

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 942001 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **942001**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21H 17/07
D21H 17/72
D21H 17:36
D21H 17:46

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **19.10.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **29.04.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **02.05.1994**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - **19.10.1992 PCT/US1992/008897**
Internationell ansökan - International
application

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority
01.11.1991 US 786630

(71) Hakija - Sökande - Applicant

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

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

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

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaareaukio 1, 00180 Helsinki

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

Absorboiva pehmopaperi, jolla on hyvä, muuttumaton märkälujuus
Absorberande mjukpapper med hög permanent våtstyrka

Absorboiva pehmopaperi, jolla on hyvä, muuttumaton märkälujuus

Keksinnön ala

5 Tämä keksintö koskee tissue-paperirainoja. Erityisemmin se kohdistuu pehmeisiin, imukykyisiin tissue-paperirainoihin, joita voidaan käyttää pyyheliinoissa, terveyssiteissä ja kasvopyyhetuotteissa.

Keksinnön tausta

10 Paperirainoille tai -arkeille, joita toisinaan kutsutaan tissue- tai harsopaperirainoiksi tai -arkeiksi, löytyy laajaa käyttöä nykyaikaisessa yhteiskunnassa. Sellaiset artikkelit, kuten paperipyyheliinat, tervesyysiteet ja kasvopyyhkeet ovat päivittäisiä kulutushyödykkeitä. On
15 jo kauan oltu selvillä siitä, että näiden tuotteiden kolme tärkeätä fysikaalista ominaisuutta ovat niiden pehmeys; niiden imukyky, erityisesti niiden kyky imeä vesipitoisia järjestelmiä; ja niiden lujuus, erityisesti niiden lujuus kosteana. Tutkimus- ja kehityssponnistukset ovat kohdistu-
20 neet kunkin tällaisen ominaisuuden parantamiseen aiheuttamatta haittaa toisille samoin kuin kahden tai kolmen ominaisuuden parantamiseen samanaikaisesti.

Pehmeys on tuntoaistimus, jonka kuluttaja havaitsee
25 pitäessään kädessään tällaista tuotetta, hangatessaan sillä ihoa tai rutistaessaan sitä kädessään. Tämä tuntoaistimus on useiden fysikaalisten ominaisuuksien yhdistelmä. Erään tärkeämmistä pehmeyttä koskevista fysikaalisista ominaisuuksista katsovat alan ammattimiehet yleensä olevan paperirainan jäykkyys, josta tuote on valmistettu. Jäykkyyden katsotaan vuorostaan olevan suoraan riippuvainen
30 rainan kuivavetolujuudesta.

Lujuus on tuotteen ja sitä sisältävien rainojen
kyky säilyttää fysikaalinen eheys ja vastustaa repeytymistä, puhkeamista ja hajoamista käyttöolosuhteissa, erityisesti
35 märkänä.

Imukyky on tuotteen ja sitä sisältävien rainojen kyky absorboida nestemääriä, erityisesti vesiliuoksia tai -dispersioita. Kokonaisimukyky, jonka kuluttaja huomaa, katsotaan yleensä olevan yhdistelmä, jonka muodostavat se
5 kokonaisnestemäärä, jonka kyseinen tissue-paperimassa absorboi kyllästymispisteeseen mennessä samoin kuin nopeus, jolla massa absorboi nestettä.

Märkälujien hartsien käyttö paperirainan lujuuden parantamiseksi on laajalti tunnettu. Westfelt esimerkiksi
10 kuvaa useita tällaisia aineita ja esittelee niiden kemialla julkaisussa Cellulose Chemistry and Technology, osa 13, sivuilla 813 - 825 (1979).

Freimark ja muut mainitsevat US-patentissa nro 3 755 220, julkaistu 28. elokuuta, 1973, että määrättyt
15 kemialliset lisäaineet, jotka tunnetaan sitoutumista ehkäisevinä aineina, vaikuttavat haitallisesti kuitujen väliseen luonnolliseen sitoutumiseen, jota tapahtuu arkinmuodostuksen aikana paperinvalmistusprosesseissa. Tämä sitoutumisessa tapahtuva heikkeneminen antaa pehmeämmän,
20 tai vähemmän karkean paperiarkin. Freimark ja muut neuvovat vuorostaan märkälujien hartsien käyttämisestä arkin märkälajuuden parantamiseksi käyttämällä samanaikaisesti sitoutumista heikentäviä aineita märkälujan hartsin ei-toivottujen ominaisuuksien kompensoimiseksi. Nämä sitoutumista
25 heikentävät aineet vähentävät kuivavetolujuutta, mutta tällöin tapahtuu myös yleensä heikkenemistä märkävetolujuudessa.

Shaw neuvoo myös US-patentissa nro 3 821 068, julkaistu 28. kesäkuuta, 1974, että kemiallisia, sitoutumiskykyä heikentäviä aineita voidaan käyttää jäykkyyden vähentämiseksi ja siten parantaa tissue-paperirainan pehmeyttä.

Kemiallisia, sitoutumista heikentäviä aineita on ehdotettu useissa viitejulkaisuissa, kuten US-patentissa
35 nro 3 554 862, julkaistu Herveyn ja muiden nimissä 12.

tammikuuta, 1971. Näitä aineita ovat kvaternaariset ammoniumsuolat, kuten trimetyyli-kookosammoniumkloridi, trimetyyli-oleyyliammoniumkloridi, dimetyylidi(hydrattu tali)-ammoniumkloridi ja trimetyyli-stearyyliammoniumkloridi.

5 Emanuelsson ja muut neuvovat US-patentissa nro 4 144 122, julkaistu 13. maaliskuuta, 1979, käyttämään kompleksisia kvaternaarisia ammoniumlyhdisteitä, kuten bis(alkoksi-(2-hydroksi)propyleeni)kvaternaarisia ammoniumklorideja rainojen pehmentämiseksi. Nämä kirjoittajat yrittävät myös voittaa sitoutumista heikentävien aineiden aiheuttaman imukyvyn heikkenemisen käyttämällä ei-ionisoituvia pinta-aktiivisia aineita, kuten rasva-alkoholien etyleenioksidi- ja propyleenioksidiaddukteja.

10 Armak Company, of Chicago, Illinois, esittää bulletiinissaan 76 - 17 (1977), että dimetyylidi(hydrattu tali)ammoniumkloridin käyttäminen yhdistelmänä polyoksietyleeniglykoolien rasvahappoesterien kanssa voi parantaa tissue-paperirainojen sekä pehmeyttä että imukykyä.

20 Eräs esimerkinomainen tutkimustulos, joka kohdistuu parannettuihin paperirainoihin, esitetään US-patentissa nro 3 301 746, julkaistu Sanfordin ja Sissonin nimissä 31. tammikuuta, 1967. Huolimatta tässä patentissa kuvatulla menetelmällä valmistetuista korkealaatuisista paperirainoista ja huolimatta näistä rainoista muodostettujen tuotteiden kaupallisesta menestyksestä, on jatkettu tutkimusponnisteluja, jotka kohdistuvat parannettujen tuotteiden löytämiseen.

25 Esimerkiksi Becker ja muut esittävät US-patentissa nro 4 158 594, julkaistu 19. tammikuuta, 1979, menetelmän, jolla he tavoittelevat lujan, pehmeän kuituarkin muodostamista. Erityisesti he neuvovat, että tissue-paperirainan (joka on voitu pehmentää lisäämällä siihen kemiallisia sitoutumista heikentäviä aineita) lujuutta voidaan parantaa kiinnittämällä, prosessin aikana, rainan toinen pinta 35 kreppauspintaan, jossa on hieno kuvioitus, sideaineen (ku-

ten akryylilateksikumiemulsioon, vesiliukoisen hartsin tai elastomeerisen sideaineen) avulla, jota on tartutettu rai-
nan toiseen pintaan ja hienokuvioituksen omaavaan krep-
pauspintaan, ja kreppaamalla raina kreppauspinnalta arkki-
5 materiaalin muodostamiseksi.

Tämän keksinnön eräänä kohteena on aikaansaada me-
netelmä pehmeiden, imukykyisten tissue-paperirainojen val-
mistamiseksi, joilla on suuri, kestävä märkäluku.

Tämän keksinnön eräänä lisäkohteena on aikaansaada
10 pehmeitä, imukykyisiä paperipyyhätuotteita, joilla on suu-
ri, kestävä märkäluku.

