



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101331271 B

(45) 授权公告日 2011. 08. 03

(21) 申请号 200680047563. X

(22) 申请日 2006. 12. 19

(30) 优先权数据

60/753, 230 2005. 12. 21 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2008. 06. 17

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2006/062270 2006. 12. 19

(87) PCT申请的公布数据

W02007/076334 EN 2007. 07. 05

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·R·列维特

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘冬 韦欣华

(51) Int. Cl.

D21H 13/26(2006. 01)

D21H 15/02(2006. 01)

D21H 21/18(2006. 01)

(56) 对比文件

US 6176972 B1, 2001. 01. 23, 说明书摘要.

CN 1251400 A, 2000. 04. 26, 说明书摘要.

CN 1121728 A, 1996. 05. 01, 说明书摘要.

EP 0178943 A1, 1986. 04. 23, 说明书摘要.

US 4060451 A, 1977. 11. 29, 说明书摘要.

审查员 王镜

权利要求书 2 页 说明书 14 页

(54) 发明名称

包含 PIPD 絮凝物的纸及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种包含 1.0-15mm 长度的聚吡啶并双咪唑絮凝物的纸,其中所述纸的表观密度为 0.1 至 0.4g/cm³,纸的抗张强度(1b/in)为至少 0.000052X*Y,其中 X 为纸全部固体中聚吡啶并双咪唑的体积部分(%),Y 为纸的基重(g/m²)。

1. 一种包含聚吡啶并双咪唑絮凝物的纸,所述絮凝物的长度为 1.0-15mm,其中纸的表观密度为 0.1 至 0.4g/cm³,并且以 N/cm 表示的纸的抗张强度为至少 0.000052X*Y,其中 X 为纸全部固体中聚吡啶并双咪唑的体积部分,以 % 表示, Y 为纸的基重,以 g/m² 表示。
2. 权利要求 1 的纸,所述纸进一步包含粘合剂物质。
3. 权利要求 2 的纸,其中所述粘合剂物质包括非粒状聚合物沉析纤维。
4. 权利要求 2 的纸,其中所述粘合剂物质包括纤维或薄膜状聚合物沉析纤维。
5. 权利要求 3 或 4 的纸,其中所述沉析纤维具有 0.2-1mm 的平均最大尺寸。
6. 权利要求 5 的纸,其中所述沉析纤维具有 5 : 1 至 10 : 1 的最大尺寸与最小尺寸之比。
7. 权利要求 6 的纸,其中所述沉析纤维具有不大于 2 微米的厚度。
8. 权利要求 7 的纸,其中所述聚合物沉析纤维为聚间芳酰胺沉析纤维。
9. 权利要求 2 的纸,其中所述粘合剂物质以纸的 10-90% 重量存在。
10. 权利要求 1 的纸,其中进一步包含纸浆。
11. 一种制造聚吡啶并双咪唑纸的方法,所述方法包括以下步骤:
合并聚吡啶并双咪唑絮凝物、水和任选的其他成分,以形成分散体;
将分散体混合成浆料;
除去至少一部分水,以得到湿纸组合物;并且
将湿纸组合物干燥。
12. 权利要求 11 的方法,所述方法包括通过在方法中的某点压光或压缩使纸组合物致密的附加步骤。
13. 一种制造聚吡啶并双咪唑纸的方法,所述方法包括以下步骤:
合并基于絮凝物和粘合剂物质总重量 5-65 重量份聚吡啶并双咪唑絮凝物和 35-95 重量份粘合剂物质,以形成分散体;
将分散体混合成浆料;
除去至少一部分水,以得到湿纸组合物;并且
将湿纸组合物干燥。
14. 权利要求 13 的方法,所述方法包括在粘合剂物质的玻璃化转变温度或高于粘合剂物质的玻璃化转变温度热处理纸组合物的附加步骤。
15. 权利要求 14 的方法,其中在热处理之后压光纸组合物或者热处理包括压光纸组合物。
16. 权利要求 13 的方法,所述方法包括通过在方法中的某点压光或压缩使纸组合物致密的附加步骤。
17. 权利要求 13 的方法,其中所述粘合剂物质包含具有 0.2-1mm 平均最大尺寸的非粒状聚间芳酰胺沉析纤维。
18. 权利要求 13 的方法,其中所述粘合剂物质包含具有 0.2-1mm 平均最大尺寸的纤维或薄膜状聚间芳酰胺沉析纤维。
19. 权利要求 17 或 18 的方法,其中所述聚间芳酰胺沉析纤维具有 5 : 1 至 10 : 1 的

最大尺寸与最小尺寸之比,和不大于 2 微米的厚度。

20. 一种由权利要求 11 的方法制造的纸,所述纸具有 0.41 至 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的表观密度。
21. 一种由权利要求 15 的方法制造的纸,所述纸具有 0.41 至 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的表观密度。
22. 一种由权利要求 16 的方法制造的纸,所述纸具有 0.41 至 $1.3\text{g}/\text{cm}^3$ 的表观密度。

