

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

D21H 11/20

D21C 9/00 A61L 15/00



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01819729.9

[43] 公开日 2004年2月25日

[11] 公开号 CN 1478164A

[22] 申请日 2001.11.8 [21] 申请号 01819729.9

[30] 优先权

[32] 2000.11.10 [33] US [31] 60/247,078

[32] 2001.4.25 [33] US [31] 60/286,298

[86] 国际申请 PCT/US01/47513 2001.11.8

[87] 国际公布 WO02/38860 英 2002.5.16

[85] 进入国家阶段日期 2003.5.29

[71] 申请人 BKI 控股公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 D·J·史密斯 H·L·乔根

R·I·贝尔 J·R·格罗斯

[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

代理人 郭建新

权利要求书 12 页 说明书 36 页

[54] 发明名称 具有低保水值和低毛细解吸压力的  
纤维素纤维

[57] 摘要

本发明提供了具有低的中值解吸压力和低保水值(WRV)的纤维素纤维,它们表现出改良的排液性和流体流动性。这些纤维特别适合用于采集层、分配层和采集-分配层,或者用于吸收芯结构。本发明的一个实施方案是一种通过精制纤维素纤维到约300~约700ml CSF的打浆度和交联该精制的纤维来制备纤维素纤维的方法。本发明的另一个实施方案是用至少一种饱和二元羧酸、芳族二元羧酸、环烷基二元羧酸、双官能一元羧酸或胺羧酸交联的纤维。在交联反应过程中可存在一种交联促进剂如草酸以改善交联剂的效率。本发明又一个实施方案是一种吸收芯,它包含SAP微粒和可逆交联的纤维。

ISSN 1008-4274

1. 具有在毛细吸收-解吸循环中测定的 15 cm 或更小的中值解吸压力的纤维素纤维。
2. 权利要求 1 的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维具有 14 cm 或更小的中值解吸压力。
3. 权利要求 1 的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维具有 13 cm 或更小的中值解吸压力。
4. 权利要求 1 的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维具有 12 cm 或更小的中值解吸压力。
5. 权利要求 1 ~ 4 中任一项的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维具有 45% 或更小的保水值。
6. 权利要求 1 ~ 4 中任一项的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维具有 38% 或更小的保水值。
7. 权利要求 1 ~ 4 中任一项的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维具有 30% 或更小的保水值。
8. 权利要求 1 ~ 7 中任一项的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维是交联的。
9. 含权利要求 1 ~ 8 中任一项的纤维素纤维的采集和分配层。
10. 含权利要求 1 ~ 8 中任一项的纤维素纤维的采集层。
11. 含权利要求 1 ~ 8 中任一项的纤维素纤维的分配层。
12. 一种吸收结构, 它包含:
  - (a) 表层, 包含具有在毛细吸收-解吸循环中测定的 15 cm 或更小的中值解吸压力的纤维素纤维; 以及
  - (b) 包含 SAP 微粒的底层, 该第二层与第一层流体连通。
13. 权利要求 12 的吸收结构, 其中, 所述纤维素纤维具有 14 cm 或更小的中值解吸压力。
14. 权利要求 13 的吸收结构, 其中, 所述纤维素纤维具有 13 cm 或更小的中值解吸压力。

15. 权利要求 14 的吸收结构, 其中, 所述纤维素纤维具有 12 cm 或更小的中值解吸压力。

16. 权利要求 12 ~ 15 中任一项的吸收结构, 其中, 所述纤维素纤维具有 45% 或更小的保水值。

17. 权利要求 12 ~ 15 中任一项的吸收结构, 其中, 所述纤维素纤维具有 38% 或更小的保水值。

18. 权利要求 12 ~ 15 中任一项的吸收结构, 其中, 所述纤维素纤维具有 30% 或更小的保水值。

19. 一种吸收结构, 它包含权利要求 1 ~ 8 中任一项的纤维素纤维。

20. 一种吸收结构, 它包含权利要求 9 的采集和分配层。

21. 一种吸收结构, 它包含权利要求 10 的采集层。

22. 一种吸收结构, 它包含权利要求 11 的分配层。

23. 一种制备纤维素纤维的方法, 它包括如下步骤:

- (a) 将纤维素纤维精制到约 300 ~ 约 700 ml CSF 的打浆度; 和
- (b) 交联所述精制的纤维素纤维。

24. 权利要求 23 的方法, 其中, 步骤(a)中被精制的纤维素纤维是湿棉卷。

25. 权利要求 23 的方法, 其中, 步骤(a)包括将纤维素纤维精制到约 500 ~ 约 700 ml CSF 的打浆度。

26. 权利要求 25 的方法, 其中, 步骤(a)包括将纤维素纤维精制到约 650 ~ 约 700 ml CSF 的打浆度。

27. 权利要求 23 的方法, 其中, 步骤(b)包括:

- (i) 将精制的纤维素纤维与交联剂混合; 和
- (ii) 固化混合物中的纤维素纤维。

28. 权利要求 23 的方法, 其中, 步骤(b)包括:

- (i) 将精制的纤维素纤维与交联剂混合;
- (ii) 使混合物中的纤维素纤维疏散; 以及
- (iii) 固化混合物中的纤维素纤维。

29. 权利要求 28 的方法, 其中, 步骤(b)(iii)包括干燥所述纤维

素纤维并固化该干燥的纤维素纤维。

30. 权利要求 28 的方法，其中，固化是在约 150℃ ~ 约 175℃ 的温度下进行的。

31. 通过权利要求 23 ~ 29 中任一项的方法制备的纤维素纤维。

32. 一种制备吸收结构的方法，它包括：

(a) 通过权利要求 23 ~ 29 中任一项的方法制备纤维素纤维；以及

(b) 将上述纤维素纤维结合入吸收结构。

33. 纤维素纤维，用选自饱和二元羧酸、芳族二元羧酸、环烷基二元羧酸、双官能一元羧酸和胺羧酸中的至少一种交联剂交联，并且具有在毛细吸收-解吸循环中测定的 25cm 或更小的中值解吸压力。

34. 权利要求 33 的纤维素纤维，其中，所述饱和二元羧酸具有 2 ~ 8 个碳原子。

35. 权利要求 34 的纤维素纤维，其中，所述饱和二元羧酸具有 2 ~ 6 个碳原子。

36. 权利要求 35 的纤维素纤维，其中，所述饱和二元羧酸具有 2 ~ 4 个碳原子。

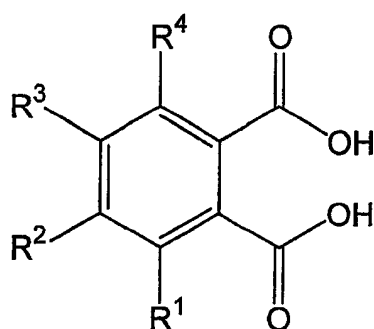
37. 权利要求 34 的纤维素纤维，其中，所述饱和二元羧酸选自：草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸和上述任何羧酸的任意组合。

38. 权利要求 33 的纤维素纤维，其中，所述饱和二元羧酸是饱和羟基羧酸。

39. 权利要求 38 的纤维素纤维，其中，所述饱和羟基羧酸具有 2 ~ 8 个碳原子。

40. 权利要求 39 的纤维素纤维，其中，所述羟基饱和二元羧酸选自：羟基乙酸、酒石酸、苹果酸、葡糖二酸、粘酸和上述任何羧酸的任意组合。

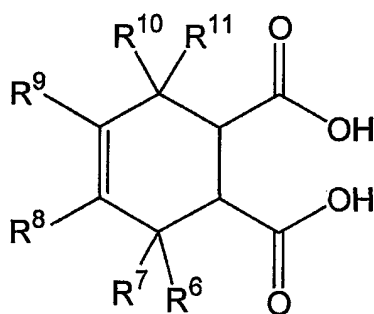
41. 权利要求 33 的纤维素纤维，其中，所述芳族二元羧酸具有下式：



其中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 独立地是氢、羟基、 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基、 $C_1 \sim C_4$ 烷基、氨基、卤原子或硝基。

42. 权利要求 41 的纤维素纤维，其中，所述芳族二元羧酸是邻苯二甲酸。

43. 权利要求 33 的纤维素纤维，其中，所述环烷基二元羧酸具有下式：



其中，

$R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 独立地是氢，羟基，卤原子， $C_1 \sim C_4$ 烷氧基， $C_1 \sim C_4$ 烷基，氨基，或硝基；和

$R^8$ 和 $R^9$ 独立地是氢，卤原子， $C_1 \sim C_4$ 烷氧基或 $C_1 \sim C_4$ 烷基。

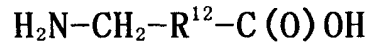
44. 权利要求 43 的纤维素纤维，其中，所述环烷基二元羧酸是 1, 2, 5, 6-四氢邻苯二甲酸。

45. 权利要求 33 的纤维素纤维，其中，所述双官能一元羧酸选自：卤代乙酸的盐、羟基一元羧酸、羟基一元羧酸的酸衍生物，以及任何上述物质的任意组合。

46. 权利要求 45 的纤维素纤维，其中，所述卤代乙酸的盐是氯乙酸钠。

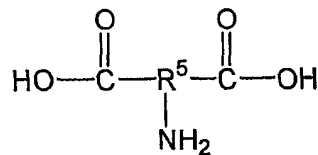
47. 权利要求 33 的纤维素纤维, 其中, 所述胺羧酸是氨基酸。

48. 权利要求 47 的纤维素纤维, 其中, 所述氨基酸具有下式:



其中,  $\text{R}^{12}$  是单键,  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  烷基, 或者被羧基、羟基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  烷氧基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  烷基、氨基和硝基中的一个或多个取代的  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  烷基。

49. 权利要求 47 的纤维素纤维, 其中, 所述氨基酸具有下式:



其中,  $\text{R}^5$  是线形或支化的  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  烷基。

50. 权利要求 49 的纤维素纤维, 其中,  $\text{R}^5$  是  $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  烷基。

51. 权利要求 47 的纤维素纤维, 其中, 所述氨基酸选自天冬氨酸, 谷氨酸, 以及上述任何物质的任意组合。

52. 权利要求 33 的纤维素纤维, 其中, 所述胺羧酸是亚乙基二次氨基四乙酸。

53. 权利要求 33 ~ 52 中任一项的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维用以纤维素葡糖苷摩尔数计的约 5 ~ 约 21 mol% 的交联剂交联。

54. 权利要求 33 ~ 53 中任一项的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维在交联促进剂的存在下交联。

55. 权利要求 54 的纤维素纤维, 其中, 所述交联促进剂和交联剂是不同的。

56. 权利要求 54 或 55 的纤维素纤维, 其中, 所述交联促进剂是草酸。

57. 权利要求 54 ~ 56 中任一项的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维是在以纤维素葡糖苷摩尔数计的约 1.8 ~ 约 9 mol% 的交联促进剂存在下交联的。

58. 权利要求 54 ~ 57 中任一项的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维用以纤维素葡糖苷摩尔数计的约 0.5 ~ 约 40 mol% 的交联剂和交联促进剂交联。

59. 权利要求 54 ~ 58 中任一项的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维用以纤维素葡萄糖苷摩尔数计的约 1 ~ 约 30 mol% 的交联剂和交联促进剂交联。

60. 权利要求 33 ~ 59 中任一项的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维源自木浆。

61. 权利要求 33 ~ 60 中任一项的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维在交联前被精制。

62. 权利要求 61 的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维在交联前被精制到约 300 ~ 约 700 ml CSF 的打浆度。

63. 权利要求 62 的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维在交联前被精制到约 500 ~ 约 700 ml CSF 的打浆度。

64. 权利要求 63 的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维在交联前被精制到约 650 ~ 约 700 ml CSF 的打浆度。

65. 权利要求 33 ~ 64 中任一项的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维在约 105℃ ~ 约 225℃ 的温度下固化。

66. 权利要求 65 的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维在约 150℃ ~ 约 190℃ 的温度下固化。

67. 权利要求 66 的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维在约 160℃ ~ 约 175℃ 的温度下固化。

68. 权利要求 33 ~ 67 中任一项的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维是在还原剂的存在下被固化的。

69. 权利要求 68 的纤维素纤维, 其中, 所述还原剂是次亚磷酸盐。

70. 权利要求 69 的纤维素纤维, 其中, 所述还原剂是次亚磷酸钠。

71. 权利要求 33 ~ 70 中任一项的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维的保水值是 50% 或更小。

