



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113621148 A

(43) 申请公布日 2021. 11. 09

(21) 申请号 202110829336.9

C08L 1/02 (2006.01)

(22) 申请日 2015.06.24

D21C 9/00 (2006.01)

(30) 优先权数据

D21H 11/20 (2006.01)

14/320,279 2014.06.30 US

B01J 19/24 (2006.01)

(62) 分案原申请数据

201580035420.6 2015.06.24

(71) 申请人 韦尔豪泽NR公司

地址 美国华盛顿州

(72) 发明人 查尔斯·E·米勒

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

代理人 金海霞 刘慧

(51) Int. Cl.

C08J 3/24 (2006.01)

C08L 33/02 (2006.01)

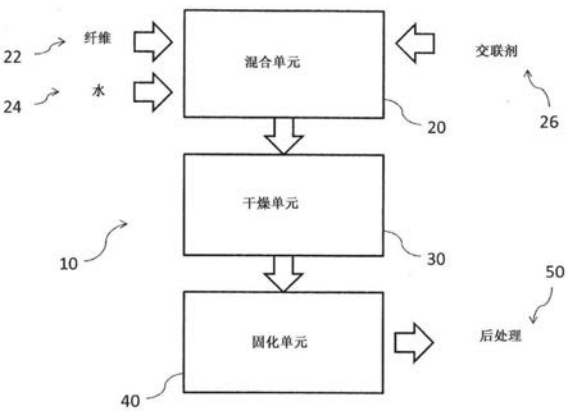
权利要求书1页 说明书13页 附图5页

(54) 发明名称

改性纤维、方法和系统

(57) 摘要

本发明涉及改性纤维、方法和系统。具体地，本发明涉及形成交联纤维素的方法，所述方法包括将交联剂与含有很少乃至不含多余水的纤维素纤维的水性混合物（例如，固体含量为25-55%）混合，将所得混合物干燥到85-100%固体，然后将干燥的混合物固化以交联所述纤维素纤维。系统包括从固体含量为约25-55%的未键合纤维素纤维的水性混合物与交联剂形成非交联的未键合纤维素纤维和交联剂的基本上均匀的混合物的混合单元；将所述基本上均匀的混合物干燥到85-100%的稠度的干燥单元；和固化所述交联剂以形成干燥且固化的交联纤维素纤维的固化单元。由这样的方法和/或系统产生的纤维内交联的纤维素浆粕纤维具有约2-14%的化学品比浆粕水平和至少12.0g/g的AFAQ容量。



1. 形成交联纤维素产物的方法,所述方法包括:

将交联剂与具有固体含量并含有很少乃至不含多余水的未键合纤维素纤维的水性混合物混合,所述交联剂以10-50%的固体含量并且以基于所述固体含量适合于实现所述未键合纤维素纤维的期望交联水平的量添加;

将所得混合物干燥到85-100%固体;和

在对交联所述未键合纤维素纤维有效的条件下将干燥的混合物固化。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述水性混合物具有25-55%的固体含量。

3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述水性混合物具有35-55%的固体含量。

4. 根据权利要求2所述的方法,其中所述水性混合物具有40-50%的固体含量。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中将所述交联剂在环境条件下与所述未键合纤维素纤维的水性混合物混合。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述交联剂以不超过实现所述未键合纤维素纤维的期望交联水平所需要的量添加。

7. 根据权利要求1所述的方法,其还包括,在混合之前,加工所述水性混合物以减少纤维丛。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中混合在以下一种或多种中进行:挤压机、精磨机和高稠度混合器。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中添加的交联剂的量相当于2-14%的化学品比浆粕范围。

10. 根据权利要求1所述的方法,其还包括,在混合之前,形成所述水性混合物。

改性纤维、方法和系统

[0001] 本申请是国际申请日2015年6月24日、国际申请号PCT/US2015/037441于2016年12月29日进入中国国家阶段、申请号201580035420.6、发明名称“改性纤维、方法和系统”的申请的分案申请。

[0002] 相关申请的交叉参考

[0003] 本申请有权享有并要求2014年6月30日提交的序号为14/320,279的美国非临时申请的优先权权益,所述申请题为“改性纤维、方法和系统(MODIFIED FIBER, METHODS, AND SYSTEMS)”,其内容通过引用结合在本文中。

技术领域

[0004] 本公开涉及形成改性纤维、特别是纤维内交联的纤维素纤维的方法和系统。

背景技术

[0005] 传统上,南方松和其他软木物种的纤维素纤维因为这些纤维的形态提供良好的吸收性能,所以在吸收剂产品中作为大的部分使用。与硬木纤维相比,南方松和其他软木纤维倾向于更长(例如,长度加权的纤维长度约2.5mm)和更粗糙(例如,粗糙度大于约20mg/100m),并形成具有足够空隙体积的低密度垫料来容纳几倍于它们重量的液体。另一方面,硬木纤维它们的性能在纸应用中是著名的,其中较短的纤维长度(例如约1mm)和较小的粗糙度(例如,小于约20mg/100m)提供了致密的结构和光滑的纸表面。

[0006] 交联纤维素纤维通常通过如下产生:向干燥的常规软木浆粕纤维的片或卷应用交联剂,一般以稀浓度来确保所述片的化学浸渍,接着在锤磨机中进行湿法纤维化以生成处理过的单根化(individualized)的纤维素纤维。这些纤维然后被例如在急骤干燥器中干燥,并且例如在烘箱中固化。所得纤维表现出纤维内交联,其中纤维素纤维内的纤维素分子被交联。纤维内交联一般向所述纤维素纤维赋予扭曲和卷曲,并且还向所述纤维赋予松散性(bulk),这些性质在一些吸收剂产品中是有利的。

[0007] 这种方法的一个缺点是生产过程的资本成本高,以及由于在固化之前干燥纤维而导致的能量成本高。另一个缺点是湿法锤磨可能在热和高气流的常用碾磨条件下产生纤维并且化学品蓄积。另外,湿锤磨产生不期望的特征例如结,其是原始浆粕片的未纤维化的纤维丛或片。通常,随着生产速度增加,结的程度也随着锤磨效率降低而增加。

发明内容

[0008] 本文中公开了形成交联纤维素产物的方法,以及由此形成的交联纤维素产物的各种实施方式。所述产物可以包括,例如,单根型交联纤维素纤维,以及通常由单根型交联纤维素纤维制造的垫、垫片、片、网等。

[0009] 在一个方面中,本公开提供了形成交联纤维素产物的方法,所述方法包括将交联剂与具有固体含量并含有很少乃至不含多余水的未键合纤维素纤维的水性混合物混合。基于所述固体含量,所述交联剂以适合于实现所述纤维素纤维中期望的交联水平的量添加。

在一些方法中,所述混合在环境条件下进行。在一些方法中,所述交联剂以不超过实现期望的交联水平所需要的量添加。所述方法还包括将所得混合物干燥到85-100%固体,然后将干燥的混合物固化以交联所述纤维素纤维。在一些方法中,所述水性混合物的固体含量为约25-55%。一些方法包括形成所述水性混合物,例如通过从例如以捆或卷形式提供的纤维来水力碎浆纤维素纤维。

[0010] 在这种方法的一个特别的非限制性实例中,形成固体含量为约40-50%的未键合纤维素纤维的水性混合物,接着将聚丙烯酸交联剂与所述水性混合物以达到化学品比浆粕水平约2-14%的量混合,其中将所述交联剂在环境条件下混合。然后将所得混合物如上所述干燥并固化。

[0011] 在另一个方面中,本公开提供了形成交联纤维素产物的系统的实施方式,所述系统包括被构造成在环境条件下从固体含量为约25-55%的未键合纤维素纤维的水性混合物与交联剂形成非交联的未键合纤维素纤维和交联剂的基本上均匀的混合物的混合器。在所述混合器的下游,所述系统还包括干燥器,其被构造成将所述基本上均匀的混合物在不固化所述交联剂的情况下干燥到85-100%的稠度;和与所述干燥器耦合的固化单元,其被构造成固化所述交联剂,从而形成干燥且固化的交联纤维素纤维。

[0012] 在另一个方面中,本公开提供了化学品比浆粕水平为约2-14%和AFAQ容量为至少12.0g/g的纤维内交联的纤维素浆粕纤维。在一些实施方式中,所述纤维素纤维是,或包括,硬木纤维素浆粕纤维,例如桉木纤维素浆粕纤维。

