多道次高稠度(HC)磨浆以及使用NBSK的多道次、HC磨浆和随后的低稠度(LC)磨浆生产CF所施加的总比磨浆能量;LC磨浆的总比磨浆能量(能量<sub>LC</sub>)相对于“HC+LC”磨浆的总比磨浆能量(能量<sub>HC</sub>+能量<sub>LC</sub>)的百分比;CF薄膜(20g/m<sup>2</sup>)的抗张指数及TEA指数;以及使用“HC+LC”磨浆相比于仅使用HC磨浆的抗张指数百分比增加以及TEA指数变化。数据显示,在例如总比磨浆能量为2000kWh/t或3387kWh/t的多道次、HC磨浆停止并且随后进行LC磨浆并且能量<sub>LC</sub>/(能量<sub>HC</sub>+能量<sub>LC</sub>)≥5.9%时,显著降低了总比磨浆能量,同时保持或改善CF薄膜的抗张指数或TEA指数。例如,使用总比磨浆能量为2289kWh/t的多道次高稠度磨浆和随后的低稠度磨浆生产的CF薄膜的抗张指数为90.06N·m/g,相比之下,仅使用总比磨浆能量为3387kWh/t的多道次高稠度磨浆生产的CF薄膜的抗张指数为77.22N·m/g。在所述多道次高稠度磨浆和随后低稠度磨浆的2289kWh/t总比磨浆能量中,2000kWh/t总比磨浆能量用于多道次高稠度磨浆,并且289kWh/t总比磨浆能量用于低稠度磨浆。图1及图2分别是CF薄膜(20g/m<sup>2</sup>)的抗

张指数及TEA指数对使用NBSK浆粕的参考、多道次高稠度磨浆生产一组CF及使用NBSK浆粕的多道次高稠度磨浆和随后的低稠度磨浆生产两组CF所需要的总比磨浆能量的绘图。

[0080] 表1-分别使用NBSK的多道次高稠度(HC)磨浆及使用NBSK的多道次、HC磨浆和随后的低稠度(LC)磨浆生产CF所用的总比磨浆能量,LC磨浆的总比磨浆能量(能量<sub>LC</sub>)相对于“HC+LC”磨浆的总比磨浆能量(能量<sub>HC</sub>+能量<sub>LC</sub>)的百分比,CF薄膜(20g/m<sup>2</sup>)的抗张指数及TEA指数,及使用“HC+LC”磨浆相比于仅使用HC磨浆的抗张指数百分比增加及TEA指数变化。

[0081]

CF	能量 <sub>HC</sub> (kWh/t)	能量 <sub>LC</sub> (kWh/t)	能量 <sub>LC</sub> / (能量 <sub>HC</sub> + 能量 <sub>LC</sub> ) (%)	抗张指数 (N·m/g)	“HC + LC”磨浆相比于HC磨浆的抗张指数增加(%)	TEA指数 (mJ/g)	“HC + LC”磨浆相比于HC磨浆的TEA指数变化(%)
CF (HC, 参考)	2000			54.68		1103	
CF (HC, 参考)	3387			77.22		1928	
CF (HC, 参考)	6458			91.01		2770	
CF (HC, 参考)	7500			93.02		3311	
CF (HC2000 kWh/t + LC)	2000	232	10.4	86.64	58.5	1818	64.8
CF (HC2000 kWh/t + LC)	2000	289	12.6	90.06	64.7	2045	85.4
CF (HC2000 kWh/t + LC)	2000	353	15.0	90.38	65.3	2291	107.7
CF (HC2000 kWh/t + LC)	2000	405	16.8	90.22	65.0	2382	116.0
CF (HC2000 kWh/t + LC)	2000	435	17.9	88.93	62.6	2545	130.7
CF	3387	80	2.3	77.76	0.7	1678	-13.0

[0082]	(HC3387 kWh/t + LC)							
	CF (HC3387 kWh/t + LC)	3387	140	4.0	78.74	2.0	1692	-12.2
	CF (HC3387 kWh/t + LC)	3387	214	5.9	83.91	6.8	2131	10.5
	CF (HC3387 kWh/t + LC)	3387	289	7.9	93.40	16.2	2879	49.3
	CF (HC3387 kWh/t + LC)	3387	357	9.5	95.30	23.4	2895	50.1

