(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 944720 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 944720

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
D21H 17/07
D21H 17/06
D21H 17/14

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **29.03.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **07.10.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **02.12.1994**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **29.03.1993 PCT/US1993/002875**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

09.04.1992 US 865597

(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, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 • Trokhan, Paul Dennis, Hamilton, OH 45013, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Pehmeä, absorboiva pehmopaperi, joka sisältää biologisesti hajoavaa, k vaternääristä amiiniesteriä sisältävää, pehmentävää yhdistettä ja pysy västi märkälujitettua hartsia

Mjukt, absorberande mjukpapper innehållande en mjukgörande förening, s om innehåller en biologiskt nedbrytbar aminester, och ett permanenet v åtförstärkt harts

Pehmeä, absorboiva pehmopaperi, joka sisältää biologisesti hajoavaa, kvaternääristä amiiniesteriä sisältävää, pehmentävää yhdistettä ja pysyvästi märkälujitettua hartsia

Keksinnön alue

Tämä keksintö liittyy silkkipaperirainoihin. Tarkemmin se liittyy pehmeisiin, imukykyisiin silkkipaperirainoihin, joita voidaan käyttää paperipyyhkeisiin, nenäliinoihin ja kasvopyyhepaperituotteisiin.

Keksinnön tausta

Paperirainoilla tai arkeilla, joita joskus kutsutaan silkkipaperi- tai silkkipaperirainoiksi tai arkeiksi, on lukuisia käyttötarkoituksia nykyaikaisessa yhteiskunnassa. Sellaiset tavarat kuten paperipyyhkeet, nenäliinat ja kasvopyyhkeet ovat kaupan varastotavaraa. Jo pitkään on tunnustettu, että näiden tuotteiden kolme tärkeää fyysistä tunnusmerkkiä ovat niiden pehmeys; niiden imukyky, erityisesti niiden vedenimukyky; ja niiden lujuus, erityisesti niiden märkälujuus. Tutkimus- ja kehittämispyrkimykset on suunnattu kunkin näistä ominaisuuksista parantamiseen vaikuttamatta haitallisesti toisiin samoin kuin kahden tai kolmen ominaisuuden parantamiseen samanaikaisesti.

Pehmeys on kuluttajan havaittavissa oleva kosketusaistimus hänen pidellessään tiettyä tuotetta, liikuttaessaan sitä ihollaan tai rypistäessään sitä kädessään. Tämä kosketusaistimus on useiden fysikaalisten ominaisuuksien yhdistelmä. Eräänä tärkeimmistä pehmeyteen liittyvistä ominaisuuksista alan taitajat pitävät yleensä sen paperirainan jäykkyyttä, josta tuote on valmistettu. Jäykkyyden taas pidetään yleensä olevan suoraan riippuvainen rainan kuivavetolujuudesta.

Lujuus on tuotteen ja sen muodostavien rainojen kyky säilyttää fyysinen eheytensä ja kestää vetämistä, murtumista ja repeytymistä käyttöolosuhteissa, etenkin märkänä.

Imukyky on tuotteen ja sen muodostavien rainojen kyky imeä nestemääriä, erityisesti vesiliuoksia tai -dispersioita. Kuluttajan havaitseman kokonaisimukyvyn pidetään yleensä olevan yhdistelmä, jonka muodostavat tietyn määrän silkkipaperia imemä nesteen kokonaismäärä kylläisessä tilassa ja se nopeus, jolla tämä määrä imee nesteen.

Märkälujuushartsien käyttäminen paperirainan lujuuden kohottamiseksi on laajalti tunnettu. Esimerkiksi Westfeld kuvaa useita tällaisia materiaaleja ja esittää niiden kemiaa julkaisussa Cellulose Chemistry and Technology, Volume 13, sivuilla 813 - 825 (1979).

Freimark et al., US-patenttijulkaisussa 3 755 220, myönnetty 28. elokuuta 1973, mainitsee, että tietyt kemialliset lisäaineet, jotka tunnetaan hajottavina aineina, häiritsevät luonnollista kuitu-kuitu-sitoutumista, jota tapahtuu paperinvalmistusmenetelmien arkinmuodostuksen aikana. Tämä sitoutumisen väheneminen johtaa pehmeämpiin tai vähemmän karkeisiin paperiarkkeihin. Freimark et al. jatkavat kertoen märkälujuushartsien käyttämisestä arkkien märkälujuuden parantamiseksi yhdessä hajottavien aineiden käyttämisen kanssa näiden hajottavien aineiden ei-toivottujen vaikutusten tasapainottamiseksi. Nämä hajottavat aineet alentavat kuivavetolujuutta, mutta yleensä myös märkälujuus alenee.

Shaw, US-patenttijulkaisussa 3 821 068, myönnetty 28. kesäkuuta 1974, kertoo myös, että kemiallisia hajottavia aineita voidaan käyttää alentamaan jäykkyyttä ja näin parantaa silkkipaperirainan pehmeyttä.

Kemiallisia hajottavia aineita on kuvattu useissa viitteissä, kuten US-patenttijulkaisu 3 554 862, Hervey et al., 12. tammikuuta 1971. Näitä materiaaleja ovat kvaternaariset ammoniumsuolat, kuten trimetyylikookosammoniumkloridi, trimetyylioleyyliammoniumkloridi, di(hydrattu tali)dimetyyliammoniumkloridi ja trimetyylistearyyliammoniumkloridi.

Emanuelsson et al., US-patenttijulkaisussa nro 4 144 122, myönnetty 13. maaliskuuta 1979, kertoo monimutkaisten kvaternaaristen ammoniumyhdisteiden, kuten kvaternaaristen bis(alkoksi-(2-hydroksi)propeeni)ammoniumkloridien, käyttämisestä rainojen pehmentämiseen. Nämä kirjoittajat yrittävät myös hajottavien aineiden mahdollisesti aiheuttaman imukyvyn heikkenemisen käyttämällä ionittomia pinta-aktiivisia aineita kuten rasva-alkoholien additiotuotteita eteenioksidin ja propeenioksidin kanssa.

Armak Company, Chicago, Illinois, esittää tiedotteessaan 76 - 17 (1977), että di(hydrattu tali)dimetyyliammoniumkloridin käyttäminen yhdessä polyoksieteeniglykolien rasvahappoestereiden kanssa voivat antaa silkkipaperirainoille sekä pehmeyttä että imukykyä.

Erästä esimerkillistä tulosta parannettuihin paperirainoihin suunnatuista tutkimuksista kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 301 746, Sanford and Sisson, 31. tammikuuta 1967. Huolimatta tässä patenttijulkaisussa kuvatulla menetelmällä valmistetuista korkealaatuisista paperirainoista ja huolimatta näistä rainoista valmistettujen tuotteiden kaupallisesta menestyksestä, parempien tuotteiden etsimiseen suunnatut tutkimusponnistelut ovat jatkuneet.

Esimerkiksi Becker et al., US-patenttijulkaisussa 4 158 594, myönnetty 19. tammikuuta 1979, kuvaavat menetelmää, jonka he vakuuttavat muodostavan lujan, pehmeän kuituarkin. Tarkemmin, he kertovat, että silkkipaperirainan (joka voi olla pehmennetty kemiallisten hajottavien aineiden lisäämisellä) lujuutta voidaan nostaa liimaamalla työstön aikana rainan toinen pinta hienojakoisen kuvion rypytyspinnalle sideaineella (kuten akryylilateksikumiemulsiolla, vesiliukoisella hartsilla tai elastomeerisella sideaineella), joka on kiinnitetty rainan toiselle pinnalle ja hienojakoisen kuvion rypytyspinnalle, ja rypyttämällä raina rypytyspinnalta arkkimateriaalin muodostamiseksi.

Tavanomaiset kvaternaariset ammoniumyhdisteet kuten hyvin tunnetut dialkyylidimetyyliammoniumsuolat (esimerkiksi ditalidimetyyliammoniumkloridi, ditalidimetyyliammoniummetyylisulfaatti, di(hydrattu tali)dimetyyliammoniumkloridi jne.) ovat tehokkaita kemiallisia hajotuttavia aineita. Valitettavasti nämä kvaternaariset ammoniumyhdisteet eivät ole biohajoavia. Hakijat ovat huomanneet, että näiden kvaternaaristen ammoniumsuolojen biohajoavat mono- ja diesterimuunnokset toimivat myös tehokkaasti kemiallisina hajottavina aineina ja parantavat silkkipaperirainojen pehmeyttä.

Tämän keksinnön tarkoitus on tarjota menetelmä korkean pysyvän märkälujuuden pehmeiden imukykyisten silkkipaperirainojen valmistamiseksi.

Lisäksi tämän keksinnön tarkoitus on tarjota korkean pysyvän märkälujuuden pehmeitä imukykyisiä silkkipaperiarkkeja, jotka ovat biohajoavia.

Vielä lisäksi tämän keksinnön tarkoitus on tarjota korkean pysyvän märkälujuuden pehmeitä imukykyisiä paperipyyhetuotteita, jotka ovat biohajoavia.

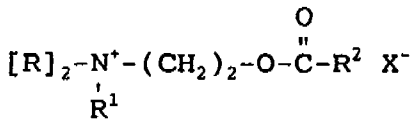
Nämä ja muut tavoitteet saavutetaan käyttämällä tätä keksintöä, mikä tulee hyvin ilmeiseksi seuraavan patenttiselityksen lukemisella.

Keksinnön yhteenveto

Tämä keksintö tarjoaa korkean pysyvän märkälujuuden pehmeitä imukykyisiä silkkipaperirainoja ja menetelmän näiden rainojen valmistamiseksi. Lyhyesti, silkkipaperirainat käsittävät:

a) paperin raaka-ainekuituja;

b) noin 0,01 - 2,0 paino-% kvaternoitua amiiniesteriyhdistettä, joka on kaavaltaan



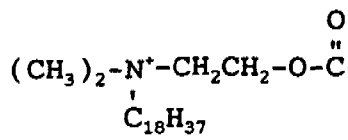
ja sen seoksia; missä kukin substituentti R on C_{1-6}-alkyyli- tai hydroksialkyyliryhmä tai niiden seos; R^1 on

tai C_{13-19}-hiilivetyradikaaliryhmä tai niiden seos; R^2 on C_{13-21}-hiilivetyradikaaliryhmä tai niiden seos; ja X^- on yhteensopiva anioni;

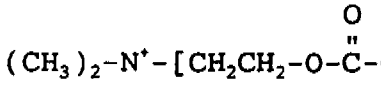
c) noin 0,01 - 2,0 paino-% kostutusainetta; ja

d) noin 0,01 - 3,0 paino-% vesiliukoista pysyvää märkälujuushartsia.

