PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

3018-98

(19)

ČESKÁ REPUBLIKA

ÚŘAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24. 03. 97**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **25.03.96**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **96/9601136**

(33) Země priority: **SE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **13. 01. 99**
(Věstník č. 1/99)

(86) PCT číslo: **PCT/SE97/00510**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 97/36047**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl.^{6}:
D 21 H 17/63
D 21 H 21/22

(71) Přihlášovatel:
EKA CHEMICALS AB, Bohus, SE;

(72) Původce:
Thebrin Ingemar, Stenungsund, SE;
Wahlen Svante, Stenungsund, SE;
Lindgren Erik, Bohus, SE;
Malmborg Kerstin, Hjälteby, SE;

(74) Zástupce:
Čermák Karel Dr., Národní 32, Praha 1, 11000;

(54) Název přihlášky vynálezu:
Absorpční produkt a způsob jeho výroby

(57) Anotace:
Způsob výroby absorpčního materiálu se zvýšenou sorpční kapacitou, který obsahuje celulózová vlákna, zahrnujícího ošetření vláken hydrofobní látkou, mající specifickou povrchovou plochu alespoň 50 m^2/g, v přítomnosti vody, uvedením této látky do blízkosti vláken nebo do kontaktu s vlákny, která mají obsah sušiny alespoň 20 %. Absorpční materiál, který je vyrobený tímto způsobem a absorpční výrobek, který obsahuje absorpční materiál. Způsob výroby absorpční struktury, která obsahuje absorpční materiál se zvýšenou sorpční kapacitou, který obsahuje celulózová vlákna, zahrnujícího ošetření vláken hydrofobní látkou. Tato látka má specifickou povrchovou plochu alespoň 50m^2/g. Způsob výroby je prováděn v přítomnosti vody, uvedením této látky do blízkosti vláken nebo do kontaktu s vlákny, která mají obsah sušiny alespoň 20 %.

CZ 3018-98 A3

21.09.98
PV 3018-98

Absorpční produkt a způsob jeho výroby

Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby absorpčního materiálu se zvýšenou sorpční kapacitou, absorpčního materiálu vyrobeného tímto způsobem a absorpčních výrobků obsahujících tento materiál. Vynález se dále týká způsobu výroby absorpční struktury obsahující tento absorpční materiál.

Dosavadní stav techniky

Výraz „sorpční kapacita", jak je zde použit, označuje rychlost, kterou absorpční materiál sorbuje tekutiny, například vodu nebo vodné roztoky včetně tělních tekutin, například moči, krve a menstruačních tekutin, nebo kapacitu zadržování tekutiny absorpčního materiálu, nebo obě tyto vlastnosti. Sorpčním mechanizmem může být adsorpce nebo absorpce nebo kombinace těchto mechanizmů.

Výraz „absorpční materiál", jak je zde použit, zahrnuje mimo jiné libovolný papír nebo papíru podobnou strukturu, jejichž hlavní složkou jsou celulózová vlákna a které nacházejí uplatnění zejména při absorbování kapalin, například vody, nebo vodných roztoků včetně tělních tekutin, například moči, krve a menstruačních tekutin. Příkladem takových papírů jsou hygienický papír a papír, který se impregnuje termosetovými pryskyřicemi při výrobě dekorativních laminátů.

