



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98806043.4

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 23 日

[11] 授权公告号 CN 1106438C

[22] 申请日 1998.5.8 [21] 申请号 98806043.4

[30] 优先权

[32] 1997.5.9 [33] US [31] 60/046,118

[86] 国际申请 PCT/US98/09148 1998.5.8

[87] 国际公布 WO98/50481 英 1998.11.12

[85] 进入国家阶段日期 1999.12.10

[71] 专利权人 普罗克特和甘保尔公司

地址 美国俄亥俄州辛辛那提

[72] 发明人 格伦·D·布蒂利尔

布雷恩·D·巴福德

唐·N·博特曼

克里斯托弗·S·克劳斯

朗达·L·佩凯尔

乔治·V·韦格尔

[56] 参考文献

JP05247889A 1993.09.24

WO9634149A 1996.10.31

WO9711226A 1997.03.27

审查员 吴红秀

[74] 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

代理人 巫肖南

权利要求书 1 页 说明书 15 页

[54] 发明名称 用于层合吸收性纸制品的粘合剂组合物和吸收性纸制品

[57] 摘要

本发明公开了一种用于层合多层吸收纸制品的粘合剂组合物。该粘合剂组合物包括干态增强粘接材料、阳离子型湿态增强树脂和阴离子稳定的二氧化钛浆料。在将湿态增强树脂加入到粘合剂组合物中之前，通过调节湿态增强树脂材料的 pH 值，使其 pH 值大于浆料的等电位点，从而使阳离子型湿态增强树脂与非离子型稳定二氧化钛浆料相容。同时，本发明还公开了制造该粘合剂组合物和利用该粘合剂组合物层合吸收纸制品的方法。

1. 一种用于层合吸收性纸制品的粘合剂组合物，所述粘合剂组合物包括：

- 5 约 2-6% 重量的水溶的或分散的干态增强粘合剂材料；
约 1-4% 重量的水溶性阳离子型湿态增强树脂；
约 18-25% 重量的悬浮在所述粘合剂组合物中的颜料；和
约 65-79% 重量的水；

10 其特征在于，当配制所述组合物时，所述阳离子型湿态增强树脂以具有一 pH 值的水溶液状态提供，所述颜料以具有等电点的浆料形式提供，并且在所述阳离子型湿态增强树脂和所述颜料浆料结合之前，将所述阳离子型湿态增强树脂的所述水溶液的所述 pH 值调至大于所述等电点。

15 2. 根据权利要求 1 的粘合剂组合物，其中所述干态增强粘合剂材料选自聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、羧甲基纤维素树脂、淀粉基树脂以及它们的混合物。

3. 根据上述任意一项权利要求的粘合剂组合物，其中所述水溶性阳离子型树脂选自聚酰胺-环氧氯丙烷树脂、乙醛酸酯化的聚丙烯酰胺树脂、聚乙烯亚胺树脂及它们的混合物。

20 4. 根据上述任意一项权利要求的粘合剂组合物，其中所述颜料选自锐钛矿和金红石。

5. 一种吸收性纸制品，所述纸制品包括至少两个纸层，其中所述各层使用上述任一权利要求所述的粘合剂组合物粘接层合。

6. 根据权利要求 5 的吸收性纸制品，其中所述粘合剂组合物以约 3-85 克每 278.7 平方米的量涂到所述纸制品上。

25 7. 根据权利要求 5 的吸收性纸制品，其中所述各层中至少一层在其上具有压花图案，所述压花图案在该层的表面上向外凸起，朝向并与所述的相对层接触，所述各层在所述压花图案处粘接在一起。

8. 根据权利要求 5 的吸收性纸制品，其中所述纸制品为纸巾。

用于层合吸收性纸制品的粘合剂组合物
和吸收性纸制品

5

发明领域

本发明涉及一种用于如纸制品等纤维素纤维结构的粘合剂组合物，特别是由该组合物粘接起来的多层纸制品。

发明背景

10 在日常生活中，纸制品是为所大家熟知的。纸制品通常是指薄页纸(tissue)，用作纸巾、面巾纸和沐浴用棉纸。

薄页纸制品可以包括一个单一的层，但通常为两层或更多层。这里所用“层”是指生产线上取下的单层片材，或者它的同类产品，其已经过干燥且不另加其它纤维。

15 当然，每一层都可以和不同的纤维素纤维层合。这种层合的好处在于，通过使中间层含有较高强度的纤维，来给予薄页纸制品以产品强度。中间层的外表可以是短纤维，该纤维可以让使用者有一种柔软舒适的感觉。这种层合参考 1976 年 11 月 30 日授予 Morgan, Jr.等人的美国专利 3,994,771，可以获得好的效果，该专利在此作为参考并入本发明。

20 通常，通过将两层或更多层结合起来得到纸制品。这种多层的结合，优点在于所得到的层合物的弯曲模量比同等厚度的单层制品小。另一优点是可以让使用者有一种柔软舒适的感觉。吸收性能和厚度也可以明显改善。此外，三层结合时，可在层合时允许纸制品使用不同的中间层和外层，来获得相应的强度和柔软程度。