包含 PIPD 絮凝物的纸及其制造方法

[0001] 相关申请交叉引用

[0002] 本申请要求 2005 年 12 月 21 日提交的美国申请 60/753,230 的权益,其公开内容通过引用结合到本文中。

发明领域

[0003] 本发明涉及自粘合聚吡啶并双咪唑絮凝物、包含这种絮凝物的纸及其制造方法。

[0004] 发明背景

[0005] 为了提供具有提高强度和 / 或热稳定性的纸,现在已经研发出由高性能材料制造的纸。例如,芳族聚酰胺纸为一种由芳族聚酰胺组成的合成纸。由于其具有耐热性和阻燃性、电绝缘性、韧度和柔韧性,已经用这种纸作为电绝缘材料和飞行器蜂窝结构的基底。在这些材料中,包含杜邦 (U. S. A.) Nomex® 纤维的纸是通过在水中混合聚(间苯二甲酰间苯二胺)絮凝物和沉析纤维,然后使混合浆料经过造纸工艺,随后热压光成形纤维网而制成。已知这种纸具有优良的电绝缘性能和强度及韧度,甚至在高温保持高性能。

[0006] 但仍然需要具有改善性能的高性能纸。

[0007] 发明概述

[0008] 在一些方面,本发明涉及一种包含聚吡啶并双咪唑絮凝物的纸,所述絮凝物具有 1.0-15mm 长度,其中所述纸的表观密度为 0.1 至 0.4g/cm³,纸的抗张强度 (N/cm) 为至少 0.000052X*Y,其中 X 为纸全部固体中聚吡啶并双咪唑的体积部分 (%),Y 为纸的基重 (g/m²)。

[0009] 在一些实施方案中,纸还包含粘合剂物质。适合的粘合剂物质包括非粒状、纤维或薄膜状聚合物沉析纤维。

[0010] 在某些实施方案中,沉析纤维具有 0.2-1mm 的平均最大尺寸。在一些实施方案中,沉析纤维具有 5 : 1 至 10 : 1 的最大尺寸与最小尺寸之比。在一些实施方案中,沉析纤维具有不大于 2 微米的厚度。

[0011] 一些聚合物沉析纤维为聚间芳酰胺沉析纤维。

[0012] 在一些实施方案中,粘合剂物质以纸的 10-90% 重量存在。

[0013] 一些纸还包含纸浆。

[0014] 本发明还提供制造聚吡啶并双咪唑纸的方法,所述方法包括以下步骤:

[0015] 合并聚吡啶并双咪唑絮凝物、水和任选的其他成分,以形成分散体;

[0016] 将分散体混合成浆料;

[0017] 除去至少一部分水,以得到湿纸组合物;并且

[0018] 将湿纸组合物干燥。

[0019] 在一些实施方案中,所述方法包括通过在方法中的某点压光或压缩使纸组合物致密的附加步骤。

[0020] 在某些实施方案中,纸具有 0.41 至 1.3g/cm³ 的表观密度。

[0021] 在一些实施方案中,制造聚吡啶并双咪唑纸的方法包括以下步骤:

[0022] 合并基于絮凝物和粘合剂物质总重量 5-65 重量份 PIPD 絮凝物和 35-95 重量份粘合剂物质,以形成分散体;

[0023] 将分散体混合成浆料;

[0024] 除去至少一部分水,以得到湿纸组合物;并且

[0025] 将湿纸组合物干燥。

[0026] 在一些实施方案中,所述方法包括在或高于粘合剂物质的玻璃化转变温度热处理纸组合物的附加步骤。在一些实施方案中,在热处理之后压光纸组合物或者热处理包括压光纸组合物。

[0027] 一些方法包括通过在方法中的某点压光或压缩使纸组合物致密的附加步骤。

[0028] 在某些方法中,粘合剂物质包含具有 0.2-1mm 平均最大尺寸的非粒状、纤维或薄膜状聚间芳酰胺沉析纤维。

[0029] 在一些方法中,聚间芳酰胺沉析纤维具有 5 : 1 至 10 : 1 的最大尺寸与最小尺寸之比,和不大于 2 微米的厚度。

[0030] 发明详述

[0031] 在一些实施方案中,本发明涉及一种包含 1.0-15mm 长度的聚吡啶并双咪唑絮凝物的纸,其中所述纸的表观密度为 0.1 至 0.4g/cm³,纸的抗张强度 (lb/in) 为至少 0.000052X*Y,其中 X 为纸全部固体中聚吡啶并双咪唑的体积部分 (%),Y 为纸的基重 (g/m²)。

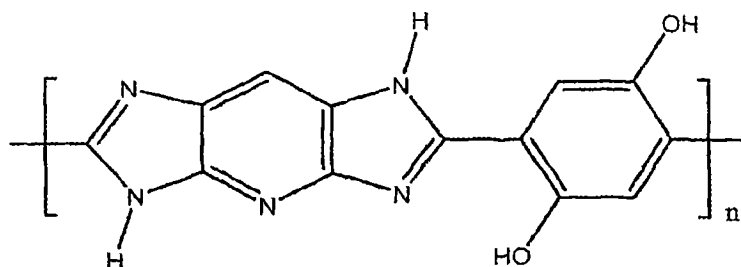
[0032] 按照本发明意图,“纸”为可在造纸机上生产的平纸片,如长网造纸机 (Fourdrenier) 或斜网纸机。在优选的实施方案中,这些纸片一般为包含无规取向短纤维的薄纤维片,所述短纤维由水悬浮体铺设,并通过其自身的化学作用、摩擦、缠结、粘合剂或其组合结合在一起。

