

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3664256号

(P3664256)

(45) 発行日 平成17年6月22日(2005.6.22)

(24) 登録日 平成17年4月8日(2005.4.8)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

D 2 1 H 11/16

D 2 1 H 11/16

A 6 1 F 13/49

D 0 4 H 1/42

F

A 6 1 F 13/53

A 4 1 B 13/02

B

D 0 4 H 1/42

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願平7-524671	(73) 特許権者	ザ、プロクター、エンド、キャンブル、カンパニー
(86) (22) 出願日	平成7年3月10日(1995.3.10)		アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ワン、プロクター、エンド、キャンブル、プラザ(番地なし)
(65) 公表番号	特表平9-510513	(74) 代理人	弁理士 佐藤 一雄
(43) 公表日	平成9年10月21日(1997.10.21)		
(86) 国際出願番号	PCT/US1995/002984	(74) 代理人	弁理士 小野寺 捷洋
(87) 国際公開番号	W01995/025837		
(87) 国際公開日	平成7年9月28日(1995.9.28)	(74) 代理人	弁理士 野一色 道夫
審査請求日	平成14年3月11日(2002.3.11)		
(31) 優先権主張番号	08/210,793	(74) 代理人	弁理士 中村 行孝
(32) 優先日	平成6年3月18日(1994.3.18)		
(33) 優先権主張国	米国(US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 個別化されたポリカルボン酸橋かけ結合セルロース繊維を製造する方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】

その中で反応された一定量のC<sub>2</sub> - C<sub>9</sub>ポリカルボン酸橋かけ結合剤を繊維内エステル橋かけ結合の形で有し、25～60の保水値が付与されてなる、個別化された橋かけ結合セルロース繊維を製造する方法であって、該方法は、0%乃至70%の範囲内の水分の未橋かけ結合セルロース繊維を、乾燥繊維ベースで加えられるクエン酸ベースで1～15重量%のC<sub>2</sub> - C<sub>9</sub>ポリカルボン酸橋かけ結合剤、および乾燥繊維ベースで加えられる0.005～1重量%の界面活性剤と共に加熱して、水分を除去し、前記ポリカルボン酸橋かけ結合剤をセルロース繊維と反応させ、セルロース分子間にエステル橋かけ結合を形成して、前記橋かけ結合繊維を形成する事を特徴とする方法。

## 【請求項2】

未橋かけ結合セルロース繊維を、C<sub>2</sub> - C<sub>9</sub>ポリカルボン酸橋かけ結合剤および界面活性剤を含んでなる水性橋かけ結合組成物と、適当量で接触させて、加熱に付される前記繊維上に前記量の前記剤を付与する段階と、次に前記加熱の前に、この接触段階と該離解段階との間に液体除去を実施しまたは実施することなく、混合物を離解して離解混合物を得る段階とを含んでなる事を特徴とする請求項1に記載の方法。

## 【請求項3】

前記加熱段階は離解混合物を60%～100%のコンシステンシーまで乾燥するフラッシュ乾燥を含む事を特徴とする請求項2に記載の方法。

## 【請求項4】

10

20

フラッシュ乾燥から得られた生成物を5秒～2時間、120～280の空気温度で加熱して残留水分を除去し橋かけ結合反応を生じさせる事を特徴とする請求項3に記載の方法。

【請求項5】

前記接触は、0～10%の水分を含有する未橋かけ結合セルロース繊維シートをプレスロールニップの中に含まれた前記水性橋かけ結合組成物を通してまた前記ニップを通して搬送する事によって前記繊維シートを前記水性橋かけ結合組成物によって含浸し、ニップの排出側において、30～80%コンシステンシーを生じる量の前記水性橋かけ結合組成物を含有する含浸された繊維シートを形成し、前記含浸された繊維シートを離解して、そのまま加熱処理する事のできる離解混合物を生成する事を特徴とする請求項2～4のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項6】

前記接触は、水性橋かけ結合組成物中の非拘束形状の未橋かけ結合セルロース繊維の0.1～20%コンシステンシーのスラリを形成してこのスラリの中に前記セルロース繊維を1～240分間浸漬し、次に液体をスラリから除去してコンシステンシーを30%から100%まで増大させて低液体混合物を形成し、次にこの低液体混合物を離解して、そのまま加熱処理する事のできる解離混合物を形成する事を特徴とする請求項2～4のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は、吸収性製品用のセルロース繊維の改良製法およびこの方法によって製造された製品に関するものである。

20

発明の背景

ヘロンほかの米国特許第5,137,537号は、繊維と繊維内エステル橋かけ結合結合の形で反応させられた、セルロース無水グルコースモルベースで計算して約0.5乃至約10.0モル%のC<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>ポリカルボン酸橋かけ結合剤を含み、また約25乃至約60の保水値を有する個別化橋かけ結合セルロース繊維から成る吸収性構造に関するものである。ヘロンほかの発明は高密度(0.15g/cc以上)吸収性製品、例えば薄い使い捨てオシメ、女性用生理用ナプキンおよび成人失禁製品に対して特に応用される。

ヘロンほかの好ましい繊維製法は、乾燥硬化、すなわち少なくとも60%のコンシステンシーの水性ポリカルボン酸繊維混合物の硬化(curing)を含む。

30

ヘロンほかの1つの硬化法は、未橋かけ結合繊維を非拘束状態で水性橋かけ結合剤と接触させて繊維中に橋かけ結合組成物を均一に滲透分布させ、脱水し、オプションとしてさらに乾燥し、繊維を実質的に個別形状まで離解し、オプションとして、離解によって得られた個別形状への分離を妨げる事なくさらに乾燥し、またオプションとして洗浄または漂白洗浄する。

ヘロンほかの第2乾燥硬化法は、水性橋かけ結合剤と接触させる前または後のいずれかに、繊維をシート状に成し、シート状にある間に乾燥硬化し、硬化された繊維を実質的個別形状に離解する事以外は、前記パラグラフに記載と同様に実施する。

製造コストを最小限にしながらC<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>ポリカルボン酸橋かけ結合繊維を得る事に考慮が払われた。硬化後の洗浄または漂白洗浄を省略する事により、処理コストと装置コストを低減できるが、吸収性製品の湿潤応答性をも低下させてしまう。さらに硬化前の離解量の低減は装置コストを低減できるが、同時に吸収性製品の湿潤応答性の低下と乾燥弾性の低下とを生じ、また吸収性製品の外観にとって重要な繊維ボールの形成を増進する。

40

発明の概要

本発明によれば、水性橋かけ結合組成物の表面張力の低下は、さもなければ硬化後の洗浄または漂白洗浄において生じうる湿潤応答性の低減をカバーして、下記の湿潤圧縮テスト結果によって示されるように湿潤応答性の低下を伴う事なくまた下記のノットおよびピルテストの結果によって示されるように外観を損なう事なく、硬化前の離解量を低減させる事ができ、また下記の5K密度テスト結果によって示されるように、乾燥弾性を改良する。

50

本発明の方法は、繊維内エステル橋かけ結合の形で反応した有効量の $C_2 - C_9$ ポリカルボン酸橋かけ結合剤を含み（下記の5K密度テストの結果によって示されるように）改良された乾燥弾性を有する個別化された橋かけ結合セルロース繊維（すなわち、米国特許第5,137,537号に記載されたような、しかし乾燥弾性の改良された橋かけ結合繊維）を製造する方法であって、この方法は、0%乃至約70%、好ましくは30乃至40%の範囲内の水分の未橋かけ結合セルロース繊維を、乾燥繊維ベースで加えられるクエン酸ベースで1乃至15重量%の $C_2 - C_9$ ポリカルボン酸橋かけ結合剤、および乾燥繊維ベースで加えられる0.005乃至1重量%の界面活性剤と共に加熱して、水分を除去し、ポリカルボン酸橋かけ結合剤をセルロース繊維と反応させセルロース分子間にエステル橋かけ結合を形成して、前記橋かけ結合繊維を形成する段階を含む。1つの実施態様において、前記方法は橋かけ結合繊維の洗淨または漂白洗淨なしで実施される。

10

乾燥繊維ベースで加えられるクエン酸ベースで1乃至15重量%の $C_2 - C_9$ ポリカルボン酸橋かけ結合剤と、乾燥繊維ベースで加えられる0.005乃至1重量%の界面活性剤とを含む0%乃至約70%、好ましくは30乃至40%の範囲内の水分の未橋かけ結合セルロース繊維の製造方法は、好ましくは、未橋かけ結合セルロース繊維を、前記加熱段階を受ける繊維上に乾燥繊維ベースで加えられるクエン酸ベースでその1乃至15重量%を与えるような量の $C_2 - C_9$ ポリカルボン酸橋かけ結合剤を含み、且つ前記加熱段階を受ける繊維上に乾燥繊維ベースで加えられるその0.005乃至1%を与えるような量の界面活性剤を含む水性橋かけ結合組成物と接触させることを含むものである。