[0083] 实施例2

[0084] 由漂白的硬木牛皮纸 (HWK) 浆粕及实施例1的CF (HC, 参考) 以HWK/CF的90/10重量 (以烘干基计) 比率制备手抄纸 ( $60\text{g}/\text{m}^2$ ), 并且根据一般程序F测量手抄纸的抗张指数及TEA指数。

[0085] 还由相同HWK及实施例1的CF (HC2000kWh/t+LC) 以HWK/CF的90/10重量 (以烘干基计) 比率制备手抄纸 ( $60\text{g}/\text{m}^2$ ), 并且根据一般程序F测量手抄纸的抗张指数及TEA指数。

[0086] 还由相同HWK及实施例1的CF (HC3387kWh/t+LC) 以HWK/CF的90/10重量 (以烘干基计) 比率制备手抄纸 ( $60\text{g}/\text{m}^2$ ), 并且根据一般程序F测量手抄纸的抗张指数及TEA指数。

[0087] 在另一个实验中, 还由100%HWK (无任何CF) 制备手抄纸 ( $60\text{g}/\text{m}^2$ ), 并且根据一般程序F测量手抄纸的抗张指数及TEA指数。

[0088] 表2列示了分别使用NBSK的多道次高稠度 (HC) 磨浆及使用NBSK的多道次、HC磨浆和随后的低稠度 (LC) 磨浆生产CF所需要的总比磨浆能量; LC磨浆的总比磨浆能量 (能量<sub>LC</sub>) 相对于“HC+LC”磨浆的总比磨浆能量 (能量<sub>HC</sub>+能量<sub>LC</sub>) 的百分比; 由HWK及CF制得的手抄纸 ( $60\text{g}/\text{m}^2$ ) 的抗张指数及TEA指数; 及使用“HC+LC”磨浆相比于仅使用HC磨浆的抗张指数百分比增加及TEA指数变化。数据显示, 对于CF/HWK重量比为10/90的HWK浆粕, 在例如总比磨浆能量为2000kWh/t或3387kWh/t的多道次、HC磨浆停止并且随后进行LC磨浆并且能量<sub>LC</sub> / (能量<sub>HC</sub>+能量<sub>LC</sub>) 在2-18%的范围内或优选在4-18%的范围内时, 显著降低了总比磨浆能量, 同时改善CF的增强能力。由100%HWK浆粕 (无任何CF) 制得的手抄纸的抗张指数及TEA指数分别为 $19.9\text{N} \cdot \text{m}/\text{g}$ 及 $163\text{mJ}/\text{g}$ 。向HWK浆粕配料中添加10%使用例如总比磨浆能量为3387kWh/t的多道次高稠度磨浆生产的CF, 将手抄纸的抗张指数及TEA指数分别增加至 $30.04\text{N} \cdot \text{m}/\text{g}$ 及 $398\text{mJ}/\text{g}$ 。值得注意地, 向相同的HWK浆粕配料中添加10%使用总比磨浆能量 (能量<sub>HC</sub>+能量<sub>LC</sub>) 仅为例如2289kWh/t的多道次高稠度磨浆和随后的低稠度磨浆生产的CF, 分别将手抄纸的抗张指数及TEA指数增加至 $33.01\text{N} \cdot \text{m}/\text{g}$ 及 $471\text{mJ}/\text{g}$ 。图3及图4分别是来自HWK浆粕及CF

的手抄纸 (60g/m<sup>2</sup>) 的抗张指数及TEA指数对使用NBSK浆柏的多道次高稠度磨浆生产一组CF及使用NBSK浆柏的参考、多道次高稠度磨浆和随后的低稠度磨浆生产一组CF所需要的总比磨浆能量的绘图。

[0089] 表2-分别使用NBSK的多道次高稠度 (HC) 磨浆及使用NBSK的多道次、HC磨浆和随后的低稠度 (LC) 磨浆生产CF所用的总比磨浆能量,LC磨浆的总比磨浆能量 (能量<sub>LC</sub>) 相对于“HC+LC”磨浆的总比磨浆能量 (能量<sub>HC</sub>+能量<sub>LC</sub>) 的百分比,由CF及HWK浆柏制得的手抄纸 (60g/m<sup>2</sup>) 的抗张指数及TEA指数,及使用“HC+LC”磨浆相比于仅使用HC磨浆的抗张指数百分比增加及TEA指数变化。