Esimerkkejä tässä keksinnössä käytettäviksi sopivista kvaternoiduista amiiniesteripehmentimistä ovat yhdisteet, jotka ovat kaavaltaan:



ja



Näitä yhdisteitä voidaan pitää tunnettujen dialkyylidimetyyliammoniumsuolojen kuten ditalidimetyyliammoniumkloridin, ditalidimetyyliammoniummetyylisulfaatin, di(hydrattu tali)dimetyyliammoniumkloridin mono- ja diesterimuunnoksia di(hydrattu tali)dimetyyliammoniummetyylisulfaatin ja di(hydrattu tali)dimetyyliammoniumkloridin diesterimuunnoksien ollessa edullisia. Rajoittamatta millään teorialla uskotaan, että esteriosa(t) antavat biohajoavuuden näille yhdisteille.

Esimerkkejä tässä keksinnössä käyttökelpoisista kostutusaineista ovat polyhydroksiyhdisteet, kuten glyse-

roli ja polyeteeniglykolit, joiden molekyylipaino on noin 200 - 2 000, polyeteeniglykolien, joiden molekyylipaino on noin 200 - 600, ollessa edullisia. Muita esimerkkejä sopivista kostutusaineista ovat alkoksyloidut alkoholit lineaaristen alkoksyloitujen alkoholien ja lineaaristen alkyylifenoksyloitujen alkoholien ollessa edullisia.

Tässä keksinnössä käyttökelpoisia pysyviä märkälujuushartseja ovat kaikki ne, joita käytetään paperinvalmistuksessa yleensä. Esimerkkejä edullisista pysyvistä märkälujuushartseista ovat polyamidi-epikloorihydriinihartsit, polyakryyliamidihartsit ja styreeni-butadieenilateksit.

Erityisen edullinen tämän keksinnön silkkipaperimuoto sisältää noin 0,01 - 0,5 paino-% kvaternoitua amiiniesteripehmennintä, noin 0,01 - 0,5 paino-% kostutusainetta ja noin 0,1 - 1,5 paino-% vesiliukoista pysyvää märkälujuushartsia, kaikkien näiden lisäaineiden määrien ollessa silkkipaperin kuivaan kuitupainoon perustuen.

Lyhyesti menetelmä tämän keksinnön silkkipaperirainojen valmistamiseksi käsittää paperimassalietteen valmistamisen edellä mainituista komponenteista, paperimassalietteen levittämisen huokoiselle pinnalle, kuten tasoviiralle, ja veden poistamisen levitetystä massalietteestä.

Kaikki prosenttiosuudet, suhteet ja osuudet ovat tässä painoon perustuvia ellei toisin ilmoiteta.

Tätä keksintöä kuvataan yksityiskohtaisemmin alla.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Vaikka tästä patenttiselityksestä tehdään johtopäätökset patenttivaatimuksissa, jotka nimenomaan osoittavat ja joilla tarkkaan vaaditaan kyseessä olevaa asiaa, jota pidetään keksintönä, uskotaan että tämä keksintö voidaan ymmärtää paremmin lukemalla seuraava yksityiskohtainen kuvaus ja liitteenä olevat esimerkit.

Tässä käytettynä silkkipaperiraina, paperiraina, raina ja paperiarkki viittaavat kaikki paperiarkkeihin,

jotka on valmistettu menetelmällä, jonka vaiheet ovat vesipitoisen paperimassalietteen muodostaminen, tämän massalietteen levittämisen huokoiselle pinnalle, kuten tasoviiralle, ja veden poistamisen tästä massalietteestä painovoiman tai tyhjön avulla valuttamalla, puristamalla tai ilman sitä ja haihduttamalla.

Tässä käytettynä vesipitoinen paperimassaliete on paperinvalmistuksen raaka-ainekuitujen ja jäljempänä kuvattujen kemikaalien muodostama vesiliete.

Tämän keksinnön menetelmän ensimmäinen vaihe on vesipitoisen paperimassalietteen muodostaminen. Massaliete käsittää paperinvalmistuksen raaka-ainekuituja (jäljempänä käytetään joskus nimitystä puumassa), vähintään yhtä märkälujuushartsia, vähintään yhtä kvaternaarista ammoniakkiyhdistettä ja vähintään yhtä kostutusainetta, joita kaikkia tullaan kuvaamaan jäljempänä.

Oletetaan, että puumassa kaikissa muodoissaan käsittää tavallisesti tässä keksinnössä käytettäviä paperinvalmistuksen raaka-ainekuituja. Kuitenkin muita selluloosakuitumassoja, kuten puuvillalinttereitä, bagassia, rayonia jne., voidaan käyttää eikä mitään näistä suljeta pois. Tässä käyttökelpoisia puumassoja ovat kemialliset massat, kuten Kraft-, sulfiitti- ja sulfaattimassat, samoin kuin mekaaniset massat, kuten esimerkiksi puuhioke, kuumahierteet ja kemialliset kuumahierteet (CTMP). Sekä lehtipuumassoja (esimerkiksi eukalyptusmassa) ja havupuumassoja (esimerkiksi kuusi) voidaan käyttää. Tässä keksinnössä käyttökelpoisia ovat myös keräyspaperista valmistetut kuidut, jotka voivat sisältää mitä tahansa tai kaikkia edellä mainituista luokista samoin kuin muita ei-kuitumateriaaleja kuten alkuperäisen paperinvalmistuksen helpottamiseksi käytettyjä täyteaineita ja sideaineita. Edullisesti tässä keksinnössä käytettävät paperinvalmistuksen raaka-ainekuidut ovat pohjoisista havupuista johdettua Kraftmassaa.

Märkälujuushartsit

Tämä keksintö sisältää oleellisena komponenttina noin 0,01 - 3,0 paino-%, edullisemmin noin 0,1 - 1,5 paino-%, kuitujen kuivapainoon perustuen vesiliukoista pysyvää märkälujuushartsia.

Tässä käyttökelpoiset märkälujuushartsit voivat olla usean tyyppisiä. Yleisesti ne hartsit, jotka on aiemmin keksitty ja joilla on tästä eteenpäin käyttöä paperinvalmistuksessa, ovat tässä käyttökelpoisia. Lukuisia esimerkkejä esitetään edellä mainitussa Westfeltin julkaisussa, joka on liitetty tähän viitteenä.

Tavallisessa tapauksessa märkälujuushartsit ovat vesiliukoisia kationisia materiaaleja. Tämä tarkoittaa, että hartsit ovat vesiliukoisia silloin, kun ne lisätään paperimassalietteeseen. On hyvin mahdollista, ja jopa odotettavissa, että myöhemmät tapahtumat kuten silloittuminen tekevät hartsit liukenemattomiksi veteen. Lisäksi jotkut hartsit ovat liukoisia vain tietyissä olosuhteissa kuten rajoitetulla pH-alueella.

Märkälujuushartsien uskotaan yleensä läpikäyvän silloittumis- tai muita kovettumisreaktioita sen jälkeen kun ne on levitetty paperinvalmistuksen raaka-ainekuitujen päälle, sisään tai niiden sekaan. Silloittumista tai kovettumista ei tavallisesti tapahdu niin kauan kuin huomattavia määriä vettä on läsnä.

Erityisen käyttökelpoisia ovat erilaiset polyamidi-epikloorihydriinihartsit. Nämä materiaalit ovat alhaisen molekyylipainon polymeerejä, joissa on funktionaalisia ryhmiä, kuten amino-, epoksi- ja atsetidiniryhmiä. Patenttikirjallisuus on täynnä kuvauksia tällaisten materiaalien valmistusmenetelmistä. US-patenttijulkaisu 3 700 623, Keim, 24. lokakuuta 1972, ja US-patenttijulkaisu 3 772 076, Keim, 13. marraskuuta 1973, ovat esimerkkejä tällaisista patenttijulkaisuista ja molemmat on liitetty tähän viitteinä.

Tavaramerkeillä Kymene 557H ja Kymene LX myytävät polyamidi-epikloorihydriinihartsit, valmistaja Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware, ovat erityisen käyttökelpoisia tässä keksinnössä. Näitä hartseja kuvataan yleisesti edellä mainituissa Keimin patenttijulkaisuissa.

Tässä keksinnössä käyttökelpoisia emäsaktivoituvia polyamidi-epikloorihydriinihartseja myy tavaramerkillä Santo Res, kuten Santo Res 31, Monsanto Company, St. Louis, Missouri. Tämän tyyppisiä materiaaleja kuvataan yleisesti US-patenttijulkaisuissa 3 855 158, Petrovich, 17. joulukuuta 1974; 3 899 388, Petrovich, 12. elokuuta 1975; 4 129 528, Petrovich, 12. joulukuuta 1978; 4 147 586, Petrovich, 3. huhtikuuta 1979; ja 4 222 921, Van Eenam, 16 syyskuuta 1980, kaikki liitetty tähän viitteinä.

Muita tässä käyttökelpoisia vesiliukoisia kationisia hartseja ovat polyakryyliamidihartsit, kuten ne, joita myy tavaramerkillä Parez, kuten Parez 631NC, American Cyanamid Company, Stanford, Connecticut. Näitä materiaaleja kuvataan yleisesti US-patenttijulkaisuissa 3 556 932, Coscia et al., 19 tammikuuta 1971; ja 3 556 933, Williams et al., 19 tammikuuta 1971, kaikki liitetty tähän viitteinä.

Tässä keksinnössä käyttökelpoisia muuntyyppisiä vesiliukoisia hartseja ovat akryyliemulsiot ja anioniset styreeni-butadieenilateksit. Useita esimerkkejä tämän tyyppisistä hartseista esitetään US-patenttijulkaisussa 3 844 880, Meisel et al., 29. lokakuuta 1974, liitetty tähän viitteenä.

Vielä muita vesiliukoisia kationisia hartseja, joilla on käyttöä tässä keksinnössä, ovat ureaformaldehydi- ja melamiiniformaldehydihartsit. Näiden polyfunktionaalisten, reaktiivisten polymeerien molekyylipainot ovat luokkaa muutama tuhat. Tavallisimpia funktionaalisia ryh-

miä ovat typpipitoiset ryhmät, kuten aminoryhmät ja typpeen kiinnittyneet metyloliryhmät.

Vaikkakin ne ovat vähemmän edullisia, polyeteenimini-tyyppiset hartsit ovat käyttökelpoisia tässä keksinnössä.

Täydellisempiä kuvauksia edellä mainituista vesiliukoisista hartseista sisältäen niiden valmistuksen voidaan löytää julkaisusta TAPPI Monograph Series No. 29, Wet Strength In Paper and Paperboard, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (New York; 1965), liitetty tähän viitteenä.