非常に好ましい実施態様においては、前記接触は、0乃至10%の水分を含有する未橋かけ結合セルロース繊維シートをプレスロールニップの中に含まれた前記水性橋かけ結合組成物を通してまた前記ニップを通して搬送する事によって前記繊維シートを前記水性橋かけ結合組成物によって含浸し、ニップの排出側において、30乃至80%またはこれ以上の（例えば85%または90%または95%もの）、好ましくは40乃至70%のコンシステンシーを生じる量の前記水性橋かけ結合組成物を含有する含浸された繊維シートを形成し、前記含浸された繊維シートを離解して、前記加熱段階でそのまま処理する事のできる離解混合物を生成することによって実施される。

20

他の実施態様において、前記接触は、水性橋かけ結合組成物中の非拘束形状の未橋かけ結合セルロース繊維の0.1乃至20%コンシステンシーのスラリを形成して約1乃至240分間浸漬し、次に液体をスラリから除去してコンシステンシーを30%から100%まで増大させて液体を減少された混合物を形成し、次にこの混合物を離解して、そのまま前記加熱段階において処理する事のできる離解混合物を形成することによって実施される。

30

前述のように、加熱段階における表面張力を低下させるための界面活性剤の存在は、下記に説明する湿潤圧縮テストの値の増大によって示されるように、橋かけ結合繊維の湿潤応答性を増大させ、硬化が省略された後の洗淨段階または漂白洗淨段階に際してのこの特性の損失をカバーする。理論に拘束されるつもりはないが、表面張力の低下は橋かけ結合剤との反応に際しての繊維の収縮を防止し、その結果、繊維から成る吸収性製品の中に、より開いた構造を生じ、湿潤応答性を改良すると思われる。

前述のように、接触に際しての水性橋かけ結合組成物中の表面張力を低下させる界面活性剤の使用は、パルプをさらに離解しやすくし（すなわち、さらにフラフフィング性とし）、その結果、下記に説明する湿潤圧縮テストにおいて確認されるように橋かけ結合繊維構造の湿潤応答性の損失を伴う事なく離解量を低減させ、また下記に説明するノットおよびピルテストに示されるように繊維構造の外観の改良を生じる。離解のために市販のディスクフラフファを使用する場合、前記界面活性剤の使用により、使用しない場合に必要なフラフファの数を半分以下に低減させて好ましい湿潤応答性と外観の改良とを得る事ができる。このような利点を生じる理論に拘束されるつもりはないが、表面張力の低下は繊維対繊維間の接着性を低下させる事によって、好ましい湿潤応答性を得るための離解量を低減させるとと思われる。

40

前述のように、界面活性剤の存在は、下記に説明するような5K密度テストの結果の示すように橋かけ結合繊維製品の乾燥弾性を増大させる。

50

用語「個別化 (individualized) された橋かけ結合繊維」は、橋かけ結合反応が繊維間 (interfiber) でなく主として繊維内 (intrafiber) において生じる事を意味するものとする。

用語「繊維内」とは、ポリカルボン酸分子が別々の繊維の分子間ではなく、単一の繊維の分子とのみ反応する事を意味する。

無水グルコースセルロースのモルベースで計算された繊維と反応するポリカルボン酸橋かけ結合剤のモル%は、下記の手順によって求められる。まず橋かけ結合された繊維のサンプルを、未反応橋かけ結合剤および触媒を除去するため十分量の熱水で洗浄する。次に繊維を平衡湿分まで乾燥させる。次に遊離カルボキシル基の含有量を本質的に T.A.P.P.I. 法 T237 0S77 によって求める。次に、ポリカルボン酸の各分子中に 1 つのカルボキシル基が未反応状態に残され、また反応前の繊維が 30meq/kg のカルボキシ含有量を有し、また橋かけ結合プロセス中に、橋かけ結合モイエティ上の遊離カルボキシル基のほか新規カルボキシル基が生成される事なく、また橋かけ結合されたパルプ繊維の分子量が 162 (すなわち 1 無水グルコース単位) であると仮定して、反応したポリカルボン酸橋かけ結合剤のモル%を計算する。

用語「クエン酸ベース」とは、反応するカルボキシル基の数が分子あたりの反応性カルボキシル基の数マイナス 1 であると仮定して、実際に使用されるポリカルボン酸によって与えられるのと同数の反応するカルボキシル基を生じるクエン酸の重量を意味するものとする。用語「反応性カルボキシル基」はあとで説明する。

用語「乾燥繊維ベースで加えられる」とは、乾燥状態 (すなわちゼロ水分) のセルロース繊維の重量を分母とする比率によってパーセントが求められる事を意味する。

「保水値」は下記の手順によって求められる。約 0.3g 乃至約 0.4g の繊維サンプル (すなわち、保水値を求める約 0.3g 乃至約 0.4g の繊維部分) を、室温の約 100ml の蒸留水または脱イオン水を含むカバー付き容器の中に、約 15 時間乃至約 20 時間、浸漬する。浸漬された繊維をフィルタ上に捕集し、次に遠心分離管の 60 メッシュスクリーン底部の上方約 1 1/2 インチに支持された 80 メッシュワイヤバスケットに転送する。この遠心分離管をプラスチックカバーで覆い、サンプルを 1500 乃至 1700 重力の相対遠心分離力で 19 乃至 21 分間遠心分離する。次に遠心分離された繊維をバスケットから取り出し計量する。計量された繊維を 105 の一定重量まで乾燥し、再び計量する。保水値 (WRV) は下記の式によって計算される。

$$WRV = \frac{(W - D)}{D} \times 100$$

ここに、

W = 遠心分離された繊維の湿潤重量、

D = この繊維の乾燥重量、

W - D = 吸収された水の重量。

湿潤圧縮性テストは、測定される繊維からつくられる構造中の湿潤応答性と吸収性を測定するにあり、次のような手順で実施される。被検繊維からそれぞれ重量約 7.5g のエアレイド 4 × 4 平方インチのパッドを準備する。プレスによってパッド密度を 0.2g/cc に調整する。パッドの中に、合成尿をその乾燥重量の 10 倍またはその飽和点のいずれか小さい重量まで装入する。パッドに対して 0.1PSI の圧縮荷重を加える。約 60 秒間でパッドが平衡し、その後、圧縮荷重を 1.1PSI まで増大する。パッドを平衡させた後に、圧縮荷重を 0.1PSI まで減少させる。次にパッドを平衡させ、厚さを測定する。第 2 の 0.1PSI 荷重において、すなわち圧縮荷重を 0.1PSI に低下させた後にパッドが平衡した後の厚さ測定値に基づいて、パッド密度を計算する。次に空隙容量 cc/g を求める。空隙容量は湿潤パッド密度マイナス繊維容積 (0.95cc/g) の逆数である。この空隙容量をこの場合、湿潤圧縮性と呼ぶ。その値が高いほど、湿潤応答性が増大する。

ノットおよびピル・テストは測定される繊維の構造中の外観欠陥 (繊維ボール) の数の測定であり、次のような手順で実施される。テストされる繊維のサンプル (13.5 ボーンドラ

10

20

30

40

50

イ (bone dry) グラム) を水と 2 リットルまで混合する (0.675% コンシステンシー)。サンプルを最小 5 分間浸漬させる。次に混合物を Tappi 解砕装置に転送し、そこで 2 分間混合する。次に混合物をバケットの中で 8 リットルまで希釈する。次に 5 枚のハンドシート (それぞれ 1.3 グラム) を製造する。この場合、標準型 743 ミリリットルのハンドシートカップ (スクリーンでカバーされたシート型) を使用する。すなわち、カップの中にパルプ懸濁液を加え、そのスクリーンを通して水を排出させ、シート型の中にシートを残す。湿潤シートのノットおよびピル (固まって (clump up) 巻き上がった繊維) の数をライト・ボックス上で計数する。もし多数のノットとピルが存在すれば、その平方インチあたりの数を計数し、全面積をかける (Papprix ハンドシートカップの中で形成されるシートの場合、30.65 平方インチ、Tappi ハンドシートカップの中で形成されるシートの場合、31.3 平方インチ)。5 枚のハンドシート上の読みを平均して、ノットおよびピルの数を得る。その高い値はより多数の欠陥を示す。

