

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 956336 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **956336**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21H 17/07
D21H 17/06
D21H 17/72
D21H 17:54

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.06.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **29.12.1995**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **28.02.1996**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - **17.06.1994** PCT/US1994/006916
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority
30.06.1993 US 085852

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • The Procter & Gamble Company, One Procter & Gamble Plaza, Cincinnati, OH 45202, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Van Phan, Dean, West Chester, OH 45069, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • Trokhan, Paul Dennis, Hamilton, OH 45013, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 • Hersko, Bart Steven, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Monikerroksinen biohajoavia kemiallisia pehmeninkoostumuksia ja sidea ineita sisältävä pehmopaperiraina ja menetelmä sen valmistamiseksi

Mjukpappersbana i flera skikt omfattande biodegraderbara kemiska mjukn ingskompositioner och förfarande för framställning av denna

Monikerroksinen biohajoavia kemiallisia pehmenninkoostumuksia ja sideaineita sisältävä pehmopaperiraina ja menetelmä sen valmistamiseksi

5 **Keksinnön ala**

Tämä keksintö koskee monikerroksista pehmopaperirainaa. Tarkemmin määriteltynä se koskee monikerroksista pehmopaperirainaa, joka käsittää biohajoavia kemiallisia pehmenyskoostumuksia ja sideaineita. Käsiteltyjä pehmopaperirainoja voidaan käyttää pehmeiden, imukykyisten ja nöyhtäytymiskestävien paperituotteiden, kuten kasvo- ja vessapaperituotteiden, valmistukseen.

Keksinnön tausta

Paperirainoja tai -arkkeja, joita joskus kutsutaan pehmopaperirainoiksi tai -arkeiksi, käytetään laajasti nyky-yhteiskunnassa. Sellaiset tuotteet kuin kasvo- ja vessapaperit ovat myynnissä olevia kulutushyödykkeitä. Pitkään on tiedetty, että näiden tuotteiden neljä tärkeää fysikaalista ominaisuutta ovat niiden lujuus, pehmeys, imukyky, erityisesti kyky imeä vesipitoisia järjestelmiä, ja niiden nöyhtäytymiskestävyys, erityisesti nöyhtäytymiskestävyys märkinä. Tutkimus- ja kehitystyötä on tehty näiden ominaisuuksien parantamiseksi heikentämättä vakavasti muita ominaisuuksia samoin kuin kahden tai kolmen ominaisuuden parantamiseksi samanaikaisesti.

Lujuus on tuotteen ja sen rakenneosina olevien rai-
nojen kyky säilyttää fysikaalinen yhtenäisyytensä ja vastustaa repeämistä, puhkeamista ja hajoamista käyttöolosuhteissa, erityisesti märkinä.

Pehmeys on tuntoaistimus, jonka kuluttaja kokee pidellessään jotakin määrättyä tuotetta, pyyhkiessään sillä ihoaan tai rypistäessään sen kädessään. Tämän tuntoaistimuksen saa aikaan muutamien fysikaalisten ominaisuuksien yhdistelmä. Ammattimiehet katsovat, että yksi tärkeimmistä pehmyyteen liittyvistä fysikaalisista ominaisuuksista on

tuotteen valmistukseen käytettävän paperirainan jäykkyys. Jäykkyyden katsotaan puolestaan riippuvan suoraan rainan kuivavetolujuudesta ja rainan muodostavien kuitujen jäykkyydestä.

5 Imukyvyllä mitataan tuotteen ja sen rakenneosina olevien rainojen kykyä absorboida nesteitä, erityisesti vesipitoisia liuoksia tai dispersioita. Käyttäjän havaitseman kokonaisimukyvyn katsotaan yleisesti olevan tietyn monikerrospehmopaperimassan kyllästyspisteessä absorboiman
10 kokonaisnestemäärän ja massan nesteenabsorbointinopeuden yhdistelmä.

Nöyhtäytymiskestävyys on kuitutuotteen ja sen rakenneosina olevien rainojen kyky sitoutua yhteen käyttöolosuhteissa, erityisesti märkinä. Toisin sanoen mitä parempi nöyhtäytymiskestävyys on, sitä vähäisempi on rainan taipumus nöyhtäytyä.
15

Märkälujuushartsien käyttö parantamaan paperirainan lujuutta on laajasti tunnettua. Esimerkiksi Westfelt on kuvannut joukkoa mainitunlaisia materiaaleja ja käsitellyt
20 niiden kemialla julkaisussa Cellulose Chemistry and Technology 13 (1979) 813 - 825. Freimark *et al.* mainitsevat US-patenttijulkaisussa 3 755 220, joka on julkaistu 28. elokuuta 1973, että tietyt kemialliset lisäaineet, jotka tunnetaan sitoutumista vähentävinä aineina, häiritsevät
25 luonnollista kuitujen välistä sitoutumista, jota tapahtuu paperinvalmistusprosessissa rainanmuodostuksen aikana. Tämä sitoutumisen heikkeneminen johtaa pehmeämpään, tai vähemmän karkeaan, paperiarkkiin. Freimark *et al.* etenevät esittämään märkälujuushartsien käyttöä yhdistettynä sitou-
30 tumista vähentävien aineiden käyttöön sitoutumista vähentävien aineiden epätoivottujen vaikutusten kompensoimiseksi. Nämä sitoutumista vähentävät aineet todella vähentävät sekä kuivavetolujuutta että märkävetolujuutta.

Myös Shaw esittää US-patenttijulkaisussa 3 821 068,
35 joka on julkaistu 28. kesäkuuta 1974, että kemiallisia

sitoutumista vähentäviä aineita voidaan käyttää pehmopaperirainan jäykkyyden vähentämiseen ja siten pehmeuden parantamiseen.

5 Kemiaalisia sitoutumista vähentäviä aineita on esitetty erilaisissa viitteissä, kuten US-patenttijulkaisussa 3 554 862, joka on julkaistu Hervey'n et al. nimissä 12. tammikuuta 1971. Näihin materiaaleihin kuuluu kvaternaarisia ammoniumsuoloja, kuten kookosalkyyli(trimetyyliammonium)kloridi, oleyli(trimetyyliammonium)kloridi, di(hydrattu
10 talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridi ja stearyli(trimetyyliammonium)kloridi.

Emanuelsson et al. esittävät US-patenttijulkaisussa 4 144 122, joka on julkaistu 13. maaliskuuta 1979, kompleksisten kvaternaaristen ammoniumyhdisteiden, kuten kvaternaaristen bis[alkoksi(2-hydroksi)propyleeni]ammoniumkloridien, käyttöä rainojen pehmentämiseen. Nämä tekijät
15 ovat myös yrittäneet voittaa sitoutumista vähentävien aineiden mahdollisesti aiheuttaman imukyvyn heikkenemisen käyttämällä ionittomia pinta-aktiivisuusaineita, kuten rasva-alkoholien eteenioksidi- ja propeenioksidiadditio-
20 tuotteita.

Armak Company, Chicago, Illinois, esittää tiedotuslehdessään 76-17 (1977) dimetyyliidi(hydrattu talialkyyli)ammoniumkloridin käyttöä yhdessä polyoksieteeniglykolin rasvahappoestereiden kanssa antamaan pehmopaperirainoille
25 sekä pehmeyttä että imukykyä.

Yhtä esimerkkiä tuloksista, joita on saavutettu parannettuihin paperirainoihin kohdistuvissa tutkimuksissa, kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 301 746, joka on
30 julkaistu Sanfordin ja Sissonin nimissä 31. tammikuuta 1967. Huolimatta tässä patenttijulkaisussa kuvatulla menetelmällä valmistettujen paperirainojen korkeasta laadusta ja näistä rainoista muodostettujen tuotteiden kaupallista menestymisestä on tutkimustyötä, jonka päämääränä on
35 parannettujen tuotteiden löytäminen, jatkettu.

Becker et al. kuvaavat US-patenttijulkaisussa nro 4 158 594, joka on julkaistu 19. tammikuuta 1979, esimerkiksi menetelmää, jonka he väittävät johtavan lujaan, pehmeän kuituarkin muodostumiseen. Tarkemmin määriteltynä heidän mukaansa pehmopaperirainan (jota voi olla pehmen-

5 netty lisäämällä kemiallisia sitoutumista vähentäviä aineita) lujuutta voidaan parantaa tartuttamalla rainan toisen pinta valmistuksen aikana kreppauspintaan hienojakoista kuviota noudattaen sitomismateriaalilla (kuten akryylil-

10 lateksikumiemulsiolla, vesiliukoisella hartsilla tai elastomeerisitomismateriaalilla), jota on kiinnitetty rainan toiseen pintaan ja kreppauspintaan hienojakoisen kuvion mukaisesti, ja kreppaamalla raina irrottamalla se kreppauspinnasta, jolloin muodostuu arkkimateriaali.

15 Tavanomaiset kvaternaariset ammoniumyhdisteet, kuten hyvin tunnetut dialkyyli-dimetyyliammoniumsuolat [esimerkiksi ditalialkyyli-dimetyyliammoniumkloridi, ditalialkyyli-dimetyyliammoniummetyyli-sulfaatti, di(hydrattu t-

20 alkyylidimetyyliammoniumkloridi jne.) ovat tehokkaita kemiallisia sitoutumista vähentäviä aineita. Nämä kvaternaariset ammoniumyhdisteet ovat kuitenkin hydrofobisia, ne eivät ole biohajoavia ja voivat vaikuttaa haitallisesti käsiteltyjen paperirainojen imukykyyn. Tämän hakemuksen tekijät ovat havainneet, että biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen sekoittaminen polyhydroksyyliyhdisteen

25 (esimerkiksi glyserolin, sorbitolien, polyglyserolien tai polyoksieteeniglykolien) kanssa parantaa sekä selluloosakuitumateriaalien pehmeyttä että niiden absorbointinopeutta.

30 Biohajoavaa kvaternaarista ammoniumyhdistettä ja polyhydroksyyliyhdistettä käsittävien biohajoavien kemiallisten pehmenyskoostumusten käyttö voi ikävä kyllä heikentää käsiteltyjen paperirainojen nöyhtäytymiskestävyyttä. Tämän hakemuksen tekijät ovat havainneet, että nöyhtäytymiskestävyyttä voidaan parantaa käyttämällä sopivia

35

sideaineita, kuten paperinvalmistusosalalla tunnettuja märkä- ja kuivalujuushartseja ja retentioapuainehartseja.

Tämä keksintö on sovellettavissa pehmopaperiin yleisesti ottaen mutta erityisesti monikerroksisiin pehmopaperituotteisiin, kuten tuotteisiin, joita kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 994 771, joka on julkaistu 30. marraskuuta 1976 Morgan Jr.:n et al. nimissä ja mainitaan tässä viitteenä.

Tämän keksinnön yhtenä päämääränä on tarjota käyttöön pehmeitä, imukykyisiä ja nöyhtäytymiskestäviä monikerroksisia pehmopaperituotteita.

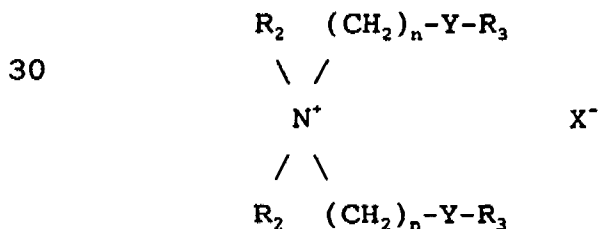
Tämän keksinnön yhtenä lisäpäämääränä on myös tarjota käyttöön menetelmä pehmeiden, imukykyisten ja nöyhtäytymiskestävien monikerroksisten pehmopaperituotteiden valmistamiseksi.

Näihin ja muihin päämääriin päästään käyttämällä tätä keksintöä, kuten käy helposti ilmi luettaessa seuraava esitys.

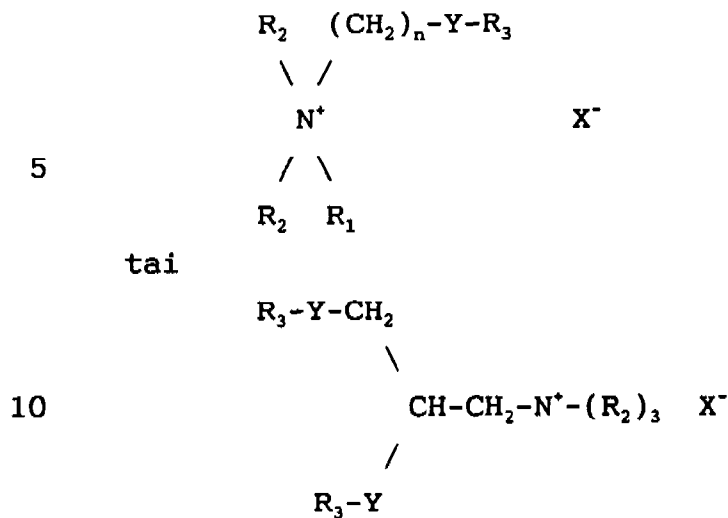
Keksinnön yhteenveto

Tämä keksintö tarjoaa käyttöön pehmeitä, imukykyisiä, nöyhtäytymiskestäviä, monikerroksisia paperituotteita, jotka käsittävät paperikuituja, biohajoavia kemiallisia pehmennyskoostumuksia ja sideaineita. Lyhyesti esitettynä biohajoava kemiallinen pehmennyskoostumus käsittää seuraavien aineosien seoksen:

(a) noin 0,01 - 3,0 % biohajoavaa kvaternaarista ammoniumyhdistettä, jolla on edullisesti kaava



tai



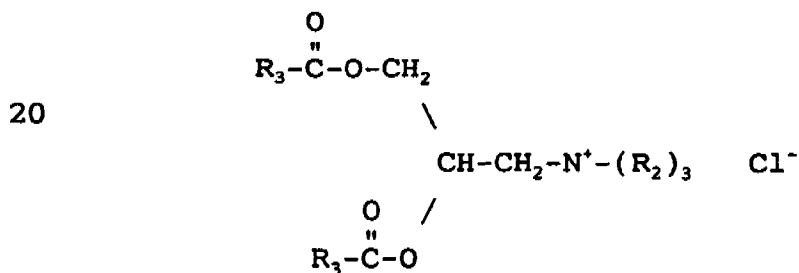
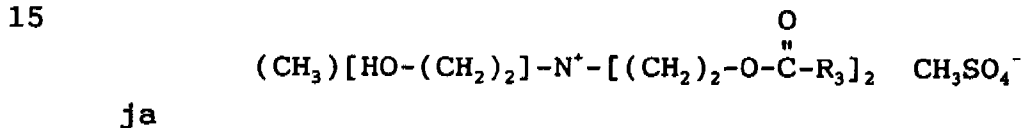
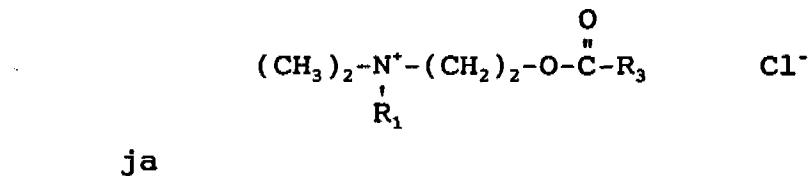
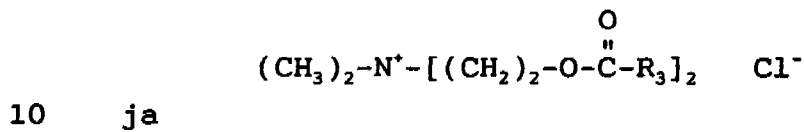
joissa kukin substituentti R_2 on C_{1-6} -alkyyli- tai -hydroksialkyyli-ryhmä, bentsyyli-ryhmä tai niiden seos; kukin substituentti R_1 on C_{12-22} -hydrokarbyyli-ryhmä, substituoitu hydrokarbyyli-ryhmä tai niiden seos; kukin substituentti R_3 on C_{11-21} -hydrokarbyyli-ryhmä, substituoitu hydrokarbyyli-ryhmä tai niiden seos; Y on ryhmä $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-NH-C(O)-$ tai $-C(O)-NH-$ tai niiden seos; n on 1 - 4 ja X^- on soveltuva anioni, esimerkiksi kloridi-, bromidi-, metyyli-sulfaatti-, etyyli-sulfaatti-, nitraatti- yms. ioni; ja

(b) noin 0,01 - 3,0 % polyhydroksyyliyhdistettä, jona tulevat edullisesti kyseeseen glyseroli, sorbitolit, polyglyserolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 150 - 800, ja polyoksieteeniglykolit ja polyoksi-propeeniglykolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 4 000.

Biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen massasuhde polyhydroksyyliyhdisteeseen on edullisesti suunnitteen alueella 1:0,1 - 0,1:1. On havaittu, että biohajoava kemiallinen pehmenyskoostumus on tehokkaampi, kun polyhydroksyyliyhdiste sekoitetaan mainitun biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen kanssa lämpötilassa, jossa

mainittu biohajoava kvaternaarinen ammoniumyhdiste ja mainittu polyhydroksyyliyhdiste ovat sekoittuvia.

Esimerkkeihin edullisista esterifunktionaalisista kvaternaarisista ammoniumyhdisteistä, jotka soveltuvat
5 käytettäviksi tämän keksinnön yhteydessä, kuuluvat yhdisteet, joilla on kaavat



25 joissa kukin substituentti R_2 on C_{1-6} -alkyyli- tai -hydroksialkyyli-ryhmä, bentsyyli-ryhmä tai niiden seos; kukin substituentti R_1 on C_{12-22} -hydrokarbyyli-ryhmä, substituoitu hydrokarbyyli-ryhmä tai niiden seos; kukin substituentti R_3
30 on C_{11-21} -hydrokarbyyli-ryhmä, substituoitu hydrokarbyyli-ryhmä tai niiden seos.

Näiden yhdisteiden voidaan katsoa olevan hyvin tunnettujen dialkyyli- dimetyyliammoniumsuolojen mono- tai diesterivariantteja, kuten diesteriditalialkyyli- dimetyyliammoniumkloridi, diesteridistearyyli- dimetyyliammoniumklori-
35

di, monoesteriditalialkyyliidimetyyliammoniumkloridi, diesteridi(hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniummetyyllisulfaatti, diesteridi(hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridi, monoesteridi(hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridi ja niiden seokset, joista edullisia ovat di(hydraamaton talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridin diesterivariantit, di(kevyesti hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridin diesterivariantit (DEDTHTDMAC) ja di(hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridin diesterivariantit (DEDHTDMAC) ja niiden seokset. Tuotteen ominaisuuksia koskevien vaatimusten mukaan voidaan ditalialkyyliosian tyydyttymisastetta säätää hydraamattomasta (pehmeä) kevyesti, osittain tai täydellisesti hydrattuun (kova).

Sitoutumatta mihinkään teoriaan otaksutaan, että esteriryhmittymä(t) antaa (antavat) näille yhdisteille biohajoavuutta. Tärkeää on, että tässä käytettävät esterifunktionaaliset kvaternaariset ammoniumyhdisteet hajoavat biologisesti nopeammin kuin tavanomaiset kemialliset dialkyyliidimetyyliammoniumpehmenysaineet.

Esimerkkeihin tämän keksinnön yhteydessä käyttökelpoisista polyhydroksyyliyhdisteistä kuuluvat glyseroli, sorbitolit, polyglyserolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 150 - 800, ja polyoksieteeniglykolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 4 000, ja edullisia ovat polyoksieteeniglykolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 600.

Termi sideaine tarkoittaa erilaisia alalla tunnettuja märkä- ja kuivalujuuslisäaineita ja retentioapuaineita. Nämä materiaalit parantavat keksinnön mukaisten pehmo-paperirainojen nöyhtäytymiskestävyyttä ja vaikuttavat biohajoavien kemiallisten pehmenyskoostumusten mahdollisesti aiheuttaman vetolujuuden heikkenemisen vastaisesti. Esimerkkeihin soveltuvista sideaineista kuuluvat pysyvät märkälujuushartsit (ts. Kymene^R 557H, jota myy Hercules Incorporated, Wilmington, DE), tilapäiset märkälujuushartsit

(ts. National Starch 78-0080, jota markkinoi National Starch and Chemical Corporation, New York, NY), kuivalujuushartsit (ts. Acco^R 514 ja Acco^R 711, joita markkinoi American Cyanamid Company, Wayne, New Jersey) ja retentio-
 5 apuainehartsit (ts. Percol^R 175, jota markkinoi Allied Colloids, Suffolk, Virginia).

Menetelmä tämän keksinnön mukaisten monikerroksisten pehmopaperirainojen valmistamiseksi käsittää lyhyesti esitettynä vaiheet, joissa muodostetaan monikerroksisen
 10 paperin valmistukseen tarkoitettu massaliete edellä mainituista komponenteista, kerrostetaan monikerroksisen paperin valmistukseen tarkoitettu massaliete huokoiselle pinnalle, kuten tasoviiralle ja poistetaan vesi kerrostetusta massalietteestä.

15 Kaikki prosenttisuudet, suhteet ja osuudet on tässä laskettu painon mukaan, ellei toisin mainita.

Piirustusten lyhyt kuvaus

Vaikka tämä selitys päättyy patenttivaatimukseen, joissa tämä keksintö esitetään yksityiskohtaisesti ja esitetään sitä koskevat selkeät patenttivaatimukset, otaksutaan, että keksintö on helpompi ymmärtää seuraavasta kuvauksesta yhdessä liitteenä olevien piirustusten kanssa, joissa

20 kuvio 1 on kaaviomainen poikkileikkauskuva tämän keksinnön mukaisesta yksinkertaisesta kolmikerroksisesta vessapaperista.

Kuvio 2 on kaaviomainen poikkileikkauskuva tämän keksinnön mukaisesta kaksinkertaisesta kaksikerroksisesta kasvopaperista.

30 Keksintöä kuvataan yksityiskohtaisemmin seuraavassa.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Vaikka tämä selitys päättyy patenttivaatimukseen, joissa tänä keksintönä pidettävä aineisto esitetään yksityiskohtaisesti ja esitetään sitä koskevat selkeät patent-
 35

tivaatimukset, otaksutaan, että keksintö on helpompi ymmärtää seuraavasta kuvauksesta ja oheisista esimerkeistä.

Tässä käytettynä termi "nöyhtäytymiskestävyys" on kuitutuotteen ja sen rakenneosina toimivien rainojen kyky
5 sitoutua yhteen käyttöolosuhteissa, erityisesti märkinä. Toisin sanoen mitä parempi nöyhtäytymiskestävyys on, sitä vähäisempi on rainan taipumus nöyhtäytyä.

Tässä käytettynä termi "sideaine" tarkoittaa erilaisia paperinvalmistusalaalla tunnettuja märkä- ja kuiva-
10 lujushartseja ja retentioapuainehartseja.

Tässä käytettynä termi "vesiliukoinen" tarkoittaa materiaaleja, joiden liukoisuus veteen on vähintään 3 % lämpötilassa 25 °C.

Tässä käytettyinä termit "pehmopaperiraina, paperiraina, raina, paperiarkki ja paperituote" tarkoittavat
15 kaikki paperiarkkeja, jotka on valmistettu prosessilla, joka käsittää vaiheet, joissa muodostetaan vesipitoinen paperimassaliete, kerrostetaan tämä sulppu huokoiselle pinnalle, kuten tasoviiralle, ja poistetaan sulpusta vettä
20 esimerkiksi painovoimaisesti tai alipaineavusteisella suotautuksella, käyttämällä puristusta tai ilman sitä, ja haihduttamalla.

Tässä käytettynä "vesipitoinen paperimassaliete (sulppu)" on paperikuitujen ja jäljempänä kuvattavien kemikaalien vesipitoinen liete.
25

Tässä käytettynä termi "monikerroksinen pehmopaperiraina, monikerroksinen paperiraina, monikerroksinen raina, monikerroksinen paperiarkki ja monikerroksinen paperituote" tarkoittavat kaikki paperiarkkeja, jotka on valmistettu kahdesta tai useammasta kerroksesta vesipitoista paperimassalietetä, jotka kerrokset koostuvat edullisesti eri kuitutyypeistä, jolloin kuidut ovat tyypillisesti pehmopaperin valmistuksessa käytettäviä suhteellisen pitkiä havupuukuituja ja suhteellisen lyhyitä lehtipuukuituja.
30 Kerrokset muodostetaan edullisesti kerrostamalla erillisiä
35

laimeita kuitulietevirtoja yhdelle tai useammalla päätty-
mättömälle huokoiselle viiralle. Jos yksittäiset kerrokset
muodostetaan alunperin erillisillä viiroilla, kerrokset
yhdistetään sitten märkinä kerroksellisen komposiittirai-
5 nan muodostamiseksi.

Ensimmäisenä vaiheena keksinnön mukaisessa proses-
sissa on vesipitoisen paperimassalietteen muodostus. Sulpu
käsittää paperikuituja (joita jäljempänä kutsutaan jos-
kus puumassaksi) ja vähintään yhden biohajoavan kvaternaa-
10 risen ammoniumyhdisteen, polyhydroksyyliyhdisteen ja side-
aineiden seosta, mitä kaikkea kuvataan jäljempänä.

Odotetaan, että kaikenlaiset puumassat käsittävät
normaalisti tämän keksinnön yhteydessä käytettäviä paperi-
kuituja. Muitakin selluloosakuitumassoja, kuten puuvilla-
15 lintteriä, bagassia, raionia jne., voidaan kuitenkin käyt-
tää, eikä mitään niistä hylätä. Tässä yhteydessä käyttö-
kelpoisiin puumassoihin kuuluvat kemialliset massat, kuten
kraft-, sulfiitti- ja sulfaattimassat, samoin kuin mekaa-
naiset massat, mukaan luettuina esimerkiksi hioke, kuuma-
20 hierteet ja kemiallisesti muunnettu kuumahierre (CTMP).
Sekä lehti- että havupuista peräisin olevia massoja voi-
daan käyttää.

Sekä lehtipuumassoja että havupuumassoja samoin
kuin niiden kahden seoksia voidaan käyttää. Termi lehti-
25 puumassat tarkoittaa tässä käytettynä kuitumassaa, joka on
peräisin lehtipuiden (koppisiemenisten) puuaineksesta, kun
taas havupuumassat ovat kuitumassoja, jotka ovat peräisin
havupuiden (paljassiemenisten) puuaineksesta. Lehtipuumas-
sat, kuten eukalyptusmassa, ovat erityisen sopivia jäljem-
30 pänä kuvattavien monikerroksisten pehmopaperirainojen ul-
kokerrokseen, kun taas pohjoisista havupuulajeista valmis-
tetut kraftmassat ovat edullisia yhteen tai useampaan pa-
perin sisäkerrokseen tai paperituotteen sisäkerrokseen.
Tähän keksintöön ovat sovellettavissa myös keräyspaperista
35 peräisin olevat kuidut, jotka voivat sisältää mitä tahansa

tai kaikkia edellä mainittuja ryhmiä samoin kuin muita, ei-kuitumateriaaleja, kuten täyteaineita ja liimoja, joita on käytetty alkuperäisen paperin valmistuksen helpottamiseen.

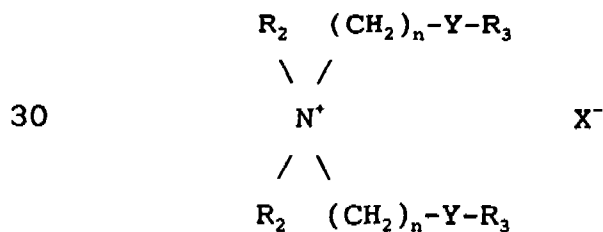
5 **Biohajoavat kemialliset pehmennyskoostumukset**

Tämän keksinnön mukainen tuote sisältää yhtenä olennaisena komponenttina biohajoavan kvaternaarisien ammoniumyhdisteen ja polyhydroksyyliyhdisteen seosta. Biohajoavan kvaternaarisien ammoniumyhdisteen massasuhde polyhydroksyyliyhdisteeseen on suunnilleen alueella 1:0,1 - 0,1:1, biohajoavan kvaternaarisien ammoniumyhdisteen massasuhde polyhydroksyyliyhdisteeseen on edullisesti suunnilleen alueella 1:0,3 - 0,3:1 ja biohajoavan kvaternaarisien ammoniumyhdisteen massasuhde polyhydroksyyliyhdisteeseen on edullisemmin suunnilleen alueella 1:0,7 - 0,7:1, vaikkakin tämä suhde vaihtelee kulloinkin käytettävän polyhydroksyyliyhdisteen ja/tai biohajoavan kvaternaarisien ammoniumyhdisteen moolimassan mukaan.

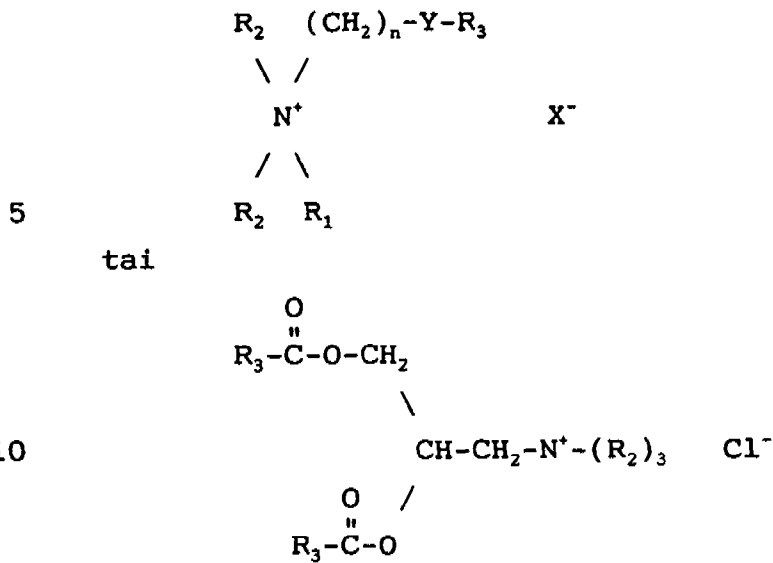
20 Kutakin näistä yhdistetyypeistä kuvataan seuraavassa yksityiskohtaisemmin.

A. Biohajoava kvaternaarinen ammoniumyhdiste

Biohajoava kemiallinen pehmennyskoostumus sisältää yhtenä olennaisena komponenttina noin 0,01 - 3,00 paino-%, edullisesti noin 0,01 - 1,00 paino-% biohajoavaa kvaternaarista ammoniumyhdistettä, edullisesti biohajoavia kvaternaarisia ammoniumyhdisteitä, joilla on kaava



tai



15 joissa kukin substituentti R_2 on C_{1-6} -alkyyli- tai -hydroksialkyyli-ryhmä, bentsyyli-ryhmä tai niiden seos; kukin substituentti R_1 on C_{12-22} -hydrokarbyyli-ryhmä, substituoitu hydrokarbyyli-ryhmä tai niiden seos; kukin substituentti R_3 on C_{11-21} -hydrokarbyyli-ryhmä, substituoitu hydrokarbyyli-ryhmä tai niiden seos; Y on ryhmä $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-NH-C(O)-$ tai $-C(O)-NH-$ tai niiden seos; n on 1 - 4 ja X^- on soveltuva anioni, esimerkiksi kloridi-, bromidi-, metyyli-sulfaatti-, etyyli-sulfaatti-, nitraatti- yms. ioni.

25 Kuten esitetään teoksessa Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 3. p., toim. Swern, John Wiley and Sons, New York 1964, tali on luonnossa esiintyvä materiaali, jonka koostumus vaihtelee. Edellä mainitun, Swernin toimittaman teoksen taulukossa 6.13 mainitaan, että tyypillisesti vähintään 78 % talirasvahapoista sisältää 16 tai 18 hiiliatomia. Puolet talissa läsnä olevista rasvahapoista on tyypillisesti tyydyttymättömiä, pääasiassa öljyhapon muodossa. Synteettiset samoin luonnon "talit" kuuluvat tämän keksinnön suoja-alan piiriin. On myös tunnettua, että ditalialkyylioson tyydyttymisastetta voidaan säätää

35 hydraamattomasta (pehmeä) kevyesti, osittain tai täydelli-

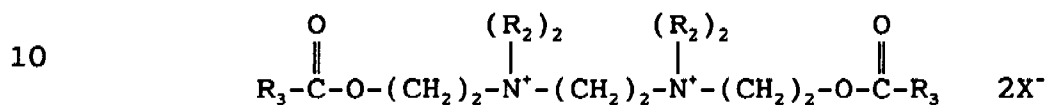
sesti hydrattuun (kova) tuotteen ominaisuuksia koskevien vaatimusten mukaan. Kaikki edellä kuvatut tyydyttymisasteet on tarkoitettu kuuluviksi tämän keksinnön suoja-alan piiriin.