[0013] 以上简单描述的概念、特征、方法和构件构造参考下面的附图和详细描述来阐明。

附图说明

[0014] 图1是根据本公开的一个方面,适合于生产交联纤维素纤维的系统的说明性、非限制性实施方式的示意图。

[0015] 图2是表示通过根据本公开的方法制备的几种交联纤维素纤维样品在0.3psi (2.07kPa) 负荷下AFAQ容量和MUP容量之间关系的图。

[0016] 图3是表示与根据常规途径制备的样品相比较,根据本公开的一个方面利用20%聚丙烯酸交联剂制备的代表性样品的AFAQ容量和交联剂COP之间关系的图。

[0017] 图4是表示根据本公开的一个方面,用各种交联剂制备的代表性样品的AFAQ容量和交联剂COP之间关系的图。

[0018] 图5是与根据常规途径制备的南方松样品相比较,根据本公开的一个方面制备的代表性桉木样品的AFAQ容量和交联剂COP之间关系的图。

具体实施方式

[0019] 根据一篇参考文献,Herron等的US 5183707,有三种基本交联工艺。第一种可以表征为干式交联,其在例如Bernardin的US 3224926中描述。在“干式交联”法中,通过在水溶液中利用交联剂浸渍溶胀的纤维,通过机械作用将所述纤维去水并分离纤维,并且在所述纤维基本上单根的状态下在升高的温度下干燥所述纤维以实现交联。由于在交联之前脱水,所述纤维以未溶胀的折叠状态(collapsed state)内在交联。这些工艺产生的产物被称为“干式交联”纤维。干式交联的纤维通常被交联键高度硬化,由其制成的吸收剂结构表现

出比较高的干湿回弹性(resilience)。干式交联纤维还以流体保留值(FRV)低为特征。

[0020] 第二种类型,以Steiger的US 3241553为例,包括在含有交联剂和催化剂的水溶液中交联所述纤维。以这种方式产生的纤维称为“水溶液交联”纤维。由于纤维素纤维中水的溶胀效应,水溶液交联纤维在非折叠的溶胀状态下交联。相对于干式交联纤维,水溶液交联纤维,例如如’553专利中所公开的,具有较高的柔性和较低的硬度,并以较高的流体保留值(FRV)为特征。比起从干式交联纤维制造的结构,从水溶液交联纤维制造的吸收剂结构表现出较低的干湿回弹性。

[0021] 在以Sangenis等的US 4035147为例的第三种类型中,通过在含有不足以引起纤维溶胀的水量的基本上非水的溶液中,将脱水的非溶胀纤维与交联剂和催化剂接触,产生单根化的交联纤维。在所述纤维处于该基本上非水的溶液中时发生交联。这种工艺产生的纤维在本文中称为“非水溶液交联”纤维。这种纤维即使在与本领域技术人员已知作为溶胀试剂的溶液长时间接触下也不溶胀。像干式交联纤维那样,非水溶液交联纤维被交联键高度硬化,由其制成的吸收剂结构表现出比较高的干湿回弹性。

[0022] 如在本文中更详细解释的,本公开描述了与Herron描述的三种途径相比,另一种更可行和更灵活的途径。

[0023] 一般而言,交联纤维素纤维可以通过在适当的条件(例如温度、压力等)下向纤维素纤维施加足以实现纤维内交联的量的一种或多种交联剂来制备。聚丙烯酸交联的纤维素纤维的几个实例和聚丙烯酸交联的纤维素纤维的制造方法的实例在US5549791、US5998511和US6306251中描述。可以视为形成聚丙烯酸交联的纤维素纤维的常规途径的说明性系统和方法在例如US5447977和US6620865中公开。因此,提到“常规途径”是指总体根据前述的专利中的途径产生交联纤维素纤维,其遵循如Herron描述的“干式交联法”。简单地说,这些专利中的系统包括:用于运送纤维素纤维垫或网通过纤维处理区的传送装置,用于在所述纤维处理区向所述纤维施加交联剂的敷涂器,用于将构成所述垫的单根纤维素纤维分离而形成由基本上不中断且本质上单个化的(singulated)纤维素纤维组成的纤维输出物的成纤器,与所述成纤器耦合、用于急骤蒸发残余水分的干燥器,以及用于另外加热纤维的受控温度区和用于固化交联剂的烘箱,从而形成干燥且固化的单根化交联纤维。

[0024] 虽然用于生产交联纤维素纤维产品的现行商业化工工艺可以使用与前述的’977和’865专利中所公开的不同的试剂、试剂量、反应和其他工艺条件等,但为了本公开的目的,在本文中提到的现行商业化工工艺一般是指在这些专利中概括的常规途径。

[0025] 所述常规途径的各个方面在下面的段落中更详细地描述。术语“垫”是指无纺片结构,其包含不是共价结合在一起、而是机械缠结和/或通过氢键键合的纤维素纤维或其他纤维。所述纤维包括从木浆粕或其他来源包括棉布、大麻、草、甘蔗、玉米秆、玉米皮、或可以铺成片的其他合适的纤维素纤维来源获得的纤维。纤维素纤维的垫一般呈片状,并且可以是许多成捆的不同尺寸的片之一,或者可以是连续的卷。

[0026] 纤维素纤维的每个垫通过传送装置运送,所述传送装置运载所述垫通过所述纤维处理区,在此向所述垫施加交联剂溶液。使用包括喷雾、辊压、浸渍等的方法将所述交联剂溶液施加到所述垫的一个或两个表面。在所述交联剂溶液已经施加后,可以例如通过让所述垫经过一对辊子而使所述溶液均匀分布在整个垫上。

[0027] 然后通过将所述垫送过锤磨机而将浸渍的垫湿法纤维化。锤磨机将所述垫离解成

它的组分,单根的纤维素纤维,然后将后者空气传送过干燥单元以除去残余水分。

[0028] 然后将所得处理过的浆粕空气传送过另外加热区(例如干燥器),以将所述浆粕的温度带到固化温度。在一种变体中,所述干燥器包括用于接收所述纤维并经急骤干燥法从所述纤维去除残余水分的第一干燥区、和用于固化交联剂的第二加热区,从而使化学反应(例如,在一些实施方式中的酯化)完成。或者,在另一种变体中,将处理过的纤维吹过急骤干燥器以除去残余水分,加热到固化温度,然后转移到烘箱,所述处理过的纤维随后在此固化。总之,所述处理过的纤维在足够的温度下被干燥并然后固化足够的时间以实现交联。

[0029] 如上所述,所述常规和历史途径具有一些缺点。例如,在所述常规(“干式交联”)途径中,交联溶液一般是很稀的(并相应地粘度很低,一般低于5cP)以便更好地保证化学品完全浸渍到浆粕片中。所述常规方法涉及添加过量的化学品,也是为了更好地保证完全浸渍,这带来额外的化学品操作顾虑。另外,例如通过锤磨机的湿法纤维化,在常用的碾磨条件下导致纤维和化学品蓄积(有时称为污染),它们必须被定期除去,而需要停产时间。另外,湿法锤磨倾向于留下结,结数一般随着生产速度增加而增加,相应地锤磨效率降低。此外,所述常规途径由于在所述纤维固化之前的湿法锤磨和除水过程,而涉及高能量成本。水溶液交联的不利之处是需要多余的水和化学品的再循环/回收回路并且必须加以控制。

[0030] 还有,已经发现所述常规途径在适合有效使用所述干式交联法的纤维素纤维类型方面受限制,在所述干式交联法中纤维垫在进给锤磨机和纤维化之前利用水性交联溶液润湿并然后通过辊子。因此,当利用液体浸渍时不形成完整性足以经得起机械操作的垫的纤维,对于在标准交联设备上有效加工而言倾向于即使不是不现实也难得多。如上所述,硬木纤维因为它们的纤维形态,一般不用于吸收剂产品或交联纤维素纤维应用中。然而,另外,一些硬木纤维,例如桉木,形成当润湿时容易破碎的垫,因此不是用于常规途径的合适的纤维。

[0031] 如本文中更详细的论述的,根据本公开的系统和/或方法可以规避前述的缺点,以及提供可以用于相对更宽的纤维素纤维范围的途径。例如,将交联剂与含有很少乃至不含多余水的未键合纤维素纤维的水性混合物混合可以降低干燥器负荷并避免与湿法锤磨相关的污染和结含量问题。它还可以减少或消除对化学品再循环回路的需要。另外,已经发现,高固体含量的水性纤维混合物可以在例如高稠度混合器中与比用于常规途径中更高浓度的交联剂混合,并仍能实现有效的化学品分布。这是意想不到的,因为具有高固体含量的材料具有相对较高的粘度(例如,10-50cP或更高),并且传统上已经发现当高粘度材料合并时难以获得具有纤维的基本上均匀的混合物,尤其是在实用的加工时间内。另外,浸渍的垫的机械操作不是必要的,这可以进一步减少资本成本以及为具有低的湿抗张强度或结构完整性的纤维素纤维例如来自硬木物种例如桉木的纤维素纤维或者不可以片或垫形式获得的纤维素纤维的交联提供选择。另外,本公开的方法可适合于来自硬木或软木树以外的植物物种的纤维素纤维,以及已经处理过的纤维素(例如丝光纤维等)。