本明細書における 5K 密度テストは繊維のこわさおよびその繊維から製造された構造の乾燥弾性 (すなわち、繊維が実質的に乾燥状態にある時に加えられている圧縮力を解除した際に繊維構造が拡張する能力) の測定であり、次のような手順で実施される。乾燥弾性を測定される繊維から、約 7.5 グラムの質量を有する 4 インチ × 4 インチの正方形エアレイドパッドを製造し、乾燥状態で油圧プレスによって 5000 psi まで圧縮し、この圧力を急速に除去する。パッドを逆転し、圧縮を繰り返し解除する。圧縮後に無荷重キャリパー (Ames 厚さテスター) によってパッドの厚さを測定する。パッドの中心における 1 回とそれぞれの 4 隅から内側に 0.001 インチにおいて 5 回の厚さ読みを取り、これらの 5 つの値を平均する。パッドを 4 インチ × 4 インチにトリミングして計量する。圧縮後の密度を、質量 / (面積 × 厚さ) として計算する。この密度を 5K 密度と呼ぶ。5K 密度テストにおいて得られた値、すなわち圧縮後の密度が低いほど、繊維のこわさが大でありまた乾燥弾性が大である。

滴容量テストは吸収性容量と吸収率との組み合わせ測定であって、下記の手順で実施される。滴容量を測定される繊維から、約 7.5g の質量を有する 4 インチ × 4 インチ正方形エアレイドパッドを準備する。パッドの中心に合成尿を 8ml/s の速度で加える。パッドの底部または側面から合成尿の最初の滴が脱出する時に、合成尿の流を停止する。滴容量は、合成尿の導入の前後のパッド質量の差をボードライベースの繊維パッドの質量で割ったものである。滴容量が大きいほど、吸収性がよくなる。

滲透速度 (wicking rate) テストはテストされる繊維パッドを通して液体が滲透する速度の測定であって、下記の手順で測定される。滲透速度を求めようとする繊維から、約 3.5g の質量と 0.2g/cc の密度とを有する 4 インチ × 4 インチ正方形エアレイドパッドを準備する。このテストは滲透速度テスターの中で実施される。このテスターは、容器と、サンプルを通して挿入される 2 本の下方電極と、サンプルを通して挿入される 2 本の上方電極と、容器中に配置される 2 枚の垂直プレートと、下方隣接ピンのいずれかが液体と接触した時に始動した上方隣接ピンのいずれかが液体と接触した時に停止するように制御されるタイマーとを含む。合成尿がテスターの容器の中に 1 インチの深さまで配置される。テストされる繊維パッドをテスターの 2 枚のプレートの間に配置し、下方電極のピンをパッドの厚さ全体に、パッド底面から 7/12 インチ挿入し、また上方電極のピンをパッドの厚さ全体に、パッド底面から 2 1/12 インチ挿入し、組立体を合成尿の中に、パッド底部 1/3 インチが合成尿の中に延在するように配置した。滲透速度 cm/s は、3.81 (上方電極と下方電極との間隔、cm) を下方電極から上方電極の中までの滲透時間 (タイマーによって表示) で割った値である。滲透速度が大きいほど、滲透が急速である。

用語 [合成尿] は、水道水と、水道水リットルあたり 10 グラムの塩化ナトリウムと、水道水リットルあたり 0.51ml の Triton X100 (ローム & ハース・カンパニーから市販のオクチルフェノキシ ポリエトキシ エタノール界面活性剤) の 1.0% 水溶液とから準備された溶液を意味する。合成尿は使用される時に  $25 \pm 1$  でなければならない。

本発明におけるエアレイドパッドは下記のようにして製造される。約 120g の繊維をティッシュ片の上に 14" × 14" 正形状にエアレイ集積させ、第 2 ティッシュ片をエアレイド集積体上

10

20

30

40

50

に配置してパッドを形成する。このパッドを圧縮し、次に4"×4"正方形に切断する。用語「離解 (defibrillation)」とは、すでに実質的に個別形状にあってもこの繊維を機械的に分離するために使用される任意の手順を言う。すなわち、個別形状またはさらに密集した形状にある繊維を機械的に処理し、この場合、処理 (a) は実質的に個別形状にない繊維をこの形状に分離し、及び / 又は処理 (b) は乾燥状態の繊維にカールおよび撚り (twist) を与えるにある。

【図面の簡単な説明】

第1図は未橋かけ結合繊維を水性橋かけ結合組成物と接触させる好ましい方法を示す概略図、また

第2図は本発明において水分を除去しエステル橋かけ結合 (硬化) を生じるための加熱の実施態様を示す概略図である。 10

詳細な説明

前述のように、本発明の方法は繊維内エステル橋かけ結合の形で反応した有効量の $C_2 - C_9$ ポリカルボン酸橋かけ結合剤を含み、改良された乾燥弾性を有する個別化された橋かけ結合セルロース繊維の製造にある。用語「有効量」とは、約25乃至約60の保水値を有する繊維を生じるような量を意味する。米国特許第5,137,537号は、この有効量はセルロース無水グルコースモルベースで計算して約0.5モル%乃至約10モル%の $C_2 - C_9$ ポリカルボン酸橋かけ結合剤であり得ることを示している。改良乾燥弾性とは、本発明の利点を利用しない場合の大きな5K密度と比較して、0.15g/cc以下、好ましくは0.12g/cc以下、代表的には0.11乃至0.12g/ccの範囲内の5K密度を特徴とする乾燥弾性である。 20

前述のように、前記の方法は、0乃至70%、好ましくは30乃至40%の範囲内の水分を含有する未橋かけ結合セルロース繊維を、乾燥繊維ベースで加えられるクエン酸ベースで1乃至15重量%の $C_2 - C_9$ ポリカルボン酸橋かけ結合剤、および乾燥繊維ベースで0.005乃至1重量%の界面活性剤と共に加熱して水分を除去し、 $C_2 - C_9$ ポリカルボン酸橋かけ結合剤をセルロース繊維と反応させ、セルロース分子間にエステル橋かけ結合を形成して前記の橋かけ結合セルロース繊維を生じる段階を含む。前記方法は1つの実施態様において、橋かけ結合繊維の洗浄または漂白洗浄なしで実施する事ができる。好ましくは、 $C_2 - C_9$ ポリカルボン酸橋かけ結合剤は乾燥繊維ベースで加えられるクエン酸ベースで3乃至12重量%の量存在し、また界面活性剤は乾燥繊維ベースで0.01乃至0.2重量%の量存在する。

種々の天然起源のセルロース繊維を本発明の方法において使用する事ができる。好ましくは針葉樹、広葉樹またはコットン・リントーから得られた消化 (digested) 繊維を使用する。エスパルト草、バガス、大麻、亜麻、およびその他のリグニンおよびセルロース繊維ソースから得られた繊維も本発明の原材料として使用する事ができる。代表的には、繊維は化学的パルプ処理によって得られた木材パルプ繊維とする。これらの繊維はスラリ状、バルク状またはシート状で供給される。ウエット・ラップ状、ドライ・ラップ状またはその他のシート状で供給される繊維は、橋かけ結合剤と接触させる前に、例えば水中で撹拌する事によりまたはシートを機械的に離解によって離解する事ができる。また繊維を湿潤状態で供給する事ができるが、好ましくは繊維は乾燥ラップ状で供給され利用される。 30

$C_2 - C_9$ ポリカルボン酸橋かけ結合剤について述べれば、2または2以上のカルボキシル基 (COOH) と、これらのカルボキシル基が固着された鎖又は環において2乃至9炭素原子とを含む有機酸であって、分子鎖または環中の炭素原子の数を特定する場合にカルボキシル基は含まれない (例えば、1,2,3プロパントリカルボン酸は3つのカルボキシル基を含む $C_3$ ポリカルボン酸とみなされ、1,2,3,4ブタンテトラカルボン酸は4つのカルボキシル基を含む $C_4$ ポリカルボン酸とみなされる)。さらに詳しくは、本発明の橋かけ結合剤として使用するのに適当な $C_2 - C_9$ ポリカルボン酸は飽和またはオレフィン不飽和脂肪族または脂環式酸であって、分子あたり少なくとも3、好ましくは3以上のカルボキシル基を有し、またはカルボキシル基の一方または両方に対してアルファ位またはベータ位の炭素 - 炭素二重結合が存在すれば分子あたり2つのカルボキシル基を有するポリカルボン酸である。追加的要件は、セルロースヒドロキシ基のエステル化に際して反応するように、脂肪族または脂環式ポリカルボン酸中の与えられたカルボキシル基が第2カルボキシル基から、2よ 40 50

りも少なくなく、3よりも多くない炭素原子によって分離されなければならない事である。理論に拘束されるつもりはないが、これらの要件から明かなように、カルボキシル基が反応性であるためには、このカルボキシル基はポリカルボン酸分子中の隣接カルボキシル基と共に環式5または6員無水物を形成しなければならない。2つのカルボキシル基が炭素-炭素二重結合によって分離されまたは共に同一環に結合されている場合には、これらの2つのカルボキシル基はこのように相互作用するならば、相互にシス構造でなければならない。従って反応性カルボキシル基は第2カルボキシル基から2よりも少なくなく、3よりも多くない炭素原子によって分離され、2つの炭素原子が炭素-炭素二重結合によって分離されまたは共に同一環に結合されている場合には、反応性カルボキシル基は他方のカルボキシル基に対してシス構造になければならない。

