



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106133034 B

(45)授权公告日 2019.11.12

(21)申请号 201580016549.2

(22)申请日 2015.04.06

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106133034 A

(43)申请公布日 2016.11.16

(30)优先权数据
61/978,336 2014.04.11 US
14/677,026 2015.04.02 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2016.09.27

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2015/024512 2015.04.06

(87)PCT国际申请的公布数据
W02015/157171 EN 2015.10.15

(73)专利权人 GPCP知识产权控股有限责任公司
地址 美国佐治亚

(72)发明人 D·W·萨姆尼彻特 T·舒尔茨
F-G·尼姆茨

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专
利商标事务所 11038
代理人 宁家成

(51)Int.Cl.

C08J 5/18(2006.01)

D01F 1/10(2006.01)

D01F 6/14(2006.01)

C08K 3/22(2006.01)

C08K 3/26(2006.01)

C08K 3/30(2006.01)

D21H 11/02(2006.01)

D21H 11/12(2006.01)

D21H 17/36(2006.01)

D21H 21/52(2006.01)

(56)对比文件

CN 1337421 A,2002.02.27,说明书第2页第
3段-第8页第2段.

CN 1337421 A,2002.02.27,说明书第2页第
3段-第8页第2段.

TW 388776 B,2000.05.01,说明书第5页第1
段-第8页第2段.

TW 388776 B,2000.05.01,说明书第5页第1
段-第8页第2段.

CN 102421423 A,2012.04.18,说明书第14-
29段.

审查员 刘央央

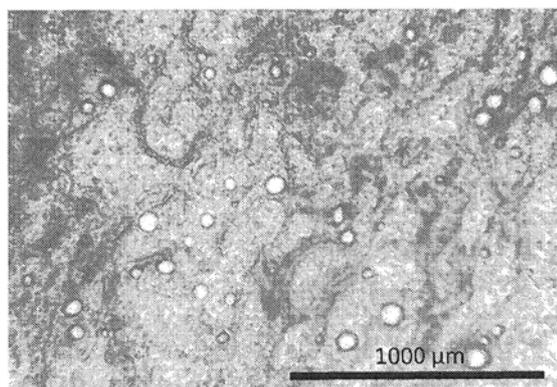
权利要求书3页 说明书10页 附图1页

(54)发明名称

具有矿物填料和小纤维素颗粒的聚乙烯醇
纤维和薄膜

(57)摘要

本发明涉及一种制品,其可以是纤维和或薄
膜。在一个方面,所述纤维或薄膜包含聚乙烯醇
(PVOH)和无机填料,该无机填料包含具有小于约
20微米的平均直径的颗粒。所述PVOH具有大于约
95%的水解度,并且在约20wt.%和约99wt.%
之间的范围内的量存在,基于总纤维重量计。制
备所述纤维和薄膜的方法也被公开。



1. 包含聚乙烯醇 (PVOH)、无机填料和纤维素颗粒的制品,其中所述无机填料包含具有小于20微米的平均直径的颗粒,并且所述无机填料以在25wt.%和50wt.%之间的范围内的量存在,基于总制品重量计,所述PVOH具有大于95%的水解度,在小于95℃的温度下部分可溶于水中,并且以在20wt.%和99wt.%之间的范围内的量存在,基于总制品重量计,和所述纤维素颗粒以在1wt.%和50wt.%之间的范围内的量存在,基于总制品重量计。
2. 权利要求1的制品,其中所述制品是纤维或薄膜。
3. 权利要求2的制品,其中所述无机填料颗粒具有小于3微米的平均直径。
4. 权利要求2的制品,其中所述无机填料是沉淀碳酸钙,重质碳酸钙,石膏,二氧化钛,粘土,二氧化硅,或它们的任何组合。
5. 权利要求2的制品,其中所述PVOH以在40wt.%和60wt.%之间的范围内的量存在,基于纤维或薄膜的总重量计。
6. 权利要求2的制品,其中所述PVOH具有在500和3,000之间的范围内的聚合度。
7. 权利要求6的制品,其中所述聚合度在1,000和1,600之间的范围内。
8. 权利要求2的制品,其中所述水解度大于98%。
9. 权利要求1的制品,其中所述纤维素颗粒是纤维素微纤丝或纤维素细粉。
10. 权利要求9的制品,其中所述纤维素颗粒是阔叶木硫酸盐纸浆颗粒、针叶木硫酸盐纸浆颗粒、阔叶木亚硫酸盐纸浆颗粒、针叶木亚硫酸盐纸浆颗粒、草类纸浆颗粒或它们的任何组合。
11. 权利要求1的制品,还包含加工助剂。
12. 权利要求11的制品,其中所述加工助剂以在0.5wt.%和10wt.%之间的范围内的量存在,基于总制品重量计。
13. 权利要求11的制品,其中所述加工助剂是羧甲基纤维素,淀粉,乙二醛,戊二醛,二醛类硼酸碳酸酯,碳酸铝铵,乙二醛化的聚丙烯酰胺,聚酰胺-表氯醇,多胺-表氯醇,脲-甲醛,蜜胺-甲醛,聚乙烯亚胺,丙二醇,二乙二醇,三乙二醇,二丙二醇,甘油,或它们的任何组合。
14. 权利要求1的制品,其中所述PVOH在小于98℃的温度下部分可溶于水中。
15. 权利要求14的制品,其中所述PVOH在75℃和95℃之间范围内的温度下部分可溶于水中。
16. 权利要求1的制品,其还包含产生二氧化碳的酸。
17. 权利要求1的制品,其还包含产生二氧化碳的碳酸氢钠。
18. 包含PVOH和无机填料的制品,所述无机填料包含具有小于20微米的平均直径的颗粒,所述PVOH具有大于95%的水解度,在小于95℃的温度下部分可溶于水中,并且以在20wt.%和99wt.%之间的范围内的量存在,基于总制品重量计。
19. 权利要求18的制品,其中所述制品是纤维或薄膜。
20. 权利要求19的制品,其中所述无机填料颗粒具有小于3微米的平均直径。
21. 权利要求19的制品,其中所述无机填料以在1wt.%和50wt.%之间的范围内的量存在,基于总制品重量计。
22. 权利要求19的制品,其中所述填料是沉淀碳酸钙,重质碳酸钙,石膏,二氧化钛,粘

