



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114867911 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 05

(21) 申请号 202080089779.2

(22) 申请日 2020.12.22

(30) 优先权数据

1951551-9 2019.12.23 SE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.06.23

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2020/062325 2020.12.22

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/130669 EN 2021.07.01

(71) 申请人 斯道拉恩索公司

地址 芬兰赫尔辛基

(72) 发明人 K. 贝克福克 I. 海斯卡宁 N. 米基

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 李玉钢

(51) Int. Cl.

*D21H 11/18* (2006.01)

*B08B 17/06* (2006.01)

*B32B 3/26* (2006.01)

*B32B 27/10* (2006.01)

*B81C 1/00* (2006.01)

*C08J 5/18* (2006.01)

*C08L 1/02* (2006.01)

*C09D 5/16* (2006.01)

*D21H 27/02* (2006.01)

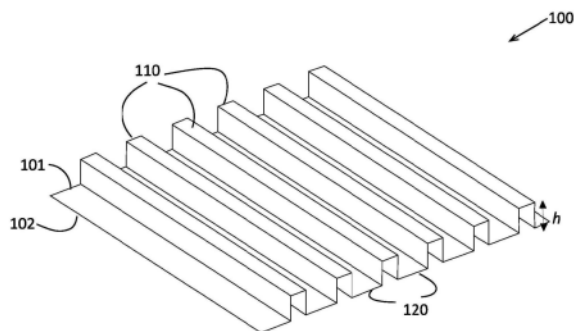
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

图案化液体排斥性纳米纤维素膜

(57) 摘要

提供了包含纳米纤维素的有纹理的膜。膜的至少第一表面包含图案化的、有纹理的表面,其通过重复的突出区域和至少一个排列在所述突出区域之间的非突出区域形成。突出和非突出区域之间的特定高度差可提供液体排斥性质。还提供了用于制造所述有纹理的膜的方法。



1. 包含纳米纤维素的有纹理的膜(100),所述有纹理的膜在第一平面中延伸,并且具有相反的第一表面(101)和第二表面(102),其中至少所述第一表面(101)包含重复的突出区域(110)的图案,以及至少一个排列在所述突出区域(110)之间的非突出区域(120),其中各突出区域(110)从相邻的非突出区域(120)突出高度h,所述高度h是在垂直于所述有纹理的膜(100)的平面的方向上确定的,所述高度h为在1-100 $\mu\text{m}$ 之间。

2. 根据权利要求1的有纹理的膜(100),其中所述高度h为小于50 $\mu\text{m}$ 、优选地小于30 $\mu\text{m}$ 。

3. 根据前述权利要求任一项的有纹理的膜(100),其中相邻突出区域(110)之间的最短距离a为在1-1000 $\mu\text{m}$ 之间、优选地在2-500 $\mu\text{m}$ 之间、更优选地在3-50 $\mu\text{m}$ 之间,所述距离a是在有纹理的膜(100)的所述第一平面中测量的。

4. 根据前述权利要求任一项的有纹理的膜(100),其中各突出区域(110)在所述有纹理的膜(100)的第一平面中延伸,基本上从所述有纹理的膜(100)的一个边缘延伸,并且基本上延伸到所述有纹理的膜(100)的相反边缘。

5. 根据权利要求1-3任一项的有纹理的膜(100),其中各突出区域(110)为基本上长方体的,其具有正交的高度h、宽度w和长度l尺寸,其中宽度w和长度l尺寸是在所述有纹理的膜(100)的平面中测量的,并且高度h尺寸是垂直于宽度w和长度l尺寸两者测量的。

6. 根据权利要求5的有纹理的膜(100),其中相邻突出区域(110)之间的最短距离a处在垂直于所述长度尺寸l的方向上。

7. 根据权利要求5-6任一项的有纹理的膜(100),其中所述宽度w尺寸为在0.5-1000 $\mu\text{m}$ 之间、优选地在0.5-500 $\mu\text{m}$ 之间、更优选地在0.5-50 $\mu\text{m}$ 之间;和/或所述长度l尺寸为在1-1000 $\mu\text{m}$ 之间、优选地在2-500 $\mu\text{m}$ 之间、更优选地在3-50 $\mu\text{m}$ 之间。

8. 根据前述权利要求任一项的有纹理的膜(100),其中一个连续的非突出区域(120)排列在所述突出区域(110)的图案之间,并定义了突出区域(110)的图案。

9. 根据前述权利要求任一项的有纹理的膜(100),其在所述第一表面(101)或所述第二表面(102)、优选地所述第二表面上包含涂覆层。

10. 根据权利要求9的有纹理的膜(100),其中所述涂覆层为聚合物层或纤维质层;优选地为聚合物层、更优选地为热塑性聚合物层。

11. 根据前述权利要求任一项的有纹理的膜(100),所述膜包含一种或多种疏水化学品,诸如硬脂酸钙,脂肪酸,诸如硬脂酸,有机硅,蜡,烃,诸如AKD或ASA,或树脂,优选地树脂或蜡。

12. 根据前述权利要求任一项的有纹理的膜(100),其中膜中的纳米纤维素含量为至少50重量%、优选地至少60重量%、并且更优选地至少70重量%,基于所述膜的总固含量计。

13. 根据前述权利要求任一项的有纹理的膜(100),其中当根据标准DIN53147对克数为大约30gsm的膜测量时,所述有纹理的膜具有大于50%、优选地大于75%、并且更优选地大于85%的透明度。

14. 根据前述权利要求任一项的有纹理的膜(100),其中所述有纹理的膜(100)提供至少对油脂/油、水分、氧或香味之一的增加的阻隔。

15. 用于制造根据前述权利要求任一项的包含纳米纤维素的有纹理的膜(100)的方法,所述方法包含如下步骤:

a. 提供有纹理的带或圆柱体,所述有纹理的带或圆柱体的表面包含重复的凹陷区域的

图案和至少一个排列在所述凹陷区域之间的非凹陷区域,其中各凹陷区域从相邻的非凹陷区域凹陷深度d,所述深度d是在垂直于所述有纹理的带的表面的方向上确定的,所述深度d为在1-100 $\mu\text{m}$ 之间;

b. 将包含纳米纤维素的水性悬浮体流延成形到包含重复图案的所述有纹理的带的表面上;并且将所述悬浮体脱水,以形成包含纳米纤维素的湿的有纹理的幅材;以及

c. 将所述湿的有纹理的幅材干燥,以提供根据权利要求1-14任一项的有纹理的膜(100)。

16. 用于制造根据权利要求1-14任一项的包含纳米纤维素的有纹理的膜(100)的方法,所述方法包含如下步骤:

