



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104302820 B

(45)授权公告日 2018.04.17

(21)申请号 201280069789.5

(22)申请日 2012.11.29

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104302820 A

(43)申请公布日 2015.01.21

(30)优先权数据

61/598,855 2012.02.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.08.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/066942 2012.11.29

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/122650 EN 2013.08.22

(73)专利权人 韦尔豪泽NR公司

地址 美国华盛顿州

(72)发明人 罗伯特·T·汉密尔顿

哈沙德库玛尔·M·沙阿

杰弗里·J·切尔诺豪斯

内尔·R·格兰隆德

大卫·E·菲什

(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 刘慧 杨青

(51)Int.Cl.

D02G 3/00(2006.01)

B05D 5/00(2006.01)

C08K 5/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 1330587 A,2002.01.09,

US 2005225009 A1,2005.10.13,

US 6280667 B1,2001.08.28,

审查员 常娟

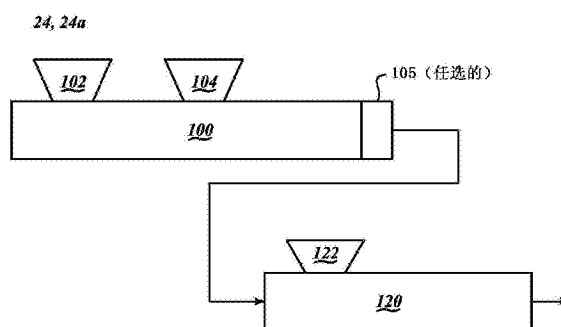
权利要求书1页 说明书15页 附图10页

(54)发明名称

复合聚合物

(57)摘要

本发明公开了一种组合物,其包含10重量%至50重量%的木浆纤维和45重量%至85重量%的热塑性聚合物,其中,根据分散试验所确定的,所述纤维在所述热塑性聚合物组合物内的平均分散度等于或大于90%。所述浆粕可以是漂白的化学木浆纤维。



1. 一种组合物,其包含:10重量%至50重量%的木浆纤维和45重量%至85重量%的热塑性聚合物,其中,所述纤维以实质上单个纤维的形式分散在整个组合物中,

其中,所述热塑性聚合物选自下列物质:生物聚合物,聚碳酸酯,聚对苯二甲酸乙二酯,聚烯烃,聚苯乙烯,聚苯乙烯共聚物,丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物,聚氯乙烯和再生塑料;以及

其中,根据分散试验所确定的,所述纤维在所述热塑性聚合物组合物内的平均分散度等于或大于90%。

2. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述木浆纤维为所述组合物的20重量%至40重量%,以及所述热塑性聚合物为所述组合物的55重量%至75重量%。

3. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述木浆纤维是漂白的化学木浆纤维。

4. 根据权利要求3所述的组合物,其中,所述组合物包含20重量%至40重量%的漂白的化学木浆纤维和55重量%至75重量%的热塑性聚合物。

5. 根据权利要求1所述的组合物,其中,根据分散试验所确定的,所述纤维在所述聚烯烃组合物内的平均分散度等于或大于95%。

6. 根据权利要求5所述的组合物,其中,所述组合物包含20重量%至40重量%的木浆纤维和55重量%至75重量%的热塑性聚合物。

7. 根据权利要求5所述的组合物,其中,所述木浆纤维是漂白的化学木浆纤维。

8. 根据权利要求7所述的组合物,其中,所述组合物包含20重量%至40重量%的漂白的化学木浆纤维和55重量%至75重量%的热塑性聚合物。

9. 根据权利要求1所述的组合物,其中,根据分散试验所确定的,所述纤维在所述聚烯烃组合物内的平均分散度等于或大于98%。

10. 根据权利要求9所述的组合物,其中,所述组合物包含20重量%至40重量%的木浆纤维和55重量%至75重量%的热塑性聚合物。

11. 根据权利要求9所述的组合物,其中,所述木浆纤维是漂白的化学木浆纤维。

12. 根据权利要求11所述的组合物,其中,所述组合物包含20重量%至40重量%的漂白的化学木浆纤维和55重量%至75重量%的热塑性聚合物。

13. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述生物聚合物选自:聚乳酸,纤维素乙酸酯,纤维素丙酸酯和纤维素丁酸酯。

14. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述聚烯烃选自聚乙烯和聚丙烯。

15. 根据权利要求14所述的组合物,其中,所述聚乙烯选自高密度聚乙烯和低密度聚乙烯。

16. 根据权利要求15所述的组合物,其中,所述低密度聚乙烯是线性低密度聚乙烯。

17. 根据权利要求1所述的组合物,其中,所述聚苯乙烯共聚物是苯乙烯嵌段共聚物。

复合聚合物

[0001] 对优先权申请的交叉引用

[0002] 本申请有权享有并且要求2012年2月14日提交的题为“复合聚合物”的美国临时专利申请序列号61/598,855的优先权利益,通过参照方式将所述临时专利申请的内容并入本文中。

技术领域

[0003] 本发明涉及通过对具有化学木浆纤维的聚合物基体进行熔体加工而得到的聚合物复合材料。

附图说明

[0004] 图1-5是用于制造聚合物复合材料的粒子的示意图。

[0005] 图6是混合机的示意图。

[0006] 图7和8是造粒机的示意图。

[0007] 图9是可用于制造本发明的球粒的单螺杆挤出机的示意图。

[0008] 图10是用于制造化学木浆纤维含量为50重量%或更低的聚合物复合材料的装置和方法的实施方案的示意图。

[0009] 图11是第一双螺杆混合机的开放面的横截面视图。

[0010] 图12是第一双螺杆混合机的限流器的侧视图。

[0011] 图13是第一双螺杆混合机的限流器的前视图。

[0012] 图14是制造化学木浆纤维含量为50重量%或更低的聚合物复合材料的装置和方法的另一种实施方案的示意图。

[0013] 图15是水下造粒系统的示意图。

[0014] 详细描述

[0015] 本发明涉及提供生产包含木浆纤维和热塑性聚合物的复合聚合物材料的经济的手段。在一种实施方案中,所述木浆纤维是化学木浆纤维。在一种实施方案中,所述木浆纤维是硫酸盐化学木浆纤维。在一种实施方案中,所述木浆纤维是漂白的木浆纤维。在一种实施方案中,所述木浆纤维是漂白的化学木浆纤维。为简单起见,使用术语“木浆纤维”,但应该指出,漂白的化学木浆纤维具有某些其他纤维所不具有的属性。

[0016] 本发明可以利用大量树种作为浆粕纤维的来源。可以使用针叶和阔叶树种以及它们的混合物。它们也被称为软木和硬木。典型的软木树种是各种云杉(例如西加云杉)、冷杉(道格拉斯冷杉)、各种铁杉(西部铁杉)、美洲落叶松、落叶松、各种松(南方松、白松和加勒比松)、柏和红杉及其混合物。典型的硬木树种是白蜡树、白杨、棉白杨、椴树、桦树、山毛榉、栗树、胶树、榆树、桉树、枫树、橡树、杨树和悬铃木或其混合物。

[0017] 软木或硬木树种的使用可能部分取决于所需的纤维长度。硬木或阔叶树种具有1-2mm的纤维长度。软木或针叶树种具有3.5至7mm的纤维长度。道格拉斯冷杉、大冷杉、西部铁杉、西部落叶松和南方松具有4至6mm范围内的纤维长度。制浆和漂白以及切割可能由于纤

维断裂而降低平均长度。

[0018] 由于已经除去木质素并除去一些半纤维素,纤维素木浆纤维与木纤维不同。这些材料仍属于木纤维。木浆纤维中残留的材料的量取决于制造它的方法。

[0019] 在机械浆粕中,通过机械手段例如研磨来分离纤维,并且方法可以包括蒸汽加工和使用亚硫酸钠的预化学加工。将木质素软化以允许纤维分开。许多木质素和半纤维素以及纤维素随纤维保留。制浆后残留的材料的得率、百分率高。纤维可以用过氧化物漂白,但是这一过程不除去许多材料。

[0020] 在化学制浆中,木质素在碎木屑与制浆化学品之间的化学反应期间被去除。半纤维素也可以在所述反应期间被去除。被去除的材料的量取决于在制浆过程中使用的化学品。硫酸盐法与亚硫酸盐法或带有预水解阶段的硫酸盐法相比,去除较少的材料。在硫酸盐法中,与亚硫酸盐法或带有预水解的硫酸盐法中相比,得率较高。后两种方法获得纤维素百分率高并且半纤维素或木质素很少的产物。

[0021] 对化学木浆进行漂白,除去更多的木质素和半纤维素。

[0022] 在浆粕的制造中,将木质材料在化学制浆过程中分解成纤维。然后可以任选地将纤维漂白。然后将纤维在贮浆池中与水合并以形成浆液。然后将浆液通过流浆箱,然后置于网上,脱水并干燥,以形成浆板。添加剂可以在贮浆池、流浆箱或两者中与纤维合并。也可以在脱水和干燥之前、期间或之后,将材料喷洒在浆板上。在木浆制造中通常使用硫酸盐制浆法。

[0023] 在木纤维与木浆纤维之间存在差异。木纤维是由木质素保持在一起的一组木纤维。在干燥过程中,木浆纤维的空腔塌陷。干燥的化学木浆纤维是平坦的。木纤维束中木纤维各自的空腔保持开放。平坦的木浆纤维比木纤维更加柔性。