土,二氧化硅,或它们的任何组合。

23. 权利要求19的制品,其中所述PVOH以在40wt.%和60wt.%之间的范围内的量存在,基于纤维的总重量计。

24. 权利要求19的制品,其中所述PVOH具有在500和3,000之间的范围内的聚合度。

25. 权利要求24的制品,其中所述聚合度在1,000和1,600之间的范围内。

26. 权利要求19的制品,其中所述水解度大于98%。

27. 权利要求18的制品,还包含纤维素颗粒,其量在1wt.%和50wt.%之间的范围内,基于纤维的总重量计。

28. 权利要求27的制品,其中所述纤维素颗粒是纤维素微纤丝或纤维素细粉。

29. 权利要求27的制品,其中所述纤维素颗粒是阔叶木硫酸盐纸浆颗粒、针叶木硫酸盐纸浆颗粒、阔叶木亚硫酸盐纸浆颗粒、针叶木亚硫酸盐纸浆颗粒、草类纸浆颗粒或它们的任何组合。

30. 权利要求19的制品,还包含加工助剂。

31. 权利要求30的制品,其中所述加工助剂以在0.5wt.%和10wt.%之间的范围内的量存在,基于总纤维重量计。

32. 权利要求30的制品,其中所述加工助剂是羧甲基纤维素,淀粉,乙二醛,戊二醛,二醛类硼酸碳酸酯,碳酸铅铵,乙二醛化的聚丙烯酰胺,聚酰胺-表氯醇,多胺-表氯醇,脲-甲醛,蜜胺-甲醛,聚乙烯亚胺,丙二醇,二乙二醇,三乙二醇,二丙二醇,甘油,或它们的任何组合。

33. 权利要求19的制品,其中所述PVOH在75°C和95°C之间范围内的温度下部分可溶于水。

34. 权利要求19的制品,其还包含产生二氧化碳的酸。

35. 权利要求19的制品,其还包含产生二氧化碳的碳酸氢钠。

36. 制造制品的方法,该方法包括:

混合PVOH和无机填料,该无机填料包含具有小于20微米的平均直径的颗粒,所述PVOH具有大于95%的水解度,并且以在20wt.%和99wt.%之间的范围内的量存在,基于总纤维重量计;和

制备可挤出的纺丝物料,并且将其形成为制品,该制品包含在小于95°C的温度下部分可溶于水中的PVOH。

37. 权利要求36的方法,其中所述制品是纤维或薄膜。

38. 权利要求37的方法,其中通过湿法纺丝、干法纺丝、剪切纺丝或狭缝挤出来将所述可挤出的纺丝物料形成为所述纤维或所述薄膜。

39. 权利要求37的方法,还包括将所述PVOH、所述填料或二者与纤维素颗粒混合的步骤。

40. 权利要求39的方法,其中所述纤维素颗粒是纤维素微纤丝或纤维素细粉。

41. 权利要求40的方法,其中所述纤维素颗粒衍生自阔叶木硫酸盐纸浆、针叶木硫酸盐纸浆、阔叶木亚硫酸盐纸浆、针叶木亚硫酸盐纸浆、草类纸浆或它们的任何组合。

42. 权利要求39的方法,还包括从废纸、种子荚、藻类、细菌类、被囊动物或它们的任何组合提取纤维素颗粒的步骤。

43. 权利要求39的方法,其中所述PVOH具有在500和3,000之间的范围内的聚合度。
44. 权利要求43的方法,其中所述聚合度在1,000和1,600之间的范围内。
45. 权利要求37的方法,其中所述水解度大于98%。
46. 权利要求37的方法,其中所述PVOH最初在小于98°C的温度下实质上可溶于水中。
47. 权利要求37的方法,其中所述PVOH最初在75°C和95°C之间范围内的温度下实质上可溶于水中。
48. 权利要求37的方法,还包括将所述PVOH和无机填料与碳酸氢钠混合以产生二氧化碳和增加体积。

具有矿物填料和小纤维素颗粒的聚乙烯醇纤维和薄膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请基于2014年4月11日提交的美国临时专利申请号61/978,336,该申请整体结合到本文中。

技术领域

[0003] 本发明总体涉及聚乙烯醇 (PVOH) 纤维和薄膜。更具体而言,本发明涉及包含填料的PVOH纤维和薄膜。

[0004] 发明背景

[0005] 聚乙烯醇 (PVOH) 粘结剂纤维可用于增加纸产品的强度,尽管对于许多应用来说纤维成本可能是令人不敢问津的。通过引入比PVOH便宜的填料可以降低纤维成本。然而,引入再循环材料如填料的替代性纤维可能不适合白色纸产品,因为所生产的纸的颜色是深的。

[0006] 明亮的填料如沉淀碳酸钙或其它矿物经常被与塑料如聚丙烯配混。与填料配混的聚合物可以要求低的湿含量,取决于聚合物/填料组合。例如,细的、明亮的纤维素颗粒通常需要是干的以与塑料相容。与塑料相比,PVOH对湿含量限制较少。在水中的填料可以被与PVOH合并并形成纤维和薄膜而不要求事先干燥。当PVOH是所述聚合物时,在混合和形成纤维和薄膜之前,细的纤维素颗粒通常不需要被预先干燥。

[0007] 由于上述原因,存在对可以被结合到白色纸产品中的成本有效的、水基的、含填料的PVOH纤维的需要。因此,本发明意图解决该需要和其它需要。

[0008] 发明概述

[0009] 本发明涉及制品。在一个方面,所述制品是纤维或薄膜。在另一方面,所述制品包括PVOH和无机填料,该无机填料包含具有小于约20微米的平均直径的颗粒。所述PVOH具有大于约95%的水解度,并且以在约20wt.%和约99wt.%之间的范围内的量存在,基于总制品重量计。

[0010] 在又一方面,所述制品包括PVOH和无机填料,该无机填料包含具有小于约20微米的平均直径的颗粒。所述PVOH具有大于约95%的水解度,在小于约95°C的温度下部分可溶于水,并且以在约20wt.%和约99wt.%之间的范围内的量存在,基于总纤维重量计。