[0033] 纸的基重可以为约 10 至约 700g/m²,厚度可以为约 0.015 至约 2mm。

[0034] 本发明的絮凝物是指短段纤维,比切段纤维要短。絮凝物的长度为约 0.5 至约 15mm,直径为 4 至 50 微米,优选长度为 1 至 12mm,直径为 8 至 40 微米。小于约 1mm 的絮凝物不能显著增加其中使用此絮凝物的材料的强度。大于约 15mm 的絮凝物或纤维通常不能充分发挥作用,因为单独的纤维可能缠结,并且不能充分均匀地遍布材料或浆料分布。絮凝物一般通过用常规纤维切割设备将连续初生丝或丝束切割成特定长度的段来制备。这种切割一般没有显著或任何纤维纤维化。

[0035] 本发明利用聚吡啶并双咪唑纤维。这种纤维由高强度的刚棒聚合物制成。这种纤维的聚吡啶并双咪唑聚合物具有至少 20dl/g 或至少 25dl/g 或至少 28dl/g 的比浓对数粘度。此纤维包括 PIPD 纤维 (也被称为 M5 [®] 纤维,由聚 [2,6- 二咪唑并 [4,5-b:4,5-e] 吡啶亚基 -1,4(2,5- 二羟基) 亚苯基] 制成)。PIP D 纤维基于以下结构:

[0036]



[0037] 聚吡啶并双咪唑纤维与熟知的市售 PBI 纤维或聚苯并咪唑纤维的区别在于聚苯并咪唑纤维为聚联苯并咪唑 (polybibenzimidazole)。聚联苯并咪唑纤维不是刚棒聚合物，并且与聚吡啶并双咪唑比较，具有低纤维强度和低拉伸模量。

[0038] 已报告 PIPD 纤维能够具有约 310GPa (2100 克 / 旦尼尔) 的平均模量和最多约 5.8GPa (39.6 克 / 旦尼尔) 的平均韧度。这些纤维已由 Brew 等人, Composites Science and Technology 1999, 59, 1109; Vander Jagt 和 Beukers, Polymer 1999, 40, 1035; Sikkema, Polymer 1998, 39, 5981; Klop 和 Lammers, Polymer, 1998, 39, 5987; Hageman 等人, Polymer 1999, 40, 1313 描述。

[0039] 制备刚棒聚吡啶并双咪唑聚合物的一种方法详细公开于授予 Sikkema 等人的美国专利 5,674,969。聚吡啶并双咪唑聚合物可通过干燥成分的混合物与多磷酸 (PPA) 溶液的反应制得。干燥成分可包含生成吡啶并双咪唑的单体和金属粉末。用于制备本发明纤维结构所用刚棒纤维的聚吡啶并双咪唑聚合物应具有至少 25 个且优选至少 100 个重复单元。

[0040] 按照本发明意图，聚吡啶并双咪唑聚合物的相对分子量适合由以下方法表征，用适合溶剂（如甲磺酸）将聚合物产物稀释到 0.05g/dl 聚合物浓度，并且在 30℃ 测定一个或多个稀溶液粘度值。本发明的聚吡啶并双咪唑聚合物的分子量发展适合由一个或多个稀溶液粘度测定监测并且与其相关。因此，相对粘度（“ V_{rel} ”或“ η_{rel} ”或“ n_{rel} ”）和比浓对数粘度（“ V_{inh} ”或“ η_{inh} ”或“ n_{inh} ”）的稀溶液测定一般用于监测聚合物分子量。稀聚合物溶液的相对粘度和比浓对数粘度根据以下表达式关联：

$$V_{inh} = \ln(V_{rel})/C,$$

[0042] 其中 $\ln$ 为自然对数函数， C 为聚合物溶液的浓度。 V_{rel} 为聚合物溶液粘度与无聚合物的溶剂的粘度的无单位比值，因此， V_{inh} 用浓度倒数的单位表示，一般被表示为分升 / 克（“dl/g”）。因此，在本发明的某些方面，所制备聚吡啶并咪唑聚合物的特征为提供一种聚合物溶液，所述溶液在甲磺酸中在 0.05g/dl 的聚合物浓度在 30℃ 具有至少约 20dl/g 的比浓对数粘度。由于由本发明得到的较高分子量聚合物得到粘性聚合物溶液，因此，在甲磺酸中约 0.05g/dl 聚合物的浓度用于以合理时间量测定比浓对数粘度。

[0043] 本发明所用的生成吡啶并双咪唑的示例单体包括 2,3,5,6-四氨基吡啶和各种酸，包括对苯二甲酸、双-(4-苯甲酸)、氧基-双-(4-苯甲酸)、2,5-二羟基对苯二甲酸、间苯二甲酸、2,5-吡啶二甲酸、2,6-萘二甲酸、2,6-喹啉二甲酸或其任何组合。生成吡啶并双咪唑的单体优选包括 2,3,5,6-四氨基吡啶和 2,5-二羟基对苯二甲酸。在某些实施方案中，优选生成吡啶并双咪唑的单体经过磷酸化。磷酸化的生成吡啶并双咪唑的单体优选在多磷酸和金属催化剂存在下聚合。