Keksinnön nämä ja muut kohteet toteutetaan käyttä-
mällä esillä olevaa keksintöä, kuten käy helposti selville
lukemalla seuraavan selostuksen.

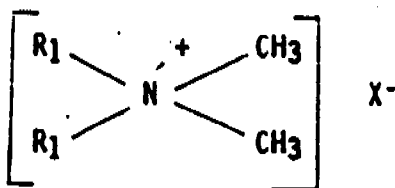
15 **Keksinnön yhteenveto**

Esillä oleva keksintö tarjoaa pehmeitä, imukykyisiä
tissue-paperirainoja, joilla on suuri märkäluku, sekä
menetelmän rainojen valmistamiseksi. Lyhyesti sanottuna
tissue-paperirainat sisältävät:

20 (a) paperinvalmistuskuituja;

(b) noin 0,01 - noin 2,0 paino-% kvaternaarista
ammoniumyhdistettä, jolla on kaava

25



30 jossa jokainen R_1 -substituutti on alifaattinen C_{12-18} -hiili-
vetyradikaali, ja X^- on yhteensopiva anioni;

(c) noin 0,01 - noin 2,0 paino-% polyhydroksipeh-
mitintä; ja

(d) noin 0,01 - noin 3,0 paino-% vesiliukoista kes-
tävää märkälujaa hartsia.

Esimerkkejä kvaternaarisista ammoniumyhdisteistä, jotka ovat sopivia käytettäväksi esillä olevassa keksinnössä, ovat hyvin tunnetut dialkyylidimetyyliammoniumsuolat, kuten ditalidimetyyliammoniumkloridi, ditalidimetyyliammoniummetyylisulfaatti, di(hydrattu tali)dimetyyliammoniumkloridi; jolloin di(hydrattu tali)dimetyyliammoniummetyylisulfaatti on edullinen. Esimerkkejä polyhydroksipehmittimistä, jotka ovat käyttökelpoisia esillä olevassa keksinnössä, ovat glyseroli ja polyetyleeniglykolit, joiden molekyylipaino on välillä noin 200 - noin 2 000, jolloin sellaiset polyetyleeniglykolit, joiden molekyylipaino on välillä noin 200 - noin 600, ovat edullisia.

Esillä olevassa keksinnössä käyttökelpoisia märkälujia hartseja ovat kaikki paperinvalmistuksessa yleisesti käytetyt. Esimerkkejä edullisista kestävästä märkälujista hartseista ovat polyamidiepikloorihydriinihartsit, polyakryyliamidihartsit ja styreenibutadieenilateksit.

Eräs erityisen edullinen esillä olevan keksinnön suoritusmuotona oleva tissue-paperi sisältää noin 0,03 - noin 0,5 paino-% kvaternaarisista ammoniumyhdistettä, noin 0,03 - noin 0,5 paino-% polyhydroksipehmitintä, ja noin 0,3 - noin 1,5 paino-% vesiliukoista kestävästä märkälujaa hartsia, jolloin näiden lisäaineiden kaikki määrät on laskettu tissue-paperin kuivan kuituaineen painosta.

Lyhyesti sanottuna menetelmä esillä olevan keksinnön mukaisten tissue-paperirainojen valmistamiseksi käsittää vaiheet, joissa muodostetaan paperinvalmistuksen raaka-aine edellä mainituista komponenteista, muodostettu paperimassaliete kerrostetaan läpäisevälle pinnalle, kuten Fourdrinier-viiralle, ja vesi poistetaan kerrostetusta massalietteestä.

Kaikki prosentuaaliset määrät, suhteet ja osuudet ovat tässä painoon perustuvia ellei toisin ole mainittu.

Esillä olevaa keksintöä selostetaan seuraavassa yksityiskohtaisemmin.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Vaikkakin tämä selitys päättyy patenttivaatimukseen, jotka erityisesti korostavat ja tarkasti määrittelevät keksinnön tarkoittaman kohteen, on luultavaa, että
5 keksinnön voi paremmin ymmärtää lukemalla seuraavan yksityiskohtaisen kuvauksen ja siihen liittyvän esimerkin.

Tässä käytetyt termit tissue-paperiraina, paperiraina, raina ja paperiarkki tarkoittavat kaikki paperiarkkia, joka on valmistettu menetelmällä, jonka mukaan valmistetaan paperimassan vesiliete, tämä liete kerrostetaan
10 läpäisevälle pinnalle, kuten Fourdrinier-viirille, ja massalietteestä poistetaan vesi painovoiman tai tyhjän avulla, käyttämällä puristusta tai käyttämättä sitä, sekä haihduttamalla.

15 Tässä käytetty termi paperivalmistuksen vesiliete on paperikuitujen ja jälempänä esitettyjen kemikaalien vesiliete.

Ensimmäinen vaihe tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä on paperimassan vesilietteen muodostaminen. Liete
20 käsittää paperinvalmistukseen soveltuvia kuituja (joista jäljempänä käytetään toisinaan nimitystä puumassa), ainakin yhtä märkälujaa hartsia, ainakin yhtä kvaternaarista ammoniumyhdistettä ja ainakin yhtä polyhydroksipehmitintä, joita kaikkia selostetaan jälempänä.

25 Ennakoidaan, että puumassa sen kaikissa moninaisuuksissaan käsittää normaalisti tässä keksinnössä käytettyjä paperinvalmistukseen soveltuvia kuituja. Muitakin selluloosakuitumassoja, kuten puuvillalinttereitä, bagasia, rayonia jne voidaan käyttää eikä mitään hylätä. Tässä
30 käyttökelpoisia puumassoja ovat kemialliset massat, kuten kraft-, sulfiitti- ja sulfaattimassat samoin kuin mekaaniset massat, joita ovat esimerkiksi puuhioke, termomekaaniset massat ja kemiallisesti modifioitu termomekaaninen massa (CTMP). Sekä lehti- että havupuista
35 saatuja massoja voidaan käyttää. Esillä olevaan keksintöön

soveltuvia ovat myös kuidut, jotka on johdettu jätepaperista, joka voi sisältää jotain tai kaikkia edellä esitettyjä kategorioita samoin kuin muita ei-kuitumaisia aineita, kuten täyteaineita ja liima-aineita, joita on käytetty alkuperäisen paperinvalmistuksen helpottamiseksi. Tässä keksinnössä käytetyt paperinvalmistukseen soveltuvat kuidut ovat edullisesti kraft-massaa, joka on saatu pohjoisista havupuista.

Märkälujat hartsit

Esillä oleva keksintö sisältää eräänä oleellisena aineosana noin 0,01 - noin 3,0 %, edullisemmin noin 0,3 - noin 1,5 paino-%, kuitujen kuivapainosta laskettuna, veteen liukoista kestävää märkälujaa hartsia.

Tässä yhteydessä käyttökelpoiset kestävät märkälujat hartsit voivat olla monta tyyppiä. Käyttökelpoisia ovat tällöin yleensä ne hartsit, joiden on aikaisemmin todettu olevan ja vast'edeskin olevan hyödyllisiä paperia valmistettaessa. Lukuisia esimerkkejä on esitetty edellä mainitussa Westfeltin julkaisussa, joka on sisällytetty tähän viittauksena.

Märkälujat hartsit ovat tavallisesti vesiliukoisia, kationisia aineita. Tämä tarkoittaa sitä, että hartsit ovat vesiliukoisia sinä ajankohtana, kun ne lisätään paperimassalietteeseen. On varsin mahdollista ja jopa odotettavaa, että seuraavat tapahtumat, kuten ristikytkeytyminen tekee hartsit veteen liukenemattomiksi. Lisäksi eräät hartsit ovat liukoisia ainoastaan määrättyissä olosuhteissa, kuten rajoitetulla pH-alueella.

Märkälujille hartseille arvellaan yleisesti tapahtuvan ristikytkeytymistä tai muita kovettumisreaktioita sen jälkeen kun ne on saatettu paperikuiduille, niiden sisään tai niiden joukkoon. Ristikytkeytymistä tai kovettumista ei normaalisti tapahdu niin kauan kun läsnä on huomaattavia määriä vettä.