[0032] 纤维素纤维和水的混合物,在本文中也称为“纤维素纤维的水性混合物”(或者,当显然存在水时,简单称为“纤维”)在不同的浓度范围下表现出不同的物理特性。表征浓度范围的一种方式是通过纤维素纤维保持水的方式。例如,纤维素纤维可以在纤维内部和表面上的孔隙中、以及在纤维之间的空间中结合特定量水。一般而言,水在较小的孔隙(有时称为微孔)中比在较大的孔隙(有时称为大孔)中更紧密地结合。这种混合物的浓度常规地按

照固体含量表示,固体含量在这里是指纤维素的重量除以纤维素和水的混合物的重量。

[0033] 一般而言,具有直至约15-25%固体含量的混合物表现出流体特性。在该固体含量范围内的混合物有时称为浆料。浆料可以通过重力和/或施加真空而排出多余的水-亦即,不是保持在纤维孔隙中或通过表面张力保持在纤维之间的水。

[0034] 如果固体含量约等于或超过25%,则几乎没有多余的水残留,并且混合物一般不可流动。相反,固体含量等于或超过25% (并直至约40-50%) 的混合物经常采取潮湿的块状集料的形式,有时称为碎屑(crumb)。虽然水不再从这种混合物中排出,但游离水-亦即,保持在纤维之间和大孔隙中的水-仍然可以通过机械压力除去,例如通过标准脱水设备,包括螺旋压机、挤压机、带式压机、辊式压机等。

[0035] 前述浆料和碎屑水性混合物中的纤维素纤维可以表征为“未键合”-亦即,所述纤维没有通过例如共价键、氢键或其他类型的化学键化学键合在一起,虽然可能有一些机械缠结。

[0036] 在固体含量为约55%时,残留水在纤维内部、通常在微孔内部结合,并且必须通过蒸发除去以求获得更高的固体含量水平。这通常通过标准干燥设备例如烘箱、悬浮干燥器、转鼓式干燥器、急骤干燥器等实行。结合水的蒸发通常伴有纤维折叠并在纤维内部和/或之间形成氢键。

[0037] 由于纤维种类、将木材制浆以生成纤维的方式、浆粕是否被精制和精制到什么程度等,在不同类型的纤维素纤维之中区分这三种浓度范围的阈值固体含量水平将在一定程度上变化。

[0038] 适合用于本公开中的纤维素纤维的水性混合物可以通过任何合适的方法产生,例如通过将例如呈卷或捆的形式的纤维素,与水在水力碎浆机或类似装置中混合到期望固体含量。这种过程有时称为泥浆化(slushing)。任选地,可以使用呈湿浆板(wet lap)或其他含水形式(例如,从未干燥的纤维素纤维)的浆粕,并且如有必要就添加或除去水以达到期望固体含量。在一些方法中,制成较低固体含量的水性混合物,然后借助于例如挤压机除水到期望固体含量。在一些方法中,水性混合物可以被加工以除去或减少纤维丛,例如通过一旦已经达到期望固体含量,就将混合物送过一个或多个破块机、针磨机,或使用其他合适的机构。

[0039] 在根据本公开的方法中,将交联剂添加至几乎没有多余水的浓度-亦即,约25-55%的固体含量范围的纤维素混合物。以有点类似于上文论述的常规交联途径的方式,水性纤维素混合物中存在的多余水在添加交联剂时需要另外的干燥时间,这代表能量成本增加,并且还可能导致干燥设备中化学品蓄积,增加了污染和/或需要停工时间来清除的可能性。另外,向含有多余水的混合物(例如浆料)添加交联剂可能随着溶液从纤维素纤维排出而导致无意中损失一些溶解状态中的交联剂,这可能难以监测并且可能降低工艺效率。

[0040] 还有,理论上讲,多余水让纤维溶胀并且让一些交联剂充分渗透细胞壁。这可能干扰交联纤维的期望品质——纤维硬度。硬化纤维素纤维的概念由工字梁效应解释。当交限于纤维表面时,得到较硬的纤维。渗透到细胞壁中的化学品在产生硬度上不太有效。倘若化学品过量,由于化学品固体低(水过量),从而降低了化学品效率、以及因需要化学品回收或再循环回路而降低了工艺效率,等。

[0041] 因此,在本文中公开的方法中,向固体含量范围为约25-55%的未键合纤维素纤维

和水的混合物添加交联剂,解决了许多上文所述的效率缺陷。根据通过减少干燥器负荷来增加工艺效率的愿望,更优选的范围是约35-55%。当前能够处理高固体材料的混合设备、例如高稠度混合器的能力,倾向于引入一些实际限度,因此最优选的范围为约40-50%。

[0042] 用在本文中时,术语“交联剂”包括但不限于,许多交联剂和交联催化剂中的任何一种。以下是可用的交联剂和催化剂的代表性名单。下面提到的每个专利明确地通过引用以其整体结合在本文中。

[0043] 合适的脲类交联剂包括取代的脲例如羟甲基化的脲、羟甲基化的环脲、羟甲基化的低级烷基环脲、羟甲基化的二羟基环脲、二羟基环脲和低级烷基取代的环脲。具体的脲类交联剂包括二甲基二羟基脲(DMDHU,1,3-二甲基-4,5-二羟基-2-咪唑烷酮)、二羟甲基二羟基亚乙基脲(DMDHEU,1,3-二羟基甲基-4,5-二羟基-2-咪唑烷酮)、二羟甲基脲(DMU,双[N-羟甲基]脲)、二羟基亚乙基脲(DHEU,4,5-二羟基-2-咪唑烷酮)、二羟甲基亚乙基脲(DMEU,1,3-二羟基甲基-2-咪唑烷酮)、和二甲基二羟基亚乙基脲(DDI,4,5-二羟基-1,3-二甲基-2-咪唑烷酮)。

[0044] 合适的交联剂包括二醛例如C2-C8二醛(例如乙二醛)、具有至少一个醛基团的C2-C8二醛酸类似物、以及这些醛和二醛酸类似物的低聚物,如US4822453、US4888093、US4889595、US4889596、US4889597和US4898642中所述。其他合适的二醛交联剂包括US4853086、US4900324和US5843061中描述的那些。

[0045] 其他合适的交联剂包括醛和脲类甲醛加成产物。参见,例如,US3224926、US3241533、US3932209、US4035147、US3756913、US4689118、US4822453、US3440135、US4935022、US3819470和US3658613。

[0046] 合适的交联剂包括脲的乙二醛加合物,例如US4968774,和如US4285690、US4332586、US4396391、US4455416和US4505712中所述的乙二醛/环脲加合物。

[0047] 其他合适的交联剂包括羧酸交联剂例如多元羧酸。多元羧酸交联剂(例如,柠檬酸、丙烷三羧酸、和丁烷四羧酸)和催化剂在US3526048、US4820307、US4936865、US4975209和US5221285中描述。US5137537、US5183707、US5190563、US5562740和US5873979中描述了含有至少三个羧基的C2-C9多元羧酸(例如,柠檬酸和氧联二琥珀酸)作为交联剂的用途。

[0048] 聚合多羧酸也是合适的交联剂。合适的聚合多羧酸交联剂在US4391878、US4420368、US4431481、US5049235、US5160789、US5442899、US5698074、US5496476、US5496477、US5728771、US5705475和US5981739中描述。US5447977、US5549791、US5998511和US6306251中描述了聚丙烯酸和相关共聚物作为交联剂。US5998511还描述了聚马来酸交联剂。

[0049] 具体的合适的多羧酸交联剂包括柠檬酸、酒石酸、苹果酸、琥珀酸、戊二酸、柠康酸、衣康酸、酒石酸单琥珀酸(tartrate monosuccinic acid)、马来酸、聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚马来酸、聚甲基乙烯基醚-共-马来酸酯共聚物、聚甲基乙烯基醚-共-衣康酸酯共聚物、丙烯酸的共聚物、和马来酸的共聚物。