[0044] 可用金属粉末帮助建立最终聚合物的分子量。金属粉末一般包括铁粉、锡粉、钒粉、铬粉及其任何组合。

[0045] 可使生成吡啶并咪唑的单体和金属粉末混合,然后使混合物与多磷酸反应,以形成聚吡啶并咪唑聚合物溶液。如果需要,可将另外的多磷酸加入到聚合物溶液。通常将聚合物溶液通过模具或喷丝头挤出或纺丝以制备或纺成长丝。

[0046] 制备 PIPD 纸浆可使用本领域技术人员熟悉的常规纸浆制备方法。例如,参见 Handbook for Pulp & Paper Technologists(纸与纸浆技术手册), Smook, Gary A.; Kocurek, M. J.; Technical Association of the Pulp and Paper Industry; Canadian Pulp and Paper Association, 和美国专利 5,171,402 及 5,084,136。

[0047] PIPD 纸浆对水具有高亲合力,这意味着纸浆在除去液体水后具有高平衡水分含量。相信这有助于消除静电作用,静电作用会导致成团和缺陷,这些缺陷通常与不在同等程度吸水且受静电问题困扰的其他高性能纸浆相关。此外, PIPD 纸浆和 PIPD 絮凝物均具有不寻常的自粘合性质,即,只由所述纸浆或只由所述絮凝物形成的纸比现有技术由高性能纤维制成的纸具有意外的更高强度。虽然不想受理论限制,但相信这种较高强度是由于在纸浆和絮凝物的片表面之间存在氢键。

[0048] 本文所用术语“水分含量”根据 TAPPI 试验方法 T210 测定。

[0049] 在使用术语“最大尺寸”时,它是指物体的最长尺寸测量(长度、直径等)。

[0050] 制浆

[0051] 制浆由以下方法说明,所述方法包括:

[0052] (a) 将纸浆成分合并,所述纸浆成分包含不大于 10cm 平均长度的 PIPD 纤维和为全部成分 95-99% 重量的水;

[0053] (b) 将这些成分混合成实质均匀的浆料;

[0054] (c) 通过将 PIPD 纤维同时纤维化、切割和磨碎成具有杆和原纤维的不规则形状的纤维化纤维结构,将浆料磨浆;使所有固体在磨浆的浆料中实质均匀地分散;并且

[0055] (d) 将水从磨浆的浆料中除到不超过总计 60% 重量水,从而制备 PIPD 纸浆,纸浆的纤维结构具有不大于 5mm 的平均最大尺寸和不大于 2.0mm 的长度加权平均长度。

[0056] 合并步骤

[0057] 在合并步骤中形成纸浆成分和水的分散体。所加水的浓度为全部成分的 95-99% 重量,优选为全部成分的 97-99% 重量。此外,可首先加入水,其次加入纸浆成分。可以一定速率加入其他成分,以优化在水中的分散,同时将合并的成分混合。

[0058] 混合步骤

[0059] 在混合步骤中,将成分混合成实质均匀的浆料。“实质均匀”指浆料的随机样品包含与在合并步骤在全部成分中相同的重量百分比浓度的各初始成分 + 或 -10% 重量,优选 + 或 -5% 重量,最优选 + 或 -2% 重量。混合可在任何包含旋转叶片或一些其他搅拌器的容器中进行。可在加入成分之后或在成分加入或合并的同时进行混合。

[0060] 磨浆步骤

[0061] 在磨浆步骤中,如下将纸浆成分同时磨浆、转化或改性。将 PIPD 纤维纤维化,切割并磨碎成具有杆和原纤维的不规则形状的纤维结构。使所有固体分散,以便磨浆的浆料实质均匀。磨浆步骤优选包括使混合浆料通过一个或多个盘磨机,或使浆料向回循环通过一个单一磨浆机。术语“盘磨机”是指包含一对或多对相互相对旋转的盘,从而由盘间的剪切作用使成分磨浆的磨浆机。在一种适合类型的盘磨机中,正被磨浆的浆料被泵送通过可相

互相对旋转的紧密间隔的圆形转动盘和固定盘之间。各盘具有面对另一个盘的表面，表面上具有至少部分径向延伸的表面凹槽。可用的优选盘磨机公开于美国专利 4,472,241 中。如果均匀分散和充分磨浆需要，可使混合浆料不止一次通过盘磨机，或者通过一系列至少两个盘磨机。当只在一个磨浆机中磨浆混合浆料时，得到的浆料倾向于不充分磨浆，并且分散不均匀。可能形成完全或实质为一种固体成分或另一种，或两种，或所有三种（如果存在三种）的聚集体或凝聚体，而不是分散成实质均匀的分散体。这种聚集体或凝聚体更倾向于断开，并且在混合浆料超过一次通过磨浆机或通过超过一个磨浆机时在浆料中分散。在磨浆后可使纸浆通过筛网，以除去过长的纤维，然后使过长的纤维返回到磨浆机，直到将它们切成可接受长度或浓度。