[0024] 纤维素木浆纤维可以采取商品化纤维素木浆的形式。浆粕通常以卷或捆的形式递送。浆板具有两个相反的实质上平行的面,这些面之间的距离是粒子的厚度。典型的浆板可以为0.1mm至4mm厚。在某些实施方案中,厚度可以为0.5mm至4mm。

[0025] 木浆板被形成为易于计量并与热塑性聚合物合并的粒子。

[0026] 纤维板和粒子可以具有 12g/m^2 (gsm) 至 2000g/m^2 的基重。在一种实施方案中,粒子可以具有 600g/m^2 至 1900g/m^2 的基重。在另一种实施方案中,粒子可以具有 500g/m^2 至 900g/m^2 的基重。对于纸板来说,一种实施方案可以具有70gsm至120gsm的基重。在另一种实施方案中,纸板可以具有100gsm至350gsm的基重。在另一种实施方案中,用于特殊用途的纤维板可以具有350gsm至500gsm的基重。

[0027] 浆粕添加剂或预处理也可以改变粒子的特点。用解粘剂处理的浆粕与没有解粘剂的浆粕相比提供更松散的粒子。更松散的粒子可以更容易地分散在与其合并的材料中。浆板的厚度是可以决定粒子厚度的一个因素。

[0028] 在一种实施方案中,粒子具有六边形形状,其一种实施方案示出在图1中。六边形可以是完全等边至完全不对称的任何类型。如果它不等边,长轴可以为4至8毫米(mm),短轴可以为2至5mm。六边形的一些边可以具有相同长度,并且一些或所有的边可以具有不同长度。六边形的周线或周长可以为12mm至30mm,并且粒子的上方面或下方面24或26的面积可以为 $12\text{至}32\text{mm}^2$ 。在一种实施方案中,粒子可以具有0.1至1.5mm的厚度、4.5至6.5mm的长度、3至4mm的宽度和一个面上15至 20mm^2 的面积。在另一种实施方案中,粒子可以具有1至

4mm的厚度、5至8mm的长度、2.5至5mm的宽度和一个面上12至20mm²的面积。

[0029] 示出了六边形粒子的两个实例。

[0030] 在图1-3中,粒子10为六边形形状,并具有两条相对的边12和18,它们长度相等并且比其他四条边14、16、20和22更长。其他四条边14、16、20和22可以如所示具有相同长度,或者四条边可以具有不同长度。其中的两条边,每个末端处各一条,例如14和20、或14和22,可以具有相同长度,并且每个末端处的其他两条边16和22、或16和20,可以具有相同长度或具有不同长度。在每种这些变化形式中,边10和18可以具有相同长度或不同长度。粒子的边缘可以是尖锐或圆滑的。

[0031] 粒子10的顶部24和底部26之间的距离可以为0.1mm至4mm。

[0032] 图4和5示出了六边形的六条边各自具有不同长度的实施方案。示出的实施方案是说明性的,边的长度顺序和边的长度尺寸可以变化。

[0033] 上述形状、尺寸和基重的粒子可以在本领域中公知的重量损失和体积进料系统中计量。

[0034] 粒子内纤维的排列可以平行于六边形的长轴或垂直于六边形的长轴或采取它们之间的任何取向。

[0035] 六边形粒子可以在Henion切块机上形成,但是也可以使用其他手段来生产六边形粒子。

[0036] 也可以使用其他形式的浆粕粒子。添加的容易性可能取决于粒子的形状。

[0037] 聚合物基体起到主体聚合物的作用,并且是包括化学木浆原料的可熔体加工的组合物。熔体加工被用于合并聚合物和化学木浆纤维。在熔体加工中,将聚合物加热并熔化,并将化学木浆纤维与聚合物合并。在此过程中,纤维被单个化(singulated)。

[0038] 聚合物是热塑性的。

[0039] 在本领域中常规公认适合于熔体加工的广泛类型的聚合物,可用作聚合物基体。聚合物基体实质上包括有时被称为特别是当与干扰性元素或另外的不可混溶的聚合物合并时难以熔体加工的聚合物。它们包括烃类和非烃类聚合物两者。有用的聚合物基体的实例包括但不限于高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、线性低密度聚乙烯(LLDPE)、聚丙烯(PP)、聚烯烃共聚物(例如乙烯-丁烯、乙烯-辛烯、乙烯-乙烯基醇)、聚苯乙烯、聚苯乙烯共聚物(例如高抗冲聚苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物)、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚酯、聚氯乙烯(PVC)、含氟聚合物、液晶聚合物、聚酰胺、聚醚酰亚胺、聚苯硫醚、聚砜、聚缩醛、聚碳酸酯、聚苯醚、聚氨酯、热塑性弹性体、环氧树脂、醇酸树脂、密胺、酚醛树脂、脲、乙烯基酯或其组合。在某些实施方案中,最适合的聚合物基体是聚烯烃。

[0040] 源自于再生塑料的聚合物基体也是适用的,因为它们通常具有较低成本。然而,由于这样的材料通常源自于从多种废物流得来的材料,因此它们可能具有非常不同的熔体流变学性质。这可以使材料的加工非常成问题。向再生聚合物基体添加纤维素原料将提高熔体粘度并降低总体可变性,从而改进加工。

[0041] 在某些实施方案中,可以使用下列热塑性聚合物:生物聚合物例如聚乳酸(PLA)、纤维素乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯;聚碳酸酯,聚对苯二甲酸乙二酯,聚烯烃例如聚乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚苯乙烯共聚物例如丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、苯乙烯嵌段共聚物、聚氯乙烯(PVC),以及再

生塑料。

[0042] 热塑性聚合物可以选自生物聚合物、聚乳酸、纤维素乙酸酯、纤维素丙酸酯、纤维素丁酸酯、聚碳酸酯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚烯烃、聚乙烯、高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、线性低密度聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、苯乙烯嵌段共聚物、聚氯乙烯和再生塑料。

[0043] 在一种实施方案中,将化学木浆原料用不相容的聚合物基体(例如聚烯烃)熔体加工。在另一种实施方案中,将化学木浆原料用相容的聚合物基体(例如改性纤维素聚合物)熔体加工。例如,已发现,当用纤维素丙酸酯(Tenite™350E)对本发明的化学木浆原料进行熔体加工时,得到的复合材料具有出色的纤维分散和机械性质。

[0044] 本发明还设想了在复合材料配制物中使用增容剂。增容剂通常被用于改进填充剂与聚合物基体的界面润湿。偶联剂或增容剂的添加通常改进得到的复合材料的机械性质。正如常规已知的,本发明利用增容剂来改进本发明的化学木浆纤维与聚合物基体之间的润湿。然而,我们还发现,增容剂的添加改进本发明的化学木浆原料与一些聚合物的分散。增容剂和偶联剂有时可互换使用,尽管它们在提供两种材料之间的相容性方面表现不同。

[0045] 与聚烯烃一起使用的优选的增容剂是聚烯烃接枝的马来酸酐共聚物。在一种实施方案中,使用聚烯烃接枝的马来酸酐共聚物对聚合物基体和纤维素原料进行熔体加工。本发明的可商购的增容剂包括在商品名Polybond™(Chemtura)、Exxelor™(Exxon Mobil)、Fusabond™(DuPont)、Lotader™(Arkema)、Bondyram™(Maroon)、Integrate(Equistar)下销售的。除了化学木浆原料之外,聚合物基体可以含有一种或多种填充剂。接枝共聚物中的聚烯烃将与在聚合物基体中用作聚合物的聚烯烃相同。例如,聚乙烯接枝的马来酸酐将与聚乙烯一起使用,聚丙烯接枝的马来酸酐将与聚丙烯一起使用。

[0046] 在一种实施方案中,将量为约5-10%的、并且在另一种实施方案中量为0.2-5%的增容剂掺入到复合材料配制物和可熔体加工的组合物中。

[0047] 可以向纤维/聚合物掺混物添加化学木浆纤维之外的填充剂和纤维,以提供所需的物理特性或降低给定应用所需的聚合物的量。填充剂通常含有水分,因此降低了聚合物基体中存在的增容剂的效能。填充剂和纤维的非限制性实例包括木粉、化学木浆纤维之外的天然纤维、玻璃纤维、碳酸钙、滑石、二氧化硅、粘土、氢氧化镁和氢氧化铝。

[0048] 在本发明的另一方面,可熔体加工的组合物可能含有其他添加剂。常规添加剂的非限制性实例包括抗氧化剂、光稳定剂、纤维、起泡剂、发泡添加剂、防粘连剂、热稳定剂、抗冲改性剂、杀生物剂、阻燃剂、增塑剂、增粘剂、着色剂、加工助剂、润滑剂、增容剂和颜料。添加剂可以以粉末、球粒、颗粒的形式或以任何其他可挤出或可化合的形式掺入到可熔体加工的组合物中。可熔体加工的组合物中常规添加剂的量和类型可以随着聚合物基体和完成的组合物的所需物理性质而变。熔体加工领域的技术人员能够选择与特定聚合物基体匹配的添加剂的适合的量和类型,以便获得完成的材料的所需物理性质。

[0049] 本发明的复合材料聚合物具有均匀地分散在热塑性聚合物基体内的木浆纤维。首先将木浆纤维分散在热塑性聚合物基体中,其中木浆纤维为总组合物的65重量%至90重量%。

[0050] 存在着与将化学木浆纤维均匀分散在整个聚合物基体中相关的问题。纤维开始时在干燥的浆板中。干燥使浆粕纤维塌陷。干燥还引起浆粕纤维通过氢键键合在一起。为了获