[0050] 其他合适的交联剂在US5225047、US5366591、US5556976、US5536369、US6300259和US6436231中描述。

[0051] 合适的催化剂可以包括酸式盐,例如氯化铵、硫酸铵、氯化铝、氯化镁、硝酸镁、和含磷酸的碱金属盐。在一种实施方式中,交联催化剂是次磷酸钠。也可以使用交联剂和催化

剂的混合物或掺合物。

[0052] 基于固体含量,交联剂以适合于影响未键合纤维素纤维中期望的交联水平的量添加。确定期望的交联水平经常基于几个考虑因素,例如纤维硬度由于交联的增加和毛细管压力减小之间的权衡,以及材料和能量成本、操作顾虑、生产率等。交联剂的量可以表征为“化学品比浆粕”(或“COP”),其是指质量百分比。根据本公开的一些方法包括以COP约2-14%添加交联剂,然而其他COP水平和/或范围也在这公开的范围之内。根据工艺效率的原则,在一些方法中,交联剂的量不超过获得期望的交联水平所需要的量。

[0053] 通常选择交联剂的浓度使得向水性混合物添加交联剂不使所得混合物的水含量增加超过期望范围。例如,聚合交联剂典型的浓度范围是约5-50%。

[0054] 另一方面,所得混合物的水含量过早减少(亦即,在干燥之前)到低于期望范围也可能具有不希望的效应。对于一些交联剂,除水可能导致混合物变得胶粘和/或以别的方式难以操作,导致加工变慢。这种的一个实例可以利用聚合交联剂看到,其中缺水可能启动聚合,引起混合物的固体含量增加和变得胶粘。因此,在根据本公开的方法中,将交联剂在环境条件下添加到水性混合物,所述环境条件在本文中规定为一组条件(例如,温度、压力、气流、时间等),在所述条件下溶液的失水最小化。

[0055] 交联剂可以与未键合纤维素纤维的水性混合物以任何合适的方式混合,例如在高稠度混合器、挤压机(或挤压机区域,例如脱水段下游的挤压机段)、精磨机等中。在一些实施方式中,使用高稠度混合器的一个优点是,高稠度混合器不仅使得交联化学物质直接注入固体含量高达约50%的混合物中,而且混合器也可以抖松纤维以准备它进行干燥。一旦混合,本公开的方法包括将混合物干燥到约85-100%固体,例如利用标准干燥设备(例如,急骤干燥器、喷射干燥器、环形干燥器等,或其组合)。

[0056] 固化是指启动和继续发生在交联剂和纤维素之间产生化学键的化学反应。取决于交联剂,通过不同化学反应发生交联。例如,当与纤维素反应时,聚丙烯酸和多羧酸交联剂通常借助于酯化反应建立化学交联。本公开包括不仅通过酯化交联反应、而且通过其他交联反应例如醚化等进行的方法,以及适合于这种反应的反应条件。根据本公开的方法通过对混合物中的未键合纤维素纤维有效交联的条件下将干燥的混合物固化而进行。固化可以通过任何合适的方式实现,例如常规途径中所用的那些方式等。

[0057] 着眼于以上论述的说明性方法,包括各种步骤、概念、和其中的变体,图1可以看到总体上以10指示的系统的说明性、非限制性实施方式的示意图,所述系统适合于产生根据本公开的方面的交联纤维素组合物。

[0058] 图1中显示的系统10包含一系列由箭头连接的方框。如将要描述的,方框代表系统10的不同的功能区、或单元。方框,以及术语“单元”,是为了方便起见使用的,因为每个功能单元可以是单个组件(例如机器、设备件、仪器等),或者也合并了一个或多个其他功能单元的较大组件的部分,或者可以代表合作执行单元的一个或多个功能的多个组件,等。系统10的各种功能单元和组件可以同地协作,例如在单个设施(例如磨机)内部,或者彼此位于远距离处。系统10可以是任何合适的规模,从实验室规模到工业/商业规模。箭头通常代表由各种功能单元生产或加工的材料或产物的方向,并因此,也可以代表从一个单元到另一个单元传送材料的任何合适的机构(例如管道、传送机等),和/或其他加工或操作设备件。

[0059] 系统10显示出包含混合单元20,其被构造成在环境条件下从固体含量为约25-

55%的未键合纤维素纤维的水性混合物和交联剂形成非交联的未键合纤维素纤维和交联剂的基本上均匀的混合物。如上所述,混合单元20因此可以包括,例如,向其中添加水性纤维混合物和交联剂的高稠度混合器或精磨机,以及用于混合物组分的任何必要的计量和/或运送设备。因此,例如在混合单元20的上游形成水性混合物、然后在混合单元20中与交联剂26混合的实施方式中,纤维22和水24可以作为混合物、例如具有期望固体含量的水性混合物提供。如上所述,设备(未显示)例如水力碎浆机、挤压机、或其他合适的设备可以生产所述混合物。在引入混合单元20之前,这种混合物可以通过,例如,一件或多件脱水、加工、和/或操作设备(未显示),例如一个或多个针磨机、螺旋压机、精磨机、破块机、平衡料仓或加料斗、传送器等。

[0060] 任选地,在一些实施方式中,混合单元20可以结合这种设备,并被构造成作为分离的材料接受纤维22和水24,从而产生水性混合物,其然后与交联剂26混合。在这种实施方式中,混合单元可以表征为包括被构造成形成如上所述的水性混合物的第一区(未单独示出),和被构造成接收水性混合物和交联剂二者并形成基本上均匀的混合物的第二区(未单独示出)。作为这种实施方式的实例,第一和第二区可以是挤压机的两个相继区。在产生例如低固体含量的水性混合物并然后除水到用于与交联剂混合的期望固体含量的实施方式中,混合单元20可以包括水再循环/回收回路,例如从脱水装置到水力碎浆机。

[0061] 混合单元被构造成在环境条件下混合水性纤维混合物与交联剂,所述交联剂如上所述可以根据需要包括一种或多种交联化学品和/或催化剂,所述环境条件是指在所述条件下溶液失水最小化的工艺条件,例如温度、压力、气流、时间等。术语“基本上均匀的”,当用于描述纤维素纤维、水和交联剂的混合物时,表明交联剂足够好地分布在纤维之中,从而当干燥和固化时,遍及每个纤维形成一致和均一的交联。如上所述,例如在混合单元包括高稠度混合器的实施方式中,混合单元也可以抖松混合物中的纤维(亦即,赋予容积密度的增加)。任选地,混合单元可以包括在干燥之前抖松混合物的其他设备。

[0062] 混合单元20的下游是干燥单元30,其被构造成接收来自混合单元的混合物并将混合物干燥到85-100%固体。因此,干燥单元30可以包含一个或多个干燥装置,例如一个或多个烘箱、悬浮干燥器、转鼓式干燥器、急骤干燥器、喷射干燥器等。在一些实施方式中,干燥单元30也可以将纤维带到直至或接近固化温度。

[0063] 最后,干燥的纤维由被构造成固化交联剂的固化单元40接收,从而形成干燥而交联的纤维素纤维。固化单元因此可以结合另外的干燥装置、烘箱等。在一些实施方式中,干燥单元和/或固化单元可以结合保持区域,从而让纤维在设定的温度和/或时间下平衡,或者这种平衡可以在纤维从一个功能单元传送到下一个功能单元时发生。一些实施方式可以包括从固化设备到干燥设备的空气/热再循环/回收回路。

[0064] 一旦形成,交联纤维就离开固化单元40并可以经受总体以50指示的各种后处理过程,从而准备纤维进行装货或储存,例如通过按照标准方法捆扎,其可以包括再润湿然后捆扎,等。

[0065] 交联纤维素组合物的吸收剂性质(例如湿容积、芯吸时间、芯吸速率、吸收容量等),可以利用自动纤维吸收品质(Automatic Fiber Absorption Quality)(AFAQ)分析仪(韦尔豪泽公司(Weyerhaeuser Co.),Federal Way,WA)确定。标准试验程序在下面的段落中描述。

[0066] 将浆粕组合物的4-克样品(在50%RH和73°F(23°C)下调节至少4小时)送过针磨以打开浆粕,然后空气成网(airlaid)到管中。将所述管放入AFAQ分析仪中。然后使柱塞以0.6kPa的压力下降到空气成网的抖松垫上。测量垫的高度,从垫的高度确定垫的体积(或被样品占据的体积)。增加重量以达到2.5kPa的压力并重新计算体积。结果为在两种不同压力下对干燥抖松浆粕的两次体积测量值。