[0062] 任选的预磨浆步骤

[0063] 在所有成分一起合并前，为了得到最佳总体效果，可能需要将 PIPD 纤维缩短。一种方式是在小于约 5 加仑容量的桶中使水与长于 2cm 但短于 10cm 的纤维合并。然后将水和纤维混合成第一悬浮体，并通过第一盘磨机处理，以便将纤维缩短。盘磨机将长纤维切成不大于 2cm 的平均长度。盘磨机也使纤维部分纤维化，并且部分磨碎。可用数个小批量水和纤维以数个小批量合并产生足够体积，以混合并泵送通过如前所述的磨浆机来重复此过程。如果需要，可加入或滗去水，以将水浓度增加到全部成分的 95-99% 重量。如果需要，然后可将合并的各批混合，以得到用于磨浆的实质均匀浆料。

[0064] 除水步骤

[0065] 可通过任何可用方法除去纸浆中的水，以便从水分离纤维固体，例如，通过对纸浆过滤、过筛或加压。

[0066] 用纸浆造纸

[0067] 用 PIPD 纸浆造纸由以下方法说明，所述方法包括：

- [0068] a) 制备 PIPD 纸浆的含水分散体，
- [0069] b) 在造纸模腔中稀释含水分散体，
- [0070] c) 从含水分散体排水，以便得到湿纸，
- [0071] d) 使得到的纸脱水并干燥，并且
- [0072] e) 对纸进行调理，以用于物理性能测试。

[0073] 用絮凝物造纸

[0074] 用 PIPD 絮凝物造纸由以下方法说明，所述方法包括：

- [0075] a) 制备 PIPD 絮凝物的含水分散体，
- [0076] b) 在造纸模腔中稀释含水分散体，
- [0077] c) 从含水分散体排水，以便得到湿纸，
- [0078] d) 使得到的纸脱水并干燥，并且
- [0079] e) 对纸进行调理，以用于物理性能测试。

[0080] 用 PIPD 纸浆和 / 或絮凝物造纸可包括通过在环境温度或升高温度压光使形成的纸致密的附加步骤。

[0081] 以下实施例说明基于 PIPD 纸浆、PIPD 絮凝物和其他类型絮凝物的纸的制备和性能。

[0082] 试验方法

[0083] 在以下非限制实施例中,用以下试验方法确定不同的报告性质和性能。ASTM 指美国材料试验学会。TAPPI 指纸浆与造纸工业技术协会。

[0084] 纸的厚度和基重相应根据 ASTM D 645 和 ASTM D 646 测量。厚度测量值用于纸表面密度的计算。

[0085] 纸的密度(表面密度)根据 ASTM D 202 测定。

[0086] 本发明的纸和复合材料的抗张强度和抗张挺度根据 ASTM D 828 在 Instron 类型试验机上测定,使用试样为 2.54cm 宽,18cm 标距长度。

[0087] 纸浆的加拿大标准游离度(CSF)为可排出纸浆的稀释悬浮体的速率的量度,根据 TAPPI Test Method T 227 测定。

[0088] 纤维长度根据 TAPPI Test Method T271 用 OpTestEquipment Inc. 制造的 Fiber Quality Analyzer(纤维质量分析仪)测量。

[0089] 实施例 1-8 说明基于 PIPD 纸浆与不同类型絮凝物的组合物的纸的制备和性能。比较实施例 A 显示在组合物中用聚对芳酰胺纸浆代替 PIPD 纸浆的类似纸比得自实施例 6 的纸弱得多(两种纸均包含 50%重量相同的聚对芳酰胺絮凝物)。

[0090] 抗张强度(N/cm)大于或等于 $0.00057X*Y$,其中 X 为纸全部固体中 PIPD 纸浆的体积部分(%),Y 为纸的基重(g/m^2)。

[0091] 用聚对芳酰胺纸浆制成的得自比较实施例 A 的纸的抗张强度(1.45N/cm)低于用相同含量 PIPD 纸浆代替聚对芳酰胺纸浆的纸的边缘强度(1.77N/cm),并且比得自实施例 6 的这种纸的实际值(3.68N/cm)低得多。

[0092] 基于 PIPD 纸浆纸的更高强度在造纸和纸进一步处理为最终应用带来显著优点(可达到较轻基重和/或使用更简单和更廉价设备)。

[0093] 实施例 9-16 说明基于实施例 1-8 形成的纸的压光纸的制备。对于很多复合应用,需要高密度结构,而压光允许达到这种密度。

[0094] 在蜂窝结构和其他结构应用中,在许多情况下,并非纸的所有自由体积都用树脂填充。性能/重量比优化允许用树脂浸渍的结构有一些自由体积/空隙。实施例 17 和 18 说明(具有相对较少树脂含量)的树脂浸渍纸,这种纸基于 PIPD 纸浆及其具有聚对芳酰胺絮凝物的组合物。在比较实施例 B 中描述了基于聚对芳酰胺絮凝物和聚间芳酰胺沉析纤维的市售组合物的树脂浸渍纸。可以看到,在近似相同树脂含量,基于 PIPD 纸浆的纸提供相同或更高挺度和更高强度。

[0095] 实施例 1

[0096] 将 3.2g(干燥重量)具有约 200ml CSF 的湿 PIPD 纸浆与 300ml 水放入 Waring 混合器中,并搅拌 1 分钟。将分散体倒入约 21×21cm 手抄纸模具中,并与另外 5000g 水混合。