a. 将包含纳米纤维素的水性悬浮体流延或湿法铺设到基本上光滑的脱水用表面上,并且将所述悬浮体脱水,以形成包含纳米纤维素的湿幅材;

b. 倚靠有纹理的带或圆柱体的表面按压所述包含纳米纤维素的湿幅材,所述有纹理的带或圆柱体的所述表面包含重复的凹陷区域的图案和至少一个排列在所述凹陷区域之间的非凹陷区域,其中各凹陷区域从相邻的非凹陷区域凹陷深度d,所述深度d是在垂直于所述有纹理的带或圆柱体的表面的方向上确定的,所述深度d为在1-100 $\mu\text{m}$ 之间;以提供包含纳米纤维素的湿的有纹理的幅材;其中,在按压步骤期间,倚靠渗透性的表面诸如非织造织物、网或薄膜按压所述包含纳米纤维素的湿幅材,并将其脱水,以及;

c. 将所述包含纳米纤维素的湿的有纹理的幅材干燥,以形成根据权利要求1-14任一项的有纹理的膜(100)。

17. 根据权利要求16的方法,其中步骤b.期间的压力为在0.5-100MPa之间、优选地在1-50MPa之间。

18. 根据权利要求15-17任一项的方法,其进一步包含如下步骤:使用表面处理组合物诸如疏水的表面处理组合物涂覆有纹理的膜的有纹理的第一表面和/或所述第二表面。

19. 根据权利要求15-18任一项的方法,其中所述包含纳米纤维素的水性悬浮体具有至少1重量%并且优选地至少3重量%的固含量。

20. 根据权利要求1-14任一项的有纹理的膜(100)用作包装材料、任选地用作与至少一种其它材料的层压物的用途,其中所述膜的有纹理的表面优选地排列成使得其接触包装的内容物。

21. 层压材料,其包含根据权利要求1-14任一项的有纹理的膜(100),以及层压到所述有纹理的膜的一个表面、优选地层压到其第二表面的纸、纸板或聚合物层的另外的层。

22. 有纹理的膜(100),其可通过根据权利要求15-19任一项的方法获得。

23. 根据权利要求22的有纹理的膜(100)用作包装材料、任选地用作与至少一种其它材料的层压物的用途,其中所述膜的有纹理的表面优选地排列成使得其接触包装的内容物。

24. 层压材料,其包含根据权利要求22的有纹理的膜(100),以及层压到所述有纹理的膜的一个表面、优选地层压到其第二表面的纸、纸板或聚合物层的另外的层。

## 图案化液体排斥性纳米纤维素膜

### 技术领域

[0001] 提供了有纹理的膜,其包含纳米纤维素并且具有液体排斥性(例如疏水)性质。还提供了用于制造所述有纹理的膜的方法。所述膜适用于包装例如可食用液体或食物。

### 背景技术

[0002] 微或纳米图案化的表面和结构可提供独特的液体排斥性表面。通常,最佳效果是通过表面粗糙度(纹理)和化学两者进行优化而获得的。因而,基本原理是,使小空穴或孔填充有空气,并且空气从而提供液体(水)排斥性表面。

[0003] 如今,用于大规模制造液体排斥性表面的可得的技术是相对有限的。多种商业方案提供了各种化学品,这些化学品提供了表面化学的特定改变,而典型地,表面图案化较不常见。

[0004] 在纸张或包装材料的情形中,已取得科学进步。其包括例如:

[0005] -在纸或纸板的矿物涂料(硬脂酸改性的矿物)中使用改性的碳酸钙颗粒,见Wang等人,Journal of Bioresources and Bioproducts.2017,2(2):89-92

[0006] -使用化学品的原子层沉积(ALD)或者等离子体或液体火焰沉积,以形成高度排斥性的表面,见例如Teisala等人Surface Coatings and Technology,vol.205,2,2010年10月15日,第436-455页

[0007] -对热塑性涂层(例如PP箔)使用刻蚀,以产生超疏水性,见Telacka等人,ACS Macro Letters,5(9),1034-1038

[0008] -使用纳米颗粒(诸如硅-氧化物)以产生纳米粗糙度纹理,等等,见例如EP2837736A1

[0009] Liu等人Materials 2013,9,124中给出了用于在基于纤维素的基材上构建超疏水涂层的常规技术的概述。

[0010] 许多所呈现的技术和方案的问题是,它们使用纳米颗粒或化学品,其可迁移至食物/液体中,产生毒性的问题。另一问题是,液体排斥性表面的稳定性有限,即(机械或化学或物理化学)划痕耐受性差。

[0011] 此外,许多已知方案适合于短程液体排斥性,但是未真正教导如何制造还可提供气体和/或WVTR阻隔的这样的表面。

[0012] 此外,大多技术适用于后转化,并且不可整合于在线(on-line)或内联(in-line)工艺中。还需要解决如下问题:在基于“软”纤维的材料(诸如纳米纤维素膜)上制造图案化或有纹理的表面。

[0013] 这些以及其它问题,通过本发明得以解决。

### 发明内容

[0014] 提供了包含纳米纤维素的有纹理的膜,所述有纹理的膜在第一平面中延伸,并且具有相反的第一和第二表面,其中至少所述第一表面包含重复的突出区域的图案和至少一

个排列在所述突出区域之间的非突出区域,其中各突出区域从相邻的非突出区域突出高度 $h$ ,所述高度 $h$ 在垂直于所述有纹理的膜的平面的方向上确定,所述高度 $h$ 为在 $1-100\mu\text{m}$ 之间。

[0015] 还公开了用于制造所述有纹理的膜的方法。还提供了所述有纹理的膜用作包装材料的用途。本技术的其它方面描述于以下权利要求和说明书文本中。

### 附图说明

[0016] 图1显示了本发明的有纹理的纳米纤维素膜的一个实施方式的示意图。

[0017] 图2显示了本发明的有纹理的纳米纤维素膜的另一实施方式的示意图。

[0018] 图3显示了依照图2的两个突出区域的放大视图。

### 具体实施方式

[0019] 本发明在基于“软”纤维的材料(诸如纳米纤维素膜)上提供了图案化或有纹理的表面。不受制于理论,纳米纤维素结构提供了纳米尺度上的结构,而纹理提供了微米尺度上的结构,这是液体排斥性材料所要求的。纳米尺度结构指的是,纤丝直径在 $1-100\text{nm}$ 区域中,以及颗粒包括例如具有平均尺寸在 $1-100\text{nm}$ 区域中的孔。微米尺度指的是具有 $100\text{nm}$ 以上的平均直径的这样的颗粒或结构。膜的优选厚度为 $5-200\mu\text{m}$ 。所述膜具有 $10-100\text{g}/\text{m}^2$ 的基于重力的重量(干)。