[0067] 在柱塞在较高压力下的同时,将水引入管的底部(到垫的底部),并测量水向上芯吸通过垫到达柱塞需要的时间。由此,可以确定芯吸时间和芯吸速率。也可以计算湿垫在2.5kPa下的体积。然后从管中抽出柱塞,让湿垫膨胀60秒。一般而言,样品越有回弹性,它会膨胀得更多来达到它的湿静止状态。一旦膨胀完,就通过以0.6kPa向湿垫再施加柱塞并测定体积来测量这种回弹性。湿垫在0.6kPa下的最终体积被认为是浆粕组合物的“0.6kPa下的湿体积”(以 cm^3/g 计,指示在0.6kPa柱塞负荷下,湿垫占据的体积/湿垫重量。吸收容量(或“AFAQ容量”)可以通过在从设备排出水后称重湿垫来计算,并报告为克水/克干浆粕。

[0068] 纤维样品的最大摄取(“MUP”)也是容量类型的值,但在不同的负荷下测量。样品多孔材料的毛细管压力测量值在TRI/自动孔隙率计(TRI/普林斯顿的Princeton Inc.,N.J.)上作出以确定孔隙体积和孔径分布(参见,例如,EP2407133A1;也参见胶体和界面科学期刊(The Journal of Colloid and Interface Science),第162卷,1月号(1994年1月),163-170页;二者的公开内容通过引用结合在本文中)。用于本申请中时,确定材料作为饱和度的函数的毛细管压力滞后曲线包括记录随着周围空气压力变化进入多孔材料的液体的增量。试验室中的样品暴露于精确控制的气压变化,其在平衡下(没有更多的液体摄取/释放)对应于毛细管压力。设备通过以使用者规定的增量改变试验室气压来操作,即通过降低压力(增加孔径)来吸收液体,或者增加压力(降低孔径)来排出液体。吸收(排出)的液体体积在每个压力增量下用天平测量。

[0069] 标准试验程序在 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ (73°F)和相对湿度 $50\% \pm 5\%$ 下进行。试验使用0.9%盐水溶液运行。表面张力(mN/m)、接触角($^\circ$)、和密度(g/cc)通过本领域已知的任何方法确定并提供到仪器的软件中(在这种情况下使用的值分别是72、0和1)。天平在156.7g下配平并将平衡速率设置到90mg/min。根据方程式 $R = 2\gamma \cos\theta / \Delta p$,对扫描毛细管压力的孔隙半径方案(相当于毛细管压力步长)赋值,其中: R 是孔隙半径, γ 是表面张力, θ 是接触角,和 Δp 是毛细管压力。例如,用于第一吸收(压力递减)的一组孔隙半径(R)步长是25、74、98、108、120、136、156、184、245、368、735、1470、2940;用于解吸(压力递增)的是1470、735、490、368、147、82、65、54、47、42、25。0.5g样品被切成52mm直径的圆形试样,然后在试验之前在 $23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ (73°F)和相对湿度 $50\% \pm 5\%$ 下调节最少四(4)小时。测量重量至 ± 0.0001 ,并将试样放在膜(MFTM硝酸纤维素膜滤器类型8.0微米SCWP,可得自默克密理博公司(Merck Millipore Ltd.),Cork,爱尔兰)的中心。将期望负荷(0.2psi或1.38kPa)添加在样品上并关闭所述室。在仪器已经向胞室(cell)施加适当的气压后,打开让液体自由移动到天平的液体阀并开始半径方案下的试验。仪器继续进行完成一个吸收/解吸循环。以同样的方式运行空白(没有样品试样)。

[0070] 在每个目标孔隙半径(压力)下,从样品的摄取中直接减去来自空白运行的质量摄取。最大摄取是样品对应于最低压力吸收的最大液体值。每个毛细管压力步长下的饱和度如下从液体摄取自动计算: $S = m^1 / m_{\text{max}}^1$ 其中: S =饱和度, m^1 =在压力步长下的液体摄取

(mL), 和 m_{\max}^1 = 最大液体摄取 (mL)。压力以水的cm报告而饱和度以%报告。使用来自第一吸收曲线和解吸曲线的数据。样品在100%饱和度下吸收的液体是最大摄取。将由仪器提供的以mL计的最大液体摄取除以液体密度, 来提供以克计的液体重量。将以克计的最大摄取除以以克计的干样品重量, 得到以g/g计的报告值。

[0071] 前述的范例实施方式是许多合适的应用方法及其组合的说明, 这些方法及其组合全部应理解为被本公开包括。

[0072] 下面的实施例概述了根据以上论述的方法和概念形成交联纤维素产物的代表性的非限制性实施方式和方法, 并且本质上是说明性的。在不背离本公开的范围的情况下, 试剂量、时间、条件、和其他工艺条件可以与下面实施例中公开的具体的代表性程序中所公开的那些不同。

[0073] 实施例1 (利用PAA和可变纤维固体含量的实验室规模)

[0074] 将南方松纤维 (CF416, 韦尔豪泽NR公司 (Weyerhaeuser NR Company)) 在实验室制浆机中以1000g (OD) 批量泥浆化, 然后在实验室离心机中除水。使用实验室针磨机将经除水的纤维分解为较小的纤维束。测量纤维的固体含量, 然后将期望量的用于试验的纤维经传送器进给到加料斗中。在加料斗底部的螺杆将纤维进给到直立构型的配备传统精磨片的实验室Sprout精磨机 (C2976), 间隙设置成最小化任何纤维切断 (一般为0.050" - 0.300")。将20%固体含量的交联化学品 (聚丙烯酸 ("PAA") 聚合物) 经由位于纤维马上进入精磨机之前的螺杆末端的化学品端口施加。以固定速率投送纤维。改变化学品泵的速度以达到所需要的化学品添加水平。处理过的纤维离开精磨机进入塑料烧杯。将纤维在Fluid Energy 4" ThermoJet™喷射干燥器中用356°F (180°C) 的目标进入温度干燥。干燥的纤维在室温下平衡, 然后在370°F (187.8°C) 下固化5分钟。

[0075] 将样品与按照常规方法在相同的化学品负荷和固化条件下制备的市售对照 (CMC530, 可得自韦尔豪泽NR公司) 比较。代表性样品和它们在恒定COP下的相应AFAQ容量结果在表1中显示 (样品UC表示未处理的对照, 样品CC-PAA表示使用PAA的市售对照)。表1不仅表明在高固体下实现了有效的交联, 而且表明根据本公开的高固体方法制备的样品的AFAQ容量与根据常规方法制备的样品相比意想不到地更高。

[0076]	样品 ID	进入的纤维固体, %	AFAQ 容量(g/g)	交联?
	样品 UC	不适用	12.6	否
	样品 CC-PAA	不适用	16.7	是
	样品 1A	35.0	18.7	是
	样品 1B	39.1	18.9	是
[0077]	样品 1C	41.6	18.9	是
	样品 1D	43.8	18.4	是
	样品 1E	43.9	18.6	是

[0078] 表1

[0079] 实施例2 (利用柠檬酸的实验室规模)

[0080] 使用18%多羧酸(柠檬酸)溶液作为交联剂,遵循实施例1的工艺。纤维的平均固体含量是43.3%。固化条件是340°F (171.1°C) 下5分钟。在表2中将代表性样品的AFAQ容量结果与使用相同的柠檬酸交联剂的市售对照(CMC520,可得自韦尔豪泽NR公司)和未处理的对照比较(样品CC-柠檬酸表示使用柠檬酸交联剂的市售对照)。再一次,根据本公开的高固体方法制备的样品2的AFAQ容量与市售对照相比意想不到地更高。

[0081]	样品ID	AFAQ容量 (g/g)	交联?
	样品UC	12.6	否
	样品CC-柠檬酸	14.7	是
	样品2	15.7	是

[0082] 表2

[0083] 实施例3 (利用可变PAA固体含量的实验室规模)

[0084] 在聚丙烯酸交联剂的进入固体含量范围为16.8-40%同时保持纤维的进入固体含量不变的情况下进行实施例1的工艺。对每个样品,施加几种水平的交联剂。为了评价性能,比较两种容量方法(最大摄取或“MUP”,和AFAQ容量)之间的关系。对于所有样品,不管起始溶液浓度或交联剂,都观察到相同的关系适用。

[0085] 图2是大致显示如实施例3中所述制备的几个样品(即,利用COP在约2-14%范围内的PAA交联剂)的AFAQ容量(其在x轴上从左至右增加)和在0.3psi (2.07kPa) 负荷下的MUP容量(其在y轴上自下至上增加)之间的相关性的图,并且还包括了如实施例2中所述制备的样品(即,利用18%柠檬酸交联剂,相似的COP范围),以及实验室对照。