25 典型的多层薄页纸制品是纤维素制品。这里所用“纤维素制品”是指包含至少约 50%重量或至少约 50%体积纤维素纤维的纸制品，该纤维包括但不限于棉绒、人造纤维、甘蔗渣和特别是木浆等，在这里木浆包括其纤维可回收的软木(裸子植物或松柏目植物)或硬木(被子植物或落叶目植物)。与纤维含量平衡的成分是合成物质，如聚烯烃或聚酯。

30 纤维素层通常用粘合剂结合起来。这种纤维层的粘合剂连接参考 1992 年 9 月 1 日授予 Givens 的美国专利 5,143,776 可以获得好的效果，该专利在

此作为参考并入本发明。

然而，在纸制品中粘合剂连接多层纤维素层可以并且已经导致了不能令人满意的性能。尤其是那些用于纸巾、面巾纸和沐浴用棉纸的纸制品，它们必须具备合适的层粘接强度。在这里“层粘接强度”是指将两相邻层相互剥
5 离所需的力，在后面将对此详细说明。

通常，薄页纸制品，特别是纸巾，在使用中会被浸湿。如果湿态层粘接强度不够的话，那么在使用中层与层将会分离，纸制品被损坏。虽然单纯的增加湿态层粘接强度看起来很容易，但干态层粘接强度却与湿态层粘接强度直接相关联。在现有技术中，当湿态层粘接强度提高到相当水平时，干态层
10 粘接强度就会变得过大。而当干态层粘接强度过大时，制品的柔软程度和吸收性能一般将降低。

Neal 等人于 1995 年 9 月 6 日申请的普通转让的美国专利申请，申请号 08/524,316，公开了一种组合物，包括对这样粘合连接的层提供这种粘结层干态层粘接强度的非离子型粘接材料，和提供湿态层粘接强度的阳离子型湿
15 态增强树脂。我们已经发现，这种粘合剂组合物能提供一种粘合剂层合多层纸制品，该制品具有足够的湿态层粘接强度，而没有过大的干态层粘接强度。

人们还希望为使用者提供一种信号(signal)，那就是当纸制品在使用时被浸湿的情况下，该层合纸巾能保持它的湿态层粘接强度。如同本领域所公知的那样，许多层合纸巾制品具有漂亮的令人心旷神怡的压花图案，该图案通
20 过涂在其凸起压花图案末端的粘合剂层，将层与层粘接了起来。众所周知，当纸巾被浸湿后，凸出的压花图案就会消失。Steinhardt 等人 1996 年 11 月 15 日申请的普通转让的美国专利，申请号 08/749,708，公开了一种当纸巾被浸湿时，仍可保持漂亮图案的指示手段(indicator means)的应用。其中，公开的一种手段是层合粘合剂层中进一步包括遮光剂，如二氧化钛。然而，已知的
25 二氧化钛颜料的分散体中，也包括了一种阴离子分散助剂，它有助于抑制分散体产生絮凝和沉淀。将这种阴离子稳定的分散体和可提供高湿态层粘接强度的阳离子型湿态增强树脂结合起来，可以得到一种粘合剂组合物，该组合物能进一步提供一种可视信号，即针对增强了的湿态层粘接强度的信号。但是，阴离子材料和阳离子材料的不相容性，是为本领域所公知的。

30 因此，本发明的目的在于提供一种多层纸制品。本发明进一步的目的在于提供一种应用于多层纸巾制品的粘合剂组合物，该组合物可以在干态层粘

接强度不太大的情况下，获得足够的湿态层粘接强度，同时具有该湿态层粘接强度的可视信号。最后，本发明的再一个目的在于：应用该粘合剂组合物来粘接多层纤维素纸制品的各层，得到具有优异的湿态强度和其可视信号的纸巾。

5 发明概述

本发明提供一种粘合剂组合物，该组合物适用于多层纤维素纸制品的层合。这种粘合剂组合物包括下列混合组分：

- (a) 约 2-6% 重量的水溶性或水分散性的干态增强粘接材料；
- (b) 约 1-4% 重量的水溶性阳离子型湿态增强树脂；
- 10 (c) 约 18-25% 重量的阴离子稳定的二氧化钛颜料；和
- (d) 约 65-79% 重量的水。

这种粘合剂组合物可以通过干态增强粘合剂(干强粘合剂)的水溶液与二氧化钛分散剂的混合来制备。阳离子型湿态增强树脂(湿强树脂)也可制成水溶液。重要的是，在阳离子型湿态增强树脂溶液被加入到干态增强粘合剂二
15 氧化钛混合物中之前，调整阳离子型湿态增强树脂水溶液的 pH 值至二氧化钛分散体的等电点之上。本发明的粘合剂组合物，是以稳定的分散体状态存在的。