[0020] 在此上下文中,“软”意指例如在形变之后至少部分地回到其原始形状的材料。在这样的软材料中,由于特征性的材料性质而难以进行机械压制。

[0021] 因此,提供了包含纳米纤维素的有纹理的膜。所述有纹理的膜的实施方式一般地显示于图1和2中。所述有纹理的膜在第一平面中延伸,并且具有相反的第一表面101和第二表面102。所述膜的至少第一表面101包含重复的突出区域110的图案和至少一个排列在所述突出区域110之间的非突出区域120。所述突出区域和非突出区域之间的特定高度差提供了液体排斥性质。本文本中,术语“有纹理(的)”用于意指与“图案化(的)”相同的含义。

[0022] 因此,各突出区域从相邻的非突出区域突出高度 $h$ ,所述高度 $h$ 是在垂直于所述有纹理的膜的平面的方向上确定的,所述高度 $h$ 为在 $1-100\mu\text{m}$ 之间。合适地,所述高度 $h$ 为:小于 $50\mu\text{m}$ 、更优选地小于 $30\mu\text{m}$ 、并且最优选地在 $0.1$ 和 $20\mu\text{m}$ 之间、诸如在 $1$ 和 $20\mu\text{m}$ 之间。在一实施方式中,所述高度 $h$ 为:小于 $50\mu\text{m}$ 但是大于 $5\mu\text{m}$ 、或小于 $50\mu\text{m}$ 但是大于 $10\mu\text{m}$ 、或小于 $50\mu\text{m}$ 但是大于 $12\mu\text{m}$ 、或小于 $50\mu\text{m}$ 但是大于 $15\mu\text{m}$ 、或小于 $50\mu\text{m}$ 但是大于 $20\mu\text{m}$ 。在另一实施方式中,所述高度 $h$ 为:小于 $30\mu\text{m}$ 但是大于 $5\mu\text{m}$ 、或小于 $30\mu\text{m}$ 但是大于 $10\mu\text{m}$ 、或小于 $30\mu\text{m}$ 但是大于 $12\mu\text{m}$ 、或小于 $30\mu\text{m}$ 但是大于 $15\mu\text{m}$ 、或小于 $30\mu\text{m}$ 但是大于 $20\mu\text{m}$ 。

[0023] 若突出区域/非突出区域不具有平坦表面,则所述高度 $h$ 将作为所述突出区域与非突出区域相比的最大高度来测量。

[0024] 典型地,所述有纹理的膜的第一平面中测得的相邻突出区域之间的最短距离 $a$ 为在 $1-1000\mu\text{m}$ 之间、优选地在 $2-500\mu\text{m}$ 之间、更优选地在 $3-50\mu\text{m}$ 之间。

[0025] 在一方面中,各突出区域110在所述有纹理的膜的第一平面中延伸,基本上从所述有纹理的膜的一个边缘延伸,并且基本上延伸到所述有纹理的膜的相反边缘。因此,可以所需方向选择性地引导所述第一表面101上的任何水滴。这样的方面在图1中说明。在这样的方面中,接触角仅在一个方向上是高的。该种类的结构亦称为通道或微通道,其中所述纹理

既可提供超疏水特性,又可提供超亲水特性。在该实施方式中,所述突出区域的宽度 $w$ 为在 $0.5-1000\mu\text{m}$ 之间、优选地在 $0.5-500\mu\text{m}$ 之间、更优选地在 $0.5-50\mu\text{m}$ 之间。

[0026] 在另一方面中,如图2-3中所示,各突出区域110为基本上长方体,其具有正交的高度 $h$ 、宽度 $w$ 和长度 $l$ 尺寸,其中宽度 $w$ 和长度 $l$ 尺寸是在所述有纹理的膜100的平面中测量的,并且高度 $h$ 尺寸是垂直于宽度 $w$ 和长度 $l$ 尺寸两者测量的。如还在图3中所示,相邻突出区域110之间的最短距离 $a$ 可位于垂直于所述长度尺寸 $l$ 的方向上(即在此方向上测量)。

[0027] 在该方面中,宽度 $w$ 尺寸为在 $0.5-1000\mu\text{m}$ 之间、优选地在 $0.5-500\mu\text{m}$ 之间、更优选地在 $0.5-50\mu\text{m}$ 之间;和/或所述长度 $l$ 尺寸为在 $1-1000\mu\text{m}$ 之间、优选地在 $2-500\mu\text{m}$ 之间、更优选地在 $3-50\mu\text{m}$ 之间。

[0028] 在其它方面中,各突出区域可具有另外的三维形状,例如半球形、圆柱形、锥形,其中所有突出区域均具有高度 $h$ 。

[0029] 在一方面中,一个连续的非突出区域排列在突出区域的所述图案之间,并定义了突出区域的所述图案。

[0030] 本文中所述的微图案可实现足够的液体排斥性。为了更精确地控制润湿行为/疏水性,给定的周期性、高度以及长度/宽度可为优选的。

[0031] 进一步,在某些实施方式中,所述有纹理的膜的有纹理的第一表面涂覆有表面处理组合物,诸如疏水的表面处理组合物。所述表面处理组合物可包含疏水化学品,诸如硬脂酸钙,脂肪酸,诸如硬脂酸,有机硅,蜡或烃,诸如AKD,ASA,或树脂,优选地蜡或树脂。所述表面处理组合物中还可包含油以及对液体润湿和吸收行为产生显著影响的其它低极性化学品。

[0032] 一种可能性是,所述表面处理组合物是在图案化之后施加的。然而,若对所述有纹理的表面进行涂覆(表面处理)则应小心,以避免失去或显著降低图案化的效果。

[0033] 在本情形中,优选的所述第一表面的水的接触角为大于 $105^\circ$ 、更优选地大于 $110^\circ$ 、并且最优选地大于 $120^\circ$ 。在 $120-130^\circ$ 之间的接触角可足够。“超疏水”表面(有时称为“超级疏水(ultrahydrophobic)”)通常定义为具有大于 $150^\circ$ 的水的静态接触角的表面。优选地,接触角是在室温和 $50\% \text{RH}$ 下,以 $2-5$ 微升的液滴体积和 $0.5\text{s}$ 的接触时间测量的。定义表面性质的另一方式是以“滚落(roll-off)”角,即当倾斜时液滴滚落第一表面的角度。在 $23^\circ\text{C}$ 和 $50\% \text{RH}$ 下对于水(疏水的)或油(疏油的)确定的滚落角为小于 $20^\circ$ 、优选地小于 $15^\circ$ 、并且最优选地小于 $10^\circ$ 。