[0090]	CF	能量 <sub>HC</sub> (kWh/t)	能量 <sub>LC</sub> (kWh/t)	能量 <sub>LC</sub> / (能量 <sub>HC</sub> + 能量 <sub>LC</sub> ) (%)	抗张指数 (N·m/g)	“HC + LC”磨浆 相比于 HC磨浆 的抗张 指数增	TEA 指数 (mJ/g)	“HC + LC”磨浆 相比于 HC磨浆 的 TEA 指数变
--------	----	-----------------------------	-----------------------------	--	-----------------	--	---------------------	--

[0091]

					加(%)		化(%)
CF (HC, 参考)	2000			26.69		282	
CF (HC, 参考)	3387			30.04		398	
CF (HC, 参考)	6458			32.77		482	
CF (HC, 参考)	7500			35.09		561	
CF (HC2000 kWh/t + LC)	2000	232	10.4	31.73	15.9	446	58.2
CF (HC2000 kWh/t + LC)	2000	289	12.6	33.01	23.7	471	67.0
CF (HC2000 kWh/t + LC)	2000	353	15.0	34.70	30.0	542	92.2
CF (HC2000 kWh/t + LC)	2000	405	16.8	35.75	33.9	573	103.2
CF (HC2000 kWh/t + LC)	2000	435	17.9	37.02	38.7	616	118.4
CF (HC3387 kWh/t + LC)	3387	80	2.3	32.06	6.7	408	2.5
CF (HC3387 kWh/t + LC)	3387	140	4.0	36.43	21.3	635	59.4
CF (HC3387 kWh/t + LC)	3387	214	5.9	36.72	22.2	655	64.6
CF (HC3387 kWh/t + LC)	3387	289	7.9	36.96	23.0	674	69.3
CF (HC3387 kWh/t + LC)	3387	357	9.5	37.65	25.3	681	71.1

LC)							
[0092]	由 100% HWK 浆柏(无任何 CF)制得的手抄纸的抗张指数及 TEA 指数分别为 19.9 N·m/g 及 163 mJ/g。						

[0093] 实施例3

[0094] 根据一般程序A通过以8298kWh/t的总比磨浆能量进行多道次高稠度(30%)磨浆由NBSK浆柏来生产CF。根据一般程序C将CF样品分散于实验室中,然后制备CF薄膜(20g/m<sup>2</sup>)并且根据一般程序E测量TEA指数。

[0095] 根据一般程序D,使根据一般程序A通过以8298kWh/h的总比磨浆能量进行多道次高稠度(30%)磨浆由NBSK浆柏生产的CF样品经受持续各个时间(2至30分钟)的2%稠度的低稠度非磨浆机械处理。然后制备CF薄膜(20g/m<sup>2</sup>)并且根据一般程序E测量它们的TEA指数。

[0096] 表3列示分别使用NBSK浆柏的多道次高稠度磨浆及使用NBSK浆柏的多道次高稠度磨浆和随后持续各个时间的低稠度非磨浆机械处理生产的CF薄膜的TEA指数。数据显示,先后使用多道次高稠度磨浆和低稠度非磨浆机械处理生产的CF的CF薄膜的TEA指数显著高于仅使用多道次高稠度磨浆生产的CF。例如,先后使用所述多道次高稠度磨浆和持续5分钟的所述低稠度非磨浆机械处理生产的CF薄膜的TEA指数为3075mJ/g,比仅使用所述多道次高稠度磨浆生产的CF的2666mJ/g高约15%。

[0097] 表3. 分别来自使用NBSK浆柏的多道次高稠度磨浆生产的CF及来自使用NBSK浆柏的多道次高稠度磨浆和随后的低稠度非磨浆机械处理生产的CF的CF薄膜(20g/m<sup>2</sup>)的TEA指数。

	多道次高稠度磨浆的总比磨浆能量 (kWh/t)	低稠度非磨浆机械处理时间 , min	TEA 指数 , mJ/g
[0098]	8298	0	2666
	8298	2	2597
	8298	5	3075
[0099]	8298	15	4059
	8298	30	4792

[0100] 实施例4

[0101] 分别由漂白的硬木牛皮纸(HWK)浆柏及实施例3的CF样品以HWK/CF的95/5重量(以烘干基计)比率制备手抄纸(60g/m<sup>2</sup>),并且根据一般程序F测量手抄纸的TEA指数。

