



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 32 802 T2** 2007.01.18

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 047 838 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 32 802.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/01059**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 902 355.9**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 1999/037860**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.01.1999**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **29.07.1999**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.11.2000**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **16.08.2006**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **18.01.2007**

(51) Int Cl.⁸: **D21H 27/30** (2006.01)

D21H 21/22 (2006.01)

D21H 17/59 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

12588 23.01.1998 US

(73) Patentinhaber:

Kimberly-Clark Worldwide, Inc., Neenah, Wis., US

(74) Vertreter:

**Grünecker, Kinkeldey, Stockmair &
Schwanhäusser, 80538 München**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

DE, ES, FR, GB, IT

(72) Erfinder:

**GOULET, Mike Thomas, Neenah, Wisconsin
54956, US; BURGHARDT, Dale Alan, Butte des
Morts, WI 54927, US; KRZYSIK, Gerard, Duane,
Appleton, WI 54911, US**

(54) Bezeichnung: **WEICHE, SAUGFÄHIGE SEIDENPAPIERPRODUKTE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund der Erfindung

[0001] Bei der Herstellung von Tissue-Produkten (Seidenpapier-Produkten), wie z.B. Gesichts- und Bad-Tissues, hat die Industrie beträchtliche Anstrengungen unternommen, um die taktilen Eigenschaften zu verbessern, um dem Wunsch des Verbrauchers nach "weichen" Tissues zu genügen. Es gibt zwei Hauptverfahren zur Verbesserung der Weichheit von Tissues mittels chemischer Additive. Erstens gibt es weichmachende chemische Agentien, die den Papierrohstoffen (dem Stoffeintrag) vor dem Formgebungsverfahren zugesetzt werden können, um die Steifheit der Basislage zu verringern und/oder die Oberflächenanfühls-Eigenschaften zu verbessern. Zweitens gibt es chemische Methoden, die auf die Tissue-Oberfläche angewendet werden können, nachdem die Lage geformt worden ist, um ihr ein verbessertes Oberflächenanfühlen zu verleihen.

[0002] Neben der Weichheit gibt es noch eine andere wünschenswerte Eigenschaft sowohl für Gesichts- als auch für Bad-Tissues, nämlich die Fähigkeit, die Hand während der Benutzung zu schützen. Da sowohl die Weichheit als auch die Schutzwirkung auf die Hand wichtige Verbraucherwünsche für Verbraucher-Tissue-Produkte sind, besteht eine Nachfrage nach einem einzigen chemischen System, das beide Eigenschaften verleihen kann.

Zusammenfassung der Erfindung

[0003] Es wurde nun gefunden, dass die topische Behandlung von mehrlagigen Tissue-Basislagen mit einem oder mehreren geeigneten Amin-modifizierten Polysiloxanen zu einem weicherem Tissue führt über Mechanismen zur Erzielung sowohl eines besseren Anfühlens der Oberfläche als auch einer verminderten Steifheit der Basislage mit kontrollierten Wasserabstoßungs-Eigenschaften und einer ausreichenden Absorptionsfähigkeit, um während der Benutzung die Hand zu schützen. Die Aminmodifizierten Polysiloxane bleiben vorzugsweise an der äußeren Oberfläche der Tissue-Lagen, auf welche die modifizierten Polysiloxane aufgebracht werden, entweder als Ergebnis einer Wasserstoffbindung, einer Ladungsanziehung oder einer anderen chemischen Wechselwirkung, wodurch eine Weichheit auf der Oberfläche und ein Grad der Wasser- oder Flüssigkeitsabstoßung erzielt werden. Wenn jedoch die Flüssigkeit in die äußere Oberfläche des Tissue eindringt, wird sie von dem zentralen unbehandelten Abschnitt des Tissue leicht absorbiert und in der x-y-Ebene des Tissue abgesaugt. Gleichzeitig verzögert die Anwesenheit des Amin-modifizierten Polysiloxans auf der gegenüberliegenden Oberfläche das weitere Eindringen der Flüssigkeit in das Äußere des Tissue, wodurch die Flüssigkeit im Wesentlichen im Zentrum des Tissue eingeschlossen wird. Durch diesen "Ein-Weg-Ventil"-Effekt wird die Hand des Verbrauchers während der normalen Verwendung gegen Feuchtwerden geschützt und gleichzeitig wird ein weiches Gefühl vermittelt. Diese Kombination von Weichheit, Abstoßungsvermögen für Flüssigkeiten und Absorptionsvermögen für Flüssigkeiten ist neuartig und vorteilhaft für die Verbraucher.