[0034] 分析液体排斥性效应的另一可能方式是测量表面积并确定粗糙度因子,粗糙度因子应大于1。粗糙度因子是通过实际表面积除以投影(projected)表面积确定的。

[0035] 长方体图案化表面的一个实例具有以下尺寸;高度 $h$ 为 $10\mu\text{m}$ ,宽度 $w$ 为 $1\mu\text{m}$ ,以及突出区域之间的距离 $a$ 为 $9\mu\text{m}$ ,则表面的接触角将为至少 $108^\circ$ 。相应地,若长方体尺寸为:高度 $h$   $10\mu\text{m}$ 、宽度 $w$   $0.5\mu\text{m}$ 、以及距离 $a$   $4.5\mu\text{m}$ ,则接触角应为至少 $101^\circ$ 。因而,若目标是某种润湿行为,则可使用表面化学和微结构的组合。

[0036] 纳米纤维素膜的一个优点是,它们可对可见光透明。因此优选地,当使用标准DIN 53147对克数大约 $30\text{gsm}$ 的膜测量时,所述有纹理的膜具有大于 $50\%$ 、优选地大于 $75\%$ 并且更优选地大于 $85\%$ 的透明度。注意,所述纳米纤维素膜可具有对可见光高的透明度但是对UV光差的透明度。

[0037] 本文中所述的有纹理的膜可提供至少对油脂/油、水分、氧或香味之一的增加的阻隔。合适地,所述有纹理的膜在10-50gsm之间的克数下具有根据ASTM D-3985的小于5000cc/m<sup>2</sup>/24h(23°C,50%RH)、更优选地在100-1000cc/m<sup>2</sup>/24h范围中的氧透过率(OTR)值。在这些条件下,该OTR亦可低于100cc/m<sup>2</sup>/24h,诸如5-100cc/m<sup>2</sup>/24h。使用较厚的纳米纤维素膜,或者使用包含高含量的特定水溶性聚合物的膜,可提供甚至在0.1-10cc/m<sup>2</sup>/24h范围中的氧阻隔性质(OTR)。

[0038] 纳米纤维素

[0039] 本发明提供了包含纳米纤维素的有纹理的膜。在本技术的上下文中,纳米纤维素应意指其中至少一个维度(优选地直径)小于1000nm的纳米尺度纤维素纤维或纤丝。纳米纤维素悬浮体还可包含部分或非原纤化的纤维素或木质纤维素纤维。优选地,纤维素纤维原纤化至如下程度:该程度使得当使用BET方法对于经溶剂交换和冷冻干燥的材料确定时,所形成的纳米纤维素的最终比表面积为约1至约500m<sup>2</sup>/g,诸如10至300m<sup>2</sup>/g,或更优选地50-200m<sup>2</sup>/g。纳米纤维素的均值平均纤丝直径为1-1000nm、优选地10-1000nm。所述纳米纤维素可通过分析高分辨率SEM或ESEM图像表征。

[0040] 对于纳米纤维素存在不同的同义词,诸如:纤维素微纤丝、原纤化的纤维素、纳米原纤化的纤维素(NFC)、纤丝聚集物、纳米尺度纤维素纤丝、纤维素纳米纤维、纤维素纳米纤丝、纳米晶纤维素、纤维素微纤维、纤维素纤丝、纤维素纳米丝、微原纤纤维素、微原纤化纤维素(MFC)、微纤丝聚集物和纤维素微纤丝聚集物。

[0041] 合适地,所述有纹理的膜中的纳米纤维素含量为至少50重量%、优选地至少60重量%、并且更优选地至少70重量%,基于干膜的总固含量计。在一实施方式中,所述有纹理的膜包含至多50重量%(诸如至多30重量%、合适地至多20重量%)的部分或非原纤化的纤维素或木质纤维素纤维,基于干膜的总固含量计,所述纤维具有大于1000nm的均值平均纤丝直径。

[0042] 存在各种方法用于制造纳米纤维素,诸如单道次或多道次精磨,预水解继以精磨,或者纤丝的高剪切崩解或释放。通常要求一个或若干预处理步骤,以使得纳米纤维素制造既能量高效又可持续。因而,待供应的浆的纤维素纤维可以酶或化学方式预处理,例如以降低半纤维素或木质素的量。纤维素纤维可在原纤化之前进行化学改性,其中纤维素分子含有除了存在于原始纤维素中的官能团以外的(或更多的)官能团。这样的基团尤其包括:羧甲基,醛,和/或羧基基团(通过N-氧基介导的氧化,例如“TEMPO”,获得的纤维素),或季铵(阳离子型纤维素)。在上述方法之一中改性或氧化之后,更易于将纤维崩解呈纳米纤维素。

[0043] 纳米纤维素可含有一些半纤维素;量取决于植物来源。经预处理的纤维(例如经水解、预溶胀或氧化的纤维素原材料)的机械崩解是使用合适的装置实施的,所述装置诸如:精磨机,研磨机,均化器,胶化器(colloider),摩擦研磨机,超声发生器,单螺杆或双螺杆挤出机,流化器诸如微流化器、宏流化器或流化器型均化器。取决于纳米纤维素制造方法,产品还可含有细料,或纳米晶纤维素,或例如其它存在于木材纤维或造纸工艺中的化学品。所述产品还可含有各种量的未有效原纤化的微米尺寸纤维颗粒。

[0044] 纳米纤维素可由木材纤维素纤维生产,所述木材纤维素纤维来自硬木或软木纤维两者。纳米纤维素还可由微生物来源,农业纤维(诸如,麦草浆、竹子、甘蔗渣),或其它非木材纤维来源制得。优选地,纳米纤维素是由浆制得的,包括来自原始纤维的浆,例如机械、化

学和/或热机械浆。纳米纤维素还可由损纸或经再循环的纸(即消费前和后的废物)制得。

[0045] 纳米纤维素可为天然的(即化学未改性的),或者其可经化学改性。典型地,磷酸化的纳米纤维素是通过如下获得的:使浸泡在 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、水和尿素的溶液中的纤维素纤维反应,并随后使纤维原纤化。一种具体方法涉及:提供纤维素浆纤维在水中的悬浮体,并将在所述水悬浮体中的纤维素浆纤维磷酸化,之后使用本领域常见的方法进行原纤化。合适的磷酸化试剂包括:磷酸,五氧化二磷,磷酰氯,磷酸氢二铵,以及磷酸二氢钠。