干态增强粘接材料选自聚乙烯醇、聚醋酸乙烯酯、羧甲基纤维素树脂、淀粉基树脂及它们的混合物。优选的是，水溶性/可分散性的干态增强粘接材
20 料为聚乙烯醇。

水溶性阳离子树脂选自聚酰胺-环氧氯丙烷树脂、乙醛酸酯化的聚丙烯酰胺树脂、聚乙烯亚胺树脂及它们的混合物。水溶性湿态增强树脂优选的是聚酰胺-环氧氯丙烷树脂。

本发明所述粘合剂组合物，适于用作多层吸收纸制品的层合粘合剂。优
25 选的是，至少在其中一层上有压花图案，这种图案在该层表面上向外凸起，并且接触到相对的那层。各层之间优选应用本发明所述粘合剂组合物，通过所述压花图案粘接起来。优选的是，这种粘合剂组合物以每 278.7 平方米(3,000 平方英尺)约 3-85 克的含量涂在纸制品上。

这种纸制品优选具有至少每英寸 4.5 克，更优选的是至少每英寸 5.0 克
30 的湿态层粘接强度。该纸制品进一步具有优选为每英寸 4.0-20.0 克，更优选的是每英寸 5.0-15.0 克的干态层合粘接强度。这种纸制品可包括两层、三层

或者更多层。因此，就现有技术而言，本发明所述纸制品已经消除了湿态和干态层粘接强度间的相互影响。其中一英寸等于 2.54 厘米。

除非另有说明，在此处所述的所有百分率、比率和比例均为重量比。

本发明将在下面作详尽描述。

5 发明详述

尽管，本说明书以权利要求书结束，其中已经详细指出并清楚限定了本发明的主题，但可以确信的是，在阅读了下面的详细描述和其后的实施例之后，会对本发明有更好的理解。

10 这里所用的术语“包括”意味着不同的成分、组分或者步骤可在本发明实施中结合起来应用。相应地，术语“包括”包含进一步的限定的术语“基本上由...组成”和“由...组成”。

本发明包括粘合剂组合物，和两个或者更多个宏观单平面层的粘合层合物。如下面所述，这些层是纤维素层，并且可以通过相同的或者不同的生产过程制得。

15 层

每一层都有大量的压花图案，这种图案从层表面向外凸起，朝向相邻层。相邻层同样地具有相对的图案突向第一层。如果想要得到一个三层纸制品，中间层可以具有凸向表面两侧的压花图案，虽然中间层没有或有不定向的压花图案可能是适宜的。

20 各层的制备可以参照 1987 年 1 月 20 日授予 Trokhan 的美国专利 4,637,859；或 1980 年 3 月 4 日授予 Trokhan 的美国专利 4,191,609，这些专利在此作为参考并入本发明。可供选择的是，各层可以照惯例用毛毡来干燥。

对于本发明来说，每层可以有每 278.7 平方米(3,000 平方英尺)约 3.632kg-13.62kg(8-30 英镑)，优选 4.994kg-8.172kg(11-18 英镑)的定量，并且 25 优选含有硬木和/或软木组分，该组分由现有技术中任何公知的方法制得。

在形成单层的造纸加工完成后，任一层或两层同时进行压印。压印过程可参照 1968 年 12 月 3 日授予 Weels 的普通转让的美国专利 3,414,459 中所阐述的节对节(Knob-to-Knob)压印过程；1971 年 1 月 19 日授予 Nystrand 的美国专利 3,556,907 中阐述的嵌套式压印过程；或者 1994 年 3 月 15 日授予 30 McNeil 的美国专利 5,294,475 中阐述的双层法来完成。所有这些专利在此作为参考并入本发明。

对于在此描述和请求保护的实施方案而言，压花图案会被隔开 0.127cm-1.778cm(0.05-0.70 英寸)，并在末端有一个范围为 0.00645cm²-0.645cm²(0.001-0.100 平方英寸)的区域。每个压花图案都可以通过有节的辊制成，这种节比辊表面高出 0-0.3048cm(0-0.120 英寸)。这些压花图案可以是圆形、椭圆形或者不规则形状的。

纸制品各层中所用纤维优选的是纤维素，如棉绒、人造丝或甘蔗渣，更优选的是木浆，如软木(裸子植物或松柏目植物)或硬木(被子植物或落叶目植物)。如果在此所用的层合纸制品中，包含至少约 50%重量或者至少约 50%体积的纤维素纤维，这些纤维素纤维包括但不限于上面所列的那些纤维，那么该层合纸制品被认为是“纤维素制品”。层合纸制品中与纤维组分平衡的组分可以是合成物质，例如聚烯烃或者聚酯。在木浆纤维的纤维素混合物中，包括长度为大约 2.0-4.5 毫米、直径约 25-50 微米的软木纤维，和长度为小于约 1.7 毫米、直径约 12-25 微米的硬木纤维，这种混合物已经被发现适用于在此所述的层合纸制品。

如果选用木浆纤维制备本发明的多层纸制品，那么这种纤维可以通过任何制浆工艺来获得，包括化学过程例如用亚硫酸盐、硫酸盐和苏打处理；和机械过程如石磨木浆工艺。可供选择的是，纤维可通过化学和机械过程的综合过程来制备，或者可被循环。对于本发明来说，所用纤维的类型、组成和过程不是决定性的。硬木和软木纤维可以在层合制品的整个厚度上彻底层合或均匀混合于层合纸制品中。