[0102] 表4列示由HWK浆柏及分别使用NBSK浆柏的多道次高稠度磨浆及使用NBSK浆柏的多道次高稠度磨浆和随后持续各个时间的低稠度非磨浆机械处理生产的CF制得的手抄纸的TEA指数。数据显示,利用先后使用多道次高稠度磨浆和低稠度非磨浆机械处理生产的CF所增强的手抄纸的TEA指数远远高于利用仅使用多道次高稠度磨浆生产的CF所增强的手抄纸的TEA指数。例如,利用使用所述多道次高稠度磨浆和随后持续15分钟的所述低稠度非磨浆机械处理生产的CF所增强的手抄纸的TEA指数为474mJ/g,比利用仅使用所述多道次高稠度磨浆生产的CF所增强的手抄纸的316mJ/g高50%。

[0103] 表4. 由HWK浆柏及分别使用NBSK浆柏的多道次高稠度磨浆生产的CF以及使用NBSK

浆柏的多道次高稠度磨浆和随后的低稠度非磨浆机械处理生产的CF制得的手抄纸 (60g/m<sup>2</sup>) 的TEA指数。

	多道次高稠度磨浆的总比磨浆能量(kWh/t)	低稠度非磨浆机械处理时间, min	TEA 指数, mJ/g
[0104]	8298	0	316
	8298	2	388
	8298	5	405
	8298	15	474
	8298	30	519

[0105] 实施例5

[0106] 根据一般程序A通过以8150kWh/t的总比磨浆能量进行多道次高稠度(30%)磨浆由NBSK浆柏生产CF。根据一般程序C将CF的样品分散于实验室中。该CF被称为CF(HC8150kWh/t)。

[0107] 根据一般程序B,使根据一般程序A通过以8150kWh/t的总比磨浆能量进行多道次高稠度(30%)磨浆由NBSK浆柏生产的CF在锥形磨浆机中以40kWh/t至200kWh/t不等的总比磨浆能量经受低稠度(3%)磨浆。这个系列的CF被称为CF(HC8150kWh/t+LC)。

[0108] 由以HWK/CF的95/5重量(以烘干基计)比率混合的上文所提到的CF及漂白的硬木牛皮纸(HWK)浆柏制备手抄纸(60g/m<sup>2</sup>),并且根据一般程序F测量手抄纸的抗张指数及TEA指数。

[0109] 表5列示分别使用NBSK的多道次高稠度(HC)磨浆及使用NBSK的多道次、HC磨浆和随后的低稠度(LC)磨浆生产CF所需要的总比磨浆能量;LC磨浆的总比磨浆能量(能量<sub>LC</sub>)相对于“HC+LC”磨浆的总比磨浆能量(能量<sub>HC</sub>+能量<sub>LC</sub>)的百分比;由HWK及CF制得的手抄纸(60g/m<sup>2</sup>)的抗张指数及TEA指数;及使用“HC+LC”磨浆相比于仅使用HC磨浆的抗张指数百分比增加及TEA指数变化。数据显示,利用使用能量<sub>LC</sub>/(能量<sub>HC</sub>+能量<sub>LC</sub>)在0.47%-2.39%范围内的多道次高稠度磨浆和随后的低稠度LC磨浆生产的CF所增强的手抄纸的抗张及TEA指数显著高于利用仅使用多道次高稠度磨浆生产的CF所增强的手抄纸的抗张及TEA指数。由100%HWK浆柏(无任何CF)制得的手抄纸的抗张指数及TEA指数分别为19.8N·m/g及143mJ/g。向HWK浆柏配料中添加5%仅使用总比磨浆能量为8150kWh/t的高稠度磨浆生产的CF分别将手抄纸的抗张指数及TEA指数增加至26.5N·m/g及330mJ/g。值得注意地,向相同的HWK浆柏配料中添加5%使用多道次高稠度磨浆和随后的总比磨浆能量(能量<sub>LC</sub>)仅为例如39kWh/t的低稠度磨浆生产的CF分别将手抄纸的抗张指数及TEA指数进一步增加至27.7N·m/g及387mJ/g。与使用仅用高稠度磨浆制得的CF所实现的那些相比,当LC磨浆中所用的总比磨浆能量为78kWh/t并且能量<sub>LC</sub>/(能量<sub>HC</sub>+能量<sub>LC</sub>)为0.95%时,手抄纸的抗张指数及TEA指数进一步改善至28.2N·m/g及399mJ/g,CF的增强能力分别增加6.7%及20.8%。根据表2中的数据,当CF仅用高稠度磨浆制得时,磨浆能量必须从6458kWh/t增加至7500kWh/t(增加超过1000kWh/t),才能获得CF增强能力方面与通过多道次高稠度磨浆和随后仅使用78kWh/t进行低稠度磨浆的低稠度磨浆(如这里的实施例5中所显示)所实现的改善水平类似的改善水平(抗张指数增加10.6%并且TEA指数增加16.4%)。