[0046] 上述纳米纤维素的定义包括但是不限于ISO/TS 20477:2017标准中的纳米纤维素的定义。

[0047] 膜可包括其它纤维素组分。例如,膜可包含阳离子型或阴离子型纳米纤维素;诸如羧甲基化的纳米纤维素。

[0048] 优选地,有纹理的膜基本上不含非原纤化的纤维。浆纤维和粗细粉的量可在0-60重量%范围中,基于干膜的总固含量计。之后可例如通过如下预估浆纤维和细粉的量:使干或湿的样品崩解,之后分级,并分析级分的颗粒尺寸。优选地,将从未干燥的配料分级并分析,以分别确定细粉和纤维的量。

[0049] 膜还可以1-30重量%的范围包含一种或多种填料,诸如纳米填料,基于干膜的总固含量计。典型的纳米填料可为纳米粘土、膨润土、二氧化硅或硅酸盐、碳酸钙、滑石,等等。优选地,填料的至少一部分为板状(platy)填料。优选地,填料的一个维度应具有1nm至10 $\mu\text{m}$ 的平均厚度或长度。若例如通过光散射技术确定填料的颗粒尺寸分布,则优选颗粒尺寸应具有小于800nm的平均颗粒尺寸,优选地大于90%的颗粒具有800nm以下的直径。

[0050] 膜还可包含聚合物,诸如水溶性聚合物和天然胶。这样的聚合物可起到增强剂的功能。水溶性聚合物可为例如聚乙烯醇,而天然胶可为例如瓜尔胶,纤维素衍生物,半纤维素和其它多糖,淀粉(包括天然淀粉或改性淀粉,诸如,阳离子型淀粉、非离子型淀粉、阴离子型淀粉或两性淀粉),木质素,蛋白质或衍生物,和/或其混合物。

[0051] 优选的一组聚合物为纤维素醚,诸如羧甲基纤维素钠、甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素,及其衍生物,优选地具有较高取代度。优选地,纤维素醚的量在如下范围中:1-50重量%、并且更优选地5-40重量%、并且最优选地10-30重量%,按干膜的重量计。

[0052] 在一优选方面中,所述有纹理的膜包含一种或多种疏水化学品,诸如硬脂酸钙,脂肪酸,诸如硬脂酸,有机硅,蜡,烃,诸如AKD或ASA,或树脂,优选地树脂或蜡。

[0053] 在进一步方面中,所述有纹理的膜还可含有保留(retention)和排水(drainage)化学品,诸如阳离子型聚丙烯酰胺、阴离子型聚丙烯酰胺、二氧化硅、纳米粘土、明矾、PDADMAC、PEI、PVAm,等等。

[0054] 在仍进一步实施方式中,所述有纹理的膜还可含有其它典型的加工或性能化学品,诸如染料或荧光增白剂,消泡剂,湿强度树脂,杀生物剂,疏水剂,阻隔化学品,增塑剂,润湿剂,等等。

[0055] 如上文所阐述,当基于膜的干重量计纳米纤维素膜含有0.5kg/tn的疏水化学品(诸如AKD蜡)时,可获得所述第一表面的超疏水效果。此处理组合物的量为至少0.75kg/tn,诸如至少0.9kg/tn,至少1.0kg/tn,至少1.2kg/tn,至少1.5kg/tn,至少2.0kg/tn,至少2.5kg/tn,至少3.0kg/tn,优选地至少3.5kg/tn,但是小于20kg/tn乳液的干含量/总膜或幅



材的干含量。通过所提及量的疏水化学品与本发明的图案组合,获得了液体排斥性效果。

[0056] 方法

[0057] 还提供了用于制造所述有纹理的膜的方法。本发明使用了纹理化,优选地,其为湿纹理化或湿图案化。纹理化不同于印花(embossing),因为印花典型地是后加工(=转化)步骤。本发明提供了在包含纳米纤维素的膜上制造微结构或图案的方法。还相信,纹理化解决了与幅材收缩相关的问题。

[0058] 在本文中所述的用于制造包含纳米纤维素的有纹理的膜的第一方法中,所述方法包含以下步骤:

[0059] a. 提供有纹理的带或圆柱体,所述有纹理的带或圆柱体的表面包含重复的凹陷区域的图案和至少一个排列在所述凹陷区域之间的非凹陷区域,其中各凹陷区域从相邻的非凹陷区域凹陷深度d,所述深度d是在垂直于所述有纹理的带的表面的方向上确定的,所述深度d为在1-100 $\mu\text{m}$ 之间;

[0060] b. 将包含纳米纤维素的水性悬浮体流延成形到包含重复图案的所述有纹理的带的表面上;并将所述悬浮体脱水,以形成包含纳米纤维素的湿的有纹理的幅材;以及

[0061] c. 将所述湿的有纹理的幅材干燥,以提供本文中所述的有纹理的膜。

[0062] 在用于制造根据本发明的包含纳米纤维素的有纹理的膜的第二方法中,所述方法包含如下步骤:

[0063] a. 将包含纳米纤维素的水性悬浮体流延或湿法铺设到基本上光滑的脱水用表面上,并将所述悬浮体脱水,以形成包含纳米纤维素的湿幅材;

[0064] b. 倚靠有纹理的带或圆柱体的表面按压所述包含纳米纤维素的湿幅材,所述有纹理的带或圆柱体的所述表面包含重复的凹陷区域的图案和至少一个排列在所述凹陷区域之间的非凹陷区域,其中各凹陷区域从相邻的非凹陷区域凹陷深度d,所述深度d是在垂直于所述有纹理的带或圆柱体的表面的方向上确定的,所述深度d为在1-100 $\mu\text{m}$ 之间;以提供包含纳米纤维素的湿的有纹理的幅材;其中,在按压步骤中,倚靠渗透性的表面(诸如非织造织物、网或薄膜)按压包含纳米纤维素的湿幅材,并将其脱水,以及;

[0065] c. 将所述包含纳米纤维素的湿的有纹理的幅材干燥,以形成本文中所述的有纹理的膜。

[0066] 从而,在一方面中,所述第一方法和第二方法分别为用于制造包含纳米纤维素的有纹理的膜的方法,所述有纹理的膜在第一平面中延伸,并且具有相反的第一表面101和第二表面102,其中至少所述第一表面101包含重复的突出区域110的图案和至少一个排列在所述突出区域110之间的非突出区域120,其中各突出区域110从相邻的非突出区域120突出高度h,所述高度h是在垂直于所述有纹理的膜的平面的方向上确定的,所述高度h为在1-100 $\mu\text{m}$ 之间。