[0086] 实施例4 (利用可选工艺配置的实验室规模)

[0087] 将南方松纤维(CF416,韦尔豪泽NR公司)在实验室制浆机中以1000g (OD) 批量泥浆化,然后在实验室离心机中除水。使用实验室针磨机将经除水的纤维分解为较小的纤维束。测量纤维的固体含量为43.8%。将这种纤维经传送器进给到加料斗中。在加料斗底部的螺杆将纤维进给到配备“魔鬼齿(devil tooth)”混合片的实验室Sprout精磨机(C2975A),间隙设置成最小化任何纤维切断。将20%固体含量的PAA交联化学品经由位于纤维马上进入精磨机之前的螺杆末端的化学品端口施加。将化学品以固定速率投送。改变传送器速度以达到目标纤维进给速率,来提供所需的化学品剂量。处理过的纤维离开精磨机进入塑料桶。将纤维在Fluid Energy Processing&Equipment Company 4”ThermaJet™干燥器中用356°F (180°C) 的目标入口温度进行干燥。干燥的纤维在室温下平衡,然后在370°F (187.8°C) 下固化5分钟。

[0088] 将产物与在相同的化学品负荷和固化条件下制备的市售对照(CMC530)比较。结果在表3中显示,其中样品4代表产物并且还包括样品1D数据供比较。

[0089]	样品ID	进入的纤维固体, %	AFAQ容量 (g/g)	交联?
	样品UC	不适用	12.6	否
	样品CC-PAA	不适用	16.7	是
	样品4	43.8	16.8	是
	样品1D	43.8	18.4	是

[0090] 表3

[0091] 实施例5 (中试规模)

[0092] 使用实施例1的工艺进行中试规模试验。将南方松纤维 (CF416, 韦尔豪泽NR公司) 在中试制浆机 (Black Clawson公司, 300加仑容量) 中泥浆化, 然后进给到用于脱水的市售螺旋压机 (Press Technology and Manufacturing公司, 08L200型)。通过旋转针磨机分裂来自螺旋压机的大块纤维。测得纤维的固体含量为41.6%。将纤维放入有6" 螺杆的容量送料器中。计量的纤维落在传送器上, 其将纤维存入高稠度 ("HC") 混合器 (Andritz公司制造) 的入口中, 所述高稠度混合器使用水平构造的C2975A混合片, 并且间隙设置成最小化任何纤维切断。将交联化学品 (22.3%PAA溶液) 经注入端口泵送到混合器的入口中。调节化学品进给速率以提供所需的化学品添加水平。处理过的纤维离开商业混合器进入转鼓, 然后在 Fluid Energy Processing&Equipment Company 4"ThermaJet™干燥器中干燥。干燥的纤维在室温下平衡, 然后在380°F (193.3°C) 下固化8分钟。中试规模试验的表现在相同的目标化学品负荷和固化条件下与实验室结果相匹配, 如表4所示。

[0093]	样品ID	进入的纤维固体 (%)	AFAQ容量 (g/g)	交联?
	样品5 (中试)	41.6	17.7	是
	样品5 (实验室)	41.6	17.4	是

[0094] 表4

[0095] 实施例6 (利用可变COP的实验室规模)

[0096] 使用20%PAA, 在一定范围的交联剂添加水平内进行实施例1的工艺。如图3所示, 发现在约2-14%范围内这种纤维的AFAQ容量改善, 超过在相似条件 (试剂量、时间等) 下根据商业方法产生的交联纤维素纤维。根据实施例1制备的样品表示为“新工艺”数据点, 而商业方法制备的样品表示为“现行工艺”数据点。

[0097] 图4显示了在试验范围内, 利用PAA交联剂 (在交联剂的固体含量范围内) 和柠檬酸交联剂二者的AFAQ容量 (其在y轴上自下至上增加) 随着COP增加而增加的总趋势。

[0098] 实施例7a (可选浆粕)

[0099] 将得自韦尔豪泽 (Weyerhaeuser) 公司的从未干燥过的花旗松湿浆板泥浆化、除水、加工、与20%的PAA混合, 并根据实施例6的工艺干燥和固化。因为常规工艺使用一次干燥的浆粕片, 所以遵循常规工艺的样品没有用湿浆板 (其是从未干燥的浆粕) 制备。结果 (表5中显示的代表性样品) 显示由湿浆板形成的交联纤维的有利的AFAQ容量。

[0100]	样品ID	进入的纤维固体 (%)	AFAQ容量 (g/g)	交联?
	样品7-FIR	37.7	17.0	是

[0101] 表5

[0102] 实施例7b (可选浆粕)

[0103] 根据实施例4的工艺加工桉木浆粕 (漂白的桉木牛皮浆粕, 可得自Fibria Veracel mill, 巴西)。代表性样品 (样品7-EUC代表桉木, 并且样品UC-EUC代表未处理的桉木) 在表6中显示。为了比较, 表6还包括了市售对照 (CMC530, 表示为样品CC-PAA)、和从CF416制备并根据与样品7-EUC相同的方法在相同的COP下交联的实验室对照 (表示为样品LC-PAA) 的数据。

[0104]	样品ID	进入的纤维固体 (%)	AFAQ容量 (g/g)	交联?
--------	------	-------------	--------------	-----

样品CC-PAA	不适用	16.7	是
样品LC-PAA	41.8	16.8	是
样品UC-EUC	不适用	12.0	是
样品7-EUC	41.2	17.4	是

[0105] 表6

[0106] 表6表明用桉木浆粕不仅实现了有效交联,而且其AFAQ容量超过常规生产的南方松交联的AFAQ容量。

[0107] 改变用于桉木纤维的COP水平来制备几个样品。图5的图形显示了,在样品COP范围内,根据本公开的方法交联的桉木纤维的AFAQ容量(在图5中表示为“桉木”)优于根据常规交联方法生产的南方松牛皮浆粕的AFAQ容量(在图5中表示为“南方松”)。

[0108] 虽然本发明已经参考前述工作原理以及说明性实施例和实施方式展示并描述,但在不背离本发明的主旨和范围的情况下可以做出各种形式和细节上的改变,对本领域技术人员将是显而易见的。本发明旨在包括所有这种落入权利要求书范围内的替代、修改和变化。