Jak uvádí Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, sv. A 18, strana 663, 1991, výraz hygienický papír zahrnuje celulózový savý papír, hedvábný a krepový papír, které se používají v domácnosti nebo zdravotnictví. Je známo, že rychlost sorpce kapaliny a kapacita zadržování kapaliny jsou důležité pro využití hygienického papíru ve zmíněných oblastech. To platí zejména pokud jde o absorpční výrobky jakými jsou například hygienické vložky, vložky slipového typu, tampony, dětské pleny, bandáže, inkontinentní kalhotky pro dospělé apod.. Dobrá absorpce kapaliny a kapacita zadržování kapaliny jsou zjevně nezbytným předpokladem pro funkčnost těchto produktů. Nicméně při použití je produkt tohoto druhu konstantě vystaven tlaku, který vyvolává hmotnost a pohyby nositele, a je tedy důležité, aby byla kapacita zadržování tekutiny absorpčního výrobku dostatečně vysoká pro zadržení absorpční tekutiny i pod tlakem. Pro pohodlí nositele je dále důležité, aby nedocházelo ke zpětnému smáčení kůže nositele tekutinou absorbovanou absorpčním produktem. Tento požadavek ještě zvyšuje nároky na kapacitu zadržování kapaliny absorpčního produktu. Pro zvýšení sorpční kapacity těchto výrobků se běžně používají určité polymerní materiály, které pokud přijdou do kontaktu s vodou tvoří hydrogely. Tyto materiály jsou známé jako „superabsorbenty". Nicméně i když se zvýší sorpční kapacita výrobku v důsledku navázání kapaliny na částice superabsorbentu, sorpční aktivita celulózových vláken, která tvoří hygienický papír jako takový, se ve skutečnosti použitím těchto superabsorbentů nezvýší.

Další oblastí, pro kterou je sorpční kapacita celulózových materiálů důležitá, jsou lamináty, zejména tzv. dekorativní lamináty, které popisuje například patentová přihláška US-A-3,373,071. Tyto lamináty běžně

obsahují alespoň tři vrstvy: nosnou povrchovou vrstvu; potištěnou nebo strukturovanou vrstvu, která leží pod nosnou povrchovou vrstvou; a střední vrstvu, nesoucí nosnou povrchovou vrstvu a potištěnou vrstvu. Všechny tyto vrstvy tvoří papírovou fólii, impregnovanou termosetovou pryskyřicí. Nosnou povrchovou vrstvu zpravidla tvoří průsvitný papír, impregnovaný melaminovou pryskyřicí. Tato impregnace se provádí ponořením papíru do vodného roztoku pryskyřice. Je zjevné, že sorpční kapacita papíru je kritickým parametrem pro účinnost impregnace.

Cílem vynálezu je tedy poskytnout způsob výroby absorpčního materiálu se zlepšenou sorpční kapacitou.

Podstata vynálezu

Jak již bylo uvedeno, vynález poskytuje způsob výroby absorpčního materiálu se zlepšenou sorpční kapacitou, přičemž tento materiál obsahuje celulózová vlákna. Tento způsob zahrnuje ošetření vláken hydrofobní látkou, která má specifickou povrchovou plochu alespoň 50 m^2/g v přítomnosti vody, uvedením této látky do blízkosti nebo do kontaktu s vlákny, které mají obsah sušiny alespoň 20 %.

Dá se předpokládat, že důvodem zlepšených sorpčních vlastností, které vykazují hydrofobní látky uvedeného druhu, může být to, že tyto látky absorbují povrchově účinné látky, které se přirozeně vyskytují v celulózových vláknech nebo na celulózových vláknech.

„Ošetření" vláken hydrofobní látkou znamená, že se částice látky uvedou do blízkosti vláken nebo do kontaktu s vlákny, jejichž obsah sušiny je přibližně alespoň 20 %, výhodněji přibližně alespoň 25 % a nejvýhodněji alespoň

přibližně 30 %. To znamená, že způsob podle vynálezu lze provádět v rámci způsobu výroby absorpčního papíru, a to po odvodnění rouna papíroviny. Částice se udržují v blízkosti nebo v kontaktu s vlákny přibližně alespoň 10 sekund, výhodněji přibližně alespoň 5 sekund a zvláště výhodně alespoň přibližně 2 sekundy.