72. 权利要求 71 的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维的保水值是 45% 或更小。

73. 权利要求 72 的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维的保水值是 38% 或更小。

74. 权利要求 73 的纤维素纤维, 其中, 该纤维素纤维的保水值是 30% 或更小。

75. 权利要求 33 ~ 74 中任一项的纤维素纤维, 其中, 在毛细吸收-解吸循环中测定的该纤维素纤维的中值解吸压力是 20 cm 或更小。

76. 权利要求 75 的纤维素纤维, 其中, 在毛细吸收-解吸循环中测定的该纤维素纤维的中值解吸压力是 18 cm 或更小。

77. 权利要求 76 的纤维素纤维, 其中, 在毛细吸收-解吸循环中测定的该纤维素纤维的中值解吸压力是 15 cm 或更小。

78. 权利要求 33 ~ 77 中任一项的纤维素纤维, 其中, 所述交联是基本可逆的。

79. 权利要求 33 ~ 78 中任一项的纤维素纤维, 其中, 所述交联剂是草酸, 而且交联是基本可逆的。

80. 通过将权利要求 33 ~ 79 中任一项的纤维素纤维解交联而制备的解交联纤维素纤维。

81. 权利要求 80 的解交联纤维素纤维, 其中, 所述交联剂含 4 个或更少碳原子。

82. 权利要求 81 的解交联纤维素纤维, 其中, 所述交联剂是草酸。

83. 权利要求 81 的解交联纤维素纤维, 其中, 所述交联剂是氯乙酸钠。

84. 权利要求 80 ~ 83 中任一项的解交联纤维素纤维, 其中, 解交联步骤包括将纤维素纤维浸泡在水中。

85. 权利要求 84 的解交联纤维素纤维, 其中, 解交联步骤包括将纤维素纤维浸泡在水中约 0.5 ~ 约 4 小时。

86. 一种包含权利要求 80 ~ 85 中任一项的解交联纤维素纤维的片材。

87. 一种包含权利要求 33 ~ 79 中任一项的纤维的吸收结构。

88. 一种制备交联纤维素纤维的方法, 它包括用至少一种饱和二元羧酸、芳族二元羧酸、环烷基二元羧酸、双官能一元羧酸或胺羧酸将纤维素纤维进行纤维内交联。



89. 权利要求 88 的方法, 其中, 所述饱和二元羧酸具有 2 ~ 8 个碳原子。

90. 权利要求 89 的方法, 其中, 所述饱和二元羧酸具有 2 ~ 6 个碳原子。

91. 权利要求 90 的方法, 其中, 所述饱和二元羧酸具有 2 ~ 4 个碳原子。

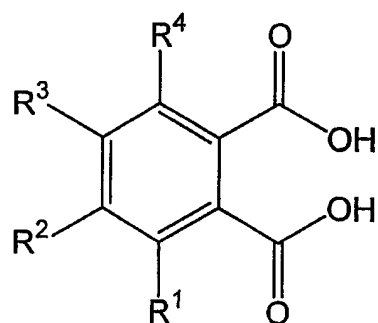
92. 权利要求 89 的方法, 其中, 所述饱和二元羧酸选自草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸和上述任何羧酸的任意组合。

93. 权利要求 88 的方法, 其中, 所述饱和二元羧酸是饱和羟基羧酸。

94. 权利要求 93 的方法, 其中, 所述饱和羟基羧酸具有 2 ~ 8 个碳原子。

95. 权利要求 94 的方法, 其中, 所述 C<sub>2</sub> ~ C<sub>8</sub> 羟基饱和二元羧酸选自羟基乙酸、酒石酸、苹果酸、葡糖二酸、粘酸和上述任何羧酸的任意组合。

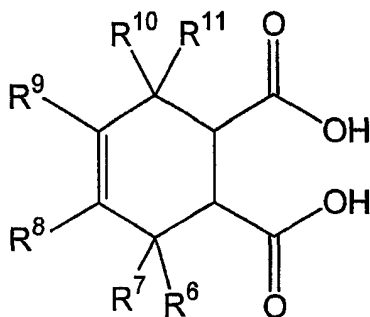
96. 权利要求 88 的方法, 其中, 所述芳族二元羧酸具有下式:



其中, R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup> 和 R<sup>4</sup> 独立地是氢、羟基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 烷氧基、C<sub>1</sub> ~ C<sub>4</sub> 烷基、氨基、卤原子或硝基。

97. 权利要求 96 的方法, 其中, 所述芳族二元羧酸是邻苯二甲酸。

98. 权利要求 88 的方法, 其中, 所述环烷基二元羧酸具有下式:



其中,

R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>、R<sup>10</sup>和R<sup>11</sup>独立地是氢,羟基,卤原子,C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>烷氧基,C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>烷基,氨基,或硝基;和

R<sup>8</sup>和R<sup>9</sup>独立地是氢,卤原子,C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>烷氧基或C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>烷基。

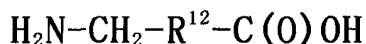
99. 权利要求 98 的方法,其中,所述环烷基二元羧酸是 1,2,5,6-四氢邻苯二甲酸。

100. 权利要求 88 的方法,其中,所述双官能一元羧酸选自:卤代乙酸的盐、羟基一元羧酸、羟基一元羧酸的酸衍生物,以及任何上述物质的任意组合。

101. 权利要求 100 的方法,其中,所述卤代乙酸的盐是氯乙酸钠。

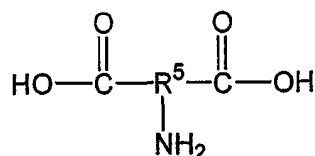
102. 权利要求 88 的方法,其中,所述胺羧酸是氨基酸。

103. 权利要求 102 的方法,其中,所述氨基酸具有下式:



其中,R<sup>12</sup>是单键,C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>烷基,或者被羧基、羟基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>烷氧基、C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub>烷基、氨基和硝基中的一个或多个取代的C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub>烷基。

104. 权利要求 102 的方法,其中,所述氨基酸具有下式:



其中,R<sup>5</sup>是线形或支化的C<sub>1</sub>~C<sub>8</sub>烷基。

105. 权利要求 104 的方法,其中,R<sup>5</sup>是C<sub>2</sub>~C<sub>4</sub>烷基。

106. 权利要求 102 的方法,其中,所述氨基酸选自天冬氨酸,谷氨酸,以及上述任何物质的任意组合。

107. 权利要求 88 的方法，其中，所述胺羧酸是亚乙基二次氨基四乙酸。

108. 权利要求 88 ~ 107 中任一项的方法，其中，基于纤维素葡萄糖苷摩尔数计算的交联剂的摩尔百分数为约 5 ~ 约 21 mol%。

109. 权利要求 88 ~ 108 中任一项的方法，其中，交联步骤是在交联促进剂的存在下进行的。

110. 权利要求 109 的方法，其中，所述交联剂不同于交联促进剂。

111. 权利要求 109 或 110 的方法，其中，所述交联促进剂是草酸。

112. 权利要求 109 ~ 111 中任一项的方法，其中，基于纤维素葡萄糖苷摩尔数计算的交联促进剂的摩尔百分数为约 1.8 ~ 约 9 mol%。

113. 权利要求 109 ~ 112 中任一项的方法，其中，基于纤维素葡萄糖苷摩尔数计算的交联剂和交联促进剂的摩尔百分数为约 0.05 ~ 约 40 。

114. 权利要求 109 ~ 113 中任一项的方法，其中，基于纤维素葡萄糖苷摩尔数计算的交联剂和交联促进剂的摩尔百分数为约 1 ~ 约 30。

115. 权利要求 88 ~ 114 中任一项的方法，其中，交联步骤包括：

(i) 将纤维素纤维与交联剂混合；以及

(ii) 固化混合物中的纤维素纤维。

116. 权利要求 88 ~ 115 中任一项的方法，其中，交联步骤包括：

(i) 将纤维素纤维与交联剂混合；

(ii) 使混合物中的纤维素纤维疏散；以及

(iii) 固化混合物中的纤维素纤维。

117. 权利要求 116 的方法，其中，步骤 (iii) 包括干燥所述纤维素纤维和固化干燥的纤维素纤维。

118. 权利要求 115 ~ 117 中任一项的方法，其中，固化是在约 150 °C ~ 约 175 °C 的温度下进行的。

119. 权利要求 88 ~ 118 中任一项的纤维素纤维，其中，所述纤维在还原剂的存在下交联。

120. 权利要求 119 的纤维素纤维，其中，所述还原剂是次亚磷酸

盐。

121. 权利要求 120 的纤维素纤维，其中，所述还原剂是次亚磷酸钠。

122. 权利要求 88 ~ 121 中任一项的方法，其中，所述纤维素纤维在交联步骤前被精制。

123. 权利要求 122 的方法，其中，所述纤维素纤维被精制到约 500 ~ 约 700 ml CSF 的打浆度。

124. 权利要求 123 的方法，其中，所述纤维素纤维被精制到约 650 ~ 约 700 ml CSF 的打浆度。

125. 通过权利要求 88 ~ 124 中任一项的方法制备的纤维素纤维。

126. 一种制备解交联纤维的方法，它包括如下步骤：用至少一种饱和二元羧酸、芳族二元羧酸、环烷基二元羧酸、双官能一元羧酸或胺羧酸将纤维素纤维进行纤维内交联；和将该交联的纤维素纤维解交联。

127. 权利要求 126 的方法，其中，所述交联剂含 4 个或更少碳原子。

128. 权利要求 127 的方法，其中，所述交联剂是草酸。

129. 权利要求 127 的方法，其中，所述交联剂是氯乙酸钠。

130. 权利要求 126 ~ 129 中任一项的方法，其中，解交联步骤包括将交联的纤维素纤维浸泡在水中。

131. 权利要求 130 的方法，其中，解交联步骤包括将交联的纤维素纤维浸泡在水中约 0.5 ~ 约 4 小时。

132. 一种制备解交联纤维素纤维的片材的方法，它包括下列步骤：通过权利要求 126 ~ 131 中任一项的方法制备解交联纤维素纤维，和将该解交联纤维素纤维加工成片材。

133. 一种制备交联纤维素纤维的方法，它包括下列步骤：

(a) 通过权利要求 126 ~ 131 中任一项的方法制备解交联纤维素纤维；以及

(b) 交联上述纤维素纤维。

134. 一种制备吸收结构的方法，它包括：

(a) 通过权利要求 88 ~ 124 和 133 中任一项的方法制备纤维素纤维；以及

(b) 将上述纤维素纤维结合入吸收结构。

135. 一种吸收芯，它包含高吸收性聚合物微粒和可逆交联的纤维素纤维。

136. 权利要求 135 的吸收芯，其中，所述可逆交联的纤维素纤维是用草酸、氯乙酸钠或其混合物交联的。

137. 权利要求 136 的吸收芯，其中，所述可逆交联的纤维素纤维是用草酸交联的。

138. 权利要求 135 ~ 137 中任一项的吸收芯，其中，该吸收芯包含约 30 ~ 约 70 wt% 的高吸收性微粒和约 70 ~ 约 30 wt% 的可逆交联的纤维，以吸收芯的总重量为 100% 计。

## 具有低保水值和低毛细解吸 压力的纤维素纤维

本申请要求2000年11月10日提出的美国临时申请No. 60/247,078和2001年4月25日提出的美国临时申请No. 60/286,298的权利,将它们都并入本文作参考。

### 发明领域

本发明涉及具有低保水值和低的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)的纤维素纤维,制备这些纤维的方法,以及含这些纤维的吸收结构。

### 发明背景

吸收结构在各种一次性吸收制品(包括婴儿尿布、成人大小便失禁用品、妇女卫生巾和其它妇女卫生用品等)中是重要的。通常给这些和其它吸收性制品提供吸收芯以便容纳和保留体液。在一种常规吸收结构中,将吸收芯置于液体渗透表层(它的作用是让液体通过,进入到所述芯)和液体不透性背衬层(它的作用是容纳流体并防止它透过吸收制品流到吸收制品穿戴者的衣服上)之间。

