

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 961713 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **961713**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21H 21/24
D21H 17/06
D21H 17/07

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **17.10.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **19.04.1996**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **06.06.1996**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - **17.10.1994** PCT/US1994/011844
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority
22.10.1993 US 141320

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Ostendorf, Ward William, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Kelly, Stephen Robert, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

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

4 • Phan, Dean Van, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

5 • Hersko, Bart Steven, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Biohajoavia kemiallisia pehmeninkoostumuksia ja sidosaineita sisältävä moninkertainen kasvopaperituote

Ansiktspappersprodukt i flera skikt med biologiskt nedbrytbara kemiska mjukningsmedelskompositioner och bindemedel

Biohajoavia kemiallisia pehmeninkoostumuksia ja sidosaineita sisältävä moninkertainen kasvopaperituote

Keksinnön ala

5 Tämä keksintö koskee moninkertaisia kasvopaperituotteita. Tarkemmin määriteltynä se koskee moninkertaisia kasvopaperituotteita, jotka käsittävät biohajoavia kemiallisia pehmenyskoostumuksia ja märkälujuussideain-
10 den, pysyvien ja/tai tilapäisten, ja kuivalujuussideain-
den yhdistelmää. Käsiteltyjä pehmopaperirainoja voidaan käyttää pehmeiden, imukykyisten ja nöyhtäytymiskestävien paperituotteiden, kuten kasvopaperituotteiden, valmistukseen.

Keksinnön tausta

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

Lujuus on tuotteen ja sen rakenneosina olevien rai-
nojen kyky säilyttää fysikaalinen yhtenäisyytensä ja vas-
30 tustaa repeämistä, puhkeamista ja hajoamista käyttöolosuh-
teissa, erityisesti märkinä.

Pehmeys on tuntoaistimus, jonka kuluttaja kokee pi-
dellessään jotakin määrättyä tuotetta, pyyhkiessään sillä
ihoaan tai rypistäessään sen kädessään. Tämän tuntoaisti-
35 muksen saa aikaan muutamien fysikaalisten ominaisuuksien

yhdistelmä. Ammattimiehet katsovat, että tärkeitä pehmeyyteen liittyviä fysikaalisia ominaisuuksia ovat tuotteen valmistukseen käytettävän paperirainan jäykkyys, pinnan sileys ja liukkaus. Jäykkyyden katsotaan tavallisesti riippuvan puolestaan suoraan rainan kuivavetolujuudesta ja rainan muodostavien kuitujen jäykkyydestä.

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

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

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

Myös Shaw esittää US-patenttijulkaisussa 3 821 068, joka on julkaistu 28. kesäkuuta 1974, että kemiallisia sitoutumista vähentäviä aineita voidaan käyttää pehmopaperirainan jäykkyyden vähentämiseen ja siten pehmeiden parantamiseen.

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

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

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

Yhtä esimerkkiä tuloksista, joita on saavutettu parannettuihin paperirainoihin kohdistuvissa tutkimuksissa, kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 301 746, joka on julkaistu Sanfordin ja Sissonin nimissä 31. tammikuuta 1967. Huolimatta tässä patenttijulkaisussa kuvatulla menetelmällä valmistettujen paperirainojen korkeasta laadusta ja näistä rainoista muodostettujen tuotteiden kaupallises-

ta menestymisestä, on tutkimustyötä, jonka päämääränä on parannettujen tuotteiden löytäminen, jatkettu.

Becker et al. kuvaavat US-patenttijulkaisussa nro 4 158 594, joka on julkaistu 19. tammikuuta 1979, esimerkiksi menetelmää, jonka he väittävät johtavan lujan, pehmeän kuituarkin muodostumiseen. Tarkemmin määriteltynä heidän mukaansa pehmopaperirainan (jota voi olla pehmenetty lisäämällä kemiallisia sitoutumista vähentäviä aineita) lujuutta voidaan parantaa tartuttamalla rainan toinen pinta valmistuksen aikana kreppauspintaan hienojakoista kuviota noudattaen sitomismateriaalilla (kuten akryylilateksikumieulsiolla, vesiliukoisella hartsilla tai elastomeerisitomismateriaalilla), jota on kiinnitetty rainan toiseen pintaan ja kreppauspintaan hienojakoisen kuvion mukaisesti, ja kreppaamalla raina irrottamalla se kreppauspinnasta, jolloin muodostuu arkkimateriaali.

Tavanomaiset kvaternaariset ammoniumyhdisteet, kuten hyvin tunnetut dialkyylidimetyyliammoniumsuolat [esimerkiksi ditalialkyylidimetyyliammoniumkloridi, ditalialkyylidimetyyliammoniummetyyli-sulfaatti, di(hydrattu tialialkyyli)dimetyyliammoniumkloridi jne.] ovat tehokkaita kemiallisia sitoutumista vähentäviä aineita. Nämä kvaternaariset ammoniumyhdisteet ovat kuitenkin hydrofobisia, eivät ole biohajoavia ja voivat vaikuttaa haitallisesti käsiteltyjen paperirainojen imukykyyn. Tämän hakemuksen tekijät ovat havainneet, että näiden kvaternaaristen ammoniumyhdisteiden biohajoavien mono- ja diesterivarianttien sekoittaminen polyhydroksyyliyhdisteen (esimerkiksi glyserolin, polyglyserolien tai polyoksieteeniglykolien) kanssa parantaa sekä selluloosakuitumateriaalien pehmeyttä että niiden absorbointinopeutta.

Biohajoavaa kvaternaarista ammoniumyhdistettä ja polyhydroksyyliyhdistettä käsittävien biohajoavien kemiallisten pehmenyskoostumusten käyttö voi ikävä kyllä heikentää käsiteltyjen paperirainojen lujuutta ja nöyhtäyty-

5 miskestävyyttä. Tämän hakemuksen tekijät ovat havainneet, että sekä lujuutta että nöyhtäytymiskestävyyttä voidaan parantaa käyttämällä sopivia sideaineita, kuten paperinvalmistus-
5 ja retentioapuainehartseja.

Tämä keksintö on sovellettavissa pehmopaperiin yleisesti ottaen mutta erityisesti moninkertaisiin, monikerroksisiin pehmopaperituotteisiin, kuten tuotteisiin, joita kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 994 771, joka on
10 julkaistu 30. marraskuuta 1976 Morgan Jr.:n et al. nimissä, ja US-patenttijulkaisussa 4 300 981, joka on julkaistu 17. marraskuuta 1981 Carstensin nimissä, jotka molemmat julkaisut mainitaan tässä viitteinä.

Tämän keksinnön mukaiset moninkertaiset kasvopaperituotteet sisältävät vaikuttavan määrän pysyviä ja/tai tilapäisiä märkälujuussideaineita yhdistettyinä kuivalujuussideaineisiin nöyhtäytymisen torjumiseksi ja/tai biohajoavien kemiallisten pehmennyskoostumusten käytön seurauksena mahdollisesti esiintyvän vetolujuuden häviämisen
15 kompensoimiseksi. Odottamattomasti on havaittu, että sekä pysyvien ja/tai tilapäisten märkälujuussideaineiden että kuivalujuussideaineiden yhdistelmä parantaa kemiallisen pehmennyskoostumuksen retentiota arkkiin. Tämä johtaa moninkertaisen kasvopaperituotteen parannettuun pehmeuteen.
25 Tämä pehmeuden paraneminen voidaan ymmärtää yksityiskohdaisemmin panemalla merkille parannus yhdessä tai useammassa seuraavista paperin ominaisuuksista: taipuisuus, luisto-tarttumiskitkakerroin ja/tai pinnan fysiologinen sileys (katso Ampulski et al., International Paper Physics
30 Conference Proceedings 1991, kirja 1, s. 19 - 30, joka mainitaan tässä viitteenä). Pehmennysaineen parantuneeseen retentioon liittyy vetolujuuden vähäinen lisämenetys tai sitä ei tapahdu ollenkaan verrattuna ilman tätä sideaineyhdistelmää muodostettuun pehmopaperiarkkiin. Tämä maksii-

moi pehmennysmahdollisuudet lisäten tuotteeseen ja prosessiin kohdistuvia haittavaikutuksia hyvin vähän.

Tämän keksinnön yhtenä päämääränä on tarjota käyttöön pehmeitä, imukykyisiä ja nöyhtäytymiskestäviä moninkertaisia kasvopaperituotteita.

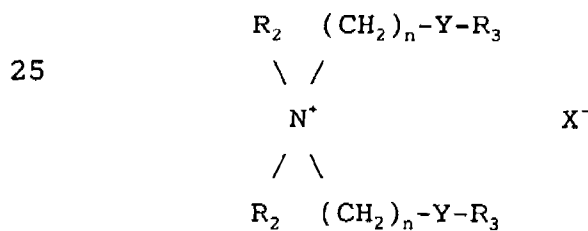
Tämän keksinnön yhtenä lisäpäämääränä on myös tarjota käyttöön menetelmä pehmeiden, imukykyisten ja nöyhtäytymiskestävien moninkertaisten kasvopaperituotteiden valmistamiseksi.

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

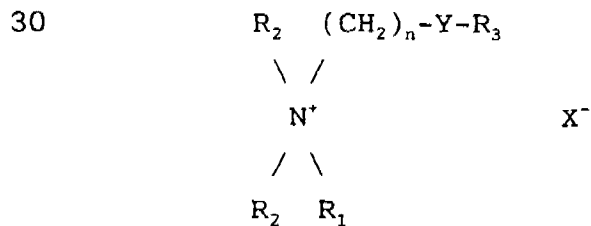
Keksinnön yhteenveto

Tämä keksintö tarjoaa käyttöön pehmeitä, imukykyisiä, nöyhtäytymiskestäviä, moninkertaisia kasvopaperituotteita, jotka käsittävät paperikuituja, biohajoavia kemiallisia pehennyskoostumuksia ja pysyvien ja/tai tilapäisten märkälujuussideaineiden ja kuivalujuussideaineiden yhdistelmää. Lyhyesti esitettynä kemiallinen pehennyskoostumus käsittää seuraavien aineosien seoksen:

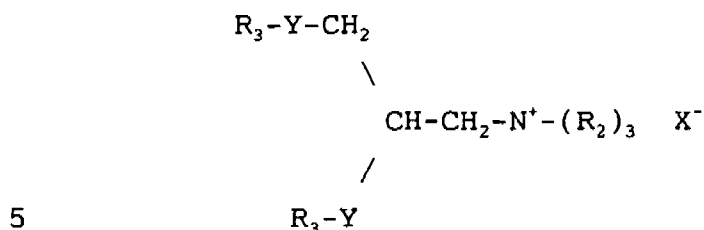
(a) noin 0,01 - 3,0 % biohajoavaa kvaternaarista ammoniumyhdistettä, jolla on edullisesti kaava,



tai



35 tai



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

10

15

(b) noin 0,01 - 3,0 % vesiliukoista polyhydroksyyliyhdistettä, jona tulevat edullisesti kyseeseen glyseroli, sorbitolit, polyglyserolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 150 - 800, ja polyoksieteeniglykolit ja polyoksipropeeniglykolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 1 000.

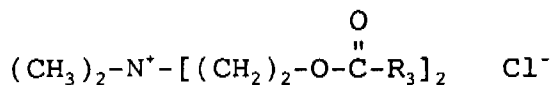
20

Biohajoavan kvaternaarisien ammoniumyhdisteiden massa-suhde polyhydroksyyliyhdisteeseen on edullisesti suunnitteen alueella 1:0,1 - 0,1:1. On havaittu, että biohajoava kemiallinen pehmenyskoostumus on tehokkaampi, kun polyhydroksyyliyhdiste sekoitetaan mainitun biohajoavan kvaternaarisien ammoniumyhdisteiden kanssa lämpötilassa, jossa mainittu biohajoava kvaternaarinen ammoniumyhdiste ja mainittu polyhydroksyyliyhdiste ovat sekoittuvia.

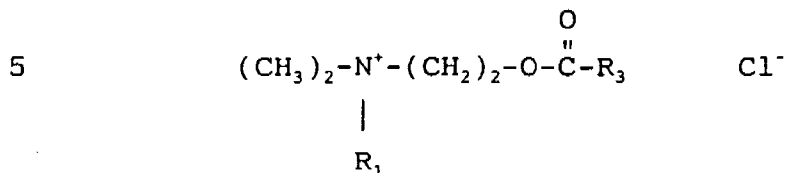
25

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

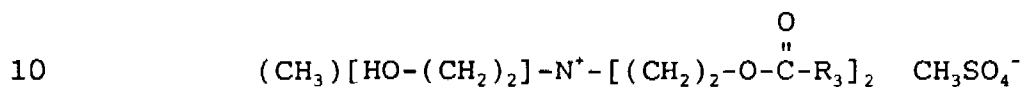
30



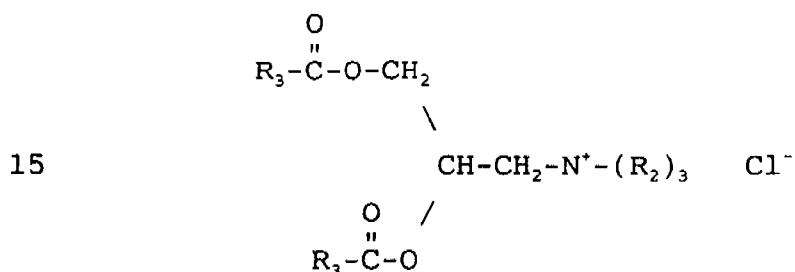
ja



ja



ja



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

25 Näiden yhdisteiden voidaan katsoa olevan hyvin tunnettujen dialkyyli-dimetyyliammoniumsuolojen mono- tai diesterivariantteja, kuten diesteriditalialkyyli-dimetyyliammoniumkloridi, diesteridistearyyli-dimetyyliammoniumkloridi, monoesteriditalialkyyli-dimetyyliammoniumkloridi, diesteridi(hydrattu talialkyyli)-dimetyyliammoniumsulfaatti, diesteridi(hydrattu talialkyyli)-dimetyyliammoniumkloridi, monoesteridi(hydrattu talialkyyli)-dimetyyliammoniumkloridi ja niiden seokset, joista edullisia ovat di(hydraamaton talialkyyli)-dimetyyliammoniumkloridin diesterivariantit, di(kevyesti hydrattu talialkyyli)-dimetyyliam-

moniumkloridin diesterivariantit (DEDHTDMAC) ja di(hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridin diesterivariantit (DEDHTDMAC) ja niiden seokset. Tuotteen ominaisuuksia koskevien vaatimusten mukaan voidaan ditalialkyyliosaa tyydyttymisastetta säätää hydraamattomasta (pehmeä) kevyesti, osittain tai täydellisesti hydrattuun (kova).

