[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
A47K 10/16

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 00137026.X

[43]公开日 2001年7月25日

[11]公开号 CN 1304708A

[22]申请日 2000.9.30 [21]申请号 00137026.X
[30]优先权
[32]1999.9.30 [33]JP [31]279949/1999
[71]申请人 尤妮佳股份有限公司
地址 日本爱媛县
[72]发明人 竹内直人 小西孝义 清水让治
[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 杨宏军

权利要求书1页 说明书9页 附图页数0页

[54]发明名称 含有水不溶性羧甲基纤维素的水解性纤维片

[57]摘要

在现有技术中不存在兼有良好的湿润强度和水解性这两个相互矛盾的性质 的水解性纤维片。本发明提供的水解性纤维片,其特征是,含有水分散性纤维 和水不溶性羧甲基纤维素,所述的水不溶性羧甲基纤维素的醚化度(D.S)是 0.3—0.6,并且,在上述水不溶性羧甲基纤维素中,95%以上的羧甲基的羧酸的 氢被金属取代。该纤维片虽然基本上不含有以往的纤维片中含有的有机溶剂 等,但具有良好的水解性、干燥强度和湿润强度。

ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1. 水解性纤维片，其特征在于，含有水分散性纤维和水不溶性羧甲基纤维素，所述的水不溶性羧甲基纤维素的醚化度(D.S)是 0.3-0.6，并且，在上述水不溶性羧甲基纤维素中，95%以上的羧甲基的羧酸的氢被金属取代。

2. 权利要求 1 所述的水解性纤维片，其特征在于，所述的金属是选自钙、钠、镁、锌、锰、锂、钡、铝中的至少一种。

3. 权利要求 1 或 2 所述的水解性纤维片，其特征在于，纤维片的单位面积重量是 30-80g/m^2。

4. 权利要求 3 所述的水解性纤维片，其特征在于，纤维片中含有 0.5-10 重量%水不溶性羧甲基纤维素。

5. 权利要求 3 或 4 所述的水解性纤维片，其特征在于，纤维片的厚度是 0.1mm 以上。

6. 权利要求 1-5 中任一项所述的水解性纤维片，其特征在于，纤维片是经过水喷射处理的水解无纺布。

7. 权利要求 1-5 中任一项所述的水解性纤维片，其特征在于，纤维片是经过抄纸的水解纸。

8. 权利要求 1-7 中任一项所述的水解性纤维片，其特征在于，水分散纤维是选自纸浆、再生纤维素、马尼拉麻、棉短绒纤维纸浆中的至少一种纤维。

9. 权利要求 1-8 中任一项所述的水解性纤维片，其特征在于，纤维片的 JIS P4501 规定的湿润时的水解性是 100 秒以下，干燥时的破断强度是 1000g/25mm 以上，湿润时的破断强度是 100g/25mm 以上。

说　　明　　书

含有水不溶性羧甲基纤维素的水解性纤维片

本发明是关于容易借助于水流而分散的水解性纤维片，更具体地说，是关于尽管不含有大量的有机溶剂，但润湿时的水解性、干燥时的破断强度和润湿时的破断强度俱佳的水解性纤维片。

为了擦拭屁股等的肌肤或者为了清扫卫生间，通常使用纤维片作为擦拭用的片。这种擦拭用的片必须具有能够耐使用的强度。另外，从操作简便和操作效果的角度考虑，该片大多是在预先用清洗液浸湿的状态下使用，因此，该擦拭片还必须具有能够耐在浸渗清洗液的状态下擦拭操作的湿润强度。

另一方面，这种纤维片应当具有水解性，这样在用完之后可以在卫生间直接用水冲掉。但是，在卫生间里用水冲掉时，如果水解性不好，在澄清池中分散需要很长时间，另外，还有可能使卫生间的排水管堵塞。

因此，在用清洗液浸湿的状态下使用的纤维片要求具有下述相互矛盾的两个性质，即必须具有足够的强度，能够耐在浸渗清洗液的状态下进行擦拭操作，而且在卫生间中用水冲掉时必须能够水解。