[0097] 形成湿铺纸片。将纸片放在两片吸墨纸之间,用擀棒以手横压,并在 190℃手抄纸干燥器中干燥。

[0098] 最终纸的组成和性质显示于表 1 中。

[0099] 实施例 2

[0100] 将 0.8g(干燥重量)具有约 200ml CSF 的湿 PIPD 纸浆与 300ml 水放入 Waring 混合器中,并搅拌 1 分钟。将 2.4g 聚间芳酰胺絮凝物与约 2500g 水放入试验室纸浆离解机中,并搅拌 3 分钟。将两种分散体一起倒入约 21×21cm 手抄纸模具中,并与另外 5000g 水

混合。

[0101] 聚间芳酰胺絮凝物是线密度为 0.22 特克斯 (2.0 旦) 且长度为 0.64cm 的聚 (间苯二甲酰间苯二胺) 絮凝物 (由 DuPont 以商品名 NOMEX[®] 售出)。

[0102] 形成湿铺纸片。将纸片放在两片吸墨纸之间,用擀棒以手横压,并在 190℃ 手抄纸干燥器中干燥。

[0103] 最终纸的组成和性质显示于表 1 中。

[0104] 实施例 3

[0105] 将 0.8g (干燥重量) 具有约 200ml CSF 的湿 PIPD 纸浆与 300ml 水放入 Waring 混合器中,并搅拌 1 分钟。将 2.4g 碳纤维与约 2500g 水放入试验室纸浆离解机中,并搅拌 3 分钟。将两种分散体一起倒入约 21×21cm 手抄纸模具中,并与另外 5000g 水混合。

[0106] 碳纤维为由 Toho Tenax America, Inc. 销售的基于 PAN 的 FORTAFIL[®] 150 碳纤维 (约 3mm 长)。

[0107] 形成湿铺纸片。将纸片放在两片吸墨纸之间,用擀棒以手横压,并在 190℃ 手抄纸干燥器中干燥。

[0108] 最终纸的组成和性质显示于表 1 中。

[0109] 实施例 4

[0110] 将 1.6g (干燥重量) 具有约 300ml CSF 的湿 PIPD 纸浆与 800ml 水放入 Waring 混合器中,并搅拌 1 分钟。将 1.6g 聚间芳酰胺絮凝物与约 2500g 水放入试验室纸浆离解机中,并搅拌 3 分钟。将两种分散体一起倒入约 21×21cm 手抄纸模具中,并与另外 5000g 水混合。

[0111] 聚间芳酰胺絮凝物与实施例 2 相同。

[0112] 形成湿铺纸片。将纸片放在两片吸墨纸之间,用擀棒以手横压,并在 190℃ 手抄纸干燥器中干燥。

[0113] 最终纸的组成和性质显示于表 1 中。

[0114] 实施例 5

[0115] 将 1.6g (干燥重量) 具有约 300ml CSF 的湿 PIPD 纸浆与 800ml 水放入 Waring 混合器中,并搅拌 1 分钟。将 1.6g 碳纤维与约 2500g 水放入试验室纸浆离解机中,并搅拌 3 分钟。将两种分散体一起倒入约 21×21cm 手抄纸模具中,并与另外 5000g 水混合。

[0116] 碳纤维与实施例 3 相同。

[0117] 形成湿铺纸片。将纸片放在两片吸墨纸之间,用擀棒以手横压,并在 190℃ 手抄纸干燥器中干燥。

[0118] 最终纸的组成和性质显示于表 1 中。

[0119] 实施例 6

[0120] 将 1.6g (干燥重量) 具有约 300ml CSF 的湿 PIPD 纸浆与 800ml 水放入 Waring 混合器中,并搅拌 1 分钟。将 1.6g 聚对芳酰胺絮凝物与约 2500g 水放入试验室纸浆离解机中,并搅拌 3 分钟。将两种分散体一起倒入约 21×21cm 手抄纸模具中,并与另外 5000g 水混合。

[0121] 聚对芳酰胺絮凝物为具有约 0.16 特克斯线密度和约 0.67cm 切段长度的聚 (对苯二甲酰对苯二胺) 絮凝物 (由 E. I. de Pont de Nemours and Company 以商标 KEVLAR[®] 49

售出)。

[0122] 形成湿铺纸片。将纸片放在两片吸墨纸之间,用擀棒以手横压,并在 190℃手抄纸干燥器中干燥。

[0123] 最终纸的组成和性质显示于表 1 中。

[0124] 实施例 7

[0125] 将 2.4g(干燥重量)具有约 300ml CSF 的湿 PIPD 纸浆与 800ml 水放入 Waring 混合器中,并搅拌 1 分钟。将 0.8g 聚间芳酰胺絮凝物与约 2500g 水放入实验室纸浆离解机中,并搅拌 3 分钟。将两种分散体一起倒入约 21×21cm 手抄纸模具中,并与另外 5000g 水混合。