得实质上单个的纤维,必须打破氢键。一些纤维将保持键合。它们取决于尺寸被称为结节或缠结。在打破纤维之间的氢键之后,通常存在少量结节和缠结。

[0051] 还存在与提供水平为纤维/聚合物混合物的总重量的65重量%或更高的化学木浆纤维相关的问题。较少量的聚合物意味着更难将纤维分散在聚合物基体中。随着纤维量的增加,纤维/聚合物混合物变得更粘,因此更难将纤维在基体内移动以提供分散。目的是获得非常少的纤维团块。

[0052] 在一种实施方案中,本发明的木浆原料通过将木浆板材料机械切割来产生。在一种实施方案中,将木浆原料切割成有利于与常规进料设备一起使用的六边形形状。在其他实施方案中,形状可以是三角形、矩形或五边形形状的粒子。通过对聚合物基体和化学木浆原料进行熔体加工来生产本发明的复合材料。在一种实施方案中,在熔体加工后将化学木浆原料均匀分散在聚合物基体内。

[0053] 本发明涉及提供生产含有充分分散的化学木浆纤维的复合材料的经济的手段的解决方案。这利用具有高堆积密度并且能够使用常规进料技术进料到熔体加工设备中的木浆原料来实现。本发明的复合材料具有充分分散在聚合物基体内的木浆纤维。

[0054] 然后将氢键合的纤维素木浆纤维分散在聚合物中。一种方法是制造富含纤维的具有65重量%至85重量%的纤维素木浆纤维和15重量%至35重量%的聚合物的母料。如果需要的话,一部分聚合物可以是增容剂。

[0055] 纤维素浆粕纤维向聚合物的初始添加是两步操作。

[0056] 在第一步中,在混合操作中将浆粕粒子与聚合物合并和混合。混合可以在热动力混合机或Gelimat混合机中发生。

[0057] 材料中化学纤维素木浆纤维的量为65重量%至85重量%,并且聚合物的量为15重量%至35重量%。如果使用增容剂,则聚合物的量将被增容剂的量所减少。如果使用5重量%的增容剂,则聚合物的量将减少5重量%。非极性聚合物例如烯烃,将使用增容剂。典型的增容剂是接枝共聚物,例如马来酸酐聚丙烯或马来酸酐聚乙烯。如果聚丙烯是聚合物,则也可以使用高达2重量%的抗氧化剂。在一种实施方案中,使用0.5重量%的抗氧化剂。纤维和聚合物将作为松软的材料离开热动力混合机。

[0058] 在图6中示出了混合机30。混合机30具有进料斗32,材料通过它来进料。材料由螺杆进料机34携带进入到混合仓室36中,在混合仓室中通过马达40来快速旋转桨叶38。桨叶38旋转通过混合物,并且由桨叶38产生的离心力将材料向外移动挤向混合仓室壁42。摩擦热熔化聚合物材料、聚合物和增容剂,并将纤维与聚合物混合。在混合后,通过门44将聚合物从混合仓室36移除。

[0059] 可以在第一步中使用的另一种方法是具有开放的模头板的双螺杆挤出机。双螺杆挤出机在出口末端上具有开放的模头板,因此材料从挤出机的流动将不被阻碍。纤维、聚合物和增容剂的量与上述相同。材料作为块状的材料离开双螺杆挤出机。双螺杆混合机及其操作在下面更详细描述。

[0060] 待解决的问题是将纤维以实质上单个化的形式提供在聚合物基体中,并将纤维以实质上均匀的量计量加入到聚合物中,使得木浆纤维/复合材料具有实质上均匀分散在整个复合材料中的木浆纤维。本发明携带从木浆板获取的切碎的化学木浆粒子,将它们计量加入到聚合物中,并在将木浆与聚合物混合时将木浆纤维实质上单个化。

[0061] 在另一种实施方案中,可以向复合材料成分加入油,例如矿物油。在一种实施方案中,复合聚合物材料中矿物油的量可以为材料总重量的0.1至5重量%。在一种实施方案中,复合聚合物材料中矿物油的量可以为材料总重量的0.1至2%。在一种实施方案中,复合聚合物材料中矿物油的量可以为材料总重量的1至2%。在一种实施方案中,复合聚合物材料中矿物油的量可以为材料总重量的1至1.5%。在一种实施方案中,复合聚合物材料中矿物油的量可以为材料总重量的1.15%。矿物油增加复合材料通过挤出机的通量,其可用于聚合物的形成,并且据信有助于纤维在复合材料中的分散。

[0062] 矿物油是具有0.8至0.9的比重的粘稠的油。它可以是透明、无色和无臭的。在一种实施方案中,矿物油是标准的白矿物油。在一种实施方案中,矿物油是Drakol 600,CAS编号为8042-47-5。

[0063] 将矿物油添加到第一母料混合机中,并且可以添加到随后的混合机中。它与浆粕粒子和热塑性聚合物一起添加,并有助于材料的混合和加工速度。

[0064] 在图10中,漂白的化学木浆纤维粒子24或24a通过进料斗102进入双螺杆挤出机100。聚合物球粒也通过进料斗104进入双螺杆挤出机100。进料斗104可以在进料斗102之前或之后。木浆纤维粒子和聚合物球粒可以通过相同的进料斗进入双螺杆挤出机。

[0065] 在一种实施方案中,双螺杆挤出机具有开放的模头面。在另一种实施方案中,通过使用限流器105,双螺杆挤出机具有部分开放的模头面。部分开口106可以具有任何形状。在一种实施方案中,开口具有的面积是开放的模头面的面积的20至80%。在另一种实施方案中,它具有的面积是开放的模头面的总面积的40至60%。部分开放的模头面有助于纤维在聚合物中的分散。

[0066] 这种模头面的一种实施方案示出在图11中。在这种实施方案中,从模头面区域向开口区域的过渡是逐渐的。限流器105的上方面和下方面107和108向内延伸,以限制材料流向开口106以提供具有比开放的模头面更小的高度的开口,并且侧面109和110向外延伸,以提供比开放的模头面更宽的开口。限流器抵抗被推出通过挤出机的材料的压力,并且可以是单一机加工件。

[0067] 另一种实施方案示出在图12中。开口被分成几个开口111。同样地,在一种实施方案中,开口具有的面积是开放的模头面的面积的20至80%。在另一种实施方案中,它具有的面积是开放的模头面的总面积的40至60%。

[0068] 在双螺杆挤出机中向聚合物添加的漂白的化学木浆纤维的量为纤维、聚合物和添加剂的总重量的65重量%至85重量%。

[0069] 对于其中65重量%至85重量%的材料是纤维的母料复合材料和其中10重量%至50重量%的材料是纤维的放出(let-down)复合材料两者来说,第一阶段的实施方案是相同的。

[0070] 本发明还涉及提供生产包含10至50重量%的化学木浆纤维的复合聚合物材料的经济的手段的解决方案。在一种实施方案中,将浆粕纤维均匀分散在聚合物基体内。

[0071] 在一种实施方案中,化学木浆纤维是漂白的化学木浆纤维。使用漂白的化学木浆纤维代替未漂白的木浆纤维是有原因的。

[0072] 一个原因是颜色。漂白的化学木浆纤维实质上全是纤维素和半纤维素。纤维素和半纤维素没有本来颜色,因此它们向复合材料提供很少颜色或不提供颜色。另一方面,未漂

白的纤维例如天然纤维如洋麻纤维或全木纤维具有50%的在其本来状态下可以有色或者在加热至热塑性加工温度时变得有色的木质素和其他化合物。具有未漂白的天然或全木纤维的复合材料将变得有色,可能为深棕色。

[0073] 另一个原因是气味。纤维素没有气味,因此具有漂白的木浆纤维的复合材料具有非常少的由纤维素贡献的气味。未漂白的纤维中的木质素和其他组分在熔体加工时具有非常强烈的特征性气味,为得到的复合材料提供强烈气味,限制了它在封闭区域中例如汽车内部的使用。

[0074] 不相容的聚合物的实施方案可以含有下列组分:

[0075]

类型 纤维的%	纤维 重量%	聚合物 重量%	添加剂 重量%	添加剂类型		
				增容剂 重量%	抗氧化剂 重量%	矿物油 重量%
85	85	7.2	7.8	5.7	0.6	1.5
70	70	23.6	6.4	4.7	0.5	1.2
65	65	29	6	4.4	0.5	1.1
55	55	40	5	3.7	0.4	0.9
50	50	45.4	4.6	3.4	0.4	0.9
46	46	49.8	4.2	3.1	0.3	0.8
45	45	50.9	4.1	3	0.3	0.8
40	40	56.3	3.7	2.7	0.3	0.7
36	36	60.7	3.3	2.4	0.3	0.6
35	35	61.8	3.2	2.35	0.25	0.6
30	30	67.3	2.7	2	0.2	0.5
26	26	71.6	2.4	1.75	0.2	0.45
25	25	72.7	2.3	1.7	0.2	0.4
20	20	78.2	1.8	1.3	0.15	0.35
16	16	82.5	1.5	1.1	0.1	0.3
15	15	83.6	1.4	1	0.1	0.3
10	10	89.1	0.9	0.7	>0.1	>0.2
6	6	93.45	0.55	0.4	>0.1	0.1