尿布、成人大小便失禁垫片和妇女卫生用品所用的吸收芯通常包括由脱去纤维的、疏松的、柔软的、亲水性的纤维素纤维构成的纤维毡或幅。这样的纤维毡形成能吸收和保留某些液体的基材。然而,它们的这种能力是有限的。所以,通常将能吸收它们自身重量很多倍的液体的高吸收性聚合物(SAP)微粒、颗粒、片或纤维(聚集的微粒)包含于吸收芯中,以增大芯的吸收能力,但不必显著增大芯的体积。在含有基质纤维和SAP微粒的吸收芯中,所述纤维将SAP微粒物理隔离,提供了吸收芯的结构完整性,而且为流体流过芯提供了通道。

含 SAP 微粒的吸收芯已获得了成功，而且近年来，对于更薄、吸收性更强和更舒适的吸收制品的市场需要越来越大。随着芯材吸收能力的增强，芯材从吸收制品表层迅速抽取流体的能力对于保持吸收制品的穿戴者的皮肤和制品表层之间的干燥环境来说已变得很重要。

吸收芯从在吸收结构中位于它上面紧靠它的层抽取流体的能力受下列因素的控制：重力，吸收芯中未占体积(空隙或孔)的数量、尺寸和空间取向和影响流体流动的芯组分特性，例如由接触角表示的所接收流体对组分的润湿性、所接收流体的表面张力和所接收流体的粘度。在吸收结构中，在表层和吸收芯之间可包含一采集层、分配层、或者采集和分配层以促进流体向吸收芯的导入。

为了获得吸收结构在流体容量和芯利用性方面的最佳性能，关键的是吸收芯接收的流体从芯的润湿区迅速迁移到芯的干燥区。可以用渗透性来描述吸收芯将流体从芯的润湿区迁移到芯的干燥区的能力。吸收芯的渗透性被定义为液体流过吸收芯的能力。

第一基材(例如，吸收芯)主要通过毛细力由第二基材(例如，采集和分配层)抽取流体的能力，被称为基材的分配特性。

本领域技术人员已知，包含具有良好的流体分配特性的吸收芯的吸收结构也表现差的流体渗透性。同样，具有良好的流体渗透性的吸收结构表现差的流体分配特性。因此，重要的是，在尿布穿戴者的体重下，用于采集层中的纤维比用于吸收芯中的常规纤维具有更高的硬度或回弹力(由于压缩率测定的)。该回弹性能使得在穿戴尿布时，采集层中的纤维间空隙或孔隙可以被保持，于是，流体可通过液体可渗透的表层被迅速吸收入尿布的吸收结构中。

还重要的是，当浸湿时，芯纤维不会稠密到限制流体流入和流过吸收芯的程度。此外，芯纤维必须具有足够的物理完整性以保持吸收芯中湿 SAP 微粒的分离，从而随着所述微粒的溶胀，最小化或消除凝胶封闭作用。

一种增大纤维的硬度和回弹力的方法是将它们交联。纤维素纤维可通过纤维内交联(即，同一纤维的两个不同部分之间的交联)变硬，

以及通过纤维间交联(即, 两条不同纤维之间的交联)在更小程度上变硬。

在授予 Herron 等的美国专利 No. 5, 190, 563 中公开了用某些脂族和脂环族  $C_2 \sim C_9$  多元羧酸的分子内交联。Herron 等定义的“ $C_2 \sim C_9$  多元羧酸”是一种有机酸, 它包含两个或多个羧基和处于连接羧基的链中或环上的 2 ~ 9 个碳原子。合适的  $C_2 \sim C_9$  多元羧酸含有至少三个羧基或两个羧基, 在一个或两个羧基的  $\alpha$ 、 $\beta$  位存在一个碳-碳双键。当两个羧基被一个碳-碳双键隔离或者都被连接在相同的环上时, 这两个羧基必须呈顺式构型。这样的多元羧酸的实例包括: 柠檬酸、1, 2, 3-丙三羧酸、1, 2, 3, 4-丁四羧酸(BTCA)和氧联二丁二酸。Herron 等还发现, 用含 4 个羧基的脂族烷即 BTCA 交联的纤维素纤维比含 3 个羧基即柠檬酸和 1, 2, 3-烷三羧酸的那些具有更低的保水值。通常, 具有更低保水值的纤维比具有更高保水值的那些纤维更硬。

与具有纤维内交联点的纤维素纤维不同, 具有纤维间交联点的纤维素纤维(例如, 见于大部分纸中的那些)在干燥时是硬的, 但在湿润时不一定保持它们的硬度。下列文献中公开了用柠檬酸和 1, 2, 3, 4-丁四羧酸进行的纸的纤维间交联以及用马来酸、柠檬酸和 1, 2, 3, 4-丁四羧酸进行的织物的纤维间交联: D. F. Caulfield, TAPPI J., 77(3):205 ~ 212(1994); D. Hcrie & C. J. Biermann, TAPPI J., 77(8):135 ~ 140(1994); Y. J. Zhou, P. Luner & P. Caluwe, 应用聚合物科学杂志(J. Appl. Polymer Sci.), 58:1523 ~ 1534(1995); 以及 D. D. Gagliardi 和 F. B. Shippee, 美国染料报导(Am. Dyestuff Repr.), 52:300(1963)。

Zhou 等(见上文)研究了用某些多元羧酸交联(纤维间)的纸的湿强度。通常, 纤维间交联增大了纸纤维的湿强度。Zhou 等发现, 纸的湿强度随着多元羧酸官能度(即, 多元羧酸中的羧基数)的增大而增大。例如, 发现 1, 2, 3, 4-丁四羧酸(BTCA)(4 个羧基)比丙三羧酸(TCA)(3 个羧基)更有效, 而丙三羧酸又比丁二酸(2 个羧基)明显更有效。用丁二酸处理过的纸表现出很小的湿强度。



H. J. Campbell 和 T. Francis, 纺织研究杂志 (Textile Res. J.), 35:260 (1965), 用特定的多元羧酸交联了棉纤维素。该反应用三氟乙酸酐 (TFAA) 催化, 需要应用非水溶剂 (该例中用苯) 以免 TFAA 水解。Campbell 和 Francis 报导了丁二酸和戊二酸对棉纤维素仅仅显示轻微的活性。此外, 他们报导了用草酸不发生酯化 (或交联)。发现丙二酸容易与棉纤维素反应, 产生泛黄程度取决于反应度的织物。

通常, 交联纤维素纤维是在远离将它们结合入吸收结构的地方生产的。由于交联的纤维体积大并且纤维与纤维间的接触小, 它们彼此不能良好地结合。这样, 从交联纤维形成的片材容易散开。因此, 通常将交联的纤维素纤维大包运输。这增大了装运交联纤维的费用和生产吸收结构的费用。因此, 希望制备含交联剂的纤维素纤维的片材。

国际公开号 WO 00/65146 中公开了加工成卷材或片材的“可交联”纤维素纤维。该可交联的产品是这样生产的: 将交联剂涂布在纤维素纤维毡上, 再干燥该处理过的毡 (但不加热到足以使交联剂固化的温度) 以致基本上不发生交联, 所以产品基本上没有交联点。

美国专利 No. 6, 059, 924 公开了一种增强疏松的纸浆的干压缩特性和毛细特性的方法。该方法包括, 在形成疏松的纸浆片以前适当地精制化学纸浆。

人们一直需要这样的改良纤维素纤维: 它们具有低保水值和低的中值解吸压力, 可结合入采集层、分配层和采集-分配层。还需要这样的芯或基质纤维, 其可促使流体流入和流过吸收芯并保持足够的物理完整性而最小化或消除溶胀的 SAP 微粒的凝胶封闭。最后, 需要制备可交联纤维素纤维的片材的方法。

### 发明概述

本发明提供了具有低的中值解吸压力 (在毛细吸收-解吸循环中测定) 和低保水值 (WRV) 的纤维素纤维, 它们表现出改良的导液性能和流体流动性能。这些纤维特别适用于采集层、分配层和采集-分配层中, 以及适用于吸收芯结构中。

按一个实施方案，本发明的纤维被交联并且具有 15 cm 或更小的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)。优选地，所述纤维素纤维还具有 45% 或更小的 WRV。这些纤维可这样制备：将纤维素纤维精制到约 300 ~ 约 700 ml 加拿大标准打浆度(CSF)范围内的打浆度，再将精制的纤维交联。按一个优选的实施方案，精制后用柠檬酸交联纤维。

本发明的另一个实施方案是用至少一种饱和二元羧酸、芳族二元羧酸、环烷基二元羧酸、双官能一元羧酸或胺羧酸交联的纤维。在交联反应过程中，可存在一种交联促进剂如草酸，以改善交联剂的效率。按一个优选的实施方案，在交联前精制纤维素纤维以便进一步硬化它们。

另一个实施方案是一种制备可交联的纤维素纤维的方法，它包括如下步骤：(a)用选自饱和二元羧酸、芳族二元羧酸、环烷基二元羧酸、双官能一元羧酸和胺羧酸中的至少一种交联剂交联纤维素纤维，以及(b)将交联的纤维素纤维解交联。优选地，该实施方案中的交联剂含 4 个或更少的碳原子。两种优选的交联剂是草酸和氯乙酸钠。可以将可交联的纤维加工成片材而便于它们的运输。此外，可交联的纤维可通过固化解交联的纤维素纤维而再交联。

本发明又一个实施方案是包含本发明的纤维素纤维的采集层、分配层或者采集和分配层。

再一个实施方案是包含本发明的纤维素纤维的吸收芯。该吸收芯表现出改良的流体流入和流过芯的流动性能。按一个优选的实施方案，吸收芯包含 SAP 微粒和可逆交联纤维。可逆交联纤维将 SAP 微粒分开，并且为流体绕过 SAP 微粒从吸收芯的湿润区流向干燥区提供通道。另外，可逆交联纤维有利于在短时间内(例如，一次涌出)吸收大量尿(或其它流体)。一旦尿或其它流体进入吸收芯，交联的纤维就开始解交联。解交联的纤维比永久地交联的纤维更大程度地容纳和保留尿或其它流体。结果，所述吸收芯具有比含常规疏松纤维的吸收芯改良的初始涌出容量，并且具有比含永久交联的纤维的吸收芯改良的再润湿特性。

又一个实施方案是一种吸收结构，它包含本发明的采集层、分配层或者采集和分配层和/或本发明的吸收芯。优选地，所述吸收结构包含：表层(采集层、分配层或者采集和分配层)，和与表层流体联通的底层(储存层)。与常规吸收结构相比，所述吸收结构表现出从采集层和/或分配层分配到储存层的优良的分配性能。

又一个实施方案是一种包含本发明的吸收结构的吸收制品。

## 发明详述

### 定义

术语“毛细吸收-解吸循环”(也称为毛细吸附循环或 CSC)是指测定在液体吸收入吸收结构和随后液体从吸收结构中排出的过程中吸收结构的孔体积与毛细压力之间相互关系的方法。毛细吸收-解吸循环指示了吸收结构吸引、保持和在吸收结构的纤维之间的孔内分配流体的能力。吸收结构可通过系统地降低或升高窄间隙内的毛细压力经历这种循环，例如通过本申请的实施例中和下列文献中描述的方法测定：

“纤维物质中的毛细吸附平衡”，A. A. Burgeni 和 C. Kapur, 纺织研究杂志, 37:356 ~ 366(1967); 以及 P. K. Chatterjee, 吸收性, 纺织品科学与技术 7(Textile Science and Technology 7), 第 II 章, pp. 63 ~ 65, Elsevier Science Publishers(1985), 将它们并入本文作参考。

在毛细-解吸循环中测定的“中值解吸压力”表示水溶胀的纤维素纤维释放水的能力。例如，强烈地保水的纤维素纤维样品比容易释放水的已溶胀纤维素纤维样品表现出高得多的中值解吸压力。本文中讨论的中值解吸压力是通过本申请的实施例和下列文献中描述的方法测定的：“纤维物质中的毛细吸收平衡”，A. A. Burgeni 和 C. Kapur, 纺织研究杂志, 37:356 ~ 366(1967); 以及 P. K. Chatterjee, 吸收性, 纺织品科学与技术 7, 第 II 章, pp. 63 ~ 65, Elsevier Science Publishers(1985), 将它们并入本文作参考。该测试方法测定了水溶胀的纤维素纤维在静水压下保留水的能力。

纤维素纤维的“保水值”(WRV)可通过下列文献中描述的方法测定：

TAPPI Useful Methods, UM 256, 以及 P. K. Chatterjee, 吸收性, Textile Science and Technology Z, 第 II 章, pp. 62 ~ 63, Elsevier Science Publishers (1985), 将它们并入本文作参考。该试验测定了水饱和的纤维素纤维样品在离心后保留的水的重量, 并以基于纤维干重的重量百分数表达该量。纤维素纤维的 WRV 涉及它的排水能力。