[0004] Es sind jedoch nicht alle Amin-modifizierten Polysiloxane für die Zwecke der vorliegende Erfindung geeignet. Der Tissue-Oberfläche muss ein geeignetes Gleichgewicht von Hydrophilie und Hydrophobie verliehen werden, um das Eindringen von Flüssigkeit in geeigneter Weise hinauszuzögern und dennoch das Eindringen in ausreichendem Umfang zu ermöglichen, sodass der innere Abschnitt des Tissue die Flüssigkeit absorbieren kann. Das gewünschte Gleichgewicht kann erzielt werden durch Veränderung eines oder mehrerer der folgenden Faktoren, um die Hydrophobie zu erhöhen oder zu verringern: (1) das Molekulargewicht des Amin-modifizierten Polysiloxans kann erhöht werden, um die Hydrophobie zu erhöhen und es kann erniedrigt werden, um die Hydrophilie zu erhöhen; (2) der Mengenanteil der Aminfunktionellen Gruppen in Mol-% innerhalb des Amin-modifizierten Polysiloxanmoleküls kann geändert werden, um die Hydrophobie zu erhöhen oder herabzusetzen; (3) die Auftragsmenge des Amin-modifizierten Polysiloxans, die auf die Oberfläche des Tissue aufgebracht wird, kann erhöht werden, um die Hydrophobie zu erhöhen; und (4) das Amin-modifizierte Polysiloxan kann mit einem hydrophileren Material, beispielsweise einem modifizierten Polysiloxan wie z.B. mit einem Polyether-modifizierten Polysiloxan, gemischt werden, um die Hydrophobie herabzusetzen. Durch Abstimmen dieser Faktoren aufeinander kann der Fachmann auf diesem Gebiet Aminmodifizierte Polysiloxane und Mischungen von modifizierten Polysiloxanen erhalten, die dem erfindungsgemäßen Tissue die gewünschten Eigenschaften verleihen.

[0005] Ein Aspekt der vorliegenden Erfindung ist daher ein weiches Tissue-Produkt, das zwei oder mehr Lagen und zwei nach außen gerichtete Oberflächen aufweist, die mit einem Amin-modifizierten Polysiloxan topisch behandelt worden sind, wobei das Tissue-Produkt einen MD-Modul von etwa 30 kg oder weniger, eine Durchfeuchtungsfläche von etwa 12,9 cm² (2 inch²) oder mehr und eine Durchfeuchtungszeit von etwa 15 s oder mehr aufweist.

[0006] Insbesondere kann die Durchfeuchtungsfläche etwa 19,4 cm² (3 inch²) oder mehr, vorzugsweise etwa 25,8 cm² (4 inch²) oder mehr und besonders bevorzugt etwa 12,9 bis etwa 38,7 cm² (2–6 inch²) betragen. Außerdem kann die Durchfeuchtungszeit insbesondere etwa 20 s oder mehr, vorzugsweise etwa 30 s oder mehr, besonders bevorzugt etwa 45 s oder mehr und ganz besonders bevorzugt etwa 15 bis etwa 60 s betragen. Es kann der MD-Modul insbesondere etwa 20 kg oder weniger, besonders bevorzugt etwa 5 bis etwa 20 kg betragen.