[0076] 在母料中,将材料在造粒机例如California造粒机或单螺杆挤出机例如Bonnot单

螺杆挤出机中进一步处理。

[0077] 实验室形式的造粒机示出在图7和图8中。造粒机50具有进料斗52,来自于热动力混合机或双螺杆挤出机或其他混合机的纤维/聚合物复合材料54被转移到所述进料斗中。复合材料54落在穿孔板56上。穿孔板56上的孔的尺寸为被挤出的球粒60的直径。一对轮子62迫使复合材料通过孔58,以形成球粒60。轮子62被安装在轴64上。轴64被安装在转子66上。转子66由马达(未示出)旋转,以使轮子62围绕穿孔板56旋转。从装置取出球粒60并收集。

[0078] 在高纤维水平下,纤维的趋势是簇集在一起。可以使用单螺杆挤出机将纤维素浆粕纤维分散在整个聚合物中。已发现,为了获得纤维的分散,必需将通过挤出机的材料的流动改向。这通过放置从挤出机的外壁延伸到挤出机腔内的销针来进行。迫使材料从装置通过模孔,以形成挤出的球粒。材料可能具有在模头板后堵塞的趋势,并且不能以高效的方式通过模头。在模头面的背面处添加刮擦器,以更高效的方式将复合材料移动通过模孔。

[0079] 单螺杆挤出机示出在图9中。挤出机80具有进料斗82,来自于混合机的纤维复合材料被置于所述进料斗中。进料斗82与筒84和通过筒84延伸的螺杆86相连。螺杆86由马达(未示出)旋转,并驱动筒中的材料朝向模头板88。螺杆的设计可以在它通过筒移动时在复合材料上施加或多或少的压力。销针90沿着筒放置。销针90可以向内或向外移动,以使材料通过筒的流动改向,并有助于纤维在聚合物内的分散。模头板86具有大量孔92,材料通过所述孔形成股,所述股任选被切割成球粒。

[0080] 在一种实施方案中,第一双螺杆混合机可以直接连接到第二单螺杆挤出机,并且材料将直接从第一混合机通向第二混合机。同一马达可以操作两者。这示出在图14中。

[0081] 母料球粒含有65重量%至85重量%的化学木浆纤维和15重量%至35重量%的聚合物。

[0082] 图10是用于制造具有50%或更少的化学木浆纤维的聚合物复合材料的方法和装置的实施方案。

[0083] 来自于双螺杆挤出机的材料被转移到第二双螺杆挤出机120,并通过进料斗122添加另外的聚合物。也可以将其他组分添加到喉部或通过侧面填充机(在图中未示出)添加。聚合物与在第一双螺杆挤出机100中使用的相同。添加的聚合物的量是在复合材料中提供所需木浆纤维载量所需的量。

[0084] 在分批操作中,通过将复合材料第二次循环通过第一双螺杆挤出机并在该挤出机的第二次通过中添加其他聚合物,可以将第一双螺杆挤出机用作第二双螺杆挤出机。在这种操作中,挤出机的模头面将从开放或部分开放的模头面改变成具有模头开口的模头面,以形成挤出物。

[0085] 其他添加剂也可以添加到第二双螺杆挤出机中。

[0086] 复合材料通过模头板中的模头开口挤出,并被切割成一定尺寸。

[0087] 来自于第二双螺杆挤出机的挤出物可以通过水下造粒机形成为球粒。据认为,由于纤维是亲水性的,因此水下造粒机不能与浆粕纤维一起使用。已发现,水下造粒机可以使用,并且球粒中纤维的水分含量为1%或更低。在某些实施方案中,不存在由水的获得造成的不利影响。

[0088] 图15是水下造粒机的示意图。球粒通过模头板126中的模孔124离开第二双螺杆挤

出机120进入切割室128中,挤出物在所述切割室中被切成球粒。通过管道132,用水将球粒从切割室128携带到分离区段130。热的球粒被水冷却。在一种实施方案中,球粒在所述过程中变成球体形状。在分离区段130中,通过过滤将球粒与水分离开。分离的水通过热交换器134,在其中水被冷却。水通过管道136返回到切割室128。

[0089] 分离的球粒通过干燥区段138,在其中除去剩余的水。示出的是旋风干燥器,但是干燥器可以是任何类型的干燥器。然后将干燥的球粒通入球粒斜槽,并进入装袋操作,在其中将球粒装袋。

[0090] 存在大量水下造粒机的制造商。它们包括Gala Industries、Neoplast、Berlyn和Davis Standard。

[0091] 水下造粒机具有许多优点,但是可以使用任何类型的造粒机。

[0092] 可以使用熔体泵来缓冲由双螺杆挤出机产生的压力和流动脉冲,由此确保挤出物的连续和稳定的供应。

[0093] 图14示出了混合系统的另一种实施方案。

[0094] 获得纤维素木浆纤维在聚合物中的更大分散,可能是必需的。将混合装置例如图9中示出的单螺杆挤出机置于两个双螺杆混合机之间。所述单螺杆挤出机被用于进一步分散纤维。

[0095] 应该理解,在下面的放出球粒的不同实施方案的讨论中,任何单个球粒可能具有每种这些实施方案中的一种或多种。

[0096] 在几个下面的试验中,将复合材料成型成具有下列维度的犬骨形状:6-3/8英寸长,1/8英寸厚,末端区段为3/4英寸宽,中央区段为1/2英寸宽,并且中央区段的长度为2.7英寸或68mm。这些是在本文中提及时犬骨的维度。犬骨的成型在热和压缩下进行。由于成型材料所需的大量热和压力引起纤维变成棕色,因此具有大量纤维的母料球粒的成型造成了纤维降解。

[0097] 在一种实施方案中,提供了具有10至50重量%的漂白化学木浆纤维的放出复合材料。其余组分为聚合物和其他添加剂。在另一种实施方案中,提供了具有20至40重量%的漂白化学木浆纤维的放出复合材料,并且其余组分是聚合物和如上提到的其他添加剂。

[0098] 在一种实施方案中,当通过亮度试验测量时,放出复合材料具有至少20的亮度。在另一种实施方案中,当通过亮度试验测量时,放出复合材料具有至少30的亮度。

[0099] 在组合物中具有65重量%或更多纤维的母料组合物不具有这种亮度,因为将材料形成为犬骨所需的热和压力使纤维降解,并造成棕色或黑色。

[0100] 亮度试验

[0101] 所述方法是将来自于单一源的光聚焦并通过孔以45度的角引导到犬骨上,并将反射光通过具有标准光谱特征的滤光片,然后通过与犬骨的上表面垂直放置的光检测器进行测量。将反射光的量与具有储存在仪器内存中的已知光谱特征的氧化镁相比。将反射光与氧化镁的比率表示成百分率。

[0102] 仪器是Technidyne Brightimeter MICRO S-5。在试验前,应该将仪器预热30分钟。反射光通过有效波长为457纳米的滤光片。

[0103] 对于每种不同的复合材料条件例如不同的聚合物、不同的聚合物量、不同的纤维量、不同的添加剂,试验一根犬骨。在犬骨顶上有1kg重物。将犬骨旋转通过四个基准罗经方

位点,以给出4个亮度值并将其平均。

[0104] 在放出复合材料的一种实施方案中,漂白化学木浆纤维在放出复合材料中的平均分散度等于或大于90%。在放出复合材料的另一种实施方案中,漂白化学木浆纤维在放出复合材料中的平均分散度等于或大于95%。在另一种实施方案中,漂白化学木浆纤维在放出复合材料中的平均分散度等于或大于98%。在另一种实施方案中,漂白化学木浆纤维在放出复合材料中的平均分散度等于或大于99%。平均分散度意味着纤维实质上均匀地分布在整个复合材料中,并且百分率是没有群集的纤维的数目。这些百分率使用分散试验来测定。

[0105] 分散试验

[0106] 分散度的测量使用ImageJ (NIH) 来实现。ImageJ是可以在<http://imagej.nih.gov/ij/download.html>处下载的免费软件。在下面的用户宏中使用的侵蚀(Erode)、提取背景(Subtract Background)、分析粒子(Analyze Particles)和其他命令是ImageJ中的标准命令。所述宏简单地以给定的顺序使用标准的ImageJ命令来获得信息。

[0107] 样品是如上所述的犬骨。获取样品的X-射线照片,并将照片扫描成数字图像。将图像用ImageJ打开,并使用用户宏对图像进行分析。

[0108] 用户宏定位图像中的样品。然后它执行四次侵蚀命令以除去样品的边缘人为假象。它使用5个像素的滚球直径、光背景和不能平滑化来应用提取背景命令。使用由用户提供的阈值将灰度图像转变成黑白图像。典型的阈值为241。

[0109] 此时图像具有对应于未分散纤维的黑色粒子。使用分析粒子命令对粒子计数。计数除了接触到边缘之外的所有粒子。这是因为通常存在边缘效应,其对于宏来说看起来像粒子,但事实上不是粒子。

[0110] 其他假设是提供到过程的切碎的木浆材料将沿着中心线分开或分成一次,并且这些分开的粒子还可能沿着中心线再分开或分层一次。宏假设一半的被分析粒子已分开或分层一次,另一半已分开或分层两次。

[0111] 宏报告未分散粒子的面积。宏假设总面积的一半被分开一次的未分散粒子占据,总面积的一半被分开两次的粒子占据。

[0112] 然后计算未分散粒子或纤维的总重量。在下面的讨论中,使用基重为750克每平方米(gsm)的浆板。宏假设一半的粒子、即分开一次的粒子的基重为375gsm,另一半被分析的粒子、即分开两次的粒子具有187gsm的基重。未分散粒子或纤维的总重量通过下列公式来确定:

[0113] 未分散粒子的重量 = $0.0001 * [0.5 * (\text{未分散粒子的面积}) \text{ cm}^2 * (375\text{gsm}) + 0.5 * (\text{未分散粒子的面积}) \text{ cm}^2 * (187\text{gsm})]$

[0114] 未分散粒子的重量%通过下列公式来发现:

[0115] 未分散粒子的重量% = $100 * \text{未分散粒子的重量} / \text{样品中纤维的总重量}$

[0116] 分散的纤维的重量%通过从100%中减去未分散粒子的重量%来发现。

[0117] 实际的宏是:

```
//HOW MANY SPECIMENS ARE IN THE IMAGE?  
N=10;  
//Now run the macro  
run("8-bit");  
run("Rotate 90 Degrees Right");  
run("Select All");  
[0118] run("Copy");  
run("Internal Clipboard");  
setThreshold(0,200);  
run("Convert to Mask");  
k=1;//initialize k to 1  
P=4;//number of Erode operations to perform
```

```

        while (k<=P) { //this loop does multiple Erodes
            run("Erode");
            k=k+1;
        }

        run("Analyze Particles...", "size=0-Infinity circularity=0.00-1.00
show=Nothing clear record add");

        run("Internal Clipboard");
        run("Subtract Background...", "rolling=5 light disable");
        selectWindow("Clipboard");
        run("Create Selection");
        selectWindow("Clipboard-1");
        run("Restore Selection");

        //THE USER MUST SET THE THRESHOLDING VALUE. 241

```

[0119] USUALLY WORKS WELL.

```

        setThreshold(0, 241);
        run("Convert to Mask");
        run("Make Binary");
        k=0;
        M=N-1;//we count up from 0 not 1

        while (k<=M) { //this loop does multiple Analyze Particles
            roiManager("Select", k);
            run("Analyze Particles...", "size=0-Infinity
circularity=0.00-1.00 show=Nothing exclude summarize");
            k=k+1;
        }

        close();

        close();

```

[0120] 分散度可以取决于纤维装载的量。在具有20重量%的漂白化学木浆纤维的复合材料的实施方案中,发现分散度等于或大于99%。在具有30重量%的漂白化学木浆纤维的复合材料的实施方案中,发现分散度等于或大于98%。在具有40重量%的漂白化学木浆纤维的复合材料的实施方案中,发现分散度等于或大于92%。

[0121] 将放出复合材料的气味水平与掺有其他材料的热塑性聚合物的气味水平进行比较。试验了三种放出复合材料的水平——掺有20重量%的漂白化学木浆纤维、掺有30重量%的漂白化学木浆纤维和掺有40重量%的漂白化学木浆纤维的聚合物。将它们与单独的热塑性聚合物对照进行比较,所述对照为掺有30重量%的玻璃纤维的聚合物、掺有30重量%的剑麻的聚合物和掺有30重量%的枫木粉的聚合物。

[0122] 使用的试验是ASTM E679,使用可以从St.Croix Sensory,1-800-879-9231获得的Ac' scent嗅觉计。在这种试验中,在试验之前将样品在9L Tedlar袋中,在40℃下放置24小时。嗅觉计使用放气阀系统,在其中以高流速通过阀的无臭空气推动来自于样品袋的空气进入到空气流中。可以获得8至66,000的稀释倍数。报告的数字是检测到样品气味时的稀释倍数。稀释数字越高,材料气味越大。结果如下:

[0123]

材料	检测到气味的稀释
对照	150
30%玻璃纤维	470
30%剑麻纤维	7200
30%枫木粉	1500
20%漂白木浆纤维	350
30%漂白木浆纤维	300
40%漂白木浆纤维	330

[0124] 可以看到,含有漂白化学木浆纤维的热塑性聚合物的稀释水平低于包括玻璃纤维的任何其他材料,并且实质上是相同的,与掺入到热塑性聚合物中的木浆纤维的量无关。

[0125] 为了确定放出复合材料的有用性,对放出球粒做出了 Moldflow® 报告。Moldflow®报告在工业中被用于确定如何将材料通过成型过程循环,并了解材料在注射成型过程中的行为。报告将含有30%漂白化学木浆纤维的聚丙烯复合材料与两种20%玻璃填充的聚丙烯复合材料进行比较。

[0126] 下面来自于所述报告的表提供了重载部件的冷却时间研究。浇道是通向模头的通道,其可以热或冷运行。如果冷,则它必须随部件排出、修剪并回收利用或作为废料丢弃。如果热,内含物保持熔融,并用作第一小块注入的塑料用于下一个注射循环。

[0127]

复合材料类型	熔体温度 °F	浇道	达到顶出温度的冷却 时间 秒
20%玻璃填充的聚丙烯	380	热	136
	380	冷	124
	446	热	180
	446	冷	180
20%玻璃填充的聚丙烯	380	热	126
	380	冷	126
	446	热	183
	446	冷	184
30%木浆纤维填充的聚丙烯	330	热	99
	380	冷	106
	380	热	105
	446	冷	119

[0128] 可以看出,漂白化学木浆纤维填充的聚丙烯比玻璃填充的聚丙烯具有短得多的冷却时间。这转化成更快的循环时间和给定时间段内生产更多部件。

[0129] 这也示出在另一张表中,所述表来自于比较20%玻璃填充的聚丙烯材料和30%漂白化学木浆纤维填充的聚丙烯材料的成型部件的通用“平均”循环时间的报告。

[0130]

过程步骤	20%玻璃填充的聚丙烯材料	30%漂白化学木浆纤维填充的聚丙烯材料
填充时间, 秒	3	3
装填/保持时间, 秒	12	10
冷却时间, 秒	39	26
模具打开/关闭, 秒	6	6
总循环时间, 秒	60	45

[0131] 填充有化学木浆纤维的材料通用“平均”循环时间为玻璃填充的材料的循环时间的75%。这提供了快得多的生产速率。

[0132] 还注意到,具有10至50重量%的木浆纤维和25至85重量%的热塑性聚合物的组合物具有另一种属性。成型结构的边缘不含或实质上不含触觉缺陷。触觉缺陷是当用手或手指沿着成型部件的边缘移动可以感觉到的缺陷。触觉缺陷应该与可见缺陷区分开。部件可能具有可以被看见的可见边缘缺陷,但是没有可以被感觉到的触觉边缘缺陷。部件的边缘

是部件的两个面之间的边界层。它通常是圆滑的或与部件的面成一定角度。它通常是圆滑的或与部件的面成 90° 角。在一种实施方案中,边缘没有触觉缺陷。在另一种实施方案中,边缘平均为每英尺或更短的边缘一个或更少的触觉缺陷。在另一种实施方案中,边缘平均为每英尺或更短的边缘两个或更少的触觉缺陷。术语“英尺或更短”意味着对于触觉缺陷的测定来说,如果总边缘长度小于准确的英尺数,则总边缘长度将作为紧接着它的最大英尺长度来处理。例如,如果结构具有8英寸的总边缘长度,则为了确定触觉缺陷的数目,将它作为具有1英尺的总边缘长度来处理,如果总边缘长度为2英尺4英寸,则在确定触觉缺陷的数目中将它作为具有3英尺的总边缘长度来处理。

[0133] 在用于形成成型部件的注射成型操作中,还可以将含有65重量%至85重量%的纤维的母料球粒降低至10至50重量%的纤维或20至40重量%的纤维。向注射成型机加入球粒,并向注射成型机加入将纤维量降低到10至50重量%的纤维或20至40重量%的纤维所需的其他热塑性聚合物。将聚合物降低到最终纤维量,并在同时对成型部件进行成形。这降低了作为分开的操作来降低纤维量的费用。