[0110] 表5.分别使用NBSK的多道次高稠度(HC)磨浆及使用NBSK的多道次、HC磨浆和随后

的低稠度 (LC) 磨浆生产CF所用的总比磨浆能量,LC磨浆的总比磨浆能量(能量<sub>LC</sub>)相对于“HC+LC”磨浆的总比磨浆能量(能量<sub>HC</sub>+能量<sub>LC</sub>)的百分比,由CF及HWK浆柏制得的手抄纸(60g/m<sup>2</sup>)的抗张指数及TEA指数,及使用“HC+LC”磨浆相比于仅使用HC磨浆的抗张指数百分比增加及TEA指数变化。

[0111]

能量 <sub>HC</sub> (kWh/t)	能量 <sub>LC</sub> (kWh/t)	能量 <sub>LC</sub> / (能量 <sub>HC</sub> + 能量 <sub>LC</sub> ) (%)	抗张 指数 (N·m/ g)	“HC + LC” 磨浆相比于 HC 磨浆的 抗张指数增 加(%)	TEA 指 数 (mJ/g)	“HC + LC” 磨浆相比于 HC 磨浆的 TEA 指数 变化(%)
8150			26.5		330.3	
8150	38.6	0.47	27.7	4.5	386.6	17.0
8150	78.1	0.95	28.2	6.7	399.0	20.8
8150	118	1.42	28.3	6.9	419.0	26.8
8150	158	1.90	28.7	8.2	422.4	27.9
8150	199	2.39	29.7	12.0	431.6	30.7
由 100% HWK 浆柏(无任何 CF)制得的手抄纸的抗张指数及 TEA 指数分别为 19.8 N·m/g 及 143 mJ/g。						