[0007] Gemäß einem anderen Aspekt betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines weichen Mehrlagen-Tissue-Produkts mit kontrolliertem Absorptionsvermögen, wobei das Verfahren umfasst:

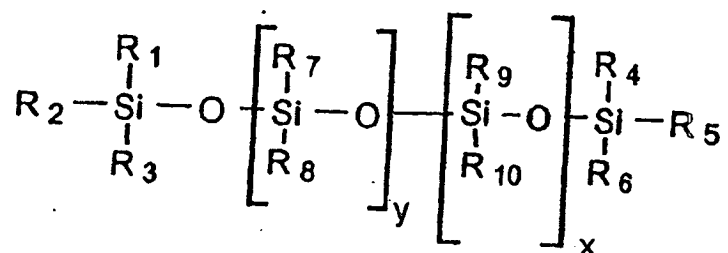
- a) die Herstellung einer wässrigen Suspension von Papierherstellungsfasern;
- b) das Abscheiden der wässrigen Faser-Suspension auf einem formgebenden Gewebe zur Bildung einer Bahn;
- c) das Trocknen der Bahn zur Bildung einer Tissue-Lage;
- d) das Kombinieren der Tissue-Lage mit einer oder mehreren ähnlichen Tissue-Lagen zur Bildung einer Mehrlagen-Tissue-Basislage, die zwei äußere Oberflächen aufweist; und
- e) das topische Behandeln beider äußerer Oberflächen der Tissue-Lage mit einer wässrigen Emulsion eines Amin-modifizierten Polysiloxans zur Bildung eines Tissue-Produkts, das eine Durchfeuchtungsfläche von etwa 12,9 cm² (2 inch²) oder mehr und eine Durchfeuchtungszeit von etwa 15 s oder mehr aufweist.

[0008] Der hier verwendete Ausdruck "MD-Modul" ist ein Maß für die Weichheit der Tissue-Lage und er gibt die Steigung der Geraden der kleinsten Quadrate zwischen den 70 und 157 g-Punkten für die Belastung in Abhängigkeit vom Prozentsatz der Dehnung der Probe an. Die MD-Modul-Werte werden erhalten unter Verwendung konventioneller Zugfestigkeits-Testgeräte (wie z.B. eines Sintech-Test-Systems mit zwei integrierten Rechnern). Ein einzelnes Gesichts-Tissue wird in der Maschinenaufrichtung auf eine Breite von 7,6 cm (3 inch) mit einer Schneideeinrichtung zugeschnitten. Die Länge der Testprobe sollte die Messlänge (den Abstand zwischen den Einklemmbacken der Zugtesteinrichtung) um mindestens 5 cm (2 inches) übersteigen. Die Testprobe sollte keine Risse oder Falten aufweisen und sauber geschnittene und parallele Ränder besitzen. Die Einspannbucken der Zugfestigkeitstest-Einrichtung werden geöffnet und die Testprobe wird zwischen die Backen eingespannt, gerade gezogen (gestreckt) und zentriert. Die Einspannbucken werden über der Probe geschlossen und es wird mit dem Testprotokoll begonnen. Der Prüfkörper wird mit 1/3 der normalen Testgeschwindigkeit (25,4 cm (10 inches) pro min) gezogen. Wenn die Testbelastung 0,5 % der Vollskala-Belastung erreicht hat, wird die Dehnung gemessen, um eine eventuelle Laschheit in dem Prüfkörper zu korrigieren. Zu diesem Zeitpunkt ändert der Kreuzkopf die Geschwindigkeit und fährt mit der normalen Testgeschwindigkeit fort. Die Daten werden gesammelt, bis die Spitzenbelastung erreicht ist, und die Belastung wird gesenkt bis auf 65 % der Spitzenbelastung. Eine geeignete Zugtest-Vorrichtung kann bezogen werden von der Firma Sintech Inc., P. O. Box 14226, Research Triangle Park, NC 27709-4226.

[0009] Die Einrichtung zur Bestimmung der "Durchfeuchtungszeit" und der "Durchfeuchtungsfläche" werden weiter unten im Zusammenhang mit den Zeichnungen näher beschrieben.