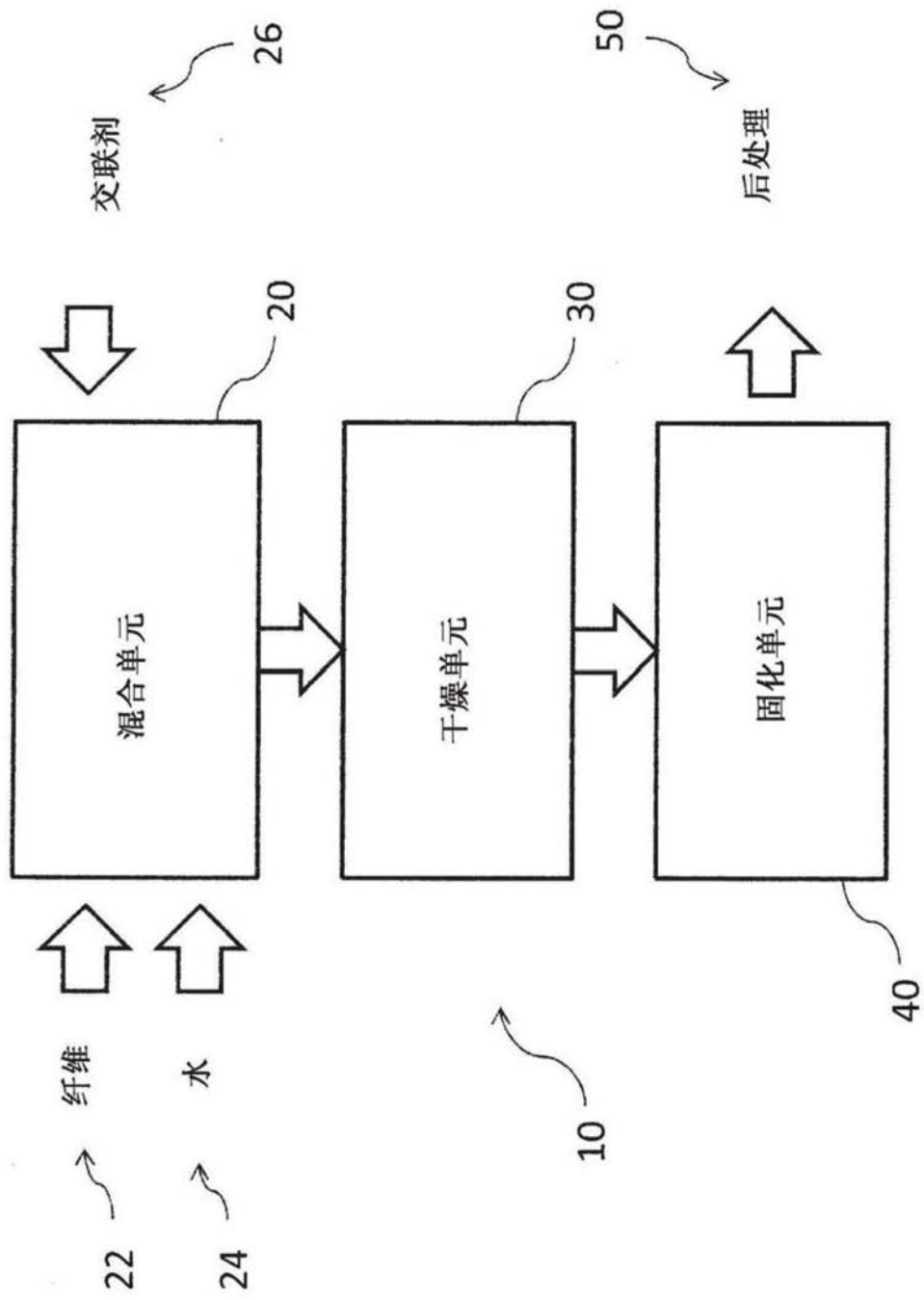
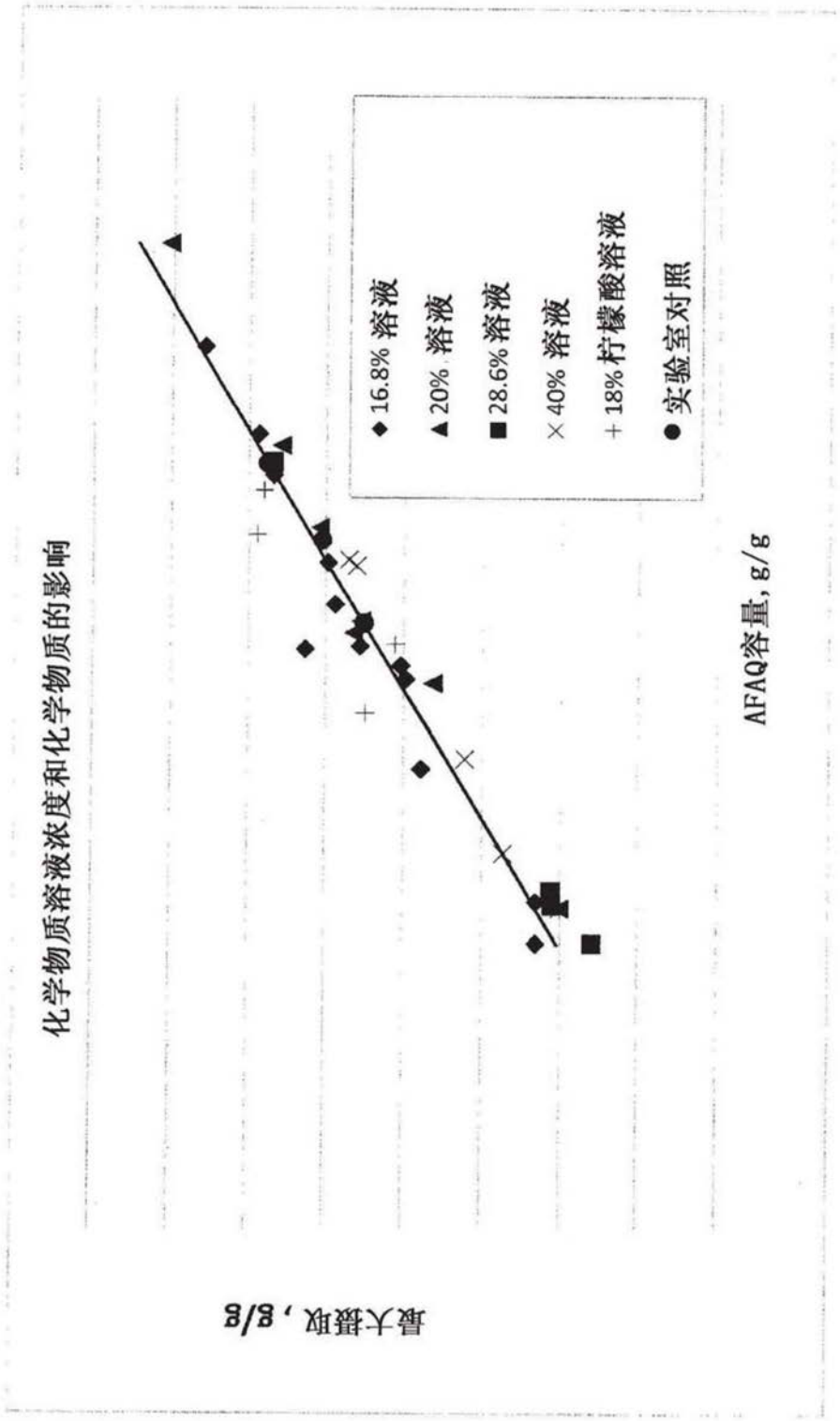