本领域已知的任何“纤维素纤维”, 包括任何天然源的纤维素纤维(例如源自木浆的那些), 可被用作本发明方法中的原料。优选的纤维素纤维包括但不限于, 蒸煮纤维, 例如源自软木、硬木或棉绒的硫酸盐纸浆纤维, 预水解的硫酸盐纸浆纤维, 苏打纸浆纤维、亚硫酸盐纸浆纤维、化学-热机械处理的纤维和热机械处理的纤维。更优选的纤维素纤维包括但不限于, 硫酸盐蒸煮纤维, 包括预水解的磷酸盐蒸煮纤维。

通常, 具有更厚的壁的纤维素纤维是优选的, 因为它们比具有更薄的壁类似纤维更粗糙和更硬。纤维的纤维壁由纤维的腔(即纤维的空心内部)和纤维的外表面限定。例如, 由于南方软木的纤维壁平均比北方软木的纤维壁更厚, 所以, 源自南方软木的纤维是优选的。更优选地, 所述纤维素纤维源自软木, 例如, 松树、冷杉和云杉。

其它合适的纤维素纤维包括, 源自针茅草(Esparto grass)、甘蔗渣、抢麻、亚麻以及其它木质和纤维素纤维源的那些。纤维素纤维可呈浆料、未压片的或压片的形式提供。

与本发明结合应用的最适纤维源将取决于预期的具体最终用途。通常, 通过化学打浆法制备的纸浆纤维是优选的。完全漂白的、部分漂白的和未漂白的纤维都可应用。可能通常希望利用漂白的浆料, 因为它具有优良的白度和对消费者的吸引力。就产品来说, 例如纸巾和用于尿布、卫生巾、月经带的吸收垫, 以及其它相似的吸收性纸制品, 特别优选使用源自南方软木浆的纤维素纤维, 因为它们具有优异的吸收特性。

更优选的纤维素纤维包括但不限于, 以商品名 Foley Fluff™ 出售的漂白的硫酸盐南方松木纤维, 它们可得自 Buckeye Technologies

Inc. of Memphis, TN.

纤维素纤维可具有任意纤维长度。通常，较长的纤维生产的交联纤维素纤维比从较短的纤维生产的那些具有更低的解吸压力和保水值。

### 精制的和交联的纤维

本发明人惊讶和意外地发现，当纤维素纤维被精制和交联后，生成的纤维具有低的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)和低保水值(WRVs)。此外，与类似的未精制纤维相比，这些纤维表现出在采集层和/或分配层中改良的排液性。

所述纤维素纤维被交联并具有 15 cm 或更小的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)。不受任何理论的束缚，本发明人相信，该性能是纤维素纤维内的纤维内交联的结果。更理想地，本发明的纤维素纤维具有 14 cm 或更小的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)；进一步希望本发明的纤维具有 13 cm 或更小的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)；更更希望本发明的纤维具有 12 cm 或更小的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)。

精制并交联的纤维素纤维通常具有 45% 或更小的 WRV；更理想为 38% 或更小；更更理想为 30% 或更小。

上述纤维素纤维可这样制备：精制纤维素纤维到约 300 ~ 约 700 ml CSF 范围内的打浆度，再将精制的纤维交联。按一个优选的实施方案，被精制的起始纤维素纤维是湿棉卷。按另一个优选的实施方案，在精制前，将纤维素纤维漂白和/或疏散开。精制的纤维可通过本领域已知的任何方法交联，例如，通过使纤维与交联剂反应。

具有改良的中值解吸压力和保水值的纤维可这样制备：首先精制纤维，然后用各种交联剂的任一种使纤维交联。合适的交联剂包括但不限于下文描述的那些以及其它多元羧酸，例如脂族和脂环族  $C_2 \sim C_9$  多元羧酸。本文使用的术语“ $C_2 \sim C_9$  多元羧酸”是指含有两个或多个羧基(COOH)和位于连接羧基的链或环上的 2 ~ 9 个碳原子的有机酸。

在确定链或环上的碳原子数时不包括羧基。例如，1,2,3-丙三羧酸应当被看作是含三个羧基的 C<sub>3</sub> 多元羧酸。同样，1,2,3,4-丁四羧酸应当看作是含四个羧基的 C<sub>4</sub> 多元羧酸。

适用作本发明的纤维素交联剂的 C<sub>2</sub> ~ C<sub>9</sub> 多元羧酸优选包括，烯属饱和的或不饱和的脂族和脂环族酸，每分子含至少三个，优选多个羧基，如果一个或两个羧基的  $\alpha$ 、 $\beta$  位存在碳-碳双键。另外，为了在酯化纤维素羟基时呈反应活性，脂族或脂环族多元羧酸中的一个给定羧基优选与第二个羧基相隔不少于两个碳原子和不多于三个碳原子。不受理论的限制，但似乎为了使羧基呈活性，它必须能与该多元羧酸分子中相邻的羧基形成一个环状 5 或 6 元酸酐环。在两个羧基被一个碳-碳双键隔离或者两个羧基都连接在同一环上的情况下，如果它们想以这种方式相互作用，这两个羧基必须彼此呈顺式构型。

### 新型交联纤维

本发明的另一个实施方案是用至少一种饱和二元羧酸、芳族二元羧酸、环烷基二元羧酸、双官能一元羧酸或胺羧酸交联的纤维素纤维，它表现出低的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)和低保水值。这些交联纤维表现出在采集层和/或分配层中改良的排液性和在吸收芯中改良的渗透性。

通常，这些交联纤维素纤维具有 25 cm 或更小的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)。不受任何理论的束缚，据信该性能是纤维素纤维内的纤维内交联的结果。

更理想地，所述交联纤维素纤维具有 20 cm 或更小的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)；更希望的是，这些纤维具有 18 cm 或更小的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)；进一步希望的是，这些纤维具有 15 cm 或更小的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)；更更希望的是，这些纤维具有 14 cm 或更小的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)；更进一步希望的是，这些纤维具有 13 cm 或更小的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)；而还更

进一步希望的是，这些纤维具有 12 cm 或更小的中值解吸压力(在毛细吸收-解吸循环中测定)。

这些交联纤维素纤维通常具有 50% 或更小的 WRV；更希望是 45% 或更小；进一步希望是 38% 或更小；而更理想地是 30% 或更小。

所述交联纤维素纤维通常具有至少 10 克盐水每克样品(g/g)的饱和容量，该饱和容量通过在本申请的实施例；Burgeni 等，前文；和 Chatterjee 等，前文中描述的方法测定。按一个优选的实施方案，所述交联纤维素纤维具有至少 11、12、13、14 或 15 g/g 的饱和容量。

本发明的交联纤维素纤维是通过用一种或多种本发明的交联剂交联纤维素纤维而制备的。可通过在交联前精制纤维来降低交联纤维的中值解吸压力和保水值。此外，交联反应可在一种或多种本发明的交联促进剂存在下进行以改善交联剂的效率。

### 精制

精制可通过任何本领域已知的方法(包括机械精制)进行。纸浆精制涉及对纤维做功，通常在含水浆料中进行，但不排除其他方式。例如，可通过割断纤维从而降低平均纤维长度来精制它们。或者，也可通过在作用力或压力下使纤维彼此摩擦和在不规则的表面上摩擦来精制纤维。这样引起外部纤维表面面积由于表面的刻划和磨损而增大。此外，在精制期间输入纤维的功引起纤维内壁和表面分层。结果是纤维壁变薄，使纤维可以比未精制的纤维吸收更多的水和更大程度地溶胀。从未干燥过的精制纤维还比类似的未精制的从未干燥过的纤维更柔软。此外，当压实成片时，精制纤维在干燥后在片中产生的强度和挺度比干燥的未精制纤维片中产生的更大。

在 J. d'A. Clark, 纸的制浆技术和处理(Pulp Technology and Treatment for Paper), 第 2 版, 第 8 章, pp. 160 ~ 183, 第 12 章, pp. 277 ~ 305, 第 13 章, pp. 306 ~ 355, 第 14 章, pp. 356 ~ 407, Miller Freeman Pub., San Francisco(1985)中描述了精制纤维素纤维的方法, 包括但不限于打浆和纤化。精制纤维素纤维的一种优选方

法是纤化。可用例如盘式精制机或得自 Valley Mill Corporation of Lee, MA 的 Valley 打浆机来精制纤维素纤维。精制通常在常温常压下进行。例如, 可通过使纤维素纤维的含水浆料流过 Valley 打浆机达 15 分钟直到获得所需的打浆度而精制纤维素纤维。

通常, 在精制纤维前将纤维浸湿或润湿。按一个优选的实施方案, 在精制前漂白纤维素纤维。

将纤维素纤维大致精制到约 300 ~ 约 700 ml CSF 的打浆度, 优选精制到约 500 ~ 约 700 ml CSF 的打浆度。按一个优选的实施方案, 将纤维素纤维精制到约 650 ~ 约 700 ml CSF 的打浆度。本文讨论的纤维素纤维的打浆度是通过 TAPPI T-227 方法测定的。

## 交联

通过纤维内共价交联来硬化精制的或未精制的纤维素纤维。优选地, 纤维素纤维在与交联剂和交联促进剂反应以前, 被浸湿或润湿。理想地, 在某些实施方案中, 所述纤维素纤维是从未干燥过的纤维素纤维。

纤维是通过它们与本发明的交联剂和任选的交联促进剂(例如下述的那些)反应而交联的。优选地, 纤维在高度扭曲的情况下被交联。通常, 该反应步骤在基本上不受限制的条件下进行, 即各纤维自由运动而不与相邻的纤维作用并且不处于任何较大的张力或压力下。可通过在交联剂和任选的交联促进剂存在下固化纤维, 将纤维与交联剂和任选的交联促进剂反应。

通常, 通过如下方法将纤维交联: (i) 将它们与本发明的交联剂和任选的交联促进剂混合, 和 (ii) 在足以引起纤维内交联的条件下固化纤维。一般将引起纤维内交联键形成的有效量交联剂和任选的交联促进剂与纤维素纤维混合。优选地, 将有效量交联促进剂与纤维素纤维混合, 以增大通过纤维与交联剂反应而形成的纤维内交联键的数量和生成速率。通常, 使基于纤维素葡萄糖苷摩尔数计算的约 0.5 ~ 约 40 mol %, 优选约 1 ~ 约 30 mol % 的交联剂和交联促进剂与纤维混合。当交



联剂是二元羧酸交联剂时，一般是使基于纤维素葡糖苷摩尔数计算的约 5 ~ 约 21 mol% 的交联剂与所述纤维混合。通常，使基于纤维素葡糖苷摩尔数计算的约 1.8 ~ 约 9 mol% 的交联促进剂与所述纤维混合。含有纤维和交联剂的混合物优选含有约 5 ~ 约 10 wt% 的交联剂，以纤维干重计。

在交联剂与纤维混合后，优选通过例如疏散纤维或者碎裂和疏散纤维将纤维分离和个体化。通过分离纤维，纤维内交联被最大化而纤维间交联被最小化。优选地，通过纤维内共价键的形成使纤维交联。

以湿棉卷、干棉卷或其它压片的形式提供的纤维素纤维可通过机械碎裂它们成松散的形式来分离。就干棉卷来说，有利的是在机械碎裂前润湿纤维，例如，润湿到 40% 湿度 (60% 固含量，基于纤维和水的总重量)，以便增塑纤维和使对纤维损伤最小化。

如果在水溶液中将交联剂应用于纤维，在固化前要干燥纤维。优选干燥纤维以除去纤维中的全部水再固化以产生纤维内交联。干燥可通过任何本领域已知的方法进行。通常，通过在约 50 ~ 约 225℃ 的温度下加热纤维来进行干燥。优选地，在约 105 ~ 约 175℃ 的温度下进行干燥。通常将纤维干燥到恒重。干燥过程中不论纤维进行干燥的温度如何，纤维的温度一般不超过 100℃ (水的沸点)，直到全部水从纤维中蒸发。如 T.Lindstrom, 纸结构和性能(Paper Structure and Properties)，国际纤维和技术系列 8(International Fiber and Technology Series 8)，第 5 章，pp104 ~ 105, Marcel Dekker Inc., New York(1986)中所讨论的那样，纤维素纤维的干燥通常导致纤维再润湿时溶胀能力的不可逆降低。该现象常称为角质化。不受任何理论的束缚，据信纤维壁内的微纤维在干燥过程中结合在一起，于是减小了纤维壁中孔的尺寸。这导致硬化的纤维(与干燥前的纤维相比)。后续的固化步骤促进纤维内共价键的形成，它锁定干燥的纤维挺度和几何尺寸。