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

Esimerkkeihin tämän keksinnön yhteydessä käyttökelpoisista polyhydroksyyliyhdisteistä kuuluvat glyseroli, polyglyserolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 150 - 800, ja polyoksieteeniglykolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 1 000, ja edullisia ovat polyoksieteeniglykolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 600.

Termi sideaine tarkoittaa erilaisia alalla tunnettuja märkä- ja kuivalujuuslisäaineita ja retentioapuaineita. Nämä materiaalit parantavat keksinnön mukaisten pehmo-paperirainojen nöyhtäytymiskestävyyttä ja vaikuttavat biohajoavien kemiallisten pehmennekoostumusten mahdollisesti aiheuttaman vetolujuuden heikkenemisen vastaisesti. Esimerkkeihin soveltuvista sideaineista kuuluvat pysyvät märkälujuushartsit (ts. Kymene^R 557H, jota myy Hercules Incorporated, Wilmington, DE), tilapäiset märkälujuushartsit (kationinen dialdehyditärkkelyspohjainen hartsit, kuten Caldas, jota valmistaa Japan Carlet, tai Cobond 1000, jota valmistaa National Starch) ja kuivalujuussideaineet (ts. karboksimeetyyliselluloosa, jota myy Hercules Incorporated, Wilmington, DE, ja Redibond 5320, jota myy National Starch and Chemical corporation, Bridgewater, NJ).

Tämän keksinnön mukaiset moninkertaiset kasvopaperituotteet käsittävät edullisesti noin 0,01 - 3,0 % pysyvää ja/tai tilapäistä märkälujuussideainetta ja noin 0,01 - 3,0 % kuivalujuussideainetta.

5 Sitoutumatta mihinkään teoriaan otaksutaan, että biohajoavat pehmentävät kvaternaariset ammoniumyhdisteet ovat tehokkaita sitoutumista vähentäviä aineita, jotka vaikuttavat kuitujen välisiä vetysidoksia purkavasti pehmopaperiarkissa. Vetysidosten purkaminen pehennysaineella yhdistettynä kemiallisten sidosten tuomiseen märkä- ja 10 kuivalujuussideaineiden avulla pienentää pehmopaperiarkin kokonaissidostiheyttä heikentämättä lujuutta ja nöyhtäytymiskestävyyttä. Pienentynyt sidostiheys saa aikaan kaiken kaikkiaan taipuisamman arkin, jonka pinnan pehmeys on parempi. Näiden fysikaalisten ominaisuuksien muutosten tärkeitä mittoja ovat FFE-indeksi (Carstens) ja kokonaistai- 15 puisuus, luisto-tarttumiskitkakerroin ja sileys, kuten kuvaavat Ampulski et al., International Paper Physics Conference Proceedings 1991, kirja 1, s. 19 - 30, joka mainitaan tässä viitteenä. 20

Menetelmä tämän keksinnön mukaisten monikerroksisten kasvopaperituotteiden valmistamiseksi käsittää lyhyesti esitettynä vaiheet, joissa muodostetaan (koppisiemenisten) puuaineksesta, kun taas havupuumassat ovat kuitumas- 25 soja, jotka ovat peräisin havupuiden (paljassiemenisten) puuaineksesta. Lehtipuumassat, kuten eukalyptusmassa, ovat erityisen sopivia jäljempänä kuvattavien monikerroksisten pehmopaperirainojen ulompiin kuitukerroksiin, kun taas pohjoisista havupuulajeista valmistetut kraftmassat ovat 30 edullisia yhteen tai useampaan paperin sisempään kuitukerrokseen tai paperituotteen sisempään kerrokseen. Tähän keksintöön ovat sovellettavissa myös keräyspaperista peräisin olevat kuidut, jotka voivat sisältää mitä tahansa tai kaikkia edellä mainittuja ryhmiä samoin kuin muita, 35 ei-kuitumateriaaleja, kuten täyteaineita ja liimoja, joita

on käytetty alkuperäisen paperin valmistuksen helpottami-
seen.

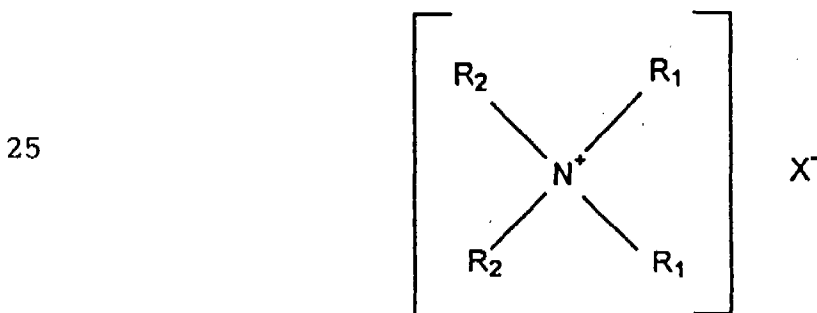
Kemialliset pehmennyskoostumukset

Tämän keksinnön mukainen tuote sisältää yhtenä
5 olennaisena komponenttina kvaternaarisen ammoniumyhdisteen
ja polyhydroksyyliyhdisteen seosta. Kvaternaarisen ammo-
niumyhdisteen massasuhte polyhydroksyyliyhdisteeseen on
suunnilleen alueella 1:0,1 - 0,1:1, massasuhte polyhydrok-
syyliyhdisteeseen on edullisesti suunnilleen alueella
10 1:0,3 - 0,3:1 ja kvaternaarisen ammoniumyhdisteen massa-
suhte polyhydroksyyliyhdisteeseen on edullisemmin suunnil-
leen alueella 1:0,7 - 0,7:1, vaikkakin tämä suhte vaihte-
lee kulloinkin käytettävän polyhydroksyyliyhdisteen ja/tai
kvaternaarisen ammoniumyhdisteen moolimassan mukaan.

15 Kutakin näistä yhdistetyypeistä kuvataan seuraavas-
sa yksityiskohtaisemmin.

A. Kvaternaarinen ammoniumyhdiste

Kemiallinen pehmennyskoostumus sisältää yhtenä
olennaisena komponenttina noin 0,01 - 3,00 paino-%, edul-
20 lisesti noin 0,01 - 1,00 paino-% kvaternaarista ammonium-
yhdistettä, jolla on kaava



30 Edellä esitetyssä rakenteessa kukin substituentti R_1 on
 C_{14-22} -hiilivetyryhmä, edullisesti talialkyyyliryhmä, R_2 on
 C_{1-6} -alkyyli- tai -hydroksialkyyyliryhmä, edullisesti C_{1-3} -
alkyyyliryhmä ja X^- on soveltuva anioni, kuten halogenidi-
(esimerkiksi kloridi- tai bromidi-) tai metyyli-sulfaatti-
35 ioni. Kuten esitetään teoksessa Bailey's Industrial Oil
and Fat

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

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

Tässä käytettynä termi "monikerroksinen pehmopaperiraina, monikerroksinen paperiraina, monikerroksinen raina, monikerroksinen paperiarkki ja monikerroksinen paperituote" tarkoittavat kaikki paperiarkkeja, jotka on valmistettu kahdesta tai useammasta kerroksesta vesipitoista paperimassalietetä, jotka kerrokset koostuvat edullisesti eri kuitutyypeistä, jolloin kuidut ovat tyypillisesti pehmopaperin valmistuksessa käytettäviä suhteellisen pitkiä havupuukuituja ja suhteellisen lyhyitä lehtipuukuituja. Kerrokset muodostetaan edullisesti kerrostamalla erillisiä laimeita kuitulietevirtoja yhdelle tai useammalla päättömälle huokoiselle viiralle. Jos yksittäiset kerrokset muodostetaan alunperin erillisillä viiroilla, kerrokset yhdistetään sitten (märkinä) kerroksellisen komposiittirainan muodostamiseksi.

Tässä käytettynä termi "moninkertainen kasvopaperituote" tarkoittaa pehmopaperia, joka koostuu vähintään kahdesta paperikerroksesta. Kukin yksittäinen paperikerros voi puolestaan koostua yksi- tai monikerroksisista pehmopaperirainoista. Moninkertaisia rakenteita muodostetaan sitomalla yhteen kaksi tai useampia pehmopaperirainoja esimerkiksi liimaamalla tai kohokuvioimalla.

Ensimmäisenä vaiheena keksinnön mukaisessa prosessissa on vesipitoisen paperimassalietteen muodostus. Sulppu käsittää paperikuituja (joita jäljempänä kutsutaan joskus puumassaksi) ja vähintään yhden kvaternaarisen ammoniumyhdisteen, polyhydroksyyliyhdisteen, pysyvän ja tilapäisen märkälujuussideaineen yhdistelmän ja kuivalujuussideaineen seosta, mitä kaikkea kuvataan jäljempänä.

Odotetaan, että kaikenlaiset puumassat käsittävät normaalisti tämän keksinnön yhteydessä käytettäviä paperikuituja. Muitakin selluloosakuitumassoja, kuten puuvillalintteriä, bagassia, raionia jne., voidaan kuitenkin käyttää, eikä mitään niistä hylätä. Tässä yhteydessä käyttökelpoisiin puumassoihin kuuluvat kemialliset massat, kuten kraft-, sulfiitti- ja sulfaattimassat, samoin kuin mekaaniset massat, mukaan luettuina esimerkiksi hioke, kuuma-
 15 hierteet ja kemiallisesti muunnettu kuumahierre (CTMP). Sekä lehti- että havupuista peräisin olevia massoja voidaan käyttää.

Sekä lehtipuumassoja että havupuumassoja samoin
 20 kuin niiden kahden seoksia voidaan käyttää. Termi lehtipuumassat tarkoittaa tässä käytettynä kuitumassaa, joka on peräisin lehtipuiden (koppisiemenisten) puuaineksesta, kun taas havupuumassat ovat kuitumassoja, jotka ovat peräisin havupuiden (paljassiemenisten) puuaineksesta. Lehtipuumassat, kuten eukalyptusmassa, ovat erityisen sopivia jäljempänä kuvattavien monikerroksisten pehmopaperirainojen ulompiin kuitukerrokseen, kun taas pohjoisista havupuula-
 25 jeista valmistetut kraftmassat ovat edullisia yhteen tai useampaan paperin sisempään kuitukerrokseen tai paperituotteen sisempään kerrokseen. Tähän keksintöön ovat sovellettavissa myös keräyspaperista peräisin olevat kuidut, jotka voivat sisältää mitä tahansa tai kaikkia edellä mainittuja ryhmiä samoin kuin muita, ei-kuitumateriaaleja, kuten täyteaineita ja liimoja, joita on käytetty alkupe-
 30 räisen paperin valmistuksen helpottamiseen.

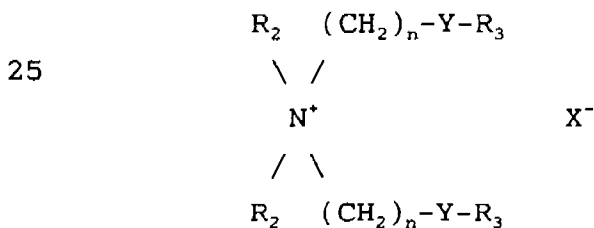
Kemialliset pehmennyskoostumukset

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

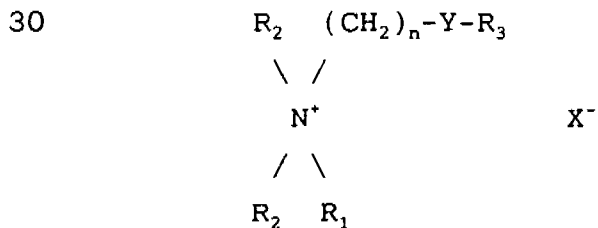
Kutakin näistä yhdistetyypeistä kuvataan seuraavassa yksityiskohtaisemmin.