5 Ymmärrettäneen, että substituentit R_1 , R_2 ja R_3 voivat mahdollisesti olla substituoituja erilaisilla ryhmillä, kuten alkoksyyli- tai hydroksyyli-ryhmillä, tai olla haaroittuneita, mutta mainitut materiaalit eivät ole edullisia tässä yhteydessä. Kukin ryhmä R_1 on edullisesti
 10 C_{12-18} -alkyyli- ja/tai -alkenyyliryhmä, ja kukin ryhmä R_1 on edullisimmin suoraketjuinen C_{16-18} -alkyyli- ja/tai -alkenyyliryhmä. Kukin ryhmä R_2 on edullisesti metyyli- tai hydroksietyyliryhmä. R_3 on edullisesti C_{13-17} -alkyyli- ja/tai -alkenyyliryhmä, edullisimmin suoraketjuinen C_{15-17} -alkyyli-
 15 ja/tai -alkenyyliryhmä, ja X^- on kloridi- tai metyyli-sulfaattiryhmä. Lisäksi esterifunktionaaliset kvaternaariset ammoniumyhdisteet voivat mahdollisesti sisältää korkeintaan noin 10 % mono(pitkäketjuinen alkyyli)johdannaisia, esimerkiksi yhdistettä $(R_2)_2-N^+[(CH_2)_2OH][(CH_2)_2OC(O)R_3]X^-$,
 20 pieninä osuuksina esiintyvänä aineosina. Nämä pieninä osuuksina esiintyvät aineosat voivat toimia emulgointiaineina ja ovat käyttökelpoisia tämän keksinnön yhteydessä.

Erityisesimerkkejä esterifunktionaalisista kvaternaarisista ammoniumyhdisteistä, joilla on edellä mainitut
 25 rakenteet ja jotka soveltuvat käytettäväksi tämän keksinnön yhteydessä, kuuluvat hyvin tunnetut diesteridialkyyli-dimetyyliammoniumsuolat, kuten diesteriditalialkyyli-dimetyyliammoniumkloridi, monoesteriditalialkyyli-dimetyyliammoniumkloridi, diesteriditalialkyyli-dimetyyliammoniummetyyli-sulfaatti, diesteridi(hydrattutalialkyyli)-dimetyyliammoniummetyyli-sulfaatti, diesteridi(hydrattu talialkyyli)-dimetyyliammoniumkloridi ja niiden seokset. Diesteriditalialkyyli-dimetyyliammoniumkloridi ja diesteridi(hydrattu talialkyyli)-dimetyyliammoniumkloridi ovat erityisen edul-
 30

lisiä. Näitä nimenomaisia materiaaleja myy Sherex Chemical Company Inc., Dublin, Ohio kauppanimellä "ADOGEN DDMC[®]".

5 Esterifunktionaalisen kvaternaarisen ammoniumyhdisteen kaksi kvaternaarista tyyppiä sisältäviä variantteja (dikvat-variantteja) voidaan myös käyttää, ja ne on tarkoitettu sisältäviksi keksinnön suoja-alan piiriin. Näillä yhdisteillä on seuraava kaava:



Edellä mainitussa rakenteessa kukin ryhmä R_2 on C_{1-6} -alkyyli- tai -hydroksialkyyli-ryhmä, R_3 on C_{11-21} -hydrokarbyyli-ryhmä, n on 2 - 4 ja X^- on sopiva anioni, kuten halogenidiryhmä (esimerkiksi kloridi tai bromidi) tai metyyli-sulfaattiryhmä. Kukin ryhmä R_3 on edullisesti C_{13-17} -alkyyli- ja/tai -alkenyyliryhmä, edullisimmin suoraketjuinen C_{15-17} -alkyyli- ja/tai -alkenyyliryhmä, ja R_2 on metyyli-ryhmä.

20 B. Polyhydroksyyliyhdiste

Biohajoava kemiallinen pehennyskoostumus sisältää yhtenä olennaisena komponenttina noin 0,01 - 3,00 paino-%, edullisesti noin 0,01 - 1,00 paino-% polyhydroksyyliyhdistettä.

25 Esimerkkeihin tämän keksinnön yhteydessä käyttökel-
poisista polyhydroksyyliyhdisteistä kuuluvat glyseroli,
sorbitolit, polyglyserolit, joiden massakeskimääräinen
moolimassa on noin 150 - 800, ja polyoksieteeniglykolit ja
polyoksipropeeniglykolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 4 000, edullisesti noin 200 - 1 000, edullisimmin noin 200 - 600. Polyoksieteeniglykolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 600, ovat erityisen edullisia. Edellä kuvattujen polyhydroksyyliyhdisteiden seoksia voidaan myös käyttää. Tämän keksinnön yhteydessä ovat käyttökelpoisia esimerkiksi glyserolin ja
35 sellaista polyoksieteeniglykolien seokset, joiden massa-

keskimääräinen moolimassa on noin 200 - 1 000, edullisemmin noin 200 - 600. Glyserolin massasuhde polyoksieteeni-glykoliin on edullisesti noin 10:1 - 1:10.

5 Yksi erityisen edullinen polyhydroksyyliyhdiste on polyoksieteeniglykoli, jonka massakeskimääräinen moolimassa on noin 400. Tätä materiaalia myy Union Carbide Company, Danbury, Connecticut kauppanimellä "PEG-400".

10 Edellä kuvattu biohajoava kemiallinen pehmennyskoostumus, ts. biohajoavien kvaternaaristen ammoniumyhdisteiden ja polyhydroksyyliyhdisteen seos, laimennetaan edullisesti haluttuun pitoisuuteen, niin että muodostuu kvaternaaristen ja polyhydroksyyliyhdisteiden dispersio, ennen lisäämistään vesipitoiseen paperikuitulietteeseen eli sulppuun paperikoneen märkäässä jossakin sopivassa
15 kohdassa ennen tasoviiraa eli arkinmuodostusvaihetta. Edellä kuvatun biohajoavan kemiallisen pehmennyskoostumuksen lisääminen märän pehmopaperirainan muodostuksen jälkeen ja ennen rainan lopullista kuivausta antaa kuitenkin myös tulokseksi merkittäviä pehmeys-, imukyky- ja märkälujuusetuja ja sisällytetään nimenomaisesti tämän keksinnön
20 suoja-alan piiriin.

On havaittu, että biohajoava kemiallinen pehmennyskoostumus on tehokkaampaa, kun biohajoava kvaternaarinen ammoniumyhdiste ja polyhydroksyyliyhdiste sekoitetaan ensin keskenään ennen lisäämistään paperimassalietteeseen. Kuten jäljempänä esimerkissä 1 kuvataan yksityiskohtaisemmin, yksi edullinen menetelmä koostuu polyhydroksyyliyhdisteen kuumentamisesta ensin suunnilleen lämpötilaan
25 66 °C (150 °F) ja biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen lisäämisestä sitten kuumaan polyhydroksyyliyhdisteeseen, jolloin muodostuu homogeeninen juokseva aine. Kvaternaarisen ammoniumyhdisteen massasuhde polyhydroksyyliyhdisteeseen on suunnilleen alueella 1:0,1 - 0,1:1, biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen massasuhde poly-
30 hydroksyyliyhdisteeseen on edullisesti noin 1:0,3 - 0,3:1,

ja biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen massasuhde polyhydroksyyliyhdisteeseen on edullisemmin noin 1:0,7 - 0,7:1, vaikkakin tämä suhde vaihtelee kulloinkin käytettävän yhdisteen moolimassan ja/tai käytettävän biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen mukaan.

Yllättävästi on havaittu, että polyhydroksyyliyhdisteen adsorboituminen paperille paranee huomattavasti, kun se sekoitetaan ennalta biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen kanssa ja lisätään paperiin edellä kuvattulla menetelmällä. Itse asiassa vähintään 20 % selluloosakuituun lisäystä polyhydroksyyliyhdisteestä ja biohajoavasta kvaternaarisesta ammoniumyhdisteestä pidättyy; biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen ja polyhydroksyyliyhdisteen pidättymistaso on edullisesti noin 50 - 90 % lisätyistä pitoisuuksista.

Tärkeää on, että adsorboituminen tapahtuu pitoisuutena ja aikavälillä, jotka ovat käytännöllisiä paperinvalmistuksen aikana käytettäväksi. Pyrittäessä ymmärtämään paremmin polyhydroksyyliyhdisteen yllättävän korkeaa retentioastetta paperille on tutkittu diesteridi (kevyesti hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridin (DEDTHDMAC) ja polyoksieteeniglykoli 400:n sulan liuoksen ja vesipitoisen dispersion fysiikkaa.

Haluumatta sitoutua mihinkään teoriaan tai muuten rajoittaa keksintöä esitetään seuraava tarkastelu sen selittämiseksi, miten esterifunktionaalinen kvaternaarinen ammoniumyhdiste edistää polyhydroksyyliyhdisteen adsorptiota paperille.

DEDTHDMAC [diesteridi(kevyesti hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridi] on nestekiteisten ja kiteisten faasien seoksena tasapainotilassa. Röntgentiedot osoittavat, että kaupallinen DEDTHDMAC on itse asiassa nestekidefaasi, jossa ei näy merkkejä kiteisistä tiloista.

DEDTHDMAC:n seokset PEG-400:n kanssa

Näitä kahta materiaalia koskevat faasitutkimukset, joissa käytetään vaiheittaista laimennusmenetelmää, osoit-

tavat, että niiden fysikaalinen käyttäytyminen on samankaltaista kuin di(hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridin. Nämä yhdisteet ovat sekoittuvia laajalla lämpötila-alueella (≥ 50 °C), mikä osoittaa, että näistä seoksista voidaan valmistaa dispersioita tämän kanssa vertailukelpoisella lämpötila-alueella. Sekoittuvuudelle ei ole olemassa lämpötilaylärajaa. Röntgentulokset osoittavat, että DEDHTDMAC - PEG-400 -seoksissa todella esiintyy kiteisten ja nestefaasien seos.

10 **DEDHTDMAC:n seokset glyserolin kanssa**

DEDHTDMAC:n ja glyserolin seos massasuhteessa 1:1 näyttää (suorien havaintojen ja röntgentulosten perusteella) olevan nestefaasi. Vaikka glyserolilla on kyky muodostaa nestekidefaaseja yhdessä muiden pinta-aktiivisuusaineiden kanssa, se ei näytä tekevän niin tässä järjestelmässä koostumuksen ollessa tämä.

DEDHTDMAC:n seokset PEG-400:n kanssa

Näitä kahta materiaalia koskevat faasitutkimukset, joissa käytetään vaiheittaista laimennusmenetelmää, osoittavat, että niiden fysikaalinen käyttäytyminen on samankaltaista kuin DEDHTDMAC:n. Nämä yhdisteet ovat sekoittuvia laajalla lämpötila-alueella (> 67 °C), mikä osoittaa, että näistä seoksista voidaan valmistaa dispersioita tämän kanssa vertailukelpoisella lämpötila-alueella. Sekoittuvuudelle ei ole olemassa lämpötilaylärajaa.

Kvaternaaristen yhdisteiden, polyhydroksyyliyhdisteiden ja veden seosten fysikaalinen tila

Näistä materiaaleista voidaan kummastakin valmistaa dispersioita laimentamalla vedellä seosta, joka pidetään lämpötilassa, jossa polyhydroksyyliyhdiste ja esterifunktionaalinen kvaternaarinen ammoniumsuola ovat sekoittuvia. DEDHTDMAC ja DEDHTDMAC eivät kumpikaan liukene veteen, joten kumman tahansa kuivan faasin laimentaminen vedellä johtaa esterifunktionaalisen kvaternaarisen ammoniumyhdisteen saostumiseen pieninä hiukkasina. Polyhydroksyyliyh-

diste liukenee veteen kaikissa suhteissa, joten se ei saostu.

Lisättäessä seoksia, jotka koostuvat suunnilleen yhtä suurista osuuksista DEDTHTDMAC:a ja polyhydroksyyliyhdisteitä (esimerkiksi glyserolia, PEG-400:aa jne.), veteen, niin että muodostuu seos, joka sisältää noin 1 %:n DEDTHTDMAC:a, DEDTHTDMAC saostuu. DEDTHTDMAC-faasi on lähellä huoneenlämpötilaa mitä todennäköisimmin lamellaarinen nestekidefaasi.

10 Dispersioiden kolloidinen rakenne

Nestekidefaasi on laimennetuissa seoksissa rakkuloina, jotka ovat etupäässä umpinaisia ja pallomaisia. Mainitunlaisen dispersion muodostuminen on todennäköisesti seurausta prosessin aikana hetkellisesti esiintyvistä suurista osmoottisen paineen gradientteista. Näiden painegradienttien alkulähteenä ovat koostumuksessa syntyvät veden avaruusgradientit (ja termodynaaminen aktiivisuus). Koska DEDTHTDMAC-glyseroliseosten nestefaasi voi olla olemassa laajalla lämpötila-alueella, voidaan myös dispersioita valmistaa laajalla lämpötila-alueella.

Kryoelektronimikroskopia osoittaa, että läsnä olevien hiukkasten koko on noin 0,1 - 1,0 μm ja niiden rakenne on hyvin vaihteleva. Jotkut ovat levymäisiä (kaarevia tai tasaisia), kun taas jotkut ovat umpinaisia rakkuloita. Kaikkien näiden hiukkasten kalvot ovat mitoiltaan molekyylikokoa olevia kaksoiskerroksia, joissa pääpuolen ryhmät suuntautuvat veteen päin ja hännät ovat yhdessä. PEG:n otaksutaan liittyvän näihin hiukkasiin. Tällä tavalla valmistettujen dispersioiden lisääminen paperiin johtaa esterifunktionaalisen kvaternaarisen ammoniumionin tarttumiseen paperiin, edistää voimakkaasti polyhydroksyyliyhdisteen adsorptiota paperille ja antaa tulokseksi toivotun pehmenemisen ja kostuvuuden säilymisen.

Dispersioiden tila

Kun edellä kuvattuja dispersioita jäähdytetään, saattaa kolloidisten hiukkasten sisällä tapahtua materiaalin osittainen kiteytyminen. On kuitenkin todennäköistä, 5 että tasapainotilan saavuttaminen kestää pitkään (ehkä kuukausia), niin että paperin kanssa on vuorovaikutuksessa järjestymätön hiukkanen, jonka kalvot ovat joko nestekiiteen tai järjestymättömän kiteisen faasin muodossa. Tässä kuvatut kemialliset pehennyskoostumukset käytetään edullisesti 10 ennen tasapainotilan saavuttamista.

Otaksutaan, että biohajoavia kvaternaarisia yhdisteitä ja polyhydroksyyliyhdisteitä (esimerkiksi glyserolia, PEG-400:aa jne.) sisältävät rakkulat rikkoutuvat selluloosakuitumateriaalin kuivuessa. Kun rakkula rikkoutuu, 15 pääosa PEG-komponentista pääsee tunkeutumaan selluloosakuitujen sisälle, missä se parantaa kuidun taipuisuutta. Tärkeää on, että jonkin verran PEG:a jää kuidun pinnalle, jossa se vaikuttaa selluloosakuitujen imunopeutta suurentavasti. Ionisen vuorovaikutuksen ansiosta biohajoavan 20 kvaternaarisen komponentin kationinen osa pysyy selluloosakuidun pinnalla, jossa se parantaa paperituotteen pinnan tuntua ja pehmeyttä.