固化通常是在足以引起纤维内共价键形成的温度下进行的。固化大致在约 105 ~ 约 225℃ 的温度下进行。优选地，纤维素纤维在约 150

~ 约 190℃ 的温度下固化。更优选地，它们在约 160 ~ 约 175℃ 的温度下固化。固化可进行 15、30、45 或 60 分钟或更久。

按一个优选的实施方案，通过如下方法使纤维交联：(i) 将交联剂和任选的交联促进剂的水溶液与含纤维素纤维的含水混合物接触，(ii) 除去含水混合物中的水，(iii) 将纤维机械分离成基本上单个的形式，(iv) 干燥纤维，和 (v) 使纤维与交联剂反应而引起纤维中的交联。通常，步骤 (ii) 涉及从含水混合物中除去大部分水。优选地，从含水混合物中除去足够多的水而获得具有约 40 ~ 约 80 wt% 固体物(基于 100% 纤维和水的总重量)的混合物。按一个更优选的实施方案，步骤 (ii) 涉及从含水混合物中除去水而获得具有约 60 wt% 固体物(基于 100% 纤维和水的总重量)的混合物。除水、分离和干燥步骤导致纤维变得高度扭曲。扭曲的状态通常通过交联反应至少部分地、但不完全地、持久地固定。

例如，可通过美国专利 No. 5, 190, 563 (将它并入本文作参考) 中描述的方法将纤维交联，以本发明的交联剂和交联促进剂代替美国专利 No. 5, 190, 563 中的交联剂。在美国专利 No. 5, 190, 563 中，纤维素纤维与含 C<sub>2</sub> ~ C<sub>9</sub> 多元羧酸交联剂的溶液接触。然后，纤维机械被分离成基本上单个的形式，干燥，和与交联剂反应，同时保持基本上单个的形式以便形成纤维内交联键。将个体化的纤维素纤维与足以导致纤维形成纤维内交联键的量的交联剂接触。优选地，使基于纤维素葡萄糖苷摩尔数计算的约 0.5 mol% ~ 约 6.0 mol% 的交联剂与纤维接触。

当交联剂含有参与反应的氨基或胺基时，优选在交联反应以前或同时将交联剂活化。本文使用的术语“活化”是指改性交联剂以便氨基或胺基的氮原子呈更活泼的状态，即更易于反应。可通过本领域已知的任何方法活化交联剂。例如，可使含有胺或氨基的交联剂与亚硝酸反应来活化胺或氨基的氮原子。

可在还原剂(抗氧化剂)存在下使纤维交联以免纤维在交联反应期间泛黄。合适的还原剂包括但不限于，次亚磷酸盐，例如次亚磷酸钠；亚硫酸氢钠；亚磷酸钠；以及任何上述物质的任意组合。优选的还原

剂是次亚磷酸钠。

可在交联反应过程中或之后漂白纤维以改善它们的外观。例如，可通过使它们与漂白剂反应而漂白纤维。可利用任何本领域已知的漂白剂。合适的漂白剂包括但不限于过氧化氢。

例如，可将漂白剂包括在应用于纤维的含交联剂的水溶液中。优选地，所述水溶液含足量的漂白剂，以致由添加水溶液到纤维中获得的混合物包含约 2.5 wt% ~ 约 5 wt% 的漂白剂，基于纤维的干重计。

### 饱和二元羧酸交联剂

术语“饱和二元羧酸”表示不含任何碳-碳双键或叁键的二元羧酸。饱和二元羧酸可包含线形或支化的脂族链，即它们是非环的。优选的饱和二元羧酸包括但不限于， $C_2 \sim C_8$  饱和二元羧酸。术语“ $C_2 \sim C_8$  饱和二元羧酸”是指其中碳原子总数(包括羧基中的那些)为 2 ~ 8 的二元羧酸。 $C_2 \sim C_8$  饱和二元羧酸的非限制性实例有：草酸、丙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、庚二酸和辛二酸。可特别提及  $C_2 \sim C_6$  饱和二元羧酸和  $C_2 \sim C_4$  饱和二元羧酸。

按一个优选的实施方案， $C_3$  和更高级的饱和二元羧酸如  $C_3 \sim C_8$  饱和二元羧酸与交联促进剂例如草酸组合应用于纤维素纤维。

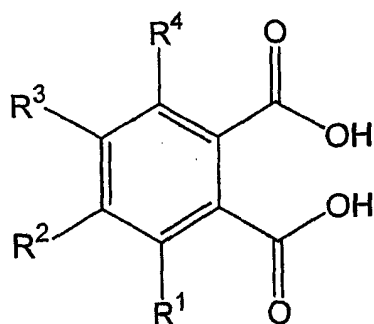
另一类饱和二元羧酸是饱和羟基二元羧酸。术语“饱和羟基二元羧酸”表示包含至少一个羟基取代基的饱和二元羧酸。合适的饱和羟基二元羧酸包括但不限于， $C_2 \sim C_8$  羟基饱和二元羧酸(即，含 2 ~ 8 个碳原子的那些)。特别值得一提的是  $C_2 \sim C_8$  多羟基饱和二元羧酸。 $C_2 \sim C_8$  羟基饱和二元羧酸的非限制性实例有：酒石酸、苹果酸、葡糖二酸和粘酸。

### 芳族二元羧酸交联剂

术语“芳族二元羧酸”表示式  $\text{HOOC-R-COOH}$  的芳族化合物，其中 R 是取代的或未取代的苯基。本文使用的术语“取代的”包括但不限于下列取代基中的至少一个：羟基、 $C_1 \sim C_4$  烷氧基、 $C_1 \sim C_4$  烷基、氨基、

卤原子和硝基。

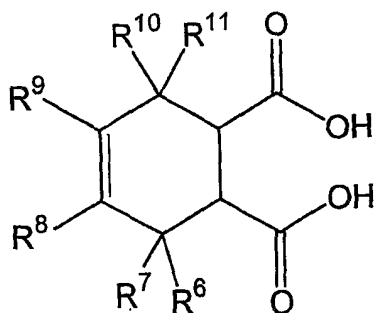
优选的芳族二元羧酸具有下式：



其中， $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 和 $R^4$ 独立地是氢、羟基、 $C_1 \sim C_4$ 烷氧基、 $C_1 \sim C_4$ 烷基、氨基、卤原子或硝基。优选的芳族二元羧酸是邻苯二甲酸。

#### 环烷基二元羧酸交联剂

术语“环烷基二元羧酸”表示在羧基的 $\alpha$ 或 $\beta$ 位不含碳-碳双键的环烷基二元羧酸。按一个实施方案，环烷基二元羧酸具有下式：



其中，

$R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^{10}$ 和 $R^{11}$ 独立地是氢，羟基，卤原子， $C_1 \sim C_4$ 烷氧基， $C_1 \sim C_4$ 烷基，氨基，或硝基；以及

$R^8$ 和 $R^9$ 独立地是氢，卤原子， $C_1 \sim C_4$ 烷氧基或 $C_1 \sim C_4$ 烷基。

优选的环烷基二元羧酸是1, 2, 5, 6-四氢邻苯二甲酸。

#### 双官能一元羧酸交联剂

“双官能一元羧酸”表示一种有机酸，它具有(a)仅一个羧基和(b)

不是羧基但能与聚合物的羧基、羧酸、氨基或羟基反应的一个官能基。优选地，双官能一元羧酸只包含两个官能团，即一个羧基和第二个官能团。

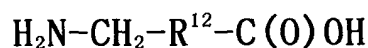
合适的双官能一元羧酸包括但不限于，氨基酸、卤代乙酸的盐、羟基一元羧酸以及羟基一元羧酸的酸衍生物（例如，羟基一元羧酸的酸酯）。

优选的卤代乙酸盐是氯乙酸钠。不受任何理论的约束，据信当干燥并固化氯乙酸钠和纤维素纤维的含水混合物时，通过纤维素羟基与氯乙酸钠分子的含氯碳原子反应而形成醚。该醚化反应释放盐酸分子，它立即被新生成的纤维素基酸的钠盐中和。在较高的温度下，该酸可用于酯化纤维内最近的羟基，伴随释放水。在醚和酯形成后，余下作为副产物的氯化钠。

合适的羟基一元羧酸及其酸衍生物包括但不限于，乙醇酸、乙醇酸的甲磺酸酯和乙醇酸的对甲苯磺酸酯。

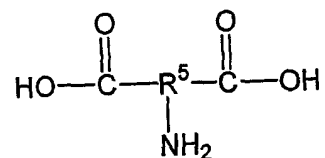
### 胺羧酸交联剂

合适的胺羧酸包括但不限于伯胺、仲胺、叔胺和芳胺。优选的伯胺包括但不限于氨基酸。特别值得一提的是具有下式的氨基酸：



其中， $\text{R}^{12}$  是单键， $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  烷基，或者被羧基、羟基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  烷氧基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  烷基、氨基和硝基中的一个或多个取代的  $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$  烷基。

优选的氨基酸包括但不限于具有下式的那些：



其中， $\text{R}^5$  是线形或支化的  $\text{C}_1 \sim \text{C}_8$  烷基。按一个优选的实施方案， $\text{R}^5$  是  $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  烷基。合适的氨基酸的非限制性实例包括天冬氨酸和谷氨酸。

其它合适的胺羧酸交联剂包括但不限于亚乙基二次氨基四乙酸 (EDTA)。

### 交联促进剂

本发明的交联促进剂增大交联剂的效率。优选的交联促进剂是草酸。不受任何理论的约束，据信草酸( $pK_a = 1.23$ )可作为交联剂的酯化反应的酸催化剂。或者，草酸可与交联剂形成混合酸酐，它随后促进纤维素纤维的酯化。

### 交联可逆性

用本发明的短交联剂交联的纤维可被解交联和然后再交联，所述短交联剂即是含4个或更少碳原子(例如3个或更少碳原子)的那些，例如草酸和氯乙酸钠。这种纤维的交联通常基本上是可逆的，即，至少约50 wt%的交联的纤维可被解交联。按一个实施方案，至少约60、70、80、90或95 wt%的交联的纤维可被解交联。

可通过将交联的纤维浸泡在水中达足以将它们解交联的时间来将交联的纤维解交联。通常，交联的纤维被浸泡约0.5~约4小时。按一个优选的实施方案，纤维被浸泡约2小时。还可通过使交联的纤维经历如本申请的实施例中、Burgeni等(见前文)和Chatterjee等(见前文)描述的毛细吸收-解吸循环来将交联的纤维解交联。

可通过将所述纤维干燥或者干燥和固化而使它们再交联。美国专利Nos. 5, 137, 537; 5, 183, 707和5, 190, 563中公开的共价交联的纤维没有观察到该现象。

不受任何理论的束缚，据信随着交联纤维吸收水和溶胀，交联键由于纤维素聚合物链运动开而容纳吸收的水而被绷紧。当交联分子长度很短时，如用草酸和氯乙酸钠处理的纤维就是这样(位于相邻纤维素聚合物链上的羟基间有两个碳原子)，纤维溶胀的应力足以促进交联纤维的两个共价键中的一个水解和断裂。相反，如美国专利Nos. 5, 137, 537; 5, 183, 707和5, 190, 563中公开的柠檬酸交联的纤维具有长得多的跨接纤维素聚合物链的分子(位于相邻纤维素链上的羟基间有四个或五个碳原子)。因此，随着纤维吸收水和溶胀，在较长的

交联分子上的应力不足以促进交联共价键中的一个断裂。

由于本发明的纤维可被解交联，可将它们干燥和以片状形式而不是以松散的或大包的形式运输或贮存。这就减小了运输和贮存费用。可在目的地或需要时例如通过分开和固化它们而将所述纤维再交联。一旦纤维被再交联，就可以例如将它们结合入吸收结构。

本文使用的术语“可逆的交联纤维”和“可逆的交联纤维素纤维”表示交联的纤维或交联的纤维素纤维，其中，在水中浸泡至多4小时后，至少约50、60、70、80、90或95 wt%的交联的纤维解交联，而且其中通过在105℃或更高温度下干燥纤维可使至少50、60、70、80、90或95 wt%的解交联纤维再交联。