[0126] 聚间芳酰胺絮凝物与实施例 2 相同。

[0127] 形成湿铺纸片。将纸片放在两片吸墨纸之间,用擀棒以手横压,并在 190℃手抄纸干燥器中干燥。

[0128] 最终纸的组成和性质显示于表 1 中。

[0129] 实施例 8

[0130] 将 2.4g(干燥重量)具有约 300ml CSF 的湿 PIPD 纸浆与 800ml 水放入 Waring 混合器中,并搅拌 1 分钟。将 0.8g 碳纤维与约 2500g 水放入实验室纸浆离解机中,并搅拌 3 分钟。将两种分散体一起倒入约 21×21cm 手抄纸模具中,并与另外 5000g 水混合。

[0131] 碳纤维与实施例 3 相同。

[0132] 形成湿铺纸片。将纸片放在两片吸墨纸之间,用擀棒以手横压,并在 190℃手抄纸干燥器中干燥。

[0133] 最终纸的组成和性质显示于表 1 中。

[0134] 实施例 9-16

[0135] 分别如实施例 1-8 制备纸样品,但在干燥后,在约 300℃温度和约 1200N/cm 线压力,在具有 20.3cm 工作辊直径的金属-金属压光机的辊隙中另外压光。

[0136] 最终纸的性质显示于表 1 中。

[0137] 实施例 17 和 18

[0138] 制备树脂浸渍纸,制法是,用溶剂基酚醛树脂 (PLYOPHEN23900, 购自 Durez Corporation) 浸渍得自实施例 9 和 14 的纸,随后用吸墨纸从表面除去过量树脂,并且如下通过温度坡升在烘箱中固化:从室温加热到 82℃,在此温度保持 15 分钟,使温度升高到 121℃,在此温度保持另外 15 分钟,使温度升高到 182℃,并在此温度保持 60 分钟。最终浸渍纸的性质显示于表 2 中。

[0139] 比较实施例 A

[0140] 纸的制备类似于实施例 6,但用具有约 200ml CSF 的湿聚对芳酰胺纸浆(由 DuPont 以 KEVLAR®纸浆级 1F361 销售)代替湿 PIPD 纸浆。

[0141] 最终纸的性质显示于表 1 中。

[0142] 比较实施例 B

[0143] 将 0.64g(干燥重量)具有约 40ml CSF 的聚间芳酰胺沉析纤维和 2.56g 聚对芳酰胺絮凝物与约 2500g 水放入实验室纸浆离解机中,并搅拌 3 分钟。将分散体倒入约 21×21cm 手抄纸模具中,并与另外 5000g 水混合。

[0144] 聚对芳酰胺絮凝物与实施例 6 相同。

[0145] 聚间芳酰胺沉析纤维由聚（间苯二甲酰间苯二胺）制备，如美国专利 3,756,908 所述。

[0146] 形成湿铺纸片。将纸片放在两片吸墨纸之间，用擀棒以手横压，并在 190℃ 手抄纸干燥器中干燥。

[0147] 随后，如实施例 17 和 18 所述，将纸用酚醛树脂浸渍。

[0148] 最终浸渍纸的组成和性质显示于表 2 中。

[0149] 表 1. 基重 68g/m² 的纸样品的性质

[0150]

实施例	PIPD 纸浆	纸组成, %重量 聚间芳酰胺 絮凝物	聚对芳酰胺 絮凝物	碳纤维	纸密度, g/cm ³	固体中 PIPD 纸浆的%体积	边缘强度, N/cm	纸的抗张 强度, N/cm
1	100	--	--	--	0.36	100	3.85	4.90
2	25	75	--	--	0.28	21.3	0.82	1.51
3	25	--	--	75	0.18	25.0	0.96	2.50
4	50	50	--	--	0.29	44.8	1.73	4.24
5	50	--	--	50	0.22	50.0	1.93	4.59
6	50	--	50	--	0.22	45.9	1.77	3.68
7	75	25	--	--	0.32	70.9	2.73	5.92
8	75	--	--	25	0.29	75.0	2.89	7.23
9	100	--	--	--	1.16	100	--	9.22
10	25	75	--	--	0.55	21.3	--	1.79
11	25	--	--	75	0.82	250	--	0.70
12	50	50	--	--	0.66	44.8	--	5.15
13	50	--	--	50	0.80	50.0	--	2.98

14	50	--	50	--	1.02	45.9	--	9.49
15	75	25	--	--	0.86	70.9	--	9.94
16	75	--	--	25	0.89	75.0	--	8.23
A	聚对芳酰胺纸浆-50%，聚对芳酰胺絮凝物-50%				0.18	0	--	1.45

[0151] 表 2. 基于 68g/m² 压光纸的树脂浸渍纸的性质
[0152]

实施例	纸组成, %重量				复合材料中 树脂含量, %重量	比抗张挺度, (N/cm)/(g/m ²)	抗张强度, N/cm
17	PIPD	聚对芳酰胺	聚间芳酰胺		15	74	114
	纸浆	絮凝物	沉析纤维				
18	50	50	—	—	26	98	109
B	—	80	20		21	77	58

[0153] 以下提供其他实施例。
[0154] 实施例 19
[0155] 用 PIPD 切段纤维原料制备本发明的纸浆,切段纤维具有小于 2 英寸的切段长度和

约 2dpf 的长丝线密度 (2.2 分特 / 长丝)。利用 5 密耳板间隙设置,将 PIPD 切段纤维和水一起直接加入 Sprout-Waldron 12" Single Disc Refiner(单盘磨),并且预浆化,以达到 13mm 范围可接受加工长度。