Erityisen käyttökelpoisia ovat monet polyamidiepi-
kloorihydriinihartsit. Nämä materiaalit ovat pienimolekyy-
lipainoisia polymeerejä, joissa on reaktiivisia funktio-
naalisia ryhmiä, kuten amino-, epoksi- ja atsetidiniumryh-
miä. Patenttikirjallisuus on täynnä menetelmien selostuk-
5 sia tällaisten materiaalien valmistamiseksi. US-patentti
nro 3 700 623, julkaistu Keimin nimissä 24. lokakuuta,
1972, ja US-patentti nro 3 772 076, julkaistu Keimin ni-
missä 13. marraskuuta, 1973, ovat esimerkkejä tällaisista
10 patenteista ja ne on molemmat sisällytetty tähän viittauk-
sena.

Polyamidiepikloorihydriinihartsit, joita Hercules
Incorporated of Wilmington, Delaware, myy tavaramerkeillä
Kymene 557H ja Kymene 2064, ovat erityisen käyttökelpoisia
15 tässä keksinnössä. Näitä hartseja selostetaan yleisesti
edellä mainituissa Keimin patenteissa.

Esillä olevassa keksinnössä käyttökelpoisia emäk-
sellä aktivoituja polyamidiepikloorihydriinihartseja myy
toiminimi Monsanto Company of St. Louis, Missouri, tavara-
20 merkillä Santo Res, kuten tavaramerkillä Santo Res 31.
Näitä materiaalityyppejä selostetaan yleisesti US-paten-
teissa nrot 3,855,158, julkaistu Petrovich in nimissä 17.
joulukuuta, 1974; 3 899 388, julkaistu Petrovichin nimissä
12. elokuuta, 1975; 4 129 528, julkaistu Petrovichin ni-
25 missä 12. joulukuuta, 1978; 4 147 586, julkaistu Petro-
vichin nimissä 3. huhtikuuta, 1979; ja 4 222 921, julkais-
tu Van Eenamin nimissä 16. syyskuuta, 1980, jotka kaikki
on sisällytetty tähän viittauksena.

Muita tässä yhteydessä käyttökelpoisia vesiliukoi-
30 sia kationisia hartseja ovat polyakryyliamidihartsit,
esim. sellaiset, joita toiminimi American Cyanamid Company
of Stanford, Connecticut, myy tavaramerkillä Parex, kuten
tavaramerkillä Parex 631NC. Näitä aineita selostetaan
yleisesti US-patenteissa nro 3 556 932, julkaistu Coscia n
35 ja muiden nimissä 19. tammikuuta, 1971; ja 3 556 933, jul-

kaistu Williamsin ja muiden nimissä 19. tammikuuta, 1971, jotka kaikki on sisällytetty tähän viittauksena.

Muita esillä olevassa keksinnössä käyttökelpoisia vesiliukoisia hartseja ovat akryyliemulsiot ja anioniset styreenibutadieenilateksit. Lukuisia esimerkkejä näiden tyyppisistä hartseista esitetään US-patentissa 3 844 880, joka on julkaistu Meiselin, juniorin, ja muiden nimissä 29. lokakuuta, 1974, ja joka on sisällytetty tähän viittauksena.

Vielä muita vesiliukoisia kationisia hartseja, joilla on käyttöä tässä keksinnössä, ovat ureaformaldehydi- ja melamiiniformaldehydihartsit. Näiden polyfunktionaalisten, reaktiivisten polymeerien molekyylipainot ovat muutaman tuhannen suuruusluokkaa. Tavallisempia funktionaalisia ryhmiä ovat tyyppiä sisältävät ryhmät, kuten aminoryhmät ja metyloliryhmät tyypeen liittyneinä.

Polyetylenei-imiinityypisillä hartseilla on käyttöä esillä olevassa keksinnössä, vaikkakin vähemmän edullisina.

Täydellisempiä selostuksia edellä mainituista vesiliukoisista hartseista, mukaan lukien niiden valmistuksesta, on löydettävissä julkaisusta TAPPI Monograph Series No. 29, Wet Strength In Paper and Paperboard, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (New York; 1965), joka on sisällytetty tähän viittauksena. Tässä käytettynä tarkoittaa termi "kestävä märkäluja hartsi" sellaista hartsia, joka saa paperiarkin, vesipitoiseen väliaineeseen pantuna, säilyttämään pääasiallisen osan alkuperäisestä märkälujuudesta ajan, joka on pitempi kuin vähintään 2 minuuttia.

Edellä mainittujen märkälujien lisäaineiden käyttämisestä on tyypillisesti tuloksena paperituotteita, joilla on kestävä märkälujuutta, so. paperi, joka vesipitoiseen väliaineeseen pantuna säilyttää oleellisen osan alkuperäisestä märkälujuudesta määrätyn ajan. Joissakin paperituot-

teissa voi kestävä märkälujuus olla kuitenkin tarpeeton ja ei-toivottava ominaisuus. Paperituotteet, kuten toalettipaperit jne. heitetään yleensä pois lyhyen käytön jälkeen viemärijärjestelmiin ja sen kaltaisiin. Näiden järjestelmien tukkeutuminen voi olla tuloksena, jos paperituote säilyttää jatkuvasti hydrolyysiä torjuvat lujuusominaisuutensa.

Äskettäin ovat valmistajat lisänneet tilapäistä märkälujuuutta aikaansaavia lisäaineita paperituotteisiin, joiden osalta märkälujuus on riittävä tarkoitettua käyttöä silmällä pitäen, mutta joka sen jälkeen häviää paperien vedessä liotessa. Märkälajuuden häviäminen helpottaa paperituotteen virtaamista viemärilaitosten läpi.

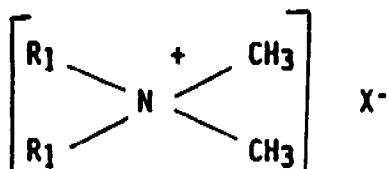
Esimerkkejä sopivista tilapäisesti märkälujista hartseista ovat modifioitua tärkkelystä olevat tilapäisesti märkälujat aineet, kuten National Starch 78-0080, jota myy National Starch and Chemical Corporation (New York, New York). Tämän tyyppistä märkälujaa ainetta voidaan valmistaa saattamalla dimetoksietyyli-N-metyyliklooriasetamidi reagoimaan kationisten tärkkelyspolymeerien kanssa. Modifioitua tärkkelystä olevia tilapäisesti märkälujia aineita selostetaan myös US-patentissa nro 4 675 394, joka on julkaistu Solarekin ja muiden nimissä 23. kesäkuuta, 1987, ja joka on sisällytetty tähän viittauksena. Edullisia tilapäisesti märkälujia hartseja ovat ne, jotka on esitetty US-patentissa nro 4 981 557, julkaistu Björkqvistin nimissä 1. tammikuuta, 1991, ja sisällytetty tähän viittauksena.

Mitä tulee edellä lueteltujen sekä kestävästi että tilapäisesti märkälujien hartsiin luokkiin ja erityisiin esimerkkeihin, on ymmärrettävä, että luetellut hartsit ovat luonteeltaan esimerkeiksi tarkoitettuja eivätkä ole tarkoitettuja rajoittamaan tämän keksinnön piiriä.

Yhteensopivien märkälujien hartsiin seoksia voidaan myös käyttää tätä keksintöä käytäntöön sovellettaessa.

Kvaternaarin ammoniumyhdiste

Esillä oleva keksintö sisältää oleellisena aine-
osana noin 0,01 - noin 2,0 %, edullisemmin noin 0,03 - 0,5
paino-%, kuivan kuituaineen painosta laskettuna, kvater-
naarista ammoniumyhdistettä, jolla on kaava:



10

Edellä esitettyssä rakenteessa jokainen R_1 on alifaattinen
hiilivetyradikaali valittuna ryhmästä, johon kuuluvat alk-
kyyli, jossa on noin 12 - noin 18 hiiliatomia, kookospäh-
kinä ja tali. X^- on yhteensopiva anioni, kuten halogenidi
(esim. kloridi tai bromidi) tai metyyli-sulfaatti. X^- on
edullisesti metyyli-sulfaatti.