Yllä mainitut märkälujuuslisäaineet johtavat yleensä paperituotteisiin, joilla on pysyvä märkälujuus, eli paperiin, joka asetettuna vesipitoiseen väliaineeseen säilyttää huomattavan osan alkuperäisestä märkälujuudestaan pitkän aikaa. Kuitenkin joillakin paperityypeillä pysyvä märkälujuus voi olla tarpeeton ja ei-toivottu ominaisuus. Paperituotteet, kuten WC-paperi jne., hävitetään yleensä lyhyen käyttöajan jälkeen viemärijärjestelmiin ja niiden kaltaisiin. Tällaisten järjestelmien tukkeutuminen voi olla tuloksena, mikäli paperituote säilyttää pysyvästi hydrolyysiä vastustavat lujuusominaisuutensa.

Viime aikoina valmistajat ovat lisänneet paperituotteisiin tilapäisiä märkälujuuslisäaineita, jolloin märkälujuus on riittävä aiottuun käyttötarkoitukseen, mutta joka sitten alenee liotessaan vedessä. Märkälujuuden aleneminen helpottaa paperituotteen virtausta viemärijärjestelmissä. Tässä käytettynä termi "tilapäinen märkälujuushartsi" tarkoittaa hartsia, joka sallii silkkipaperin, sijoitettaessa vesipitoiseen väliaineeseen, menettää pääosan alkuperäisestä märkälujuudestaan lyhyessä ajassa, esimerkiksi kahdessa minuutissa tai alle, edullisesti 30 sekunnissa tai alle.

Esimerkkejä sopivista tilapäisistä märkälujuushartseista ovat modifioitua tärkkelystä olevat tilapäiset mär-

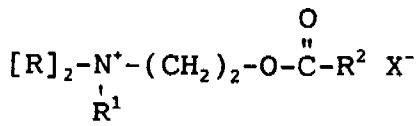
kälujuusaineet, kuten National Starch 78-0800, markkinoija National Starch and Chemical Corporation (New York, New York). Tämän tyyppistä märkälujuusainetta voidaan valmistaa dimetoksietyyli-N-metyyli-klooriasetamidin reaktiolla kationisten tärkkelyspolymeerien kanssa. Modifioidusta tärkkelyksestä valmistettuja tilapäisiä märkälujuusaineita kuvataan myös US-patenttijulkaisussa 4 675 394, Solarek et al., 23. kesäkuuta 1987, joka on liitetty tähän viitteenä. Edullisia pysyviä märkälujuushartseja ovat ne, joita kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 981 557, Bjorkquist, 1. tammikuuta 1991, joka on liitetty tähän viitteenä.

Puhuttaessa yllä luetelluista sekä pysyvien että tilapäisten märkälujuushartsien luokista ja erityisistä esimerkeistä tulee ymmärtää, että luetellut hartsit ovat luonteeltaan esimerkinomaisia eikä niitä ole tarkoitettu rajoittamaan tämän keksinnön piiriä.

Yhteensopivien märkälujuushartsien seoksia voidaan myös käyttää tämän keksinnön suorittamisessa.

Kvaternoitu amiiniesteripehmennin

Tämä keksintö sisältää oleellisena komponenttina noin 0,01 - 2,0 paino-%, edullisemmin noin 0,01 - 0,5 paino-%, kuitujen kuivapainoon perustuen kvaternoitua amiiniesteripehmennintä, joka on kaavaltaan:



ja sen seoksia; missä kukin substituentti R on lyhytketjuinen (C_{1-6}, edullisesti C_{1-3})alkyyli tai hydroksialkyyliryhmä, esimerkiksi metyyli (edullisin), etyyli, propyyli, hydroksietyyli, ja niiden kaltaiset, tai niiden seokset; R^1 on $(CH_2)_2-O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-R^2$ tai pitkäketjuinen C_{13-19}-hiilivetyradikaalisubstituentti, edullisesti C_{16-18}-alkyyli, edullisimmin suo-

raketjuinen C_{18}-alkyyli; R^2 on pitkäketjuinen C_{13-21}-hiilivetyradikaalisubstituentti, edullisesti C_{13-17}-alkyyli, edullisimmin suoraketjuinen C_{15}-alkyyli. Vastaioni X^- ei ole tässä kriittinen, ja se voi olla mikä tahansa pehmentimen kanssa yhteensopiva anioni kuten halidi (esimerkiksi kloridi tai bromidi) tai metyylisulfaatti. Edullisesti X^- on metyylisulfaatti tai kloridi. Ymmärretään, että substituentit R, R^1 ja R^2 voivat vaihtoehtoisesti olla substituoituja erilaisilla ryhmillä, kuten alkoksyyli, hydroksyyli, tai ne voivat olla haaraketjuisia, mutta sellaiset materiaalit eivät ole tässä edullisia. Edullisina yhdisteinä voidaan pitää tunnettujen dialkyylidimetyyliammoniumsuolojen kuten ditalidimetyyliammoniumkloridin, ditalidimetyyliammoniummetyylisulfaatin, di(hydrattu tali)-dimetyyliammoniumkloridin mono- ja diesterimuunnoksia di-(hydrattu tali)dimetyyliammoniummetyylisulfaatin ja di-(hydrattu tali)dimetyyliammoniumkloridin diesterimuunnoksien ollessa edullisia.

Tali on luonnossa esiintyvä materiaali, jolla on vaihteleva koostumus. Swern, Ed. teoksessa Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Third Edition, John Wiley and Sons (New York 1964), taulukossa 6.13, osoittaa, että tyypillisesti 78 % tai enemmän talin rasvahapoista sisältää 16 tai 18 hiiliatomia. Tyypillisesti puolet talissa läsnä olevista rasvahapoista on tyydyttämättömiä, pääasiassa oleiinihapon muodossa. Synteettiset samoin kuin luonnon "talit" ovat tämän keksinnön piirissä.

Edellä mainitut yhdisteet, joita käytetään tämän keksinnön suorittamisessa aktiivisina pehmentiminä, valmistetaan käyttämällä tavallista reaktiokemiaa. Esimerkiksi tyypillisessä dialkyylidimetyyliammoniumsuolan monoesterimuunnoksen synteesissä kaavan $RR^1NCH_2CH_2OH$ amiini esteröidään hydroksyyliryhmästä kaavan $R^2C(O)Cl$ happokloridilla, sitten kvaternoidaan alkyylihalidilla RX antamaan halutun reaktiotuotteen (missä R, R^1 ja R^2 ovat kuten tässä

patenttihakemuksessa määritetään). Edullisen monoesteripehmentimen synteesimenetelmää kuvataan yksityiskohtaisemmin jäljempänä. Kuitenkin kemian taitajat tulevat huomaamaan, että tämä reaktiojärjestys sallii laajan yhdistevalikoiman valmistamisen. Kuvaavina, ei-rajoittavina esimerkkeinä voidaan mainita seuraavat kvaternoidut amiinimonoesterit (joissa kaikki pitkäketjuiset alkyylisubstituentit ovat suoraketjuisia):

$[CH_3]_2[C_{18}H_{37}]^+NCH_2CH_2OC(O)C_{15}H_{31}Br^-$

$[CH_3]_2[C_{13}H_{27}]^+NCH_2CH_2OC(O)C_{17}H_{35}Cl^-$

$[C_2H_5]_2[C_{17}H_{35}]^+NCH_2CH_2OC(O)C_{13}H_{27}Cl^-$

$[C_2H_5][CH_3][C_{18}H_{37}]^+NCH_2CH_2OC(O)C_{14}H_{29}CH_3SO_4^-$

$[C_3H_7][C_2H_5][C_{16}H_{33}]^+NCH_2CH_2OC(O)C_{15}H_{31}Cl^-$

$[iso\text{-}C_3H_7][CH_3][C_{18}H_{37}]^+NCH_2CH_2OC(O)C_{15}H_{31}Cl^-$

Samalla tavoin tyypillisessä dialkyylidimetyyliammoniumsuolan diesterimuunnoksen synteesissä kaavan $RN(CH_2CH_2OH)_2$ amiini esteröidään molemmista hydroksyyliryhmistä kaavan $R^2C(O)Cl$ happokloridilla, sitten kvaternoidaan alkyylihalidilla RX antamaan halutun reaktiotuotteen (missä R ja R^2 ovat kuten tässä patenttihakemuksessa määritetään). Edullisen diesteripehmentimen synteesimenetelmää kuvataan yksityiskohtaisemmin jäljempänä. Kuitenkin kemian taitajat tulevat huomaamaan, että tämä reaktiojärjestys sallii laajan yhdistevalikoiman valmistamisen. Kuvaavina, ei-rajoittavina esimerkkeinä voidaan mainita seuraavat (joissa kaikki pitkäketjuiset alkyylisubstituentit ovat suoraketjuisia):

$[HO\text{-}CH(CH_3)CH_2][CH_3]^+N[CH_2CH_2OC(O)C_{15}H_{31}]_2Br^-$

$[C_2H_5]_2{}^+N[CH_2CH_2OC(O)C_{17}H_{35}]_2Cl^-$

$[CH_3][C_2H_5]^+N[CH_2CH_2OC(O)C_{13}H_{27}]_2I^-$

$[C_3H_7][C_2H_5]^+N[CH_2CH_2OC(O)C_{15}H_{31}]_2SO_4^-CH_3$

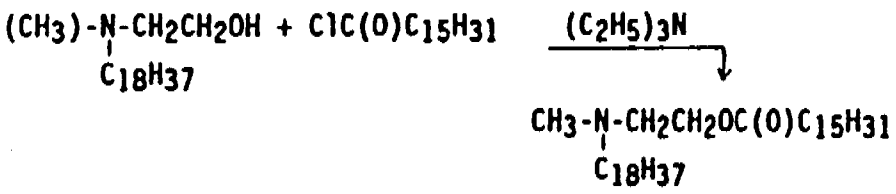
$[CH_3]_2{}^+N\text{-}CH_2CH_2OC(O)C_{15}H_{31}Cl^-$

$CH_2CH_2OC(O)C_{17}H_{35}$

Kvaternoidun amiinimonoesteripehmentimen synteesi

Tässä käytettävän edullisen biohajoavan kvaternoidun amiinimonoesteripehmentimen synteesi suoritetaan seuraavalla kaksivaiheisella menetelmällä:

Vaihe A. Amiinin synteesi



0,6 moolia oktadekyylietanolimetyyliamiinia annostellaan 3 litran kolmikaulakolviin, joka on varustettu palautusjäähdyttimellä, argon (tai typpi)yhteellä ja kahdella lisäyssuppilolla. Toiseen lisäyssuppiloon annostellaan 0,4 moolia trietyyliamiinia ja toiseen lisäyssuppiloon annostellaan 0,6 moolia palmitoyylikloridia 1:1-liuoksessa meteenikloridin kanssa. Meteenikloridi (750 ml) lisätään amiinin sisältävään reaktioastiaan ja se kuumennetaan lämpötilaan 35 °C (vesihauteessa). Trietyyliamiini lisätään pisaroittain ja lämpötila nostetaan arvoon 40 - 45 °C samalla sekoittaen puolen tunnin aikana. Palmitoyylikloridi/meteenikloridiliuos lisätään pisaroittain ja sen annetaan lämmetä lämpötilassa 40 - 45 °C inertissä ympäristössä yli yön (12 - 16 h).