[0134] 尽管已经示例并描述了说明性实施方案,但应该认识到,可以在其中做出各种改变而不背离所要求的主题内容的精神和范围。

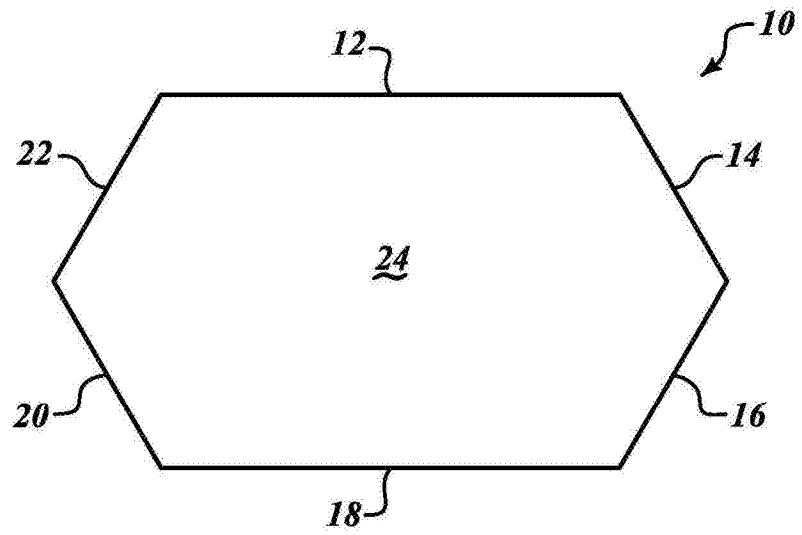


图1

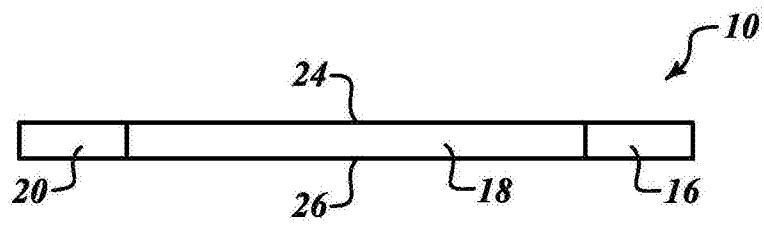


图2

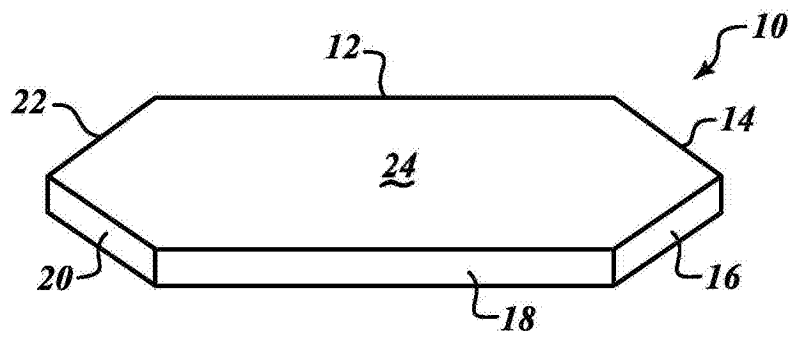


图3

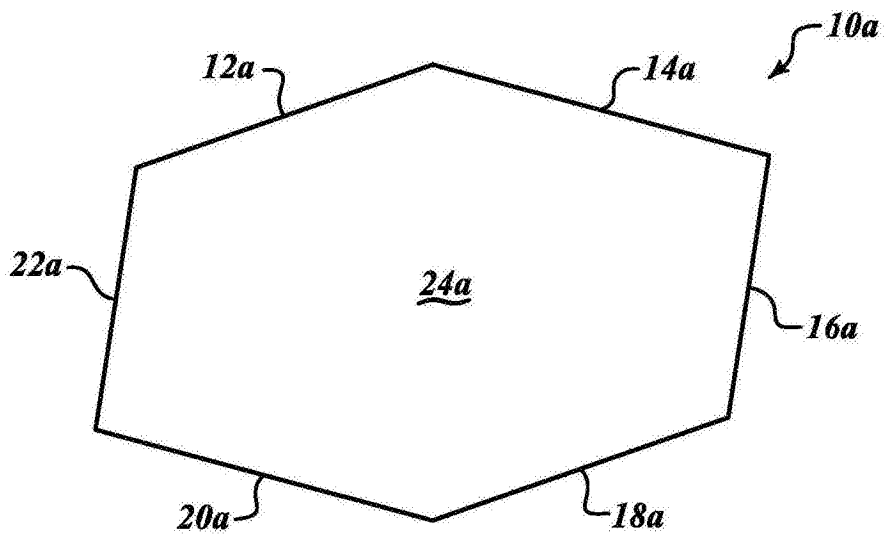


图4