[0067] 在一实施方式中,在第一方法和第二方法中分别提供的有纹理的带或圆柱体的各凹陷区域的深度d可为这样的深度,从而提供小于50 $\mu\text{m}$ 、更优选地小于30 $\mu\text{m}$ 并且最优选地在0.1和20 $\mu\text{m}$ 之间(诸如在1和20 $\mu\text{m}$ 之间)的所制造的有纹理的膜的各突出区域110的高度h。在一实施方式中,所述深度d可为这样的深度,从而提供小于50 $\mu\text{m}$ 但是大于5 $\mu\text{m}$ 、或小于50 $\mu\text{m}$ 但是大于10 $\mu\text{m}$ 、或小于50 $\mu\text{m}$ 但是大于12 $\mu\text{m}$ 、或小于50 $\mu\text{m}$ 但是大于15 $\mu\text{m}$ 、或小于50 $\mu\text{m}$ 但是大于20 $\mu\text{m}$ 的高度h。在另一实施方式中,所述深度d可为这样的深度,从而提供小于30 $\mu\text{m}$ 但是大于5 $\mu\text{m}$

m、或小于30 $\mu\text{m}$ 但是大于10 $\mu\text{m}$ 、或小于30 $\mu\text{m}$ 但是大于12 $\mu\text{m}$ 、或小于30 $\mu\text{m}$ 但是大于15 $\mu\text{m}$ 、或小于30 $\mu\text{m}$ 但是大于20 $\mu\text{m}$ 的高度h。

[0068] 在第一方法和第二方法中分别提供的有纹理的带或圆柱体的相邻凹陷区域之间的最短距离可为这样的长度,从而提供在1-1000 $\mu\text{m}$ 之间、优选地在2-500 $\mu\text{m}$ 之间、更优选地在3-50 $\mu\text{m}$ 之间的相邻突出区域110之间的最短距离a,该距离a是在所制造的有纹理的膜的第一平面中测量的。

[0069] 在一实施方式中,在第一和第二方法中分别提供的有纹理的带或圆柱体的各凹陷区域延伸,使得所制造的有纹理的膜的各突出区域110在所述有纹理的膜100的第一表面中延伸,基本上从所述有纹理的膜的一个边缘延伸,并且基本上延伸到所述有纹理的膜100的相反边缘。

[0070] 在一实施方式中,第一方法和第二方法中分别提供的有纹理的带或圆柱体的各凹陷区域为基本上长方体的,使得所制造的有纹理的膜的各突出区域110为基本上长方体的,其具有正交的高度h、宽度w和长度l尺寸,其中宽度w和长度l尺寸是在所述有纹理的膜100的平面中测量的,并且高度h尺寸是垂直于宽度w和长度l尺寸两者测量的。相邻突出区域110之间的最短距离a可处在垂直于所述长度尺寸l的方向上。宽度w尺寸可为在0.5-1000 $\mu\text{m}$ 之间、优选地在0.5-500 $\mu\text{m}$ 之间、更优选地在0.5-50 $\mu\text{m}$ 之间;和/或所述长度l尺寸可为在1-1000 $\mu\text{m}$ 之间、优选地在2-500 $\mu\text{m}$ 之间、更优选地在3-50 $\mu\text{m}$ 之间。

[0071] 在一实施方式中,在第一和第二方法中分别提供的有纹理的带或圆柱体的凹陷区域和至少一个非凹陷区域排列成使得一个连续的非突出区域120排列在所制造的有纹理的膜的突出区域110的图案之间,并定义了所制造的有纹理的膜的突出区域110的图案。

[0072] 纳米纤维素的悬浮体用于流延所述膜。用于流延纳米纤维素膜的悬浮体是水性悬浮体。所述悬浮体可包含另外的组分,如上文所述;例如其它纤维素组分;填料,诸如纳米填料,聚合物,诸如水溶性聚合物,以及天然胶;以及疏水化学品。

[0073] 所述悬浮体还可含有其它典型的加工或性能化学品。在以上方法中,包含纳米纤维素的水性悬浮体具有至少1重量%、并且优选地至少3重量%,以及小于30%、优选地小于20%的固含量。合适地,所述水性悬浮体中的纳米纤维素含量为至少50重量%、优选地至少60重量%、并且更优选地至少70重量%,基于总固含量计。

[0074] 纳米纤维素悬浮体的pH不受限,但是优选地为4-10、并且更优选地为5-9。合适地,流延步骤在10-90 $^{\circ}\text{C}$ 并且更优选地20-70 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下发生。

[0075] 纳米纤维素膜从悬浮体成形的工艺可为流延成形。在此情形中,流延成形意指,通过使用优选地非接触沉积方法,将纳米纤维素悬浮体(间接或直接)沉积到带上。用于流延或湿法铺设步骤的光滑脱水用表面可为例如带或鼓的表面。典型地,所述表面是金属,但是可使用其它材料例如塑料。可使用接触沉积技术,但是应小心,不要使表面(例如金属带的表面)被击打或划痕损伤。所述有纹理的膜具有在1-80gsm之间、优选地在10-50gsm之间(例如10-40gsm)的克数。对于某些应用,克数可为低的,例如0.1-20gsm,或甚至更优选地0.1-10gsm干重量。

[0076] 脱水是如下过程:其优选地经由机械脱水(诸如机械按压或过滤)和通过蒸发两者发生。优选机械脱水,因为与蒸发相比其以更成本高效的方式将水移去。此外,机械脱水确保了与有纹理的带的接触良好,以及可将条带的表面纹理复制到膜或幅材。机械脱水另外

的益处是,所施加的压力(负压或正压)使幅材或膜致密,这促进了最终阻隔性质。脱水可在升高的温度下发生,尽管大部分水是以机械方式移去的。还可分别或同时使用基于真空或毛细现象的脱水作为机械脱水。脱水步骤还可通过应用声学或超声方法而得到促进。机械脱水也有其局限,因此优选地通过蒸发将剩余的水移去。在此情形中,将基材通过辐射或对流加热、或者通过施加热空气或蒸汽加热。

[0077] 脱水之后,湿幅材可具有0.1-80重量%(例如0.5-75重量%、或1.0-50重量%)的固含量。

[0078] 用于提供纳米纤维素膜中的图案的有纹理的带/圆柱体可由金属或塑料、或者合适材料的组合制成。有纹理的带可具有1-300m的长度,和0.2-10m的宽度。所述有纹理的带/圆柱体还可涂覆有例如陶瓷或塑料涂层,以例如调整表面能。

[0079] 可通过刻蚀非传导通道或传导通道在有纹理的带/圆柱体中产生凹陷的图案。还可将材料沉积以产生突出区域。一种实例是使用激光技术以雕刻所述有纹理的带/圆柱体。