作为这样的纤维片，在特开平 1-168999 中，公开了在将 60-99%(重量)水分散性造纸用纤维和 1-40%(重量)水不溶性羧甲基化纸浆混抄而形成的水易分散性纸中载持含有活性物质的有机状化合物的水分散性清扫用品。该清扫用品中浸渗了相当于自重的0.5-5倍的含有5-60%(重量)水分和95-40%(重量)活性物质的有机状化合物(一元醇或多元醇及油脂等)。这种浸渗了大量的醇等对皮肤有刺激作用的物质的纤维片，不能用于擦拭婴幼儿的屁股。另外，由于含有有机溶剂，因此在使用该清扫用品清洁树脂制品时，有时会使制品上出现损伤。

特开平 9-132896 和特开平 9-132897 中公开了在水不溶性或水膨润性的羧甲基纤维素中添加碳酸钠制成的水解片。但是，该水解片的水解性并不理想。

另外，在特开平 10-310960 中公开了将再生纤维素纤维与木材纸浆混杂而形成的水解性无纺布。该无纺布中含有羧酸的比例为全部羧甲基的 10-60%的羧甲基化纤维 3-17%(重量)。该无纺布在被加热时，羧甲基化纤维的羧甲基之间

形成氢键，水解性降低。因此，希望研制开发水解性更好的纤维片。

本发明的目的是，提供水解性良好并且具有耐使用的干燥强度和湿润强度的纤维片。

本发明的另一目的是，提供可以用于任何擦拭用途的纤维片。

上述目的和优点可以通过本发明的水解性纤维片来实现，该纤维片含有水分散性纤维和水不溶性羧甲基纤维素，其特征在于，所述的水不溶性羧甲基纤维素的醚化度(D.S)是 0.3-0.6，并且，在所述的水不溶性羧甲基纤维素中，95%以上的羧甲基的羧酸的氢被金属取代。本发明的水解性纤维片，不仅干燥破断强度和湿润破断强度能够耐使用，而且湿润时的水解性良好。因此，可以不用添加大量的对于皮肤有刺激作用的有机溶剂，可以用于擦拭屁股和清扫树脂制品等各种用途。

在本发明中，所述的金属可以是选自钙、钠、镁、锌、锰、锂、钡、铝中的至少一种。

另外，纤维片的单位面积重量在 30-80g/m^2 为宜。在这种场合，纤维片中可以含有 0.5-10%(重量)水不溶性羧甲基纤维素。纤维片的厚度在 0.1mm 以上为宜。

该纤维片可以是经过水喷射处理的水解无纺布，或者也可以是经过抄纸的水解纸。

另外，水分散纤维可以是选自纸浆、再生纤维素、马尼拉麻、棉短绒纤维纸浆的至少一种纤维。

另外，纤维片的按 JIS P4501 规定的湿润时的水解性是 100 秒以下，干燥时的破断强度是 1000g/25mm 以上，湿润时的破断强度是 100g/25mm 以上。

下面详细说明本发明的水解性纤维片。

本发明的水分散性纤维是对于水的分散性良好的纤维。这里所说的对于水的分散性，与水解性是一个意思，是指与大量的水接触后纤维彼此间变成七零八落的性质。

本发明中使用的纤维，可以是天然纤维和/或化学纤维。所述的天然纤维可以举出，针叶树纸浆和阔叶树纸浆等木材纸浆、马尼拉麻、棉短绒纤维纸浆，所述的化学纤维可以举出人造丝和原纤化人造丝等再生纤维、以及聚丙烯、聚乙烯醇、聚酯、聚丙烯腈等合成纤维。其中，纸浆和人造丝的水分散性特别好，

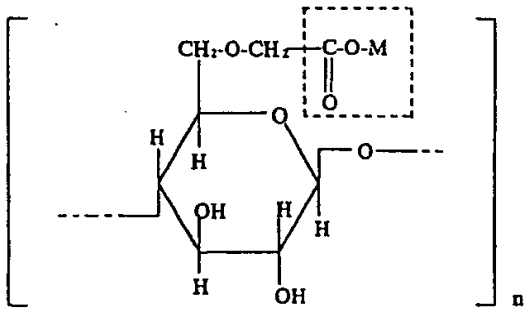
因而优先加以选用。

从纤维片的水解性考虑，这些水分散性纤维的纤维长度应在20mm以下，优选的是2-10mm。另外，在使用人造丝作为水分散性纤维的场合，其纤度为1.0-3.0旦尼尔。

在本发明中，可以使用水不溶性的羧甲基纤维素作为粘结剂。水不溶性的羧甲基纤维素的醚化度为0.3-0.6。另外，水不溶性羧甲基纤维素的pH应在5.0以上。

此外，水不溶性羧甲基纤维素是95%以上、优选的是99.0%以上、最好是99.9%以上的羧甲基的羧酸的氢被金属取代的完全取代型水不溶性羧甲基纤维素。即，在下面的化学式1中，至少95%以上的羧酸基(被虚线包围的部分)的M是金属，5%以下的羧酸基的M是氢。