Reaktioseos jäähdytetään huoneenlämpötilaan ja laimennetaan kloroformilla (1 500 ml). Tuotteen kloroformiliuos annostellaan erotussuppiloon (4 l) ja pestään kylläisellä NaCl:lla, laimealla $Ca(OH)_2$:lla, 50-%:isella K_2CO_3:lla (3 kertaa)* ja lopuksi kylläisellä NaCl:lla. Orgaaninen kerros otetaan talteen ja kuivataan $MgSO_4$:lla, suodatetaan ja liuottimet poistetaan kiertohaihduttimella. Lopullinen kuivaus suoritetaan suurtyhjössä (33,3 Pa/0,25 mmhg).

*Huom: 50-%:inen K_2CO_3-kerros on kloroformikerroksen alla.

Analyysi

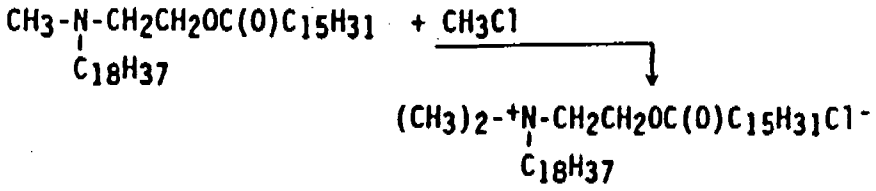
TLC (ohutkerroskromatografia)**: liuotin (75 % dietyylieetteri : 25 % heksaani) Rf = 0,7.

IR (CCl_4): 2910, 2850, 2760, 1722, 1450, 1370 cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 2,1 - 2,5 (8H), 2,1 (3H), 1,20 (58H), 0,9 (6H) ppm (referenssi tetrametyylisilaani = 0 ppm).

**10 x 20 cm:n esiuurretut lasilevyt, 250 mikronin silikageeli; näkyväksi tekeminen PMA:lla värjäten (fosfomolybdeenihappo - 5 % etanolissa).

Vaihe B. Kvaternointi



0,5 moolia vaiheessa A valmistettua oktadekyylipalmitoyylioksietyylimetyyliamiinia annostellaan autoklaavin letkuun yhdessä 200 - 300 ml (vedetöntä) asetonitriiliä kanssa. Sitten tämä erä syötetään autoklaaviin ja puhdistetaan kolme kertaa heliumilla (2,17 MPa/16275 mmHg) ja kerran CH_3Cl:lla. Sitten reaktion lämpötila nostetaan arvoon 80 °C CH_3Cl-paineessa 480 kPa (3604 mmHg) ja liuotin valutetaan pois reaktioseoksesta. Erä liuotetaan kloroformiin ja liuotin poistetaan kiertohaihduttimella, jota seuraa kuivattaminen suurtyhjössä (33,3 Pa/0,25 mmHg). Sekä $C_{18}H_{37}$- että $C_{15}H_{31}$-substituentit tässä erittäin edullisessa yhdisteessä ovat n-alkyylejä.

Analyysi

TLC (5:1 kloroformi:metanoli)*: Rf = 0,25.

IR (CCl_4): 2910, 2832, 1730, 1450 cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 4,0 - 4,5 (2H), 35 (6H), 2,0 - 2,7 (6H), 1,2 - 1,5 (58H), 0,9 (6H) ppm (referenssi tetrametyylisilaani = 0 ppm).

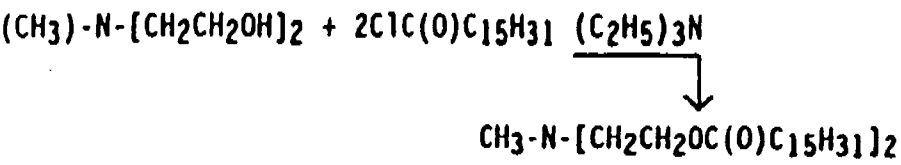
^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ 172,5, 65,3, 62,1, 57,4, 51,8, 33,9, 31,8, 29,5, 28,7, 26,2, 22,8, 22,5, 14,0 (referenssi tetrametyylisilaani = 0 ppm).

**10 x 20 cm:n esiuurretut lasilevyt, 250 mikronin silikageeli; näkyväksi tekeminen PMA:lla värjäten.

Kvaternoidun amiinidiesteripehmentimen synteesi

Tässä käytettävä edullinen biohajoava kvaternoitu amiinidiesteripehmennin voidaan syntetisoida käyttämällä seuraavaa kaksivaiheista menetelmää:

Vaihe A. Amiinin synteesi



0,6 moolia metyylidietanoliamiinia annostellaan 3 litran kolmikaulakolviin, joka on varustettu palautusjäähdyttimellä, argon (tai typpi)yhteellä ja kahdella lisäyssuppilolla. Toiseen lisäyssuppiloon annostellaan 0,8 moolia trietyyliamiinia ja toiseen lisäyssuppiloon annostellaan 1,2 moolia palmitoyylikloridia 1:1-liuoksessa meteenikloridin kanssa. Meteenikloridi (750 ml) lisätään amiinin sisältävään reaktioastiaan ja se kuumennetaan lämpötilaan 35 °C (vesihauteessa). Trietyyliamiini lisätään pisaroittain ja lämpötila nostetaan arvoon 40 - 45 °C samalla sekoittaen puolen tunnin aikana. Palmitoyylikloridi/meteenikloridiliuos lisätään pisaroittain ja sen annetaan lämmetä lämpötilassa 40 - 45 °C inertissä ympäristössä yli yön (12 - 16 h).

Reaktioseos jäähdytetään huoneenlämpötilaan ja laimennetaan kloriformilla (1 500 ml). Tuotteen kloroformiliuos annostellaan erotussuppiloon (4 l) ja pestään kylläisellä NaCl:lla, laimealla $Ca(OH)_2$:lla, 50-%:isella K_2CO_3:lla (3 kertaa)* ja lopuksi kylläisellä NaCl:lla. Orgaaninen kerros otetaan talteen ja kuivataan $MgSO_4$:lla,

suodatetaan ja liuottimet poistetaan kiertohaihduttimella. Lopullinen kuivaus suoritetaan suurtyhjössä (33,3 Pa/0,25 mmHg).

*Huom: 50-%:inen K_2CO_3-kerros on kloroformikerroksen alla.

Analyysi

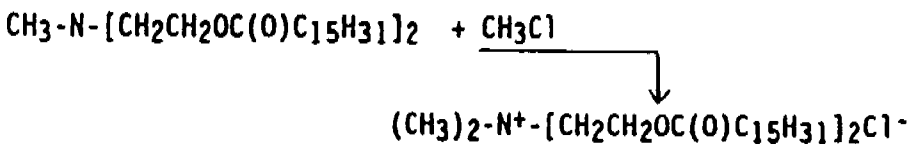
TLC (ohutkerroskromatografia)**: liuotin (75 % dietyylieetteri : 25 % heksaani) Rf = 0,75.

IR (CCl_4): 2920, 2850, 1735, 1450, 1155, 1100 cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 3,9 - 4,1 (2H), 2,1 - 2,8 (8H), 2,3 (3H), 1,25 (52H), 1,1 (6H), 0,8 (6H) ppm (referenssi tetrametyylisilaani = 0 ppm).

**10 x 20 cm:n esiuurretut lasilevyt, 250 mikronin silikageeli; näkyväksi tekeminen PMA:lla värjäten (fosfomolybdeenihappo - 5 % etanolissa).

Vaihe B. Kvaternointi



0,5 moolia vaiheessa A valmistettua metyylidietanolipalmitaattiamiinia annostellaan autoklaavin letkuun yhdessä 200 - 300 ml (vedetöntä) asetonitriiliä kanssa. Sitten tämä erä syötetään autoklaaviin ja puhdistetaan kolme kertaa heliumilla (2,17 MPa/16275 mmHg) ja kerran CH_3Cl:lla. Sitten reaktion lämpötila nostetaan arvoon 80 °C CH_3Cl-paineessa 480 kPa (3 604 mmHg) 24 tunnin ajaksi. Sitten autoklaavin letku poistetaan reaktioseoksesta. Erä liuotetaan kloroformiin ja liuotin poistetaan kiertohaihduttimella, jota seuraa kuivattaminen suurtyhjössä (33,3 Pa/0,25 mmHg).

Analyysi

TLC (5:1 kloroformi:metanoli)*: Rf = 0,35.

IR (CCl_4): 2915, 2855, 1735, 1455, 1150 cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ 4,5 - 5,0 (2H), 4,0 - 4,4 (4H), 3,7 (6H), 2,0 - 2,5 (4H), 1,2 - 1,5 (52H), 0,9 (6H) ppm (referenssi tetrametyylisilaani = 0 ppm).

^{13}C-NMR ($CDCl_3$): δ 172,8, 63,5, 57,9, 52,3, 33,8, 31,8, 31,4, 29,6, 24,6, 22,6, 14,1 ppm (referenssi tetrametyylisilaani = 0 ppm).

**10 x 20 cm esiuurretut lasilevyt, 250 mikronin silikageeli; näkyväksi tekeminen PMA:lla värjäten.

Vaikka alan taitaja voi valmistaa aktiivista pehmennintä käyttäen normaalia reaktiokemiaa kuten yllä kuvataan, useita kvaternoituja amiiniesteriyhdisteitä on myös kaupallisesti saatavissa kauppanimillä SYNPROLAM FS, valmistaja ICI, ja REWOQUAT, valmistaja REWO. Edullinen kvaternoitu amiiniesteripehmennin, eli di(hydrattu tali)-dimetyyliammoniumkloridin diesteri, on kaupallisesti saatavissa, valmistaja Sherex Chemical Company Inc., Dublin, Ohio, kauppanimellä "Adogen DDMC".