Sideaineet

Tämän keksinnön mukainen tuote sisältää yhtenä 25 olennaisena komponenttina noin 0,01 - 3,0 paino-%, edullisesti noin 0,01 - 1 paino-% sideainetta, joka valitaan pysyvien märkälujuushartsien, tilapäisten märkälujuushartsien, kuivalujuushartsien, retentioapuainehartsien ja niiden seosten joukosta. Sideaineet vaikuttavat nöyhtäytymistä 30 torjuvasti ja biohajoavien kemiallisten pehennyskoostumusten seurauksena mahdollisesti esiintyvää vetolujuushäviötä kompensoivasti.

Jos halutaan pysyvää märkälujuutta, sideaineet voidaan valita seuraavien kemikaalien joukosta: polyamidiepi- 35 kloorihydriini, polyakryyliamidit, styreenibutadieenila-

teksit; liukenemattomaksi tehty polyvinyylialkoholi; urea-
 formaldehydi, polyeteeni-imiini; kitosaanipolymeerit ja
 niiden seokset. Polyamidi-epikloorihydriinihartsit ovat
 5 kationisia märkälujuushartseja, jotka on havaittu erityi-
 sen käyttökelpoisiksi. Mainitunlaisten hartsien sopivia
 tyyppejä kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 700 623, joka
 on julkaistu 24. lokakuuta 1972, ja US-patenttijulkaisussa
 3 772 076, joka on julkaistu 13. marraskuuta 1973, molem-
 mat Keimin nimissä, ja ne molemmat mainitaan täten viit-
 10 teinä. Käyttökelpoisten polyamidi-epikloorihydriinihart-
 sien yksi kaupallinen lähde on Hercules Incorporated, Wil-
 mington, Delaware, joka markkinoi mainitunlaista hartsia
 tavaramerkillä Kymene[®] 557H.

Myös polyakryyliamidihartsien on havaittu olevan
 15 käyttökelpoisia märkälujuushartseina tai retentioapuainei-
 na. Näitä hartseja kuvataan US-patenttijulkaisussa nro
 3 556 932, joka on julkaistu Coscian et al. nimissä 19.
 päivänä tammikuuta 1971, ja 3 556 933, joka on julkaistu
 Williamsin et al. nimissä 19. päivänä tammikuuta 1971,
 20 jotka molemmat mainitaan tässä viitteinä. Polyakryyliami-
 dihartsien yksi kaupallinen lähde on American Cyanamid
 Company, Stamford, Connecticut, joka markkinoi yhtä maini-
 tunlaista hartsia tavaramerkillä Parex[®] 631NC. Muita katio-
 nisten polyakryyliamidihartsien kaupallisia lähteitä ovat
 25 Allied Colloids, Suffolk, Virginia ja Hercules Inc., Wil-
 mington, Delaware, joka markkinoi mainitunlaisia hartseja
 tavaramerkeillä Percol[®] 175 ja Reten[®] 1232.

Vielä muita tämän keksinnön yhteydessä käyttökel-
 30 poisia vesiliukoisia kationisia hartseja ovat ureaformal-
 dehydi- ja melamiiniformaldehydihartsit. Näiden polyfunk-
 tionaalisten hartsien yleisempiä funktionaalisia ryhmiä
 ovat typpipitoiset ryhmät, kuten aminoryhmät ja typeen
 sitoutuneet metyloliryhmät. Polyeteeni-imiinityypiset
 hartsit voivat myös olla käyttökelpoisia tämän keksinnön
 35 yhteydessä.

Jos halutaan tilapäistä märkälujutta, sideaineet voidaan valita seuraavien tärkkelyspohjaisten tilapäisten märkälujushartsien joukosta: kationinen dialdehyditärkkelyspohjainen hartsi (kuten Caldas, jota valmistaa Japan Carlet, tai Cobond 1000, jota valmistaa National Starch);
5 dialdehyditärkkelys ja/tai hartsi, jota kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 981 557, joka on julkaistu Bjorkquistin nimissä 1. tammikuuta 1991 ja mainitaan tässä viitteenä.

10 Jos halutaan kuivalujutta, sideaineet voidaan valita seuraavien materiaalien joukosta: polyakryyliamidi (kuten Cypro 514:n ja Accostrength 711:n yhdistelmät, valmistaja American Cyanamid, Wayne, N.J.); tärkkelys (kuten maissitärkkelys tai perunatärkkelys); polyvinyylialkoholi
15 (kuten Airvol 540, valmistaja Air Products Inc., Allentown, PA); guar- tai karobikumit; polyakrylaattilateksit ja/tai karboksimeetyyliselluloosa (kuten Aqualon CNC-T, valmistaja Aqualon Co., Wilmington, DE). Tämän keksinnön käytännön toteutuksen kannalta sopivalle tärkkelykselle on
20 yleisesti ottaen tunnusmerkillistä vesiliukoisuus ja hydrofiilisyyttä. Esimerkkeihin tärkkelysmateriaaleista kuuluvat maissitärkkelys ja perunatärkkelys, vaikka sopivien tärkkelysmateriaalien piiriä ei ole tarkoitus rajoittaa niihin; vahamaissitärkkelys, joka tunnetaan kaupallisesti
25 amioca-tärkkelyksenä, on erityisen edullista. Amioca-tärkkelys eroaa tavallisesta maissitärkkelyksestä siinä suhteessa, että se on kokonaan amylopektiiniä, kun taas tavallinen maissitärkkelys sisältää sekä amylopektiiniä että amyloosia. Amioca-tärkkelyksen erilaisia ainutlaatuisia
30 ominaisuuksia kuvataan tarkemmin julkaisussa H. H. Schopmeyer, Amioca - The Starch from Waxy Corn, Food Industries, joulukuu 1945, 106 - 108 (volyymin sivut 1476 - 1478). Tärkkelys voi olla rakeiden tai dispersion muodossa, mutta rakeinen muoto on edullinen. Tärkkelystä on
35 edullista keittää riittävästi rakeiden turpoamisen käyn-

nistämiseksi. Edullisempaa on turvottaa tärkkelysrakeet, esimerkiksi keittämällä, tärkkelysrakeiden dispergoitumista juuri edeltävään pisteeseen. Tällaisia voimakkaasti turvotettuja tärkkelysrakeita kutsutaan "täysin keitetyiksi". Dispergointiolosuhteet voivat yleisesti ottaen vaihdella tärkkelysrakeiden koon, rakeiden kiteisyysasteen ja läsnä olevan amyloosin määrän mukaan. Täysin keitettyä amioca-tärkkelystä voidaan valmistaa esimerkiksi kuumentamalla vesilietettä, jonka tärkkelysraekonsistenssi on noin 4X, noin 30 - 40 minuuttia suunnilleen lämpötilassa 88 °C (190 °F). Muihin esimerkkeihin käyttökelpoisista tärkkelysmateriaaleista kuuluvat muunnetut kationiset tärkkelykset, kuten tärkkelykset, joita on muunnettu sisältämään tyypipitoisia ryhmiä, kuten aminoryhmiä ja typeen sitoutuneita metyloliryhmiä ja joita myy National Starch and Chemical Company (Bridgewater, New Jersey). Mainitunlaisia muunnettuja tärkkelysmateriaaleja käytetään pääasiassa massalietelisiä aineena märkä- ja/tai kuivalujuuden parantamiseksi. Kun otetaan huomioon, että mainitunlaiset muunnetut tärkkelysmateriaalit ovat kalliimpia kuin muuntamattomat tärkkelykset, on yleensä suosittu viimeksi mainittuja.

Lisäysmenetelmiin kuuluvat aiemmin muiden kemiallisten lisäaineiden lisäämisen yhteydessä kuvatut menetelmät, edullisesti lisääminen märkävähän, suihkutus ja, vähemmän edullisesti, painaminen. Sideaine voidaan lisätä pehmopaperirainaan yksinään, samanaikaisesti pehmenysaineen ja imukykyä ja/tai ulkonäköä parantavien lisäaineiden lisäämisen kanssa tai ennen sitä tai sen jälkeen. Rainaan on edullista lisätä vähintään riittävä määrä sideainetta, edullisesti tärkkelystä, nöyhtäytymisen torjunnan aikaansaamiseksi ja samanaikaisesti lujuuden parantamiseksi kuivauksen jälkeen suhteessa sideaineella käsittelemättömään mutta muuten samanlaiseen rainaan. Kuivattuun rainaan pidättyä edullisesti noin 0,01 - 3,0 % sideainetta laskettu-

na kuivan kuidun painosta, edullisemmin noin 0,1 - 1,0 % sideainetta, edullisesti tärkkelyspohjaista.

Tämän keksinnön mukaisen prosessin toisena vaiheena on kerrostaa monikerroksisen paperin valmistukseen tarkoitettu massaliete, jossa käytetään edellä kuvattua kemiallista pehmennyskoostumusta ja sideaineita lisäaineina, huokoiselle pinnalle, ja kolmantena vaiheena on veden poistaminen siten kerrostetusta sulpusta. Menetelmät ja laitteet, joita voidaan käyttää näiden kahden käsittelyvaiheen toteuttamiseen, lienevät ilmeisiä paperinvalmistusalan ammattimiehille. Tämän keksinnön mukaiset edulliset monikerroksiset pehmopaperisuoritusmuodot sisältävät noin 0,01 - 3,0 paino-%, edullisemmin noin 0,1 - 1,0 paino-% tässä kuvattua biohajoavaa kemiallista pehmennyskoostumusta ja sideaineita kuivasta kuidusta laskettuna.

Tätä keksintöä voidaan soveltaa yleisesti monikerroksiseen pehmopaperiin, mukaan luettuina, mainittuihin kuitenkin rajoittumatta, tavanomaisesti huovallisella puristimella käsitelty monikerroksinen pehmopaperi, suuribulkkinen kuviotiivistetty monikerroksinen pehmopaperi ja suuribulkkinen, kokoonpuristamaton monikerroksinen pehmopaperi. Siitä valmistetut monikerrospehmopaperituotteet voivat olla rakenteeltaan yksin- tai moninkertaisia. Kerroksellisista paperirainoista valmistettuja pehmopaperirakenteita kuvataan US-patenttijulkaisussa nro 3 994 771, Morgan, Jr. et al., joka on julkaistu 30. marraskuuta 1976 ja mainitaan tässä viitteenä. Yleisesti esitettynä märkäkerrostettu, pehmeä, kohea ja imukykyinen komposiittipaperirakenne valmistetaan kahdesta tai useammasta sulppukerroksesta, jotka koostuvat edullisesti erilaisista kuitutyypeistä. Kerrokset muodostetaan edullisesti kerrostamalla erillisiä laimeita kuitulietevirtoja, joissa kuidut ovat tyypillisesti monikerroksisen pehmopaperin valmistuksessa käytettäviä suhteellisen pitkiä havupuukuituja ja suhteellisen lyhyitä lehtipuukuituja, yhdelle tai useam-

malle päättymättömälle huokoiselle viiralle. Jos yksittäiset kerrokset muodostetaan alunperin erillisillä viiroilla, kerrokset yhdistetään sitten kerroksellisen komposiittirainan muodostamiseksi. Kerroksellinen raina saatetaan 5 sitten mukautumaan aukkoja sisältävän kuivaus-kohokuviointikankaan pintaan suuntaamalla rainaan juoksevan aineen aiheuttamia voimia ja esikuivataan sen jälkeen mainitulla kankaalla lämmön avulla osana pienitiheyksisen paperin valmistusprosessia. Kerroksellinen raina voi olla kuitu- 10 tyyppin suhteen kerrostunut, tai vastaavien kerrosten kuitusisältö voi olla olennaisesti samanlainen. Monikerroksisen pehmopaperin neliömassa on edullisesti 10 - noin 65 g/m² ja tiheys korkeintaan noin 0,60 g/cm³. Neliömassa on edullisesti pienempi kuin noin 35 g/m² ja tiheys korkein- 15 taan noin 0,30 g/cm³. Tiheys on edullisimmin 0,04 - noin 0,20 g/cm³.

Tämän keksinnön mukaiset monikerroksiset pehmopaperirainat käsittävät vähintään kaksi päällekkäistä kerrosta, ensimmäisen kerroksen ja vähintään yhden toisen, ensimmäiseen kerrokseen rajoittuvan kerroksen. Monikerroksiset pehmopaperit käsittävät edullisesti kolme päällekkäistä kerrosta, sisä- eli keskikerroksen ja kaksi ulkokerrosta, jolloin sisäkerros sijaitsee ulkokerrosten välissä. Kaksi ulkokerrosta käsittävät edullisesti pääkuiturakenn- 25 osana vähintään 60 paino-% suhteellisen lyhyitä paperikuituja, joiden keskipituus on noin 0,2 - 1,5 mm. Nämä lyhyet paperikuidut ovat tyypillisesti lehtipuukuituja, edullisesti eukalyptuskuituja. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää halpoja lyhyiden kuitujen lähteitä, kuten sulfiittikuituja, kuumahierrekuituja, kemikuumahierrekuituja, keräyspa- 30 perikuituja, mukaan luettuina keräyspaperikuiduista erotetut kuitufraktiot, ja niiden seoksia, toisessa tai kummasakin ulkokerroksessa tai haluttaessa sisäkerrokseen sekoitettuna. Sisäkerros käsittää edullisesti pääkuiturakenn- 35 osana vähintään 60 paino-% suhteellisen pitkiä paperi-

kuituja, joiden keskipituus on vähintään noin 2,0 mm. Nämä pitkät paperikuidut ovat tyypillisesti havupuukuituja, edullisesti pohjoisista havupuulajeista peräisin olevia kraftkuituja. Kuvio 1 on kaaviomainen poikkileikkauskuva tämän keksinnön mukaisesta yksinkertaisesta kolmikerroksesta vessapaperista. Viitaten kuvioon 1, yksinkertainen kolmikerroksinen raina 10 käsittää kolme päällekkäistä kerrosta, sisäkerroksen 12 ja kaksi ulkokerrosta 11. Ulkokerrokset 11 koostuvat pääasiassa lyhyistä paperikuiduista 16, kun taas sisäkerros 12 koostuu pääasiassa pitkistä paperikuiduista 17.

Tämän keksinnön yhdessä edullisessa vaihtoehdoisessa suoritusmuodossa muodostetaan moninkertaisia pehmopaperituotteita sijoittamalla vähintään kaksi monikerroksista pehmopaperirainaa päällekkäin. Voidaan valmistaa esimerkiksi kaksinkertainen pehmopaperituote, joka käsittää päällekkäin ensimmäisen kaksikerroksisen pehmopaperirainan ja toisen kaksikerroksisen pehmopaperirainan. Tässä esimerkissä tuotteen kumpikin paperikerros on kaksikerroksinen pehmopaperi, joka käsittää ensimmäisen kuitukerroksen ja toisen kuitukerroksen. Ensimmäinen kuitukerros käsittää edullisesti lyhyitä lehtipuukuituja ja toinen kuitukerros edullisesti pitkiä havupuukuituja. Nämä kaksi paperikerrosta yhdistetään sillä tavalla, että kummankin paperikerroksen lyhyet lehtipuukuidut suuntautuvat ulospäin ja pitkiä havupuukuituja sisältävät kuitukerrokset suuntautuvat sisäänpäin. Kuvio 2 on kaaviomainen poikkileikkauskuva tämän keksinnön mukaisesta kaksinkertaisesta kaksikerroksisesta kasvopaperista. Viitaten kuvioon 2, kaksinkertainen kaksikerroksinen raina 20 koostuu kahdesta päällekkäisestä paperikerroksesta 15. Kumpikin paperikerros 15 koostuu sisäkuitukerroksesta 19 ja ulkokuitukerroksesta 18. Ulkokuitukerrokset 18 koostuvat pääasiassa lyhyistä paperikuiduista 16, kun taas sisäkuitukerrokset 19 koostuvat pääasiassa pitkistä paperikuiduista 17. Kolminkertaisia

pehmopaperituotteita voidaan valmistaa vastaavasti sijoittamalla päällekkäin kolme monikerroksista pehmopaperirainaa.

Edellä esitetystä ei tulisi päätellä, että tämä keksintö rajoittuu pehmopaperituotteisiin, jotka käsittävät kolme kuitukerrosta, yhden paperikerroksen tai kaksi paperikerrosta, kaksi kuitukerrosta jne. Pehmopaperituotteet, jotka koostuvat kolmen tai useamman paperikerroksen yhdistelmästä, joissa kukin paperikerros koostuu yhdestä tai useammasta kuitukerroksesta, on tarkoitettu nimenomaisesti kuuluviksi tämän keksinnön suoja-alan piiriin.