粘合剂组合物

多层纸制品的各层通过粘接结合起来。粘合剂组合物优选地涂在至少一层的压花图案上。当然，粘合剂可以涂在两层的压花图案上。合适的粘合剂用的是干态增强粘合剂(如完全水解的聚乙烯醇粘合剂)、阳离子型湿态增强树脂(如热固性阳离子树脂)和阴离子稳定的二氧化钛浆料的混合物。这种粘合剂组合物包括约 65-79 份的水，2-6 份的干态增强粘合剂固态物质，1-4 份的阳离子型湿态增强树脂固态物质和 18-25 份二氧化钛颜料。这些化合物类型中的任一种，均将在下面进行详述。

干态增强粘接材料

本发明中的粘合剂组合物包含一种基本组分，那就是约 2-6%，优选约 3.5-6.0%重量的干态增强粘接材料，它选自下述材料：聚丙烯酰胺(例如

CyTec Industries of West Paterson, N.J.生产的 Accostrength 711); 由 National Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey 提供的淀粉(例如 RediBOND 5320, 2005 和 3030), 或者 Avebe Starch 提供的 Amylose 1100, 2200 或 Salvitose; 聚乙烯醇(例如 Evanol 71-30, 由 DuPont Corporation of
5 Wilmington, Delaware 提供); 以及/或者瓜尔胶或槐树豆胶。优选的是, 干态增强粘接材料选自聚乙烯醇、淀粉基树脂及它们的混合物。干态增强粘接材料起确保本发明的多层纸制品具有足够的干态层粘接强度的作用。

聚乙烯醇组分可以是水溶性或水分散性的, 有足够的分子量来形成粘接膜。通常, 重均分子量优选的是约 40,000-120,000, 更优选的是 70,000-90,000。
10 固态的聚乙烯醇可以几种牌子从市场上买到, 例如 Evanol (DuPont), GELVATOL[®] (Monsanto) VINO[®] (Air Products)和 POVAL[®] (KURARAY), 它们有大约 80-100% 的水解程度。本领域熟练技术人员清楚, 降低水解度和分子量将会增加水溶解度, 但会降低粘性。为此, 聚乙烯醇的性能将必须为具体应用而优化。特别优选的聚乙烯醇是 Evanol 71-30, 由 DuPont Corporation of
15 Wilmington, Delaware 提供。Evanol 71-30 的分子量约为 77,000, 水解程度大约为 99%。

大多数情况下, 用于实施本发明的合适淀粉的特征在于具有水溶性或稳定的分散体和亲水性。例举的淀粉材料包括玉米淀粉和马铃薯淀粉, 尽管这并不是由此而想要限定合适淀粉材料的范围; 优选的是蜡状玉米淀粉, 该淀粉是工业中公知的支链淀粉。支链淀粉不同于普通的玉米淀粉, 因为它全部
20 是支链淀粉, 而普通的玉米淀粉即包括支链又包括直链。支链淀粉的各种独特特征在“支链淀粉-从蜡状玉米中得到的淀粉”(H. H. Schopmeyer, 食品工业, 1945 年 12 月, 106-108 页, 卷页为 1476-1478)中有进一步的叙述。淀粉可以以颗粒状或分散态存在。RediBOND 可以为一种已经被分散的即用
25 材料。颗粒状淀粉, 例如 Amylose 1100, 优选进行充分的蒸煮来获得膨胀的颗粒。更优选的是, 通过蒸煮, 淀粉颗粒正好胀大到淀粉颗粒分散之前那一点上。这种高膨胀淀粉颗粒将被称为“充分蒸煮”。通常情况下, 分散条件会因淀粉颗粒大小的不同、颗粒结晶度和其中直链淀粉的量而有所不同。举例来说, 充分蒸煮的支链淀粉, 可以通过在大约 190°F (约 88°C) 温度下, 通过加热约 4X 稠度的淀粉颗粒的含水浆料约 30-40 分钟来制得。另一种例举
30 的可用淀粉材料由 National Starch and Chemical Company, (Bridgewater, NJ)

来提供，它包括改性阳离子或阴离子型淀粉，例如改性成为具有含氮基团的那些淀粉，含氮基团如氨基和与氮连接的羟甲基基团。鉴于改性淀粉要比未改性淀粉昂贵得多，所以后者通常作为优选材料。

湿态增强树脂材料

5 本发明中的粘合剂组合物包含一种作为基本组分的约 1-9%，优选约 1-3% 重量的湿态增强树脂材料，它选自下述材料：聚酰胺-环氧氯丙烷树脂，二羟乙酸酯化的聚丙烯酰胺树脂，苯乙烯-丁二烯胶乳，非溶解性聚乙烯醇，脲-甲醛，聚乙烯亚胺，聚氨基葡萄糖聚合物及它们的混合物。优选的是，湿态增强树脂是水溶性阳离子树脂，选自聚酰胺-环氧氯丙烷树脂，乙醛酸酯