Edellä käytetty termi "kookospähkinä" tarkoittaa
kookospähkinäöljystä johdettuja alkyyli- ja alkyleeniosia.
Tiedetään, että kookospähkinäöljy on luonnossa esiintyvä
aineseos, joka sisältää, niin kuin tekevät kaikki luonnos-
sa esiintyvät materiaalit, joukon koostumuksia. Kookospäh-
kinäöljy sisältää pääasiallisesti rasvahappoja (joista
ovat peräisin kvaternaaristen ammoniumsuolojen alkyyli- ja
alkyleeniosat), joissa on 12 - 16 hiiliatomia, vaikkakin
läsnä on myös rasvahappoja, joissa on vähemmän tai enemmän
hiiliatomeja. Swern esittää toimittamassaan kirjassa
Bailey's Industrial Oil and Fat Products, kolmas painos,
John Wiley and Sons (New York 1964) taulukossa 6.5, että
kookospähkinäöljyssä on tyypillisesti noin 65 - 82 paino-%
sen rasvahapoista sellaisia, joissa on 12 - 16 hiiliato-
mia, jolloin noin 8 % läsnä olevasta rasvahappojen koko-
naismäärästä on tyydyttämättömiä molekyylejä. Pääasiali-
sin tyydyttämätön rasvahappo kookospähkinäöljyssä on öljy-

30

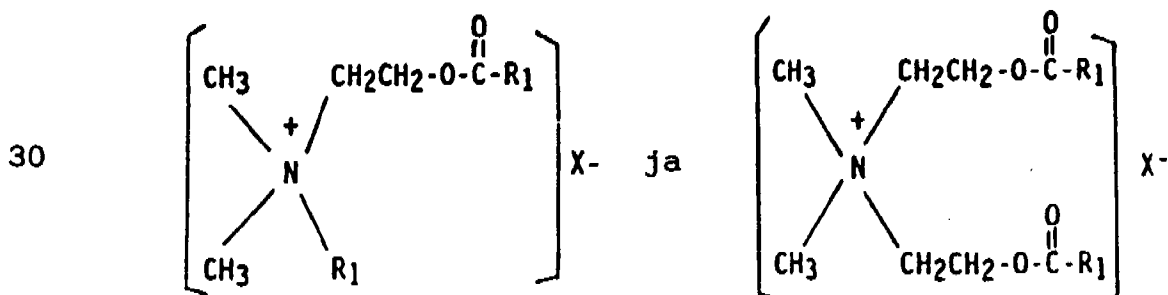
happo. Synteettiset samoin kuin luonnossa esiintyvät "kookospähkinä"-seokset kuuluvat tämän keksinnön puitteisiin.

Tali, samoin kuin kookospähkinä, on luonnossa esiintyvä materiaali, jolla on vaihteleva koostumus. Taulukko 6.13 edellä mainitussa Swernin toimittamassa viitejulkaisussa esittää, että tyypillisesti 78 % tai enemmän talin rasvahapoista sisältää 16 - 18 hiiliatomia. Tyypillisesti puolet talissa läsnä olevista rasvahapoista on tyydyttämättömiä, pääasiallisesti öljyhapon muodossa. Synteettiset samoin kuin luonnon "talit" kuuluvat esillä olevan keksinnön puitteisiin.

Edullisesti jokainen R_1 on C_{16-18} -alkyyli, edullisimmin jokainen R_1 on suoraketjuinen C_{18} -alkyyli.

Esimerkkejä kvaternaarisista ammoniumyhdisteistä, jotka ovat sopivia käytettäväksi esillä olevassa keksinnössä, ovat hyvin tunnetut dialkyyli-dimetyyliammoniumsuolat, kuten ditalidimetyyliammoniumkloridi, ditalidimetyyliammoniummetyylisulfaatti, di(hydrattu tali)dimetyyliammoniumkloridi; jolloin di(hydrattu tali)dimetyyliammoniummetyylisulfaatti on edullinen. Tätä erityistä ainetta on ostettavissa toiminimeltä Sherox Chemical Company Inc. of Dublin, Ohio, tavaramerkillä "Varisof^R 137".

Kvaternaarisen ammoniumyhdisteen luonnossa hajoavia mono- ja di-estereitä voidaan myös käyttää ja näiden katsotaan kuuluvan esillä olevan keksinnön puitteisiin. Näillä yhdisteillä on kaava:



joissa kaavoissa R_1 ja X^- ovat sellaisia kuin edellä on määritelty.

Polyhydroksipehmitin

Esillä oleva keksintö sisältää eräänä oleellisena aineosana 0,01 - noin 2,0 %, edullisemmin noin 0,03 - noin 0,5 paino-%, kuivan kuituaineen painosta laskettuna, poly-
5 hydroksipehmitintä.

Esimerkkejä polyhydroksipehmittimistä, jotka ovat käyttökelpoisia esillä olevassa keksinnössä, ovat glyseroli ja polyetyleeniglykolit, joiden molekyylipaino on välillä noin 200 - noin 2 000, jolloin edullisia ovat poly-
10 etyleeniglykolit, joiden molekyylipaino on välillä noin 200 - noin 600.

Eräs erityisen edullinen polyhydroksipehmitin on polyetyleeniglykoli, jonka molekyylipaino on noin 400. Tätä ainetta on ostettavissa toiminimeltä Union Carbide
15 Company of Danbury, Connecticut, tavaranimellä "PEG-400".

Mahdollisia aineosia

Muita kemikaaleja, joita yleensä käytetään paperin valmistuksessa, voidaan lisätä paperin valmistuksen raaka-
aineeseen sikäli kun ne eivät vaikuta huomattavasti ja
20 haitallisesti kolmen välttämättömän kemikaalin pehmeyttävään, imukykyä ja märkälujuutta parantaviin vaikutuksiin.

Esimerkiksi pinta-aktiivisia aineita voidaan käyttää esillä olevan keksinnön mukaisten tissue-paperirainojen käsittelyyn. Pinta-aktiivisen aineen määrä, mikäli
25 sellaista käytetään, on edullisesti välillä noin 0,01 - noin 2,0 paino-%, laskettuna tissue-paperin kuivan kuituaineen painosta. Pinta-aktiivisissa aineissa on edullisesti alkyyliketjuja, joissa on 8 hiiliatomia tai sitä useampia. Esimerkkejä anionisista pinta-aktiivista aineista
30 ovat lineaariset alkyylisulfonaatit ja alkyylibentseenisulfonaatit. Esimerkkejä ei-ionisoituvista pinta-aktiivisista aineista ovat alkyyliglykosidit, joita ovat alkyyliglykosidiesterit, kuten Crodesta™ SL-40, jota on saatavissa toiminimeltä Croda, Inc. (New York, NY); alkyyliglykosidieetterit, joita selostetaan US-patentissa 4 011 389,
35

5 julkaistu W. K. Langdonin ja muiden nimissä 8. maaliskuuta, 1977; ja alkyylipolyetoksyloidut esterit, kuten Pegospere™ 200 ML, jota on saatavissa toiminimeltä Glyco Chemicals, Inc. (Greenwich, CT), ja IGEPAL RC-520, jota on
 5 saatavissa toiminimeltä Rhone Poulenc Corporation (Granbury, N.J.).

Muita kemikaalityyppejä, joita voidaan lisätä, ovat kuivalujat lisäaineet tissue-rainojen vetolujuuden lisäämiseksi. Esimerkkejä kuivalujista lisäaineista ovat karboksimeytyyliselluloosa, ACCO-kemikaaliryhmän kationiset
 10 polymeerit, kuten ACCO 771 ja ACCO 514, jolloin karboksimeytyyliselluloosa on edullinen. Tätä ainetta on ostettavissa toiminimeltä Hercules Company of Wilmington, Delaware, kauppanimellä HERCULES^R CMC. Kuivalujien lisäaineiden määrä, mikäli niitä käytetään, on edullisesti välillä noin 0,01 - noin 1,0 paino-%, laskettuna tissue-paperin kuivan kuituaineen painosta.

Edellä esitetyt, lisänä käytetyt kemikaalit on tarkoitettu vain luonteeltaan esimerkeiksi eivätkä ne ole
 20 tarkoitettut rajoittamaan keksinnön piiriä.

Paperimassaliete voidaan helposti muodostaa tai valmistaa sekoitusmenetelmien ja laitteiden avulla, joista paperialan ammattimiehet ovat hyvin perillä.