【化1】



上述金属可以是选自钙、钠、镁、锌、锰、锂、钡、铝中的至少一种的化合物。其中优选选择钙和/或钠。

由上面所述的水分散性纤维和水不溶性羧甲基纤维素得到纤维片。在本发明的纤维片中，由于水不溶性羧甲基纤维素是完全取代型的，因而产生由残留的羧酸(羧基的M是氢)的氢键(或酯键)，从而可以防止纤维片的水解性降低。即，在干燥状态下，水不溶性羧甲基纤维素起到粘结剂的作用，因而，与未添加粘结剂的纤维片相比，强度提高了，在存在少量水分的湿润状态下，由于是水不溶性的粘结剂，因而不会溶解，可以保持纤维片的强度。

另外，本发明的纤维片在与大量的水接触时，水不溶性CMC膨润，导致强度维持力降低，只要有一点点外力(水流)，纤维片就会崩解。这里所说的纤维片对于水的水解性，与分散性是一个意思，是指与大量的水接触时，纤维彼此间分离，变得七零八落，纤维片细分化的性质。

在纤维片中，为了获得适度的干燥强度和湿润强度，水不溶性羧甲基纤维素的配比在0.5-10%(重量)为宜，优选的是0.5-7%(重量)。

纤维片的纤维的单位面积重量在30-80g/m^{2}为宜。单位面积的重量如果低于上述下限值，将纤维片用于擦拭操作时，不能得到所需要的强度，反之，高于上述上限值时，纤维片的柔软性不足。在用于擦屁股或清扫易划伤的物品的场合，从强度和柔软感的角度考虑，纤维的优选的单位面积重量是40-60g/m^2。

本发明的纤维片可以采用上述水分散性纤维和水不溶性羧甲基纤维素、用各种方法制造。例如，该纤维片可以是将水分散性纤维和水不溶性羧甲基纤维素混抄、抄纸得到的水解纸，或者，也可以是将水分散性纤维和水不溶性羧甲基纤维素混抄形成纤维网，然后对纤维网进行水喷射处理而形成的水解性无纺布。在本发明中，由于使用了完全取代型的水不溶性羧甲基纤维素，在抄纸或水喷射处理后，为了使纤维片中的水分蒸发可以进行加热、干燥，不存在任何问题。即，可以防止因干燥时的加热而引起的水解性恶化。

另外，在上述的两个制造工序中，将水分散性纤维和水不溶性羧甲基纤维素混抄时，羧甲基纤维素解离，膨润性进一步提高，纤维片的强度也提高。因此，通过调整混抄的时间和强度，可以得到强度高的纤维片。但是，过分提高膨润性时，水解性有时会降低。

进行水喷射处理时的具体过程是，将纤维网载在连续移动的带有网眼的传送带上，喷射高压水流，使其从纤维网的表面穿透到背面。在该水喷射处理中，取决于纤维网的单位面积重量、喷咀的孔径、喷咀的孔数以及处理纤维网时的通过速度(处理速度)等，所得到的无纺布的性质发生改变。进行水喷射处理时，由下列公式导出的加工量，纤维网一侧表面的每一次处理是0.05-0.5(kW/m^2)

加工量(kW/m^2)={1.63×喷射压力(kg/cm)×喷射流量(m^3/min)}÷处理速度(m/min)

大于上限值时，纤维过分缠绕，水解性降低，或者纤维网有可能损坏，反之，小于下限值时，纤维片难以获得适当的强度。该水喷射处理可以只在纤维网的一面进行，也可以在两面上进行。另外，在该加工量的场合，水喷射时使用的喷咀孔径是90-100微米，喷咀以0.2-1.0mm的间距在CD方向上排列。