10 化的聚丙烯酰胺树脂，聚乙烯亚胺树脂及它们的混合物。

聚酰胺-环氧氯丙烷树脂，已经发现是一种特别实用的阳离子型湿态增强树脂。这种树脂合适的类型在 1972 年 10 月 24 日公开美国专利 3,700,623 和 1973 年 11 月 13 日公开的美国专利 3,772,076 中进行了详尽的描述，并且这两项专利均被授予了 Keim，这两篇专利在此作为参考并入本发明。对这种实用的聚酰胺-环氧氯丙烷树脂来说，它的一个商业来源是 Hercules, Inc. of

15 Wilmington, DE，其市场上出售产品的商标是 Kymene™ 557H 和 Kymene™ 557LX，其中优选的 Kymene™ 557H。

优选的是，聚酰胺-环氧氯丙烷树脂包括环氧氯丙烷的水溶性聚合反应产物，和带有仲胺基的水溶性聚酰胺。环氧氯丙烷和上述聚酰胺中的仲胺基

20 的比例优选为约 0.5:1 至约 2:1。优选的是，水溶性聚酰胺源自聚亚烷基多胺和含有约 3-10 个碳原子的饱和脂肪族二元羧酸的反应物。聚亚烷基类和二元羧酸的优选摩尔比为约 0.8:1 约 1.5:1。饱和脂肪族二元羧酸优选的是己二酸，聚亚烷基多胺优选的是二亚乙基三胺。最优选的是，水溶性聚酰胺包含如下结构的通式：



其中 n 和 x 均为 2 或大于，R 是含有约 3-10 个碳原子的二元羧酸中的二价烃基。这种类型的树脂可从市场上购得，商标为 KYMENE™ (Hercules, Inc.) 和 CASCAMID® (Borden)。这些树脂的基本特征是它们与聚乙烯醇是相相容的，即它们在聚乙烯醇水溶液存在下不会发生相分离。

30 用于本发明的碱激活聚酰胺-环氧氯丙烷树脂也可以从 Hercules, Inc. of Wilmington, Delaware 购得，商标为 Kymeme™ 450。碱激活聚酰胺-环氧氯丙

烷树脂的另外的一个商业来源是商标为 Santo Res 的产品，例如 Santo Res31，这种商品由 Monsanto Company of St. Louis, Missouri 生产。上述材料在美国专利 3,855,158(1974 年 12 月 17 日授予 Petrovich)、美国专利 3,899,388(1975 年 8 月 12 日授予 Petrovich)、美国专利 4,129,528(1978 年 12 月 12 日授予 Petrovich)、美国专利 4,147,586(1979 年 4 月 3 日授予 Petrovich) 和美国专利 4,222,921(1980 年 9 月 16 日授予 Van Eenam)中进行了描述，所有这些专利均在此作为参考并入本发明。

乙醛酸酯化的聚丙烯酰胺树脂也可以用做湿态增强树脂。这些树脂已经在美国专利 3,556,932(1971 年 1 月 19 日授予 Coscia 等人)和美国专利 3,556,933(1971 年 1 月 19 日授予 Williams 等人)中进行了描述，两项专利在此作为参考并入本发明。聚丙烯酰胺树脂的一个商业来源是 American Cyanamid Co. of Stamford, Connecticut，其出售这种树脂的商标为 Parex™ 631NC。

在本发明中，还有其它的水溶性阳离子树脂可以应用，它们是脲-甲醛和蜜胺-甲醛树脂。这些多官能团树脂中较常见的官能团是含氮基团，如氨基和与氮连接的羟甲基。在本发明中，发现聚乙烯亚胺型树脂也可应用。

颜料

如同上面发明背景中所述，希望向使用者提供一种信号，这种信号就是让使用者知道，在粘接层合纸制品被浸湿后，保持了所希望的性能，如湿态层粘接强度。如上所提和如前所述的美国专利申请 08/749,708 中公开的一样，包括二氧化钛(TiO_2)的层合粘合剂组合物提供了这种信号，该专利申请的披露的内容在此作为参考并入本发明。

TiO_2 的两种结晶态存在形式为锐钛矿和金红石。金红石形式由于它的高折射率而变得最不透明。在下面的表一中，将对造纸工业中常用颜料的折射率进行比较：

表一

化合物	折射率
二氧化钛	
金红石	2.72
锐钛矿	2.55
高岭土粘土	

填料	1.57
煅烧后	1.57
碳酸钙	
天然土	1.56
沉淀碳酸钙-方解石	1.66
滑石粉	1.57
沉淀二氧化硅	1.45

在造纸领域中，用比锐钛矿少约 15-20% 的金红石获得要求的不透明体是众所公知的。

在市场上，二氧化钛以干粉状和水浆料状两种形式出售。对本发明而言，优选的是水浆料状的二氧化钛，因为它易于与本发明粘合剂组合物中的其它组分混合。

为了使 TiO_2 保持悬浮状态，在市售 TiO_2 浆料中加入其它附加成分。为了保证悬浮的 TiO_2 颗粒不会絮凝和沉淀，其中特别加入了分散助剂。分散助剂有两种类型：硬脂稳定剂(stearic stabilizer)和静电稳定剂。硬脂稳定剂可以通过一个聚合物吸收层，将悬浮的 TiO_2 颗粒包围起来。在不同颗粒上的聚合物层之间的硬脂相互作用阻止颗粒之间因靠得过近而凝聚成块。一般情况下，由于那些聚合物吸收层的存在，硬脂类稳定的浆料会变得非常粘。二氧化钛颗粒也可以因颗粒周围环绕带电物质产生的静电作用而变得稳定。这些物质可以为阳离子性的或阴离子性的。因为 TiO_2 大多应用于需要阴离子浆料的涂漆和造纸工业中，所以阳离子 TiO_2 浆料并不常用。在一个实施方案中，合适的阴离子静电悬浮助剂是聚丙烯酸钠，该物质已经在美国专利 4,503,172 (1985 年 3 月 5 日授予 Farrar 等人)中公开。这种材料可为 Allied Colloids of Suffolk, VA 生产的 Dispex N40V。