本发明的可逆交联纤维特别适用于含高吸收性聚合物(SAP)微粒的吸收芯。交联的纤维分离SAP微粒，并且为流体在SAP微粒周围从吸收芯的潮湿区流向干燥区提供通道。另外，可逆交联纤维有利于在短时间内(例如，一次涌出)吸收大量的尿(或其它流体)。一旦尿或其它流体进入吸收芯，交联纤维就开始解交联。按一个实施方案，在暴露于尿或其它流体0.5~4.0小时后，湿纤维的大部分被解交联。解交联的纤维比永久交联的纤维更大程度地容纳和保留尿或其它流体。结果，吸收芯具有比含常规疏松纤维的吸收芯改良的初始涌出容量，并且具有比含永久交联纤维的吸收芯改良的再润湿特性。

### 吸收结构

本发明的纤维素纤维可被结合入旨在吸收和保留身体流出物的任何一次性或非一次性吸收结构，而且它们被放置或夹持在贴近穿戴者身体处。这样的吸收结构通常被应用于一次性和非一次性吸收制品中。一次性吸收制品的实例包括但不限于，婴儿尿布、成人失禁用品、紧身运动裤、卫生巾和其它妇女卫生用品。其中可结合本发明的纤维素纤维的吸收结构实例包括但不限于下列专利中描述的那些：国际公开号WO 98/47456, WO 99/63906, WO 99/63922, WO 99/63923, WO 99/63925, WO 00/20095, WO 00/38607, WO 00/41882, WO 00/71790 和 WO 00/74620,

以及美国专利 No. 5, 695, 486, 将它们全部并入本文作参考。

### 采集层和分配层

本发明的纤维素纤维可被结合入采集层、分配层或者采集-分配层。这样的层通常被应用于一次性吸收制品所含的吸收结构中。采集和/或分配层可通过任何本领域已知的方法制备并结合入吸收结构。按一个实施方案, 所述吸收结构包含一表层, 它包括本发明的采集层和/或分配层, 和一储存底层(也称为吸收芯)。采集和分配层可以是一层或两层单独的层, 即, 上面的采集层和下方的分配层。下方的分配层迅速从采集层抽出流体并将流体分配入储存层。

本发明的采集层一般包含约 90 ~ 约 100 wt% 的本发明的纤维素纤维, 以分配层的总重量为 100% 计。采集层的密度大致在约 0.04 ~ 约 0.07 g/cm<sup>3</sup> 范围内。

### 吸收芯

本发明的纤维素纤维可被结合入吸收芯(也称为储存层)。吸收芯可包括任何本领域已知的吸收液体的材料。合适的材料包括但不限于, 由脱纤维的、松散的、起毛的和/或亲水性的纤维素纤维或本发明的纤维构成的纤维毡或纤维幅; 高吸收性聚合物(SAP)微粒, 颗粒, 片或纤维(聚集的微粒); 以及上述物质的任意组合。通常, SAP 微粒能吸收它们重量很多倍的液体, 并显著增大吸收芯的吸收容量但基本上不增大所述层的体积。

术语“高吸收性聚合物微粒”或“SAP 微粒”意图包括任何粒状形式的高吸收性聚合物, 包括不规则的颗粒、球形微粒(珠粒)、粉末、片、人造纤维和其它伸长的微粒。SAP 表示已经交联而使它基本上不溶于水的通常是水溶性的聚合物, 通常能吸收它自身重量的至少十倍、优选至少十五倍的生理盐溶液。SAP 微粒可以是任意尺寸或形状。超强吸水剂及其制备方法的很多实例可见于, 例如, 美国专利 Nos. 4, 102, 340; 4, 467, 012; 4, 950, 264; 5, 147, 343; 5, 328, 935;



5, 338, 766; 5, 372, 766; 5, 849, 816; 5, 859, 077 和 Re. 32, 649。合适的 SAP 微粒实例包括但不限于，淀粉接枝共聚物，例如水解的淀粉-丙烯酸酯接枝共聚物；交联羧甲基纤维素及其衍生物；以及改性的亲水性聚丙烯酸酯，例如皂化丙烯酸酯-乙烯基共聚物，中和的交联聚丙烯酸，以及交联的聚丙烯酸盐。

优选地，SAP 微粒在吸收流体时形成水凝胶。更优选地，SAP 微粒具有高凝胶体积或高凝胶强度(通过水凝胶的剪切模量测定)。这样的 SAP 微粒一般含较低含量的可通过与合成尿接触而被提取的聚合物(所谓的可提取物)。这类 SAP 微粒的一个实例是淀粉接枝聚丙烯酸盐水凝胶，可作为 IM1000<sup>®</sup>从 Hoechst-Celanese of Portsmouth, VA 获得。含 SAP 微粒的水凝胶的其它实例包括但不限于，日本的 Sanyo Kasei Kogyo Kabushiki 以商标 SANWET<sup>™</sup> 出售的那些；日本的 Sumitomo Kagaku Kabushiki Haishi 以商标 SUMIKA GEL<sup>™</sup> 出售的那些；和 Stockhausen of Garyville, LA 以商标 FAVOR<sup>™</sup> 出售的那些；以及 BASF of Aberdeen, MS 以商标 ASAP<sup>™</sup> 出售的那些。

按一个优选的实施方案，所述吸收芯包含：(a)SAP 微粒，以及(b)疏松的纤维、基质纤维、本发明的纤维或其任意组合。上述纤维提供结构完整性并为流体流过吸收芯提供通道。

按另一个实施方案，所述吸收芯包含约 30 ~ 约 70 wt% 的 SAP 微粒和约 70 ~ 约 30 wt% 的本发明的纤维素纤维，以吸收芯的总重量为 100% 计。通常，吸收芯的重量密度为约 0.15 ~ 约 0.25 g/cm<sup>3</sup>。

按又一个实施方案，所述吸收芯包含 SAP 微粒和本发明的可逆交联的纤维。按一个优选的实施方案，所述可逆交联的纤维是用草酸、氯乙酸钠或其混合物交联的。通常，所述吸收芯包含约 30 ~ 约 70 wt% 的 SAP 微粒和约 70 ~ 约 30 wt% 的本发明的可逆交联的纤维，以吸收芯的总重量为 100% 计。按另一个优选的实施方案，所述采集层和/或分配层和吸收芯包含用草酸交联的纤维。

本发明的吸收结构可结合入一次性和非一次性吸收制品，例如，纸巾、成人失禁垫和妇女卫生用品。所述吸收制品可包括，位于采集

层和/或分配层上方的液体渗透性表层，它的作用是允许流体流到采集层和/或分配层，以及液体不透性背片，它的作用是容纳流体并防止它流过吸收制品而流到吸收制品的穿戴者的衣服上。

按一个实施方案，本发明的吸收结构被结合入一次性婴儿尿布，后者通常包括：前腰带区、后腰带区和它们之间的分叉处。所述尿布的结构一般包括：液体渗透性表层、液体不透性背片、吸收结构、弹性件和固定扣环。代表性的一次性尿布设计图可见于例如美国专利 Nos. 4, 935, 022 和 5, 149, 335。

按另一个实施方案，本发明的吸收结构被结合入妇女卫生垫，例如，美国专利 No. 5, 961, 505 中描述的那种。

如下实施例举例说明了本发明而不是限制它。除非另外说明，所有的份数和百分数都以重量给出。用于这些实施例中的全部交联剂、交联促进剂和其它化学试剂都可得自 Aldrich Chemical Company of Milwaukee, WI.

### 毛细和解吸压力和饱和容量的测定

毛细吸收和解吸压力都是按“纤维物质中的毛细吸收平衡”，A. A. Burgeni 和 C. Kapur，纺织研究杂志，37:356 ~ 366 (1967) 中描述的方法测定的。该方法详细描述如下：

将 0.75 g 个体化纤维加工成直径约为 55 ~ 60 mm 的圆片。将样品置于 150 ml 粗烧结派热克斯玻璃漏斗 (Corning No. 36060, 可得自 VWR of Suwanee, GA) 的烧结片处。将一块足以提供 0.22 psi 压力、直径与样品直径相当的重物放在样品上。将漏斗底部连接到一个直径渐减的转换接头上，并将一条大约 2 英尺长的 R-3603 Tygon<sup>®</sup> 管的一头连接到转换接头上，另一头连接到放置在能称量到 0.01 g 的电子秤上的流体储器。将所述管连接在所述储器侧面的底部。流体储器中盛有 0.9% 的盐水溶液。流体储器中盐水溶液的高度是在管连接处约 1 英寸以上。在管内注入盐水，在烧结处下方的漏斗中也注入盐水，使得烧结处被盐水浸湿，但烧结处上方没有盐水。从储器到烧结处的盐

水柱是连续的，柱内没有任何空气。

吸收循环如下。从在储器内盐水水位上方一定高度处例如 20、30 或 80 cm 开始，使样品吸收盐水到平衡或稳定状态。稳定状态确定为，在一分钟时间内，储器下方电子秤上显示的盐水重量的变化不大于 0.04 g。当达到稳定状态时，将样品降低 5 cm 更靠近储器内盐水的水位并保持在那里直到达到平衡。将样品又降低 5 cm 并重复上述操作。当样品处于同储器内盐水的水位相同高度平衡时，通过上述操作的逆操作即通过将样品以 5 cm 递增向上移动，使样品经历解吸循环。

与储器内盐水的水位相同时样品中的盐水重量是样品的饱和容量。通过内插法确定向下(吸收)循环中在饱和容量的 50% 时样品在储器内盐水水位上方的高度(以 cm 报告)(中值吸收压力)和向上(解吸)曲线的相应值(中值解吸压力)。在表中以每克样品的盐水克数报告了饱和容量值。

### 实施例 1 ~ 8

表 1 中的实施例 1 ~ 8 制备如下。

将打浆度为 740 ml CSF 的未精制纤维素纤维(可作为 Foley Fluff™ 纤维得自 Buckeye Technologies Inc. of Memphis, TN)在水中制浆，并在常温常压下用 Valley 打浆机精制到合适的打浆度。将纤维离心，手工分离，再风干到 60% 固体物。通过用具有足以将纤维片稀释到 40% 固含量的浓度的柠檬酸水溶液喷洒纤维，而用适当浓度的柠檬酸(干纤维基)交联纤维。然后，将纤维风干到 60% 固含量，抖松，干燥到恒重，并在表 1 中所示温度下再加热 30 分钟。

测定固化的纤维素纤维的保水值、饱和容量、毛细吸收压力和毛细解吸压力。固化的纤维素纤维的保水值是按 TAPPI Useful Methods, UM 256 中描述的操作测定的。毛细吸收和解吸压力是按前述操作测定的。

将结果示于表 1 中。

### 对比实施例 9

在 100℃ 下干燥打浆度为 740 ml CSF 的未精制纤维素纤维(可作为 Foley Fluff™ 纤维得自 Buckeye Technologies Inc. of Memphis, TN)。按实施例 1 中描述的方法测定固化的纤维素纤维的保水值、饱和容量、毛细吸收压力和毛细解吸压力。

将结果示于下表 1 中。

### 对比实施例 10

用足量的水喷洒打浆度为 740 ml CSF 的未精制纤维素纤维(可作为 Foley Fluff™ 纤维得自 Buckeye Technologies Inc.)而产生 40% 的固含量。将纤维风干到 60% 固含量, 机械疏松, 并在 150℃ 下干燥到恒重。然后, 在相同温度下将纤维再加热 30 分钟。按实施例 1 中描述的方法测定固化的纤维素纤维的保水值、饱和容量、毛细吸收压力和毛细解吸压力。

将结果示于表 1 中。

### 对比实施例 11

将打浆度为 740 ml CSF 的未精制纤维素纤维(可作为 Foley Fluff™ 纤维得自 Buckeye Technologies Inc.)在水中制浆, 用 Valley 打浆机精制到约 500 ml CSF 的打浆度。将纤维离心, 手工分离, 风干到 60% 固含量, 抖松, 并在 150℃ 下干燥到恒重。然后, 在 150℃ 下将纤维再加热 30 分钟。按实施例 1 中描述的方法测定固化的纤维素纤维的保水值、饱和容量、毛细吸收压力和毛细解吸压力。