Kostutusaine

Tämä keksintö sisältää oleellisena komponenttina noin 0,01 - 2,0 paino-%, edullisemmin noin 0,01 - 0,5 paino-%, kuitujen kuivapainoon perustuen kostutusainetta.

Esimerkkejä tässä keksinnössä käyttökelpoisista kostutusaineista ovat polyhydroksiyhdisteet, kuten glyseroli ja polyeteeniglykolit, joiden molekyylipaino on noin 200 - 2 000 polyeteeniglykolien, joiden molekyylipaino on noin 200 - 600, ollessa edullisia.

Erityisen edullinen polyhydroksikostutusaine on polyeteeniglykoli, jonka molekyylipaino on noin 400. Tätä materiaalia on kaupallisesti saatavissa, toimittaja Union Carbide Company, Danbury, Connecticut, kauppanimellä "PEG-400".

Tässä keksinnössä käyttökelpoisia muuntyyppisiä kostutusaineita ovat alkoksyloidut alkoholit. Edullisesti alkoksyloitu alkoholi-kostutusaineet valitaan ryhmästä, joka käsittää lineaariset alkoksyloidut alkoholit, lineaa-

riset alkyylifenoksyloidut alkoholit ja niiden seokset. Edullisimmin alkoksylaatti on lineaarinen etoksyloitu alkoholi tai lineaarinen alkyylifenoksipoly(eteenioksi)-alkoholi.

Erityiset tässä keksinnössä käyttökelpoiset etoksyloidut alkoholit valitaan ryhmästä, joka käsittää lineaaristen C_{8-18}-rasva-alkoholien kondensaatiotuotteet noin 1 - 10 moolin eteenioksidia kanssa ja niiden seokset. Esimerkkejä tämän tyyppisistä lineaarisista etoksyloiduista alkoholeista ovat Neodol 23-3 (lineaarisen C_{12-13}-alkoholin kondensaatiotuote 3 moolin eteenioksidia kanssa), Neodol 91-2,5 (lineaarisen C_{9-11}-alkoholin kondensaatiotuote 2,5 moolin eteenioksidia kanssa), Neodol 45-9 (lineaarisen C_{14-15}-alkoholin kondensaatiotuote 9 moolin eteenioksidia kanssa), Neodol 45-7 (lineaarisen C_{14-15}-alkoholin kondensaatiotuote 7 moolin eteenioksidia kanssa), Neodol 45-4 (lineaarisen C_{14-15}-alkoholin kondensaatiotuote 4 moolin eteenioksidia kanssa), joita kaikkia myy Shell Chemical Company. Edullisia ovat lineaaristen C_{10-15}-alkoholien kondensaatiotuotteet noin 4 - 8 moolin eteenioksidia kanssa, edullisimpia ovat lineaaristen C_{12-13}-alkoholien kondensaatiotuotteet 7 moolin eteenioksidia kanssa (esimerkiksi Neodol 23-7).

Erityiset tässä keksinnössä käyttökelpoiset lineaariset fenoksipoly(eteenioksi)alkoholit valitaan ryhmästä, joka käsittää C_{8-18}-alkyylifenoksirasva-alkoholien kondensaatiotuotteet noin 1 - 10 moolin eteenioksidia kanssa ja niiden seokset. Esimerkkejä tämän tyyppisistä alkyylifenoksipoly(eteenioksi)alkoholeista ovat Igepal RC-520, Igepal RC-620, Igepal DM-530, Igepal CTA-639W, joita kaikkia myy Rhone Poulenc Corporation (Cranbury, N. J.). Edullisimpia ovat Igepal RC-520 ja Igepal RC-620.

Vaihtoehtoiset aineet

Paperinvalmistuksessa tavallisesti käytettäviä muita kemikaaleja voidaan lisätä paperimassalietteeseen, kun-

han ne eivät vaikuta merkittävästi ja kielteisesti näiden kolmen vaadittavan kemikaalin pehmeyttä, imukykyä ja märkälujuutta parantaviin vaikutuksiin.

Esimerkiksi pinta-aktiivisia aineita voidaan käyttää tämän keksinnön silkkipaperirainojen käsittelemiseksi. Pinta-aktiivisen aineen määrä, mikäli sitä käytetään, on edullisesti noin 0,01 - 2,0 paino-% perustuen silkkipaperin kuitujen kuivapainoon. Pinta-aktiivisissa aineissa on edullisesti kahdeksan tai useamman hiiliatomin alkyyliketjuja. Esimerkinomaisia anionisia pinta-aktiivisia aineita ovat lineaariset alkyylisulfonaatit ja alkyylibentseenisulfonaatit. Esimerkinomaisia ionittomia pinta-aktiivisia aineita ovat alkyyliglykosidit sisältäen alkyyliglykosidiesterit, kuten Crodesta™ SL-40, jota myy Croda, Inc. (New York, NY); alkyyliglykosidieetterit, kuten kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 011 389, W. K. Langdon et al., 8. maaliskuuta 1977.

Muuntyyppisiä kemikaaleja, joita voidaan lisätä, ovat kuivalujuutta kohottavat lisäaineet silkkipaperirainojen vetolujuuden kohottamiseksi. Esimerkkejä kuivalujuutta kohottavista lisäaineista ovat ACCO-tuoteryhmän kationiset polymeerit, kuten ACCO 771 ja ACCO 514. Kuivalujuutta kohottavan lisäaineen määrä, mikäli sitä käytetään, on edullisesti noin 0,01 - 1,0 paino-% perustuen silkkipaperin kuitujen kuivapainoon.

Yllä oleva kemiallisten lisäaineiden luettelon on tarkoitettu olevan luonteeltaan ainoastaan esimerkinomainen, eikä sen ole tarkoitus rajoittaa keksinnön piiriä.

Paperimassaliete voidaan muodostaa tai valmistaa helposti paperinvalmistuksen taitajien hyvin tuntemilla sekoitusmenetelmillä ja -laitteistoilla.

Yllä kuvatut kolmen tyyppiset kemikaalit, eli kvaternoidut amiiniesteripehmentimet, kostutusaineet ja vesiliukoiset pysyvät märkälujahartsit, lisätään edullisesti vesipitoiseen paperinvalmistuksen raaka-ainekuituihin tai

paperimassalietteeseen paperikoneen märässä päässä jossakin sopivassa pisteessä tasoviiran tai rainanmuodostusvaiheen edellä. Kuitenkin yllä mainittujen kemikaalien lisäämiset märän rainan muodostumisen jälkeen ja ennen rainan lopullista kuivaamista antavat myös huomattavia parannuksia pehmeyteen, imukykyyn ja märkälujuuteen ja ne ovat selvästi sisällytettyjä tämän keksinnön piiriin.

On huomattu, että kemialliset lisäaineet ovat tehokkaampia, kun kvaternoitu amiiniesteriyhdiste ja kostutusaine ensin esisekoitetaan keskenään ennen lisäämistä paperimassalietteeseen. Edullinen menetelmä, kuten jäljempänä esimerkissä 1 yksityiskohtaisemmin tullaan kuvaamaan, käsittää ensin kostutusaineen kuumentamisen lämpötilaan noin 85 °C, ja sitten kvaternoidun amiiniesteriyhdisteen lisäämisen kuumaan kostutusaineeseen juoksevan "sulan" muodostamiseksi. Edullisesti kvaternoidun amiiniesteriyhdisteen ja kostutusaineen moolisuhde on noin 1:1, vaikkakin tämä suhde vaihtelee riippuen käytettävän kostutusaineen ja kvaternoidun amiiniesteriyhdisteen molekyylipainosta. Sitten kvaternoiduntu amiiniesteriyhdisteen ja kostutusaineen sula laimennetaan haluttuun pitoisuuteen ja sekoitetaan muodostamaan vesipitoinen rakkulaliuos, joka sitten lisätään paperimassalietteeseen.

Koska kvaternoidut amiiniesteriyhdisteet (sekä mono- että diesterit) ovat jossakin määrin alttiita hydrolyysille, niitä pitää käsitellä melko varovasti laimennettaessa haluttuihin pitoisuuksiin. Esimerkiksi tässä muodostetaan vakaita laimeita nestemäisiä koostumuksia pH-välillä noin 2,0 - 5,0, edullisesti noin 3,0 ± 0,5. pH voidaan säätää lisäämällä Bronsted-happoa. Esimerkkejä sopivista Bronsted-hapoista ovat epäorgaaniset mineraalihapot, karboksyylihapot, erityisesti alhaisen molekyylipainon (C_{1-5}) karboksyylihapot ja alkyylisulfonihapot. Sopivia epäorgaanisia happoja ovat HCl, H_2SO_4, HNO_3 ja H_3PO_4. Sopivia orgaanisia happoja ovat muurahaishappo, etikkahap-

po, metyylisulfonihappo ja etyylisulfonihappo. Edullisia happoja ovat suolahappo ja fosforihappo.

Rajoittamatta teorialla uskotaan, että kostutusaine parantaa selluloosakuitujen joustavuutta, parantaa kuitujen imukykyä ja toimii vakauttaen kvaternoitua amiiniesteriyhdistettä vesiliuoksessa. Erillään laimennetaan myös pysyvät märkälujuushartsit sopivaan pitoisuuteen ja lisätään paperimassalietteeseen. Kvaternoitu amiiniesteri/kostutusaine-kemiallinen pehmenninkoostumus toimii tehden paperituotteen pehmeäksi ja imukykyiseksi, kun taas pysyvä märkälujuushartsi varmistaa, että tuloksena olevalla paperilla on myös korkea pysyvä märkälujuus. Toisin sanoen tämä keksintö mahdollistaa paitsi silkkipaperirainojen sekä pehmeyden että imukyvyn parantamisen, antaa myös korkean pysyvän märkälujuuden.

Tämän keksinnön menetelmän toinen vaihe on paperimassalietteen levittäminen huokoiselle pinnalle ja kolmas on veden poistaminen näin levitetystä massalietteestä. Menetelmät ja laitteistot, joita voidaan käyttää näiden kahden käsittelyvaiheen suorittamiseen, ovat paperinvalmistuksen taitajille hyvin selviä.

Tämä keksintö on sovellettavissa yleisesti silkkipaperille sisältäen mutta ei rajoittuen tavanomaisesti huopakuvioituun silkkipaperiin; kuvioituun silkkipaperiin kuten esimerkiksi edellä mainitussa Sanford-Sisson US-patenttijulkaisussa ja sen seuraajissa; ja korkean ominaistilavuuden silkkipaperissa kuten esimerkiksi US-patenttijulkaisussa 3 812 000, Salvucci, Jr., myönnetty 21. toukokuuta 1974. Silkkipaperi voi olla rakenteeltaan homogeenista tai monikerroksista; ja siitä valmistetut silkkipaperituotteet voivat olla rakenteeltaan yksikerroksisia tai monikerroksisia. Edullisesti silkkipaperin neliömassa on välillä 10 - 65 g/m^2 ja tiheys noin 0,60 g/cm^3 tai alle. Edullisemmin neliömassa on alle noin 35 g/m^2 tai vähemmän

ja tiheys noin 0,30 g/cm^3 tai vähemmän. Edullisimmin tiheys on välillä 0,04 - 0,20 g/cm^3.