10

分子あたり3つまたは3つ以上のカルボキシル基を含む脂肪族ポリカルボン酸においては、カルボキシル基に対してアルファ位の炭素原子に結合した水酸基は酸によるセルロース繊維のエステル化および橋かけ結合と干渉しない。従って、クエン酸(2-ヒドロキシ-1,2,3プロパン トリカルボン酸としても知られる)および酒石酸モノコハク酸などのポリカルボン酸が本発明の橋かけ結合剤として適当である。

また脂肪族または脂環式C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>ポリカルボン酸橋かけ結合剤は、カルボン酸の結合した分子鎖または環中に酸素または硫黄原子を含む事ができる。従って、2,2'-オキシビス(ブタンジオール酸)として知られるオキシジコハク酸、チオジコハク酸などのポリカルボン酸も本発明の主旨の範囲内に含まれる。本発明の目的から、オキシジコハク酸は4つのカルボキシル基を含むC<sub>4</sub>ポリカルボン酸とみなされる。

20

本発明の主旨の範囲内の特定のポリカルボン酸の例は下記である: マレイン酸、メチルマレイン酸としても知られるシトラコン酸、クエン酸、メチレンコハク酸としても知られるイタコン酸、1,2,3プロパントリカルボン酸としても知られるトリカルボン酸、トランス-1-プロペン-1,2,3-トリカルボン酸としても知られるトランスアコニット酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、オール-シス-1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、ベンゼンヘキサカルボン酸としても知られるメリット酸、および2,2'-オキシビス(ブタンジオール酸)としても知られるオキシジコハク酸。前記の特定ポリカルボン酸のリストは例を示すためのものであって、これに限定されるものではない。重要な事は、橋かけ結合剤が単一セルロース繊維中の近接配置されたセルロース分子鎖上の少なくとも2つのヒドロキシ基と反応し得ねばならない事である。

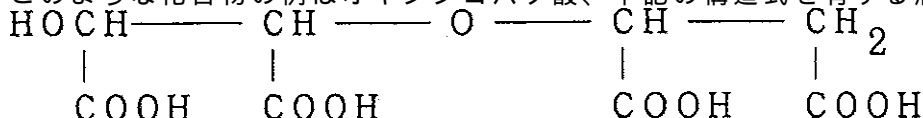
30

好ましくは本発明において使用されるC<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>ポリカルボン酸は、脂肪族で飽和であって、分子あたり少なくとも3カルボキシル基を含む。本発明において使用される好ましいポリカルボン酸の1つのグループは、2-ヒドロキシ-1,2,3,プロパン トリカルボン酸としても知られるクエン酸、1,2,3,プロパン トリカルボン酸および1,2,3,4ブタンテトラカルボン酸を含む。クエン酸が特に望ましいのは、人間の皮膚に対して非刺激性でありハイレベルの湿潤性、吸収性および弾性を有する繊維を生じ、また安定な橋かけ結合を生じるからである。さらにクエン酸は比較的低価格で大量に入手する事ができるので、橋かけ結合剤として商業的に使用しやすいからである。

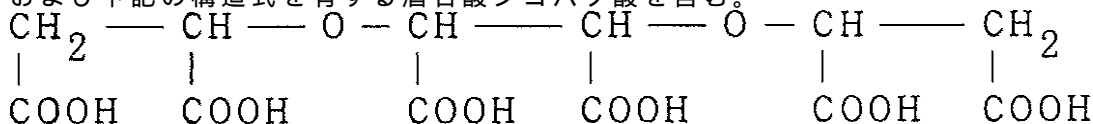
本発明において使用するのに好ましい橋かけ結合の他のグループは、カルボキシル基の結合される分子鎖中に少なくとも1つの酸素原子を含む飽和C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub>ポリカルボン酸である。

40

このような化合物の例はオキシジコハク酸、下記の構造式を有する酒石酸モノコハク酸、



および下記の構造式を有する酒石酸ジコハク酸を含む。



酒石酸モノコハク酸、酒石酸ジコハク酸およびその塩のさらに詳細な説明は米国特許第4,663,071号に記載され、この特許を引例とする。

50

ポリカルボン酸分野の当業者には明らかなように、前記の脂肪族および脂環式 $C_2 - C_9$ ポリカルボン酸橋かけ結合結合剤は本発明の橋かけ結合セルロース繊維の製造のために、遊離酸形およびその塩など種々の形で反応させる事ができる。遊離酸形が好ましいがこのようすべての形が本発明の趣旨の範囲内にあるものとする。

次に界面活性剤について述べれば、これは水溶性非イオン、両性、双性イオン、アニオンまたはカチオン界面活性剤またはその組合せとすることができる。非イオン界面活性剤が好ましい。1つのグループの好ましい界面活性剤(商品名PluronicRで市販され下記においてこの名称を使用する)は25℃の水中0.1%のレベルで、42乃至53ダイン/cmの範囲内の表面張力を示し、この表面張力はこの範囲内で増大して滲透速度テストおよびノットおよびピルテストにおいて高い値を示す。他のグループの好ましい界面活性剤(商品名Neodol R)は76°Fの水中で0.1%のレベルで28乃至30ダイン/cmの表面張力を示す。

非イオン界面活性剤の1つのクラスはポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンポリマー化合物から成り、これらの化合物は反応性水素開始剤としてのエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセロール、トリメチロールプロパンまたはエチレンジアミンに基づいている。このクラスの好ましい界面活性剤は、プロピレングリコールによって酸化プロピレンを縮合する事によって形成された疎水性塩基をもって酸化エチレンを縮合する事によって形成された化合物である。平均分子量(モルあたりグラム数)は一般に約1000乃至15000の範囲内にあり、疎水性部分の分子量(モルあたりグラム数)は一般に約900乃至約4000の範囲内にある。好ましい平均分子量は約1000乃至5000の範囲内にあり、ポリ(オキシプロピレン)ハイドロフォブの分子量は900乃至2000の範囲内にあり、またポリ(オキシエチレン)疎水性ユニットは分子全体の中に10乃至80%の範囲内の量存在する。このような合成非イオン界面活性剤はワイアンドット・ケミカル・コーポレーションから商品名PluronicRで市販されている。このクラスの特に好ましい非イオン界面活性剤はPluronicR L31(平均分子量は1100、ポリ(オキシプロピレン)ハイドロフォブの分子量は950、および全分子中10重量%のポリ(オキシエチレン)親水性ユニット)、PluronicR L35(平均分子量は1900、ポリ(オキシプロピレン)ハイドロフォブの分子量は950、および全分子中50重量%のポリ(オキシエチレン)親水性ユニット)、PluronicR L62(平均分子量は2500、ポリ(オキシプロピレン)ハイドロフォブの分子量は1750、および全分子中20重量%のポリ(オキシエチレン)親水性ユニット)およびPluronicR F38(平均分子量は4700、ポリ(オキシプロピレン)ハイドロフォブの分子量は950、および全分子中80重量%のポリ(オキシエチレン)親水性ユニット)である。25℃のこれらの界面活性剤の0.1%水溶液の表面張力は下記のとおりである:PluronicR L31, 46.9 dynes/cm; PluronicR L35, 48.8 dynes/cm; PluronicR L62, 42.8 dynes/cm; PluronicR F38, 52.2 dynes/cm。このうちで、PluronicR L35が最も好ましい。

他のクラスの前イオン界面活性剤は、直鎖または枝分かれ形状で8乃至24炭素原子を有する第1または第2脂肪族アルコールまたは脂肪酸と、アルコールモルあたり約2乃至約50モルの酸化エチレンとの縮合生成物から成る。12乃至15炭素原子を含む脂肪族アルコールと、脂肪族化合物モルあたり約5乃至16モル、非常に好ましくは約6乃至8モルの酸化エチレンが好ましい。好ましい界面活性剤は、天然脂肪から誘導された線状である一次アルコールおよびエチレンからチーグラ法によって製造されたような一次アルコール、例えばミリスチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、例えばNeodols (Neodolはシェル・ケミカル・カンパニーの商品名)、あるいは部分的に枝分かれして約25%の2-メチル分岐を有するLutensols (LutensolはBASFの商品名)およびDobanols (Dobanolはシェルの商品名)、または約50%の2-メチル分岐を有すると理解されるSynperonics (SynperonicはI.C.I.の商品名)、またはLiquichimicaによって商品名Lialによって市販される50%以上の分岐分子鎖構造を有する一次アルコールから製造される。本発明の主旨の範囲内の非イオン界面活性剤の特定例は、Neodol 23-6.5, Neodol 25-7, Dobanol 45-4, Dobanol 45-7, Dobanol 45-9, Dobanol 91-2.5, Dobanol 91-3, Dobanol 91-4, Dobanol 91-6, Dobanol 91-8, Dobanol 23-6.5, Synperonic 6, Synperonic 14、ココナツアルコールとアルコールモルあたり平均5乃至12モルの酸化エチレンとの縮合生成物