在本发明的纤维片是经过水喷射处理的水解性无纺布的场合，纤维片的体

积增大，变得柔软，因而可以形成良好的擦拭片。经过水喷射处理的纤维片，其厚度在0.1mm以上较好。

另外，在经过水喷射处理的纤维片的场合，水解性是由于通过水喷射而物理地交织在一起的纤维彼此间的交织发生松弛而产生的。

本发明的纤维片，无论是在干燥状态还是在浸湿的状态下都能用于擦拭作业。为了使纤维片能够耐擦拭操作，干燥时的破断强度应在1000g/25mm以上，湿润时的破断强度应在100g/25mm以上。优选的是，干燥时的破断强度在1400g/25mm以上，湿润时的破断强度在150g/25mm以上。另外，为了在保持上述强度的同时，在卫生间中用水冲掉时容易水解，纤维片的按JIS P4501规定的湿润时的水解性应在100秒以下。

此外，在不损害本发明效果的范围内，本发明的纤维片中还可以含有其它的化合物，例如表面活性剂、杀菌剂、防腐剂、除臭剂、保湿剂、酒精等。另外，为了提高清扫时的擦拭效果，还可以含有有机溶剂。在这种情况下，有机溶剂的含量应限制在对皮肤和塑料制品不会产生影响的程度。例如，溶液中有机溶剂的含量在10%以下，优选的是5%以下。所述的有机溶剂可以举出乙醇、异丙醇等一元醇类，或者丙二醇、聚乙二醇、聚丙二醇单甲醚等多元醇类。

另外，为了提高强度，本发明的纤维片中还可以含有水不溶性羧甲基纤维素以外的其它粘结剂。所述的其它粘结剂可以举出聚乙烯醇、羧酸改性聚乙烯醇或磺酸改性聚乙烯醇等改性聚乙烯醇、甲基纤维素等烷基纤维素、淀粉、改性淀粉、聚丙烯酸钠、藻酸钠、聚环氧乙烷等。

本发明的纤维片，为了擦拭屁股等的肌肤或者为了用来清扫卫生间，还可以制成湿织物使用。

也可以在本发明的水解性纤维片中预先含有水分以及根据需要添加的上述的其它化合物，然后进行包装。在将本发明的水解性纤维片预先浸湿然后包装的场合，应密封包装销售，以使纤维片不会干燥。或者，本发明的纤维片也可以以干燥的状态销售，用户在使用前，使之含有水分，必要时还使之含有上述其它的化合物，然后使用。

下面通过实施例更详细地说明本发明，但本发明不受这些实施例的限制。

实施例A

作为原料纤维，将针叶树漂白牛皮纸浆粕(NBKP、在カナディアン・スタ

ンダード・フリーネス试验(CSF)中滤水量=550ml)、人造丝(纤维长 6mm、1.5旦尼尔)和完全取代型水不溶性羧甲基纤维素(ニチリン化学工业(株)社制造的羧甲基纤维素 DS=0.42、pH6.2、羧酸基的氢 100%被 Ca 或 Na 取代)按表 1 所示的混合比在水中混抄. 将混抄后得到的原料抄纸，作为实施例 1. 然后对经过抄纸的料进行水喷射处理，作为实施例 2.

测定干燥强度. 然后，使实施例的纤维片含有相当于其自重的 250%(重量)的离子交换水，放置 24 小时后，测定湿润时的水解性和湿润强度. 具体的测定方法如下.

水解性

水解性的试验按照 JIS P4501 的卫生纸易解开度试验进行. 具体地说，将水解性纤维片切断成长 10cm、宽 10cm，将其放入装有 300ml 离子交换水的烧杯中，利用转子进行搅拌. 转速是 600rpm. 观察此时纤维片的分散状态随时间变化的情况，测定达到分散的时间(结果示于下面表中，单位是秒).

干燥或湿润强度

干燥或湿润强度是按下面所述的方法测定的，即，将按上述方法得到的纤维片切成宽 25mm、长 150mm，用来作为试料，使用万能拉力试验机，在标距 100mm、拉伸速度 100mm/分的条件下测定. 测定是对纸的纵向(MD:Machine Direction)和纸的横向(CD:Cross Direction)分别进行. 根据所得数值按下列公式计算强度，以此作为试验结果的数值(结果示于下面表中，用 g/25mm 表示).

$$强度=\sqrt{(MD方向的破断时的强度(gf)\times CD方向的破断时的强度(gf))}.$$

另外，对于比较例，与实施例同样制造不含有水不溶性羧甲基纤维素的纤维片，与实施例同样测定水解性和湿润强度. 结果分别示于表 1 中.