Edellä selostetut kolmen tyyppiset kemialliset aineosat, nimittäin kvaternaariset ammoniumyhdisteet, polyhydroksipehmittimet ja vesiliukoiset kestävästi märkälujat hartsit lisätään edullisesti paperikuitujen vesilietteen, eli paperimassaan paperikoneen märkäässä sopivassa kohdassa ennen Fourdrinier-viiraa eli arkinmuodostusvaihetta. Edellä mainittujen kemiallisten aineosien lisääminen määrän tissue-rainan muodostamisen jälkeen ja ennen rainan lopullista kuivausta tuottavat möskin pehmeyttä, imukykyä ja märkälujuutta koskevia huomattavia etuja ja
 30 sisältyvät varta vasten esillä olevan keksinnön puitteisiin.
 35

On todettu, että kemialliset aineosat ovat tehokkaampia, jos kvaternaarinen ammoniumyhdiste ja polyhydroksipehmitin sekoitetaan etukäteen ensiksi keskenään ennen lisäämistä paperimassalietteeseen. Eräs edullinen menetelmä, jota selostetaan jäljempänä yksityiskohtaisemmin esimerkiksi 1, käsittää polyhydroksipehmittimen kuumentamisen ensiksi noin 66 °C:n lämpötilaan ja sen jälkeen pehmentävän kvaternaarisen ammoniumyhdisteen lisäämisen kuumaan pehmittimeen juoksevan "sulatteen" muodostamiseksi.

5 Kvaternaarisen ammoniumyhdisteen moolisuhde pehmittimeen on edullisesti noin 1:1, vaikkakin tämä suhde vaihtelee riippuen kyseisen pehmittimen molekyylipainosta ja/tai käytetystä kvaternaarisesta ammoniumyhdisteestä. Kvaternaarisen ammoniumyhdisteen ja polyhydroksipehmittimen muodostama sulate laimennetaan sen jälkeen toivottuun konsentraatioon, ja sekoitetaan vesiliuoksen muodostamiseksi, joka sisältää kvaternaarisen ammonium-yhdisteen ja polyhydroksipehmittimen muodostaman seoksen rakkulasuspensiota, joka sen jälkeen lisätään paperimassaan.

10 Sitoutumatta mihinkään teoriaan, otaksutaan, että pehmitin parantaa selluloosakuitujen joustavuutta, parantaa kuitujen imukykyä ja vaikuttaa kvaternaarisen ammoniumyhdisteen stabiloitumiseen vesiliuoksessa. Kestävät märkälujat hartsit laimennetaan erikseen myös sopivaan konsentraatioon ja lisätään paperimassaan. Kvaternaarisen ammoniumyhdisteen ja polyhydroksipehmittimen muodostama kemiallinen pehmenyskoostumus vaikuttaa niin, että se tekee paperituotteen pehmeäksi ja imukykyiseksi, kun taas

15 kestävä märkäluja hartsi takaa sen, että tuloksena olevalla paperituotteella on myös suuri kestävä märkälujuus. Toisin samoan esillä oleva keksintö ei tee ainoastaan mahdolliseksi tissue-rainojen sekä pehmeiden että imeytymisnopeuden paranemista, vaan antaa myös erittäin korkeatasoisen kestävän märkälujuuden.

20

25

30

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä toisena vaiheena on paperimassalietteen saattaminen läpäisevälle pinnalle ja kolmantena vaiheena on veden poistaminen näin kerrostetusta massalietteestä. Menetelmät ja laitteet, joita voidaan käyttää näiden kahden prosessivaiheen suorittamiseen, ovat aivan ilmeisiä paperialan ammattimiehille.

Esillä oleva keksintö on sovellettavissa yleisesti tissue-papereihin, joita ovat, seuraaviin kuitenkin rajoittumatta, tavanomaisesti huopapuristettu tissue-paperi; kuvioitettusti tiivistetty tissue-paperi, sellainen, joka on esitetty esimerkkinä edellä mainitussa Sandford-Sissonin US-patentissa ja sen seurannaisissa; ja suuren ominaistilavuuden omaava, ei-tiivistetty tissue-paperi, sellainen, joka on esitetty esimerkkinä US-patentissa 3 812 000, julkaistu Salvucciin, juniorin, nimissä 21. päivä toukokuuta, 1974. Tissue-paperi voi olla rakenteeltaan homogeeninen tai monikerroksinen; ja siitä valmistetut tissue-paperituotteet voivat olla rakenteeltaan yksikerroksisia tai monikerroksisia. Tissue-paperilla on arkkipaino edullisesti välillä 10 y/m^2 - noin 65 g/m^2 , ja tiheys noin $0,60 \text{ g/cm}^3$ tai pienempi. Arkkipaino on edullisesti alle noin 35 g/m^2 tai vielä alempi; ja tiheys on noin $0,30 \text{ g/cm}^3$ tai pienempi. Tiheys on edullisimmin välillä $0,04 \text{ g/cm}^3$ - noin $0,20 \text{ g/cm}^3$.

Tavanomaisesti puristettu tissue-paperi ja menetelmät tällaisen paperin valmistamiseksi ovat tällä alalla tunnettuja. Tällainen paperi valmistetaan tyypillisesti johtamalla paperimassaliete läpäisevälle muodostusviiralle. Tätä muodostusviiraa kutsutaan usein tällä alalla Fourdrinier-viiraksi. Muodostusviiralle kerrostuneesta paperimassasta käytetään nimitystä raina. Rainasta poistetaan vettä puristamalla rainaa ja kuivaamalla kohotetussa lämpötilassa. Erityismenetelmät ja tyypillinen laite rainojen valmistamiseksi juuri kuvatun menetelmän mukaan

ovat tämän alan ammattimiesten hyvin tuntemia. Tyypillisessä menetelmässä johdetaan sakeudeltaan alhainen massaliete paineen alaiseen jakolaatikkoon. Jakolaatikossa on aukko ohuen paperimassakerrostuman johtamiseksi

5 Fourdrinier-viiralle märän rainan muodostamiseksi. Rainasta poistetaan sen jälkeen tyypillisesti vettä kuitusakeuteen, joka on välillä noin 7 % - noin 25 % (koko rainan painosta laskettuna) poistamalla vettä imun avulla ja rainaa kuivataan edelleen puristamalla sitä, jolloin rainaan

10 kohdistetaan painetta, joka aikansaadaan vastakkaisten mekaanisten elinten, esimerkiksi lieriömäisten telojen avulla. Rainaa, josta vettä on poistettu, puristetaan sen jälkeen edelleen ja kuivataan rumpulaitteen avulla, joka tunnetaan tällä alalla jenkkisyylinterinä. Painetta voidaan

15 kehittää jenkkisyylinterillä mekaanisin keinoin, kuten jenkkisyylinteria vastassa olevan lieriömäisen rummun avulla, jota painetaan rainaa vastaan. Voidaan käyttää useita jenkki kuivausrumpuja, jolloin lisäpuristusta aikaansaadaan mahdollisesti rumpujen välillä. Muodostuneista

20 tissue-paperirakenteista käytetään jäljempänä nimityksiä tavanomaiset, puristetut tissue-paperirakenteet. Tällaisten arkkien katsotaan olevan tiiviiksi puristettuja, koska rainaan kohdistetaan huomattavia mekaanisia kokoonpuristavia voimia kuitujen ollessa kosteita ja sen jälkeen kuivataan (mahdollisesti krepataan) niiden ollessa kokoonpuristetussa tilassa.

25

Kuvioitetusti tiivistetylle tissue-paperille on tunnusomaista, että sillä on suhteellisen alhaisen kuitutiheyden muodostama suhteellisen suuren ominaistilavuuden

30 omaava alue ja suhteellisen korkean kuitutiheyden muodostamien tiivistettyjen vyöhykkeiden muodostelma. Korkean ominaistilavuuden omaavaa aluetta luonnehditaan vaihtoehtoisesti pehmeitten alueiden kentäksi. Tiivistettyjä vyöhykkeitä nimitetään vaihtoehtoisesti rystymäisiksi alueiksi.

35 Tiivistetyt alueet voivat olla erillään välimatkan

päässä toisistaan suuren ominaistilavuuden omaavalla kentällä tai ne voivat olla toisiinsa yhdistyneitä, täysin tai osittain, suuren ominaistilavuuden omaavalla alueella. Edullisia menetelmiä kuvioitetusti tiivistettyjen tissuedrainojen valmistamiseksi on esitetty US-patentissa nro 5 3 301 746, julkaistu Sandfordin ja Sisson in nimissä 31. tammikuuta, 1967; US-patentissa nro 3 974 025, julkaistu Peter G. Ayersin nimissä 10. elokuuta, 1976, ja US-patentissa nro 4 191 609, julkaistu Paul D. Trokhanin nimissä 10 4. maaliskuuta, 1980; ja US-patentissa 4 637 859, julkaistu Paul D. Trokhan in nimissä 20. tammikuuta, 1987; jotka kaikki on sisällytetty tähän viittauksena.