A. Biohajoava kvaternaarinen ammoniumyhdiste

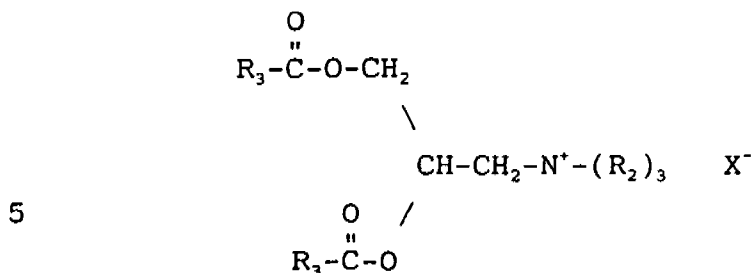
Biohajoava kemiallinen pehmennyskoostumus sisältää yhtenä olennaisena komponenttina noin 0,01 - 3,00 paino-%, edullisesti noin 0,01 - 1,00 paino-% biohajoavaa kvaternaarisia ammoniumyhdistettä, edullisesti biohajoavia kvaternaarisia ammoniumyhdisteitä, joilla on kaava



tai



35 tai



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

10

15

Kuten esitetään teoksessa Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 3. p., toim. Swern, John Wiley and Sons, New York 1964, tali on luonnossa esiintyvä materiaali, jonka koostumus vaihtelee. Edellä mainitun, Swernin toimittaman teoksen taulukossa 6.13 mainitaan, että tyypillisesti vähintään 78 % talirasvahapoista sisältää 16 tai 18 hiiliatomia. Puolet talissa läsnä olevista rasvahapoista on tyypillisesti tyydyttymättömiä, pääasiassa öljyhapon muodossa. Synteettiset samoin luonnon "talit" kuuluvat tämän keksinnön suoja-alan piiriin. On myös tunnettua, että ditalialkyylioson tyydyttymisastetta voidaan säätää hydraamattomasta (pehmeä) kevyesti, osittain tai täydellisesti hydrattuun (kova) tuotteen ominaisuuksia koskevien vaatimusten mukaan. Kaikki edellä kuvatut tyydyttymisasteet on tarkoitettu kuuluviksi tämän keksinnön suoja-alan piiriin.

20

25

30

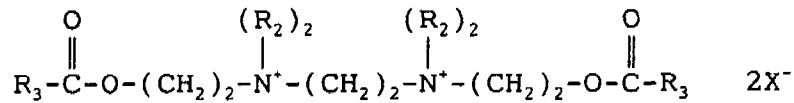
Ymmärrettäneen, että substituentit R_1 , R_2 ja R_3 voivat mahdollisesti olla substituoituja erilaisilla ryhmillä, kuten alkoksyyli- tai hydroksyyli-ryhmillä, tai olla

35

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

Erityisesimerkkejä esterifunktionaalisisista kvaternaarisista ammoniumyhdisteistä, joilla on edellä mainitut rakenteet ja jotka soveltuvat käytettäväksi tämän keksinnön yhteydessä, kuuluvat hyvin tunnetut diesteridialkyyli-dimetyyliammoniumsuolat, kuten diesteriditalialkyylidimetyyliammoniumkloridi, monoesteriditalialkyylidimetyyliammoniumkloridi, diesteriditalialkyylidimetyyliammoniummetyyli-sulfaatti, diesteridi(hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniummetyyli-sulfaatti, diesteridi(hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridi ja niiden seokset. Diesteriditalialkyylidimetyyliammoniumkloridi ja diesteridi(hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridi ovat erityisen edullisia. Näitä nimenomaisia materiaaleja myy Witco Chemical Company Inc., Dublin, Ohio kauppanimellä "ADOGEN DDMC^R".

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



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

B. Polyhydroksyyliyhdiste

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

Esimerkkeihin tämän keksinnön yhteydessä käyttökelpoisista polyhydroksyyliyhdisteistä kuuluvat glyseroli, polyglyserolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on 20 noin 150 - 800, ja polyoksieteeniglykolit ja polyoksi-propeeniglykolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 4 000, edullisesti noin 200 - 1 000, edullisimmin noin 200 - 600. Polyoksieteeniglykolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 600, ovat erityisen edullisia. Edellä kuvattujen polyhydroksyyliyhdisteiden seoksia voidaan myös käyttää. Tämän keksinnön yhteydessä ovat käyttökelpoisia esimerkiksi glyserolin ja sellaisten polyoksieteeniglykolin seokset, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 1 000, edullisemmin 30 noin 200 - 600. Glyserolin massasuhte polyoksieteeniglykoliin on edullisesti noin 10:1 - 1:10.

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

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

On havaittu, että biohajoava kemiallinen pehmennyskoostumus on tehokkaampaa, kun biohajoava kvaternaarinen ammoniumyhdiste ja polyhydroksyyliyhdiste sekoitetaan ensin keskenään ennen lisäämistään paperimassalietteeeseen. Kuten jäljempänä esimerkissä 1 kuvataan yksityiskohtaisemmin, yksi edullinen menetelmä koostuu polyhydroksyyliyhdisteen kuumentamisesta ensin suunnilleen lämpötilaan $66\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($150\text{ }^{\circ}\text{F}$) ja biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen lisäämisestä sitten kuumaan polyhydroksyyliyhdisteeseen, jolloin muodostuu homogeeninen juokseva aine. Kvaternaarisen ammoniumyhdisteen massasuhde polyhydroksyyliyhdisteeseen on suunnilleen alueella $1:0,1 - 0,1:1$, biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen massasuhde polyhydroksyyliyhdisteeseen on edullisesti noin $1:0,3 - 0,3:1$, ja biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen massasuhde polyhydroksyyliyhdisteeseen on edullisemmin noin $1:0,7 - 0,7:1$, vaikkakin tämä suhde vaihtelee kulloinkin käytettävän yhdisteen moolimassan ja/tai käytettävän biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen mukaan.

Yllättävästi on havaittu, että polyhydroksyyliyhdisteen adsorboituminen paperille paranee huomattavasti,

kun se sekoitetaan ennalta biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen kanssa ja lisätään paperiin edellä kuvulla menetelmällä.

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

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

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

DEDTHTDMAC:n seokset PEG-400:n kanssa

Näitä kahta materiaalia koskevat faasitutkimukset, joissa käytetään vaiheittaista laimennusmenetelmää, osoit-
 25 tavat, että niiden fysikaalinen käyttäytyminen on samankaltaista kuin di(hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridin. Nämä yhdisteet ovat sekoittuvia laajalla lämpötila-alueella (~ 50 °C), mikä osoittaa, että näistä seoksista voidaan valmistaa dispersioita tämän kanssa vertailukelpoisella lämpötila-alueella. Sekoittuvuudelle ei ole olemassa lämpötilaylärajaa. Röntgentulokset osoittavat,
 30 että DEDTHTDMAC - PEG-400-seoksissa todella esiintyy kiteisten ja nestefaasien seos.

DEDTHTDMAC:n seokset glyserolin kanssa

35 DEDTHTDMAC:n ja glyserolin seos massasuhteessa 1:1 näyttää (suorien havaintojen ja röntgentulosten perusteel-

la) olevan nestefaasi. Vaikka glyserolilla on kyky muodostaa nestekidefaaseja yhdessä muiden pinta-aktiivisuusaineiden kanssa, se ei näytä tekevän niin tässä järjestelmässä koostumuksen ollessa tämä.

5 **DEDHTDMAC:n seokset PEG-400:n kanssa**

Näitä kahta materiaalia koskevat faasitutkimukset, joissa käytetään vaiheittaista laimennusmenetelmää, osoittavat, että niiden fysikaalinen käyttäytyminen on samankaltaista kuin DEDTHTDMAC:n. Nämä yhdisteet ovat sekoitettavissa laajalla lämpötila-alueella ($> 67 \text{ }^\circ\text{C}$), mikä osoittaa, että näistä seoksista voidaan valmistaa dispersioita tämän kanssa vertailukelpoisella lämpötila-alueella. Sekoitettavuudelle ei ole olemassa lämpötilaylärajaa.

15 **Kvaternaaristen yhdisteiden, polyhydroksyyliyhdisteiden ja veden seosten fysikaalinen tila**

Näistä materiaaleista voidaan kummastakin valmistaa dispersioita laimentamalla vedellä seosta, joka pidetään lämpötilassa, jossa polyhydroksyyliyhdiste ja esterifunktionaalinen kvaternaarinen ammoniumsuola ovat sekoitettavia. DEDTHTDMAC ja DEDHTDMAC eivät kumpikaan liukene veteen, joten kumman tahansa kuivan faasin laimentaminen vedellä johtaa esterifunktionaalisen kvaternaarisen ammoniumyhdisteen saostumiseen pieninä hiukkasina. Polyhydroksyyliyhdiste liukenee veteen kaikissa suhteissa, joten se ei saostu.

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

Dispersioiden kolloidinen rakenne

Nestekidefaasi on laimennetuissa seoksissa rakkuloina, jotka ovat etupäässä umpinaisia ja pallomaisia.

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

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

Dispersioiden tila

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

Otaksutaan, että biohajoavia kvaternaarisia yhdisteitä ja polyhydroksyyliyhdisteitä (esimerkiksi glyserolia, PEG-400:aa jne.) sisältävät rakkulat rikkoutuvat selluloosakuitumateriaalin kuivuessa. Kun rakkula rikkoutuu,

pääosa PEG-komponentista pääsee tunkeutumaan selluloosa-
kuitujen sisälle, missä se parantaa kuidun taipuisuutta.
Tärkeää on, että jonkin verran PEG:a jää kuidun pinnalle,
jossa se vaikuttaa selluloosakuitujen imunopeutta suuren-
5 tavasti. Ionisen vuorovaikutuksen ansiosta biohajoavan
kvaternaarisen komponentin kationinen osa pysyy selluloosakuidun pinnalla, jossa se parantaa paperituotteen pinnan
tuntua ja pehmeyttä.

Märkälujuussideaineet

10 Tämän keksinnön mukainen tuote sisältää yhtenä
olennaisena komponenttina noin 0,01 - 3,0 paino-%, edulli-
sesti noin 0,01 - 1 paino-% pysyviä ja/tai tilapäisiä mär-
kälujuussideaineita.

A. Pysyvät märkälujuussideaineet

15 Pysyvät märkälujuussideaineet valitaan seuraavien
kemikaalien joukosta: polyamidi-epikloorihydriini, polyak-
ryyliamidit, styreenibutadieenilateksit; liukenemattomaksi
tehty polyvinyylialkoholi; urea-formaldehydi; polyeteeni-
imiini; kitosaanipolymeerit ja niiden seokset. Pysyvät
20 märkälujuussideaineet valitaan edullisesti polyamidi-epi-
kloorihydriinihartsien, polyakryyliamidihartsien ja niiden
seosten joukosta. Pysyvät märkälujuussideaineet vaikutta-
vat nöyhtäytymistä torjuvasti ja myös kemiallisten pehmen-
nyskoostumusten mahdollisesti aiheuttamaa vetolujuushäviö-
25 tä kompensoivasti.

Polyamidi-epikloorihydriinihartsit ovat kationisia
märkälujuushartseja, jotka on havaittu erityisen käyttö-
kelpoisiksi. Mainitunlaisten hartsien sopivia tyyppejä
kuvataan US-patenttijulkaisussa nro 3 700 623, joka on
30 julkaistu 24. lokakuuta 1972, ja US-patenttijulkaisussa
nro 3 772 076, joka on julkaistu 13. marraskuuta 1973,
molemmat Keimin nimissä, ja ne molemmat mainitaan täten
viitteinä. Käyttökelpoisten polyamidi-epikloorihydriini-
hartsien yksi kaupallinen lähde on Hercules Incorporated,

Wilmington, Delaware, joka markkinoi mainitunlaista hart-
sia tavaramerkillä Kymene[®] 557H.

Myös polyakryyliamidihartsien on havaittu olevan
käyttökelpoisia märkälujuushartseina. Näitä hartseja kuva-
5 taan US-patenttijulkaisuissa 3 556 932, joka on julkaistu
Coscian et al. nimissä 19. tammikuuta 1971, ja 3 556 933,
joka on julkaistu Williamsin et al. nimissä 19. tammikuuta
1971, jotka molemmat mainitaan tässä viitteinä. Polyakryy-
liamidihartsien yksi kaupallinen lähde on American Cyan-
10 amid Company, Stanford, Connecticut, joka markkinoi yhtä
mainitunlaista hartsia tavaramerkillä Parez[™] 631 NC.

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

20 B. Tilapäiset märkälujuussideaineet

Jos halutaan tilapäistä märkälujuutta, sideaineet
voidaan valita seuraavien tärkkelyspohjaisten tilapäisten
märkälujuushartsien joukosta: kationinen dialdehyditärkke-
lyspohjainen hartsi (kuten Caldas, jota valmistaa Japan
25 Carlet, tai Cobond 1000, jota valmistaa National Starch);
dialdehyditärkkelys ja/tai hartsit, joita kuvataan US-pa-
tenttijulkaisussa nro 4 981 557, joka on julkaistu Bjork-
quistin nimissä 1. tammikuuta 1991 ja mainitaan tässä
viitteenä.

30 Kuivalujuussideaineet

Tämä keksintö sisältää yhtenä olennaisena kompo-
nenttina noin 0,01 - 3,0 paino-%, edullisesti noin 0,01 -
1,0 paino-% kuivalujuussideainetta, joka valitaan seu-
raavien materiaalien joukosta: polyakryyliamidi (kuten
35 Cypro 514:n ja Accostrength 711:n yhdistelmät, valmistaja

American Cyanamid, Wayne, N.J.); tärkkelys (kuten Redibond 5320 ja 2005), joita myy National Starch and Chemical Company, Bridgewater, New Jersey; polyvinyylialkoholi (kuten Airvol 540, valmistaja Air Products Inc., Allentown, PA);
 5 guar- tai karobikumit ja/tai karboksimeetyliselluloosa (kuten CMC, valmistaja Hercules Inc., Wilmington, DE).
 Kuivalujuussideaineet valitaan edullisesti karboksimeetyliselluloosahartsien ja muuntamattomaan tärkkelykseen perustuvien hartsien ja niiden seosten joukosta. Kuivalujuussideaineet vaikuttavat nöyhtäytymistä torjuvasti ja
 10 myös kemiallisten pehmenyskoostumusten mahdollisesti aiheuttamaa vetolujuushäviötä kompensoivasti.