[0156] 然后将预浆化的 PIPD 纤维加入到高搅拌混合槽中,并混合成全部成分浓度约 1.5-2.0% 重量的可泵抽、实质均匀浆料。然后使浆料循环并通过 Sprout-Waldron 12" Single Disc Refiner(单盘磨)磨浆。

[0157] 磨浆机将预浆化的 PIPD 纤维同时纤维化、切割并磨碎成具有杆和原纤维的不规则形状的纤维结构,使这些在磨浆的浆料中实质均匀地分散。

[0158] 然后,这种磨浆的浆料用滤袋过滤,并通过加压脱水成 PIPD 纸浆。试验时,纸浆中的纤维结构具有不大于 5mm 的平均最大尺寸和不大于 .83mm 的长度加权平均长度。

[0159] 实施例 20

[0160] 使 6.16 克 PIPD 纸浆分散于 2500ml 水中,从而制备含 0.25% 重量 PIPD 纸浆的浆料。通过离解浆料等于或大于 5 分钟时间,用英国标准离解机得到适合分散体。把 6.16 克 PIPD 纸浆等同于基重 4.4 盎司 / 平方码的 8 英寸正方形纸片。

[0161] 然后将纸浆浆料转移到 8 英寸长 × 8 英寸宽 × 12 英寸高的模腔中。下一步,将另外 5000ml 水加入到模腔中,以进一步将分散体稀释。用穿孔的搅拌器或相当物将纸浆浆料在模腔中搅拌并均匀分散。

[0162] 然后,通过不允许大部分纸浆固体通过的可移除成形网从模腔中的分散体排水。排水后,在网上留下 8 英寸正方形湿纸片。

[0163] 然后,通过将湿纸片和可移除网放在一平表面上的吸墨纸片之间,使湿纸片脱水并干燥。对外面的吸墨纸片均匀施以轻压,以有助于从湿纸片吸收水分。然后小心从成形网移除经脱水的纸片。随后把它放在两张干燥吸墨纸片之间,并放在 Noble 和 Wood 或相当的热板上,热板温度设在 375 °F。纸片应保持在热板上总共 15 分钟,以使纸干燥。

[0164] 在对纸进行物理测试之前,通过将纸放在气候控制区域对纸片进行调理。气候控制区域的条件为 75 °F 和 55% 相对湿度。

[0165] 实施例 21

[0166] 重复实施例 20 的方法,其中在用以制纸的初始含水分散体中加入粘合剂物质,如聚间芳酰胺沉析纤维。利用具有约 70% 重量 PIPD 纸浆和约 30% 重量聚间芳酰胺沉析纤维的固体组合物的含水分散体,可制造特别有用的纸,其中聚间芳酰胺沉析纤维具有约 0.6mm 的平均最大尺寸,最大尺寸与最小尺寸的比率为约 7 : 1,厚度为约 1 微米。

[0167] 实施例 22

[0168] 重复实施例 20,由 PIPD 切段纤维或絮凝物制纸。在此情况下,用 PIPD 絮凝物代替含水分散体中的 PIPD 纸浆,并将絮凝物与约 2500g 水放入实验室纸浆离解机中,并搅拌 3 分钟,而不是在 Waring 混合器中搅拌。可由切段长度约 1.2mm 的 PIPD 絮凝物制出有用的纸。

[0169] 实施例 23

[0170] 重复实施例 22 的方法,其中在用以造纸的初始含水分散体中加入粘合剂物质,如聚间芳酰胺沉析纤维。利用具有约 40% 重量 PIPD 絮凝物和约 60% 重量聚间芳酰胺沉析纤维的固体组合物的含水分散体,可制造特别有用的纸,其中 PIPD 絮凝物具有约 1.2mm 的切

段长度,聚间芳酰胺沉析纤维具有约 0.6mm 的平均最大尺寸,最大尺寸与最小尺寸的比率为约 7 : 1,厚度为约 1 微米。

[0171] 实施例 24

[0172] 重复实施例 20 的方法,制造含 PIPD 絮凝物和 PIPD 纸浆的纸。在此情形下,可通过合并等重量部分切段长度为约 1.2mm 的 PIPD 絮凝物和长度加权平均长度不大于 0.83mm 的 PIPD 纸浆制出有用的纸。PIPD 絮凝物分散体按照实施例 22 制备。

[0173] 实施例 25

[0174] 重复实施例 24 的方法,以制造含 PIPD 絮凝物、PIPD 纸浆和粘合剂物质的纸。在此情形下,通过合并等重量部分 PIPD 絮凝物、PIPD 纸浆和聚间芳酰胺沉析纤维聚合物沉析纤维制出有用的纸,其中 PIPD 絮凝物具有约 1.2mm 的切段长度,PIPd 纸浆具有不大于 0.83mm 的长度加权平均长度,聚间芳酰胺沉析纤维聚合物沉析纤维具有约 0.6mm 的平均最大尺寸,最大尺寸与最小尺寸的比率为约 7 : 1,厚度为约 1 微米。