Pääosa biohajoavasta kvaternaarisesta ammoniumyhdisteestä ja polyhydroksyyliyhdisteestä on edullisesti vähintään yhdessä tämän keksinnön mukaisen monikerroksisen pehmopaperirainan ulkokerroksista. Pääosa biohajoavasta kvaternaarisesta ammoniumyhdisteestä ja polyhydroksyyliyhdisteestä on edullisemmin kummassakin ulkokerroksessa. On havaittu, että biohajoava kemiallinen pehmenyskoostumus on tehokkain lisättyinä pehmopaperituotteiden ulompiin kuitu- tai paperikerroksiin. Biohajoavan kvaternaarisen yhdisteen ja polyhydroksyyliyhdisteen seos toimii niissä tämän keksinnön mukaisten monikerroksisten pehmopaperituotteiden sekä pehmeyttä että imukykyä edistävällä tavalla. Viitaten kuvioihin 1 ja 2, biohajoavaa kemiallista pehmenyskoostumusta, joka käsittää biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen ja polyhydroksyyliyhdisteen seoksen, edustavat kaaviomaisesti tummennetut ympyrät 14. Kuvioista 1 ja 2 on nähtävissä, että pääosa biohajoavasta kemiallisesta pehmenyskoostumuksesta 14 on ulkokerroksissa 11 ja vastaavasti 18.

On kuitenkin havaittu myös, että monikerroksisten pehmopaperituotteiden nöyhtäytymiskestävyys heikkenee biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen ja polyhydroksyyliyhdisteen sisällytyksen myötä. Siksi käytetään sideaineita nöyhtäytymisen torjumiseksi ja vetolujuuden paran-

tamiseksi. Sideainetta on edullisesti tämän keksinnön mu-
kaisten monikerroksisten pehmopaperirainojen sisäkerrok-
sessa ja vähintään yhdessä ulkokerroksessa. Sideainetta on
edullisemmin kaikkialla monikerroksisessa tuotteessa, ts.
5 sisä- ja ulkokerroksissa. Viitaten kuvioihin 1 ja 2, side-
aineita edustavat kaaviomaisesti vaaleat ympyrät 13. Ku-
vioista 1 ja 2 on nähtävissä, että pääosa sideaineista 13
on sisäkerroksissa 12 ja vastaavasti 19. Yhdessä vaihtoeh-
toisessa edullisessa suoritusmuodossa (ei näytetä) pääosa
10 sideaineesta on vähintään yhdessä ulkokerroksessa, edul-
lisemmin monikerroksisen tuotteen kummassakin ulkokerrok-
sessa.

Biohajoavaa kvaternaarista ammoniumyhdistettä ja
polyhydroksyyliyhdistettä käsittävän biohajoavan kemialli-
15 sen pehmenyskoostumuksen ja sideaineen yhdistelmä johtaa
pehmopaperituotteeseen, jolla on erinomaiset pehmeys-,
imukyky- ja nöyhtäytymiskestävyysominaisuudet. Pääosan
biohajoavasta kemiallisesta pehmenyskoostumuksesta lisää-
minen selektiivisesti pehmopaperin ulompiin kuitu- tai
20 paperikerrokseen parantaa koostumuksen tehokkuutta. Side-
aineita dispergoidaan tyypillisesti kaikkialle pehmopape-
riin nöyhtäytymisen torjumiseksi. Samoin kuin biohajoavaa
kemiallista pehmenyskoostumusta, voidaan sideaineita li-
sätä selektiivisesti sinne, missä niitä tarvitaan eniten.

25 Tavanomaisesti puristettu monikerroksinen pehmopa-
peri ja menetelmät tällaisen paperin valmistamiseksi ovat
alalla tunnettuja. Tällaista paperia valmistetaan tyypil-
lisesti kerrostamalla paperimassalietettä huokoiselle muo-
dostusviiralle. Tätä muodostusviiraa kutsutaan alalla
30 usein tasoviiraksi. Kun sulppu on kerrostettu muodostus-
viiralle, sitä kutsutaan rainaksi. Rainasta poistetaan
vettä siirtämällä se vedenpoistohuovalle, puristamalla
rainaa ja kuivaamalla se korotetussa lämpötilassa. Eri-
tyismenetelmät ja tyypilliset laitteet rainojen valmista-
35 miseksi edellä kuvatun prosessin mukaisesti ovat ammatti-

miesten hyvin tuntemia. Yhdessä tyypillisessä prosessissa hankitaan konsistenssiltaan alhaista sulppua paineistettuun perälaatikkoon. Perälaatikossa on aukko ohuen sulppukerroksen syöttämiseksi tasoviiralle, jolloin muodostuu 5 märkä raina. Rainasta poistetaan sitten tyypillisesti vettä alipaineen avulla, niin että kuitukonsistenssi kohoaa suunnilleen alueelle 7 - 25 % (rainan kokonaispainosta laskettuna), ja sitä kuivataan edelleen puristustoimenpitein, joissa raina saatetaan vastakkaisten mekaanisten 10 osien, esimerkiksi sylinterimäisten telojen, kehittämän paineen alaiseksi.

Rainaa, josta on poistettu vettä, puristetaan sitten edelleen, samalla kun sitä kuljetetaan eteenpäin ja kuivataan telalaitteella, joka tunnetaan alalla jenkkisylinterinä. Jenkkisylinterillä voidaan muodostaa paine mekaanisin keinoin, kuten rainaa vasten painuvan sylinterimäisen vastatelan avulla. Rainaan voidaan suunnata myös alipaine sen ollessa puristettuna jenkkisylinterin pintaa vasten. Voidaan käyttää useita jenkkisylintereitä, jolloin 20 mahdollisesti tehdään lisäpuristus sylinterien välissä. Muodostuneita monikerroksisia pehmopaperirakenteita kutsutaan jäljempänä tavanomaisiksi, puristetuiksi monikerroksisiksi pehmopaperirakenteiksi. Tällaisten arkkien katsotaan olevan kokoonpuristettuja, sillä raina saatetaan 25 olennaisten mekaanisten puristusvoimien alaiseksi kuitujen ollessa kosteita ja kuivataan sitten ollessaan kokoonpuristuneessa tilassa.

Kuviotiivistetylle monikerroksiselle pehmopaperille on tunnusmerkillistä, että siinä on suhteellisen suuribulkkinen kenttä, jolla kuitutiheys on suhteellisen alhainen, ja ryhmä kuitutiheydeltään suhteellisen suuria tiivistettyjä vyöhykkeitä. Suuribulkkista kenttää luonnehditaan vaihtoehtoisesti tyynyaluekentäksi. Tiivistettyjä vyöhykkeitä kutsutaan vaihtoehtoisesti nystyalueiksi. Tiivistetyt vyöhykkeet voivat olla erillään suuribulkkisessa 35

kentässä tai joko kokonaan tai osittain toisiinsa kytkey-
 tyneinä suuribulkkisessa kentässä. Edullisia menetelmiä
 kuviotiivistettyjen pehmopaperirainojen valmistamiseksi
 esitetään US-patenttijulkaisussa 3 301 746, joka on jul-
 5 kaistu Sanfordin ja Sissonin nimissä 31. tammikuuta 1967,
 US-patenttijulkaisussa 3 974 025, joka on julkaistu Peter
 G. Ayersin nimissä 10. elokuuta 1976, US-patenttijulkai-
 sussa 4 191 609, joka on julkaistu Paul D. Trokhanin
 nimissä 4. maaliskuuta 1980, ja US-patenttijulkaisussa
 10 4 637 859, joka on julkaistu Paul D. Trokhanin nimissä 20.
 tammikuuta 1987, jotka kaikki mainitaan tässä viitteinä.

Yleisesti ottaen kuviotiivistettyjä rainoja valmis-
 tetaan edullisesti kerrostamalla paperimassalietettä hu-
 koiselle muodostusviiralle, kuten tasoviiralle, niin että
 15 muodostuu märkä raina, ja asettamalla raina sitten tuki-
 kappalemuodostelmaa vasten. Rainaa painetaan vasten tuki-
 kappalemuodostelmaa, ja siten rainaan syntyy tiivistettyjä
 vyöhykkeitä kohtiin, jotka vastaavat maantieteellisesti
 tukikappalemuodostelman ja märän rainan välisiä kosketus-
 20 kohtia. Loppuosaa rainasta, jota ei puristeta kokoon tämän
 toimenpiteen aikana, kutsutaan suuribulkkiseksi kentäksi.
 Tämän suuribulkkisen kentän tiheyttä voidaan edelleen pie-
 nentää juoksevan aineen aiheuttaman paineen avulla, kuten
 alipainetyyppisellä laitteella tai puhalluskuivaimella.
 25 Rainalle tehdään vedenpoisto ja mahdollisesti esikuivaus
 sillä tavalla, että vältetään suuribulkkisen kentän olen-
 nainen kokoonpuristuminen. Tämä tehdään edullisesti juok-
 sevan aineen aiheuttaman paineen avulla, kuten alipaine-
 tyyppisellä laitteella tai puhalluskuivaimella, tai vaih-
 30 toehtoisesti painamalla rainaa mekaanisesti tukikappale-
 muodostelmaa vasten puristamatta suuribulkkista kenttää.
 Vedenpoisto-, mahdolliset esikuivaus- ja tiivistettyjen
 vyöhykkeiden muodostustoimenpiteet voidaan yhdistää koko-
 naan tai osittain toteutettavien prosessivaiheiden koko-
 35 naislukumäärän pienentämiseksi. Tiivistettyjen vyöhykkei-

den muodostuksen, vedenpoiston ja mahdollisen esikuivauksen jälkeen raina kuivataan lopullisesti, edullisesti edelleen mekaanista puristusta välttäen. Noin 8 - 55 % pehmopaperin pinnasta käsittää edullisesti tiivistettyjä nystyjä, joiden suhteellinen tiheys on vähintään 125 % suuribulkkisen kentän tiheydestä.

Tukikappalemuodostelma on edullisesti merkkipainantakantajakangas, jossa on jonkin kuvion muodostavia pinnan tasosta poikkeavia nystyjä, jotka toimivat tukikappaleina, jotka helpottavat tiivistettyjen vyöhykkeiden muodostusta paineen vaikuttaessa. Nystykuvio muodostaa edellä mainitun tukikappalemuodostelman. Merkkipainantakantajakankaita esitetään US-patenttijulkaisussa nro 3 301 746 (Sanford ja Sisson, julkaistu 31. tammikuuta 1967), US-patenttijulkaisussa nro 3 821 068 (Salvucci, Jr. et al., julkaistu 21. toukokuuta 1974), US-patenttijulkaisussa nro 3 974 025 (Ayers, julkaistu 10. elokuuta 1976), US-patenttijulkaisussa nro 3 573 164 (Friedberg et al., julkaistu 30. maaliskuuta 1971), US-patenttijulkaisussa 3 473 576 (Amneus, julkaistu 21. lokakuuta 1969), US-patenttijulkaisussa 4 239 065 (Trokhan, julkaistu 16. joulukuuta 1980) ja US-patenttijulkaisussa 4 528 239 (Trokhan, julkaistu 9. heinäkuuta 1985), jotka kaikki mainitaan tässä viitteinä.

Sulpusta muodostetaan edullisesti ensin märkä raina huokoiselle muodostuskantajalle, kuten tasoviiralle. Rainasta poistetaan vettä ja se siirretään merkkipainantakankaalle. Sulppu voidaan vaihtoehtoisesti kerrostaa alussa huokoiselle tukikantajalle, joka toimii myös merkkipainantakankaana. Kun märkä raina on muodostettu, sille tehdään vedenpoisto ja edullisesti esikuivaus lämmön avulla valittuun kuitukonsistenssiin, joka on noin 40 - 80 %. Vedenpoisto voidaan tehdä imulaatikoilla tai muilla alipainelaitteilla tai puhalluskuivaimilla. Merkkipainantakankaan nystykuvio painetaan rainaan edellä käsitellyllä tavalla ennen rainan lopullista kuivausta. Yksi menetelmä tämän

aikaansaamiseksi on mekaanisen paineen käyttö. Tämä voidaan tehdä esimerkiksi painamalla merkkipainantakangasta tukeva jättötela vasten kuivaussylinterin, kuten jenkkisy-
 linterin, pintaa, jolloin raina joutuu jättötelan ja kuivaussylinterin väliin. Raina muovataan merkkipainantakangasta vasten myös edullisesti ennen kuivauksen saattamista loppuun suuntaamalla siihen juoksevan aineen aiheuttama
 5 paine alipainelaitteen, kuten imulaatikon, tai puhalluskuivaimen avulla. Juoksevan aineen aiheuttamaa painetta voidaan käyttää tiivistettyjen vyöhykkeiden painamiseen
 10 alussa tapahtuvan vedenpoiston aikana, erillisessä, myöhemmässä prosessivaiheessa tai niiden yhdistelmänä.

Kokoonpuristamattomia, kuviotiivistämättömiä monikerroksisia pehmopaperirakenteita kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 812 000, joka on julkaistu Joseph L. Salvucci, Jr:n ja Peter N. Yiannosin nimissä 21. toukokuuta 1974, ja US-patenttijulkaisussa 4 208 459, joka on julkaistu Henry E. Beckerin, Albert L. McConnellin ja Richard Schutten nimissä 17. kesäkuuta 1980, jotka molemmat mainitaan tässä
 20 viitteinä. Kokoonpuristamattomia, kuviotiivistämättömiä, monikerroksisia pehmopaperirakenteita valmistetaan yleisesti esitettynä kerrostamalla paperimassalietettä huokoiselle muodostusviiralle, kuten tasoviiralle, jolloin muodostuu märkä raina, suotauttamalla rainasta vettä ja poistamalla lisää vettä ilman mekaanista puristusta, kunnes
 25 rainan kuitukonsistenssi on vähintään 80 %, ja kreppaamalla raina. Rainasta poistetaan vettä alipainevedenpoistolla ja lämpökuivauksella. Tuloksena oleva rakenne on pehmeä mutta heikko, suuribulkkinen, suhteellisen kokoonpuristamattomista kuiduista koostuva arkki. Osiin rainaa levitetään edullisesti sitovaa materiaalia ennen kreppausta.

Tämän keksinnön mukaista monikerroksista pehmopaperirainaa voidaan käyttää mihin tahansa tarkoitukseen, jossa tarvitaan pehmeitä, imukykyisiä pehmopaperirainoja.
 35 Tämän keksinnön mukaisen pehmopaperirainan erityisen edul-

5 lisiä käyttötarkoituksia ovat vessapaperi- ja kasvopaperi-
 tuotteet. Voidaan esimerkiksi liittää yhteen kaksi tämän
 keksinnön mukaista monikerroksista pehmopaperirainaa, niin
 että muodostuu kaksinkertaisia kasvo- tai vessapaperituot-
 teita.

Moolimassan määrittäminen

A. Johdanto

10 Olennainen polymeerimateriaalit toisistaan erottava
 ominaisuus on niiden molekyylikoko. Ominaisuudet, jotka
 ovat mahdollistaneet polymeerien käytön erilaisiin tarkoi-
 tuksiin, ovat lähes kokonaan peräisin niiden makromolekyy-
 liluonteesta. Näiden materiaalien karakterisoimiseksi täy-
 15 sin on jokin keino niiden moolimassojen ja moolimassaja-
 kautumien määrittämiseksi ja määrittämiseksi välttämä-
 tön. On oikeampaa käyttää termiä suhteellinen moolimassa
 moolimassan sijasta, mutta viimeksi mainittua käytetään
 yleisemmin polymeeriteknologiassa. Moolimassajakautumien
 määrittäminen ei aina ole käytännöllistä. Siitä on kuiten-
 20 kin tulossa yleisempi käytäntö, jossa käytetään kromato-
 grafisia menetelmiä. Mieluummin turvaudutaan moolimassan
 ilmaisemiseen keskimääräisten moolimassojen kautta.