应用这种分散助剂，申请人开发研制了一种阴离子稳定的 TiO_2 浆料，该浆料适用于本发明的粘合剂组合物。这种 TiO_2 浆料包括(所有百分数均为重量百分数):

- | | |
|---|-------|
| a) 二氧化钛固态物质 | 49.6% |
| (TRONOX CR 834, 由 Kerr McGee Corp. of Oklahoma City, OK 提供) | |
| b) 阴离子分散助剂 | 0.4% |
| (前述的 Dispex N40V) | |

c) 水

50.0%

一个可供选择的，能从市场上得到的 TiO₂ 浆料是 Ti-Pure® RPS Vantage Rutile 纸浆，由 DuPont Company of Wilmington, DE 提供。

如上所述，优选的湿态增强树脂 Kymene™ 是强阳离子性的，由此，当 Kymene™ 与大多数阴离子 TiO₂ 浆料结合时，它将迅速地结合到 TiO₂ 颗粒上，从而导致粘合剂组合物层化和胶凝。令人感到惊奇的是，本发明已经发现：
1) 通过调节湿态增强树脂溶液的 pH 值至 pH 值大于 7，并且 2) 在加入 pH 改变后的湿态增强树脂溶液前，用干态增强粘合剂溶液预稀释 TiO₂ 浆料，这样就得到 TiO₂ 稳定悬浮在其中的粘合剂组合物。

不局限于理论，将在下面解释具有意想不到稳定性的粘合剂组合物。阳离子型湿态增强树脂，如 Kymene™，与阴离子稳定的 TiO₂ 浆料的相容性将由至少下列因素来决定。

1) 首先是取决于所用阴离子分散剂的数量和分子量。足够的分散剂可以完全包覆每个 TiO₂ 颗粒的表面，但不会因过多而导致有过量的分散剂在浆料中存在(阳离子型湿态增强树脂可以与其中过量的分散剂反应)。

2) 在形成含有阳离子型湿态增强树脂和阴离子稳定的 TiO₂ 浆料的粘合剂组合物过程中，阳离子型湿态增强树脂加入时的混合程度和阳离子湿态增强树脂加入组合物中时的 pH 值也会发生相互作用。这种相互作用可以用术语 TiO₂ 浆料的“等电点(IEP)”来解释。这里所用术语“等电点”，是指 TiO₂ 浆料电荷为零时的 pH 值。在这一点上，静电稳定结构将被破坏，会发生颗粒的絮凝现象。静电稳定的 TiO₂ 浆料，一般应配制成 pH 值在 8 和 9 之间(即远离约 4-5 的 IEP 点)。然而，在该粘合剂组合物的配制过程中，当呈酸性负 pH 值(Kymene 的 PH 值大约为 4.5)的阳离子型湿态增强树脂加入到溶液中悬浮着 TiO₂ 颗粒的非离子型干态增强粘合剂溶液中时，由于混合不完全，混合物的局部可能达到 TiO₂ 的 IEP 点。这种情况的一种表现形式是在阳离子型湿态增强树脂刚刚加入时粘度会增加，而随着混合的进一步进行，粘度又会降低。这种湍动混合的危险性是很明显的，因为如果不能保证充分混合，一达到 IEP 点，TiO₂ 就会产生絮凝和沉淀。阳离子型湿态增强树脂加入时引起的粘度增加，使得很难保证为防止局部 PH 值过低而需要的搅拌程度。在加入到 TiO₂ 和干态增强粘合剂的混合物中之前，通过调节阳离子型湿态增强树脂溶液的 pH 值，使其大于 TiO₂ 浆料的 IEP 点，优选的是该值至少约为

7, 可以消除任何低 pH 值的局部区域, 并且 TiO₂ 浆料能保持静电稳定状态。

粘合剂制造

作为非限制性的实例, 本发明的粘合剂组合物可以包括聚乙烯醇溶液或含有 10% 固态物质的稳定分散剂, 和含有 71% TiO₂ 固态物质的阴离子稳定的 TiO₂ 浆料, 其中分散剂如包括 12.5% 固态物质的 Kymene™557H 溶液。在此应用常温下的自来水。接着, 由 40 份聚乙烯醇溶液, 18 份水, 32 份 TiO₂ 浆料和 10 份 Kymene™557H 溶液顺序制成粘合剂。一边混合, 一边将水加入到聚乙烯醇溶液中。之后, TiO₂ 浆料加入到稀释后的聚乙烯醇溶液, 用转子式混合机粗混 10 分钟。同时进行的是, 将足量的氢氧化钠加入到 Kymene™557H 溶液中, 以使其 PH 值调至大约为 7。然后, 在激烈搅拌下, 将调节过 pH 值的 Kymene™557H 溶液加到聚乙烯醇/ TiO₂ 浆料中去。继续混合直至粘合剂组合物的粘度稳定为止。优选的是, 混合物最后的 pH 值至少为 7.0, 使 Kymene™ 获得合适的固化率。