[0010] Die erfindungsgemäßen Tissue-Produkte können zwei Lagen, drei Lagen, vier Lagen oder mehr Lagen aufweisen. Drei Lagen-Produkte sind bevorzugt, weil die beiden äußeren Lagen auf ihren nach außen gerichteten Oberflächen mit dem erfindungsgemäßen modifizierten Polysiloxan behandelt werden können. Das resultierende Drei-Lagen-Produkt weist zwei weiche, Flüssigkeit abweisende äußere Oberflächen und eine innere absorptionsfähige Lage auf. Dies macht es möglich, dass nicht nur Flüssigkeit durch die innere Lage absorbiert wird, sondern auch in dem Hohlraum zwischen den Lagen eingeschlossen wird, wodurch die Wahrscheinlichkeit, dass das Tissue während des Gebrauchs durchfeuchtet wird, weiter vermindert wird. Besonders geeignete Tissue-Produkte enthalten ein Gesichts-Tissue, ein Bad-Tissue, ein Küchen-Handtuch und dgl. Diese Produkte werden in geeigneter Weise hergestellt unter Verwendung konventioneller Papierherstellungsfasern. Ihre einzelnen Lagen können übereinandergelegt oder homogen nass gepresst oder durchgetrocknet werden.

[0011] Amin-modifizierte Polysiloxanmaterialien, die für die Zwecke der vorliegenden Erfindung geeignet sind, haben die folgende allgemeine Formel:

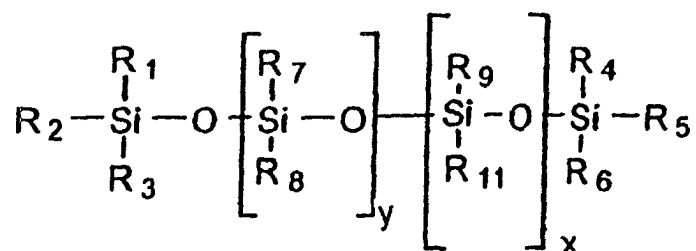


worin:

x und y ganze Zahlen von > 0 darstellen. Das Molverhältnis von x zu (x + y) kann 0,005 % bis etwa 25 % betragen. Die Reste R₁ bis R₉ können Alkylsubstituenten mit einem oder mehr C-Atomen sein. Außerdem können R₂ und R₅ Hydroxyl- oder Alkylalkohol-Substituenten mit einem oder mehr C-Atomen sein. Bevorzugte Reste R₁ bis R₉ sind C₁-C₄-Reste. Der Rest R₁₀ kann jede von einem Amin abgeleitete funktionelle Gruppe oder funktionelle Gruppen, wie z.B. Amin-, Imin- und/oder Amid-Gruppen, umfassen.

[0012] Das Amin-modifizierte Polysiloxan kann beispielsweise ein Polysiloxan sein, in dem der Rest R₁₀ eine Amingruppe pro Substituent oder zwei oder mehr Amingruppen pro Substituenten enthält, die durch eine lineare oder verzweigte Alkylgruppe mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen voneinander getrennt sind.

[0013] Modifizierte Polysiloxan-Materialien, die geeignet sind für das Verschneiden oder Mischen mit dem (den) Amin-modifizierten Polysiloxan(en) zum Zwecke der Abstimmung der Hydrophobie gemäß der vorliegenden Erfindung, haben die folgende allgemeine Formel:



worin x und y für ganze Zahlen von > 0 stehen. Das Molverhältnis von x zu (x + y) kann 0,005 % bis etwa 25 % betragen. Die Reste R₁ bis R₉ können Alkylsubstituenten mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen sein. Außerdem können R₂ und R₅ Hydroxyl- oder Alkylalkohol-Substituenten mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen sein. Zu bevorzugten Resten R₁ bis R₉ gehören C₁-C₄-Reste. Der R₁₁-Rest kann organische funktionelle Gruppen, wie z.B. Ether-, Polyether-, Ester-, Amin-, Imin-, Amid- oder andere funktionelle Gruppen einschließlich der Alkyl- und Alkenyl-Analoga dieser funktionellen Gruppen, enthalten.