B. Keskimääräiset moolimassat

25 Jos tarkastelemme yksinkertaista moolimassajakautu-
 maa, joka edustaa sellaisten molekyylien massaosuutta (w_i),
 joiden suhteellinen moolimassa on M_i , on mahdollista määri-
 tellä muutamia käyttökelpoisia keskiarvoja. Keskiarvon
 laskeminen määrätyn kokoisten (M_i) molekyylien lukumäärän
 (N_i) perusteella antaa tulokseksi lukukeskimääräisen mooli-
 massan.

30

$$\bar{M}_n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

35

Tämän määritelmän yhtenä tärkeänä seurauksena on,
 että lukukeskimääräinen moolimassa grammoina sisältää Avo-

gadron luvun ilmoittaman määrän molekyylejä. Tämä moolimassan määritelmä pitää yhtä monodispergoidun molekyylilajikkeeseen, ts. moolimassaltaan samanlaisten molekyylilien, moolimassan määritelmän kanssa. Suurempi merkitys on sillä, että jos voidaan jollakin tavalla määritellä molekyylilien lukumäärä määrättyssä massassa polydispergoitua polymeeriä, on \bar{M}_n laskettavissa helposti. Kolligatiiviset ominaisuusmittaukset perustuvat tähän.

Keskiarvon laskeminen massaltaan määrättyjen (M_i) molekyylilien massaosuuksien (W_i) perusteella johtaa massakeskimääräisten moolimassojen määritelmään.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum W_i N_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

\bar{M}_w on käyttökelpoisempi keino polymeerien moolimassojen ilmaisemiseksi kuin \bar{M}_n , koska se heijastaa tarkemmin sellaisia ominaisuuksia kuin polymeerien sulaviskositeetti ja mekaaniset ominaisuudet, ja siksi sitä käytetään tämän keksinnön yhteydessä.

Analyysi- ja testausmenettelyt

Tässä yhteydessä käytettyjen tai pehmopaperille pidättyneiden biohajoavien käsittelykemikaalien määrä voidaan analysoida millä tahansa, tällä alalla käyttöön hyväksytyllä menetelmällä.

A. Esterifunktionaalisten kvaternaaristen ammoniumyhdisteiden ja polyhydroksyyliyhdisteiden kvantitatiivinen analyysi

Pehmopaperin pidättämän esterifunktionaalisen kvaternaarisen ammoniumyhdisteen, kuten diesteridi(hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridin (DEDHTDMAC; ADOGEN DDMC^R), määrä voidaan määrittää esimerkiksi tekemällä DEDHTDMAC:lle liuoteuutto orgaanisella liuotteella, minkä jälkeen tehdään anioninen/kationinen titraus käyttämällä Dimidium Bromidea indikaattorina; polyhydroksyyliyhdis-

teen, kuten PEG-400:n, määrä voidaan määrittää uuttamalla vesipitoisella liuotteella, kuten vedellä, minkä jälkeen käytetään kromatografisia tai kolorimetrisiä menetelmiä uuteliuoksen PEG-400-pitoisuuden määrittämiseksi. Nämä
 5 menetelmät ovat esimerkkejä, eikä niillä ole tarkoitus sulkea pois muita menetelmiä, jotka saattavat olla käyttökelpoisia pehmopaperin pidättämien määrättyjen komponenttien määrien määrittämiseksi.

B. Hydrofiilisyyden (imukyky)

10 Monikerroksisen pehmopaperin hydrofiilisyyden tarkoitetaan yleisesti ottaen monikerroksisen pehmopaperin alttiutta kastua vedellä. Monikerroksisen pehmopaperin hydrofiilisyyttä voidaan tutkia jossakin määrin kvantitatiivisesti määrittämällä aika, jonka kuiva monikerroksinen pehmopaperi vaatii kastuakseen kokonaan vedellä. Tätä aikaa
 15 kutsutaan "kastumisajaksi". Johdonmukaisen ja toistettavissa olevan kastumisaikatestin aikaansaamiseksi voidaan kastumisaikamäärittämiseksi käyttää seuraavaa menettelyä: hankitaan ensin ilmastoitu näyteyksikköarkki monikerroksista pehmopaperirakennetta (ympäristöolosuhteet paperinäytteiden testaamiseksi ovat TAPPI Method T 402:n mukaan lämpötila 23 ± 1 °C ja suhteellinen kosteus 50 ± 2 %), jonka mitat ovat noin $11,1 \times 12$ cm ($4\text{-}3/8 \times 4\text{-}3/4$ inch); toiseksi arkki taitetaan neljäksi (4) päällekkäiseksi neljänneksi ja rypistetään sitten palloksi, jonka läpimita
 20 noin $1,9 - 2,5$ cm ($0,75 - 1$ in); kolmanneksi pallon muotoon saatettu arkki asetetaan tislattun vesimassan (lämpötila 23 ± 1 °C) pinnalle ja käynnistetään samanaikaisesti ajanottokello; neljänneksi ajanottokello pysäytetään ja
 25 otetaan lukema, kun pallon muotoon saatetun arkin kastuminen on mennyt loppuun. Täydellinen kastuminen todetaan visuaalisesti.

Tämän keksinnön mukaisten monikerroksisten pehmopaperisuoritusmuotojen hydrofiilisyyden ominaisuudet voidaan
 35 tietenkin määrittää välittömästi valmistuksen jälkeen.

Hydrofiilisyys voi kuitenkin kasvaa olennaisesti ensimmäisten kahden viikon aikana monikerroksisen paperin valmistuksen jälkeen, ts. kun paperia on vanhennettu kaksi (2) viikkoa valmistuksensa jälkeen. Niinpä kastumisajat mitataan edullisesti tällaisen kahden viikon jakson lopussa. Huoneenlämpötilassa toteutetun kahden viikon vanhenusjakson lopussa mitattuja kastumisaikoja kutsutaan vastaavasti "kahden viikon kastumisajoiksi".

C. Biohajoavuus

Tämän keksinnön yhteydessä käytettäviksi soveltuvat oleellisesti vedettömät, itse-emulgoituvat, biohajoavat kemialliset pehmenyskoostumukset ovat biohajoavia. Tässä käytettynä termi "biohajoavuus" tarkoittaa aineen täydellistä hajoamista mikro-organismien vaikutuksesta hiilidioksidiksi, vedeksi, biomassaksi ja epäorgaanisiksi materiaaleiksi. Biohajoamiskykyä voidaan arvioida mittaamalla hiilidioksidin vapautuminen ja liuenneen orgaanisen hiilen poistuminen väliaineesta, joka sisältää testattavaa ainetta ainoana hiili- ja energialähteenä ja laimeaa bakteerinkokkulaattia, joka saadaan homogenoituneesta aktiivilietteen supernatantista. Katso Larson, Estimation of Biodegradation Potential of Xenobiotic Organic Chemicals, Applied and Environmental Microbiology 38 (1979) 1153 - 1161, jossa kuvataan yhtä sopivaa menetelmää biohajoavuuden arvioimiseksi. Käytettäessä tätä menetelmää aineen sanotaan olevan helposti biohajoava, jos hiilidioksidin vapautumisaste on yli 70 % ja liuenneen orgaanisen hiilen poistumisaste yli 90 % 28 vuorokaudessa. Tämän keksinnön yhteydessä käytettävät pehmenysaineet täyttävät mainitunlaiset biohajoavuuskriteerit.

C. Tiheys

Monikerroksisen pehmpaperin tiheys on termin tässä yhteydessä käytetyssä merkityksessä keskimääräinen tiheys laskettuna jakamalla kyseisen paperin neliömassa paksuudella tehden asianmukaiset yksikkömuunnokset. Pehmpaperin

paksuus on tässä käytettynä paperin paksuus sen ollessa puristuskuormituksen 15,5 g/cm² (95 g/in²) alaisena.

D. Nöyhtäytyminen

Kuivanöyhtäytyminen

5 Kuivanöyhtäytyminen voidaan mitata käyttämällä Sutherland Rub Tester -laitetta, mustaa huopapalaa, 1,8 kg:n (4 lb) painoa ja Hunter Color -mittaria. Sutherland-testauslaite on moottorikäyttöinen laite, joka pystyy lii-

10 kuttamaan painolla varustettua näytettä edestakaisin paikallaan olevan näytteen poikki. Musta huopapala kiinnitetään 1,8 kg:n (4 lb) painoon. Testauslaite hieroo eli lii-

15 kuttaa painolla varustettua huopaa paikallaan olevan tutkittavan näytteen yli viiden syklin verran. Mustan huovan Hunter Color L -arvo määritetään ennen hieromista ja sen jälkeen. Näiden kahden Hunter Color -lukeman erotus toimii kuivanöyhtäytymisen mittana. Muitakin alalla tunnettuja menetelmiä kuivanöyhtäytymisen määrittämiseksi voidaan käyttää.

Märkänöyhtäytyminen

20 Yhtä sopivaa menettelyä pehmopaperinäytteiden märkänöyhtäytymisominaisuuksien mittaamiseksi kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 950 545, joka on julkaistu Walterin *et al.* nimissä 21. elokuuta 1990 ja mainitaan tässä viitteenä. Menettely käsittää olennaisesti pehmopaperinäytteen

25 johtamisen kahden terästelan välitse, joista toinen on osittain upotettuna vesikylpyyn. Pehmopaperinäytteestä lähtevä nöyhtä siirtyy vesikylpyyn kostuttamalle terästelalle. Terästelan pyörimisen jatkuessa nöyhtä siirtyy vesikylpyyn. Nöyhtä otetaan talteen ja mitataan sitten. Kat-

30 so Walterin *et al.* patenttijulkaisun palsta 5, rivi 45 - palsta 6, rivi 27. Muitakin alalla tunnettuja menetelmiä märkänöyhtäytymisen määrittämiseksi voidaan käyttää.

Mahdolliset aineosat

35 Muita paperinvalmistuksessa yleisesti käytettäviä kemikaaleja voidaan lisätä tässä kuvattuun biohajoavaan

kemialliseen pehmennyskoostumukseen tai paperimassaliet-
teeseen, kunhan ne eivät vaikuta merkittävästi eivätkä
haitallisesti pehmenemiseen, kuitumateriaalin imukykyyn ja
kemiallisen pehmennyskoostumuksen parantaviin vaikutuk-
5 siin.

Esimerkiksi pinta-aktiivisuusaineita voidaan käyt-
tää tämän keksinnön mukaisten monikerroksisten pehmopape-
rirainojen käsittelyyn. Jos pinta-aktiivisuusainetta käy-
tetään, sen pitoisuus on edullisesti noin 0,01 - 2,0 pai-
10 no-% monikerroksisen pehmopaperin kuivan kuidun painosta
laskettuna. Pinta-aktiivisuusaineissa on edullisesti vä-
hintään kahdeksan hiiliatomia sisältäviä alkyyliketjuja.
Esimerkkejä anionisista pinta-aktiivisuusaineista ovat
lineaariset alkyylisulfonaatit ja alkyylibentseenisulfo-
15 naatit. Esimerkkejä ionittomista pinta-aktiivisuusaineista
ovat alkyyliglykosidit, mukaan luettuina alkyyliglykosidi-
esterit, kuten Crodesta SL-40, jota myy Croda, Inc. (New
York, NY); alkyyliglykosidieetterit, jollaisia kuvataan
US-patenttijulkaisussa 4 011 389, joka on julkaistu W. K.
20 Langdonin nimissä 8. maaliskuuta 1977, ja alkyylipolyetok-
syloidut esterit, kuten Pegosperse 200 ML, jota myy Glyco
Chemicals, Inc. (Greenwich, CT), ja IGEPAL RC-520, jota
myy Rhone Poulenc Corporation (Cranbury, N.J.).

Edellä esitetyt mahdollisten kemiallisten lisäai-
25 neiden luettelot on tarkoitettu luonteeltaan vain esimer-
kinomaisiksi eikä rajoittamaan tämän keksinnön suoja-alaa.

Seuraavat esimerkit valaisevat tämän keksinnön to-
teuttamista käytännössä, mutta niitä ei ole tarkoitettu
sitä rajoittaviksi.

30 **Esimerkki 1**

Tämän esimerkin tarkoituksena on valaista menetel-
mää, jota voidaan käyttää valmistettaessa oleellisesti
vedetön, itse-emulgoituva, biohajoava kemiallinen pehmen-
nyskoostumus, joka käsittää diesteridi(kevyesti hydrattu

taliialkyyli)dimetyyliammoniumkloridin (DEDTHTDMAC) ja polyoksieteeniglykoli 400:n (PEG-400) seosta.

Vedetön itse-emulgoituva, biohajoava kemiallinen pehmenyskoostumus valmistetaan seuraavalla menettelyllä:
 5 1. Punnitaan erikseen vastaava määrä DEDTHTDMAC:a ja PEG-400:aa; 2. PEG kuumennetaan suunnilleen lämpötilaan 66 °C (150 °F); 3. DEDTHTDMAC liuotetaan PEG:iin, niin että muodostuu sula liuos, lämpötilassa 66 °C (150 °F); 4. sekoitetaan riittävästi DEDTHTDMAC:a PEG:ssa sisältävän homogeenisen seoksen muodostamiseksi; 5. jäädytetään vaiheen
 10 4 homogeeninen seos kiinteään muotoon huoneenlämpötilassa.

Vaiheen 5 oleellisesti vedetön, itse-emulgoituva, biohajoava kemiallinen pehmenyskoostumus voidaan esisekoittaa (edellä esitetyt vaiheet 1 - 5) kemikaalien toimittajalla (esimerkiksi Sherex, Dublin, Ohio) ja kuljettaa sitten taloudellisesti biohajoavan kemiallisen pehmenyskoostumuksen loppukäyttäjille, missä se voidaan sitten laimentaa haluttuun pitoisuuteen.

Esimerkki 2

20 Tämän esimerkin tarkoituksena on valaista menetelmää, jota voidaan käyttää valmistettaessa oleellisesti vedetön, itse-emulgoituva, biohajoava kemiallinen pehmenyskoostumus, joka käsittää diesteridi(kevyesti hydrattu taliialkyyli)dimetyyliammoniumkloridin (DEDTHTDMAC) ja glyseroli - PEG-400 -seoksen seosta.
 25

Oleellisesti vedetön, itse-emulgoituva, biohajoava kemiallinen pehmenyskoostumus valmistetaan seuraavalla menettelyllä: 1. Valmistetaan glyserolin ja PEG-400:n seos suunnilleen massasuhteessa 75:25; 2. punnitaan erikseen
 30 vastaava määrä DEDTHTDMAC:a ja vaiheen 1 seosta; 3. vaiheen 1 seos kuumennetaan suunnilleen lämpötilaan 66 °C (150 °F); 4. DEDTHTDMAC liuotetaan vaiheen 3 seokseen, niin että muodostuu sula liuos, 66 °C:n (150 °F) lämpötilassa ; 5. sekoitetaan riittävästi DEDTHTDMAC:a vaiheen 3
 35 seoksessa sisältävän homogeenisen seoksen muodostamiseksi;

6. jäädytetään vaiheen 5 homogeeninen seos kiinteään muotoon huoneenlämpötilassa.

Vaiheen 6 oleellisesti vedetön, itse-emulgoituva, biohajoava kemiallinen pehmennyskoostumus voidaan esisekoittaa (edellä esitetyt vaiheet 1 - 6) kemikaalien toimittajalla (esimerkiksi Sherex, Dublin, Ohio) ja kuljettaa sitten taloudellisesti biohajoavan kemiallisen pehmennyskoostumuksen loppukäyttäjille, missä se voidaan sitten laimentaa haluttuun pitoisuuteen.

10 Esimerkki 3

Tämän esimerkin tarkoituksena on valaista menetelmää, jossa käytetään puhalluskuivaukseen ja kerroksellisuuteen perustuvaa paperinvalmistusmenetelmää sellaisen pehmeän, imukykyisen ja nöyhtäytymiskestävän monikerroksisen vessapaperin valmistukseen, joka on käsitelty kemiallisella pehmennyskoostumuksella, joka käsittää diesterididi (kevyesti kovetettu taliialkyyli)dimetyyliammoniumkloridia (DEDTHDMAC) ja polyoksieteeniglykoli 400:aa (PEG-400), ja tilapäisellä märkälujuushartsilla.