[0011] 在又一方面,制造所述制品的方法包括:混合PVOH和无机填料,该无机填料包含具有小于约20微米的平均直径的颗粒;和制备可挤出的纺丝物料。所述PVOH具有大于约95%的水解度,并且以在约20wt.%和约99wt.%之间的范围内的量存在,基于总纤维重量计。

[0012] 应该明白,本文中采用的措辞和术语是为了描述的目的并且不应该被认为是限制性的。这样,本领域技术人员将理解,本公开所基于的概念可以被容易地用作用于实施本发明的其它结构、方法和系统的设计的基础。因此重要的是,权利要求书被认为包括这样的等价结构,只要它们不偏离本发明的精神和范围。

[0013] 从以下结合显示本发明一些方面的实施例所做的描述,本发明的其它优势和能力将是显而易见的。

[0014] 附图简要说明

[0015] 当考虑以下对本发明的详细描述时,本发明将被更好地理解并且上述目的以及除上面所述那些目的外的其它目的将变得显而易见。这样的描述参考了所附的附图,其中:

[0016] 唯一的图是按照本发明制备的聚乙烯醇薄膜的显微照片。

[0017] 本发明的详细描述

[0018] 为了更全面地理解本发明的性质和希望的目的,应参考上面和下面结合附图所做的详细描述。

[0019] 本文中使用的术语具有其普通含义,与下面所述的示例性定义一致;mg是指毫克和 m^2 是指平方米等。除非另外指明,%是指百分重量。

[0020] 本文中使用的术语“制成品”或“制品”是指纤维、薄膜和其它成型的物品。所述制品包括粘结剂和填料。所述粘结剂是聚乙烯醇(PVOH),纤维素微纤丝,或者PVOH和纤维素微纤丝的组合。所述填料是高亮度矿物填料和纤维素细粉的任何组合。

[0021] 本文中使用的术语“纤维”是指其中长度与直径比大于约10的制品。或者,纤维可以具有在约10和约300微米之间的范围内的平均直径。

[0022] 本文中使用的术语“薄膜”是指一种制品,它是薄的、柔性的条形物。薄膜可以具有在约10和约200微米之间的范围内的平均厚度。

[0023] 本文中使用的术语“无机填料”和“填料”是指具有小于约20微米的平均直径的任何颗粒、盐或矿物。

[0024] 本文中使用的术语“聚合度”(DP)是指聚合物中单体单元的数目。对于均聚物如PVOH来说,仅有一种类型的单体单元;这样,数均DP通过 M_n/M_0 给出。 M_n 是所述聚合物的平均分子量,并且 M_0 是单体单元的分子量。

[0025] 本文中使用的术语“水解度”是指聚乙酸乙烯基酯中已经被转化成醇基团以形成所述聚乙烯醇的乙酸酯基团的比例。本发明中使用的PVOH具有至少约95%的水解度,其是维持水溶解性所要求的最小阈值。

[0026] 本文中使用的术语“实质上可溶于水”是指在所提供的温度下实质上溶解在水中。最初,所使用的PVOH是实质上可溶的。本文中使用的术语“部分可溶于水”是指在所提供的温度下部分溶解在水中。在加工过程中和在最终的制品中,所述PVOH部分可溶于水。

[0027] 本文中使用的术语“木浆”和“纸浆”是指按照化学制浆方法生产的、由木材得到的纤维素材料,所述化学制浆方法包括但不限于亚硫酸盐制浆方法、硫酸盐制浆方法、多硫化物制浆方法和碱法制浆方法。木浆的非限制性实例包括阔叶木硫酸盐纸浆,针叶木硫酸盐纸浆,阔叶木亚硫酸盐纸浆,针叶木亚硫酸盐纸浆,或它们的任何组合。本发明的纤维素纤维可以衍生自任何类型的木浆。所述纸浆可以通过化学手段漂白,例如通过二氧化氯、氧气、碱性过氧化物等漂白。

[0028] 本文中使用的术语“造纸纤维”包括新鲜纸浆衍生的纤维、循环(二次)纤维素纤维和包含纤维素纤维的纤维混合物。合适的造纸纤维包括但不限于:非木材纤维,例如棉纤维或棉衍生物纤维,蕉麻纤维,洋麻纤维,印度草(sabai grass)纤维,竹纤维,亚麻纤维,针茅草(esparto grass)纤维,草纤维,黄麻纤维,甘蔗渣纤维,乳草绒纤维(milkweed floss fibers)和菠萝叶纤维;和木纤维,例如得自落叶和针叶树的那些,包括针叶木纤维如北方和南方针叶木硫酸盐纤维;阔叶木纤维如桉树纤维,枫树纤维,桦树纤维,杨树纤维,等等。

[0029] 硫酸盐针叶木纤维是通过牛皮纸浆(硫酸盐)制浆方法由针叶木材料制造的低收

率纤维,并且包括北方和南方针叶木硫酸盐纤维、花旗松牛皮纸纤维等等。硫酸盐阔叶木纤维通过硫酸盐制浆法由阔叶木资源如桉树制造。天然存在的纸浆衍生的纤维在本文中被简称为“纸浆衍生的”造纸纤维。本发明的纤维、薄膜、纸和产品可以包括常规纤维(衍生自新鲜纸浆或再循环资源)的共混物。

[0030] 本文中使用的术语“薄纸配料”是指包含本发明的纤维、纤维素纤维、造纸纤维或它们的任何组合的水性组合物。任选地,薄纸配料包括用于制造纸产品的湿强度树脂、剥离剂、其它添加剂等。术语“薄纸配料”与“纤维淤浆”可互换使用。

[0031] 本文中使用的术语“废纸”是指纸或硬纸板,其在使用后被以再循环的纤维的形式回收和然后再次用于生产用于某些其它工业目的纸、硬纸板或纸产品。“再循环的”纤维因此是指以前已经被用在纸或硬纸板产品中的纤维材料。

[0032] 本文中使用的术语“纤维素颗粒”是指纤维素微纤丝或纤维素细粉。纤维素细粉是小的纤维素颗粒,常见于木浆中。纤维素细粉可以具有在约1和约200微米之间的范围内的尺寸。