10

20

30

40

50

(ココナツアルキル部分は10乃至14炭素原子を有する)、および獣脂アルコールとアルコールモルあたり平均7乃至12モルの酸化エチレンとの縮合生成物(獣脂部分は16乃至22炭素数原子を含む)である。第2線形アルキル エトキシラート、特にアルキル基中に約9乃至15炭素原子と分子あたり約11までの、特に約3乃至9のエトキシ残留基を有するTergitolシリーズのエトキシラートも本発明において適当である。このクラスの特に好ましい非イオン界面活性剤は、アルコールモルあたり平均6.7モルの酸化エチレンをもってエトキシ化されたC12 - 13線形アルコールであり、488グラム/モルの分子量を有するNeodol 23 - 6.5、および平均7.3モルの酸化エチレンをもってエトキシ化されたC12 - 15線形アルコールであり524グラム/モルの分子量を有するNeodol 25 - 7である。76° Fの蒸留水中のNeodol 23 - 6.5とNeodol 25 - 7の0.1%水溶液の表面張力はそれぞれ28dynes/cmおよび30dynes/cmである。 10

他のクラスの非イオン界面活性剤は、アルキル フェノールの酸化ポリエチレン縮合生成物、例えば直鎖または枝分かれ形で6乃至20炭素原子を含むアルキル基を有するアルキルフェノールと酸化エチレンとの縮合生成物であって、前記酸化エチレンがアルキルフェノール1モルあたり4乃至50モルに等しい量存在するものである。好ましくはこのアルキルフェノールはアルキル基中に約8 - 18炭素原子を含み、アルキルフェノールモルあたり約6 - 15モルの酸化エチレンを含む。このような化合物中のアルキル置換基は例えば重合プロピレン、ジ - イソブチレン、オクテンおよびノネンから誘導することができる。他の例は、フェノールモルあたり9モルの酸化エチレンと縮合されたドデシルフェノール、フェノールモルあたり11モルの酸化エチレンと縮合されたジノニルフェノール、13モルの酸化エチレンと縮合されたノニルフェノールおよびジイソオクチルフェノールである。 20

他のクラスの非イオン界面活性剤はエトキシ化アルコールまたは酸またはポリオキシプロピレン、ポリオキシエチレン縮合物であって、酸化プロピレン、酸化ブチレンおよび/または短鎖アルコールおよび/または短鎖脂肪酸、例えば1 - 5炭素原子を含むものによってキャッピングされた縮合物、またはそれらの混合物である。

他のクラスの非イオン界面活性剤は半極性非イオン界面活性剤であって、これらは約10 - 18炭素原子の1アルキルモイエティと、1 - 3炭素原子のアルキルモイエティとヒドロキシアルキルモイエティとから成るグループから選定される2モイエティとを含む水溶性酸化アミン、約10 - 18炭素原子の1アルキルモイエティと、約1 - 3炭素原子を含むアルキル基とヒドロキシアルキル基から成るグループから選定される2モイエティとを含む水溶性酸化ホスフィン、および約10 - 18炭素原子の1アルキルモイエティと、約1 - 3炭素原子を含むアルキル基とヒドロキシアルキルモイエティから成るグループから選定される1モイエティとを含む水溶性スルフォキシドを含む。 30

両性界面活性剤は複素環、第2および第3アミンの脂肪族または脂肪族誘導体において、脂肪族モイエティが直鎖または枝分かれとする事ができ、脂肪族置換基の1つが約8乃至18炭素原子を含み、また少なくとも1つの脂肪族置換基がアニオン水溶性基を含む誘導体を含む。

双性イオン界面活性剤は脂肪族第4アンモニウム、ホスホニウムおよびスルフォニウム化合物において、脂肪族置換基の1つが約8 - 18炭素原子を含む化合物を含む。

有効なアニオン界面活性剤は、高級脂肪酸の水溶性塩、すなわち石鹼を含む。これらの石鹼は、約8乃至約24の炭素原子、好ましくは約12乃至約18炭素原子を含む高級脂肪酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩およびアルキロールアンモニウム塩などのアルカリ金属石鹼を含む。石鹼は脂肪および油の直接鹼化によって、または遊離脂肪酸の中和によって製造する事ができる。特に有効な石鹼は、ココナツ油および獣脂から誘導された脂肪酸の混合物のナトリウムまたはカリウム塩、すなわちナトリウムまたはカリウム獣脂およびココナツ石鹼である。 40

有効なアニオン界面活性剤は、分子構造中に約10乃至約20炭素原子を含むアルキル基とスルホン酸または硫酸エステル基を有する有機硫酸反応生成物の水溶性塩、好ましくはアルカリ金属、アンモニウムおよびアルキロールアンモニウム塩を含む。(用語「アルキル」の中にはアシル基のアルキル部分が含まれる。)この合成界面活性剤グループの例は、 50

ナトリウムおよびカリウムアルキル硫酸塩、特に獣脂またはココナツ油のグリセリドの還元によって得られるような高級アルコール ( $C_{8-18}$ 炭素原子)の硫酸処理によって得られる硫酸塩、およびナトリウムおよびカリウムアルキルベンゼンスルホン酸塩において、アルキル基が約9乃至約15炭素原子を直鎖状または枝分かれ分子鎖構造で含む塩、例えば米国特許第2,220,099号および第2,477,383号に記載の型の塩である。特に有効な塩は線形直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩において、アルキル中の炭素原子の平均数が約11 - 13の塩、略称C11 - C13 LASである。

本発明に使用される他のアニオン界面活性剤はアルキルグリセリルエーテルスルホン酸ナトリウム、特に獣脂およびココナツ油から誘導された高級アルコールのエーテル、獣脂ココナツ油脂肪酸モノグリセリドスルホン酸塩および硫酸塩のナトリウム塩、アルキルフェノール酸化エチレンエーテル硫酸塩のナトリウムまたはカリウム塩において、分子あたり約1乃至約10ユニットの酸化エチレンを含み、アルキル基が約8乃至約12炭素原子を含む塩、およびアルキル酸化エチレンエーテル硫酸塩のナトリウムまたはカリウム塩において、分子あたり約1乃至約10ユニットの酸化エチレンを含み、アルキル基が約10乃至約20炭素原子を含む塩である。

本発明において使用される他の有効なアニオン界面活性剤は、脂肪酸基の中に約6 - 20炭素原子を含みエステル基の中に約1乃至10炭素原子を含むアルファスルホン酸化脂肪酸のエステルの水溶性塩、アシル基の中に約2 - 約9炭素原子を含みアルカンモイエティの中に約9乃至約23炭素原子を含む2 - アシルオキシアルカン - 1 - スルホン酸の水溶性塩、約12乃至20炭素原子を含むオレフィンおよびパラフィンスルホン酸塩の水溶性塩、およびアルキル基の中に約1 - 3炭素原子を含みアルカンモイエティの中に約8乃至20炭素原子を含むベータアルキルオキシアルカンスルホン酸塩を含む。

またカチオン界面活性剤は、水性橋かけ結合組成物の中に、その表面張力を低下させるために使用される。カチオン界面活性剤は、カチオン中の1つまたは複数の有機疎水性基および一般に酸基と組合わされた第4窒素を特徴とする広範な種類の化合物を含む。五価窒素環式化合物も第4窒素化合物とみなされる。適当なアニオンはハライド、メチルサルフェートおよびヒドロキシドである。第3アミンは、約8.5以下の溶液pH値においてカチオン界面活性剤と類似の特性を有する事ができる。本発明において有効なこれらのおよびその他のカチオン界面活性剤のさらに完全な開示は米国特許第4,228,044号に記載され、この米国特許を引例とする。

前述のように、加熱段階において $C_2 - C_9$ ポリカルボン酸と界面活性剤をもって未橋かけ結合セルロース繊維を処理する工程は、好ましくは加熱段階を受ける繊維の乾燥繊維ベースで加えられるクエン酸ベースで1乃至15重量%を成すような量の $C_2 - C_9$ ポリカルボン酸橋かけ結合剤と、また前記加熱段階を受ける繊維の乾燥繊維ベースで加えられる0.005乃至1%の量の界面活性剤とを含む水性橋かけ結合組成物に対して未橋かけ結合セルロース繊維を接触させる段階を含む。

好ましくは、 $C_2 - C_9$ ポリカルボン酸橋かけ結合剤は水性橋かけ結合組成物中に、前記加熱段階を受ける繊維に対して乾燥繊維ベースで加えられるクエン酸ベースで3乃至12重量%を成すような量、存在する事ができる。加熱段階を受ける繊維上に存在する前記橋かけ結合剤の量が大きいほど、得られる橋かけ結合量が大きくなる。