Tämän keksinnön käytännön toteutuksen kannalta sopivalle tärkkelykselle on yleisesti ottaen tunnusmerkillistä vesiliukoisuus ja hydrofiilisyyys. Esimerkkeihin tärkkelysmateriaaleista kuuluvat maissitärkkelys ja perunatarkkelys, vaikka sopivien tärkkelysmateriaalien piiriä ei ole tarkoitus rajoittaa niihin; vahamaissitärkkelys, joka tunnetaan kaupallisesti amioca-tärkkelyksenä, on erityisen edullista. Amioca-tärkkelys eroaa tavallisesta maissitärkkelyksestä siinä suhteessa, että se on kokonaan amylopektiiniä, kun taas tavallinen maissitärkkelys sisältää sekä amylopektiiniä että amyloosia. Amioca-tärkkelyksen erilaisia ainutlaatuisia ominaisuuksia kuvataan tarkemmin julkaisussa H. H. Schopmeyer, Amioca - The Starch from Waxy Corn, Food Industries, joulukuu 1945, 106 - 108 (volyymin sivut 1476 - 1478). Tärkkelys voi olla rakeiden tai dispersion muodossa, mutta rakeinen muoto on edullinen. Tärkkelystä on edullista keittää riittävästi rakeiden turpoamisen käynnistämiseksi. Edullisempaa on turvottaa tärkkelysrakeet, esimerkiksi keittämällä, tärkkelysrakeiden dispergoitumista juuri edeltävään pisteeseen. Tällaisia voimakkaasti turvotettuja tärkkelysrakeita kutsutaan "täysin keitettyiksi". Dispergointiolosuhteet voivat yleisesti ottaen vaihdella tärkkelysrakeiden koon, rakeiden
 35

kiteisyysasteen ja läsnä olevan amyloosin määrän mukaan. Täysin keitettyä amioca-tärkkelystä voidaan valmistaa esimerkiksi kuumentamalla vesilietettä, jonka tärkkelysraekonsistenssi on noin 4X, noin 30 - 40 min suunnilleen lämpötilassa 88 °C (190 °F). Muihin esimerkkeihin käyttökelpoisista tärkkelysmateriaaleista kuuluvat muunnetut kationiset tärkkelykset, kuten tärkkelykset, joita on muunnettu sisältämään typpipitoisia ryhmiä, kuten aminoryhmiä ja tyypeen sitoutuneita metylooliryhmiä ja joita myy National Starch and Chemical Company (Bridgewater, New Jersey). Mainitunlaisia muunnettuja tärkkelysmateriaaleja käytetään pääasiassa massalietelisäaineena märkä- ja/tai kuivalujuuden parantamiseksi. Kun otetaan huomioon, että mainitunlaiset muunnetut tärkkelysmateriaalit ovat kalliimpia kuin muuntamattomat tärkkelykset, on yleensä suosittu viimeksi mainittuja.

Lisäysmenetelmiin kuuluvat aiemmin muiden kemiallisten lisäaineiden lisäämisen yhteydessä kuvatut menetelmät, edullisesti lisääminen märkäpähän, suihkutus ja, vähemmän edullisesti, painaminen. Sideaine voidaan lisätä pehmopaperirainaan yksinään, samanaikaisesti pehmennysaineen lisäämisen kanssa tai ennen sitä tai sen jälkeen. Arkkiin lisätään vähintään riittävä määrä pysyvän ja/tai tilapäisen märkälujuussideaineen ja kuivalujuussideaineen yhdistelmää, edullisesti pysyvän märkälujuushartsin, kuten Kymene[®] 557H:n, ja kuivalujuushartsin, kuten CMC:n, yhdistelmää, nöyhtäytymisen torjunnan aikaansaamiseksi ja samanaikaisesti lujuuden parantamiseksi kuivauksen jälkeen suhteessa sideaineella käsittelemättömään mutta muuten samanlaiseen arkkiin. Kuivattuun arkkiin pidättyä edullisesti noin 0,01 - 3,0 % sideaineita laskettuna kuivan kuidun painosta, edullisemmin noin 0,1 - 1,0 % sideaineita.

Tämän keksinnön mukaisen prosessin toisena vaiheena on kerrostaa yksikerroksisen tai monikerroksisen paperin valmistukseen tarkoitettu massaliete, jossa käytetään

edellä kuvattua kemiallista pehmennyskoostumusta ja sideaineita lisäaineina, huokoiselle pinnalle, ja kolmantena vaiheena on veden poistaminen siten kerrostetusta sulpusta. Menetelmät ja laitteet, joita voidaan käyttää näiden kahden käsittelyvaiheen toteuttamiseen, lienevät ilmeisiä paperinvalmistusalan ammattimiehille. Tämän keksinnön mukaiset edulliset monikerroksiset pehmopaperisuoritusmuodot sisältävät noin 0,01 - 3,0 paino-%, edullisemmin noin 0,1 - 1,0 paino-% tässä kuvattuja kemiallista pehmennyskoostumusta ja sideaineita kuivasta kuidusta laskettuna. Tuloksena olevat yksi- tai monikerroksiset pehmopaperirainat yhdistetään yhden tai useamman muun pehmopaperirainan kanssa moninkertaisen pehmopaperin muodostamiseksi.

Tätä keksintöä voidaan soveltaa yleisesti moninkertaiseen kasvopaperiin, mukaan luettuina, mainittuihin kuitenkaan rajoittumatta, tavanomaisesti huovallisella puristimella käsitelty moninkertainen kasvopaperi, suuribulkkinen kuviotiivistetty moninkertainen kasvopaperi ja suuribulkkinen, kokoonpuristamaton moninkertainen kasvopaperi. Siitä valmistetut moninkertaiset kasvopaperituotteet voivat olla rakenteeltaan yksi- tai monikerroksisia. Kerroksellisista paperirainoista valmistettuja pehmopaperirakenteita kuvataan US-patenttijulkaisussa 3 994 771, Morgan, Jr. et al., joka on julkaistu 30. marraskuuta 1976 ja mainitaan tässä viitteenä. Yleisesti esitettynä märkäkerrostettu, pehmeä, kohea ja imukykyinen komposiittipaperirakenne valmistetaan kahdesta tai useammasta sulppukerroksesta, jotka koostuvat edullisesti erilaisista kuitutyypeistä. Kerrokset muodostetaan edullisesti kerrostamalla erillisiä laimeita kuitulietevirtoja, joissa kuidut ovat tyypillisesti monikerroksisen pehmopaperin valmistuksessa käytettäviä suhteellisen pitkiä havupuukuituja ja suhteellisen lyhyitä lehtipuukuituja, yhdelle tai useammalle päättymättömälle huokoiselle viiralle. Jos yksittäiset kerrokset muodostetaan alunperin erillisillä viiroilla,

kerrokset yhdistetään sitten (märkinä) kerroksellisen kom-
 positiittirainan muodostamiseksi. Kerroksellinen raina saa-
 tetaan sitten mukautumaan aukkoja sisältävän kuivaus-merk-
 kipainantakankaan pintaan suuntaamalla rainaan juoksevan
 5 aineen aiheuttamia voimia ja esikuivataan sen jälkeen mai-
 nitulla kankaalla lämmön avulla osana pienitiheyksisen
 paperin valmistusprosessia. Kerroksellinen raina voi olla
 kuitutyypin suhteen kerrostunut, tai vastaavien kerrosten
 kuitusisältö voi olla olennaisesti samanlainen. Moniker-
 10 roksisen pehmopaperin neliömassa on edullisesti 10 - noin
 65 g/m² ja tiheys korkeintaan noin 0,60 g/cm³. Neliömassa
 on edullisesti pienempi kuin noin 35 g/m² ja tiheys kor-
 keintaan noin 0,30 g/cm³. Tiheys on edullisimmin 0,04 -
 noin 0,20 g/cm³.

15 Tämän keksinnön yhdessä edullisessa suoritusmuodos-
 sa muodostetaan pehmopaperirakenteita monikerroksisista
 paperirainoista, jollaisia kuvataan US-patenttijulkaisussa
 4 300 981, joka on julkaistu Carstensin nimissä 17. mar-
 raskuuta 1981 ja mainitaan tässä viitteenä. Carstensin
 20 mukaan mainitunlaisella paperilla on korkea-asteinen sub-
 jektiivisesti havaittavissa oleva pehmeys sen ansiosta,
 että se on monikerroksinen; sen yläpintakerros käsittää
 vähintään noin 60 %, edullisesti vähintään noin 85 %, ly-
 hyitä lehtipuukuituja; sen yläpintakerroksen HTR (Human
 25 Texture Response) -tekstuuri on korkeintaan noin 1,0,
 edullisesti korkeintaan noin 0,7 ja edullisimmin korkein-
 taan noin 0,1; sen yläpinnan FFE (Free Fiber End) -indeksi
 on vähintään noin 60, edullisesti vähintään noin 90. Mene-
 telmä mainitunlaisen paperin valmistamiseksi sisältää vai-
 30 heen, jossa katkaistaan sen yläpinnan muodostavien lyhyi-
 den lehtipuukuitujen välisiä sidoksia riittävästi, jotta
 saadaan aikaan riittävä määrä kuitujen vapaita päitä peh-
 mopaperin yläpinnan vaadittavan FFE-indeksin saavuttami-
 seksi. Tällainen sidosten katkaisu saadaan aikaan kuiva-
 35 kreppaamalla pehmopaperi irrottamalla se kreppauspinnasta,

johon yläpintakerros (lyhyitä kuituja käsittävä kerros) on kiinnitetty liimaamalla; kreppaus tulisi tehdä konsistenssin (kuivuusasteen) ollessa vähintään noin 80 % ja edullisesti vähintään noin 95 %. Mainitunlaista pehmopaperia voidaan valmistaa käyttämällä tavanomaisia huopia tai huokoisia kantajakankaita. Mainitunlaisen pehmopaperin irtotiheys voi olla, mutta ei välttämättä ole, suhteellisen suuri.

Tämän keksinnön mukaisten moninkertaisten kasvopaperituotteiden sisältämät yksittäiset paperikerrokset käsittävät edullisesti vähintään kaksi päällekkäistä kuitukerrosta, sisemmän kuitukerroksen ja sisempään kerrokseen rajoittuvan ulomman kuitukerroksen. Ulommat kuitukerrokset käsittävät edullisesti pääkuiturakenneosana vähintään noin 60 paino-% suhteellisen lyhyitä paperikuituja, joiden keskipituus on noin 0,2 - 1,5 mm. Nämä lyhyet paperikuidut ovat tyypillisesti lehtipuukuituja, edullisesti eukalyptuskuituja. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää halpoja lyhyiden kuitujen lähteitä, kuten sulfiittikuituja, kuumahierrekuituja, kemikuumahierre (CTMP) -kuituja, keräyspaperikuituja ja niiden seoksia, ulommissa kerroksissa tai haluttaessa sisempään kerrokseen sekoitettuna. Sisempi kuitukerros käsittää edullisesti pääkuiturakenneosana vähintään 60 paino-% suhteellisen pitkiä paperikuituja, joiden keskipituus on vähintään noin 2,0 mm. Nämä pitkät paperikuidut ovat tyypillisesti havupuukuituja, edullisesti pohjoisista havupuulajeista peräisin olevia kraftkuituja.

Tämän keksinnön yhdessä edullisessa suoritusmuodossa muodostetaan moninkertaisia kasvopaperituotteita sijoittamalla vähintään kaksi monikerroksista kasvopaperirainaa päällekkäin. Voidaan valmistaa esimerkiksi kaksikerroksinen kaksinkertainen pehmopaperituote liittämällä päällekkäin ensimmäinen kaksikerroksinen pehmopaperiraina ja toinen kaksikerroksinen pehmopaperiraina. Tässä esimerkissä tuotteen kumpikin paperikerros on kaksikerroksinen

pehmopaperiarkki, joka käsittää sisemmän kuitukerroksen ja ulomman kuitukerroksen. Ulompi kuitukerros käsittää edullisesti lyhyitä lehtipuukuituja ja sisempi kuitukerros edullisesti pitkiä havupuukuituja. Nämä kaksi paperikerrosta yhdistetään sillä tavalla, että kummankin paperikerroksen ulomman kuitukerroksen lyhyet lehtipuukuidut suuntautuvat ulospäin ja pitkiä havupuukuituja sisältävät sisemmät kuitukerrokset suuntautuvat sisäänpäin. Toisin sanoen kummankin paperikerroksen ulompi kuitukerros muodostaa moninkertaisen kasvopaperin yhden esillä olevan pinnan, ja kummankin paperikerroksen mainittu sisempi kuitukerros suuntautuu kohden kasvopaperirainan sisäosaa.

Kuvio 1 on kaaviomainen poikkileikkauskuva tämän keksinnön mukaisesta kaksikerroksisesta kaksinkertaisesta kasvopaperista. Viitaten kuvioon 1, kaksinkertainen kaksikerroksinen raina 20 koostuu kahdesta päällekkäisestä paperikerroksesta 15. Kumpikin paperikerros 15 koostuu sisemmästä kuitukerroksesta 19 ja ulommasta kuitukerroksesta 18. Ulommat kuitukerrokset 18 koostuvat pääasiassa lyhyistä paperikuiduista 16, kun taas sisemmät kuitukerrokset 19 koostuvat pääasiassa pitkistä paperikuiduista 17.

Tämän keksinnön yhdessä vaihtoehtoisessa edullisessa suoritusmuodossa muodostetaan moninkertaisia kasvopaperituotteita sijoittamalla päällekkäin kolme yksikerroksista pehmopaperirainaa. Tässä esimerkissä kukin paperikerros on yksikerroksinen pehmopaperiarkki, joka on valmistettu havu- tai lehtipuukuiduista. Ulommat paperikerrokset käsittävät edullisesti lyhyitä lehtipuukuituja ja sisempi paperikerros edullisesti pitkiä havupuukuituja. Nämä kolme paperikerrosta yhdistetään sillä tavalla, että lyhyet lehtipuukuidut suuntautuvat ulospäin. Kuvio 2 on kaaviomainen poikkileikkauskuva tämän keksinnön mukaisesta yksikerroksisesta kolminkertaisesta kasvopaperista. Viitaten kuvioon 2, yksikerroksinen kolminkertainen raina 10 käsittää kolme päällekkäistä paperikerrosta. Kaksi ulompaa paperiker-

rosta 11 koostuvat pääasiassa lyhyistä paperikuiduista 16, kun taas sisempi paperikerros 12 koostuu pääasiassa pitkistä paperikuiduista 17. Tämän suoritusmuodon yhdessä muunnoksessa (ei esitetä) kumpikin kahdesta ulommasta paperikerroksesta voi koostua kahdesta päällekkäisestä kuitukerroksesta.