[0033] 本文中使用的术语“纤维素微纤丝”是指“微纤丝化的纤维素”(NFC),“微纤化的纤维素”(MFC),纤维素沉析纤维,原纤化的莱赛尔纤维,或它们的任何组合。本文中使用的术语NFC和MFC可互换使用。纤维素微纤丝衍生自植物细胞壁,其包含由纤维素链的小束构成的微纤维或微纤丝。所述微纤维或微纤丝可以以各个分离的纤维素微纤维或微纤丝的集合体或束的形式被分离(这在下面描述)。纤维素微纤丝可以包含阔叶木硫酸盐纸浆,针叶木硫酸盐纸浆,阔叶木亚硫酸盐纸浆,针叶木亚硫酸盐纸浆,或它们的任何组合。MFC和NFC可以具有在约300纳米(nm)-约4,500nm范围内的平均长度。另外,MFC和NFC可以具有在约3nm-约100nm范围内的平均直径。长径比为约100-约150。NFC的、使得其可以用作粘结剂的重要性能是它的在干燥后牢固结合到其自身上以至于在再次润湿时它不会重新分散成各个微纤丝的能力。

[0034] 本文中使用的术语“纤维素沉析纤维”是指通过将纤维素再生(在下面详细描述)生产的细纤维素纤维。纤维素沉析纤维可以具有在约300nm-约4,500nm范围内的平均长度。另外,纤维素沉析纤维可以具有在约3nm-约100nm范围内的平均直径。长径比为约100-150。

[0035] 本文中使用的术语“原纤化的莱赛尔纤维(lyocell)”是指一种纤维素纤维,其通过首先进行有机溶剂纺丝方法并接着进行导致纤维素微纤丝的机械处理得到。所述有机溶剂包含有机化学品和水的混合物,并且所述溶剂纺丝方法包括将纤维素溶解在所述有机溶剂中以形成溶液,该溶液被泵送通过喷丝板以生产纤维,不形成纤维素的衍生物。

[0036] 本文中使用的术语“可挤出的纺丝原液”和“可挤出的纺丝物料(spin mass)”可互换使用,并且是指包括粘结剂、填料和任选包括加工助剂的组合物,该组合物可通过孔(例如喷丝板)挤出以形成成型制品如纤维和薄膜。所述粘结剂是聚乙烯醇(PVOH),纤维素微纤丝,或者PVOH和纤维素微纤丝的组合,并且所述填料是高亮度矿物和纤维素细粉的任何组合。

[0037] 就生产成本有效的纤维或薄纸产品来说,使用合成纤维或材料如PVOH是行得通的选项。PVOH可用在造纸应用,因为它能够被实质性地溶解在水中(在形成制品之前),提供实质的粘结效果,改善纸强度,并且耐受碱性条件。如果需要,在通过各种技术形成所述制品的过程中或之后可以改变制品的溶解性和粘结。

[0038] 本发明组合了PVOH和无机涂料来形成制品和其它成型的物品,例如纤维和薄膜。在另一方面,无机填料可以被结合到PVOH中,形成干燥的薄膜,并研磨成可以被保留在纸幅中的颗粒大小。纸幅和纸产品包括但不限于薄纸,湿纸巾,餐巾纸,厨房纸巾,擦面纸,滤纸、手抄纸等。

[0039] 这里描述的PVOH和无机填料组合能够提供具有任选的溶解度水平的制品,包括纤维和薄膜。因此,这些制品可以被结合到各种可在马桶中冲掉的和一次性的产品中。而且,如本文中描述的新鲜无机填料的使用提供了增亮的和更白的纤维和薄膜。

[0040] 在本发明的另一方面,纤维包括PVOH和无机填料,该无机填料包含具有小于约20微米的平均直径的颗粒。所述PVOH具有大于约95%的水解度,并且以在约20wt.%和约99wt.%之间的范围内的量存在,基于总纤维重量计。所述PVOH可以用所述填料浸渍,或者所述PVOH可以包封所述填料。

[0041] 本发明的纤维的平均直径可以是任何直径,取决于应用。在一个方面,所述纤维具有小于约300微米的平均直径。在另一方面,所述纤维具有在约100微米和约250微米之间的范围内的平均直径。在又一方面,所述纤维具有在约50微米和约100微米之间的范围内的平均直径。在又一方面,所述纤维具有在约10微米和约50微米之间的范围内的平均直径。在又一方面,所述纤维具有约10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,110,120,130,140,150,160,170,180,190,200,210,220,230,240,250,260,270,280,290和300微米或在约10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,110,120,130,140,150,160,170,180,190,200,210,220,230,240,250,260,270,280,290和300微米之间的范围内的平均直径。

[0042] PVOH

[0043] PVOH如MOWIOL®10/98(其可商购自Kuraray America Inc.,Houston,TX)是合适的输入材料的一个例子。在一个方面,本发明中使用的PVOH在小于约100°C的温度下实质上可溶于水。在另一个方面,所述PVOH在小于约98°C或约95°C的温度下实质上可溶于水。在又一个方面,所述PVOH在约75°C和约95°C之间的范围内的温度下实质上可溶于水。在又一个方面,所述PVOH在小于约85°C的温度下实质上可溶于水。在一个方面,所述PVOH在约50°C,52°C,55°C,57°C,60°C,62°C,65°C,67°C,70°C,72°C,75°C,77°C,80°C,82°C,85°C,87°C,90°C,92°C,95°C,97°C和99°C或者在约50°C,52°C,55°C,57°C,60°C,62°C,65°C,67°C,70°C,72°C,75°C,77°C,80°C,82°C,85°C,87°C,90°C,92°C,95°C,97°C和99°C之间的任何范围内的温度下实质上可溶于水。

[0044] 然而,尽管所述PVOH最初在所提供的温度下实质上可溶于水,在最终制品的加工和形成过程中所述PVOH变得部分可溶于水或者实质上不溶于水。因此,在所述制品中,所述PVOH在小于约98°C或约95°C的温度下部分可溶于水。在又一个方面,所述PVOH在约75°C和约95°C之间的范围内的温度下部分可溶于水。在又一个方面,所述PVOH在小于约85°C的温度下部分可溶于水。在一个方面,所述PVOH在约50°C,52°C,55°C,57°C,60°C,62°C,65°C,67°C,70°C,72°C,75°C,77°C,80°C,82°C,85°C,87°C,90°C,92°C,95°C,97°C和99°C或者在约50°C,52°C,55°C,57°C,60°C,62°C,65°C,67°C,70°C,72°C,75°C,77°C,80°C,82°C,85°C,87°C,90°C,92°C,95°C,97°C和99°C之间的任何范围内的温度下部分可溶于水。