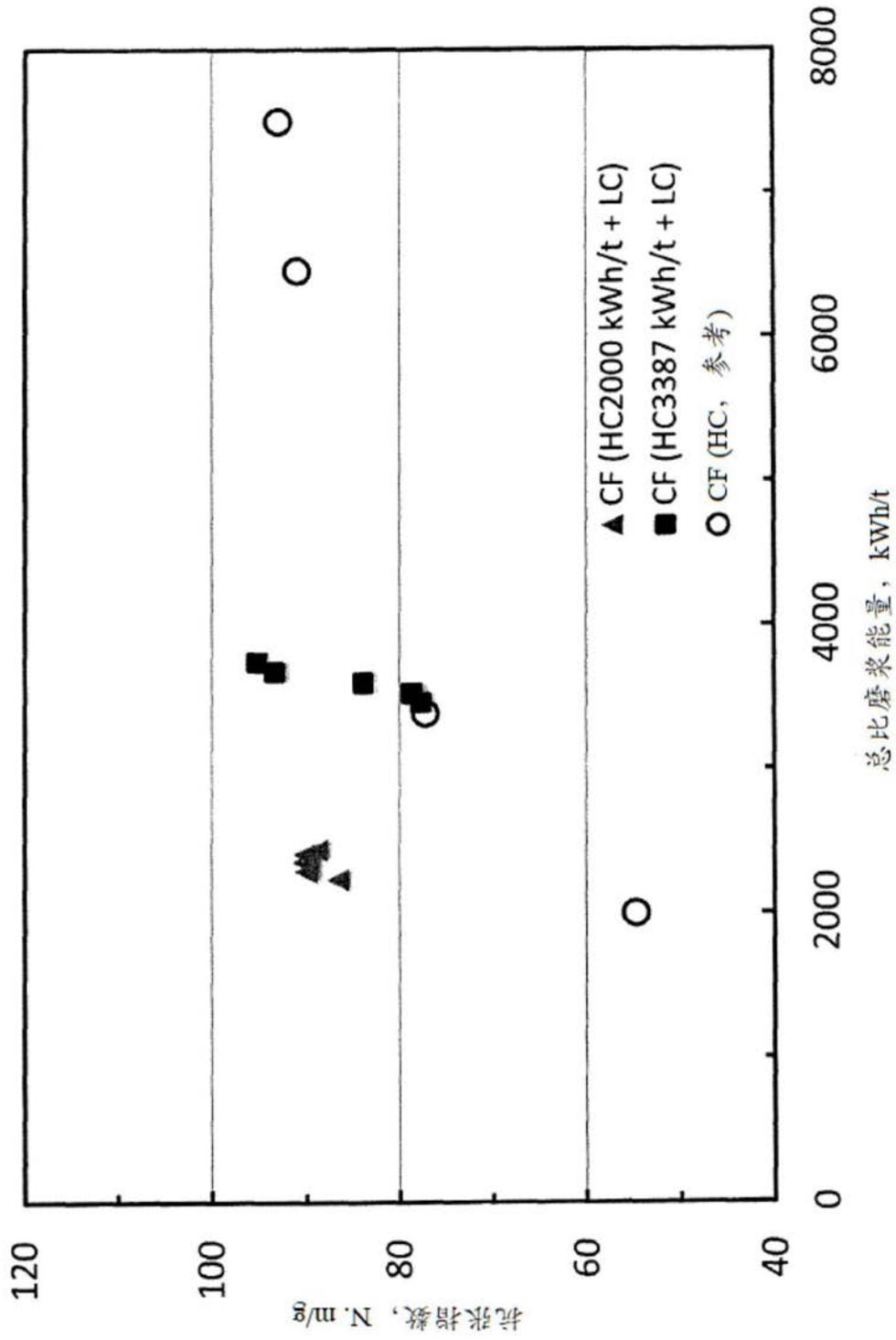


图1