【表 1】

	比较例 1	比较例 2	实施例 1	实施例 2
NBKP (%)	70	70	70	70
人造丝 (%)	30	30	25	25
水不溶性 CMC	—	—	5	5
W.J 处理	无	有	无	有
单位面积重量(g/m^2)	50.0	50.0	50.0	50.0
厚度(mm)	0.13	0.49	0.13	0.52
密度(g/cm^3)	0.38	0.10	0.38	0.10
干燥强度	1931	1213	2561	1608
湿润强度	61	163	188	287
水解性(秒)	16	44	13	58

实施例 B

与实施例 A 同样将针叶树漂白牛皮纸浆粕(NBKP)和人造丝(纤维长 6mm、1.7dt)以及完全取代型羧甲基纤维素按表 2 所示的混合比进行混抄，然后进行水喷射处理，得到实施例。

此时的水喷射处理的条件是，喷咀直径 95μm、喷咀间距 0.7mm、加工量 0.17514KW/m^2。对所得到的纤维片，与实施例 A 同样测定水解性、干燥强度和湿润强度，结果示于表 2 中。

另外，作为比较例，代替完全取代型水不溶性羧甲基纤维素，使用 25%取代型(25%的羧基的氢被金属取代)水不溶性羧甲基纤维素、或水溶性羧甲基纤维素、或者聚乙烯醇，与实施例同样制成纤维片。对于比较例也同样测定水解性、干燥强度和湿润强度。

【表2】

	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	实施例3	实施例4
NBKP(%)	70	70	70	70	70	70	70
人造丝(%)	30	25	25	25	25	25	20
水不溶性CMC	—	—	—	—	—	5	10
CMC *1	—	5	—	—	—	—	—
CMC *2	—	—	5	—	—	—	—
PVA *3	—	—	—	5	—	—	—
PVA *4	—	—	—	—	5	—	—
单位面积重量 (g/m^2)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
厚度(mm)	0.49	0.52	0.51	0.52	0.52	0.52	0.52
密度(g/cm^3)	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
干燥强度	1213	1451	1550	1746	1690	1608	1428
湿润强度	163	205	227	219	238	287	171
水解性(秒)	44	83	78	>300	>300	58	66

*1 ニチリン化学制造D.S 0.43, pH=5.8

*2 ニチリン化学制造D.S 0.45, pH=6.6

*3 (株) クラレ制造(ビニロン:グレート VPD)

*4 (株) クラレ制造(ビニロン:グレート VPB)

实施例C

与实施例A同样将针叶树漂白牛皮纸浆粕(NBKP)和人造丝(纤维长6mm、1.7dt)以及完全取代型的水不溶性羧甲基纤维素按表3所示的混合比混抄，进行水喷射处理，得到实施例。此时使用的水不溶性羧甲基纤维素的羧基的金属种类彼此不同。在此时的羧甲基纤维素的混抄中，原料浓度为0.625%、使用家庭用榨汁混合器按表3所示的时间进行混合，使水不溶性羧甲基纤维素解离。另外，此时的水喷射处理的条件与上述实施例B相同。

另外，对于比较例，与实施例同样制造不含有水不溶性羧甲基纤维素的纤维片，与实施例同样测定水解性和湿润强度，结果示于表3中。

【表3】

	比较例8	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10
NBKP (%)	70	70	70	70	70	70	70
人造丝 (%)	30	25	25	25	25	25	25
CMC Na/Ca : 4/0	—	5	—	—	—	—	5
CMC Na/Ca : 3/1	—	—	5	—	—	—	—
CMC Na/Ca : 2/2	—	—	—	5	—	—	—
CMC Na/Ca : 1/3	—	—	—	—	5	—	—
CMC Na/Ca : 0/4	—	—	—	—	—	5	—
原料离解时间 秒	15	15	15	15	15	15	60
单位面积重量 (g/m^2)	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0	50.0
厚度(mm)	0.49	0.47	0.47	0.45	0.46	0.46	0.44
密度 (g/cm^3)	0.10	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11
干燥强度	1213	1995	2207	1758	1688	1437	2202
湿润强度	163	289	341	291	302	30	358
水解性 (秒)	44	67	66	50	57	67	99

由以上的结果可以看出，虽然本发明的纤维片基本上不含有以往的纤维片中含有的有机溶剂，但水解性、干燥强度和湿润强度都非常好。