[0045] 所述PVOH可以具有在约500和约3,000之间的范围内的平均聚合度。在一个方面,所述PVOH具有在约1,000和约1,600之间的范围内的平均聚合度。在又一方面,所述PVOH具

有约1,400的平均聚合度。在又一方面,所述PVOH具有约500,750,1000,1250,1350,1400,1500,1600,1700,2000,2500和3,000或在约500,750,1000,1250,1350,1400,1500,1600,1700,2000,2500和3,000之间的范围内的平均聚合度。

[0046] 为了水溶解度和为了与填料在水中混合,所述PVOH的水解度是重要的。所述PVOH可以具有大于约95%的平均水解度。在另一方面,PVOH具有大于约98%的平均水解度。在又一方面,所述PVOH具有在约95%-约99%范围内的平均水解度。在又一方面,所述PVOH具有约95%,96%,97%,98%,99%或100%或在约95%,96%,97%,98%,99%或100%范围内的平均水解度。

[0047] 所述PVOH可以在约20wt.%和约80wt.%之间的范围内的量存在在所述制品中,基于所述制品的总重量计,所述制品可以是纤维或薄膜。在一个方面,所述PVOH以在约20wt.%和约99wt.%之间的范围内的量存在。在又一方面,所述PVOH以在约40wt.%和约60wt.%之间的范围内的量存在。在又一方面,所述PVOH以在约20wt.%和约99wt.%之间的范围内的量存在。在另一方面,所述PVOH以约20,25,30,35,40,45,50,55,60,65,70,75,80,85,90,95和99wt.%或在约20,25,30,35,40,45,50,55,60,65,70,75,80,85,90,95和99wt.%之间的任何范围内的量存在。

[0048] 在一个方面,所述PVOH和无机填料合并以形成纤维。在另一方面,所述PVOH和无机填料合并以形成沉析纤维。PVOH沉析纤维可以通过将PVOH与无机填料混合以形成纺丝物料和然后在凝结浴如饱和硫酸钠溶液中用剪切场处理所述纺丝物料以形成PVOH沉析纤维来生产。例如,在加拿大专利号CA 2,313,213中公开的用于纤维素沉析纤维的方法可以被用于生产含填料的PVOH沉析纤维。含填料的PVOH沉析纤维可以具有约200-约2500微米的平均长度。在另一方面,含填料的PVOH沉析纤维可以具有约600-约2000微米的平均长度。在又一个方面,含填料的PVOH沉析纤维可以具有约800-约1500微米的平均长度。

[0049] 任选地,可以用硫酸(或任何其它酸)将所述硫酸钠凝结浴酸化。酸化导致初生沉析纤维内的碳酸钙与所述酸反应和产生CO₂并使所述沉析纤维膨胀。结果提供了更大体积的纸幅。任选的酸包括盐酸、硝酸、磷酸或它们的任何组合。任选地,可以添加碳酸氢钠来产生更多的CO₂并进一步增加纤维体积。

[0050] 填料

[0051] 本发明中使用的无机填料可以是具有小于约20微米的平均直径的任何无机颗粒、材料、矿物或它们的组合。在一个方面,所述无机填料包含具有约1微米至约18微米的平均直径的颗粒。在另一个方面,所述无机填料包含具有约5微米至约10微米的平均直径的颗粒。在又一个方面,所述无机填料包含具有约2.5微米至约8微米的平均直径的颗粒。在又一个方面,所述无机填料包含具有约0.5,1,1.5,2,2.5,3,3.5,4,4.5,5,5.5,6,6.5,7,7.5,8,8.5,9,9.5,10,10.5,11,11.5,12,12.5,13,13.5,14,14.5,15,15.5,16,16.5,17,17.5,18,18.5,19,19.5和20微米或在约0.5,1,1.5,2,2.5,3,3.5,4,4.5,5,5.5,6,6.5,7,7.5,8,8.5,9,9.5,10,10.5,11,11.5,12,12.5,13,13.5,14,14.5,15,15.5,16,16.5,17,17.5,18,18.5,19,19.5和20微米之间的任何范围内的平均直径的颗粒。

[0052] 合适的无机填料的非限制性实例包括但不限于沉淀碳酸钙,重质碳酸钙,石膏,二氧化钛,粘土,二氧化硅,镁铝硅酸盐,水合硅酸铝,硅酸钡,硅酸钙,硅酸镁,硅酸锶,滑石,云母,高岭土,丝云母,白云母,鳞云母,黑云母,蛭石,沸石,硫酸钡,煅烧硫酸钙,羟基磷灰

石,陶瓷粉,胶态二氧化硅,氮化硼,或它们的任何组合。

[0053] 所述无机填料可以在约1wt.%和约80wt.%之间的范围内的量存在,在所述制品中,基于所述制品的总重量计。在一个方面,所述制品是纤维或薄膜。在另一方面,所述无机填料以在约5wt.%和约50wt.%之间的范围内的量存在,基于所述制品的总重量计。在又一方面,所述无机填料以在约20wt.%和约60wt.%之间的范围内的量存在,基于所述制品的总重量计。在又一方面,所述无机填料以在约30wt.%和约50wt.%之间的范围内的量存在,基于所述制品的总重量计。在又一方面,所述无机填料以约1,2.5,5,7.5,10,12.5,15,17.5,20,25,30,35,40,42.4,45,47.5和50wt.%或在约1,2.5,5,7.5,10,12.5,15,17.5,20,25,30,35,40,42.4,45,47.5和50wt.%之间的范围内的量存在,基于所述制品的总重量计。

[0054] 纤维素细粉可以被结合到本发明的制品中。在一个方面,所述纤维素细粉可以具有在约1微米和约40微米之间的范围内的平均直径。在另一个方面,所述纤维素细粉具有约1,10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,110,120,130,140,150,160,170,180,190和200微米或者在约1,10,20,30,40,50,60,70,80,90,100,110,120,130,140,150,160,170,180,190和200微米之间的范围内的平均直径。