[0080] 在本文中所述的方法的一方面中,所述纳米纤维素膜在其已经干燥之后进行表面处理,例如当其具有40-99.5重量%(例如60-99重量%、80-99重量%、或90-99重量%)固含量时。

[0081] 在本文中所述的方法的另一方面中,所述纳米纤维素膜在其已经脱水和干燥之前进行表面处理,例如当其具有0.1-80重量%(例如0.5-75重量%、或1.0-50重量%)固含量时。

[0082] 在本文中所述的方法的一方面中,所述纳米纤维素膜已通过湿法铺设成形,并且在干燥之后具有50-99重量%的固含量。在本文中所述的方法的另一方面中,所述纳米纤维素膜已通过流延成形,并且在干燥之后具有50-99重量%的固含量。

[0083] 在图案化和同时进行的脱水期间的压力为在0.5-100MPa之间、优选地在1-50MPa之间。压力曲线(profile)可取决于工艺条件而变化甚至改变。

[0084] 在湿幅材图案化的情形中,初始湿幅材可通过流延成形或湿法铺设技术制得,其中应存在第二带或图案化的圆柱体表面,其在湿幅材上产生图案,优选地与进一步脱水同时进行,以及任选地发生干燥。因此在图案化期间,在按压阶段中,倚靠渗透性的表面(诸如非织造织物、网或膜)按压所述纳米纤维素膜的相反表面(即第二表面)。优选地,(非图案化)表面的PPS粗糙度为0.5-100 $\mu\text{m}$ 、并且更优选地0.1-50 $\mu\text{m}$ ,并且可使用ISO 8791-4标准测量。

[0085] 意料之外地,本发明不仅允许产生纹理或图案,还允许维持所述有纹理的纳米纤维素膜的阻隔性质。以上方法是成本高效的,并且使得能够大规模制造这样的有纹理的或图案化的膜。所产生的图案可例如用于调整或控制润湿性质,以及产生光学效果。

[0086] 为了辅助干燥,在一方面中,在所述第二方法的按压步骤(步骤b)期间,倚靠渗透性的表面(诸如非织造织物、网或膜)按压包含纳米纤维素的湿的有纹理的幅材的相反(第二)表面。

[0087] 还可使用涂层,其优选地以低涂覆重量和低机械冲击制得,以不破坏/干预图案化表面。为了提供经涂覆的有纹理的纳米纤维素膜,以上方法可另外包含如下步骤:使用表面处理组合物(诸如疏水的表面处理组合物)涂覆所述有纹理的第一表面和/或所述第二表面。

[0088] 所述有纹理的膜可在所述第一表面或所述第二表面、优选地所述第二表面上包含涂覆层。所述涂覆层可为聚合物层或纤维质层；优选地为聚合物层，更优选地为热塑性聚合物层。

[0089] 本发明还提供本文中所述的有纹理的膜用作包装材料、任选地用作与至少一种其它材料的层压物的用途，其中所述膜的图案化的、有纹理的表面排列成使得其接触包装的内容物。

[0090] 还提供了如下的层压材料：其包含如本文中所述的有纹理的膜，以及层压到所述有纹理的膜的一个表面、优选地层压到其第二表面的纸、纸板或聚合物层的另外的层。

[0091] 包装材料的一个实例是包含至少一个另外的层（诸如PP、PE、PET、PLA或任何其它热塑性聚合物层）的层压物。将所述热塑性聚合物层接合至有纹理的纳米纤维素膜的所述第一或第二表面。若接合至图案化的表面，则所获得的层压物不是排斥性层压物，而是绝缘层压物，因为有纹理的表面可在热塑性层和所述有纹理的纳米纤维素膜之间提供微孔（micro-hole）或“袋（pocket）”。

[0092] 层压材料可包含若干经由例如挤出、层压或分散涂覆制得的聚合物层。

[0093] 此外，所述有纹理的膜的非图案化的表面（第二表面）可与纸或纸板或者其它膜或基材层压。在这样的层压物中，纸的克数可为例如20-200gsm，并且纸板或盒纸板的克数可为例如100-600gsm。

[0094] 所述有纹理的膜的第一和第二表面两者均可被印刷；优选地，非图案化的表面（第二表面）为印刷用表面。

[0095] 根据本文中所示的进一步方面，提供了可通过本文中所述的用于制造有纹理的膜的方法获得的包含纳米纤维素的有纹理的膜。

[0096] 根据文本中所示的另一方面，提供了可通过本文中所述的用于制造有纹理的膜的方法获得的包含纳米纤维素的有纹理的膜用作包装材料、任选地用作与至少一种其它材料的层压物的用途，其中所述膜的有纹理的表面优选地排列成使得其接触包装的内容物。

[0097] 根据本文中所示的仍进一步方面，提供了包含如下的层压材料：可通过本文中所述的用于制造有纹理的膜的方法获得的包含纳米纤维素的有纹理的膜，以及层压到所述有纹理的膜的一个表面、优选地层压到其第二表面的纸、纸板或聚合物层的另外的层。