图1



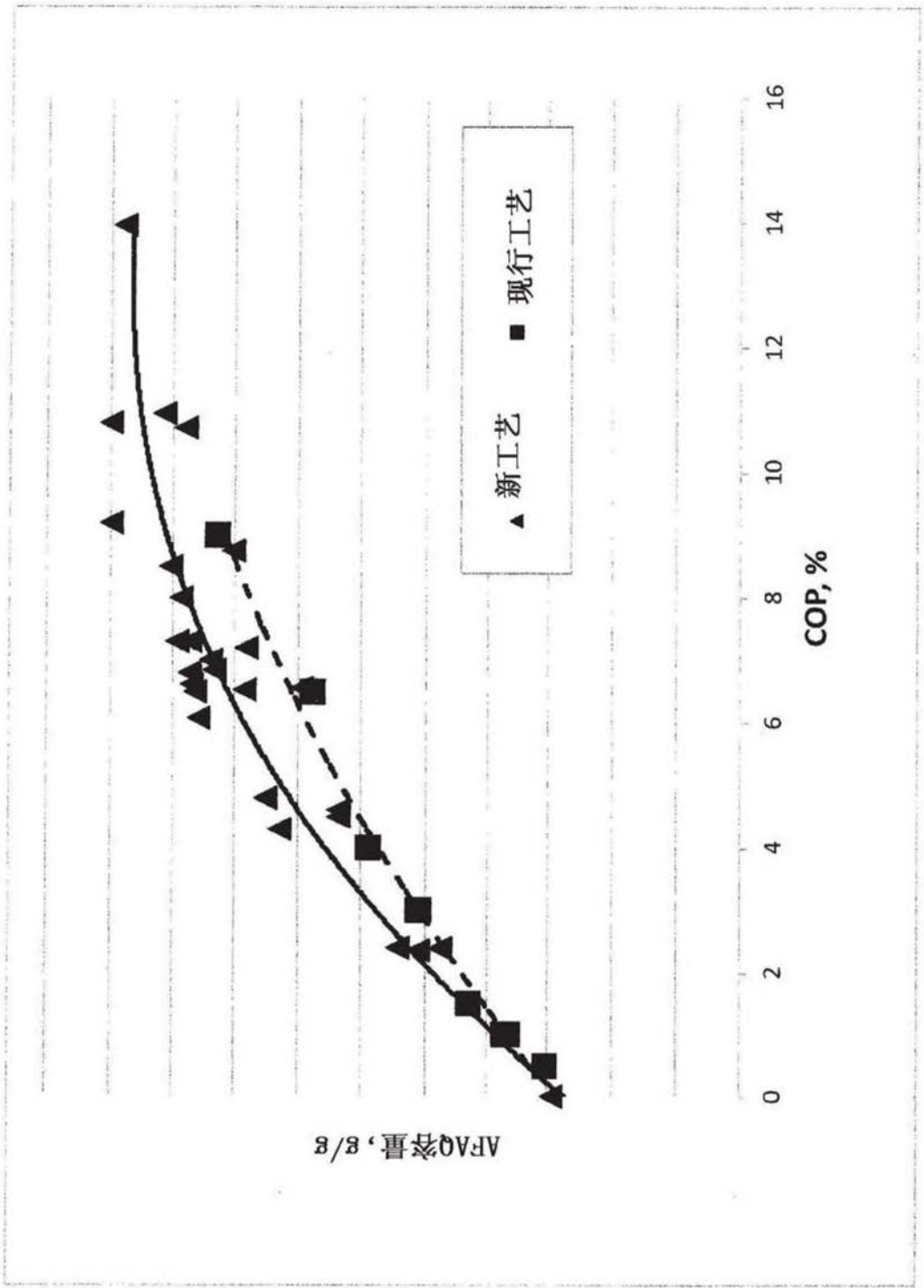


图3

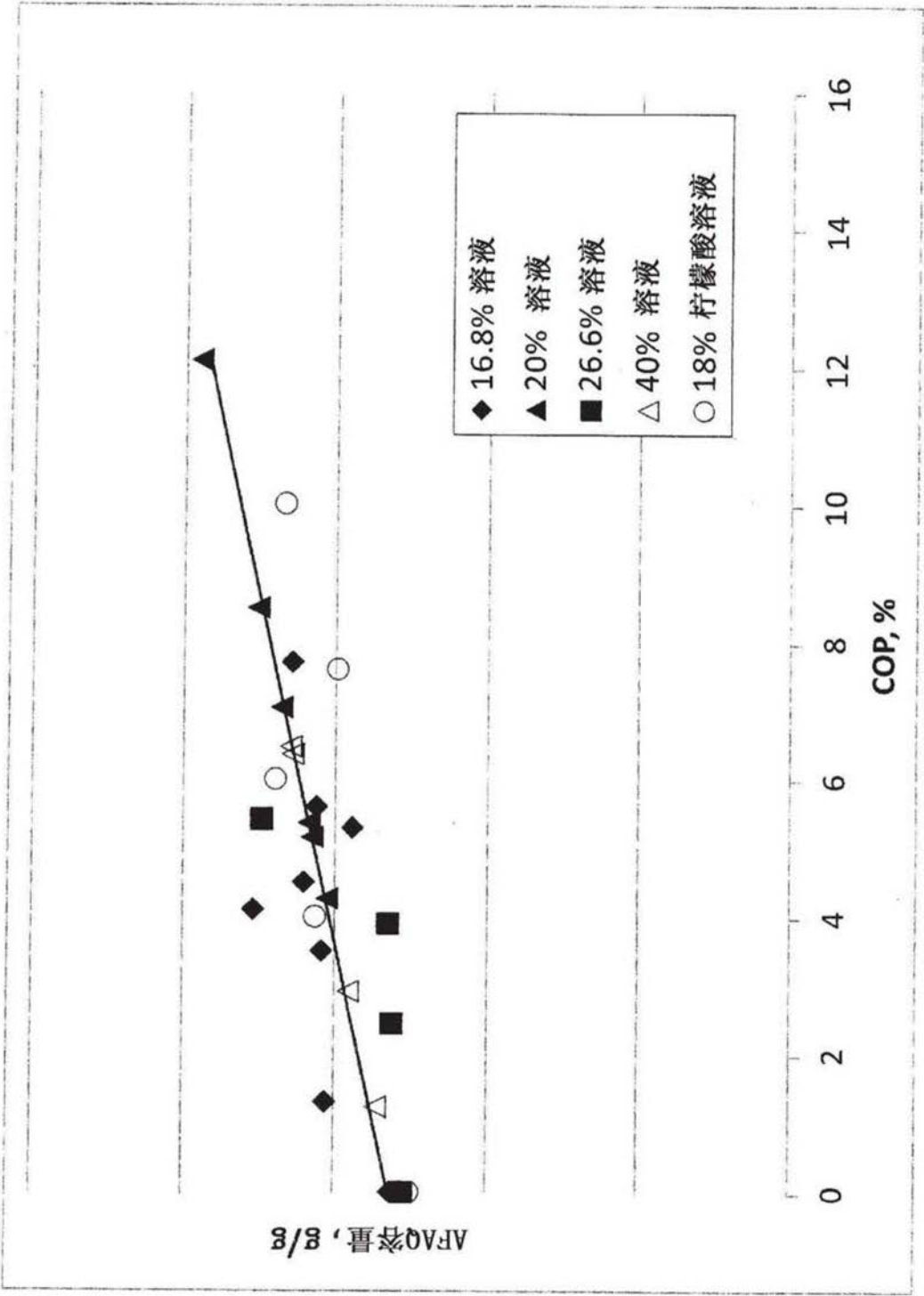


图4

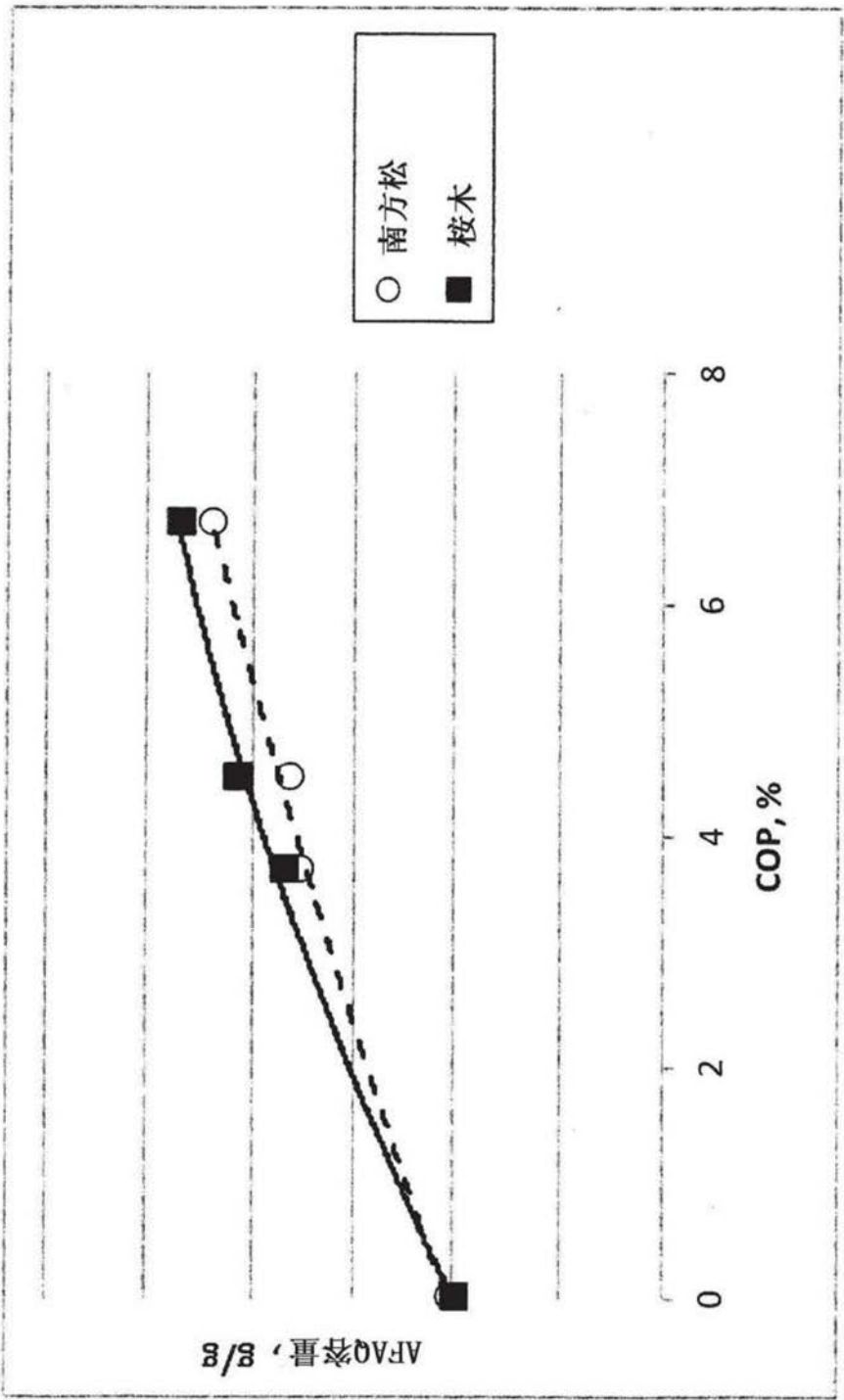


图5