[0055] 本发明的PVOH的物理性质使得能够形成在干燥和后处理后具有有限的溶解度的固体制品,包括纤维和薄膜。另外,与所述无机填料组合的这些PVOH可以干燥成纤维、薄膜或其它成型的物品。而且,所述PVOH在所述纺丝物料被挤出以形成所述物品时可以捕获、包封和粘结无机填料中的小颗粒。当浸没在水中或水性环境中时,所述纤维和薄膜基本上保持它们的成型的形态。然后所述物品可以被容易地形成为纸幅、保留在纸幅中和粘结到纸幅中。

[0056] 如上面指出的,本发明的薄膜包括PVOH和无机填料。唯一的附图图示了一种PVOH薄膜的显微照片。所述PVOH薄膜包括55%PVOH,33%PCC和11%得自阔叶木硫酸盐纸浆的纤维素纤维。

[0057] 当被用于生产薄膜时,所述PVOH可以用所述无机填料浸渍,或者所述PVOH可以包封所述无机填料。所述薄膜可以具有任何平均厚度,该平均厚度取决于应用。在一个方面,所述薄膜具有在约10微米-约200微米范围内的平均厚度。在另一方面,所述薄膜具有在约50微米-约150微米范围内的平均厚度。在又一方面,所述薄膜具有在约40微米-约100微米范围内的平均厚度。

[0058] 除纤维和薄膜外,纸可以包括PVOH和无机填料。在本发明的另一方面,纸包含具有表面的纤维素基材,并且一种混合物被实质上布置在所述表面上或者灌注所述纤维素基材。所述混合物包含PVOH和无机填料。所形成的PVOH纤维可以被结合到任何纸或纸产品中。

[0059] 纤维素

[0060] 在一个方面,本文中描述的制品可以进一步包括任何纸浆、纤维素颗粒、纤维素纤维、造纸纤维或它们的任何组合。所述纤维素颗粒可以是纤维素微纤丝或纤维素细粉。纤维素颗粒包括但不限于阔叶木硫酸盐纸浆颗粒、针叶木硫酸盐纸浆颗粒、阔叶木亚硫酸盐纸浆颗粒、针叶木亚硫酸盐纸浆颗粒、草类纸浆颗粒或它们的任何组合。

[0061] 包括NFC在内的纤维素微纤丝可以与所述无机填料和任何合适的添加剂或加工助剂合并或混合,以形成纺丝物料。通过木浆中植物细胞壁的机械崩解可以分离NFC。除机械

力外,各种化学前处理如强水解可以被使用。NFC自纤维素原材料、纤维素纸浆、木浆或精制纸浆的机械崩解采用任何合适的设备如精制机、研磨机、均化器、胶体磨、摩擦机(friction grinder),超声处理器(ultrasound sonicator),射流均质机(fluidizer)如微射流均质机、宏观射流均质机或射流均质机型均化器进行。Heiskanen等人的美国专利公布号2012/0214979A1(现在的美国专利号8,747,612),其通过引用整体结合进本文中,公开了一种分离NFC的示例性方法。

[0062] NFC也可以被化学或物理改性以形成纤维素或微纤维束的衍生物。所述化学改性可以基于例如纤维素分子的羧甲基化、氧化、酯化或醚化反应。改性也通过阴离子、阳离子、非离子物质或它们的任何组合在纤维素表面上的物理吸附完成。所描述的改性可以在NFC的生产之前、之后或期间进行。

[0063] 任何上述用于生产纤维素微纤丝的方法可以被用在本发明中。另外,本领域中已知的任何其它合适的方法可以被用于生产所述纤维素微纤丝。

[0064] 纤维素沉析纤维可以通过再生纤维素来生产,例如通过首先将纤维素或纤维素衍生物溶解在溶剂中以生产纤维素纺丝物料。在溶解在合适的溶剂中后,在高剪切混合器中混合可以生产细分散的纤维素沉析纤维。这些沉析纤维如NFC足够细,使得它们形成在水中润湿后不会重新分散的薄膜和其它结构。纤维素沉析纤维可以与无机填料和任何合适的添加剂或加工助剂合并和混合以形成纺丝物料。随后,所述纺丝物料可以被通过喷丝板挤出以形成所述纤维和薄膜。

[0065] 形成纤维素沉析纤维的示例性方法被公开在Morgan的美国专利号2,999,788和Cowen等人的美国专利号6,451,884中,它们二者都通过引用整体结合进本文中。如U.S.2,999,788中公开的,纤维素沉析纤维可以通过在湍动条件下将纤维素的纺丝溶液和凝结液混合在一起来制备。这样的纺丝溶液的一个实例是粘胶,其含有纤维素黄原酸钠。用于粘胶的凝结液的实例包括但不限于水性盐溶液和水性酸溶液。

[0066] 加拿大专利号CA 2,313,213(其通过引用整体结合进本文中)描述了沉析纤维生产的一种示例性方法,该方法使用用N-甲基吗啉N-氧化物(NMMO或NMMNO)制备的纤维素纺丝物料的剪切凝结。简单而言,一种生产反应性纤维样纤维素凝结物的方法包括以下步骤:提供纤维素在含有水和NMMO的混合物中的溶液,并且然后在具有剪切场的、含有水和NMMO的沉淀浴中处理所述溶液。所述方法的优点是,不要求在空气中在另一非沉淀介质中的拉伸或牵拉来使纤维素分子沿纤维轴取向。代之地,可以在使用剪切场发生器的沉淀浴中直接得到所述凝结物。所述剪切场可以通过肩并肩紧密排列并且相对于彼此可移动的表面产生。

[0067] 用于溶解纤维素以生产纤维素纺丝物料的一种方法被公开在McCorsley的美国专利号4,246,221中,该专利通过引用整体结合进本文中。另外,纤维素可以被溶解在叔胺N-氧化物的溶液中来生产纺丝物料。用于将纤维素溶解在叔胺N-氧化物中的一种方法被公开在例如Graenacher等人的美国专利号2,179,181中,该专利通过引用整体结合进本文中。按照所述公开,可以使用三甲基胺,三乙基胺,三丙基胺,单甲基二乙基胺,二甲基单乙基胺,单甲基二丙基胺,N-二甲基-,N-二乙基-或N-二丙基环己基胺,N-二甲基甲基环己基胺和吡啶的氧化物。Johnson的美国专利号3,447,939(该专利通过引用整体结合进本文中)公开了用于将纤维素溶解在无水叔胺N-氧化物中的方法,该专利通过引用整体结合进本文中。环