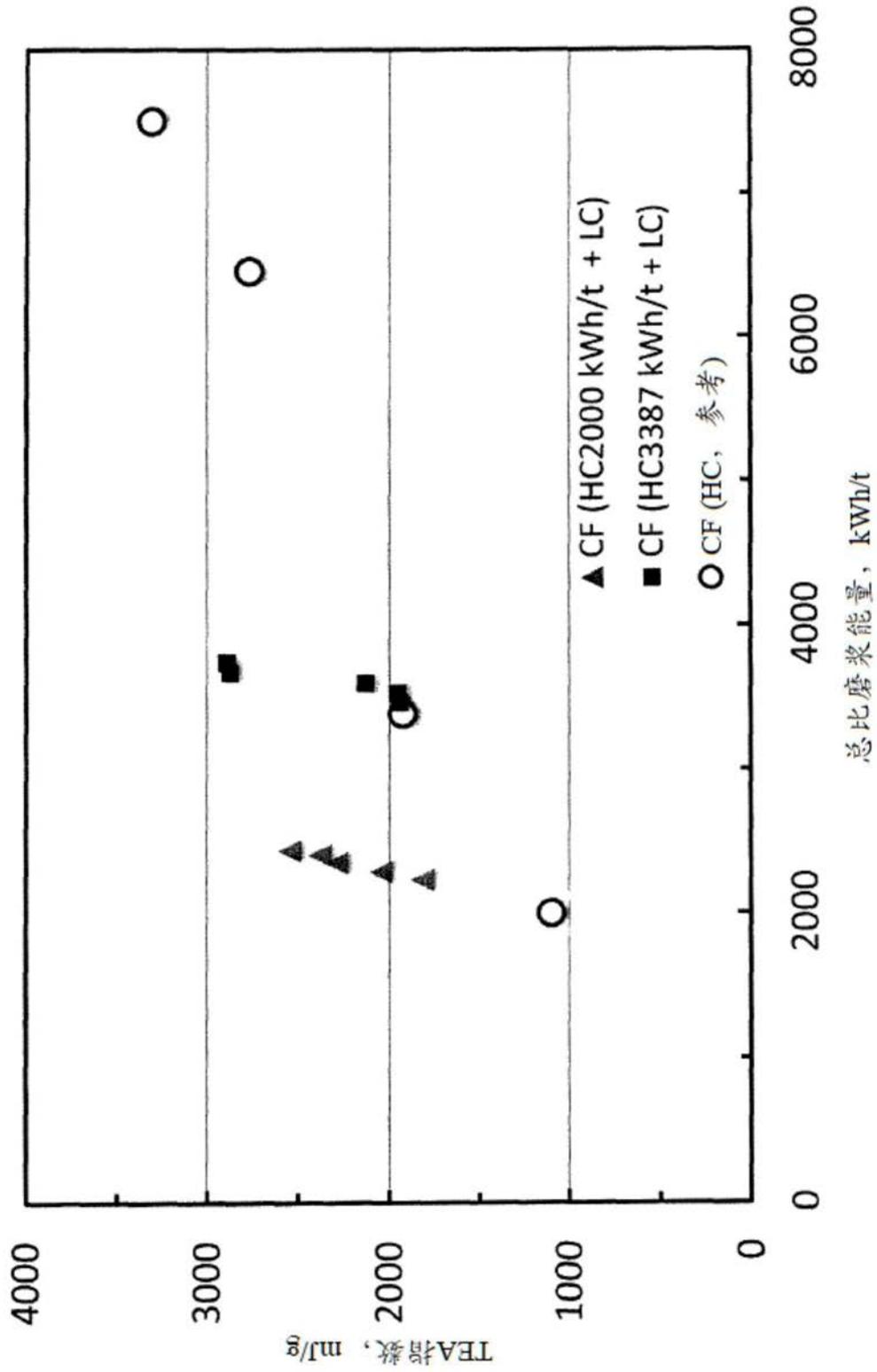


图2

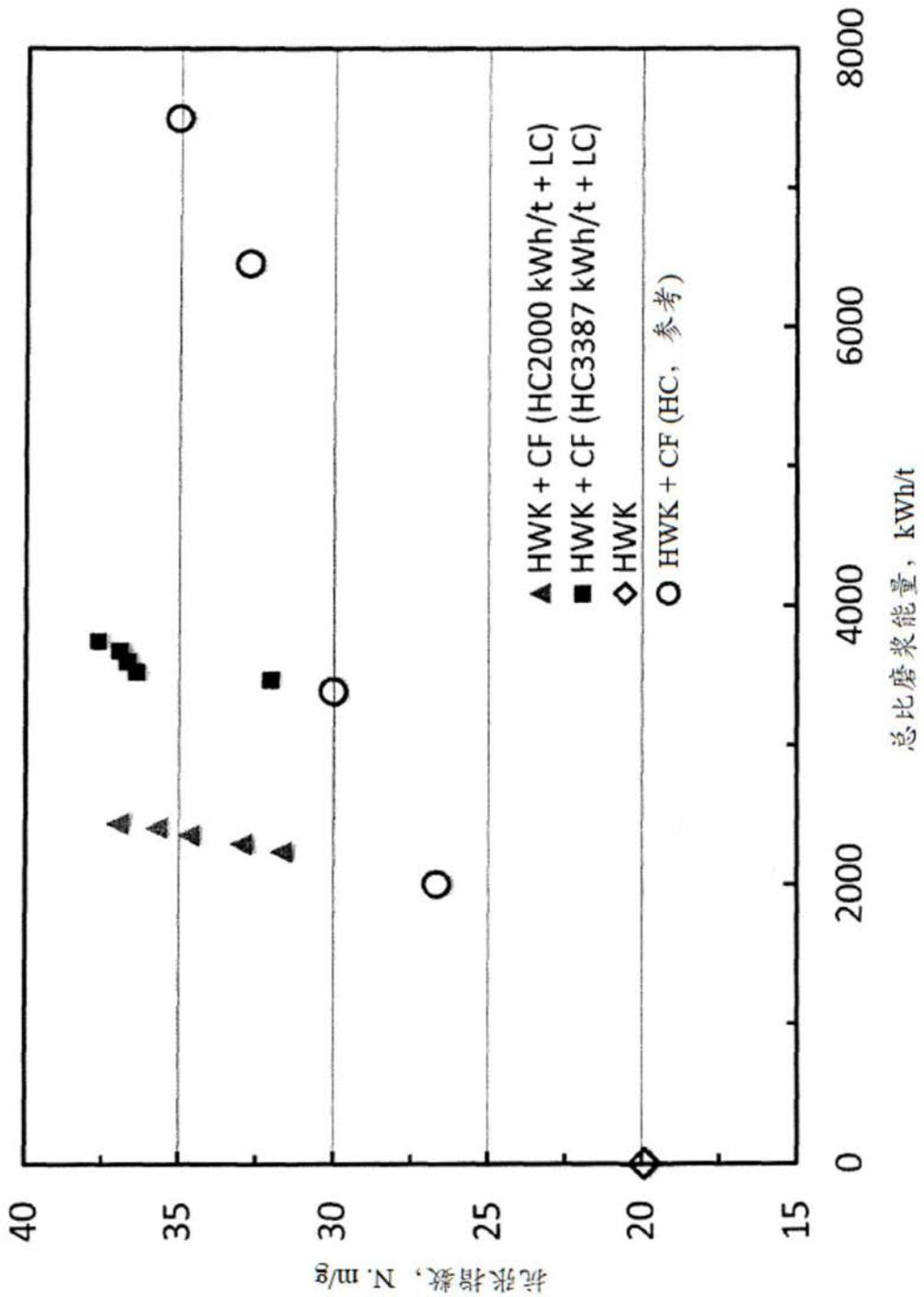