Edellä esitetystä ei tulisi päätellä, että tämä keksintö rajoittuu pehmopaperituotteisiin, jotka käsittävät kolme yksikerroksista paperikerrosta, kaksi kaksikerroksista paperikerrosta jne. Kaikki pehmopaperituotteet, jotka koostuvat kahdesta tai useammasta yhdistetystä paperikerroksesta, joista kukin koostuu yhdestä tai useammasta kuitukerroksesta, on tarkoitettu nimenomaisesti kuuluviksi tämän keksinnön suoja-alan piiriin.

Pääosa biohajoavasta kvaternaarisesta ammoniumyhdisteestä ja polyhydroksyyliyhdisteestä on edullisesti vähintään yhdessä tämän keksinnön mukaisen moninkertaisen kasvopaperituotteen ulommista kuitukerroksista (tai kolminkertaisen yksikerroksisen tuotteen ulommista paperikerroksista). Pääosa biohajoavasta kvaternaarisesta ammoniumyhdisteestä ja polyhydroksyyliyhdisteestä on edullisemmin kummassakin ulommassa kuitukerroksessa tai paperikerroksessa. On havaittu, että biohajoava kemiallinen pehmennyskoostumus on tehokkain lisättynä pehmopaperituotteiden ulompiin kuitu- tai paperikerrokseen. Biohajoavan kvaternaarisen yhdisteen ja polyhydroksyyliyhdisteen seos toimii niissä tämän keksinnön mukaisten moninkertaisten pehmopaperituotteiden sekä pehmeyttä että imukykyä edistävällä tavalla. Viitaten kuvioihin 1 ja 2, biohajoavaa kemiallista pehmennyskoostumusta, joka käsittää biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen ja polyhydroksyyliyhdisteen seoksen, edustavat kaaviomaisesti tummennetut ympyrät 14. Kuvioista 1 ja 2 on nähtävissä, että pääosa biohajoavasta kemiallisesta pehmennyskoostumuksesta 14 on ulommissa kui-

tukerroksissa 18 ja vastaavasti ulommissa paperikerroksissa 11.

On kuitenkin havaittu myös, että monikerroksisten pehmopaperituotteiden nöyhtäytymiskestävyys heikkenee biohajoavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen ja polyhydroksyyliyhdisteen sisällytyksen myötä. Siksi käytetään sideaineita nöyhtäytymisen torjumiseksi ja vetolujuuden parantamiseksi. Sideaineita on edullisesti tämän keksinnön mukaisten moninkertaisten kasvopaperituotteiden sisemmissä kuitu- tai paperikerroksissa ja vähintään yhdessä ulommassa kuitu- tai paperikerroksessa. Pääosa sideaineista on edullisemmin moninkertaisen kasvopaperituotteen sisemmissä kuitukerroksissa (tai kolminkertaisen tuotteen sisemmässä paperikerroksessa). Viitaten kuvioihin 1 ja 2, pysyviä ja/tai tilapäisiä märkälujuussideaineita edustavat kaaviomaisesti vaaleat ympyrät 13 ja kuivalujuussideaineita edustavat kaaviomaisesti ristikuvion sisältävät vinoneliöt 21. Kuvioista 1 ja 2 on nähtävissä, että pääosa sideaineista 13 ja 21 on sekä sisemmissä kuitukerroksissa 19 että vastaavasti sisemmässä paperikerroksessa 12.

Biohajoavaa kvaternaarista ammoniumyhdistettä ja polyhydroksyyliyhdistettä käsittävän biohajoavan kemiallisen pehmennyskoostumuksen ja sideaineiden yhdistelmä johtaa pehmopaperituotteeseen, jolla on erinomaiset pehmeys-, imukyky- ja nöyhtäytymiskestävyysominaisuudet. Pääosan biohajoavasta kemiallisesta pehmennyskoostumuksesta lisääminen selektiivisesti pehmopaperin ulompiin kuitu- tai paperikerrokseen parantaa koostumuksen tehokkuutta. Sideaineita dispergoidaan tyyppillisesti kaikkialle pehmopaperiarkkiin nöyhtäytymisen torjumiseksi. Samoin kuin kemiallista pehmennyskoostumusta, voidaan sideaineita lisätä kuitenkin selektiivisesti sinne, missä niitä tarvitaan eniten.

Tavanomaisesti puristettu monikerroksinen pehmopaperi ja menetelmät tällaisen paperin valmistamiseksi ovat

alalla tunnettuja. Tällaista paperia valmistetaan tyypillisesti kerrostamalla paperimassalietettä huokoiselle muodostusviiralle. Tätä muodostusviiraa kutsutaan alalla usein tasoviiraksi. Kun sulppu on kerrostettu muodostusviiralle, sitä kutsutaan rainaksi. Rainasta poistetaan vettä siirtämällä se vedenpoistohuovalle, puristamalla rainaa ja kuivaamalla se korotetussa lämpötilassa. Eri-tyismenetelmät ja tyypilliset laitteet rainojen valmistamiseksi edellä kuvatun prosessin mukaisesti ovat ammattimiesten hyvin tuntemia. Yhdessä tyypillisessä prosessissa hankitaan konsistenssiltaan alhaista sulppua paineistettuun perälaatikkoon. Perälaatikossa on aukko ohuen sulppukerroksen syöttämiseksi tasoviiralle, jolloin muodostuu märkä raina. Rainasta poistetaan sitten tyypillisesti vettä alipaineen avulla, niin että kuitukonsistenssi kohoaa suunnilleen alueelle 7 - 25 % (rainan kokonaispainosta laskettuna), ja sitä kuivataan edelleen puristustoimenpitein, joissa raina saatetaan vastakkaisten mekaanisten osien, esimerkiksi sylinterimäisten telojen, kehittämän paineen alaiseksi.

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

ollessa kosteita ja kuivataan sitten ollessaan kokoonpuristuneessa tilassa.

Kuviotiivistetylle monikerroksiselle pehmopaperille on tunnusmerkillistä, että siinä on suhteellisen suuribulkinen kenttä, jolla kuitutiheys on suhteellinen alhainen, ja ryhmä kuitutiheydeltään suhteellisen suuria tiivistettyjä vyöhykkeitä. Suuribulkkista kenttää luonnehditaan vaihtoehtoisesti tyynyaluekentäksi. Tiivistettyjä vyöhykkeitä kutsutaan vaihtoehtoisesti nystyalueiksi. Tiivistetyt vyöhykkeet voivat olla erillään suuribulkkisessa kentässä tai joko kokonaan tai osittain toisiinsa kytkeytyneinä suuribulkkisessa kentässä. Edullisia menetelmiä kuviotiivistettyjen pehmopaperirainojen valmistamiseksi esitetään US-patenttijulkaisussa 3 301 746, joka on julkaistu Sanfordin ja Sissonin nimissä 31. tammikuuta 1967, US-patenttijulkaisussa 3 974 025, joka on julkaistu Peter G. Ayersin nimissä 10. elokuuta 1976, US-patenttijulkaisussa 4 191 609, joka on julkaistu Paul D. Trokhanin nimissä 4. maaliskuuta 1980, ja US-patenttijulkaisussa 4 637 859, joka on julkaistu Paul D. Trokhanin nimissä 20. tammikuuta 1987, jotka kaikki mainitaan tässä viitteinä.

Yleisesti ottaen kuviotiivistettyjä rainoja valmistetaan edullisesti kerrostamalla paperimassalietetä huokoiselle muodostusviiralle, kuten tasoviiralle, niin että muodostuu märkä raina, ja asettamalla raina sitten tukikappalemuodostelmaa vasten. Rainaa painetaan vasten tukikappalemuodostelmaa, ja siten rainaan syntyy tiivistettyjä vyöhykkeitä kohtiin, jotka vastaavat maantieteellisesti tukikappalemuodostelman ja märän rainan välisiä kosketuskohtia. Loppuosaa rainasta, jota ei puristeta kokoon tämän toimenpiteen aikana, kutsutaan suuribulkkiseksi kentäksi. Tämän suuribulkkisen kentän tiheyttä voidaan edelleen pienentää juoksevan aineen aiheuttaman paineen avulla, kuten alipainetyyppisellä laitteella tai puhalluskuivaimella. Rainalle tehdään vedenpoisto ja mahdollisesti esikuivaus

sillä tavalla, että vältetään suuribulkkisen kentän olen-
nainen kokoonpuristuminen. Tämä tehdään edullisesti juok-
sevan aineen aiheuttaman paineen avulla, kuten alipaine-
tyyppisellä laitteella tai puhalluskuivaimella, tai vaih-
5 toehtoisesti painamalla rainaa mekaanisesti tukikappale-
muodostelmaa vasten puristamatta suuribulkkista kenttää.
Vedenpoisto-, mahdolliset esikuivaus- ja tiivistettyjen
vyöhykkeiden muodostustoimenpiteet voidaan yhdistää koko-
naan tai osittain toteutettavien prosessivaiheiden koko-
10 naislukumäärän pienentämiseksi. Tiivistettyjen vyöhykkei-
den muodostuksen, vedenpoiston ja mahdollisen esikuivauk-
sen jälkeen raina kuivataan lopullisesti, edullisesti
edelleen mekaanista puristusta välttäen. Noin 8 - 55 %
pehmopaperin pinnasta käsittää edullisesti tiivistettyjä
15 nystyjä, joiden suhteellinen tiheys on vähintään 125 %
suuribulkkisen kentän tiheydestä.

Tukikappalemuodostelma on edullisesti merkkipainan-
takantajakangas, jossa on jonkin kuvion muodostavia pinnan
tasosta poikkeavia nystyjä, jotka toimivat tukikappaleina,
20 jotka helpottavat tiivistettyjen vyöhykkeiden muodostusta
paineen vaikuttaessa. Nystykuvio muodostaa edellä mai-
nitun tukikappalemuodostelman. Merkkipainantakantajakan-
kaita esitetään US-patenttijulkaisussa 3 301 746 (Sanford
ja Sisson, julkaistu 31. tammikuuta 1967), US-patentti-
25 julkaisussa 3 821 068 (Salvucci, Jr. et al., julkaistu
21. toukokuuta 1974), US-patenttijulkaisussa 3 974 025
(Ayers, julkaistu 10. elokuuta 1976), US-patenttijulkai-
sussa 3 573 164 (Friedberg et al., julkaistu 30. maalisi-
kuuta 1971), US-patenttijulkaisussa 3 473 576 (Amneus,
30 julkaistu 21. lokakuuta 1969), US-patenttijulkaisussa
4 239 065 (Trokhan, julkaistu 16. joulukuuta 1980) ja US-
patenttijulkaisussa 4 528 239 (Trokhan, julkaistu 9. hei-
näkuuta 1985), jotka kaikki mainitaan tässä viitteinä.

Sulpusta muodostetaan edullisesti ensin märkä raina
35 huokoiselle muodostuskantajalle, kuten tasoviirille. Rai-

nasta poistetaan vettä ja se siirretään merkkipainantakan-
kaalle. Sulppu voidaan vaihtoehtoisesti kerrostaa alussa
huokoiselle tukikantajalle, joka toimii myös merkkipainan-
takankaana. Kun märkä raina on muodostettu, sille tehdään
5 vedenpoisto ja edullisesti esikuivaus lämmön avulla valit-
tuun kuitukonsistenssiin, joka on noin 40 - 80 %. Veden-
poisto voidaan tehdä imulaatikoilla tai muilla alipaine-
laitteilla tai puhalluskuivaimilla. Merkkipainantakankaan
nystykuvio painetaan rainaan edellä käsitellyllä tavalla
10 ennen rainan lopullista kuivausta. Yksi menetelmä tämän
aikaansaamiseksi on mekaanisen paineen käyttö. Tämä voi-
daan tehdä esimerkiksi painamalla merkkipainantakangasta
tukeva jättötela vasten kuivaussyylinterin, kuten jenkkisy-
linterin, pintaa, jolloin raina joutuu jättötelan ja kui-
vaussyylinterin väliin. Raina muovataan merkkipainantakan-
15 gasta vasten myös edullisesti ennen kuivauksen saattamista
loppuun suuntaamalla siihen juoksevan aineen aiheuttama
paine alipainelaitteen, kuten imulaatikon, tai puhallus-
kuivaimen avulla. Juoksevan aineen aiheuttamaa painetta
20 voidaan käyttää tiivistettyjen vyöhykkeiden painamiseen
alussa tapahtuvan vedenpoiston aikana, erillisessä, myö-
hemmässä prosessivaiheessa tai niiden yhdistelmänä.