将结果示于表 1 中。

### 对比实施例 12

将打浆度为 740 ml CSF 的未精制纤维素纤维(可作为 Foley Fluff™ 纤维得自 Buckeye Technologies Inc.)在水中制浆, 用 Valley 打浆机精制到约 500 ml CSF 的打浆度。将纤维离心, 手工分离, 风干到

60% 固体物。在用柠檬酸水溶液处理纤维时，用 pH 3 的硫酸水溶液喷洒纤维素纤维到 40% 固含量，以便调节纤维-水混合物的 pH 到实施例 1 中观察的相同 pH。将纤维风干到 60% 固含量，抖松，并在 150℃ 下干燥到恒重。然后，在 150℃ 下将纤维再加热 30 分钟。按实施例 1 中描述的方法测定固化的纤维素纤维的保水值、饱和容量、毛细吸收压力和毛细解吸压力。

将结果示于表 1 中。

#### 对比实施例 13

通过用具有足够稀释度的柠檬酸水溶液喷洒纤维而使纤维片变成 40% 固含量，用 5% 柠檬酸(干纤维基)交联打浆度为 740 ml CSF 的未精制纤维素纤维(可作为 Foley Fluff™ 纤维得自 Buckeye Technologies Inc.)。将纤维片风干到 60% 固含量，机械疏松，在 150℃ 下干燥到恒重。然后，在 150℃ 下将纤维片再加热 30 分钟。按实施例 1 中描述的方法测定固化的纤维素纤维的保水值、饱和容量、毛细吸收压力和毛细解吸压力。

将结果示于表 1 中。

#### 对比实施例 14

重复对比实施例 13 中描述的操作，不同的是，用 10% 柠檬酸代替 5% 柠檬酸进行交联。

将结果示于表 1 中。

表 1

实施例	打浆度 (ml CSF)	交联 (%柠檬酸) (干纤维基)	固化温 度 (°C)	WRV(%)	饱和容量 (g/g)	在饱和容 量的 50 % 时的吸收 压力(cm)	在饱和容 量的 50 % 时的解吸 压力(cm)
实施例 1	500	5	150	44.8	8.2	3.9	13.4
实施例 2	500	10	150	38.1	8.7	4.4	13.5
实施例 3	300	5	150	42.7	8.2	5.3	14.7
实施例 4	300	10	150	41.5	8.6	5.1	14.9
实施例 5	500	5	175	36.7	8.5	4.4	14.0
实施例 6	500	10	175	29.5	8.3	3.1	11.9
实施例 7	300	5	175	33.4	7.9	4.2	15.0
实施例 8	300	10	175	29.9	7.5	3.0	13.3
对比实施例 9	740	-	100	83.0	9.3	12.3	30.5
对比实施例 10	740	-	150	73.6	11.0	12.0	27.4
对比实施例 11	500	-	150	92.1	8.2	8.1	20.7
对比实施例 12	500	-	150	78.6	8.3	5.3	16.3
对比实施例 13	740	5	150	43.3	12.3	-	17.9
对比实施例 14	740	10	150	38.4	12.1	6.7	18.4

如表 1 中的结果所示，精制并交联的纤维表现出比类似的未精制和交联的纤维更低的 WRVs 和解吸压力。

### 实施例 15

#### 精制

制备含 2.75 ~ 3.25 wt% 的从未干燥过的 Foley Fluff™ 纤维(可得自 Buckeye Technologies Inc.)的水浆料。在常温常压下，用 Bauer Model No. 444, 24" 泵泵送该水浆料通过精制机。Bauer 精制机板是 No. A24313。

精制机在 178 安培的电流和 255 加仑/分钟的浆料流速下操作。这些条件产生 30 ~ 60 马力小时/绝干短吨纤维的负荷。生产的纤维具有 680 ml CSF 的打浆度。

#### 去矿化

将精制的纸浆以 2.75 ~ 3.25% 的稠度泵送到辅助底槽中。在搅拌纸浆的同时，添加硫酸直至达到 2.0 的标称 pH。搅拌至少 10 分钟以后，使含水浆料流过辅助底筛达最少 3 小时以脱水。然后，用钠软化的水稀释浆料到 2.0% 的稠度和调节 pH 到 4.5 ~ 5.0。

### 压片

纸浆压片是在得自 Sandy Hill Corporation of Hudson Falls, NY 的造纸机中进行的。稳纸框(纸板宽)最大是 36 英寸。将 2% 纸浆泵送通过纸料箱和定量阀并以控制的流速进入白水窖。直接通蒸汽提高窖内温度至 130 ~ 150°F，用白水稀释窖内的浆料到 1.0 ~ 1.25% 的稠度。

接着，将浆料进料入造纸机的流浆箱，并转移到造纸机的 Fordrinier 部分的移动丝上。进行自然排水和真空辅助排水，直到从横式挤压机排出约 32% 稠度的成型板。形成板后但在横式挤压机之前，用两条喷射水流对湿板去毛边到 24 英寸的幅宽。然后，使具有约 32% 稠度的纤维板通过两个湿压机，在这里进一步脱除水而使板稠密化。从第二个湿压机出来后，纤维板以约 48% 的稠度进入第一个干燥机区段。在第一个干燥机区段，所述纸浆板通过十三个约 300 ~ 325°F 的旋转式蒸汽发生器。所述纸浆板随后在第二个干燥机区段中通过八个旋转式蒸汽发生器，并且从干燥机中出来时湿含量是 4 ~ 8%。将纤维板绕成幅宽约为 23 英寸的卷。该卷材的基础重量为约 0.126 磅/平方英尺，而密度为约 0.60 g/cm<sup>3</sup>。

### 纵切

将上述纸浆卷重新绕到新的芯上，并纵切成更小的卷，每卷 10 英寸宽。

### 化学涂施

将 10 英寸宽的纸浆卷松开，并缓慢地通过一个搅炼压机。搅炼压

机的辊隙充溢了柠檬酸和次亚磷酸钠的水溶液。次亚磷酸钠减轻了纸浆在高温下的变黑。在充溢的辊隙内的柠檬酸和次亚磷酸钠的重量浓度分别约为 14% 和 7%。通过搅炼压机，所述纸浆板吸收了足量的水溶液而达到约 40% 的湿含量。

### 浆板粉碎和疏松

在搅炼压机之后，通过撕碎机、预破碎机 and 拣选机将纤维板撕裂成较小的碎片。然后，将粉碎的纸浆吹入 Sunds Defibrator Model 3784 R0 Fluffer (可得自 Sunds Defibrator, AB of Sundsvall, Sweden) 的入口，辊隙设定在 5.5 mm。该纤维分离机将纤维粕梳散成分离的纤维。用大约 380°F 热空气的高速气流将疏散的纤维粕扫出 R0 Fluffer。

### 干燥和固化

用鼓风机将从 R0 Fluffer 输送疏散的纤维出来的热气流加速通过一个急骤干燥器，在此处蒸发纤维中的全部或几乎全部水。干燥的纤维粕落到一条机械输入带上，在传送带上形成低密度高度膨胀的床。然后，将纤维输入 Proctor & Schwartz K16476 隧道式干燥器 (可得自 Proctor & Schwartz, Inc. of Horsham, PA)。通过一系列热循环空气流，疏散的纤维床通过干燥器中的三个室，先被加热而后冷却。在室 1 中，床温度达到 325 ~ 330°F。在室 2 中，床温度升高到 385 ~ 390°F。在室 3 中，床温度降低到 355 ~ 360°F。在隧道式干燥器中的总时间是约 11.5 分钟。

### 打包

从隧道式干燥器的引出端出来的交联纤维离开传送带进入 3445 型打包机 (可得自 American Baler Company of Bellevue, OH)，在此将该材料压成重约 70 ~ 80 磅的包。

## 实施例 16



按下述方法制备了表 2 中的样品。

将打浆度为 740 ml CSF 的未精制纤维素纤维(可作为 Foley Fluff™ 纤维得自 Buckeye Technologies Inc. of Memphis, TN)在水中制浆,并在常温常压下,用 Bauer Model No. 444, 24" 泵泵送通过精制机而精制到合适的打浆度。任选地,用稀硫酸洗涤纤维(酸洗)以除去矿物质。将精制的纤维压片和干燥。

取一块纤维片浸入盛有交联剂和草酸溶液的浅盘。然后将该纤维片翻转,并浸入第二份交联剂和草酸的溶液。总的溶液含 10% 交联剂(干纤维基)和 5% 草酸(干纤维基)。这些溶液具有足以使这块纤维片呈 40% 的固含量的稀释度。将该纤维片置于密封的聚乙烯袋中保存 1 小时。将纤维风干到 60% 固含量,抖松,干燥到恒重,再在 175℃ 下加热 30 分钟。

测定固化的纤维素纤维的保水值、饱和容量、毛细吸收压力和毛细解吸压力。固化的纤维素纤维的保水值是按 TAPPI Useful Methods, UM 256 中描述的操作测定的。毛细吸收和解吸压力是按前述方法测定的。

将结果示于表 2 中。

表 2

样品	交联剂	打浆度 (ml CSF)	酸洗	WRV (%)	饱和容量 (g/g)	饱和容量的 50%时的吸 收压力(cm)	饱和容量的 50%时的解 吸压力(cm)	羧基 (meq/kgm)
a	丁二酸	740	No	31.5	13.9	6.8	14.7	343.1
b	丁二酸	570	No	36.3	13.5	7.2	17.3	294.1
c	丁二酸	570	Yes	36.0	13.7	7.2	16.1	303.9
d	己二酸	740	No	36.0	13.5	7.4	16.4	228.6
e	己二酸	570	No	39.1	12.6	7.0	16.4	190.6
f	己二酸	570	Yes	40.0	13.1	7.8	18.3	179.3
g	庚二酸	740	No	35.4	14.7	6.4	17.5	231.4
h	庚二酸	570	No	39.4	13.9	6.9	17.7	209.0
i	庚二酸	570	Yes	37.9	12.2	7.3	17.3	200.0
j	丙二酸	740	No	32.8	16.1	7.2	18.9	75.6
k	丙二酸	570	No	36.5	11.6	6.1	16.8	78.2
l	丙二酸	570	Yes	37.7	12.7	7.1	15.8	85.5

### 实施例 17

按下述方法制备表 3 中的样品。

将打浆度为 740 ml CSF 的未精制纤维素纤维(可作为 Foley Fluff™ 纤维得自 Buckeye Technologies Inc. of Memphis, TN)在水中制浆,并在常温常压下,用 Bauer Model No. 444, 24" 泵泵送通过精制机而精制到合适的打浆度。将精制的纤维压片并干燥。如果纤维是湿棉卷,然后将它们离心。

取一块纤维片浸入盛有交联剂、次亚磷酸钠和任选的草酸的溶液的浅盘中。然后翻转纤维片,并再浸入第二份交联剂、次亚磷酸钠和任选的草酸的溶液中。总的溶液含 10% 交联剂(干纤维基)、5% 次亚磷酸钠(干纤维基)和任选的 1% 草酸(干纤维基)。这些溶液具有足以使该纤维片呈 40% 的固含量的稀释度。将该块纤维片置于密封的聚乙

烯袋中保存 1 小时。将纤维风干到 60% 固含量，抖松，干燥到恒重，并在 175℃ 下再加热 30 分钟。

测定固化的纤维素纤维的保水值、饱和容量、毛细吸收压力和毛细解吸压力。固化的纤维素纤维的保水值是按 TAPPI Useful Methods, UM 256 中描述的操作测定的。毛细吸收和解吸压力是按前述操作方法测定的。