图3

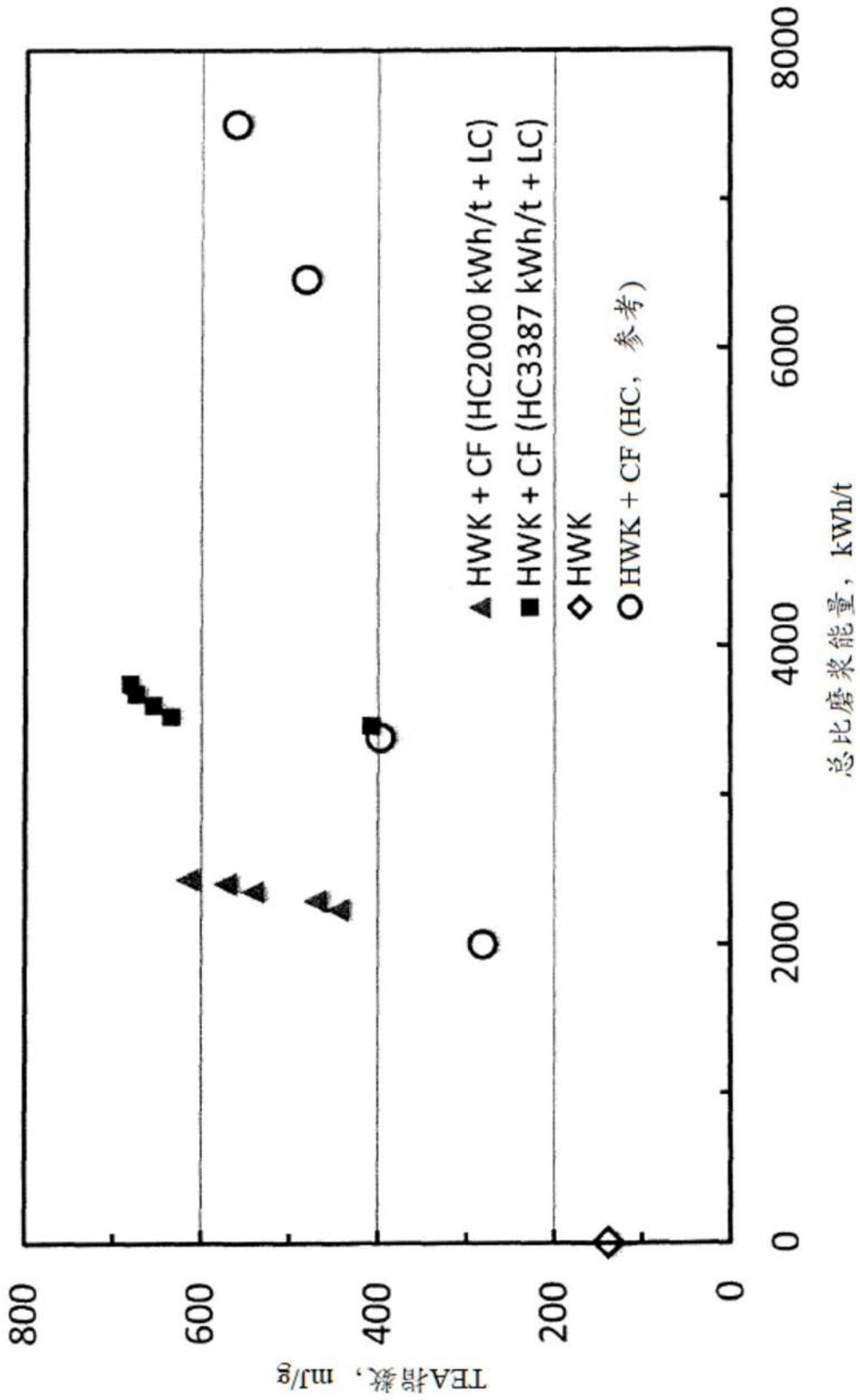


图4