Specifická povrchová plocha částic hydrofobní látky, stanovená standardní metodou DIN 66131, modifikovanou níže popsaným způsobem, je přibližně alespoň 50 m^2/g, výhodně přibližně alespoň 100 m^2/g a nejvýhodněji přibližně alespoň 200 m^2/g. Specifická povrchová plocha aktivního uhlí je přibližně 1000 m^2/g, zeolitu typu ZSM-5 a typu A je přibližně 500m^2/g, zatímco jak zeolit X tak zeolit Y mají specifickou povrchovou plochu přibližně 800 m^2/g.

Hydrofobní látkou může být libovolná látka, která je v podstatě nerozpustná ve vodě. Hydrofobní látka nemá při výše naznačené specifické povrchové ploše rozpustnost vyšší než přibližně 1 g/100 g vody a výhodně ne vyšší než výhodně přibližně 0,1 g/100 g vody. Příkladem použitelných hydrofobních látek jsou aktivní uhlí, hydrofobní zeolity a polytetrafluoroethyleny (tj. teflon). Tyto látky jsou výhodně porézní. U zvláště výhodného provedení je hydrofobní látkou aktivní uhlí nebo zeolit, který má hydrofobicitu nižší než přibližně 0,99 %, výhodně nižší než přibližně 0,90 % a vhodně nižší než přibližně 0,70 % hmotnosti reziduálního butanolu, stanoveno pomocí níže popsaného Testu reziduálního butanolu. Zvláště výhodnými zeolity jsou ty, které mají molární poměr SiO_2/Al_2O_3 přibližně 5.

I když hydrofobní látka může být kontaktována s vlákny jak v suchém tak v mokrém stavu, je výhodné, pokud je tato

látka obsažena ve vodné směsi, zpravidla ve formě disperze nebo suspenze. Směs se na rouno papíroviny aplikuje postřikem a to v množství přibližně 0,1 až 10 kg/t suché papíroviny, výhodně přibližně 0,5 až 5 kg/t. Hydrofobní látku lze případně aplikovat poléváním rouna touto látkou, výhodně obsaženou ve vodné směsi nebo ponořením rouna do této směsi.

Ošetření lze provádět v přítomnosti retenčního činidla, jehož úkolem je zajistit aby se dostatečné množství částici hydrofobní látky udrželo v kontaktu s vlákny nebo v jejich blízkosti dostatečně dlouho pro dosažení dostatečného efektu. Příkladem výhodných retenčních činidel jsou polysacharidy, například škrob, deriváty celulózy, xantanová guma, guarová guma a synteticky připravené homopolymery, například polyakrylamid (PAM), polyamidamin (PAA), polydialyldimethylamoniumchlorid (polyDADMAC), polyethylenimin (PEI) a polyethylenoxid (PEO) nebo jejich kopolymery.

I když může tato látka po ošetření zůstat v absorpčním papíru, nelze tuto podmínku považovat za podstatnou pro vynález. Ve skutečnosti i když po ošetření zůstane v absorpčním papíru méně než přibližně 65 %, řekněme méně než 30 % nebo dokonce přibližně jen 1 % látky použité při ošetřování, dojde k poměrně podstatnému zvýšení sorpčního účinku v porovnání s neošetřeným papírem. Nicméně v některých případech může být ponechání podstatnějšího množství na papíře výhodné, například pokud je touto látkou hydrofobní zeolit, který eliminuje zápach charakteristický pro absorpční výrobky, jakými jsou například pleny a dámské hygienické absorpční produkty, viz patentová přihláška US-A-4,826,497 a WO 91/11977. Nicméně je třeba říci,

nepopisují použití zeolitu pro ošetření vláken v přítomnosti vody.

Vynález se rovněž týká absorpčního materiálu, vyrobeného způsobem podle vynálezu, zejména hygienického papíru a absorpčních výrobků, jakými jsou například pleny, hygienické vložky, vložky slipového typu, tampony, bandáže, inkontinentní kalhotky pro dospělé, toaletní papír, kapesníčky, utěrky, ručníky na ruce, ručníky na obličej, ubrousky a podobné výrobky obsahující tento papír. Vynález se dále týká způsobu výroby absorpční struktury obsahující tento absorpční materiál.