Tavanomaisesti puristettu silkkipaperi ja menetelmät tällaisen paperin valmistamiseksi ovat alalla tunnettuja. Tällaista paperia valmistetaan tyypillisesti levittämällä paperimassaliete huokoiselle muodostusviiralle. Tästä muodostusviirasta käytetään alalla usein nimitystä tasoviira. Kun massaliete on levitetty muodostusviiralle, siitä käytetään nimitystä raina. Rainalta poistetaan vesi puristamalla rainaa kuivaamalla kohotetuissa lämpötiloissa. Juuri kuvatut nimenomaiset menetelmät ja tyypilliset laitteistot tämän keksinnön mukaisten rainojen valmistamiseksi ovat alan taitajien hyvin tuntemia. Tyypillisessä menetelmässä alhaisen sakeuden massaliete annostellaan paineistetusta perälaatikosta. Perälaatikossa on aukko ohuen massalietekerroksen levittämiseksi tasoviiralle määrän rainan muodostamiseksi. Sitten rainasta tyypillisesti poistetaan vesi kuitusakeuteen välille noin 7 - 25 % (perustuen rainan kokonaispainoon) tyhjökuivatuksella sitä kuivataan edelleen puristustoimenpiteillä, jolloin raina alistetaan vastakkain olevien mekaanisten välineiden kehittämällä paineella, esimerkiksi sylinterimäisillä teloilla. Sitten kuivattua rainaa puristetaan edelleen ja kuivataan virtausrumpulaitteistolla, joka alalla tunnetaan jenkkisylinterinä. Jenkkisylinterissä paine voidaan kehittää mekaanisesti kuten vastakkaisilla silinterimäisillä rummuilla, jotka painautuvat rainaa vasten. Voidaan käyttää useita jenkkisylintereitä, jolloin rumpujen välissä tapahtuu vaihtoehtoisesti lisäpuristusta. Silkkipaperirakenteita, jotka muodostuvat, nimitetään jäljempänä tavanomaisiksi, puristetuiksi silkkipaperirakenteiksi. Tällaisten arkkien katsotaan olevan puristettuja, koska raina alistetaan huomattaville mekaanisille puristusvoimille kuitujen ollessa märkiä ja sitten kuivataan ollessaan puristetussa tilassa.

Kuvioidun silkkipaperin määritetään omaavan suhteellisen korkean ominaistilavuuden alueen, jolla on suhteellisen alhainen kuitutiheys, ja tiivistettyjen vyöhykkeiden muodostelman, joilla on suhteellisen korkea kuitutiheys. Korkean ominaistilavuuden alueen määritetään vaihtoehtoisesti olevan pehmikealueita. Tiivistetyistä vyöhykkeistä käytetään vaihtoehtoisesti nimitystä solmualueet. Tiiviit vyöhykkeet voivat olla erossa toisistaan korkean ominaistilavuuden alueella tai ne voivat olla kiinnittyneet toisiinsa korkean ominaistilavuuden alueella. Edullisia menetelmiä kuvioidun silkkipaperirainan valmistamiseksi kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 301 746, Sanford and Sisson, 31. tammikuuta 1967, US-patenttijulkaisussa 3 974 025, Peter G. Ayers, 10. elokuuta 1976, ja US-patenttijulkaisussa 4 191 609, Paul D. Trokhan, 4. maaliskuuta 1980, ja US-patenttijulkaisussa 4 637 859, Paul D. Trokhan, 20. tammikuuta 1987; kaikki liitetty tähän viitteinä.

Yleisesti kuvioituja rainoja valmistetaan edullisesti levittämällä paperimassaliete huokoiselle muodostusviiralle, kuten tasoviiralle, märän rainan muodostamiseksi ja sitten asettamalla tämä raina tukirakenteiden väliin. Rainaa puristetaan tukirakenteita vasten, mikä johtaa rainassa tiivistettyihin alueisiin paikoissa, jotka vastaavat tukirakenteiden ja märän rainan kosketuspisteitä. Rainan jäljelle jäävää osaa, joka ei puristu tämän toimenpiteen aikana, nimitetään korkean ominaistilavuuden alueeksi. Tätä korkean ominaistilavuuden aluetta voidaan edelleen kuohkeuttaa nestepaineen avulla kuten tyhjölaitteella tai läpipuhalluskuivaimella tai puristamalla mekaanisesti rainaa tukirakennetta vasten. Rainasta poistetaan vesi, ja vaihtoehtoisesti se esikuivataan, sillä tavoin että vältetään oleellisesti korkean ominaistilavuuden alueen puristamista. Tämä saavutetaan edullisesti nestepaineella kuten tyhjölaitteella tai läpipuhalluskuivaimella tai

vaihtoehtoisesti puristamalla mekaanisesti rainaa tukirakennetta vasten siten, että korkean ominaistilavuuden aluetta ei puristeta. Vedenpoisto-, vaihtoehtoinen esikuivaus- ja tiivistettyjen alueiden muodostusvaiheet voidaan yhdistää tai yhdistää osittain suoritettujen käsittelyvaiheiden kokonaislukumäärän vähentämiseksi. Tiivistettyjen alueiden muodostamisen, vedenpoiston ja vaihtoehtoisen esikuivauksen jälkeen raina kuivataan lopullisesti, edullisesti yhä välttäen mekaanista puristusta. Edullisesti noin 8 - 55 % silkkipaperin pinnasta koostuu tiivistetyistä solmuista, joiden suhteellinen tiheys on vähintään 125 % korkean ominaistilavuuden alueen tiheydestä.

Tukirakenne on edullisesti kuviopuristuskangas, jossa olevien solmujen kuviollinen sijainti toimii tukirakenteena, joka helpottaa tiivistettyjen vyöhykkeiden muodostumista painekäsittelyssä. Solmujen kuvio muodostaa aiemmin mainitun tukirakenteen. Kuviopuristuskankaita kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 301 746, Sanford and Sisson, myönnetty 31. tammikuuta 1967, US-patenttijulkaisussa 3 812 000, Salvucci, Jr., myönnetty 21. toukokuuta 1974, US-patenttijulkaisussa 3 974 025, Ayers, myönnetty 10. elokuuta 1976, US-patenttijulkaisussa 3 573 164, Friedberg et al., myönnetty 30. maaliskuuta 1971, US-patenttijulkaisussa 3 473 576, Amneus, myönnetty 21. lokakuuta 1969, US-patenttijulkaisussa 4 239 065, Trokhan, myönnetty 16. joulukuuta 1980, ja US-patenttijulkaisussa 4 528 239, Trokhan, myönnetty 9. heinäkuuta 1985, kaikki liitetty tähän viitteinä.

Edullisesti massaliete muotoillaan ensin märäksi rainaksi huokoisella muotoilualustalla, kuten tasoviiralla. Rainasta poistetaan vesi ja se siirretään kuviopuristuskankaalle. Massaliete voi vaihtoehtoisesti olla alunperin levitetty huokoiselle tukialustalle, joka toimii myös kuviopuristuskankaana. Muodostettuaan märältä rainalta poistetaan vesi ja edullisesti se esikuivataan ter-

misesti valittuun sakeuteen välille noin 40 - 80 %. Edullisesti vedenpoisto suoritetaan imulaatikoilla tai muilla tyhjölaitteilla tai läpipuhalluskuivaimilla. Kuviopuristuskankaan solmujen painumat painetaan rainaan yllä kuvatulla tavalla ennen rainan lopullista kuivaamista. Eräs menetelmä tämän saavuttamiseksi on mekaanisen puristuksen käyttäminen. Tämä voidaan suorittaa esimerkiksi puristamalla jättötelaa, joka tukee kuviopuristuskangasta, kuivausrummun, kuten jenkkisylinterin, pintaa vasten siten, että raina sijoittuu jättötelan ja kuivausrummun väliin. Edullisesti myös raina puristetaan kuviopuristuskangasta vasten ennen lopullista kuivausta nestepaineen avulla tyhjölaitteella, kuten imulaatikolla, tai läpipuhalluskuivaimella. Nestepainetta voidaan käyttää saamaan aikaan tiivistettyjen vyöhykkeiden painojälki alkuperäisen vedenpoiston jälkeen erillisessä, menetelmän myöhemmässä vaiheessa tai niiden yhdistelmässä.

Puristamattomia, kuviottomia tiivistettyjä silkkipaperirakenteita kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 812 000, Joseph L. Salvucci, Jr. and Peter N. Yiannos, 21. maaliskuuta 1974, ja US-patenttijulkaisussa 4 208 459, Henry E. Becker, Albert L. McConnell and Richard Schutte, 17. kesäkuuta 1980, jotka molemmat on liitetty tähän viitteinä. Yleisesti puristamattomia, kuviottomia tiivistettyjä silkkipaperirakenteita valmistetaan levittämällä paperimassaliete huokoiselle muodostusviiralle, kuten tasoviiralle, märän rainan muodostamiseksi, valuttamalla vesi pois rainalta ja poistamalla edelleen vettä ilman mekaanista puristamista, kunnes rainan kuitusakeus on vähintään 80 % ja kreppaamalla raina. Vesi poistetaan rainalta tyhjökuivauksella ja termisellä kuivauksella. Tuloksena oleva rakenne on pehmeä mutta heikko suhteellisen puristamattomien kuitujen korkean ominaistilavuuden arkki. Sidemateriaalia levitetään edullisesti joihinkin rainan osiin ennen kreppausta.

Puristetut, kuviottomat tiivistetyt silkkipaperirakenteet ovat alalla yleisesti tunnettuja tavanomaisina silkkipaperirakenteina. Yleisesti puristettuja, kuviottomia tiivistettyjä silkkipaperirakenteita valmistetaan levittämällä paperimassaliete huokoiselle muodostusviiralle, kuten tasoviiralle, märän rainan muodostamiseksi, valuttamalla vesi pois rainalta ja poistamalla edelleen vettä tasaisen mekaanisen tiivistämisen (puristamisen) avulla, kunnes rainan sakeus on 25 - 50 %, siirtämällä raina termiseen kuivaimeen, kuten jenkkisylinteriin, ja kreppaamalla raina. Kaiken kaikkiaan vettä poistetaan rainalta tyhjöllä, mekaanisella puristuksella ja termisesti. Tuloksena oleva rakenne on luja ja yleensä vain yhtä tiheyttä, mutta hyvin alhainen ominaistiheydeltään, imukyvyltään ja pehmeydeltään.