[0098] 虽然已关于一些实施方式描述了本发明，但是这些不认为是限制本发明。技术人员可通过按需要结合各方面和实施方式，提供落入权利要求内的其它实施方式。

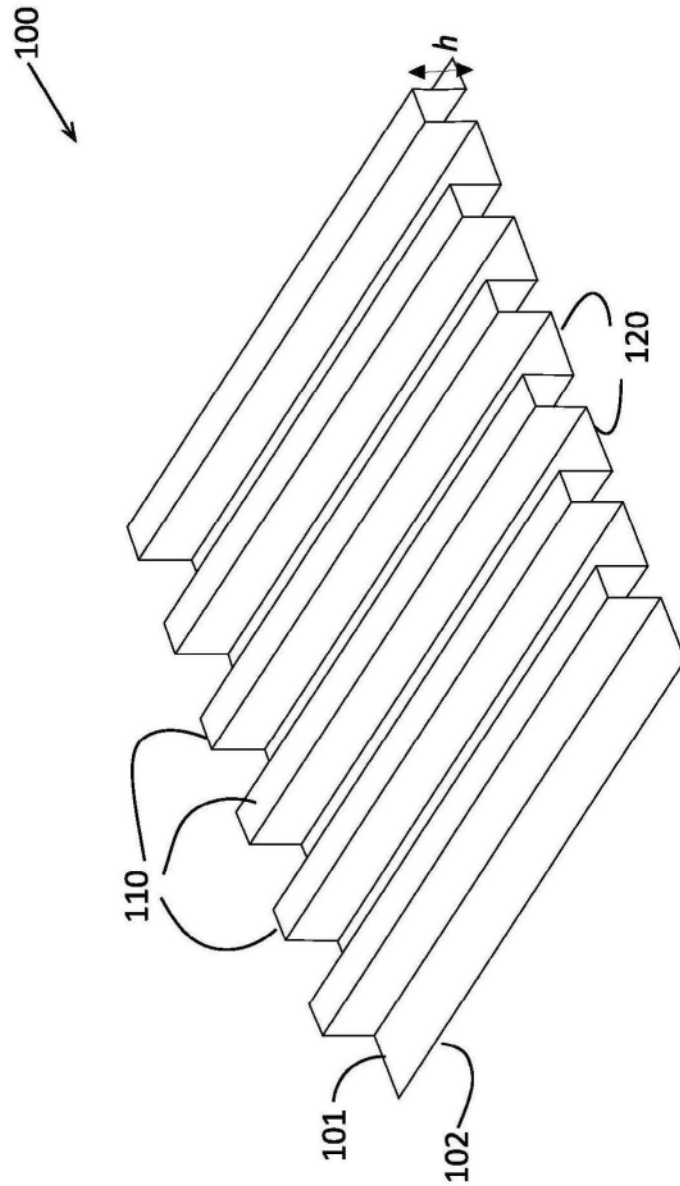


图1

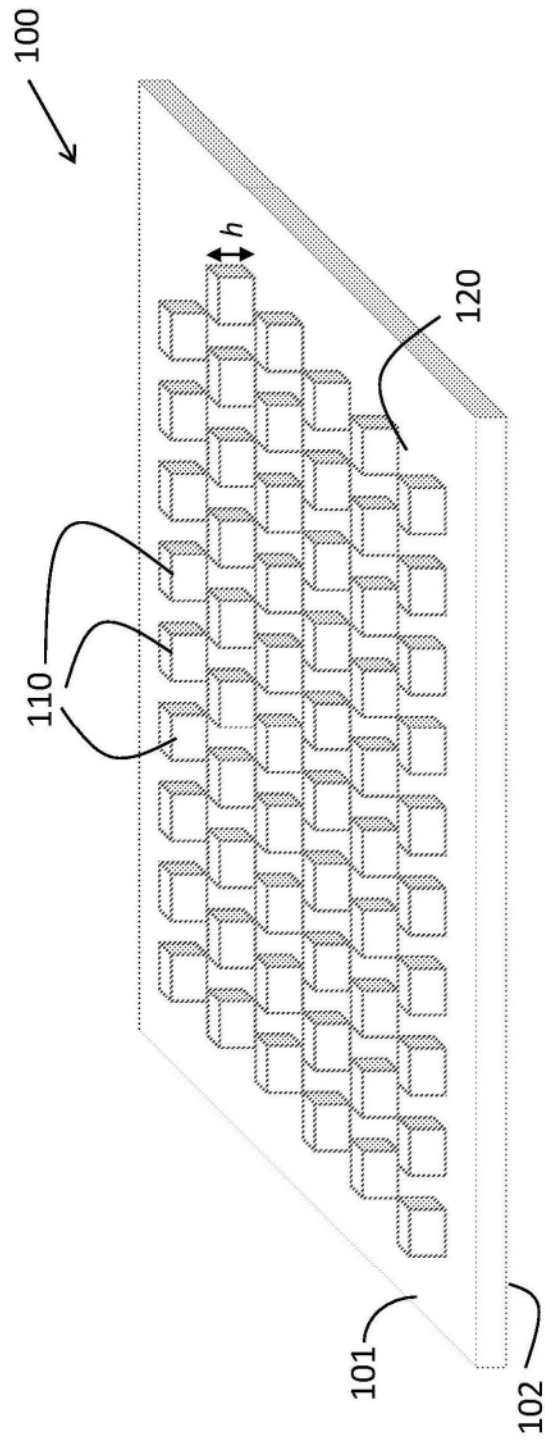


图2

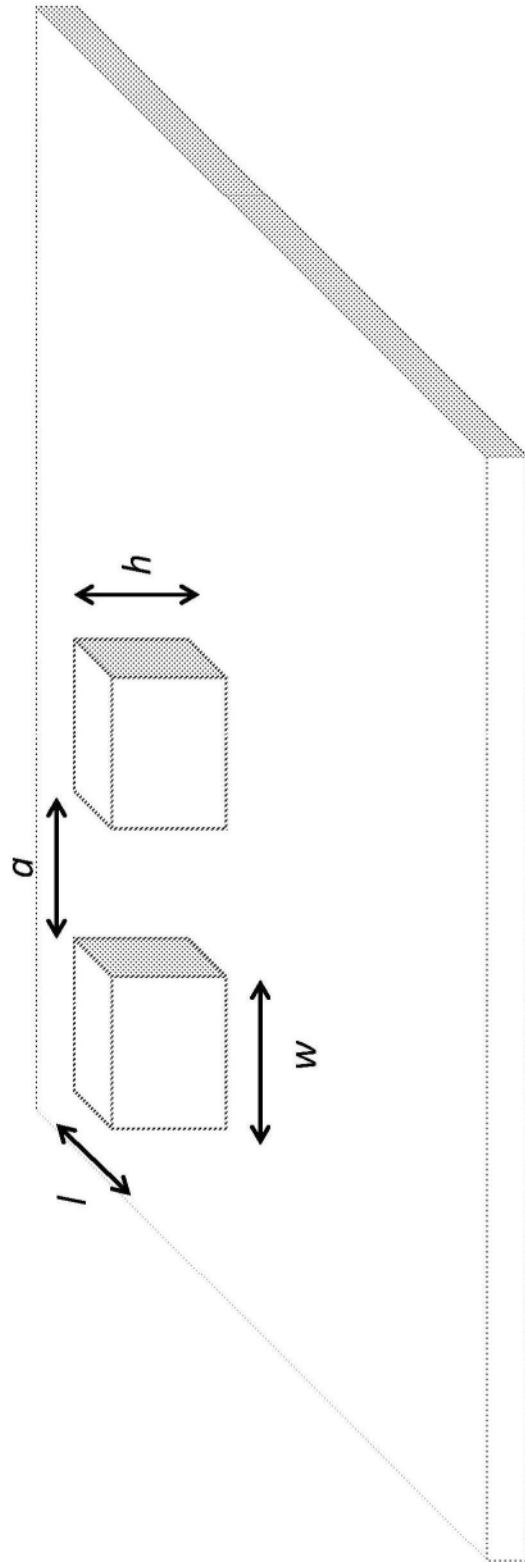


图3