U dalšího provedení je absorpčním materiálem papír, který má být napuštěn termosetovou pryskyřicí a použit při výrobě laminátu, zejména jako vrchní vrstvy dekorativních laminátů.

Absorpční materiál, například hygienický papír, lze vyrábět libovolným vhodným papírenským způsobem. Hedvábný papír a celulózový savý papír se zpravidla vyrábí pomocí tzv. stroje Yankee, tj. papírenského stroje, ve kterém se provádí sušení na válci Yankee, nebo-li sušičce Yankee, což je sušící válec s velkým průměrem a leštěným povrchem, který velkou měrou odpovídá za sušení rouna papíroviny. Mokré rouno se zpravidla přichytí pomocí jednoho nebo dvou tlakových válců při 20 až 35% vysušení k válci Yankee, takže ošetření podle vynálezu lze provádět pomocí rozprašovacích sprch, umístěných před prvním tlakovým válcem.

Vlákna tvořící rouno se zpravidla získávají desintegrací dřeva, které se běžně nachází ve formě třísek na vlákna nebo svazky vláken, přičemž v rámci vynálezu lze „svazek vláken" považovat za ekvivalent výrazu „vlákna".

Separovaná vlákna lze pro tyto účely získat způsobem známým odborníkům v daném oboru, například mechanickým způsobem výroby buničiny (MP), dezintegrováním buničiny pomocí kamení (SGW), tlakovým dezintegrováním buničiny (PGW), rafinérským mechanickým způsobem (RMP), termomechanickým způsobem výroby buničiny (TMP), chemicko-mechanickým způsobem (CMP) nebo chemicko-termomechanickým způsobem výroby buničiny (CTMP). Výhodnými buničinami jsou chemické buničiny, například sulfátová nebo sulfitová buničina. Celulózovými vlákny mohou být rovněž bavlněná vlákna. Dalším možným zdrojem vláken jsou recyklovaná vlákna z odpadního papíru.

Vynález bude dále podrobněji popsán pomocí následujících příkladů. Není-li stanoveno jinak, je třeba níže uvedené díly a procenta považovat za hmotnostní. V uvedených příkladech se u získaného absorpčního materiálu testovala kapacita zadržování kapaliny a/nebo rychlost absorpce kapaliny. Pro určení rychlosti absorpce se použila metoda SCAN-P 61-87 a pro test se použil vzorek, tvořený šesti vrstvami absorpčního papíru, který se testoval zařízením speciálně navrženém pro tuto testovací metodu, které bylo opatřeno elektrodami pro detekci vody pronikající v podélném směru, v příčném směru, resp. ve směru kolmém k povrchu absorpčního papíru. Při testu se zaznamenávala doba, která uběhla od aplikování určitého množství vody na papír do okamžiku, kdy elektrody detekovaly penetraci v příslušných směrech. Čím kratší je doba, potřebná pro proniknutí materiálem, tím vyšší je rychlost absorpce uvedeného materiálu.

Příklady provedení vynálezu

Příklad 1-2

Pro tento příklad se použil papír vyrobený z buničinové kompozice obsahující 40 % sulfátové buničiny z eukalyptového dřeva, 36 % sulfátové buničiny z borovice a 24 % sulfitové buničiny ze smrku. Plošná hmotnost papíru byla 18,6 g/m^2. Na vzorek se nastříkal vodný roztok obsahující 0,2 % zeolitu typu Y, který měl hydrofobicitu 0,28 % hmotnosti reziduálního butanolu, stanoveno Testem reziduálního butanolu, a poměr SiO_2/Al_2O_3 29. Specifická povrchová plocha činila přibližně 800 m^2/g, stanoveno modifikovanou metodou DIN 66131 (tzv. BET metodou), při které se plocha stanovuje v jednom místě při relativním tlaku P/P_0 0,03. Množství zeolitu přidaného do vzorku odpovídalo 3 kg zeolitu/tunu suchého papíru. Papírový vzorek se nechal uschnout a následně se použil pro testy, stanovující rychlost absorpce. Příklad 1 představuje kontrolní příklad bez přidání zeolitu. Výsledky jsou shrnuty v níže uvedené Tabulce I.