好ましくは、界面活性剤は水性橋かけ結合組成物の中に、前記加熱段階を受ける繊維に対して乾燥繊維ベースで加えられる0.01乃至0.2重量%の量、存在する事ができる。不十分な界面活性剤が使用されれば、本発明の利点が得られない。過度に多量の界面活性剤が使用されれば、橋かけ結合繊維から製造される製品の透過速度が望ましくないレベルまで低下する可能性がある。

水性橋かけ結合組成物のpHは例えば1乃至5.0とする事ができる。1以下のpHは処理装置に対して腐食性である。5.0以上のpHは望ましくないほどに低い反応速度を生じる。アルカリ性pHではエステル化反応が生じない。pHの増大は反応速度を低下させる。非常に好ましくはpHは1.5乃至3.5の範囲内とする。pHは必要なら、塩基、例えば水酸化ナトリウムを加える事によって容易に上方に調整する事ができる。

10

20

30

40

50

橋かけ結合反応を加速しまた光沢を保護するために、前記の水性橋かけ結合組成物の中に好ましくは触媒を含有させる。触媒は橋かけ結合反応を触媒する事のできる任意触媒とする。使用可能な触媒は、例えばアルカリ金属次亜リン酸塩、アルカリ金属亜リン酸塩、アルカリ金属ポリリン酸塩、アルキル金属リン酸塩、およびアルカリ金属硫酸塩を含む。特に好ましい触媒はアルカリ金属次亜リン酸塩、アルカリ金属ポリリン酸塩、およびアルカリ金属硫酸塩を含む。触媒のメカニズムは未知であるが、触媒は単に緩衝剤として作用し、pHレベルを所望範囲内に保持する。本発明に使用される触媒のさらに完全なリストは米国特許第4,820,307号に記載され、この米国特許を引例とする。選択された触媒は単一触媒として、または1つまたは複数のその他の触媒と共に使用する事ができる。もちろん使用される触媒の量は橋かけ結合剤の特定の型および量、および橋かけ結合反応の条件、特に温度とpHとに依存する。一般に技術的および経済的考慮から、触媒量はセルロース繊維に添加される橋かけ結合剤の量の約5乃至80重量%の触媒レベルである事が好ましい。一例として、触媒が次亜リン酸ナトリウムであり、橋かけ結合剤がクエン酸である場合、クエン酸に対する触媒レベルが約25重量%である事が好ましい。

未橋かけ結合セルロース繊維と水性橋かけ結合組成物との接触は、繊維中に橋かけ結合組成物を均一に分布させ滲透させるように実施されなければならない。

未橋かけ結合セルロース繊維と水性橋かけ結合組成物との接触は好ましくは第1図に図示のように実施される。第1図について述べれば、未橋かけ結合セルロース繊維シートが、プレスローラ14の矢印16方向の回転によって通路10にそって矢印12の方向に搬送される。ロール間のニップの中に水性橋かけ結合組成物体18が保持されている。繊維シートは橋かけ結合組成物体中を搬送されて水性橋かけ結合組成物を含浸される。水性橋かけ結合組成物体の中に入る未橋かけ結合セルロース繊維シートは一般に0%乃至10%の範囲内の水分を有する。ロール14の回転速度によって決定される橋かけ結合組成物体中の繊維シートの存在時間と、ロールニップを通る繊維シートに加えられるロール14の圧力は、次の加熱段階のために適量のC2-C9ポリカルボン酸橋かけ結合剤と界面活性剤が繊維上に存在するように調整される。好ましくはこの調整は、プレスロールニップから出る繊維シートの中に、この繊維シートの初水分と水性橋かけ結合組成物中の橋かけ結合剤と界面活性剤の濃度とに依存して、30乃至80%またはこれ以上(例えば85%または90%または95%)、好ましくは40乃至70%のコンシステンシーを生じる水性橋かけ結合組成物の量を与え、また加熱段階においてターゲット処理コンシステンシーを生じるように実施される。ロール回転速度は、水性橋かけ結合組成物体中の未橋かけ結合繊維の存在時間が0.005乃至60秒、好ましくは0.05乃至5秒の範囲内となるように調整される。次善の方法として、未橋かけ結合繊維シートに対して、水性橋かけ結合組成物を噴霧する事によって含浸させる。いずれの場合にも、オプションとして含浸された繊維の液体含有量を機械的加圧および/または空気乾燥によって調整する事ができる。

オプションとして前記のような液体含有量調整を受けた含浸繊維シートは、好ましくは加熱段階前に離解処理を受ける。離解は、好ましくはノットおよびピルの形成と繊維破損が最小限に成される方法によって実施される。代表的には、市販のディスクリファイナーが使用される。セルロース繊維の離解のために有効である事の発見された他の型の装置は米国特許第3,987,968号に記載の3段階フラフニング装置であって、この特許を引例とする。この米国特許第3,987,968号に記載のフラフニング装置は、湿潤セルロースパルプに対して、機械的衝撃、機械的攪拌、空気攪拌、および限定量の空気乾燥を加えて、実質的にノットフリーのフラフを形成する。他の実施可能な非限定的方法は、ウエアリング・ブレンダー中において、回転ワイヤブラシによって繊維に接線方向に接触し次にハンマーミリングするにある。好ましくはこのような離解中に、繊維に向かって空気流を指向して、実質的に個別化された形状への繊維の分離を助成する。フラフ形成のために使用される特定の機械的装置がなんであれ、好ましくは繊維は最初に約40%乃至70%の水分を含有する間に機械的に処理される。個別化された繊維は、その天然状態で有するカールおよび燃りの量に対してカールと加燃度を増大されている。このようなカールと加燃度の増大は橋かけ結合繊維から製造される構造の弾性特性を増大させる。離解処理によって得られたも

10

20

30

40

50

のを離解混合物と呼ぶ。離解混合物はそのまま加熱段階を加える事ができる。含浸シートを離解処理前に、例えばプレプレーカ（例えばスクリュウコンベア）の中で解砕する事ができる。

この方法の実施に際して、0 - 10%水分（例えば6%水分）の繊維シートが水性橋かけ結合組成物中を搬送されて、ロール排出側において60%コンシステンシーまたは80%コンシステンシーの含浸シートを形成して離解され、または40%コンシステンシーの含浸繊維シートを形成してこれが60%コンシステンシーまで空気乾燥されて後に離解される。

次善の方法として、予め離解を受ける事なく含浸された繊維シートを加熱段階で処理し、橋かけ結合されたセルロース繊維シートを形成し、次にオプションとしてこのシートに対して加熱段階後離解を実施する。

10

また未橋かけ結合セルロース繊維と水性橋かけ結合組成物との接触は、水性橋かけ結合組成物中において0.1乃至20%、好ましくは2乃至15%の範囲のコンシステンシーを有する未橋かけ結合繊維の無制限の形状のスラリを形成し、このスラリを約1乃至240分、好ましくは5乃至60分間保持するにある。このスラリは例えばドライラップシートを水性橋かけ結合組成物の中において攪拌して離解する事によって形成する事ができる。

次に、コンシステンシーを加熱段階に適したコンシステンシーまで増大させるため、液体除去段階を実施する。

これは脱水（液体除去）して約30乃至80%、好ましくは約40乃至50%の範囲のコンシステンシーを生じ、次にオプションとして乾燥するにある。

例えば、脱水は機械的プレスまたは遠心分離などの方法によって実施する事ができる。脱水によって得られた生成物は一般にケーキと呼ばれる。

20

次にケーキの乾燥段階について述べる。この段階は、代表的には、約35乃至80%、好ましくは50乃至70%のコンシステンシー範囲を生じるように実施され、また好ましくは長時間高温を利用する必要のない条件で、例えば業界公知の空気乾燥法などによって実施される。過度の高温と時間は、繊維を80%以上のコンシステンシーまで乾燥する結果となり、従って次の離解段階において望ましくない量の繊維破損を生じる可能性がある。

用語「脱水混合物」とは液体除去段階の生成物を言う。

脱水混合物は、代表的には含浸シートの代わりにこの脱水混合物が離解される以外は前記の含浸シートの離解と同様の処理を受ける。この離解処理を受けた生成物を離解混合物と呼ぶ。

30

離解混合物または離解が省略された場合の脱水混合物はそのまま加熱処理を加え事ができる。

次に、0%乃至約70%の範囲内の水分の未橋かけ結合セルロース繊維を、乾燥繊維ベースで加えられるクエン酸ベースで1乃至15重量%のC2 - C9ポリカルボン酸橋かけ結合剤、および乾燥繊維ベースで加えられる0.005乃至1重量%の界面活性剤と共に加熱して、水分を除去し、ポリカルボン酸橋かけ結合剤をセルロース繊維と反応させ、セルロース分子間にエステル橋かけ結合を形成して、前記橋かけ結合繊維を形成する。