[0014] Beispielsweise kann der Rest R₁₁ eine Polyether-funktionelle Gruppe der allgemeinen Form -R₁₂-(R₁₃-O)_a-(R₁₄-O)_b-R₁₅ sein, worin R₁₂, R₁₃ und R₁₄ Alkylketten mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen darstellen, R₁₅ für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe stehen kann und "a" und "b" ganze Zahlen von 1 bis 100, insbesondere von 10 bis 30, sein können.

[0015] Der Viskositätsbereich des Amin-modifizierten Polysiloxans, der einen Hinweis auf das Molekulargewicht gibt, kann etwa 25 cP bis etwa 2 000 000 cP oder mehr, insbesondere etwa 100 bis etwa 1 000 000 cP betragen.

[0016] Zu geeigneten Verfahren zum Aufbringen des (der) modifizierten Polysiloxans (Polysiloxane) auf die Oberfläche des Tissues gehören das Aufsprühen, das Aufdrucken und das Beschichten. Das Gravüldrucken (Tiefdrucken) ist bevorzugt, weil es eine Kontrolle bietet im Hinblick auf die auf die Tissue-Oberfläche aufgetragenen Mengen. Die Menge, in der das (die) modifizierte(n) Polysiloxan(e) auf die Oberfläche des Tissue aufgebracht wird, hängt von dem jeweiligen modifizierten Polysiloxan ab. Geeignete Auftragsmengen sind jedoch etwa 0,1 bis etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Trockengewicht des Tissue-Produkts, insbesondere etwa 0,5 bis etwa 3 Gew.-% und ganz besonders bevorzugt etwa 0,7 bis etwa 2 Gew.-%. Es ist bevorzugt, zuerst das (die) modifizierte(n) Polysiloxan(e) in Wasser zu emulgieren unter Verwendung eines geeigneten Tensids (oberflächenaktiven Agens), bevor die Emulsion auf die Oberfläche des Tissues aufgebracht wird. Obgleich das (die) modifizierte(n) Polysiloxan(e) vorzugsweise an der Oberfläche des Tissues, auf die es aufgebracht worden ist, verbleibt, können Polysiloxane auch hineinwandern, sodass selbst die zentrale Lage (Mittellage)

eines Drei-Lagen-Tissue-Produkts einen Teil des Siliconmaterials enthalten kann. Diese Mengen sind jedoch viel geringer als die Menge auf der äußeren Oberfläche des Tissues, sodass die zentrale Lage (mittlere Lage) im Wesentlichen hydrophil bleibt und eine Flüssigkeit absaugen und absorbieren kann.

[0017] Um die durch die Behandlung mit einem modifizierten Polysiloxan erzielten vorteilhaften Eigenschaften in Bezug auf Weichheit, Handschutz und Absorptionsfähigkeit weiter zu optimieren und aufeinander abzustimmen, können auch Mischungen von zwei oder mehr modifizierten Polysiloxanmaterialien auf die Oberfläche des Tissue aufgebracht werden. Bei einem speziellen Beispiel kann eine Mischung aus einem hydrophoben Amin-modifizierten Polysiloxan und einem hydrophilen Polyethermodifizierten Polysiloxan zur Einstellung der Durchfeuchtungszeit des fertigen Tissue-Produkts verwendet werden. Das Verhältnis zwischen dem Amin-modifizierten Polysiloxan und dem Polyether-modifizierten Polysiloxan kann 100 % bis etwa 10 %, insbesondere 100 % bis etwa 50 %, betragen.