Tämän keksinnön silkkipaperirainaa voidaan käyttää missä tahansa sovellutuksessa, missä vaaditaan pehmeitä, imukykyisiä silkkipaperirainoja, joilla on korkea pysyvä märkälujuus. Eräs erityisen edullinen tämän keksinnön silkkipaperirainan käyttötarkoitus on paperipyyhetuotteissa. Esimerkiksi tämän keksinnön kaksi silkkipaperirainaa voidaan koristaa kohokuvioin ja liittää tiukasti yhteen pinnat vastakkain, kuten esitetään US-patenttijulkaisussa 3 414 459, Wells, myönnetty 3. joulukuuta 1968, ja joka on liitetty tähän viitteenä, muodostamaan kaksikerroksisia paperipyyhkeitä.

Silkkipaperirainaan jääneiden käsittelykemikaalien määrän analysointi voidaan suorittaa millä tahansa alan sovellettavissa olevista menetelmistä. Esimerkiksi silkkipaperissa jäljellä oleva kvaternoidun amiiniesteriyhdisteen, kuten dialkyylidimetyyliammoniumsuolan esterimuunnoksen, määrä voidaan määrittää uuttamalla yhdiste orgaanisella liuottimella, mitä seuraa anioninen/kationinen titraus käyttämällä Dimidium Bromidia indikaattorina; kostutusaineen, kuten PEG-400, määrä voidaan määrittää uut-

tamalla orgaanisella liuottimella, mitä seuraa kaasukromatografia PEG-400:n tason määrittämiseksi uutoksessa; märkälujuushartsin, kuten typellisen polyamidi-epikloorihydriinin, esimerkiksi Kymene 557H, määrä voidaan määrittää vähentämällä Nitrogen Analyzer-laitteella saadusta kokonaistyppimäärästä kvaternoidun amiiniesteriyhdisteen määrä, määritettynä yllä mainitulla titrausmenetelmällä. Nämä menetelmät ovat esimerkinomaisia eikä niiden ole tarkoitus sulkea pois muita menetelmiä, jotka voivat olla käyttökelpoisia määrittämään silkkipaperiin jääneiden tiettyjen komponenttien tasoa.

Silkkipaperin hydrofiilisyys tarkoittaa yleensä silkkipaperin taipumusta vettyä. Silkkipaperin hydrofiilisyyttä voidaan jossakin määrin määrittää määrittämällä aika, jonka kuiva silkkipaperi vaatii tullakseen täysin vettyneeksi. Tästä ajanjaksosta käytetään nimitystä "vettymisaika". Yhdenmukaisen ja toistettavan kokeen suorittamiseksi vettymisajalle voidaan käyttää seuraavaa menetelmää vettymisajan määrityksiin: ensin valmistetaan ilmastoitu näytearkki (ympäristön olosuhteet paperinäytteiden testaamiselle ovat 23 ± 1 °C ja 50 ± 2 % suhteellinen kosteus (RH), kuten määritetty TAPPI Method T 402-menetelmässä), noin 11,1 cm x 12 cm silkkipaperia; toiseksi arkki taitetaan neljään (4) rinnakkain olevaan neljännekseen ja sitten rypistetään palloksi, jonka halkaisija on noin 1,9 - 2,5 cm; kolmanneksi palloksi muotoiltu arkki asetetaan lämpötilassa 23 ± 1 °C olevan tislatun vesimassan pinnalle ja käynnistetään samanaikaisesti ajastin; neljänneksi ajastin pysäytetään ja katsotaan lukema, kun palloksi muotoiltu arkki on täysin vettynyt. Täydellinen vettyminen arvioidaan silmämääräisesti.

Silkkipaperin edullinen hydrofiilisyys riippuu sen aiotusta käyttötarkoituksesta. Useissa sovellutuksissa, esimerkiksi WC-paperina, käytettävälle silkkipaperille on haluttu vettyä täydellisesti suhteellisen lyhyessä ajan-

jaksossa tukkeutumisen estämiseksi, kun WC huuhdellaan. Edullisesti vettymisaika on 2 minuuttia tai vähemmän. Edullisemmin vettymisaika on 30 sekuntia tai vähemmän. Edullisimmin vettymisaika on 10 sekuntia tai vähemmän.

Tämän keksinnön silkkipaperimuotojen hydrofiilisyysominaisuudet voidaan tietysti määrittää välittömästi valmistamisen jälkeen. Kuitenkin hydrofobisuudessa voi tapahtua huomattava nousu ensimmäisen kahden viikon aikana silkkipaperin valmistamisen jälkeen: eli paperin vanhennuttua kaksi (2) viikkoa valmistamisensa jälkeen. Täten yllä esitetyt vettymisajat mitataan edullisesti tämän kahden viikon ajanjakson lopussa. Tämän mukaisesti kahden viikon vanhenemisjakson lipussa huoneenlämpötilassa mitatuista vettymisajoista käytetään nimitystä "kahden viikon vettymisajat".

Silkkipaperin tiheys, silloin kun tätä termiä käytetään, on keskimääräinen tiheys laskettuna kyseisen paperin neliömassasta jaettuna paksuudella, tietysti asiaankuuluvilla yksikkömuunnoksilla varustettuna. Tässä käytetynä silkkipaperin paksuus on paperin paksuus alistettuna 14,7 g/cm^2 (95 g/in^2) puristuspaineelle.

Seuraavat esimerkit kuvaavat tämän keksinnön suorittamista, mutta niiden ei ole tarkoitus rajoittaa sitä.

Esimerkki 1

Tämän esimerkin tarkoitus on kuvata yhtä menetelmää, jota voidaan käyttää valmistamaan pehmeitä, imukykyisiä paperipyyhkeitä, jotka on käsitelty diesteri-dihydrattu tali-dimetyyliammoniumkloridin (DEDTDMAC) (eli ADOGEN DDMC, Sherex Chemical Company) ja polyeteeniglykoli-kostutusaineen (eli PEG-400, Union Carbide Company) seoksella pysyvän märkälujuushartsin läsnä ollessa tämän keksinnön mukaisesti.

Koemittakaavan tasoviirapaperikonetta käytetään tämän keksinnön suorittamisessa. Ensin valmistetaan 1-%:inen liuos kemiallista pehmenninkoostumusta, joka si-

sältää DEDTDMAC:a ja PEG-400:aa, seuraavan menettelytavan mukaisesti: 1. Punnitaan yhtäsuuret moolimäärät DEDTDMAC:a ja PEG-400:aa; 2. PEG kuumennetaan lämpötilaan noin 85 °C; 3. DEDTDMAC liuotetaan PEG:iin sulaliuoksen muodostamiseksi; 4. Käytetään leikkausjännitystä homogeenisen DEDTDMAC-seoksen muodostamiseksi PEG:iin; 5. Laimennusveden pH säädetään arvoon noin 3 suolahappoa lisäämällä; 6. Sitten laimennusvesi kuumennetaan lämpötilaan noin 85 °C; 7. Sula DEDTDMAC/PEG-400-seos laimennetaan 1-%:iseksi liuokseksi; ja 8. Käytetään leikkausjännitystä vesiliuoksen muodostamiseksi, joka sisältää DEDTDMAC/PEG-400-seoksen rakkulasuspensiota.

Toiseksi valmistetaan 3-paino-%:inen NSK-vesiliete tavanomaisessa jälkipulpperissa. NSK-lietettä jauhetaan varovasti ja 2-%:ista Kymene 557H -liuosta (märkälujuushartsi) lisätään NSK-massan putkeen nopeudella 1,0 paino-% kuitujen kuivapainosta. Kymene 557H -liuoksen imeytymistä NSK-kuituihin lisätään putkessa olevalla sekoittajalla. Putkessa olevan sekoittajan jälkeen lisätään 1-%:ista karboksimetyyliselluloosaliuosta (CMC) nopeudella 0,2 paino-% kuitujen kuivapainosta kuitusubstraatin kuivalujuuden lisäämiseksi. CMC:n imeytymistä NSK-massaan voidaan lisätä putkessa olevalla sekoittajalla. Sitten 1-%:inen kemiallinen pehmenninseosliuos (DEDTDMAC/PEG) lisätään NSK-lietteeseen nopeudella 0,2 paino-% kuitujen kuivapainosta. Kemiallisen pehmenninseoksen imeytymistä NSK-lietteeseen voidaan lisätä putkessa olevalla sekoittajalla. NSK-liete laimennetaan pitoisuuteen 0,2 % sekoituspumpulla.

Kolmanneksi valmistetaan 3-paino-%:inen CTMP-vesiliete tavanomaisessa jälkipulpperissa. Pulpperiin lisätään ionitonta pinta-aktiivista ainetta (Pegosperse™ 200) nopeudella 0,2 paino-% kuitujen kuivapainosta. 1-%:inen liuos kemiallista pehmennintä lisätään CTMP-massaputkeen ennen massapumppua nopeudella 0,2 paino-% kuitujen kuivapainosta. Kemiallisen pehmenninseoksen imeytymistä CTMP-

lietteeseen voidaan lisätä putkessa olevalla sekoittajalla. CTMP-liete laimennetaan pitoisuuteen 0,2 % sekoituspumpulla.

Käsitelty massalieteseos (75 % NSK / 25 % CTMP) sekoitetaan perälaatikossa ja levitetään tasoviiralle alkiorainan muodostamiseksi. Vedenpoisto tapahtuu tasoviiran läpi ja sitä auttavat ilmavirran ohjauslevy ja imulaatikot. Tasoviira on rakenteeltaan 5-vireinen satiinikudos, jossa konesuuntaan on 87 ja poikkisuuntaan vastaavasti 76 säiettä tuumalla. Märkä alkioraina siirretään tasoviiralta, siirtohetkellä kuitusakeudessa noin 22 %, valopolymeerikankaalle, jossa on 250 Linear Idaho -kennoa neliötuumalla, jonka solmupinta-ala on 34 % ja valopolymeerin syvyys 14 mm. Vedenpoisto jatkuu tyhjöavusteisella valumisella, kunnes rainan kuitusakeus on noin 28 %. Kuvioitu raina esikuivataan läpipuhalluskuivaimella kuitusakeuteen noin 65 paino-%. Sitten raina kiinnitetään jenkkisylinterin pinnalle suihkutettavalla rypytysliimalla, joka on 0,25-%:inen polyvinyylialkoholin (PVA) vesiliuos. Kuitusakeutta lisätään arviolta 98 %:iin ennen rainan kuivarypytystä kaavinterällä. Kaavinterän kaltevuuskulma on noin 24 astetta ja se sijaitsee jenkkisylinteriin nähden siten, että sen vaikutuskulma on noin 83 astetta; jenkkisylinterin nopeus on noin 244 metriä minuutissa. Kuiva raina kerätään rullaksi nopeudella 214 metriä minuutissa. Kuiva raina sisältää 0,1 paino-% DEDTDMAC:a, 0,1 paino-% PEG-400:aa, 0,5 paino-% Kymene 557H:ta, 0,1 paino-% Pegosperse™ 200:aa ja 0,1 paino-% CMC:ta.