Tabulka I

Př.	Rychlost absorpce v podélném směru, s	Rychlost absorpce v příčném směru, s	Rychlost absorpce ve směru kolmém k povrchu papíru, s
1	2,88	0,81	0,06
2	2,42	0,68	0,04

Z tabulky je zřejmé, že papír ošetřený způsobem podle vynálezu absorbuje rychleji než neošetřený papír.

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob výroby absorpčního materiálu se zvýšenou sorpční kapacitou, který obsahuje celulózová vlákna, v y z n a č e n ý t í m , že se vlákna ošetří hydrofobní látkou, mající specifickou povrchovou plochu alespoň 50 m^2/g, v přítomnosti vody, uvedením této látky do blízkosti vláken nebo do kontaktu s vlákny, která mají obsah sušiny alespoň 20 %.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že se rouno vytvoří odvodněním vodné suspenze celulózových vláken a následným lisováním a/nebo sušením tohoto rouna a tím, že rouno je po odvodnění ošetřeno uvedenou hydrofobní látkou.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č e n ý t í m , že se vlákna postříkají směsí obsahující hydrofobní látku a vodu.

4. Způsob podle některého z nároků 1 až 3, v y z n a č e n ý t í m , že hydrofobní látkou je aktivní uhlí nebo zeolit, který má hydrofobicitu nižší než přibližně 0,99 % hmotnosti reziduálního butanolu, stanoveno Testem reziduálního butanolu.

5. Absorpční materiál připravený způsobem podle nároku 1 až 4.

6. Absorpční materiál podle nároku 5, v y z n a č e n ý t í m , že představuje papír.

7. Absorpční materiál podle nároku 5 nebo 6, v y z n a č e n ý t í m , že představuje hygienický papír.

8. Absorpční materiál podle nároku 7, v y z n a č e n ý t í m , že hygienickým papírem je savý, hedvábný nebo krepový papír.

9. Absorpční materiál podle některého z nároků 5 až 8, v y z n a č e n ý t í m , že má plošnou hmotnost menší než přibližně 30 g/m^2.

10. Absorpční výrobek obsahující absorpční materiál podle některého z nároků 5 až 9.

11. Absorpční výrobek podle nároku 10, v y z n a č e n ý t í m , že výrobkem je dětská plena, hygienická vložka, vložka slipového typu, tampon, bandáž, inkontinentní kalhotky pro dospělé, toaletní papír, kapesníček, utěrka, ručník na ruce, ručník na obličej nebo ubrousek.

12. Absorpční materiál podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m , že papírem je potahová vrstva použitelná u dekorativních laminátů.