状单(N-甲基胺-N-氧化物)化合物如NMMO被用作所述溶剂。

[0068] 任何上述生产纤维素沉析纤维的方法可以被用在本发明中。另外,本领域中已知的任何其它合适的方法可以被用于生产所述纤维素沉析纤维。

[0069] 任何上述本发明的纤维素微纤丝可以具有小于约800微米的平均长度。在另一方面,所述纤维素微纤丝具有在约300微米-约700微米范围内的平均长度。在又一方面,所述纤维素微纤丝具有在约100微米-约500微米范围内的平均长度。在又一方面,所述纤维素微纤丝具有小于约200微米的平均长度。在一个方面,所述纤维素微纤丝具有约100,150,200,250,300,350,400,450,500,550,600,650,700,750和800微米或在约100,150,200,250,300,350,400,450,500,550,600,650,700,750和800微米之间的任何范围内的平均长度。

[0070] 任何所述纤维素微纤丝可以以在约1wt.%-约80wt.%范围内的量存在所述纤维或薄膜中,基于所述纤维或薄膜的总重量计。在另一方面,所述纤维素微纤丝可以以在约5wt.%-约70wt.%范围内的量存在所述纤维或薄膜中,基于所述纤维或薄膜的总重量计。在又一方面,所述纤维素微纤丝可以以在约20wt.%-约50wt.%范围内的量存在,基于所述纤维或薄膜的总重量计。在又一方面,所述纤维素微纤丝可以以约1,5,10,15,20,25,30,35,40,45,50,55,60,65,70,75和80wt.%或在约1,5,10,15,20,25,30,35,40,45,50,55,60,65,70,75和80wt.%之间的范围内的量存在,基于所述纤维或薄膜的总重量计。

[0071] 添加剂

[0072] 本文中描述的制品—其可以是纤维或薄膜—可以包括任何合适的加工助剂或添加剂,其可以帮助形成可纺的或可挤出的纺丝物料。所述加工助剂可以以在约0.5wt.%-约10wt.%范围内的量存在。在另一方面,所述加工助剂可以以在约0.3wt.%-约5wt.%范围内的量存在所述纺丝物料中。在又一方面,所述加工助剂可以以在约0.5wt.%-约2wt.%范围内的量存在所述纤维素纺丝物料中。在又一方面,所述加工助剂以约0.1,0.2,0.5,0.7,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0,3.5,4.0,4.5和5.0wt.%或在约0.1,0.2,0.5,0.7,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0,3.5,4.0,4.5和5.0wt.%之间的任何范围内的量存在。合适的加工助剂的非限制性实例包括羧甲基纤维素,淀粉,乙二醛,戊二醛,硼酸碳酸酯,碳酸锆铵,乙二醛化的聚丙烯酰胺,聚酰胺-表氯醇,多胺-表氯醇,脲-甲醛,蜜胺-甲醛,聚乙烯亚胺,丙二醇,二乙二醇,三乙二醇,甘油,三醋精(甘油三乙酸酯),二乙二醇二乙酸酯,三乙二醇二乙酸酯,甘油三丙酸酯,乙酰柠檬酸三乙酯,柠檬酸三乙酯,或它们的任何组合。

[0073] 任选地,酸可以被添加到所述PVOH和无机填料组合中以产生CO₂,其导致膨胀的纤维并且可以导致更大体积的纸幅。或者,可以添加碳酸氢钠来产生甚至更多的CO₂。任选的酸包括硫酸、盐酸、硝酸、磷酸或它们的任何组合。

[0074] 制造方法

[0075] 按照本发明,制造本文中描述的制品—其可以是纤维或薄膜—的方法包括:混合PVOH和无机填料,该无机填料包含具有小于约20微米的平均直径的颗粒;和制备可挤出的纺丝物料。在一个方面,所述PVOH具有大于约95%的水解度,并且以在约20wt.%和约99wt.%之间的范围内的量存在,基于总纤维重量计。

[0076] 首先,将所述PVOH与无机填料和任选地与加工助剂和纤维素颗粒混合,以形成可挤出的纺丝物料。当纤维素微纤丝、纤维素纳米晶体或纤维素沉析纤维被包括时,可以添加添加剂如羧甲基纤维素来增加所述纺丝物料的可延展性。选择所述PVOH的性能来得到希望

的流变性。

[0077] 可以使用包括例如湿法纺丝、干法纺丝、剪切纺丝或狭缝挤出在内的各种方法由所述纺丝物料形成所述纤维。薄膜也可以通过挤出方法形成。在溶液纺丝方法中,所述可挤出的纺丝物料被送到喷丝板的孔。如本领域技术人员将理解的,喷丝板是指纤维形成装置的一部分,其递送熔融的液体或溶解的材料通过孔以挤出到外部环境。喷丝板包括约1-约500,000个孔/米喷丝板长度。喷丝板可以采用通过板钻或蚀刻的孔来实施,或者采用任何其它能够导致希望的纤维的结构来实施。

[0078] 在从所述喷丝板出来后,所述PVOH-无机填料组合固化以形成所述纤维或薄膜。在湿法溶液纺丝方法中,所述喷丝板可以浸没在凝结浴或纺丝浴(例如化学浴)中,使得在离开所述喷丝板后一种或多种材料可以沉淀和形成固体纤维。所述纺丝浴的组成可以变化,取决于所得到的纤维的希望的应用。例如,所述纺丝浴可以是水,酸性溶液(例如包括硫酸的弱酸溶液),或使用例如硫酸钠的盐浴。在干法溶液纺丝方法中,一种或多种材料可以在温热的空气中从所述喷丝板出来并因溶剂(例如丙酮)在所述温热的空气中蒸发而固化。

[0079] 在从所述喷丝板出来后,纤维可以被利用导丝辊或抽气机牵拉或拉伸。例如,从所述喷丝板出来的纤维可以形成向下移动的纤维的垂直取向幕帘,所述纤维在被卷绕在线轴上或切成常产纤维之前被在可变速度的导丝辊之间牵拉。从所述喷丝板出来的纤维还可以在纺丝浴内形成水平取向的幕帘,并且可以被在可变速度的导丝辊之间牵拉。作为另一个例子,从所述喷丝板出来的纤维在进入位于所述喷丝板下面的长的狭槽型抽气机前可以被至少部分地骤冷。所述抽气机可以引入通过压缩空气从一个或多个空气吸气喷嘴产生的、快速的、向下移动的空气物流。所述空气物流可以在所述纤维上产生牵引力,使得它们被在所述喷丝板和所述空气喷嘴之间牵拉和使所述纤维变细。在纤维形成方法的该部分的过程中,形成所述纤维的一种或多种聚合物材料可以逐渐固化。