Kokoonpuristamattomia, kuviotiivistämättömiä moni-
kerroksisia pehmopaperirakenteita kuvataan US-patenttijul-
25 kaisussa 3 812 000, joka on julkaistu Joseph L. Salvucci,
Jr:n ja Peter N. Yiannosin nimissä 21. toukokuuta 1974, ja
US-patenttijulkaisussa 4 208 459, joka on julkaistu Henry
E. Beckerin, Albert L. McConnellin ja Richard Schutten
nimissä 17. kesäkuuta 1980, jotka molemmat mainitaan täs-
30 sä viitteinä. Kokoonpuristamattomia, kuviotiivistämättö-
miä, monikerroksisia pehmopaperirakenteita valmistetaan
yleisesti esitettynä kerrostamalla paperimassalietetä
huokoiselle muodostusviiralle, kuten tasoviiralle, jolloin
muodostuu märkä raina, suotauttamalla rainasta vettä ja
35 poistamalla lisää vettä ilman mekaanista puristusta, kun-

nes rainan kuitukonsistenssi on vähintään 80 %, ja krep-
paamalla raina. Rainasta poistetaan vettä alipaineveden-
poistolla ja lämpökuivauksella. Tuloksena oleva rakenne on
5 pehmeä mutta heikko, suuribulkkinen, suhteellisen kokoon-
puristamattomista kuiduista koostuva arkki. Osiin rainaa
levitetään edullisesti sitovaa materiaalia ennen krep-
pausta.

Tämän keksinnön mukaista moninkertaista kasvopape-
rituotetta voidaan käyttää mihin tahansa tarkoitukseen,
10 jossa tarvitaan pehmeitä, imukykyisiä moninkertaisia kas-
vopaperituotteita. Tämän keksinnön mukaisen moninkertaisen
kasvopaperituotteen erityisen edullisia käyttötarkoituksia
ovat vessapaperi- ja kasvopaperituotteet.

Moolimassan määrittäminen

15 A. Johdanto

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

30 B. Keskimääräiset moolimassat

Jos tarkastelemme yksinkertaista moolimassajakautu-
maa, joka edustaa sellaisten molekyylien massaosuutta (w_i),
joiden suhteellinen moolimassa on M_i , on mahdollista määri-
tellä muutamia käyttökelpoisia keskiarvoja. Keskiarvon
35 laskeminen määrätyn kokoisten (M_i) molekyylien lukumäärän

(N_i) perusteella antaa tulokseksi lukukeskimääräisen moolimassan.

$$n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

Tämän määritelmän yhtenä tärkeänä seurauksena on, että lukukeskimääräinen moolimassa grammoina sisältää Avogadron luvun ilmoittaman määrän molekyyliä. Tämä moolimassan määritelmä pitää yhtä monodispersoidun molekyyllijikkeen, ts. moolimassaltaan samanlaisten molekyylien, moolimassan määritelmän kanssa. Suurempi merkitys on sillä, että jos voidaan jollakin tavalla määritellä molekyylien lukumäärä määrättyssä massassa polydispergoitua polymeeriä, on n laskettavissa helposti. Kolligatiiviset ominaisuusmittaukset perustuvat tähän.

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

$$w = \frac{\sum W_i N_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

w on käyttökelpoisempi keino polymeerien moolimassojen ilmaisemiseksi kuin n , koska se heijastaa tarkemmin sellaisia ominaisuuksia kuin polymeerien sulaviskositeetti ja mekaaniset ominaisuudet, ja siksi sitä käytetään tämän keksinnön yhteydessä.

Analyysi- ja testausmenettelyt

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

A. Esterifunktionaalisten kvaternaaristen ammoniumyhdisteiden ja polyhydroksyyliyhdisteiden kvantitatiivinen analyysi

Pehmopaperin pidättämän esterifunktionaalisen kvaternaarisen ammoniumyhdisteen, kuten diesteridi (hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridin (DEDHTDMAC; ADOGEN DDMC^R), määrä voidaan määrittää esimerkiksi tekemällä DEDHTDMAC:lle liuotteutto orgaanisella liuotteella, minkä jälkeen tehdään anioninen/kationinen titraus käyttämällä Dimidium Bromidea indikaattorina; polyhydroksyyliyhdisteen, kuten PEG-400:n, määrä voidaan määrittää uuttamalla vesipitoisella liuotteella, kuten vedellä, minkä jälkeen käytetään kaasukromatografisia menetelmiä uuteliuoksen PEG-400-pitoisuuden määrittämiseksi. Nämä menetelmät ovat esimerkkejä, eikä niillä ole tarkoitus sulkea pois muita menetelmiä, jotka saattavat olla käyttökelpoisia pehmopaperin pidättämien määrättyjen komponenttien määrittämiseksi.

B. Hydrofiilisyyden (imukyky)

Monikerroksisen pehmopaperin hydrofiilisyyden tarkoitetaan yleisesti ottaen monikerroksisen pehmopaperin alttiutta kastua vedellä. Monikerroksisen pehmopaperin hydrofiilisyyttä voidaan tutkia jossakin määrin kvantitatiivisesti määrittämällä aika, jonka kuiva monikerroksinen pehmopaperi vaatii kastuakseen kokonaan vedellä. Tätä aikaa kutsutaan "kastumisajaksi". Johdonmukaisen ja toistettavissa olevan kastumisaikatestin aikaansaamiseksi voidaan kastumisaikamäärittämiseksi käyttää seuraavaa menettelyä: hankitaan ensin ilmastoitu näyteyksikköarkki monikerroksista pehmopaperirakennetta (ympäristöolosuhteet paperinäytteiden testaamiseksi ovat TAPPI Method T 402:n mukaan lämpötila 23 + 1 °C ja suhteellinen kosteus 50 + 2 %), jonka mitat ovat noin 11,1 cm x 12 cm (4-3/8 inch x 4-3/4 inch); toiseksi arkki taitetaan neljäksi (4) päällekkäiseksi neljännekeksi ja rypistetään sitten palloksi, jonka

löpimitta noin 1,9 - 2,5 cm (0,75 - 1 inch); kolmanneksi pallon muotoon saatettu arkki asetetaan tislatus vesimas-
 san (lämpötila 23 ± 1 °C) pinnalle ja käynnistetään saman-
 aikaisesti ajanottokello; neljänneksi ajanottokello pysäy-
 5 tetään ja otetaan lukema, kun pallon muotoon saatetun ar-
 kin kastuminen on mennyt loppuun. Täydellinen kastuminen
 todetaan visuaalisesti.

Tämän keksinnön mukaisten monikerroksisten pehmopa-
 perisuoritusmuotojen hydrofiilisyyssominaisuudet voidaan
 10 tietenkään määrittää välittömästi valmistuksen jälkeen.
 Hydrofiilisyyss voi kuitenkin kasvaa olennaisesti ensim-
 mäisten kahden viikon aikana monikerroksisen paperin val-
 mistuksen jälkeen, ts. kun paperia on vanhennettu kaksi
 (2) viikkoa valmistuksensa jälkeen. Niinpä kastumisajat
 15 mitataan edullisesti tällaisen kahden viikon jakson lopus-
 sa. Huoneenlämpötilassa toteutetun kahden viikon vanhen-
 nusjakson lopussa mitattuja kastumisaikoja kutsutaan vas-
 taavasti "kahden viikon kastumisaikoiksi".

C. Biohajoavuus

20 Tämän keksinnön yhteydessä käytettäviksi soveltuvat
 oleellisesti vedettömät, itse-emulgoituvat, biohajoavat
 kemialliset pehmenyskoostumukset ovat biohajoavia. Tässä
 käytettynä termi "biohajoavuus" tarkoittaa aineen täydell-
 listä hajoamista mikro-organismien vaikutuksesta hiilidi-
 25 oksidiksi, vedeksi, biomassaksi ja epäorgaanisiksi mate-
 riaaleiksi. Biohajoamiskykyä voidaan arvioida mittaamalla
 hiilidioksidin vapautuminen ja liuenneen orgaanisen hiilen
 poistuminen kasvualustasta, joka sisältää testattavaa ai-
 netta ainoana hiili- ja energialähteenä ja laimeaa baktee-
 30 ri-inokulaattia, joka saadaan homogenoituneen aktiivilietteen
 supernatantista. Katso Larson, Estimation of Biodegrada-
 tion Potential of Xenobiotic Organic Chemicals, Applied
 and Environmental Microbiology 38 (1979) 1153 - 1161, jos-
 sa kuvataan yhtä sopivaa menetelmää biohajoavuuden arvioi-
 35 miseksi. Käytettäessä tätä menetelmää aineen sanotaan ole-

van helposti biohajoava, jos hiilidioksidin vapautumisaste on yli 70 % ja liuenneen orgaanisen hiilen poistumisaste yli 90 % 28 vuorokaudessa. Tämän keksinnön yhteydessä käytettävät pehmennysaineet täyttävät mainitunlaiset biohajoavuuskriteerit.

C. Tiheys

Monikerroksisen pehmopaperin tiheys on termin tässä yhteydessä käytetyssä merkityksessä keskimääräinen tiheys laskettuna jakamalla kyseisen paperin neliömassa paksuudella tehden asianmukaiset yksikkömuunnokset. Pehmopaperin paksuus on tässä käytettynä paperin paksuus sen ollessa puristuskuormituksen $15,5 \text{ g/cm}^2$ (95 g/in^2) alaisena.

D. Nöyhtäytyminen

Kuivanöyhtäytyminen

Kuivanöyhtäytyminen voidaan mitata käyttämällä Sutherland Rub Tester -laitetta, mustaa huopapalaa, 1,8 kg:n (4 lb) painoa ja Hunter Color -mittaria. Sutherland-testauslaite on moottorikäyttöinen laite, joka pystyy liikkuttamaan painolla varustettua näytettä edestakaisin paikallaan olevan näytteen poikki. Musta huopapala kiinnitetään 1,8 kg:n (4 lb) painoon. Testauslaite hieroo eli liikuttaa painolla varustettua huopaa paikallaan olevan tutkittavan näytteen yli viiden syklin verran. Mustan huovan Hunter Color L -arvo määritetään ennen hieromista ja sen jälkeen. Näiden kahden Hunter Color -lukeman erotus toimii kuivanöyhtäytymisen mittana. Muitakin alalla tunnettuja menetelmiä kuivanöyhtäytymisen määrittämiseksi voidaan käyttää.

Märkänäyhtäytyminen

Yhtä sopivaa menettelyä pehmopaperinäytteiden märkänäyhtäytymisominaisuuksien mittaamiseksi kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 950 545, joka on julkaistu Walterin et al. nimissä 21. elokuuta 1990 ja mainitaan tässä viitteenä. Menettely käsittää olennaisesti pehmopaperinäytteen johtamisen kahden terästelan välitse, joista toinen on

osittain upotettuna vesikylpyyn. Pehmopaperinäytteestä lähtevä nöyhtä siirtyy vesikylvyn kostuttamalle terästelalle. Terästelän pyörimisen jatkuessa nöyhtä siirtyy vesikylpyyn. Nöyhtä otetaan talteen ja mitataan sitten. Katso Walterin et al. patenttijulkaisun palsta 5, rivi 45 -
 5 palsta 6, rivi 27. Muitakin alalla tunnettuja menetelmiä märkänöyhtäytymisen määrittämiseksi voidaan käyttää.

Mahdolliset aineosat

Muita paperinvalmistuksessa yleisesti käytettäviä kemikaaleja voidaan lisätä tässä kuvattuun biohajoavaan
 10 kemialliseen pehmennyskoostumukseen tai paperimassalietteeseen, kunhan ne eivät vaikuta merkittävästi eivätkä haitallisesti pehmenemiseen, kuitumateriaalin imukykyyn ja kemiallisen pehmennyskoostumuksen parantaviin vaikutuksiin.
 15

Esimerkiksi pinta-aktiivisuusaineita voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisten monikerroksisten pehmopaperirainojen käsittelyyn. Jos pinta-aktiivisuusainetta käytetään, sen pitoisuus on edullisesti noin 0,01 - 2,0 paino-% monikerroksisen pehmopaperin kuivan kuidun painosta laskettuna. Pinta-aktiivisuusaineissa on edullisesti vähintään kahdeksan hiiliatomia sisältäviä alkyyliketjuja. Esimerkkejä anionisista pinta-aktiivisuusaineista ovat lineaariset alkyylisulfonaatit ja alkyylibentseenisulfonaatit. Esimerkkejä ionittomista pinta-aktiivisuusaineista ovat alkyyliglykosidit, mukaan luettuina alkyyliglykosidiesterit, kuten Crodesta SL-40, jota myy Croda, Inc. (New York, NY); alkyyliglykosidieetterit, jollaisia kuvataan US-patenttijulkaisussa 4 011 389, joka on julkaistu W. K. Langdonin nimissä 8. maaliskuuta 1977, ja alkyylipolyetoksyloidut esterit, kuten Pegosperse 200 ML, jota myy Glyco Chemicals, Inc. (Greenwich, CT), ja IGEPAL RC-520, jota myy Rhone Poulenc Corporation (Cranbury, N.J.).
 20
 25
 30

Edellä esitetyt mahdollisten kemiallisten lisäainesten luettelot on tarkoitettu luonteeltaan vain esimerkinomaisiksi eikä rajoittamaan tämän keksinnön suoja-alaa.
 35

Seuraavat esimerkit valaisevat tämän keksinnön toteuttamista käytännössä, mutta niitä ei ole tarkoitettu sitä rajoittaviksi.

Esimerkki 1

5 Tämän esimerkin tarkoituksena on valaista menetelmää, jota voidaan käyttää valmistettaessa oleellisesti vedetön, itse-emulgoituva, biohajoava kemiallinen pehmenyskoostumus, joka käsittää diesteridi(kevyesti hydrattu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridin (DEDTHDMAC) ja polyoksieteeniglykoli 400:n (PEG-400) seosta.

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

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

Esimerkki 2

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

35 Oleellisesti vedetön itse-emulgoituva, biohajoava kemiallinen pehmenyskoostumus valmistetaan seuraavalla

menettelyllä: 1. Valmistetaan glyserolin ja PEG-400:n seos suunnilleen massasuhteessa 75:25; 2. punnitaan erikseen vastaava määrä DEDTHTDMAC:a ja vaiheen 1 seosta; 3. vaiheen 1 seos kuumennetaan suunnilleen lämpötilaan 66 °C (150 °F); 4. DEDTHTDMAC liuotetaan vaiheen 3 seokseen, niin että muodostuu sula liuos, 66 °C:ssa (150 °F); 5. sekoitetaan riittävästi DEDTHTDMAC:a vaiheen 3 seoksessa sisältävän homogeenisen seoksen muodostamiseksi; 6. jäädytetään vaiheen 5 homogeeninen seos kiinteään muotoon huoneenlämpötilassa.