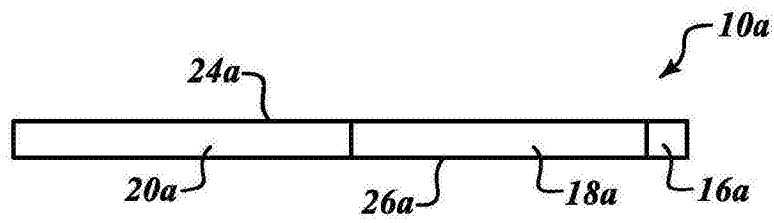


图5

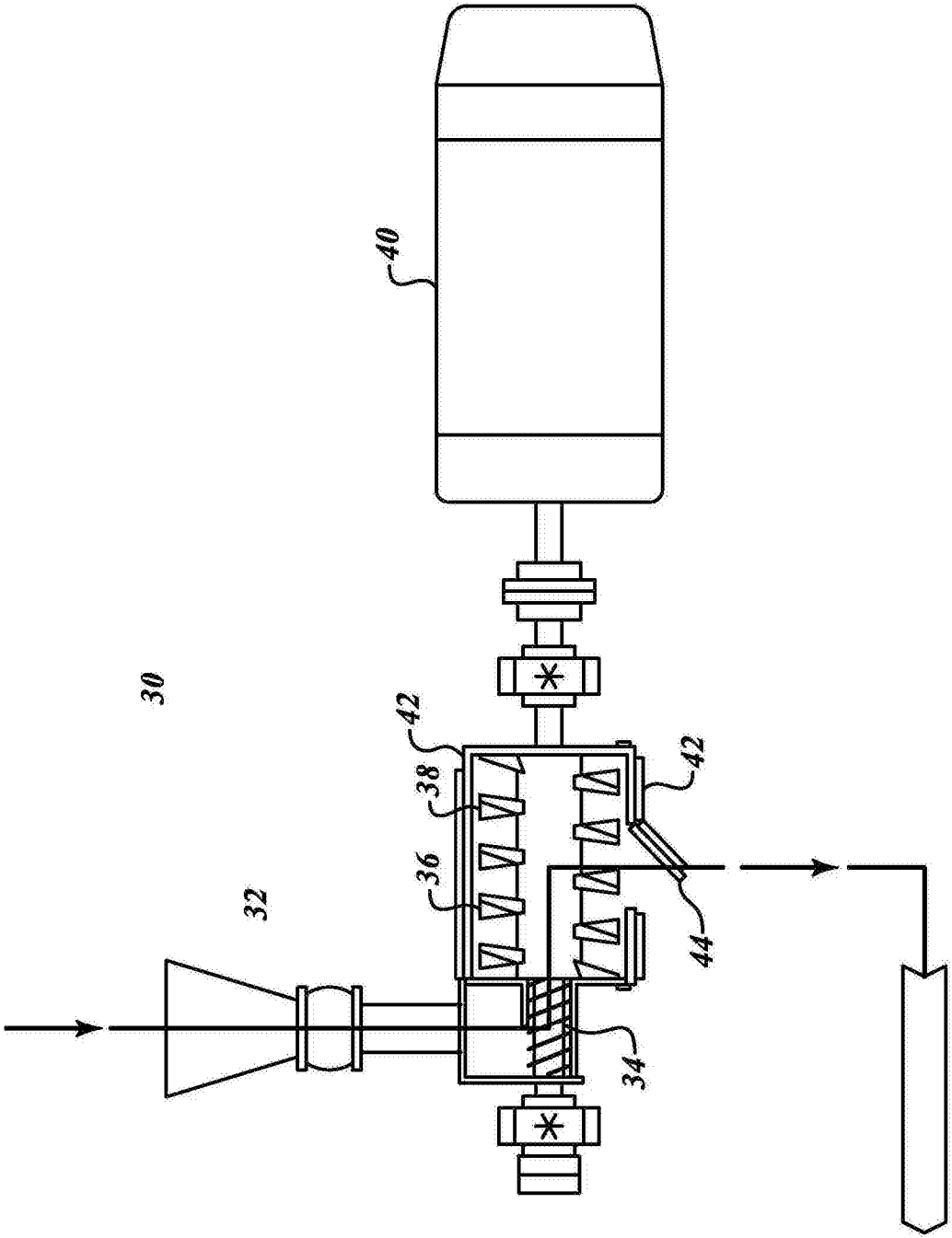


图6

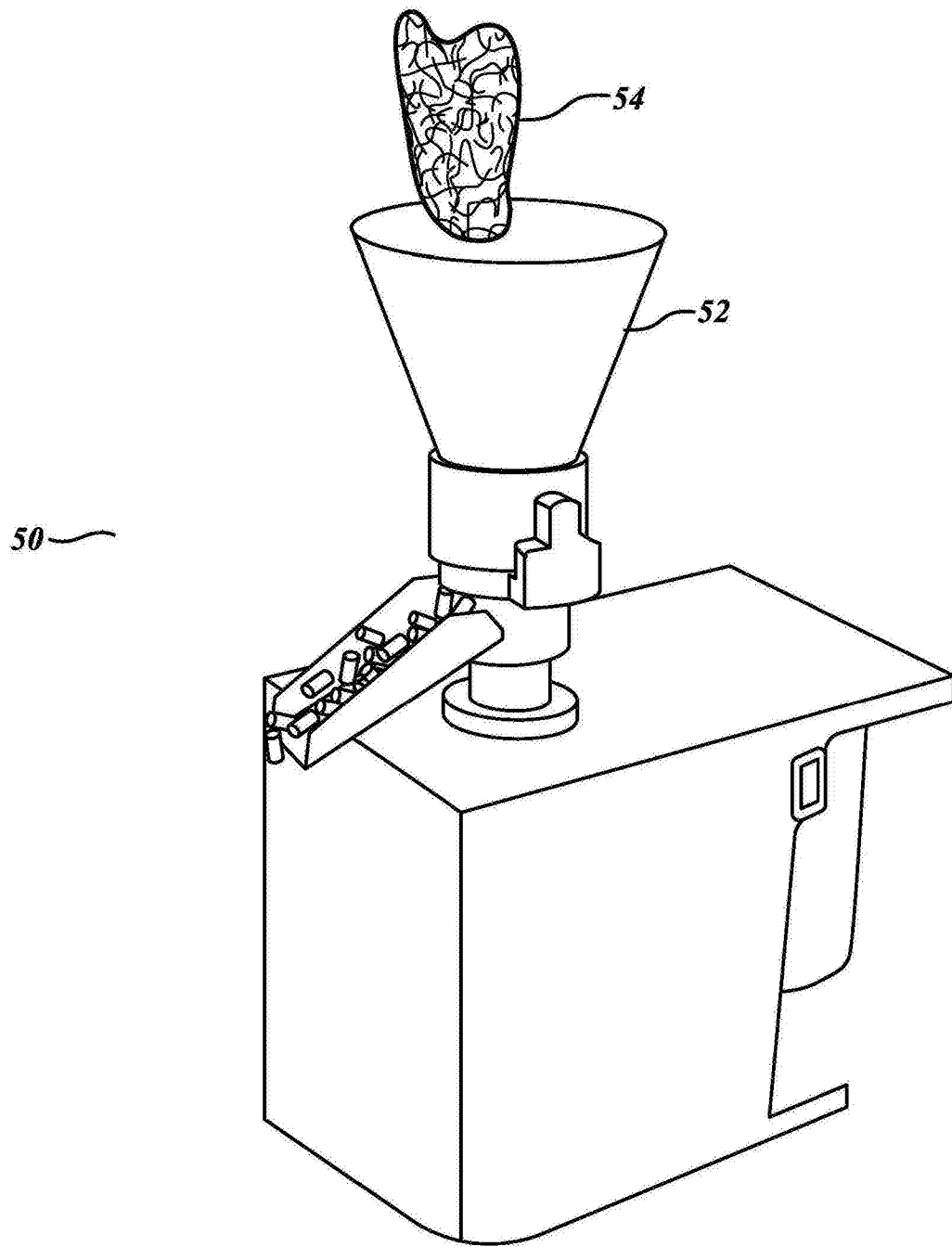


图7

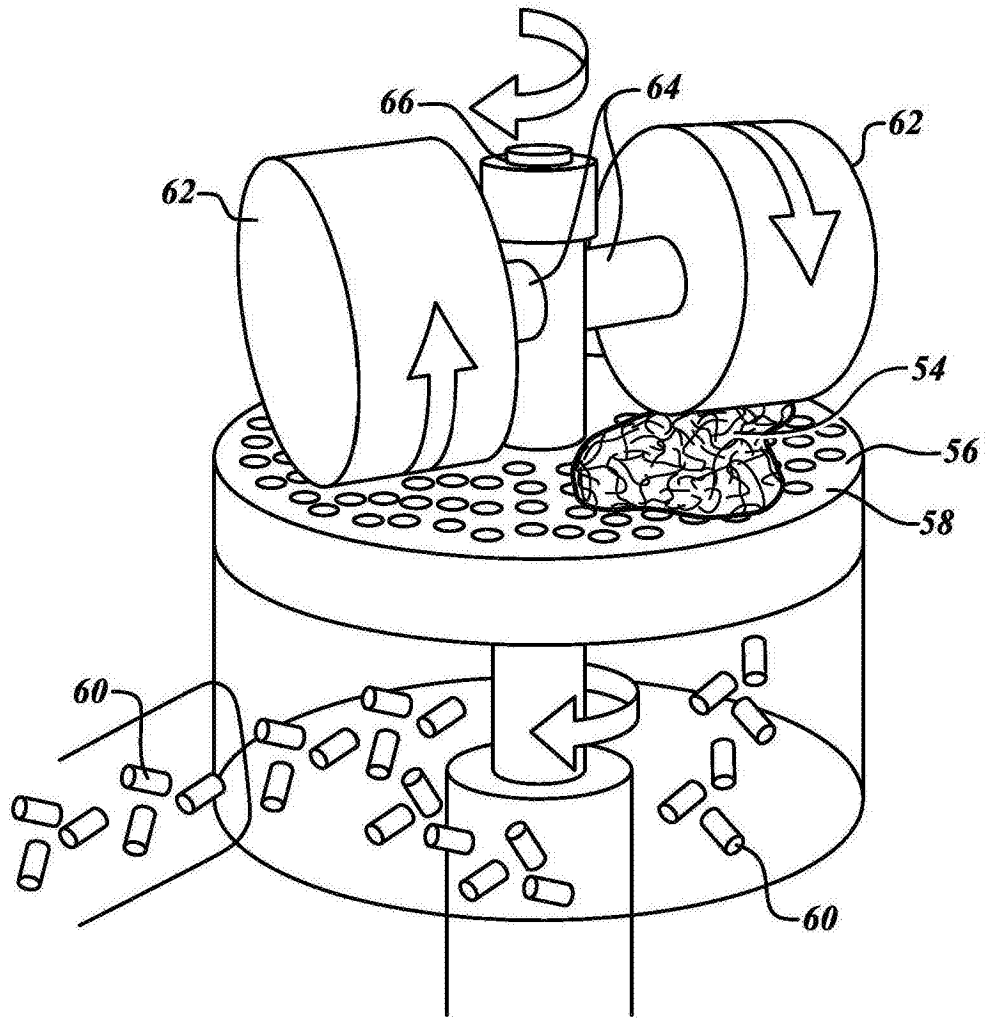


图8

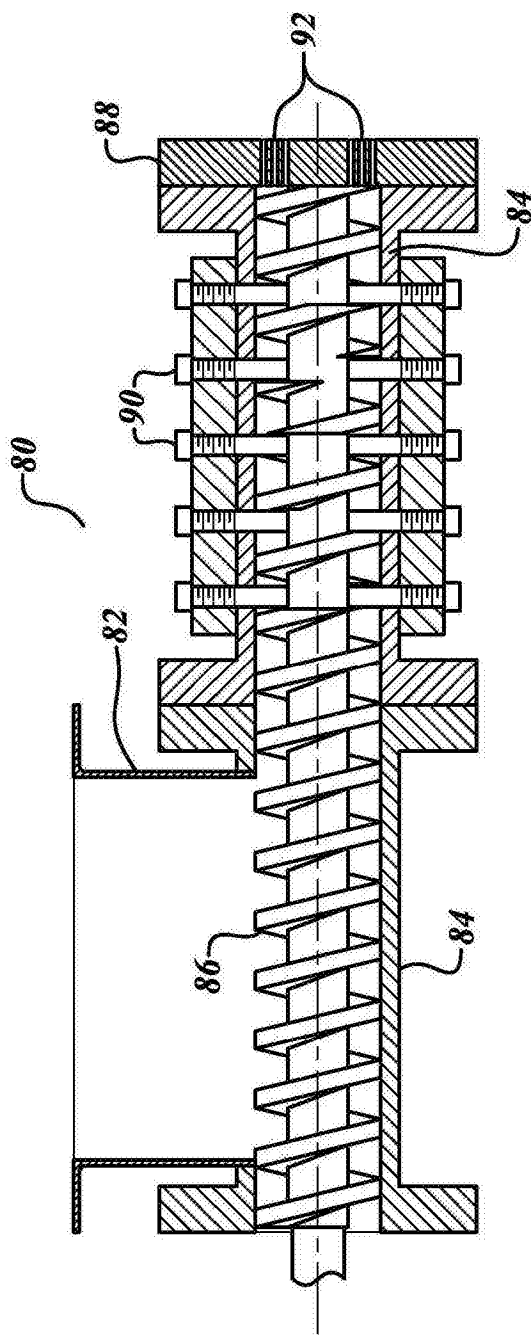


图9

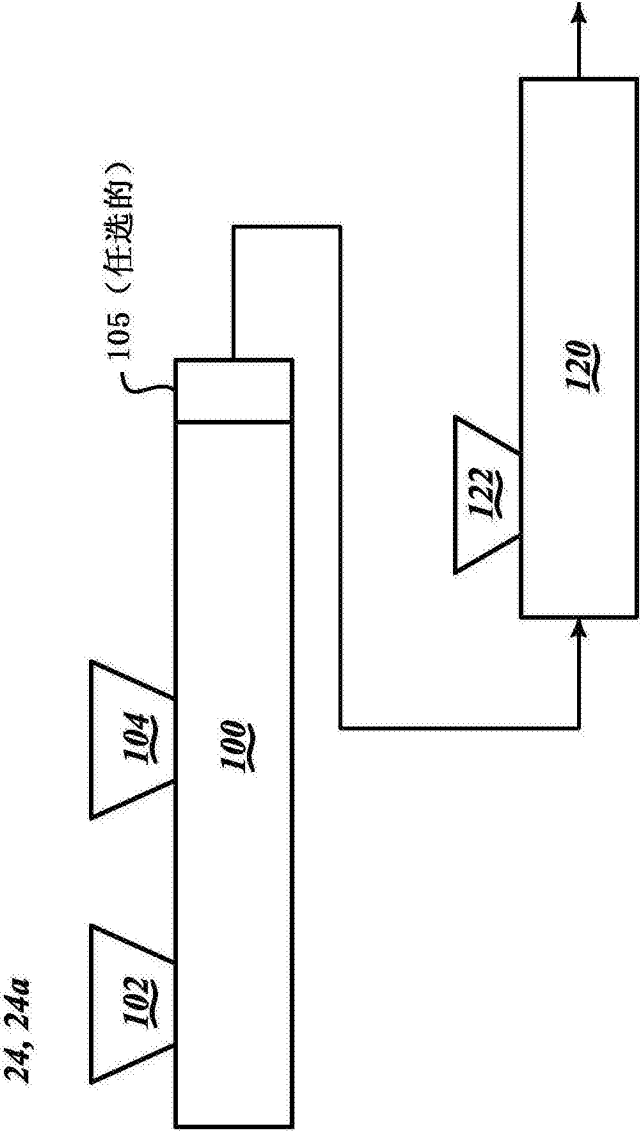