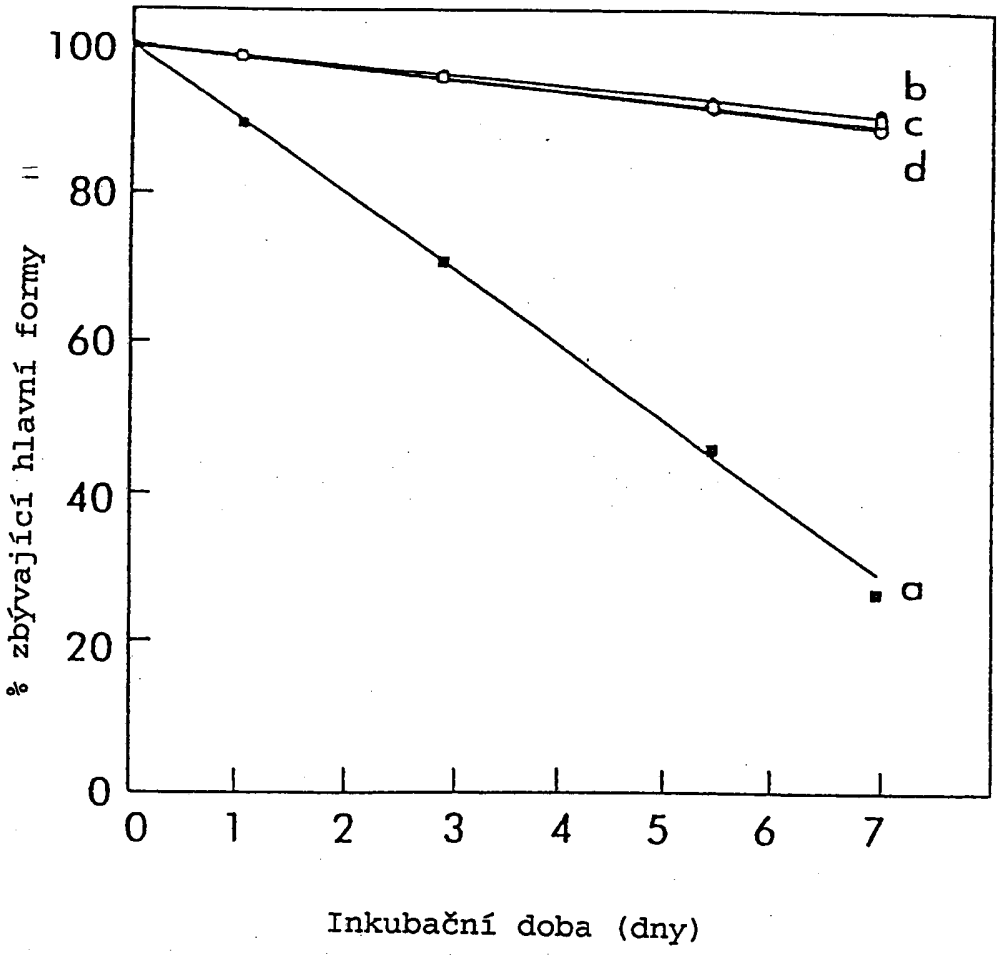
13. Dekorativní laminát obsahující papír podle nároku 12.

14. Způsob výroby absorpční struktury obsahující absorpční materiál se zvýšenou sorpční kapacitou, který obsahuje celulózová vlákna, v y z n a č e n ý t í m , že se vlákna ošetří hydrofobní látkou, mající specifickou povrchovou plochu alespoň 50 m^2/g, v přítomnosti vody, uvedením této látky do blízkosti vláken nebo do kontaktu s vlákny, která mají obsah sušiny alespoň 20 %.

Zastupuje:

Obr. 1B

```
                  130                                             140
Phe Lys Asp Phe Val Val Als Ser Glu Thr Ser Asp Cys Val Val

                                    150
Ser Ser Thr Leu Ser Pro Glu Lys Asp Ser Arg Val Ser Val Thr

                  160                                             170
Lys Pro Phe Met Leu Pro Pro Val Ala Ala Ser Ser Leu Arg Asn

                                    180
Asp Ser Ser Ser Ser Asn Arg Lys Ala Lys Asn Pro Pro Gly Asp

                  190                                             200
Ser Ser Leu His Trp Ala Ala Met Ala Leu Pro Ala Leu Phe Ser

                                    210
Leu Ile Ile GLy Phe Ala Phe Gly Ala Leu Tyr Trp Lys Lys Arg

                  220                                             230
Gln Pro Ser Leu Thr Arg Ala Val Glu Asn Ile Gln Ile Asn Glu

                                    240
Glu Asp Asn Glu Ile Ser Met Leu Gln Glu Lys Glu Arg Glu Phe

         248
Gln Glu Val End
```



a: rhSCF, přirozený
b: N10D, N11D varianta
c: N10D varianta
d: N10E varianta

Obr. 2