20 Tämän keksinnön toteuttamiseen käytetään koetehdaskokoa olevaa tasoviirakonetta. Ensin valmistetaan kemiallinen pehennysainekoostumus noudattamalla esimerkin 1 mukaista menettelyä; kiinteässä tilassa oleva DEDTHDMAC:n ja polyhydroksyyliyhdisteiden homogeeninen esiseos sulatetaan uudelleen suunnilleen lämpötilassa 66 °C (150 °F). Sulatettu seos dispergoidaan sitten olosuhteiltaan säädelyssä (pH noin 3; lämpötila noin 66 °C) vesisäiliössä, niin että muodostuu kooltaan alle mikrometrin luokkaa olevien rakkuloiden dispersio. Rakkuladispersio hiukkaskoko määritetään käyttämällä optista mikroskopiaa. Hiukkaskokoalue on noin 0,1 - 1,0 µm.

Toiseksi valmistetaan vesipitoinen 3-painoprosenttinen NSK-liete tavanomaisessa sulputtimessa. NSK-liete jauhetaan varovasti ja lisätään NSK-sulppuputkeen tilapäistä märkälujuushartsia (ts. National starch 78-0080:tä,

jota myy National Starch and Chemical Corporation, New York, NY) 2-%:isena liuksena osuudeksi 0,75 paino-% kuivista kuiduista. Tilapäisen märkälujuushartsin adsorboitumista NSK-kuiduille edistetään linjassa olevalla sekoittimella. NSK-liete laimennetaan konsistenssiin 0,2 % siipipumpulla.

Kolmanneksi valmistetaan vesipitoinen 3-painoprosenttinen eukalyptuskuituliete tavanomaisessa sulputtimessa. Lisätään eukalyptussulppuputkeen ennen sulppupumppua tilapäistä märkälujuushartsia (ts. National starch 78-0080:tä, jota myy National Starch and Chemical Corporation, New York, NY) 2-%:isena liuksena osuudeksi 0,1 paino-% kuivista kuiduista; biohajoavaa kemiallista pehmenysaineseosta lisätään 1-%:isena liuksena eukalyptussulppuputkeen ennen linjassa olevaa pumppua osuudeksi 0,2 paino-% kuivista kuiduista. Eukalyptusliete laimennetaan konsistenssiin noin 0,2 % siipipumpulla.

Käsitelty sulppuseos (30 % NSK:ta / 70 % eukalyptusta) sekoitetaan perälaatikossa ja kerrostetaan tasoviiralle, niin että muodostuu alkeisraina. Veden poistuminen tapahtuu tasoviiran läpi, ja sitä edistetään deflektorilla ja imulaatikoilla. Tasoviira on 5-vireinen satiinikudosrakenne, jossa monofilamenttitiheys on konesuunnassa 33/cm (84/in) ja poikkisuunnassa vastaavasti 30/cm (76/in). Alkeisraina siirretään fotopolymeeriviiralta, kuitukonsistenssin ollessa noin 15 % siirtohetkellä, fotopolymeerikankaalle, jossa on 87 lineaarista Idaho-kennoa neliösenttimetriä kohden ($562/\text{in}^2$) ja jossa nystyalueiden osuus on 40 % ja fotopolymeerin syvyys 0,23 mm (9 mil). Vettä poistetaan lisää alipaineavusteisella suotautuksella, kunnes rainan kuitukonsistenssi on noin 28 %. Kuvioitu raina esikuivataan ilmapuhalluksella kuitukonsistenssiin noin 65 paino-%. Sitten raina tartutetaan jenkkisylinterin pintaan suihkutetulla kreppausliimalla, joka on vesipitoinen 0,25-%:inen polyvinyylialkoholi (PVA) -liuos. Kuitukonsis-

tenssi kasvaa arviolta 96 %:ksi ennen rainan kuivakrep-
 pausta kaapimella. Kaapimen kaltevuuskulma on noin 25 as-
 tetta, ja se sijoitetaan suhteessa jenkkisylinteriin si-
 ten, että osumiskulma on noin 81 astetta; jenkkisylinte-
 5 riä käytetään suunnilleen nopeudella 244 m/min (800 ft/
 min). Kuiva raina rullataan suunnilleen nopeudella 214
 m/min (700 ft/min).

Raina muutetaan yksinkertaiseksi monikerroksiseksi
 pehmopaperituotteeksi. Pehmopaperin neliömassa on noin
 10 29 g/m³ [18 #/3M Sq Ft = oletettavasti 18 lb/(3 000 ft²)],
 ja se sisältää noin 0,2 % biohajoavaa pehmenysaineseosta
 ja noin 0,3 % tilapäistä märkälujuushartsia. Tärkeää on,
 että tuloksena oleva monikerroksinen pehmopaperi on peh-
 meää ja imukykyistä, sillä on hyvä nöyhtäytymiskestävyys
 15 ja se soveltuu käytettäväksi kasvo- ja tai vessapapereina.

Esimerkki 4

Tämän esimerkin tarkoituksena on valaista menetel-
 mää, jossa käytetään puhalluskuivaukseen perustuvaa pape-
 rinvalmistusmenetelmää sellaisen pehmeän, imukykyisen ja
 20 nöyhtäytymiskestävän monikerroksisen vessapaperin valmis-
 tamiseen, joka käsitelty kemiallisella pehmenyskoostu-
 muksella, joka käsittää diesteridi(kevyesti kovetettu ta-
 lialkyyli)dimetyyliammoniumkloridia (DEDTHTDMAC) ja poly-
 hydroksyyliyhdisteseosta (glyseroli/PEG-400), ja kuivalu-
 25 juuslisäainehartsilla.

Tämän keksinnön toteuttamiseen käytetään koetehdas-
 kokoa olevaa tasoviirakonetta. Ensin valmistetaan kemial-
 linen pehmenysainekoostumus noudattamalla esimerkin 2
 mukaista menettelyä; kiinteässä tilassa oleva homogeeninen
 30 DEDTHTDMAC:n ja polyhydroksyyliyhdisteiden esiseos sulate-
 taan uudelleen suunnilleen lämpötilassa 66 °C (150 °F).
 Sulatettu seos dispergoidaan sitten olosuhteiltaan säädel-
 lyssä (pH noin 3; lämpötila noin 66 °C) vesisäiliössä,
 niin että muodostuu kooltaan alle mikrometrin luokkaa ole-
 35 vien rakkuloiden dispersio. Rakkuladispersio hiukkaskoko

määritetään käyttämällä optista mikroskopiaa. Hiukkaskoko-
alue on noin 0,1 - 1,0 μm .

Toiseksi valmistetaan vesipitoinen 3-painoprosent-
tinen NSK-liete tavanomaisessa sulputtimessa. NSK-liete
5 jauhetaan varovasti ja lisätään NSK-sulppuputkeen kuivalu-
juushartsia (ts. Acco 514:ää ja Acco 711:ä, joita myy
American Cyanamid Company, Fairfield, Ohio) 2-%:isena
liuoksena osuudeksi 0,2 paino-% kuivista kuiduista. Kuiva-
lujuushartsin adsorboitumista NSK-kuiduille edistetään
10 linjassa olevalla sekoittimella. NSK-liete laimennetaan
konsistenssiin 0,2 % siipipumpulla.

Kolmanneksi valmistetaan vesipitoinen 3-painopro-
senttinen eukalyptuskuituliete tavanomaisessa sulputti-
messa. Eukalyptussulppuputkeen lisätään kuivalujuushart-
15 sia (ts. Acco 514:ää ja Acco 711:ä, joita myy American
Cyanamid Company, Fairfield, Ohio) ennen sulppupumppua
2-%:isena liuoksena osuudeksi 0,1 paino-% kuivista kui-
duista; biohajoavaa kemiallista pehmennysaineseosta lisä-
tään 1-%:isena liuoksena eukalyptussulppuputkeen ennen
20 linjassa olevaa pumppua osuudeksi 0,2 paino-% kuivista
kuiduista. Eukalyptusliete laimennetaan konsistenssiin
noin 0,2 % siipipumpulla.

Käsitelty sulppuseos (30 % NSK:ta / 70 % eukalypt-
tusta) sekoitetaan perälaatikossa ja kerrostetaan tasoviir-
25 ralle, niin että muodostuu alkeisraina. Veden poistuminen
tapahtuu tasoviiran läpi, ja sitä edistetään deflektorilla
ja imulaatikoilla. Tasoviira on 5-vireinen satiinikudosra-
kenne, jossa monofilamenttitiheys on konesuunnassa 33/cm
(84/in) ja poikkisuunnassa vastaavasti 30/cm (76/in). Al-
30 keisraina siirretään fotopolymeeriviiralta, kuitukonsis-
tenssin ollessa noin 15 % siirtohetkellä, fotopolymeeri-
kankaalle, jossa on 87 lineaarista Idaho-kennoa neliösent-
timetriä kohden ($562/\text{in}^2$) ja jossa nystyalueiden osuus on
40 % ja fotopolymeerin syvyys 0,23 mm (9 mil). Vettä pois-
35 tetaan lisää alipaineavusteisella suotautuksella, kunnes

rainan kuitukonsistenssi on noin 28 %. Kuvioitu raina esi-
 kuivataan ilmapuhalluksella kuitukonsistenssiin noin 65
 paino-%. Sitten raina tartutetaan jenkki sylinterin pin-
 taan suihkutetulla kreppausliimalla, joka on vesipitoinen
 5 0,25-%:inen polyvinyylialkoholi (PVA) -liuos. Kuitukonsis-
 tenssi kasvaa arviolta 96 %:ksi ennen rainan kuivakrep-
 pausta kaapimella. Kaapimen kaltevuuskulma on noin 25 as-
 tetta, ja se sijoitetaan suhteessa jenkki sylinteriin si-
 ten, että osumiskulma on noin 81 astetta; jenkki sylinteriä
 10 käytetään suunnilleen nopeudella 244 m/min (800 ft/min).
 Kuiva raina rullataan suunnilleen nopeudella 214 m/min
 (700 ft/min).

Kahdesta rainakerroksesta muodostetaan monikerrok-
 sisia pehmpaperituotteita ja laminoidaan ne yhteen ker-
 15 rossitomismenetelmällä. Monikerroksisen pehmpaperin ne-
 liömassa on noin 37 g/m^3 [23 #/3M Sq Ft = oletettavasti 23
 lb/(3 000 ft²)], ja se sisältää noin 0,1 % biohajoavaa ke-
 miallista pehmennysaineseosta ja noin 0,2 % kuivalujuus-
 hartsia. Tärkeää on, että tuloksena oleva pehmpaperi on
 20 pehmeää ja imukykyistä, sillä on hyvä nöyhtäytymiskestä-
 vyys ja se soveltuu käytettäväksi kasvo- ja/tai vessapape-
 rina.

Esimerkki 5

Tämän esimerkin tarkoituksena on valaista menetel-
 25 mää, jossa käytetään tavanomaiseen kuivaukseen perustuvaa
 paperinvalmistusmenetelmää sellaisen pehmeän, imukykyisen
 ja nöyhtäytymiskestävän monikerroksisen vessapaperin val-
 mistamiseen, joka on käsitelty kemiallisella pehennys-
 koostumuksella, joka käsittää diesteridi (kevyesti kovetet-
 30 tu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridia (DEDTHTDMAC) ja
 polyoksieteeniglykoli 400:aa (PEG-400), kuivalujuuslisäai-
 neella ja retentioapuaineena toimivalla kationisella poly-
 akryyliamidilisäainehartsilla (Percol^R 175).

Tämän keksinnön toteuttamiseen käytetään koetehdas-
 35 kokoa olevaa tasoviirakonetta. Ensin valmistetaan kemial-

linen pehmennysainekoostumus noudattamalla esimerkin 1 mukaista menettelyä ja dispergoidaan kiinteässä tilassa oleva DEDTHTDMAC:n ja PEG-400:n muodostama homogeeninen esiseos olosuhteiltaan säädellyssä (pH noin 3; lämpötila noin 66 °C) vesisäiliössä, niin että muodostuu kooltaan alle mikrometrin luokkaa olevien rakkuloiden dispersio. Rakkuladispersio hiukkaskoko määritetään käyttämällä optista mikroskopiaa. Hiukkaskokoalue on noin 0,1 - 1,0 µm.

Toiseksi valmistetaan vesipitoinen 3-painoprosenttinen NSK-liete tavanomaisessa sulputtimessa. NSK-liete jauhetaan varovasti ja lisätään NSK-sulppuputkeen kuivalujuushartsia (ts. Acco 514:ää ja Acco 711:ä, joita myy American Cyanamid Company, Wayne, New Jersey) 2-%:isena liuoksena osuudeksi 0,2 paino-% kuivista kuiduista. Kuivalujuushartsin adsorboitumista NSK-kuiduille edistetään linjassa olevalla sekoittimella. NSK-liete laimennetaan konsistenssiin 0,2 % siipipumpulla.

Kolmanneksi valmistetaan vesipitoinen 3-painoprosenttinen eukalyptuskuituliete tavanomaisessa sulputtimessa. Biohajoavaa kemiallista pehmennysaineseosta lisätään 1-%:isena liuoksena eukalyptussulppuputkeen ennen sulppupumppua osuudeksi 0,2 paino-% kuivista kuiduista; Percol^R 175:ä lisätään eukalyptuskuituihin 0,05-%:isena liuoksena ennen siipupumppua osuudeksi 0,05 paino-% kuivista kuiduista. Biohajoavan kemiallisen pehmennysaineseoksen adsorboitumista eukalyptuskuiduille voidaan edistää linjassa olevalla sekoittimella. Eukalyptusliete laimennetaan konsistenssiin noin 0,2 % siipipumpulla.

Käsitelty sulppuseos (30 % NSK:ta / 70 % eukalyptusta) sekoitetaan perälaatikossa ja kerrostetaan tasoviiralle, niin että muodostuu alkeisraina. Veden poistuminen tapahtuu tasoviiran läpi, ja sitä edistetään deflektorilla ja imulaatikoilla. Tasoviira on 5-vireinen satiinikudosrakenne, jossa monofilamenttitiheys on konesuunnassa 33/cm (84/in) ja poikkisuunnassa vastaavasti 30/cm (76/in). Al-

keisrainaa siirretään tasoviiralta, kuitukonsistenssin ollessa noin 15 % siirtohetkellä, tavanomaiselle huovalle. Vettä poistetaan edelleen alipaineavusteisella suotautuksella, kunnes rainan kuitukonsistenssi on noin 35 %. Sit-

5 ten rainaa tartutetaan jenkki sylinterin pintaan. Kuitukonsistenssi kasvaa arviolta 96 %:ksi ennen rainan kuivakreppausta kaapimella. Kaapimen kaltevuuskulma on noin 25 astetta, ja se sijoitetaan suhteessa jenkki sylinteriin siten, että osumiskulma on noin 81 astetta; jenkki sylinteriä

10 käytetään suunnilleen nopeudella 244 m/min (800 ft/min). Kuiva raina rullataan suunnilleen nopeudella 214 m/min (700 ft/min).

Kahdesta rainakerroksesta muodostetaan monikerroksisia pehmopaperituotteita ja laminoidaan ne yhteen kerrossitomismenetelmällä. Monikerroksisen pehmopaperin ne-

15 liömässä on noin 37 g/m³ [23 #/3M Sq Ft = oletettavasti 23 lb/(3000 ft²)], ja se sisältää noin 0,1 % biohajoavaa pehmennysaineseosta, noin 0,1 % kuivalujuushartsia ja noin 0,05 % retentioapuainehartsia. Tärkeää on, että tuloksena

20 oleva monikerroksinen pehmopaperi on pehmeää ja imukykyistä, sillä on hyvä nöyhtäytymiskestävyys ja se soveltuu käytettäväksi kasvo- ja/tai vessapaperina.

Esimerkki 6

Tämän esimerkin tarkoituksena on valaista menetelmää, jossa käytetään puhalluskuivaukseen ja kerroksellisuuteen perustuvaa paperinvalmistusmenetelmää sellaisen pehmeän, imukykyisen ja nöyhtäytymiskestävän monikerroksisen vessapaperin valmistukseen, joka on käsitelty kemiallisella pehmennyskoostumuksella, joka käsittää diesteridi-

30 (kevyesti kovetettu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridia (DEDTHDMAC) ja polyoksieteeniglykoli 400:aa (PEG-400), pysyvällä märkälujuushartsilla ja retentioapuaineella (Percol[®] 175).