[0080] 在从所述喷丝板挤出之后,可以通过任何合适的方法干燥所述成型的纤维或薄膜。例如,所述纤维或薄膜可以被空气干燥。或者,所述纤维或薄膜可以被在热空气物流中干燥。这些纤维可以被结合到纸幅中。

[0081] 可以采用或不采用另外的填料形成纤维,以生产有益于纸性能的独特纤维素成型物。Hagewood等人的U.S. 2006/0012072公开了用于形成各种成型纤维的方法,该专利申请通过引用整体结合进本文中。

[0082] 在本发明的一个方面,一种造纸方法包括首先形成PVOH和无机填料的混合物(或者复合材料)。然后,所述方法包括将所述混合物引入到薄纸配料中(或者将所述复合材料添加到所述薄纸配料中),形成初生纸幅,并且然后干燥所述初生纸幅以形成所述纸、手抄纸或薄纸。或者,所述造纸方法包括形成初生纸幅,将所述初生纸幅脱水,将所述混合物实质上布置在所述初生纸幅的表面上,和然后干燥所述初生纸幅以形成所述纸。可以通过空气干燥、通过式空气干燥(TAD)、转鼓干燥(例如在Yankee干燥器的表面上干燥)或它们的任何组合干燥所述初生纸幅

[0083] 任选地,在被添加到所述薄纸配料中之前,所述PVOH纤维被切成短的常产纤维。采用常产纤维的一种潜在优点是可以形成更各向同性的纸幅,因为与更长的纤维相比,所述常产纤维可以在所述纸幅中更随机地取向。

[0084] 在另一方面,纤维素纤维的薄纸配料可以被沉积在形成表面上以形成初生纸幅。

然后,可以通过喷雾或任何合适的施加方法将PVOH和无机填料的混合物实质上布置在所述初生纸幅的表面上。或者,可以在初始干燥方法后将所述混合物实质上布置在所述纸的表面。例如,可以在在Yankee干燥器上干燥后但在通过第二干燥方法干燥之前将所述混合物实质上布置(即通过喷雾)在所述纸的表面上。

[0085] 在另一方面,将无机填料和PVOH合并以形成混合物,并且然后所述混合物被干燥和研磨至在约1微米-约80微米范围内的平均颗粒大小。在又一方面,所述混合物被干燥和研磨至在约5微米-约50微米范围内的平均颗粒大小。在又一方面,所述混合物被干燥和研磨至在约10微米-约25微米范围内的平均颗粒大小。在一个方面,所述混合物被干燥和研磨至在约1,5,10,15,20,25,30,35,40,45,50,55,60,65,70,75和80微米之间的范围内的平均颗粒大小。然后,所述混合物可以被添加到薄纸配料中。如果需要,可以向所述薄纸配料中添加保留助剂。或者,所述混合物被喷雾干燥至可以被保持在薄纸配料中的颗粒大小。一种喷雾干燥方法被描述在Gardner等人的美国专利号8,372,320中,其通过引用整体结合进本文中。

[0086] 关于以上描述,应该认识到,本发明各部分的最佳比例关系,包括组分、浓度、形状、形式、功能以及制造和使用方式的改变,被认为对本领域技术人员来说容易明白和显而易见,并且本发明意图涵盖所有与本说明书中举例说明的那些等价的关系。

[0087] 因此,前面的公开应被认为仅是本发明原则的举例说明。而且,可以在不背离本发明范围的情况下对本发明做出各种修改,并且因此希望仅仅现有技术所施加和所附权利要求书所述的限制被施加于本发明。

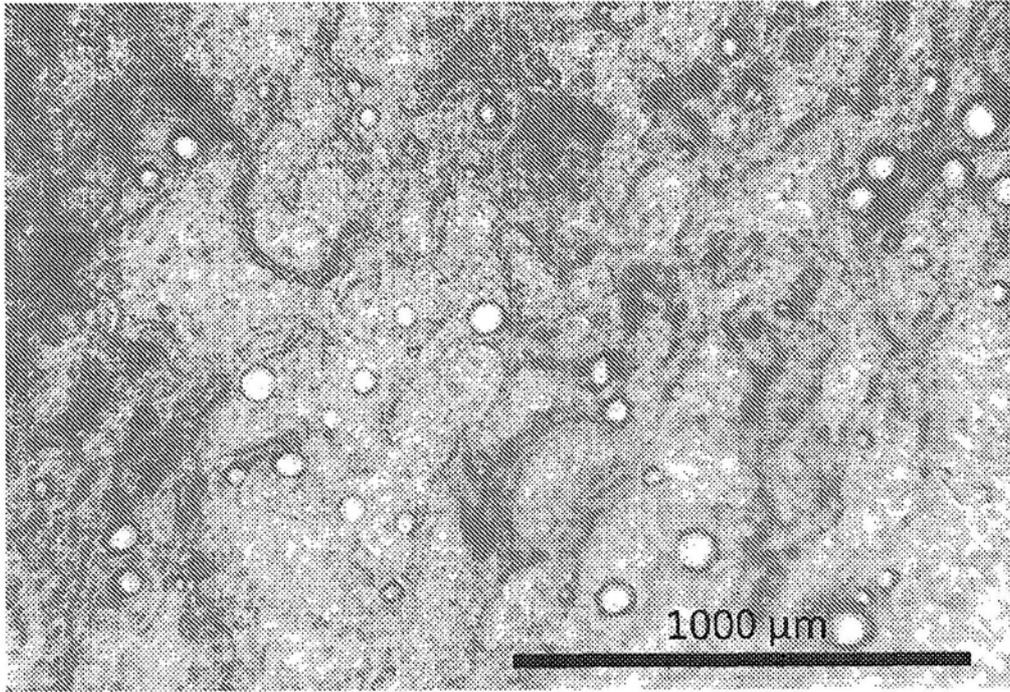


图1