可供选择的其它制造粘合剂的方法也可以用来制造适用于层合多层吸收纸制品的粘合剂。该可供选择方法的步骤应用如上所述的同种原料。在这种可供选择的方法中, 加料顺序如下:

- a) 通过加入氢氧化钠, 将 Kymene™557H 溶液的 pH 值调至约为 7。
- b) 一边混合, 一边将调节过 pH 值的 Kymene™557H 溶液加入到 TiO₂ 浆料中去。混合持续至少 10 分钟, 以确保混合均匀。
- c) 一边混合, 一边将聚乙烯醇溶液加入到 Kymene™557H 和 TiO₂ 的混合物中去。混合持续至少 10 分钟。

层合

在前述实施例中, 提供了一种粘合剂固态物质总量为 5.25% 的粘合剂组合物, 其中 Kymene™ 为 1.25%, 聚乙烯醇粘合剂为 4%。该粘合剂组合物中还包括 23% 的固态 TiO₂。如上所述, 本发明的粘合剂组合物适于用作多层吸收纸制品的层合粘合剂。这种粘合剂组合物可以被涂覆到层上, 每 278.7 平方米(3,000 平方英尺)大约 3-85 克总粘合剂固态物质, 优选的是总粘合剂固态物质以每 278.7 平方米(3,000 平方英尺)大约 4-48 克涂覆, 更优选的是以每 278.7 平方米(3,000 平方英尺)大约 6-20 克涂覆。对于具有固定量的总固态物质的粘合剂组合物来说, 随着构成固定量总固态物质的水溶性阳离子型湿态增强树脂含量的增加, 通常涂覆到层上的干态增强粘接组分相应会减少。

换一种说法来说,对于固定百分比的阳离子型湿态增强树脂来说,相对于干态增强粘接材料而言,随着粘合剂组合物中总固态物质质量的增加,涂覆到层上的总固态物质的量通常也会增加。

5 三辊粘合剂涂覆系统可用于本发明粘合剂组合物的涂覆。应用这种系统,粘合剂因在蘸料辊表面形成膜而被蘸起。然后,在蘸料辊和计量辊之间的辊隙中,该粘合剂膜与蘸料辊表面分离。之后,保留在计量辊上的膜部分会被传送到涂布辊上,在那里粘合剂膜再次分离。涂布辊上的膜被涂布到纸层的压花图案上。接着,将这层的压花图案部分与另一层相接触。各层在常用的一套配合辊辊隙间粘接成一体。

10 当然,粘合剂还可以利用本领域公知的其它方法来涂布,而且该粘合剂也常用于嵌套式或节对节式压印过程中。合适的粘合剂涂覆系统,包括胶印、喷涂系统、凹版印刷系统、丝网印刷系统,也包括上面提到的三辊系统。

对所述实施例而言,随着空隙和突起物尺寸的减小,大量的粘合剂需要被涂覆到每个突起物上。粘合剂量的增加,即可以通过在粘合剂组合物中使用相对多的粘接固态物质的方法,也可以通过在层上涂覆大量粘合剂组合物的方法来实现。

本发明所得到的纸制品包括两或更多层的层合制品。优选的是,本发明所得到的纸制品是纸巾,具有至少约为每6.45平方厘米(每平方英寸)4.5克,更优选的是至少约为每6.45平方厘米(每平方英寸)4.7克的湿态层粘接强度。

20 所得到的纸制品也优选具有每6.45平方厘米(每平方英寸)4.0-20.0克,更优选的是每6.45平方厘米(每平方英寸)5.0-15.0克的干态层粘接强度。湿态和干态层粘接强度的测定如下所述。

干态层粘接强度

25 取四个已制备纸制品的样品。贯穿整个样品的长度方向,从每个样品的中间切取一个7.62厘米(三英寸)的样条。其中两个样条纵向切取,另外两个样条横向切取(即纵向是在机器方向的两穿孔之间,或横向是在垂直机器方向的两边缘之间)。样条沿着7.62厘米(三英寸)边的任一边轻轻地分开,以使每层均与其它层相互独立。各层被手工剥离至样品具有两英寸的标准长度(gage length)。

30 每层都被放置在拉力试验机的模唇处。合适的拉力试验装置是由Thwing/Albert Corporation of Philadelphia, Pennsylvania提供的Model

1451-24. 直角剥离速度设置为 50.8 厘米(20 英寸)每分钟, 并且从最初的 5.08 厘米(2.0 英寸)剥离处再运行 19.05 厘米(7.5 英寸)。仅需记录直角剥离过程中后 15.24 厘米(六英寸)的数据。所有四个样品均作拉伸测试。然后, 将四个数据平均, 得到四个样品所代表的制品的典型单层粘接强度。