Tämän keksinnön toteuttamiseen käytetään koetehdaskokoa olevaa tasoviirakonetta. Ensin valmistetaan kemial-

35

linen pehmennysainekoostumus noudattamalla esimerkin 1 mukaista menettelyä; kiinteässä tilassa oleva DEDTHTDMAC:n ja polyhydroksyyliyhdisteiden muodostama esiseos sulatetaan uudelleen lämpötilassa 66 °C (150 °F). Sulatettu seos
 5 dispergoidaan sitten olosuhteiltaan säädellyssä (pH noin 3; lämpötila noin 66 °C) vesisäiliössä, niin että muodostuu kooltaan alle mikrometrin luokkaa olevien rakkuloiden dispersio. Rakkuladispersioon hiukkaskoko määritetään käyttämällä optista mikroskopiaa. Hiukkaskokoalue on noin
 10 0,1 - 1,0 µm.

Toiseksi valmistetaan vesipitoinen 3-painoprosenttinen NSK-liete tavanomaisessa sulputtimessa. NSK-liete jauhetaan varovasti ja lisätään NSK-sulppuputkeen pysyvää märkälujuushartsia (ts. Kymene[®] 557H:ta, jota myy Hercules
 15 Incorporated, Wilmington, DE) 2-%:isena liuoksena osuudeksi 1 paino-% kuivista kuiduista. Tilapäisen märkälujuushartsin adsorboitumista NSK-kuiduille edistetään linjassa olevalla sekoittimella. NSK-liete laimennetaan konsistenssiin 0,2 % siipipumpulla.

Kolmanneksi valmistetaan vesipitoinen 3-painoprosenttinen eukalyptuskuituliete tavanomaisessa sulputtimessa. Biohajoavaa kemiallista pehmennysaineseosta lisätään 1-%:isena liuoksena eukalyptussulppuputkeen ennen linjassa olevaa sekoitinta osuudeksi 0,2 paino-% kuivista
 25 kuiduista; Percol[®] 175:ä lisätään eukalyptuskuituhiin 0,5-%:isena liuoksena ennen siipupumppua osuudeksi 0,05 paino-% kuivista kuiduista. Eukalyptusliete laimennetaan konsistenssiin noin 0,2 % siipipumpulla.

Käsitelty sulppuseos (50 % NSK:ta / 50 % eukalyptusta) sekoitetaan perälaatikossa ja kerrostetaan tasoviirille, niin että muodostuu alkeisraina. Veden poistuminen tapahtuu tasoviiran läpi, ja sitä edistetään deflektorilla ja imulaatikoilla. Tasoviira on 5-vireinen satiinikudosrakenne, jossa monofilamenttitiheys on konesuunnassa 33/cm
 30 (84/in) ja poikkisuunnassa vastaavasti 30/cm (76/in). Al-

keisrainaa siirretään fotopolymeeriviiralta, kuitukonsis-
tenssin ollessa noin 15 % siirtohetkellä, fotopolymeeri-
kankaalle, jossa on 110 lineaarista Idaho-kennoa neliö-
senttimetriä kohden ($711/\text{in}^2$) ja jossa nystyalueiden osuus
5 on 40 % ja fotopolymeerin syvyys 0,23 mm (9 mil). Vettä
poistetaan lisää alipaineavusteisella suotautuksella, kun-
nes rainan kuitukonsistenssi on noin 28 %. Kuvioitu raina
esikuivataan ilmapuhalluksella kuitukonsistenssiin noin
10 65 paino-%. Sitten raina tartutetaan jenkkisyylinterin pin-
taan suihkutetulla kreppausliimalla, joka on vesipitoinen
0,25-%:inen polyvinyylialkoholi (PVA) -liuos. Kuitukonsis-
tenssi kasvaa arviolta 96 %:ksi ennen rainan kuivakrep-
pausta kaapimella. Kaapimen kaltevuuskulma on noin 25 as-
tetta, ja se sijoitetaan suhteessa jenkkisyylinteriin si-
15 ten, että osumiskulma on noin 81 astetta; jenkkisyylinteriä
käytetään suunnilleen nopeudella 244 m/min (800 ft/min).
Kuiva raina rullataan suunnilleen nopeudella 214 m/min
(700 ft/min).

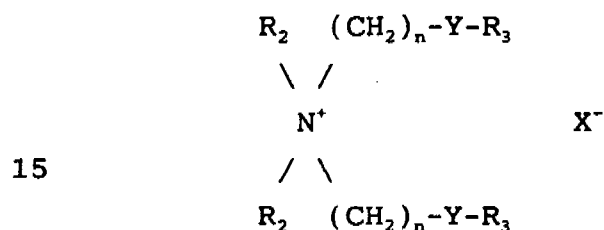
Raina muutetaan kaksinkertaiseksi monikerroksiseksi
20 kasvopaperiksi. Monikerroksisen pehmopaperin neliömassa on
noin 34 g/m^2 [21 #/3M Sq Ft = oletettavasti $21 \text{ lb}/(3\ 000 \text{ ft}^2)$], ja se sisältää noin 1 %:n pysyvää märkälujuushart-
sia, noin 0,2 % biohajoavaa pehmennysaineseosta ja noin
0,05 % retentioapuainehartsia. Tärkeää on, että tuloksena
25 oleva monikerroksinen pehmopaperi on pehmeää ja imukykyis-
tä, sillä on hyvä nöyhtäytymiskestävyys ja se soveltuu
käytettäväksi kasvopaperina.

Patenttivaatimukset

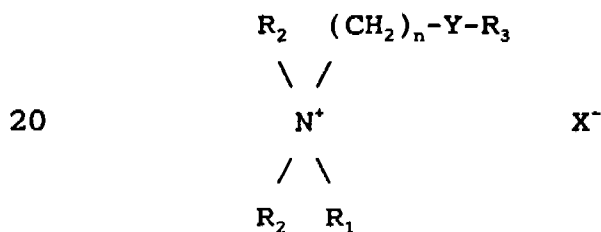
1. Monikerroksinen pehmopaperiraina, t u n n e t -
 t u siitä, että se käsittää vähintään kaksi päällekkäistä
 5 kerrosta, ensimmäisen kerroksen ja vähintään yhden toisen,
 mainittuun ensimmäiseen rajoittuvan kerroksen, ja mainittu
 monikerroksinen raina käsittää

a) paperikuituja;

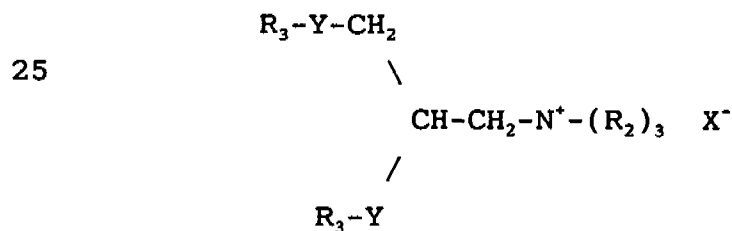
b) noin 0,01 - 3,0 % biohajoavaa kvaternaarista
 10 ammoniumyhdistettä, jolla on edullisesti kaava



tai



tai



30 joissa kukin substituentti R_2 on C_{1-6} -alkyyli- tai -hydrok-
 sialkyyyliryhmä, bentsyyyliryhmä tai niiden seos, edullises-
 ti metyyyliryhmä; kukin substituentti R_1 on C_{12-22} -hydrokar-
 byyliryhmä, substituoitu hydrokarbyyliryhmä tai niiden
 seos, edullisesti C_{16-18} -alkyyli- tai -alkenyyyliryhmä; kukin
 35 substituentti R_3 on C_{11-21} -hydrokarbyyliryhmä, substituoitu

hydrokarbyyliryhmä tai niiden seos, edullisesti C_{15-17} -alkyyli- tai -alkenyyliryhmä; Y on ryhmä -O-C(O)-, -C(O)-O-, -NH-C(O)- tai -C(O)-NH- tai niiden seos; n on 1 - 4 ja X on soveltuva anioni, edullisesti kloridi- tai metyyli-sulfaatti-ioni;

5 c) 0,1 - 3,0 % vesiliukoista polyhydroksyyliyhdistettä, jona mainittuna polyhydroksyyliyhdisteenä tulevat edullisesti kyseeseen glyseroli, sorbitolit, polyglyserolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 150 - 10 800, polyoksieteeniglykolit ja polyoksipropeeniglykolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 4 000, edullisesti 200 - 1 000, edullisimmin 200 - 600, ja niiden seokset;

15 d) 0,01 - 3,0 % sideainetta, jona mainittuna sideaineena tulevat edullisesti kyseeseen pysyvät märkälujuushartsit, edullisesti pysyvää märkälujuutta antavat polyamidi-epikloorihydriini- tai polyakryyliamidihartsit, ja niiden seokset, tilapäiset märkälujuushartsit, edullisesti 20 tärkkelyspohjaiset tilapäiset märkälujuushartsit, kuivalujuushartsit, retentioapuainehartsit ja niiden seokset.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen monikerroksinen pehmopaperiraina, t u n n e t t u siitä, että mainittu monikerroksinen raina käsittää kolme päällekkäistä kuitukerrosta, sisäkerroksen ja kaksi ulkokerrosta, joka mainittu sisäkerros sijaitsee mainittujen kahden ulkokerroksen välissä, mainittu monikerroksinen raina käsittää edullisesti yhden paperikerroksen ja mainittua biohajoavaa kvaternaarisesta ammoniumyhdistettä, mainittua vesiliukoista polyhydroksyyliyhdistettä ja mainittua sideainetta on 25 kutakin yhdessä tai useammassa mainitun monikerroksisen rainan mainituista kuitukerroksista.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen monikerroksinen pehmopaperiraina, t u n n e t t u siitä, että pääosa biohajoavasta kvaternaarisesta ammoniumyhdisteestä ja polyhydroksyyliyhdisteestä on vähintään toisessa mainituista 35

ulkokerroksista, edullisesti kummassakin mainituista ulko-
kerroksista.

4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen monikerrok-
sinen pehmopaperiraina, t u n n e t t u siitä, että pää-
5 osa sideaineesta on mainitussa sisäkerroksessa.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 2 - 4 mukai-
nen monikerroksinen pehmopaperiraina, t u n n e t t u
siitä, että mainittu sisäkerros käsittää suhteellisen pit-
kiä paperikuituja, edullisesti havupuukuituja, edullisim-
10 min pohjoisista havupuulajeista saatuja kuituja, joiden
mainittujen pitkien paperikuitujen keskimääräinen pituus
on vähintään 2,0 mm, ja kumpikin mainittu ulkokerros kä-
sittää suhteellisen lyhyitä paperikuituja, edullisesti
lehtipuukuituja, edullisimmin eukalyptuskuituja, joiden
15 mainittujen lyhyiden paperikuitujen keskimääräinen pituus
on 0,2 - 1,5 mm.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen monikerroksinen
pehmopaperiraina, t u n n e t t u siitä, että mainittu
sisäkerros käsittää havupuukuitujen ja halpojen kuitujen
20 seoksia ja vähintään toinen mainituista ulkokerroksista
käsittää halpoja kuituja tai lehtipuukuitujen ja halpojen
kuitujen seoksia, jolloin mainittuina halpoina kuituina
tulevat kyseeseen sulfiittikuidut, kuumahierrekuidut, ke-
mikumahierrekuidut, keräyspaperikuidut ja niiden seokset.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 6 mukai-
nen monikerroksinen pehmopaperiraina, t u n n e t t u
siitä, että biohajoava kvaternaarinen ammoniumyhdiste on
diesteridi(kevyesti kovetettu taliialkyyli)dimetyyliammo-
niumkloridi tai diesteridi(kevyesti kovetettu taliialkyy-
30 li)dimetyylimetyylisulfaatti.

8. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 7 mukai-
nen monikerroksinen pehmopaperiraina, t u n n e t t u
siitä, että kvaternaarisen ammoniumyhdisteen massasuhde
polyhydroksyyliyhdisteeseen on 1,0:0,3 - 0,3:1,0, edulli-
35 sesti 1,0:0,7 - 0,7:1,0.

9. Moninkertainen pehmopaperituote, t u n n e t -
t u siitä, että se käsittää vähintään kaksi päällekkäin
asetettua patenttivaatimuksen 1 mukaista monikerroksista
pehmopaperirainaa, jolloin mainittu moninkertainen pehmo-
5 paperituote käsittää edullisesti kaksi paperikerrosta,
kumpikin mainituista kahdesta paperikerroksesta käsittää
edullisesti kaksi päällekkäistä kuitukerrosta, mainitut
sideaineet ovat pysyviä märkälujuushartseja tai tilapäisiä
märkälujuushartseja, pääosa mainitusta biohajoavasta kva-
10 ternaarisesta ammoniumyhdisteestä ja mainitusta polyhyd-
roksyyliyhdisteestä on vähintään toisessa mainituista ul-
kokerroksista ja pääosa mainitusta sideaineesta on maini-
tussa sisäkerroksessa.

10. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 9 mu-
15 kainen monikerroksinen pehmopaperiraina, t u n n e t t u
siitä, että mainittu pehmopaperiraina on vessapaperi tai
kasvopaperi.

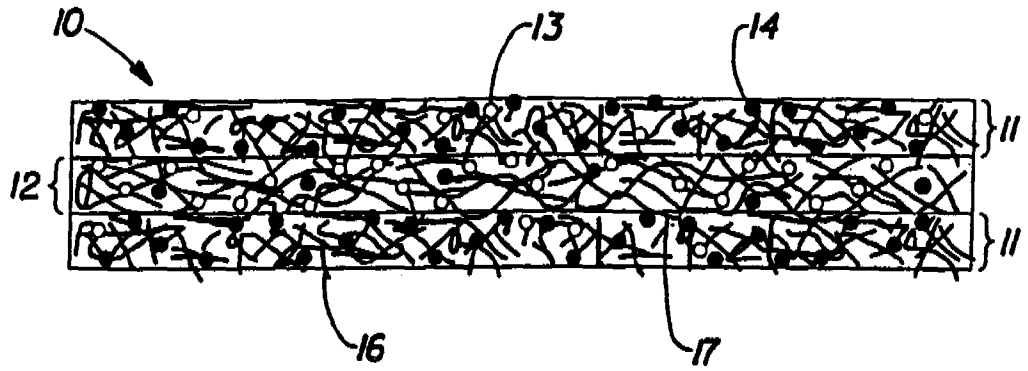


Fig. 1

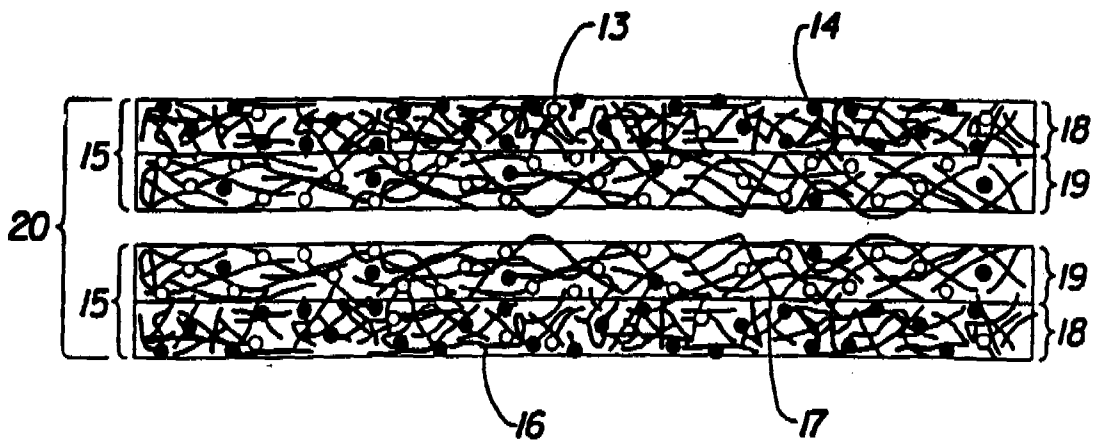


Fig. 2