非拘束形、例えば離解された（フラフティング処理された）繊維を熱処理する場合、加熱段階の水分除去部分は、第1装置の中で、フラッシュ乾燥など公知の方法によって80%乃至100%の範囲内例えば90%のコンシステンシーまで乾燥するように実施することができ

40

る。これは、目標コンシステンシーが得られるまで、例えば200乃至750° F、好ましくは300乃至550° Fの導入空気温度範囲の熱空气中を繊維を搬送することによって実施される。これは繊維から水が除去されるに従って、繊維に対して追加の撚りとカールとを与える。この乾燥段階によって除去される水量は変動するが、60%乃至100%の範囲内の高いコンシステンシーまでのフラッシュ乾燥は、60%乃至100%の範囲の低部分のコンシステンシーまでのフラッシュ乾燥の場合よりも大きな撚りおよびカールを与えると思われる。好ましい実施態様において、繊維は約85%乃至95%コンシステンシーまで乾燥される。60%乃至100%の高部分のこのような85乃至95%までの繊維のフラッシュ乾燥は、次のフラッシュ乾燥に際して実施されなければならない乾燥量を低減させる。加熱段階の次の部分、またはフラッシュ乾燥を省略した場合の全加熱段階は、連続通気乾燥 / 硬化装置（加熱空気

50

が繊維の走行ベッドを通して垂直に通過させられる)、静的加熱炉(静的加熱手段を備えた容器の中に繊維および空気を静的に保持する装置)またはその他の装置において、120

乃至280の温度(加熱装置中の空気温度)で5秒乃至2時間加熱し、好ましくは145乃至190の温度(加熱装置中の空気温度)で2分乃至60分間加熱して、残留水分を除去し、橋かけ結合反応を発生させて繊維内橋かけ結合の結果として繊維を剛化するにある。加熱は、繊維温度が約227(440°F)を超えないように実施しなければならない。この温度で繊維が炎上する可能性があるからである。残留水分を除去し橋かけ結合剤をセルローズ繊維と反応させるため、混合物を有効期間加熱する。反応の程度は、繊維の乾燥度、加熱装置中の時間、加熱装置中の空気温度、pH、触媒および橋かけ結合剤の量、および加熱のために使用される方法に依存する。静的加熱炉の場合よりも連続通気式乾燥硬化の場合には、一定の初水分の繊維について、特定温度での橋かけ結合が高速で生じる。当業者には明かなように、種々の温度-時間関係が存在する。静的空気条件で約30分乃至約60分、約145乃至約165の温度(加熱装置中の温度)での加熱は一般に約10%以下の水分を含有する繊維のすぐれた乾燥/硬化効率を生じる。また当業者には明かなように、これより高い温度と強制空気還流(通気加熱)は所要時間を短縮させる。従って、通気炉の中での約2分乃至約20分の約170乃至約190の温度(加熱装置中の空気温度)での加熱は約10%以下の水分を含有する繊維のすぐれた乾燥/硬化効率を生じる。

初フラッシュ乾燥段階後に加熱段階を完了する他の方法として、フラッシュ乾燥および硬化(先行のフラッシュ乾燥が100%コンシステンシー流出物を生じる場合には硬化のみ)は第2図に図示の装置において実施される。第2図について述べれば、フラッシュ乾燥装置からの90-100%コンシステンシーの空気と繊維との混合流20がサイクロンセパレータ22に送られ、このセパレータ22が空気と繊維とを分離し、空気を矢印24に示すように上方に排出し、また繊維を矢印26のように下方にダクト28の中に送り、このダクト28が繊維をダクト30の中に排出する。加熱炉からの熱空気(例えば400°F)が矢印32に示すようにダクト30の中に導入される。この熱空気が繊維をダクト30にそって搬送し、このダクト30は図示のように少なくとも1つのU形部分を含み、このU形部分は、水分を除去し繊維とポリカルボン酸橋かけ結合剤との間の橋かけ結合を生じさせるのに十分な滞留時間を与える。ダクト30はサイクロンセパレータ33の中に排出し、このセパレータ33は空気と繊維とを分離して、空気を上方に矢印34のように排出し、乾燥された橋かけ結合セルローズ繊維を矢印36のように下方に排出する。必要ならまたは所望ならば、追加橋かけ結合を例えば次の静的加熱炉または通気式加熱装置の中で実施する事ができる。必要ならば第2図に図示のように初フラッシュ乾燥段階用装置の2または2以上のセットを直列に使用して、乾燥硬化工程全体に新鮮な乾燥空気を供給するようにすることもできる。

得られた橋かけ結合された繊維(すなわち非拘束形状の繊維の前記の加熱法によって得られた繊維)をオプションとして湿らせる事ができる。例えば水を噴霧して5乃至15%の水分とする事ができる。これにより繊維は次の操作段階または繊維から吸収性製品を製造する段階での破損のリスクに対して抵抗性となる。

次にシート状の繊維に対して加熱を実施し繊維を乾燥させ橋かけ結合反応を発生させる場合について述べれば、非拘束状態の繊維の場合と同一の時間と温度を使用する事ができる。好ましくは加熱は145乃至190(加熱装置中の空気温度)で2乃至60分間実施される。硬化後に橋かけ結合された繊維をオプションとして5乃至15%水分まで湿潤させて操作破損に対する抵抗力を生じ、次にオプションとして実質的に個別化された形状に変換させる。個別形状への変換は市販のディスク・リファイナーを使用しまたは米国特許第3,987,968号に記載のような繊維フラフティング装置を使用して実施される。シート状での硬化の効果は、個別化橋かけ結合繊維が実質的に非拘束状態下に硬化してつくられる場合と比較して、繊維対繊維結合が繊維を撚りおよびカールしないように拘束するにある。このようにして製造された繊維は、非拘束状態で硬化された繊維の場合よりも吸収性と湿潤性が低い構造物を与えると思われる。

本発明の他の実施態様は、(a)洗浄段階と(b)漂白洗浄段階が含まれる点を除いて上述の態様と同様である。この実施態様の利点は、特定の湿潤応答性と改良された乾燥弾性

10

20

30

40

50

とを有する繊維を製造するための離解処理の必要条件が低下するにある。

洗浄シーケンスの一例は、繊維を洗濯液の中に相当時間、例えば30分乃至1時間浸漬し、繊維をスクリーニングし、繊維を例えば遠心分離によって約50%乃至約80%のコンシステンシーまで脱水し、脱水された繊維を離解し、空気乾燥するにある。好ましくは、橋かけ結合の逆転を防止するため、洗濯液のpHを約7以下に保持するのに十分な量の酸性物質を洗濯液に添加する。この洗浄シーケンスは、残留遊離橋かけ結合剤の含有量を低下させる事が発見された。

漂白を実施しても、原則としてC<sub>2</sub> - C<sub>9</sub>ポリカルボン酸モイエティ含有量を実質的に低下させない。漂白は例えば二酸化塩素などの酸性漂白剤を使用する事によって実施される。二酸化塩素による漂白の例は下記のとおりである。橋かけ結合された繊維を水と混合して、10%コンシステンシーを生じる(水90gに対して繊維10g)。3%有効塩素を得るように二酸化塩素を混合物に添加する。この混合物を70 に、180分間保持する。次に混合物を遠心分離によって脱水し、洗浄し、乾燥する。

本発明を下記の例によって説明する。すべての例と参考例において、得られた繊維のWRVは約35である。これらの例において、湿潤圧縮性、5K密度、ノットおよびピル、滴容量、および滲透速度は前記のようにして測定される。

#### 参考例 I

ドライラップシートの形の(ボンドライベースで、すなわち無水分ベースで)300グラムの南方(southern)針葉樹・クラフト繊維を、551.57グラムのクエン酸と、137.89グラムの次亜リン酸ナトリウムと、63gの水酸化ナトリウムとを含有する水溶液の中に浸漬し、パドル・ホイール・ミキサによって攪拌する事によって分散させて2.5%コンシステンシーのスラリーを形成した。繊維をこのスラリーの中に約30分間浸漬した。この混合物を遠心分離して、約44%コンシステンシーの脱水ケーキを生じる。乾燥繊維ベースで約6重量%のクエン酸を含む脱水ケーキを約50%コンシステンシーまで空気乾燥した。空気乾燥されたケーキをディスク・リファイナーの中で60g/分の処理率でフラッシングし、90%コンシステンシーまでフラッシュ乾燥し、通気炉の中で350° Fの温度で6分間加熱し、次に150° F以下までファンによって空気冷却した。硬化後の洗浄または漂白は実施されなかった。テスト結果は、6.6cc/gの湿潤圧縮性と、0.137g/ccの5K密度と、157のノットおよびピルと11.3g/gの滴容量と、0.79cm/secの滲透速度とを示した。