Kuvioitetusti tiivistettyjä rainoja valmistetaan yleensä edullisesti kerrostamalla paperimassalietettä läpäisevälle muodostusviiralle, kuten Fourdrinier-viiralle 15 märän rainan muodostamiseksi ja saattamalla raina sen jälkeen kannatuslaitteiden muodostelmaa vastaan. Rainaa puristetaan kannatuslaitteiden muodostelmaa vastaan, jolloin tuloksena on tiivistettyjä vyöhykkeitä rainassa niissä 20 kohdissa, jotka alueellisesti vastaavat kannatuslaitteiden muodostelman ja märän rainan välisiä kosketuskohtia. Rainan jäljellä olevaa osaa, jota ei ole puristettu kokoon tämän operaation aikana, kutsutaan suuren ominaistilavuuden alueeksi. Tätä suuren ominaistilavuuden omaavaa 25 aluetta voidaan edelleen tiivistää käyttämällä nestepainetta, kuten imulaitteen tai läpipuhalluskuivauslaitteen avulla tai puristamalla rainaa mekaanisesti kannatuslaitteiden muodostelmaa vastaan. Rainasta poistetaan vettä ja mahdollisesti esikuivataan sillä tavalla, että välte- 30 tään oleellisesti suuren ominaistilavuuden omaavan alueen kokoonpuristamista. Tämä suoritetaan edullisesti nestepaineen avulla, kuten käyttämällä imutyypistä laitetta tai läpipuhalluskuivauslaitetta, tai vaihtoehtoisesti puristamalla rainaa kannatuslaitteiden muodostelmaa vastaan, 35 jossa suuren ominaistilavuuden omaavaa aluetta ei puris-

teta kokoon. Veden poistamisen, mahdollisen esikuivauksen ja tiivistettyjen vyöhykkeiden muodostamisen operaatiot voidaan integroida tai osittain integroida menetelmän suoritusvaiheiden kokonaislukumäärän vähentämiseksi. Tiivistettyjen vyöhykkeiden muodostamisen, veden poiston ja mahdollisen esikuivauksen jälkeen raina kuivataan lopullisesti, edullisesti välttämättä mekaanista puristamista. Noin 8 - noin 55 % tissue-paperin pinnasta käsittää edullisesti tiivistettyjä rystyjä, joiden suhteellinen tiheys on vähintään 125 % laskettuna suuren ominaistilavuuden alueen tiheydestä.

Kannatuslaitteiden muodostelma on edullisesti kuvioita puristava kannatuskangas, jossa on rystyjen muodostamia kuviollisia syrjäytyskohtia, jotka toimivat kannatuslaitteiden muodostelmana, jotka kannatuslaitteet helpottavat tiivistettyjen vyöhykkeiden muodostumista niihin puristusta kohdistamalla. Rystykuvio käsittää kannatuslaitteiden muodostelman, josta on aikaisemmin käytetty nimitystä merkkejä painavat kannatuskankaat ja näitä on esitetty US-patentissa nro 3 301 746, julkaistu Sanfordin ja Sissonin nimissä 31. tammikuuta, 1967; US-patentissa nro 3 821 068, julkaistu Salvucciin, juniorin, ja muiden nimissä 21. toukokuuta, 1974; US-patentissa nro 3 974 025, julkaistu Ayersin nimissä 10. elokuuta, 1976; US-patentissa nro 3 573 164, julkaistu Friedbergin ja muiden nimissä 30. maaliskuuta, 1971; US-patentissa nro 3 473 576, julkaistu Amneusin nimissä 21. lokakuuta, 1969; US-patentissa nro 4 239 065, julkaistu Trokhanin nimissä 16. joulukuuta, 1980; ja US-patentissa nro 4 528 239, julkaistu Trokhanin nimissä 9. heinäkuuta, 1985, jotka kaikki on sisällytetty tähän viittauksina.

Paperimassaliete muodostetaan edullisesti märeksi rainaksi läpäisevällä muodostuskantajalla, kuten Fourdrinier-viiralla. Rainasta poistetaan vettä ja se siirretään kuvioita painavalle kankaalle. Paperimassaliete

voidaan vaihtoehtoisesti kerrostaa alunperin läpäisevälle kannatuskuljettimelle, joka myös toimii kuvioita painavana kankaana. Muodostumisensa jälkeen märestä rainasta poistetaan vettä ja se esikuivataan lämpöä käyttäen valittuun kuitusakeuteen, joka on välillä noin 40 - noin 80 %. Veden poisto voidaan suorittaa imulaatikkojen tai muiden tyhjö-
 5 laitteiden tai läpipuhalluskuivauslaitteiden avulla. Kuvioita muodostavan kankaan muodostama rystykuvio puristetaan rainaan edellä kuvatulla tavalla ennen rainan täydellistä kuivausta. Eräs menetelmä tämän suorittamiseksi on mekaanisen puristuksen avulla tapahtuva. Tämä voidaan suorittaa esimerkiksi puristamalla puristustelaa, joka kannattaa kuviota painavaa kangasta kuivausrummun, kuten jenkkisylinterin pintaa vastaan, jolloin raina on puristustelan ja kuivausrummun välissä. Raina valetaan myös
 15 edullisesti kuvion painavaa kangasta vastaan ennen lopullista kuivausta käyttämällä nestepainetta tyhjölaitteen, kuten imulaatikon avulla, tai käyttämällä läpipuhalluskuivauslaitetta. Nestepainetta käytetään tiivistettyjen vyöhykkeiden muodostumisen aikaansaamiseksi alussa tapahtuvan vedenpoiston aikana, erillisessä, seuraavassa prosessin vaiheessa tai näiden yhdistelmässä.

Ei-kokoonpuristettuja, ei-kuvioitettusti tiivistettyjä tissue-paperirakenteita esitetään US-patentissa nro
 25 3 812 000, julkaistu Joseph L. Salvucci in, juniorin, ja Peter N. Yiannos in nimissä 21. toukokuuta, 1974; ja US-patentissa nro 4 208 459, julkaistu Henry E. Becker in, Albert L. McConnellin ja Richard Schuttein nimissä 17. kesäkuuta, 1980, jotka molemmat patentit on sisällytetty
 30 tähän viittauksina. Ei-kokoonpuristettuja, ei-kuvioitettusti tiivistettyjä tissue-paperirakenteita valmistetaan kerrostamalla paperimassalietettä läpäisevälle muodostusvirralle, kuten Fourdrinier-viiralle rainan muodostamiseksi, poistamalla vettä rainasta ja poistamalla lisää vettä ilman mekaanista puristusta siksi kunnes rainan kuitupitoi-
 35

suus on vähintään 80 % ja kreppaamalla raina. Vesi poistetaan rainasta imun avulla tai kuivaamalla lämpöä käyttäen. Muodostunut rakenne on verraten kokoonpuristamattomien kuitujen muodostama pehmeä, mutta heikko, suuren ominaistilavuuden omaava arkki. Sideainetta lisätään edullisesti osiin rainaa ennen kreppausta.

Kokoonpuristetut, ei-kuvioitettusti tiivistetyt tissue-rakenteet tunnetaan tällä alalla yleensä tavanomaisina tissue-rakenteina. Kokoonpuristettuja, ei-kuvioitettusti tiivistettyjä tissue-paperirakenteita valmistetaan yleensä kerrostamalla paperimassalietettä läpäisevälle viiralle, kuten Fourdrinier-viiralle märän rainan muodostamiseksi, poistamalla rainasta vettä ja poistamalla lisää vettä käyttämällä apuna tasaista mekaanista tiivistämistä (puristamista) siksi kunnes rainan sakeus on 25 - 50 %, siirtämällä raina lämpöä käyttäen toimivalle kuivauslaitteelle, kuten jenkkisylinterille ja kreppaamalla raina. Vesi poistetaan yleisesti rainasta tyhjän, mekaanisen puristuksen ja lämmön avulla. Muodostunut rakenne on luja ja yleensä erityisen tiivis, mutta sen ominaistilavuus, imukyky ja pehmeys ovat hyvin alhaiset.

Tämän keksinnön mukaista tissue-paperirainaa voidaan käyttää jokaisessa sovelluksessa, jossa tarvitaan pehmeitä, imukykyisiä tissue-paperirainoja. Eräs erityisen edullinen tämän keksinnön mukainen tissue-paperirainan käyttö on paperipyyhetuotteissa. Esimerkiksi kaksi tämän keksinnön mukaista tissue-paperirainaa voidaan kohokuvioida ja kiinnittää toisiinsa vastatusten liiman avulla siten kuin on esitetty US-patentissa nro 3 414 459, joka on julkaistu Wellsin nimissä 3. joulukuuta, 1968 ja joka on sisällytetty tähän viittauksena, 2-kerroksisten paperipyyhkeiden muodostamiseksi.