Kaksi kerrosta tätä rainaa muotoillaan paperipyyhkeiksi kohokuvioimalla ja laminoimalla ne yhteen käyttäen PVA-sideainetta. Tuloksena oleva paperipyyhe on pehmeä, imukykyinen ja sillä on korkea pysyvä märkälujuus.

Esimerkki 2

Tämän esimerkin tarkoitus on kuvata yhtä menetelmää, jota voidaan käyttää valmistamaan pehmeitä, imuky-

kyisiä paperipyyhkeitä, jotka on käsitelty diesteri-dihydrattu tali-dimetyyliammoniumkloridin (DEDTDMAC) (eli ADOGEN DDMC, Sherex Chemical Company) ja lineaarinen etoksyloitu alkoholi-kostutusaineen (eli Neodol 23-7, Shell Chemical Company) seoksella pysyvän märkälujuushartsin läsnä ollessa tämän keksinnön mukaisesti.

Valmistetaan silkkipaperirakenne edellä kuvatun esimerkin 1 menetelmän mukaisesti niillä poikkeuksilla, että käytetään vastaava moolimäärä Neodol 23-7-kostutusainetta PEG-400:n sijasta ja että ei käytetä pinta-aktiivista ainetta (eli ei Pegosperse™ 200). Tuloksena oleva kuiva raina sisältää 0,1 paino-% DEDTDMAC:a, 0,1 paino-% Neodol 23-7:ää, 0,5 paino-% Kymene 557H:ta ja 0,1 paino-% CMC:ta.

Kaksi kerrosta tätä rainaa muotoillaan paperipyyhkeiksi kohokuvioimalla ja laminoimalla ne yhteen käyttäen PVA-sideainetta. Tuloksena oleva paperipyyhe on pehmeä, imukykyinen ja sillä on korkea pysyvä märkälujuus.

Esimerkki 3

Tämän esimerkin tarkoitus on kuvata yhtä menetelmää, jota voidaan käyttää valmistamaan pehmeitä, imukykyisiä paperipyyhkeitä, jotka on käsitelty diesteri-dihydrattu tali-dimetyyliammoniumkloridin (DEDTDMAC) (eli ADOGEN DDMC, Sherex Chemical Company) ja lineaarinen alkyylifenoksipoly(eteenioksi)alkoholi-kostutusaineen (Igepal RC-520) seoksella pysyvän märkälujuushartsin läsnä ollessa tämän keksinnön mukaisesti.

Valmistetaan silkkipaperirakenne edellä kuvatun esimerkin 1 menetelmän mukaisesti niillä poikkeuksilla, että käytetään vastaava moolimäärä Igepal RC-520-kostutusainetta (lineaarinen dodekyylifenoksipoly(eteenioksi)alkoholi, jossa on noin 5 moolia eteenioksidia yhtä dodekyylifenolimoolia kohti) PEG-400:n sijasta ja että ei käytetä pinta-aktiivista ainetta (eli ei Pegosperse™ 200). Tuloksena oleva kuiva raina sisältää 0,1 paino-% DEDTDMAC:a,

0,1 paino-% Igepalia RC-520, 0,5 paino-% Kymene 557H:ta ja 0,1 paino-% CMC:ta.

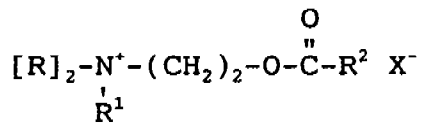
Kaksi kerrosta tätä rainaa muotoillaan paperipyyhkeiksi kohokuvioimalla ja laminoimalla ne yhteen käyttäen PVA-sideainetta. Tuloksena oleva paperipyyhe on pehmeä, imukykyinen ja sillä on korkea pysyvä märkälujuus.

Patenttivaatimukset:

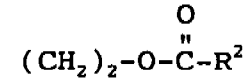
1. Luja, pehmeä, imukykyinen silkkipaperiraina, t u n n e t t u siitä, että se sisältää

a) paperin raaka-ainekuituja;

b) 0,01 - 2,0 paino-%, edullisesti 0,03 - 0,5 paino-% kvaternoitua amiiniesteriyhdistettä, joka on kaavaltaan



ja sen seoksia; missä kukin substituentti R on C_{1-6}-alkyyli- tai hydroksialkyyliryhmä tai niiden seos, edullisesti R valitaan C_{1-3}-alkyyleistä; R^1 on



tai C_{13-19}-hiilivetyradikaaliryhmä tai niiden seos, edullisesti R^1 valitaan C_{16-18}-alkyyleistä; R^2 on C_{13-21}-hiilivetyradikaaliryhmä tai niiden seos, edullisesti R^2 valitaan C_{13-17}-alkyyleistä; ja X^- on yhteensopiva anioni, edullisesti X^- on kloridi tai metyylisulfaatti;

c) 0,01 - 2,0 paino-%, edullisesti 0,03 - 0,5 paino-% kostutusainetta; ja

d) 0,01 - 3,0 paino-%, edullisesti 0,03 - 1,5 paino-% vesiliukoista pysyvää märkälujuushartsia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen paperiraina, t u n n e t t u siitä, että mainittu kostutusaine on polyhydroksiyhdiste valittuna ryhmästä, jonka muodostavat glyseroli ja polyeteeniglykolit, joiden molekyylipaino on

200 - 2 000, edullisesti polyeteeniglykolit, joiden molekyylipaino on 200 - 600.

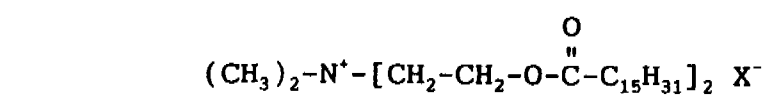
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen paperiraina, t u n n e t t u siitä, että mainittu kostutusaine on alkoksyloitu alkoholi valittuna ryhmästä, jonka muodostavat lineaariset alkoksyloidut alkoholit, edullisesti lineaariset etoksyloidut alkoholit, lineaariset alkyylifenoksyloidut alkoholit, edullisesti lineaariset alkyylifenoksipoly-(eteenioksi)alkoholit, ja niiden seokset.

4. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 3 mukainen paperiraina, t u n n e t t u siitä, että kukin R on metyyli.

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen paperiraina, t u n n e t t u siitä, että mainittu vesiliukoinen pysyvä märkälujuushartsi on polyamidi-epikloorihydriinihartsi tai polyakryyliamidihartsi.

6. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 4 mukainen paperiraina, t u n n e t t u siitä, että vesiliukoinen märkälujuushartsi on akryylilateksiemulsio tai anioninen styreeni-butadieenilateksi.

7. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 6 mukainen paperiraina, t u n n e t t u siitä, että kvaternoitu amiiniesteripehmennin on



8. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 7 mukainen paperiraina, t u n n e t t u siitä, että mainittu paperiraina sisältää lisäksi 0,01 - 1,0 paino-% kuivalujuutta antavaa lisäainetta.

9. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 8 mukainen paperiraina, t u n n e t t u siitä, että mainittu paperiraina sisältää lisäksi 0,01 - 2,0 paino-% ionitonta pinta-aktiivista ainetta.

Patentkrav:

1. Stark, mjuk, absorberande silkespappersbana, k ä n n e t e c k n a d av, att den omfattar

(a) papperframställningsfibrer;

(b) 0,01 - 2,0, företrädesvis 0,03 - 0,5 % per vikt kvarterad amin-estermjukningsförening med formeln



och blandningar därav; varvid varje R-substituent är en C_{1-6}-alkyl eller hydroxialkylgrupp, eller blandningar därav och R är företrädesvis vald bland C_{1-3}-alkyl; R^1 är

eller en C_{13-19}-hydrokarbylgrupp eller blandningar därav och R^1 är företrädesvis vald bland C_{16-18}-alkyl; R^2 är en C_{13-21}-hydrokarbylgrupp blandningar därav och R^2 är företrädesvis vald bland C_{13-17}-alkyl; och X^- är en lämplig anjon och X^- är företrädesvis klorid eller metylsulfat;

(c) 0,01 - 2,0 %, företrädesvis 0,03 - 0,5 % per vikt vätmedel; och

(d) 0,01 - 3,0 %, företrädesvis 0,03 - 1,5 % per vikt vattenlösligt, permanent våtstyrkeharts.

2. Pappersbana enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av, att vätmedlet är en polyhydroxiförening som valts bland glycerol och polyetylenglykoler med en molekylvikt av 200 - 2 000, företrädesvis polyetylenglykoler med en molekylvikt av 200 - 600.

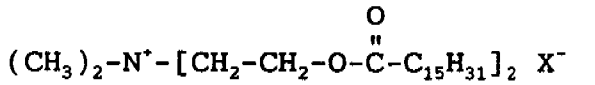
3. Pappersbana enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d av, att vätmedlet är en alkoxilerad alkohol som valts ur gruppen bestående av linjära, alkoxilerade alkoholer, företrädesvis linjära, etoxilerade alkoholer, linjära alkylfenoxilerade alkoholer, företrädesvis linjära, alkylfenoxipoly(etylenoxi)alkoholer, och blandningar därav.

4. Pappersbana enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d av, att varje R är metyl.

5. Pappersbana enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d av, att det vattenlösliga permanenta våtstyrkehartset är ett polyamid-epiklorhydrinharts eller ett polyakrylamidharts.

6. Pappersbana enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a d av, att det vattenlösliga våtstyrkehartset är en akrylsyralatexemulsion eller en anjonisk styren-butadienlatex.

7. Pappersbana enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d av, att den kvarterade aminestermjukningsföreningen är



8. Pappersbana enligt något av patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a d av, att pappersbanan ytterligare omfattar 0,01 - 1,0 vikt-% av en torrstyrketillsats.

9. Pappersbana enligt något av patentkraven 1 - 8, k ä n n e t e c k n a d av, att pappersbanan ytterligare omfattar 0,01 - 2,0 vikt-% av ett tillsatt, joniskt inaktivt, ytaktivt medel.