#### 参考例 II

ディスク・リファイナーにおける処理率が180g/分である事以外は参考例Iと同様にしてエステル化繊維を製造した。テスト結果は、6.5cc/gの湿潤圧縮性と、0.144g/ccの5K密度と、567のノットおよびピルと、10.6g/gの滴容量と、0.73cm/secの滲透速度とを示した。

#### 例 I

PluronicR L35を使用した事以外は参考例1と同様にしてエステル化繊維を製造した。脱水されたケーキは乾燥繊維ベースで約6重量%のクエン酸と、乾燥繊維ベースで約0.075%のPluronicR L35とを含んでいた。テスト結果は、7.1cc/gの湿潤圧縮性と、0.12g/ccの5K密度と、7のノットおよびピルと、11.3g/gの滴容量と、0.55cm/secの滲透速度とを示した。

#### 例 II

2.30gのPluronicR L35を使用して脱水ケーキ中に乾燥繊維ベースで0.025%のPluronicR L35を得た事以外、参考例IIと同様にしてエステル化繊維を製造した。テスト結果は、6.92cc/gの湿潤圧縮性と、0.116g/ccの5K密度と、17.8のノットおよびピルと、11.68g/gの滴容量と、0.59cm/secの滲透速度とを示した。

#### 例 III

4.60gのPluronicR L35を使用して脱水ケーキ中に乾燥繊維ベースで0.05%のPluronicR L35を得た事以外、参考例IIと同様にしてエステル化繊維を製造した。テスト結果は、7.25cc/gの湿潤圧縮性と、0.118g/ccの5K密度と、4.6のノットおよびピルと、12.55g/gの滴容量と、0.53cm/secの滲透速度とを示した。

#### 例 IV

6.89gのPluronicR L35を使用して脱水ケーキ中に乾燥繊維ベースで0.075%のPluronicR L35を得た事以外、参考例IIと同様にしてエステル化繊維を製造した。テスト結果は、7.31 cc/gの湿潤圧縮性と、0.113g/ccの5K密度と、6.8のノットおよびピルと、12.73g/gの滴容量と、0.64cm/secの滲透速度とを示した。

例 V

9.19gのPluronicR L35を使用して脱水ケーキ中に乾燥繊維ベースで0.10%のPluronicR L35を得た事以外、参考例IIと同様にしてエステル化繊維を製造した。テスト結果は、7.05 cc/gの湿潤圧縮性と、0.115g/ccの5K密度と、11.55g/gの滴容量と、0.55cm/secの滲透速度とを示した。

例 VI

6.89gのPluronicR L31を使用して脱水ケーキ中に乾燥繊維ベースで0.075%のPluronicR L31を得た事以外、参考例IIと同様にしてエステル化繊維を製造した。テスト結果は、7.05 cc/gの湿潤圧縮性と、0.114g/ccの5K密度と、3.6のノットおよびピルと、10.87g/gの滴容量と、0.61cm/secの滲透速度とを示した。

例 VII

4.60gのPluronicR F38を使用して脱水ケーキ中に乾燥繊維ベースで0.05%のPluronicR F38を得た事以外、参考例IIと同様にしてエステル化繊維を製造した。テスト結果は、7.38 cc/gの湿潤圧縮性と、0.123g/ccの5K密度と、6.4のノットおよびピルと、11.77g/gの滴容量と、0.65cm/secの滲透速度とを示した。

例 VIII

9.19gのPluronicR L62を使用して脱水ケーキ中に乾燥繊維ベースで0.10%のPluronicR L62を得た事以外、参考例IIと同様にしてエステル化繊維を製造した。テスト結果は、7.33 cc/gの湿潤圧縮性と、0.117g/ccの5K密度と、3.8のノットおよびピルと、10.85g/gの滴容量と、0.45cm/secの滲透速度とを示した。

例 IX

橋かけ結合剤としてクエン酸を使用し界面活性剤としてNeodol 23 - 6.5を使用して、南方針葉樹・クラフト繊維から橋かけ結合繊維を製造した。製造に際して、3.0のpHを有する2.5%コンシステンシーのスラリを200gのボーン・ドライ・パルプと、367.7gのクエン酸と、20.2gのNeodol 23 - 6.5と、水酸化ナトリウムから形成した。約30分の浸漬後に、混合物を46.9%まで遠心分離した。得られた脱水ケーキは乾燥繊維ベースで5.33重量%のクエン酸と、約0.33重量%のNeodol 23 - 6.5とを含有していた。脱水されたケーキをディスク・リフィアナーの中で60g/分の処理率でフラッシングした。ディスク・リフィアナーに取付けられたフラッシュ・ドライヤが水分を低下させて92.9%コンシステンシーの混合物を生じた。次にこの混合物をプロクター & シュワルツ ガス炉の中で、370° Fの空気温度で8分間加熱した。生成物を冷水の中で5分間洗浄し、1時間60 の水中に浸漬し、冷水で5分間洗浄し、5分間遠心分離し、90%コンシステンシーまで空気乾燥した。テスト結果は、0.109g/ccの5K密度と、6.5のノットおよびピルと、14.3g/gの滴容量とを示した。

例 X

界面活性剤がNeodol 25 - 7であり、脱水が43.9%コンシステンシーまで実施され、脱水されたケーキが乾燥繊維ベースで6.02重量%のクエン酸と0.33重量%のNeodol 25 - 7を含有し、脱水されたケーキが46%コンシステンシーまで空気乾燥され、また空気乾燥されたケーキがフラッシング処理された事以外は例IXと同様にしてエステル化繊維を製造した。テスト結果は、0.106g/ccの5K密度と、12.2のノットおよびピルと、13.9g/gの滴容量とを示した。

例 XI

エステル化繊維は直径1フット、幅6フィートのロールを有する第1図のシステムを使用して製造された。初水分6% (94%コンシステンシー)の南方針葉樹クラフト繊維ドライラップを使用した。水性橋かけ結合組成物は、クエン酸と、PluronicR L35と次亜リン酸ナトリウムと、pHを3に調整するための水酸化ナトリウムとを含む。ロール速度は、水性

10

20

30

40

50

橋かけ結合組成物中のドライラップシートの繊維の滞留時間が0.1秒となるように調整される。プレスロールのニップにおける代表的な圧力は45psi、線インチあたり45lbsである。プレスロールの排出側のシートのコンシステンシーは約60%である。プレスロールを出るシートは乾燥繊維ベースで6重量%のクエン酸と、0.075重量%のPluronicR L35とを含む。含浸されたシートをまず塊状に破碎し、次にディスク・リフィアナーの中でフラフピング処理する。次にフラッシュ乾燥を90%コンシステンシーまで実施する。さらに第2図のシステム中において400° F空気をを使用して乾燥硬化を実施する。必要なら、約350° Fの温度に保持された通気式加熱装置または静的炉の中で加熱を実施する。他の手順において、プレスロールを出るシートのコンシステンシーが約40%、含浸されたシートがフラフピング前に60%コンシステンシーまで空気乾燥される事以外は前記と同様にしてエステル化繊維を製造する。いずれの場合にも、例Iにおいて得られたのと同様の結果が得られる。

10

当業者には明かなように種々の変更実施態様が可能であるので、本発明を下記のクレームによって定義する。

【 図 1 】

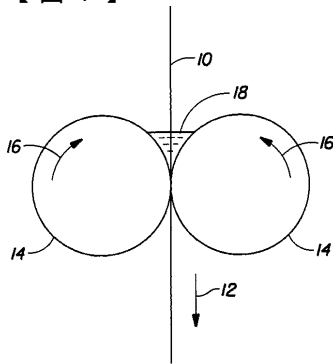


Fig. 1

【 図 2 】

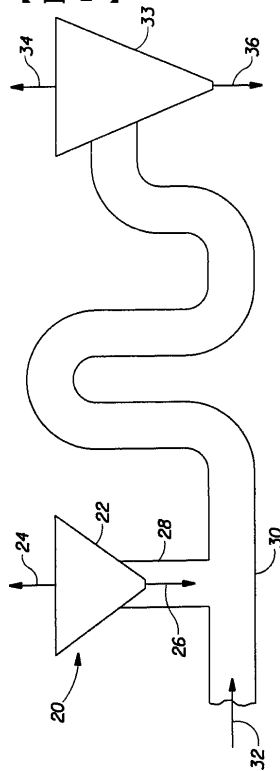


Fig. 2

---

フロントページの続き

(72)発明者 ナイエニ, シャーロフ エイ.  
アメリカ合衆国オハイオ州、シンシナチ、ブルー、ティール、ドライブ、447

審査官 澤村 茂実

(56)参考文献 特開平03 - 206176 (JP, A)  
特表平03 - 503072 (JP, A)  
特開平03 - 206175 (JP, A)  
特許第3392421 (JP, B2)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>, DB名)  
D21H 11/00 - 27/42  
D04H 1/00 - 18/00  
D06M 13/00 - 15/72