Tissue-paperirainoihin jääneiden käsittelykemikaalien määrän analysoiminen voidaan suorittaa jollakin tällä alalla sopivalla, hyväksytyllä menetelmällä. Esimerkiksi

tissue-paperiin jääneen kvaternaarisien ammoniumyhdisteen, kuten DTMAMS:n määrä voidaan esimerkiksi määrittää suorittamalla DTMAMS:n liuotinuuttaus orgaanisella liuotimella ja suorittamalla sen jälkeen anioni/kationititraus käyttämällä Dimidium Bromidea indikaattorina; polyhydroksipehmittimen, kuten PEG-400:n määrä voidaan määrittää suorittamalla uuttaus orgaaniseen liuottimeen ja suorittamalla sen jälkeen kaasukromatografia PEG-400:n määrän määrittämiseksi uutoksessa; märkälujan hartsin, kuten polyamidiepikloorihydriinihartsin, esimerkiksi Kymene 557H:n määrä voidaan määrittää vähentämällä typen määrittävän analysaattorin avulla saadusta kokonaistyyppimäärästä kvaternaarisien ammoniumyhdisteen määrä, joka on määritetty edellä esitetyllä titrausmenetelmällä. Nämä menetelmät ovat esimerkeiksi tarkoitettuja, mutta eivät ole tarkoitettuja sulkemaan pois muita menetelmiä, jotka voivat olla käyttökelpoisia tissue-paperiin pidättyneiden erityisten komponenttien määrien määrittämiselle.

Tissue-paperin hydrofiilisyyden tarkoittaa yleensä tissue-paperin alttiutta kostua vedellä. Tissue-paperin hydrofiilisyyden voidaan jossain määrin määrittää kvantitatiivisesti määrittämällä se ajanjakso, joka tarvitaan kuivan tissue-paperin kostumiseen täydellisesti vedellä. Tästä ajanjaksosta käytetään nimitystä "kostumisaika". Sopivan ja toistettavan kokeen saamiseksi kostumisajalle voidaan käyttää seuraavaa menetelmää kostumisajan määrittämiselle: ensiksi hankitaan tissue-paperirakennetta oleva näyteköykköarkki (ympäristöolosuhteet paperinäytteiden testaamiseksi ovat 23 ± 1 °C ja 50 ± 2 % ilman suhteellinen kosteus siten kuin on esitetty TAPPI-menetelmässä T 402), jonka arkin mitat ovat suunnilleen $4 - 3/8$ tuumaa x $4 - 3/4$ tuumaa (noin 11,1 cm x 12 cm); toiseksi arkki taitutetaan neljäksi rinnakkain asetetuksi neljänneksiksi ja sen jälkeen puserretaan palloksi, jonka halkaisija on suunnilleen välillä;ä $0,75$ tuumaa (noin 1,9 cm) - noin 1

tuuma (noin 2,5 cm); kolmanneksi pannaan palloksi puser-
 rettu arkki tislattua vettä olevan vesimäärän pinnalle,
 jonka lämpötila on 23 ± 1 °C ja samanaikaisesti käynniste-
 tään ajastin; neljänneksi ajastin pysäytetään ja aika mää-
 5 rä luetaan silloin kun palloksi puristettu arkki on kos-
 tunut täydellisesti. Täydellinen kostuminen nähdään sil-
 mämääräisesti.

Esillä olevan keksinnön mukaisten tissue-paperia
 olevien toteutusmuotojen hydrofiilisyysominaisuudet voi-
 10 daan luonnollisestikin määrittää välittömästi valmistuksen
 jälkeen. Huomattavia, hydrofobisuudessa tapahtuvia suure-
 nemisia voi kuitenkin tapahtua kahden ensimmäisen viikon
 aikana sen jälkeen kun tissue-paperi on valmistettu: so.
 sen jälkeen kun paperi on vanhentunut kaksi (2) viikkoa
 15 sen valmistuksen jälkeen. Niinpä vettymisajat mitataan
 edullisesti tällaisen kahden viikon pituisen ajanjakson
 päättyessä. Tämän mukaan käytetään vettymisajoista, jotka
 on mitattu kaksi viikkoa kestäneen, huoneen lämpötilassa
 tapahtuneen vanhentamisjakson päättyessä, termiä "kahden
 20 viikon vettymisajat".

Tissue-paperin tiheys, jota termiä tässä käytetään,
 on keskimääräinen tiheys laskettuna tämän paperin arkki-
 painosta jaettuna kaliiperilla, sisällyttämällä tähän so-
 pivat yksikkömuutokset. Tissue-paperin kaliiperi, jota
 25 tässä käytetään, on paperin paksuus, kun siihen on kohdis-
 tettu puristava kuorma, jonka suuruus on 95 g/neliötuumaa
 ($14,7 \text{ g/cm}^2$).

Seuraava esimerkki valaisee esillä olevan keksinnön
 käytäntöön saattamista, mutta se ei ole tarkoitettu ra-
 30 joittamaan keksintöä.

Esimerkki 1

Tämän esimerkin tarkoituksena on valaista erästä
 menetelmää, jota voidaan käyttää pehmeiden ja imukykyisten
 paperipyyhearkkien valmistamiseen, joita on käsitelty
 35 seoksella, joka sisältää dihydrattua talidimetyyliammo-

niummetyylisulfaattia (DTDMAMS) ja polyhydroksipehmitintä (PEG-400) samalla kun läsnä on esillä olevan keksinnön mukaista kestäväää märkälujaa hartsia.

5 Laboratoriomittakaavan suuruista Fourdrinier-paperikonetta käytetään esillä olevaa keksintöä käytäntöön sovellettaessa. Ensiksi valmistetaan pehmitinkemikaalin 1-%:inen liuos seuraavan menetelmän mukaan: 1. Punnitaan ekvivalenttinen moolikonsentraatio DTDMAMS:ia ja PEG-400:aa; 2. PEG kuumennetaan suunnilleen 66 °C:seen; 3. 10 DTDMAMS liuotetaan PEG:iin sulan liuoksen muodostamiseksi; 4. Leikkausjännitystä kohdistetaan DTDMAMS:iin homogeenisen seoksen muodostamiseksi PEG:ssa; 5. Laimennusvesi kuumennetaan noin 66 °C:seen; 6. DTDMAMS/PEG-400:n sula seos laimennetaan 1-%:iseksi liuokseksi; ja 7. Leikkausjännitystä 15 kohdistetaan vesiliuoksen muodostamiseksi, joka sisältää DTDMAMS/PEG-400-seoksen rakkulasuspensiota.

Toiseksi, NSK:n 3-paino-%:inen vesiliete valmistetaan tavanomaisessa sulputtimessa. NSK-liete raffinoidaan varovasti ja Kymene 557H:n 2-%:ista liuosta 20 lisätään NSK-massan putkeen määrän ollessa 1 paino-% kuivasta kuituaineesta laskettuna. Kymene 557H:n absorptiota NSK:hon parannetaan samaan linjaan sovitettun sekoituslaitteen avulla. Karboksimeytyyliselluloosan (CMC) 1-%:ista liuosta lisätään kyseisen sekoituslaitteen jälkeen määrän 25 ollessa 2 paino-% laskettuna kuivasta kuituaineesta kuitu-substraatin kuivalujuuden parantamiseksi. CMC:n absorptiota NSK:hon voidaan parantaa samaan linjan sovitettun sekoituslaitteen avulla.

Tämän jälkeen lisätään pehmitinkemikaaliseoksen 30 (DTDMAMS/PEG) 1-%:ista liuosta NSK-lietteeseen määrän ollessa 0,2 paino-% kuivasta kuituaineesta laskettuna. Pehmitinkemikaaliseoksen absorptiota NSK:hon voidaan parantaa samaan linjaan sovitettun sekoittimen avulla. NSK-liete laimennetaan 0,2-%:iseksi keskipakoispumpun avulla.

Kolmanneksi valmistetaan CTMP:n 3 paino-%:inen vesiliete tavanomaisessa sulputtimessa. Ei-ionisoituvaa pintta-aktiivista ainetta (PegospereTM 200) lisätään sulputtimeen määrän ollessa 0,2 paino-% kuivasta kuituaineesta.