图10

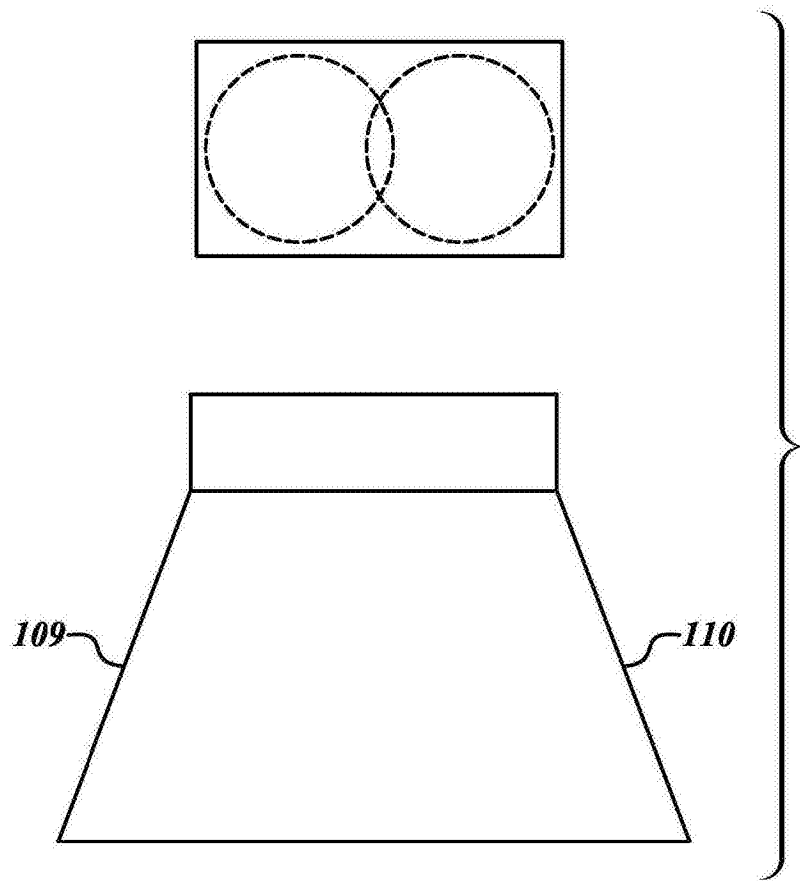


图11

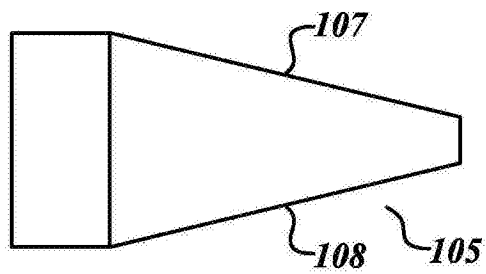


图12

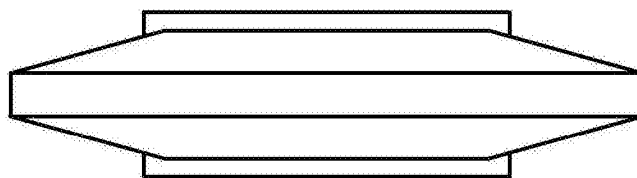


图13

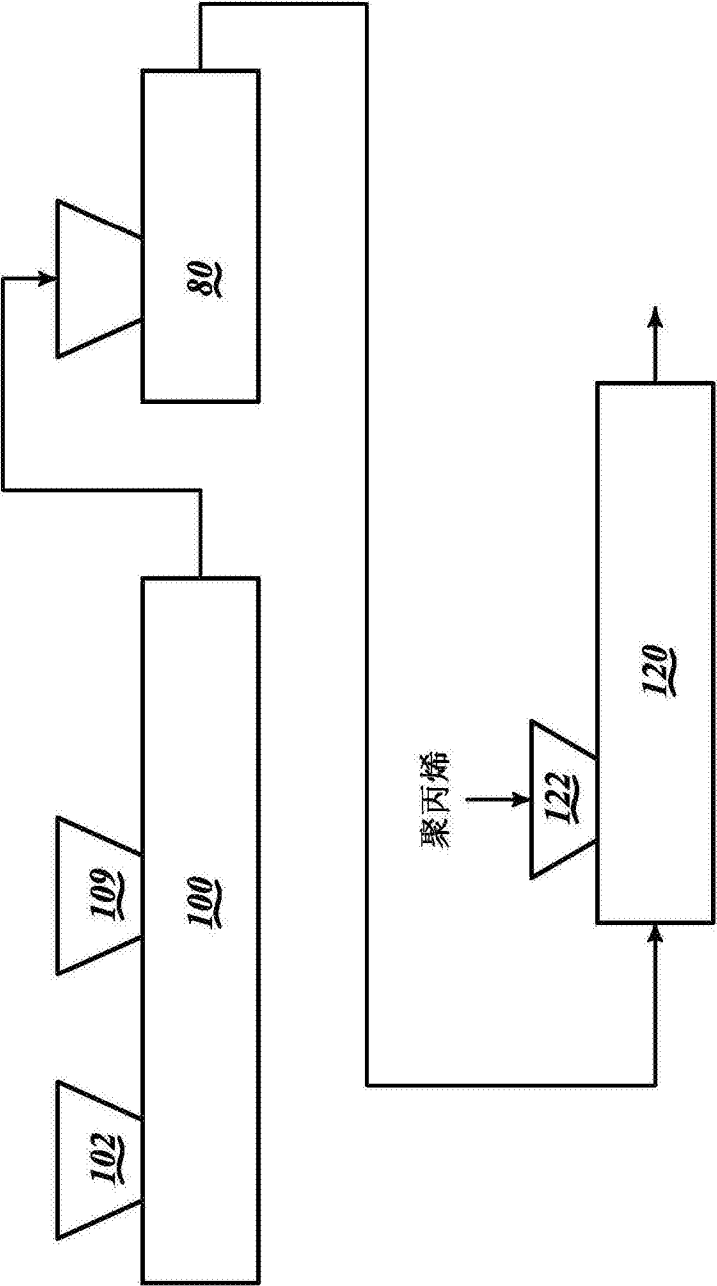


图14

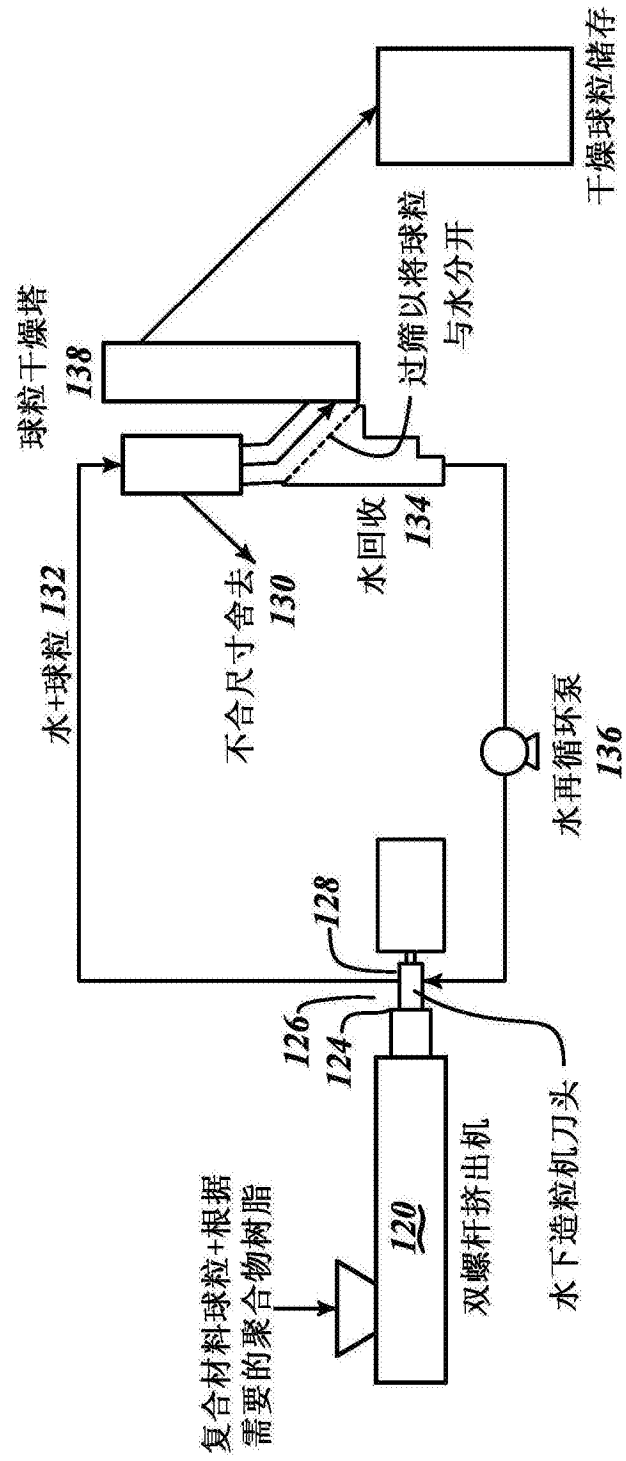


图15