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

Esimerkki 3

Tämän esimerkin tarkoituksena on valaista menetelmää, jossa käytetään puhalluskuivaukseen ja kerroksellisuuteen perustuvaa paperinvalmistusmenetelmää sellaisen pehmeän, imukykyisen ja nöyhtäytymiskestävän moninkertaisen kasvopaperin valmistukseen, joka on käsitelty kemiallisella pehennyskoostumuksella, joka käsittää diesteridi- (kevyesti kovetettu taliialkyyli)dimetyyliammoniumkloridia (DEDTHTDMAC) ja polyoksieteeniglykoli 400:aa (PEG-400), pysyvällä märkälujuushartsilla ja kuivalujuushartsilla.

Tämän keksinnön toteuttamiseen käytetään koetehdaskokoa olevaa tasoviirakonetta. Ensin valmistetaan kemiallinen pehennysainekoostumus noudattamalla esimerkin 1 mukaista menettelyä; kiinteässä tilassa oleva DEDTHTDMAC:n ja polyhydroksyyliyhdisteiden homogeeninen esiseos sulatetaan uudelleen suunnilleen lämpötilassa 66 °C (150 °F). Sulatettu seos dispergoidaan sitten olosuhteiltaan säädellyssä (lämpötila noin 50 °C; pH noin 3) vesisäiliössä,

niin että muodostuu kooltaan alle mikrometrin luokkaa olevien rakkuloiden dispersio. Rakkuladispersioon hiukkaskoko määritetään käyttämällä optista mikroskopiaa. Hiukkaskokoalue on noin 0,1 - 1,0 μm .

5 Toiseksi valmistetaan vesipitoinen 3-painoprosenttinen liete pohjoisista havupuulajeista saaduista kraftkuiduista tavanomaisessa sulputtimessa. Tämä NSK-liete jauhetaan varovasti ja lisätään NSK-sulppuputkeen pysyvää
10 märkälujuushartsia (ts. KymeneTM 557:ää, jota markkinoi Hercules Incorporated, Wilmington, DE) 2-prosenttiisena liuoksena osuudeksi 0,75 paino-% kuivista kuiduista. Pysyvän märkälujuushartsin adsorboitumista NSK-kuiduille edistetään linjassa olevalla sekoittimella. Lisätään NSK-sulppuun ennen siipipumppua kuivalujuushartsia (ts. CMC:tä,
15 Hercules Incorporated, Wilmington, DE) 1-%:isena liuoksena osuudeksi 0,2 paino-% kuivista kuiduista. NSK-liete laimennetaan konsistenssiin 0,2 % siipipumpulla.

Kolmanneksi valmistetaan vesipitoinen 3-painoprosenttinen eukalyptuskuituliete tavanomaisessa sulputtimessa. Eukalyptussulppuputkeen lisätään pysyvää märkälujuushartsia (ts. KymeneTM 557:ää) 2-%:isena liuoksena osuudeksi 0,2 paino-% kuivista kuiduista ja sen jälkeen CMC:tä 1-%:isena liuoksena osuudeksi 0,05 paino-% kuivista kuiduista. Kemiallista pehmennysaineseosta lisätään 1-%:isena
25 liuoksena eukalyptussulppuputkeen ennen linjassa olevaa sekoitinta osuudeksi 0,25 paino-% kuivista kuiduista. Eukalyptusliete laimennetaan konsistenssiin noin 0,2 % siipipumpulla.

Erikseen käsitellyt sulppuvirrat (virta 1 = 100 % NSK:ta/virta 2 = 100 % eukalyptusta) pidetään erillään
30 koko perälaatikon alueella ja kerrostetaan tasoviiralle, niin että muodostuu kaksikerroksinen alkeisraina, joka sisältää yhtä suuret osuudet NSK:ta ja eukalyptusta. Veden poistuminen tapahtuu tasoviiran läpi, ja sitä edistetään
35 deflektorilla ja imulaatikoilla. Tasoviira on 5-vireinen

satiinikudosrakenne, jossa monofilamenttitiheys on kone-
suunnassa 43,3/cm (110/in) ja poikkisuunnassa vastaavasti
37,4/cm (95/in). Märkä alkeisraina siirretään tasoviiral-
ta, kuitukonsistenssin ollessa noin 15 % siirtohetkellä,
5 fotopolymeerihihnalle, joka on valmistettu US-patenttijul-
kaisun 4 528 239 (Trokhan, julkaistu 9. heinäkuuta 1985)
mukaisesti. Viitaten kuvioon 3, mainitunlaisessa hihnassa
on 65,9 erillistä ohjauskanavaa 21 neliösenttimetriä koh-
den ($425/\text{in}^2$) ja toistuva sattumanvarainen kudokuvio 32 ja
10 jossa fotopolymeeripinnan 33 osuus on 35 % ja polymeerin
syvyys kudotun lujituselementin 34 yläpuolella 127 μm
(5 mil). Vettä poistetaan lisää alipaineavusteisella suo-
tautuksella, kunnes rainan kuitukonsistenssi on noin 28 %.
Kuvioitu raina esikuivataan ilmapuhalluksella kuitukonsis-
15 tenssiin noin 65 paino-%. Sitten raina tartutetaan jenk-
kisyylinterin pintaan suihkutetulla kreppausliimalla, joka
on vesipitoinen 0,25-%:inen polyvinyylialkoholi (PVA)
-liuos. Kuitukonsistenssi kasvaa arviolta 96 %:ksi ennen
rainan kuivakreppausta kaapimella. Kaapimen kaltevuuskulma
20 on noin 25 astetta, ja se sijoitetaan suhteessa jenkkisy-
ylinteriin siten, että osumiskulma on noin 81 astetta;
jenkkisyylinteriä käytetään suunnilleen nopeudella 244
m/min (800 ft/min). Kuiva raina rullataan suunnilleen no-
peudella 208 m/min (680 ft/min).

25 Raina muutetaan kaksikerroksiseksi kaksinkertaisek-
si kasvopaperiksi. Monikerroksisen kasvopaperin neliömassa
on noin 32 g/m^3 [20 #/3M Sq Ft = oletettavasti 20 lb/(3 000
ft²)], ja se sisältää noin 0,475 % pysyvää märkälujuushart-
sia, noin 0,125 % kuivalujuushartsia ja noin 0,125 % ke-
30 miallista pehmenysaineseosta. Tärkeää on, että tuloksena
oleva moninkertainen pehmopaperi on pehmeää ja imukykyis-
tä, sillä on hyvä nöyhtäytymiskestävyys ja se soveltuu
käytettäväksi kasvopapereina.

Esimerkki 4

35 Tämän esimerkin tarkoituksena on valaista menetel-
mää, jossa käytetään tavanomaiseen kuivaukseen ja kerrok-

sellisuuteen perustuvaa paperinvalmistusmenetelmää sellaisen pehmeän, imukykyisen ja nöyhtäytymiskestävän moninkertaisen kasvopaperin valmistukseen, joka on käsitelty kemiallisella pehmennyskoostumuksella, joka käsittää diesteridi(kevyesti kovetettu talialkyyli)dimetyyliammoniumkloridia (DEDTHDMAC) ja polyoksieteeniglykoli 400:aa (PEG-400), pysyvällä märkälujuushartsilla ja kuivalujuushartsilla.

Tämän keksinnön toteuttamiseen käytetään koetehdaskokoa olevaa tasoviirakonetta. Ensin valmistetaan kemiallinen pehmennysainekoostumus noudattamalla esimerkin 2 mukaista menettelyä; kiinteässä tilassa oleva DEDTHDMAC:n ja polyhydroksyyliyhdisteiden homogeeninen esiseos sulatetaan uudelleen suunnilleen lämpötilassa 66 °C (150 °F). Sulatettu seos dispergoidaan sitten olosuhteiltaan säädelyssä (lämpötila noin 50 °C; pH noin 3) vesisäiliössä, niin että muodostuu kooltaan alle mikrometrin luokkaa olevien rakkuloiden dispersio. Rakkuladispersioon hiukkaskoko määritetään käyttämällä optista mikroskopiaa. Hiukkaskokoalue on noin 0,1 - 1,0 µm.

Toiseksi valmistetaan vesipitoinen 3-painoprosenttinen NSK-liete tavanomaisessa sulputtimessa. Tämä NSK-liete jauhetaan varovasti ja lisätään NSK-sulppuputkeen pysyvää märkälujuushartsia (ts. Kymene™ 557:ää, jota markkinoi Hercules Incorporated, Wilmington, DE) 2-%:isena liuoksena osuudeksi 0,3 paino-% kuivista kuiduista. Pysyvän märkälujuushartsin adsorboitumista NSK-kuiduille edistetään linjassa olevalla sekoittimella. Lisätään NSK-sulppuun ennen siipupumppua kuivalujuushartsia (ts. CMC:tä, Hercules Incorporated, Wilmington, DE) 1-%:isena liuoksena osuudeksi 0,05 paino-% kuivista kuiduista. NSK-liete laimennetaan konsistenssiin 0,2 % siipipumpulla.

Kolmanneksi valmistetaan vesipitoinen 3-painoprosenttinen eukalyptuskuituliete tavanomaisessa sulputtimessa. Eukalyptussulppuputkeen lisätään pysyvää märkälujuus-

hartsia (ts. Kymene™ 557:ää) 2-%:isena liuoksena osuudeksi 0,1 paino-% kuivista kuiduista ja sen jälkeen CMC:tä 1-%:isena liuoksena osuudeksi 0,025 paino-% kuivista kuiduista. Kemiallista pehmenysaineseosta lisätään 1-%:isena liuoksena eukalyptussulppuputkeen ennen linjassa olevaa sekoitinta osuudeksi 0,25 paino-% kuivista kuiduista. Eukalyptusliete laimennetaan konsistenssiin noin 0,2 % siipipumpulla.

Erikseen käsitellyt sulppuvirrat (virta 1 = 100 % NSK:ta/virta 2 = 100 % eukalyptusta) pidetään erillään koko perälaatikon alueella ja kerrostetaan tasoviiralle, niin että muodostuu kaksikerroksinen alkeisraina, joka sisältää yhtä suuret osuudet NSK:ta ja eukalyptusta. Veden poistuminen tapahtuu tasoviiran läpi, ja sitä edistetään deflektorilla ja imulaatikoilla. Tasoviira on 5-vireinen satiinikudosrakenne, jossa monofilamenttitiheys on kone-suunnassa 43,3/cm (110/in) ja poikkisuunnassa vastaavasti 37,4/cm (95/in). Märkä alkeisraina siirretään tasoviiralta, kuitukonsistenssin ollessa noin 8 % siirtohetkellä, tavanomaiselle huovalle. Vettä poistetaan lisää alipaineavusteisella suotautuksella, kunnes rainan kuitukonsistenssi on noin 35 %. Sitten raina tartutetaan jenkkisyylinterin pintaan. Kuitukonsistenssi kasvaa arviolta 96 %:ksi ennen rainan kuivakreppausta kaapimella. Kaapimen kaltevuuskulma on noin 25 astetta, ja se sijoitetaan suhteessa jenkkisyylinteriin siten, että osumiskulma on noin 81 astetta; jenkkisyylinteriä käytetään suunnilleen nopeudella 244 m/min (800 ft/min). Kuiva raina rullataan suunnilleen nopeudella 200 m/min (650 ft/min).

Raina muutetaan kaksikerroksiseksi kaksinkertaiseksi kasvopaperiksi. Moninkertaisen kasvopaperin neliömassa on noin 29 g/m³ [18 #/3M Sq Ft = oletettavasti 20 lb/(3 000 ft²)], ja se sisältää noin 0,2 % pysyvää märkälujuushartsia, noin 0,0375 % kuivalujuushartsia ja noin 0,125 % kemiallista pehmenysaineseosta. Tärkeää on, että tuloksena

oleva monikerroksinen pehmopaperi on pehmeää ja imukykyistä, sillä on hyvä nöyhtäytymiskestävyys ja se soveltuu käytettäväksi kasvopapereina.

Patenttivaatimukset

1. Moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t -
t u siitä, että se käsittää

5

a) paperikuituja;

b) noin 0,01 - 3,0 % biohajoavaa kvaternaarisesta ammoniumyhdistettä;

c) noin 0,01 - 3,0 % vesiliukoista polyhydroksyyliyhdistettä;

10

d) noin 0,01 - 3,0 % pysyvää tai tilapäistä märkälujuussideainetta;

e) noin 0,01 - 3,0 % kuivalujuussideainetta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että siinä on vähintään kaksi paperikerrosta ja kumpikin mainituista paperikerroksista käsittää vähintään kaksi päällekkäistä kuitukerrosta, sisemmän kuitukerroksen ja mainittuun sisempään rajoittuvan ulomman kuitukerroksen.

15

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainittu kasvopaperituote käsittää kaksi päällekkäistä paperikerrosta, jotka mainitut paperikerrokset ovat mainitussa kasvopaperissa siten suunnattuina, että kummankin paperikerroksen mainittu ulompi kuitukerros muodostaa mainitun moninkertaisen kasvopaperin yhden esillä olevan pinnan, ja kummankin mainitun paperikerroksen mainittu sisempi kuitukerros suuntautuu kohden mainitun kasvopaperituotteen sisäosaa.

25

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että pääosa biohajoavasta kvaternaarisesta ammoniumyhdisteestä ja polyhydroksyyliyhdisteestä on vähintään yhdessä mainittujen paperikerrosten mainituista ulommista kuitukerroksista.