5 Pehmitinkemikaalin 1-%:ista liuosta lisätään CTMP-massan putkeen ennen massapumppua määrän ollessa 0,2 paino-% kuivasta kuituaineesta laskettuna. Pehmitinkemikaaliseoksen absorptiota CTMP:hen voidaan parantaa samaan linjaan sovitettun sekoittimen avulla. CTMP-liete laimennetaan

10 0,2-%:iseksi keskipakoispumppua käyttäen.

Käsitelty kuitumassaseos (75 % NSK/25 % VTMP) sekoitetaan jakolaatikossa ja kerrostetaan Fourdrinier-viiralle alkuvaiheessa olevan rainan muodostamiseksi. Veden poistumista tapahtuu Fourdrinier-viiran läpi ja

15 sitä helpotetaan kaavinlaitteen ja imulaatikkojen avulla. Fourdrinier-viiralla on 5-viriöinen, satiinikudosrakenne, jossa on vastaavasti 87 koneen suuntaista ja 76 koneen poikkisuuntaista filamenttia tuumaa (2,54 cm) kohti. Muodostuksensa alkuvaiheessa oleva märkä raina siirretään

20 Fourdrinier-viiralta, kuitusakeuden ollessa noin 22 % siirtokohdassa, foto-polymeeriä olevalle kankaalle, jossa on 250 lineaarista Idaho-kennoa neliötuumaa (6,45 cm²) kohti, 34 % rystyalueita ja foto-polymerin syvyys 14 tuuman tuhannesosaa (0,36 mm). Veden poistamista jatketaan edistämällä vedenpoistoa tyhjän avulla siksi kunnes rainan

25 kuitusakeus on noin 28 %. Kuvioitu raina esikuivataan puhaltamalla ilmaa sen läpi siksi kunnes kuitusakeus on noin 65 paino-%. Raina saatetaan sen jälkeen tarttumaan jenkkisylinterin pintaan suihkuttamalla siihen kreppausta edistävää liima-ainetta, joka käsittää polyvinyylialkoholin

30 (PVA) 0,25-%:ista vesiliuosta. Kuitusakeus kohotetaan arvioituun 99 %:iin ennen rainan kuivakreppausta kaavinterän avulla. Kaavinterän kaltevuuskulma on noin 24 astetta ja se on sovitettu jenkkikuivaussylinterin suhteen niin, että

35 se muodostaa noin 83 asteen iskukulman; jenkkisylinteri

pyörii nopeudella noin 800 jalkaa/min (noin 244 metriä minuutissa). Kuivaa rainaa muodostuu rullalle nopeudella 700 jalkaa/min (214 metriä minuutissa). Kuiva raina sisältää 0,1 paino-% DTMAMS:ia, 0,1 paino-% PEG-400:aa, 0,5
5 paino-% Kymene 557H:ta, 0,1 paino-% Pegosperse™ 200:aa ja 0,1 paino-% CMC:a.

Kaksi rainan taitetta muodostetaan paperipyyhetuotteiksi kohokuvioimalla ja laminoimalla ne yhteen käyttäen PVA-liimaa. Valmis paperipyyhe on pehmeä, imukykyinen ja
10 sillä on suuri kestävä märkälujuus.

Patenttivaatimukset: 47

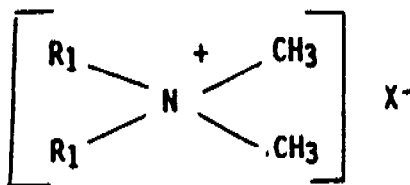
1. Luja, pehmeä, imukykyinen tissue-paperiraina, tunnettu siitä, että se sisältää:

5

(a) paperinvalmistuskuituja;

(b) 0,01 - 2,0 paino-%, edullisesti 0,03 - 0,5 paino-% kvaternaarista ammoniumyhdistettä, jolla on kaava

10



jossa jokainen R_1 -substituentti on alifaattinen C_{12-18} -hiilivetyradikaali, edullisesti C_{10-18} -alkyyli, ja X^- on yhteensopiva anioni;

15

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

20

(d) 0,01 - 3,0 paino-%, edullisesti 0,3 - 1,5 paino-% vesiliukoista kestävää märkälujaa hartsia.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen paperiraina, jossa mainittu polyhydroksipehmitin on valittu ryhmästä, johon kuuluvat glyseroli ja polyetyleeniglykolit, joiden molekyylipaino on välillä 200 - 2 000, edullisesti polyetyleeniglykoli, jonka molekyylipaino on välillä 200 - 600.

25

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen paperiraina, jossa X^- on halogeeni tai metyyli sulfaatti, X^- on edullisesti metyyli sulfaatti.

30

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen paperiraina, jossa mainittu kvaternaarinen ammoniumyhdiste on di(hydrattu tali)dimetyyliammonium.

35

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen paperiraina, jossa mainittu vesiliukoinen kestävä märkälujaa hartsi on polyamidiepikloorihydriinihartsi tai polyak-

ryyliamidihartsii, edullisesti polyamidiepikloorihydriinihartsii.

5 6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen paperiraina, jossa mainittu polyhydroksipehmitin on polyetyleeniglykoli, jonka molekyylipaino on välillä 200 - 600, mainittu kvaternaarinen ammoniumyhdiste on di(hydrottu tali)dimetyyliammonium, X on metyyliisulfonaatti, ja mainittu vesiliukoinen kestävää märkälujaa hartsii on polyamidi-epikloorihydriinihartsii.

10 7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen paperiraina, jolloin mainittu paperiraina sisältää lisäksi 0,01 - 1,0 paino-% kuivalujaa lisäainetta.

15 8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen paperiraina, jolloin vesiliukoinen märkälujaa hartsii on akryylilateksiemulsio tai anioninen styreenibutadieenilateksi.

20 9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen paperiraina, jossa mainittu paperiraina sisältää lisäksi 0,01 - 2,0 paino-% ei-ionisoituvaa pinta-aktiivista lisäainetta.

Patentkrav: L¹⁰

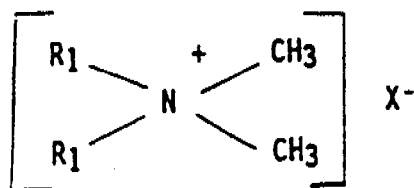
1. Stark, mjuk, absorberande silkespappersbana, k ä n n e t e c k n a d därav, att den omfattar:

5

(a) papperframställningsfibrer;

(b) 0,01 - 2,0 %, företrädesvis 0,03 - 0,5 % per vikt av en kvartär ammoniumförening med formeln

10



15 vari vardera R₁-substituenten är en alifatisk C₁₂₋₁₈-kolväte-radikal, företrädesvis C₁₀₋₁₈-alkyl, och X⁻ är en kombinerbar katjon;

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

20 (d) 0,01 - 3,0 vikt-%, företrädesvis 0,3 - 1,5 vikt-% vattenlösligt, permanen våtstyrkeharts.

2. Pappersbana enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att polyhydroximjukningsmedlet valts bland glycerol och polyetylenglykoler med en molekylvikt från 200 till 2 000, företrädesvis en polyetylenglykol med 25 molekylvikten 200 - 600.

3. Pappersbana enligt patentkrav 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a d därav, att X⁻ är ett halogen- eller metylsulfat och att X⁻ företrädesvis är metylsulfat.

30 4. Pappersbana enligt något av patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a d därav, att den kvartära ammoniumföreningen är di(hydrerad talg)dimetylammonium.

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

eller ett polyakrylamidharts, företrädesvis ett polyamid-epiklorhydrinharts.

5 6. Pappersbana enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att polyhydroximjukningsmedlet är en polyetylenglykol med en molekylvikt 200 - 600, varvid den kvartära ammoniumföreningen är di(hydrerad talg)dimetylammonium och X^- är metylsulfat och att det vattenlösliga permanentvätstyrkehartsset är ett polyamid-epiklorhydrinharts.

10 7. Pappersbana enligt något av patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a d därav, att pappersbanan ytterligare omfattar 0,01 - 1,0 vikt-% av en torrstyrketillsats.

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

20 9. Pappersbana enligt något av patentkraven 1 - 8, k ä n n e t e c k n a d därav, att pappersbanan ytterligare omfattar 0,01 - 2,0 vikt-% av en joniskt inaktiv, ytaktiv tillsats.