将结果示于表 3 中。

表 3

样品	交联剂	草酸的 浓度 (% w/w)	打浆度 (ml CSF)	WRV (%)	饱和容 量 (g/g)	饱和容量 的 50% 时 的吸收压 力 (cm)	饱和容量 的 50% 时 的解吸压 力 (cm)	羧基 (meq/kgm)
a	草酸	-	740	48.3	12.0	6.2	18.9	292.5
b	马来酸	-	740	33.8	15.3	4.7	16.4	529.5
c	丁二酸	-	740	38.2	14.0	5.3	16.7	414.8
d	己二酸	-	740	45.7	13.4	5.7	17.2	343.9
e	丁二酸	1	740	37.8	14.5	4.6	14.9	432.2
f	己二酸	1	740	45.3	13.0	6.1	17.8	356.3
g	柠檬酸	-	740	33.1	15.6	4.4	15.2	442.0
h	草酸	-	680	47.3	10.5	6.5	18.4	287.7
i	马来酸	-	680	34.2	14.4	4.2	15.0	530.2
j	丁二酸	-	680	38.0	12.8	5.8	16.6	436.8
k	己二酸	-	680	49.6	11.8	5.4	15.6	351.3
l	丁二酸	1	680	37.0	14.0	4.4	14.3	424.6
m	己二酸	1	680	45.8	12.3	6.3	17.7	358.5
n	柠檬酸	-	680	31.3	15.8	3.7	13.5	450.3
o	草酸	-	570 (湿棉卷)	59.9	3.2	5.2	12.7	432.0
p	马来酸	-	570 (湿棉卷)	41.6	5.1	3.8	7.7	474.0
q	丁二酸	-	570 (湿棉卷)	34.8	8.8	3.2	8.3	466.1
r	己二酸	-	570 (湿棉卷)	50.1	9.0	3.4	8.7	487.5
s	丁二酸	1	570 (湿棉卷)	36.1	8.8	3.3	8.7	415.4
t	己二酸	1	570 (湿棉卷)	44.2	8.6	3.3	8.9	422.1
u	柠檬酸	-	570 (湿棉卷)	35.0	9.7	3.3	9.2	468.6
v	草酸	-	570	49.6	11.7	5.3	15.8	405.8
w	马来酸	-	570	41.5	12.4	5.9	16.7	450.7
x	丁二酸	-	570	37.2	13.4	4.8	15.1	510.1
y	己二酸	-	570	44.9	11.3	5.3	16.0	328.0
z	丁二酸	1	570	40.7	12.0	5.4	16.2	455.5
aa	己二酸	1	570	48.6	11.4	5.9	16.7	371.0
bb	柠檬酸	-	570	39.9	13.7	3.8	12.9	481.1

### 实施例 18

按下述方法制备表 4 中的样品。

通过将所示量的交联剂和交联促进剂溶于 22.5 g 蒸馏水中，制备表 4 中标出的交联剂和交联促进剂的储备液。

用适量溶液按下述方法处理样品：用适量含交联剂和交联促进剂的储备液处理 15 g(干基)压片的、打浆度为 740 ml CSF 的未精制纤维素纤维(可作为 Foley Fluff™ 纤维得自 Buckeye Technologies Inc. of Memphis, TN)样品。该处理将混合物的纤维固含量降低到 40%。在室温下将纤维置于密封的容器内达 60 分钟，然后风干到 60% 固含量。机械分离纤维，使其个体化，在实验松解机内抖松，并在 175℃ 的强制热风干燥箱中干燥至恒重。在相同温度下将纤维固化 30 分钟。

按下述方法制备对照样：用水将一块干的、打浆度为 740 ml CSF 的未精制纤维素纤维板(可作为 Foley Fluff™ 纤维得自 Buckeye Technologies Inc. of Memphis, TN)稀释到 40% 固含量。用硫酸调节混合物的 pH 到 3。在上述程序中涂施于纤维的储备液的 pH 一般为 3。随后在室温下将混合物置于密封的容器内达 60 分钟，然后风干到 60% 固含量。机械分离纤维，使其个体化，在实验松解机内抖松，并在 175℃ 的强制热风干燥箱中干燥至恒重。在相同温度下将纤维再加热 30 分钟。

获取来自 Pampers® 一次性尿布(可得自 Proctor and Gamble of Cincinnati, OH)的采集-分配层的纤维并用作第二个对照样。

测定上述纤维的保水值、饱和容量、毛细吸收压力和毛细解吸压力。纤维素纤维的保水值是按 TAPPI Useful Methods, UM 256 中描述的操作测定的。毛细吸收和解吸压力和饱和容量是按前述操作方法测定的。

将结果示于表 4 中。

表 4

样品	交联剂	储备液中交联剂的量(g)	交联促进剂	储备液中交联促进剂的量(g)	WRV (%)	饱和容量(g/g)	饱和容量的50%时吸收压力(cm)	饱和容量的50%时解吸压力(cm)
a	无(对比)	-	无	-	59.4	13.6	10.7	24.6
b	Pampers® (对比)	-	-	-	44.9	6.7	4.4	18.2
c	氯乙酸钠	0.75	无	-	49.8	12.7	9.5	22.2
d	氯乙酸钠	1.5	无	-	44.6	11.1	8.2	18.5
e	草酸	0.15	无	-	47.2	12.9	9.1	23.6
f	草酸	0.75	无	-	42.9	13.6	8.6	21.5
g	草酸	1.5	无	-	38.5	15.3	7.6	17.8
h	丁二酸	1.5	无	-	39.8	14.2	7.5	20.4
i	丁二酸	1.5	草酸	0.15	33.8	14.3	7.7	16.6
j	丁二酸	1.5	草酸	0.75	31.5	13.9	6.8	14.7
k	己二酸	1.5	无	-	50.5	14.1	8.0	22.3
l	己二酸	1.5	草酸	0.15	38.9	13.7	8.6	19.8
m	己二酸	1.5	草酸	0.75	36.0	13.5	7.4	16.4
n	丙二酸	1.5	无	-	39.5	13.5	7.8	22.8
o	丙二酸	1.5	草酸	0.75	32.8	16.1	7.2	18.9
p	戊二酸	1.5	无	-	37.1	15.2	7.5	23.4
q	戊二酸	1.5	草酸	0.75	33.0	15.9	7.3	21.9
r	庚二酸	1.5	无	-	42.7	14.8	7.4	23.1
s	庚二酸	1.5	草酸	0.75	35.4	14.7	6.4	17.5
t	辛二酸	1.5	无	-	56.0	13.7	8.3	25.7
u	辛二酸	1.5	草酸	0.75	41.0	14.2	7.2	21.4
v	邻苯二甲酸	1.5	无	-	55.4	13.9	8.4	26.3
w	邻苯二甲酸	1.5	草酸	0.75	42.5	13.0	9.0	24.6
x	四氢邻苯二甲酸	1.5	无	-	53.4	12.6	8.4	22.5
y	四氢邻苯二甲酸	1.5	草酸	0.75	39.4	13.3	7.4	19.9
z	富马酸	1.5	无	-	44.5	13.9	9.1	24.1
aa	富马酸	1.5	草酸	0.75	41.5	12.7	8.4	19.2
bb	乙醇酸	1.5	无	-	47.8	13.3	8.7	22.0
cc	乙醇酸	1.5	草酸	0.75	39.6	14.0	7.3	17.4
dd	酒石酸	1.5	无	-	34.3	13.7	7.3	18.5
ee	酒石酸	1.5	草酸	0.75	32.2	13.1	7.3	18.3
ff	苹果酸	1.5	无	-	31.6	14.5	6.9	19.0
gg	苹果酸	1.5	草酸	0.75	30.1	14.0	6.6	18.7
hh	葡糖二酸	1.5	无	-	49.6	13.4	9.4	22.8
ii	葡糖二酸	1.5	草酸	0.75	41.1	11.4	8.2	19.4
jj	粘酸	1.5	无	-	55.9	12.4	9.9	19.0
kk	粘酸	1.5	草酸	0.75	40.3	11.9	8.4	17.1
ll	天冬氨酸	1.5	无	-	55.2	13.9	9.5	26.6
mm	天冬氨酸	1.5	草酸	0.75	37.5	14.6	6.5	16.5
nn	谷氨酸	1.5	无	-	52.8	13.8	7.8	25.1
oo	谷氨酸	1.5	草酸	0.75	37.4	14.2	7.0	17.3
pp	EDTA	1.5	无	-	50.7	12.1	8.6	21.9
qq	EDTA	1.5	草酸	0.75	39.7	12.1	8.0	18.4

### 实施例 19

通过实施例 18 中描述的方法，用 1.5 g 氯乙酸钠制备交联纤维的样品。用 1.5 g 草酸代替氯乙酸钠制备第二个样品。

为了比较，通过实施例 18 中描述的方法，用含 10 wt% 柠檬酸的储备液制备交联纤维的样品。

通过前述程序使这些样品经历第一次毛细吸收-解吸循环。然后，通过相同的操作方法，使这些样品经历第二次毛细吸收-解吸循环。两次循环观察到的吸收和解吸压力示于下表 5 中。

用未交联的 Foley Fluff™ 纤维重复该试验。

表 5

	交联剂			
	无	草酸	氯乙酸钠	柠檬酸
第一次循环				
饱和容量 (g/g)	13.6	15.3	12.2	18.5
在饱和容量的 50% 时的吸收压力 (cm)	10.7	7.6	10.5	7.0
在饱和容量的 50% 时的解吸压力 (cm)	24.6	17.8	18.2	13.5
第二次循环				
饱和容量 (g/g)	11.8	13.1	9.6	16.5
在饱和容量的 50% 时的吸收压力 (cm)	>30	>30	>30	15.3
在饱和容量的 50% 时的解吸压力 (cm)	25.8	29.3	24.7	18.4

### 实施例 20

制备实施例 19 中描述的样品并使其经历两次毛细吸收-解吸循环。

将这些样品在 105℃ 的强制热风干燥箱中干燥过夜。或者，将样品在 105℃ 下干燥至恒重，并在 175℃ 下再加热 30 分钟(固化)。测定样品的饱和容量以及吸收和解吸压力。

将结果示于表 6 中。

表 6

	交联剂			
	无	草酸	氯乙酸钠	柠檬酸
在 105℃ 下干燥				
饱和容量 (g/g)	12.8	12.3	10.3	17.1
在饱和容量的 50% 时的 吸收压力 (cm)	12.2	8.6	11.5	7.1
在饱和容量的 50% 时的 解吸压力 (cm)	24.7	18.1	19.8	14.3
在 175℃ 下固化				
饱和容量 (g/g)	11.3	11.2	9.5	14.4
在饱和容量的 50% 时的 吸收压力 (cm)	13.0	6.8	12.6	7.2
在饱和容量的 50% 时的 解吸压力 (cm)	24.6	18.1	19.6	13.7

### 实施例 21

#### 化学涂施

通过混合 151 磅 10 wt% 草酸溶液、15 磅 50 wt% 次亚磷酸钠溶液和 1 磅水来制备草酸和次亚磷酸钠的水溶液。

将 10 英寸宽的 Foley Fluff™ 纤维卷(可得自 Buckeye Technologies Inc.)松开，并缓慢地通过一个搅炼压机。搅炼压机的辊隙充溢了草酸和次亚磷酸钠的水溶液。次亚磷酸钠减轻了纤维粘在高温下的变黑。通过搅炼压机，纤维板吸收足量的水溶液而达到约 47



%的湿含量，以干纤维总重量为 100% 计。处理过的板还含有约 10 wt % 的草酸和 5 wt % 的次亚磷酸钠，以干纤维总重量为 100% 计。

### 纤维板粉碎和抖松

在搅炼压机之后，通过撕碎机、预破碎机 and 拣选机将纤维板撕裂成较小的碎片。然后，将粉碎的纸浆吹入 Sunds Defibrator Model 3784 RO Fluffer (可得自 Sunds Defibrator, AB of Sundsvall, Sweden) 的入口，辊隙设定在 5.5 mm。该纤维分离机将纤维粕梳散成分离的纤维。用大约 380°F 热空气的高速气流将抖松的纤维粕扫出 RO Fluffer。

### 干燥和固化

用鼓风机将从 RO Fluffer 输送抖松的纤维出来的热气流加速通过一个急骤干燥器，在此处蒸发纤维中的全部水。干燥的纤维粕落到一条机械输入带上，在传送带上形成低密度高度膨胀的床。然后，将纤维输入 Proctor & Schwartz K16476 隧道式干燥器 (可得自 Proctor & Schwartz, Inc. of Horsham, PA)。通过一系列热循环空气流，抖松的纤维床通过干燥器中的三个室被加热。在室 1 中，床温度达到 330 ~ 340°F。在室 2 中，床温度升高到 375 ~ 385°F。在室 3 中，床温度降低到 355 ~ 360°F。在三个加热区后，纤维床通过最后的一个隔热室，没有另外加热。在隧道式干燥器中的总时间是约 11.5 分钟。

### 打包

从隧道式干燥器的引出端出来的交联纤维离开传送带进入 3445 型打包机 (可得自 American Baler Company of Bellevue, OH)，在此将该材料压成重约 85 ~ 100 磅的大包。

本文引述的所有文献都并入作参考。至于本说明书与参考文献之间可能存在的矛盾，以本文公开的语言为准。