- 5 应该注意的是, 样品将由拉力试验机剥离的部分, 不能接触到拉力试验机较低的模唇或者较低的横梁。如果发生了这种接触, 将会记录在测力传感器上, 并且给出错误的较高的读数。类似的是, 还应该小心不要将样品中将被拉力试验机剥离的部分, 接触到样品上已经被拉力试验机剥离的部分。如果发生这种情况的话, 表观层粘接强度将错误地增加。若上述两种情况发生
- 10 了任一种的话, 数据点就应该作废, 并取新的样品测试。

湿态层粘接强度

取一个纸制品样品。为了给予粘合剂组合物足够的固化时间, 该样品应该在涂覆后老化至少两个星期。

- 15 从样品的中间纵向切取一个 7.62 厘米(三英寸)的样条。这个样条在纵向上贯穿整个样品(例如在两穿孔之间)。

- 20 沿着 7.62 厘米(三英寸)边的一边剥离各层。将未被剥离的样品部分, 即不会被放在拉力试验机模唇的部分浸入蒸馏水中。浸润后, 样品立即从水中取出, 在滴干架上滴干 60 秒。滴干架为尼龙线的方形网眼。构成网眼的尼龙线, 直径为 0.0381 厘米(0.015 英寸), 间距为 0.635 厘米(0.25 英寸)。干燥架与水平面成 45 度角。在干燥架上干燥时, 样品的放置方向应使样品的较长边向下与干燥架的倾斜一致。在干燥架上, 层的已剥离的边被重新合在一起, 以便样品尽可能的光滑, 并且样品适当地排出过量的水。用这种方法处理后, 样品在上述拉力试验机上测试干态粘接强度。

- 25 下面举出根据本发明制备的纸制品的一个非限定性实施例。由两层纤维素纤维制成的纸制品, 其常用于 The Procter & Gamble Company of Cincinnati, Ohio(本发明的受让人)销售的 Bounty 牌的纸巾。每层含有 65% 北方的软木牛皮纸, 35% 的 CTMP, 并且定量为 6.356 千克每 278.7 平方米(14 英镑每 3,000 平方英尺)。每层通过椭圆形的具有一定形状的突起部分, 用嵌套式压印方法来压印, 其中该突起物具有在末端的主轴,
- 30 0.0965 厘米(0.038 英寸)的副轴, 并且突起物的高度为 0.178 厘米(0.070 英寸)。在有二/三个互补的同轴菱形、倾斜 45 度角并隔开约 0.300 厘米(0.118 英寸)

的图案中，突起部分被分隔开来。突起部分占据了每层大约 10% 的区域。两互补层在无隙配合辊间制备和粘接起来，以便形成具有每层每 6.45 平方厘米 (每平方英寸) 42 ± 3 个突起的单一薄片。

上述制得的粘合剂组合物，涂覆到一层的突起物上。粘合剂组合物中的总固态物质被涂到纸制品上。所得到的纸制品，具有 5.1 克每 6.45 平方厘米 (每平方英寸) 的湿态层粘接强度和 10.5 克每 6.45 平方厘米 (每平方英寸) 的干态层粘接强度。

在表二中，将从纸巾的湿态和干态层粘接强度的角度，对本发明所得纸巾制品与其它市场上可得到的纸巾进行比较。

10

表二

商标	制造厂商	湿态层粘接强度(克 /2.54 厘米(克/英寸))	干态层粘接强度(克 /2.54 厘米(克/英寸))
本发明	Assignee	5.1	10.5
BOUNTY*	Assignee	3.7	14.7
BRAWNY*	James River	3.1	10.1
SPARKLE*	Georgia Pacific	3.0	7.0
MARDIS GRAS*	Ft. Howard	3.4	7.6
VIVA 2-PLY*	Scott	3.0	4.4
HI-DRI*	Kimberly Clark	3.4	5.5

*数据采自美国专利申请，申请号 08/524,316

在表二中，每个湿态或干态层粘接强度值，均为至少五个样品的平均值。当然，对于干态层粘接强度测试而言，五个样品中任一个都代表了四个试验样品的平均值。

根据已公开的结构进行改进是可行的。例如，只有一层可以压印而其它层不压印。可供选择的是，所有层可均不进行压印。在这个实施例中，两层通过不连续或连续的粘合剂沉积而结合起来。每层的粘接起来的区域和未粘接的区域，均位于该层的平面中。

在本说明书中，所有专利、专利申请(和在此基础上公开的任何专利，也包括任何出版的外国专利申请)的披露，和那些提到的出版物，均在此并入本发明作为参考。然而，应该清楚的是，并不承认任何并入本发明作为参

考的文献指导或公开了本发明。

虽然本发明的个别实施例已经被阐明和描述，但对于熟悉本领域的一般技术人员来说，在本发明的思路和范围内，作出各种改变和改进是显而易见的。为此，所有这些在本发明保护范围内的改变和改进，将要为附后的权
5 利要求书所覆盖。