30

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että pääosa

35

märkälujuussideaineista ja kuivalujuussideaineista on vähintään yhdessä mainituista sisemmistä kuitukerroksista.

5 6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että pääosa biohajoavasta kvaternaarisesta ammoniumyhdisteestä ja polyhydroksyyliyhdisteestä on molemmissa mainituissa ulomissa kuitukerroksissa.

10 7. Patenttivaatimuksen 5 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että pääosa sideaineista on molemmissa mainituissa sisemmissä kuitukerroksissa.

15 8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että pääosa sideaineista on molemmissa mainituissa sisemmissä kuitukerroksissa.

20 9. Patenttivaatimuksen 3 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että kumpikin mainituista kahdesta sisemmästä kuitukerroksesta käsittää suhteellisen pitkiä paperikuituja, joiden keskipituus on vähintään 2,0 mm, ja kumpikin mainituista kahdesta ulomasta kuitukerroksesta käsittää suhteellisen lyhyitä paperikuituja, joiden keskipituus on 0,2 - 1,5 mm.

25 10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainitut sisemmät kuitukerrokset käsittävät havupuukuituja ja mainitut ulommat kuitukerrokset käsittävät lehtipuukuituja.

30 11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainitut havupuukuidut ovat pohjoisista havupuulajeista saatuja kraftkuituja ja mainitut lehtipuukuidut ovat eukalyptuskuituja.

35 12. Patenttivaatimuksen 9 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainitut sisemmät kuitukerrokset käsittävät havupuukuituja tai havupuukuitujen ja halpojen kuitujen seoksia ja vähintään

yksi mainituista ulommista kuitukerroksista käsittää halpoja kuituja tai lehtipuukuitujen ja halpojen kuitujen seoksia.

5 13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainittuina halpoina kuituina tulevat kyseeseen sulfiittikuidut, kuumahierrekuidut, kemikuumahierrekuidut, keräyspaperikuidut ja niiden seokset.

10 14. Patenttivaatimuksen 3 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainitut märkälujuussideaineet ovat pysyviä märkälujuussideaineita, joina tulevat kyseeseen polyamidi-epikloorihydriinihartsit, polyakryyliamidihartsit ja niiden seokset.

15 15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainitut pysyvät märkälujuussideaineet ovat polyamidi-epikloorihydriinihartseja.

20 16. Patenttivaatimuksen 3 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainitut märkälujuussideaineet ovat tilapäisiä märkälujuussideaineita, joina tulevat kyseeseen kationiset dialdehyditärkkelyspohjaiset hartsit, dialdehyditärkkelyshartsit ja niiden seokset.

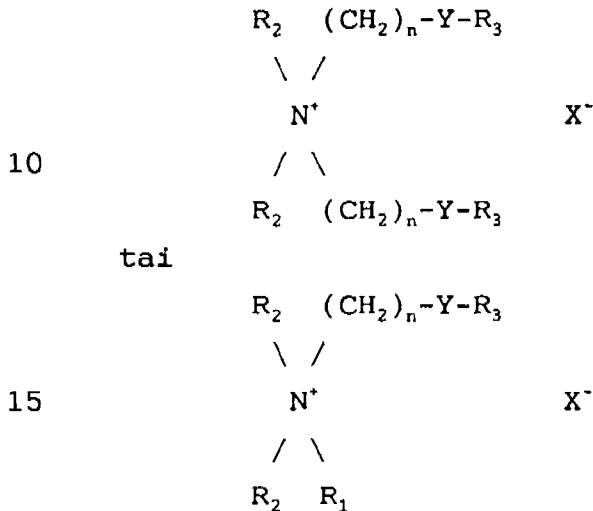
25 17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainitut tilapäiset märkälujuussideaineet ovat kationisia dialdehyditärkkelyspohjaisia hartseja.

30 18. Patenttivaatimuksen 3 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainittuina kuivalujuussideaineina tulevat kyseeseen karboksimeytiliselluloosahartsit, tärkkelyspohjaiset hartsit ja niiden seokset.

19. Patenttivaatimuksen 18 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainitut

kuivalujuussideaineet ovat karboksimeetyyliselluloosahartseja.

20. Patenttivaatimuksen 3 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että biohajoval-
5 valla kvaternaarisella ammoniumyhdisteellä on kaava,



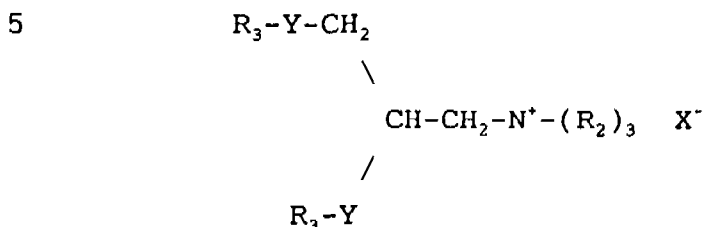
joissa kukin substituentti R_2 on C_{1-6} -alkyyli- tai -hydroksialkyyli-ryhmä, bentsyyli-ryhmä tai niiden seos; kukin substituentti R_1 on C_{12-22} -hydrokarbyyli-ryhmä, substituoitu hydrokarbyyli-ryhmä tai niiden seos; kukin substituentti R_3 on C_{11-21} -hydrokarbyyli-ryhmä, substituoitu hydrokarbyyli-ryhmä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

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että R_2 on metyyli-ryhmä, R_3 on C_{15-17} -alkyyli- tai -alkenyli-ryhmä ja R_1 on C_{16-18} -alkyyli- tai -alkenyli-ryhmä.

22. Patenttivaatimuksen 20 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että Y on ryhmä -O-C(O)- tai -C(O)-O-.

23. Patenttivaatimuksen 20 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että X^- on kloridi- tai metyyli-sulfaatti-ioni.

24. Patenttivaatimuksen 3 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että biohajovalalla kvaternaarisella ammoniumyhdisteellä on kaava,



10 jossa kukin substituentti R_2 on C_{1-4} -alkyyli- tai -hydroksialkyyli-ryhmä, bentsyyli-ryhmä tai niiden seos; kukin substituentti R_3 on C_{11-21} -hydrokarbyyli-ryhmä, substituoitu hydrokarbyyli-ryhmä tai niiden seos; Y on ryhmä $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-NH-C(O)-$ tai $-C(O)-NH-$ tai niiden seos ja X^- on soveltuva anioni.

20 25. Patenttivaatimuksen 24 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että R_2 on metyyli-ryhmä, R_3 on C_{15-17} -alkyyli- tai -alkenyli-ryhmä ja R_1 on C_{16-18} -alkyyli- tai -alkenyli-ryhmä.

26. Patenttivaatimuksen 24 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että Y on ryhmä $-O-C(O)-$ tai $-C(O)-O-$.

25 27. Patenttivaatimuksen 24 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että X^- on kloridi- tai metyyli-sulfaatti-ioni.

30 28. Patenttivaatimuksen 3 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainittuna polyhydroksyyliyhdisteenä tulevat kyseeseen glyseroli, polyglyserolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 150 - 800, ja polyoksieteeniglykolit ja polyoksi-propeeniglykolit, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 1 000, ja niiden seokset.

35 29. Patenttivaatimuksen 3 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että bioha-

joavan kvaternaarisen ammoniumyhdisteen massasuhde polyhydroksyyliyhdisteeseen on suunnilleen alueella 1:0,1 - 0,1:1.

5 30. Patenttivaatimuksen 28 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että polyhydroksyyliyhdiste on polyoksieteeniglykoleja, joiden massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 600.

10 31. Patenttivaatimuksen 3 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainittu biohajoava kvaternaarinen ammoniumyhdiste on diesteridi- (kevyesti kovetettu talialkyyli)dimetyylikloridi, mainittu polyhydroksyyliyhdiste on polyoksieteeniglykoli, jonka massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 600, mainittu pysyvä märkälujuussideaine on polyamidi-epikloorihydriini-
15 hartsi ja mainittu kuivalujuussideaine on karboksिमetyyli-selluloosahartsi, ja pääosa mainitusta biohajoavasta kvaternaarisesta ammoniumyhdisteestä ja mainitusta polyhydroksyyliyhdisteestä on molemmissa mainituissa ulommissa
20 kuitukerroksissa ja pääosa mainituista sideaineista on molemmissa mainituissa sisemmissä kuitukerroksissa.

32. Patenttivaatimuksen 1 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainittu kasvopaperituote käsittää kolme päällekkäistä paperikerrosta, kaksi ulompaa paperikerrosta ja yhden sisemmän paperikerroksen, joka mainittu sisempi paperikerros on mainittujen kahden ulomman paperikerroksen välissä, ja kukin mainituista kolmesta paperikerroksesta käsittää yksikerroksisen rainan.

30 33. Patenttivaatimuksen 32 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että kumpikin mainituista kahdesta ulommasta paperikerroksesta käsittää kaksi päällekkäistä kuitukerrosta.

35 34. Patenttivaatimuksen 32 mukainen moninkertainen kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainittu sisempi paperikerros käsittää pitkiä havupuukuituja ja

mainitut ulommat paperikerrokset käsittävät lyhyitä lehti-
puukuituja.

35. Patenttivaatimuksen 33 mukainen moninkertainen
kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että pääosa
5 biohajoavasta kvaternaarisesta ammoniumyhdisteestä ja po-
lyhydroksyyliyhdisteestä on mainituissa kahdessa ulommassa
paperikerroksessa ja pääosa mainituista pysyvistä märkälü-
juussideaineista ja kuivalujuussideaineista on mainitussa
sisemmässä paperikerroksessa.

10 36. Patenttivaatimuksen 34 mukainen moninkertainen
kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että pääosa
biohajoavasta kvaternaarisesta ammoniumyhdisteestä ja po-
lyhydroksyyliyhdisteestä on mainituissa kahdessa ulommassa
paperikerroksessa ja pääosa mainituista pysyvistä märkälü-
15 juussideaineista ja kuivalujuussideaineista on mainitussa
sisemmässä paperikerroksessa.

37. Patenttivaatimuksen 35 mukainen moninkertainen
kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainittu
biohajoava kvaternaarinen ammoniumyhdiste on diesteridi-
20 (kevyesti kovetettu talialkyyli)dimetyylikloridi, mainit-
tu polyhydroksyyliyhdiste on polyoksieteeniglykoli, jonka
massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 600, mainittu
pysyvä märkälüjuussideaine on polyamidi-epikloorihydriini-
hartsii ja mainittu kuivalujuussideaine on karboksimeyyli-
25 selluloosahartsii.

38. Patenttivaatimuksen 36 mukainen moninkertainen
kasvopaperituote, t u n n e t t u siitä, että mainittu
biohajoava kvaternaarinen ammoniumyhdiste on diesteridi-
(kevyesti kovetettu talialkyyli)dimetyylikloridi, mainit-
30 tu polyhydroksyyliyhdiste on polyoksieteeniglykoli, jonka
massakeskimääräinen moolimassa on noin 200 - 600, mainittu
pysyvä märkälüjuussideaine on polyamidi-epikloorihydriini-
hartsii ja mainittu kuivalujuussideaine on karboksimeyyli-
selluloosahartsii.

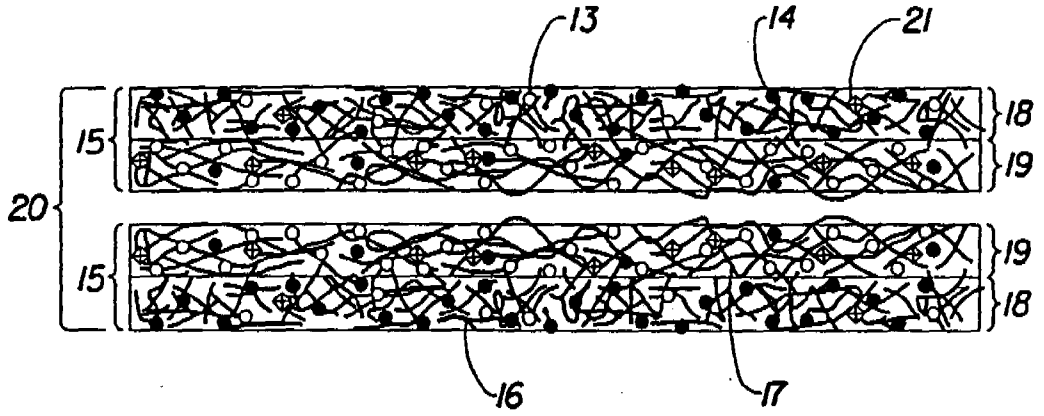


Fig. 1

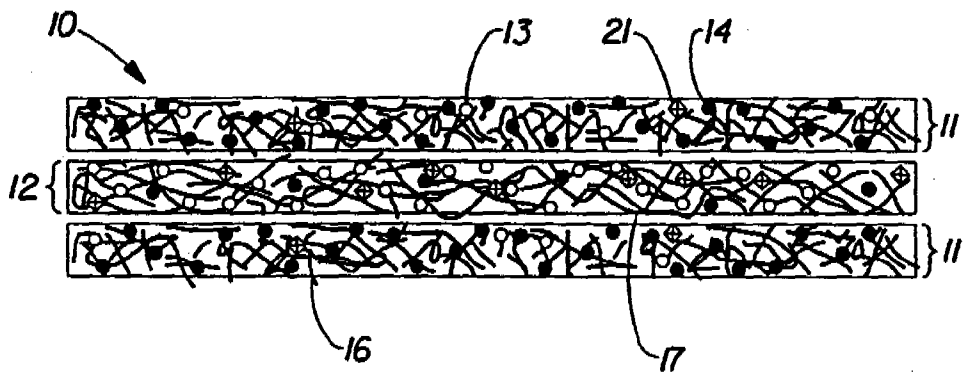


Fig. 2

Fig. 3