[0018] Für den Fachmann auf dem Polymergebiet ist klar, dass das Molekulargewicht (die Viskosität), der Substitutionsgrad, die ausgewählten Species für die verschiedenen Gruppen R und ihre Kettenlängen, das Molverhältnis zwischen den Komponenten "X" und "Y" einer einzigen modifizierten Polysiloxan-Species und die Mischung von zwei oder mehr modifizierten Polysiloxan-Species variiert werden können, um die Hydrophobie des modifizierten Polysiloxans zu beeinflussen, das auf die Oberfläche des Tissue aufgebracht werden soll, um die gewünschten Durchfeuchtungszeiten und Durchfeuchtungsflächen gemäß der vorliegenden Erfindung zu erzielen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0019] [Fig. 1](#) stellt eine schematische Darstellung der Vorrichtung dar, die zur Messung der Durchfeuchtungszeit und der Durchfeuchtungsfläche, wie hier beschrieben, verwendet wird;

[0020] [Fig. 2](#) stellt eine ebene Draufsicht auf die in [Fig. 1](#) erläuterte Probenabdeckung dar;

[0021] [Fig. 3](#) zeigt ein Balkendiagramm, das die Durchfeuchtungszeit bei erfindungsgemäßen Tissues im Vergleich zu bestimmten anderen Tissues erläutert; und

[0022] [Fig. 4](#) zeigt ein Balkendiagramm, das die Durchfeuchtungsfläche bei erfindungsgemäßen Tissues im Vergleich zu anderen Tissues gemäß [Fig. 3](#) erläutert.

Detaillierte Beschreibung der Zeichnungen

[0023] Unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen werden nachstehend das Verfahren zur Bestimmung der Durchfeuchtungszeit und der Durchfeuchtungsfläche beschrieben. Im Allgemeinen umfasst das Verfahren das Aufbringen einer abgemessenen Menge einer gefärbten Flüssigkeit auf die äußere Oberfläche einer Tissue-Probe und die Bestimmung der Zeit, die erforderlich ist, bis eine Flüssigkeit die Probe passiert hat, um einen am Boden des Tissue angeordneten Feuchtigkeitssensor zu aktivieren. Diese Zeit ist die Durchfeuchtungszeit. Zu diesem Zeitpunkt wird das Ausmaß, in dem die gefärbte Flüssigkeit in der x-y-Richtung des Tissues eingesaugt worden ist, sichtbar in Form eines kreisförmigen oder elliptischen Flecks. Die Fläche des Flecks ist die Durchfeuchtungsfläche.

[0024] In der [Fig. 1](#) wird der apparative Aufbau zur Durchführung des Testverfahrens schematisch erläutert. Es ist ein Feuchtigkeitssensor **1** dargestellt, der auf einer flachen (ebenen) Oberfläche ruht und mit einem Feuchtigkeit-Lichtindikator **2** in Verbindung steht (der spezifische Feuchtigkeitssensor ist ein Cole-Parmer Liqui-Sense Controller 77096-00, hergestellt von der Firma Barnant Company, Barrington, Illinois, mit einem Cole-Parmer Liqui-Sense Sensor 77095-00). Die Empfindlichkeit des Feuchtigkeitssensors ist so geeicht, dass er auf 0,2 ml Testflüssigkeit (wie nachstehend beschrieben) nach den Angaben des Herstellers anspricht. Die Tissue-Probe **3**, die in der Mitte zusammengefaltelt und auf die Oberseite des Feuchtigkeitssensors aufgelegt worden ist, wird mit zwei Lexan-Seitengewichten **4** und **5**, die auf beide Seiten des Feuchtigkeitssensors aufgebracht werden, gesichert. Jedes Seitengewicht hat eine Querschnittsfläche von 1,91 cm × 0,64 cm (3/4 inch × 1/4 inch) und eine Länge von 10,16 cm (4 inches). Diese Gewichte werden so angeordnet, dass die zusammengefaltete Tissue-Probe auf der Oberfläche des Feuchtigkeitssensors flach aufliegt, jedoch nicht unter Spannung steht. Auf die Oberseite der Probe wird eine 10,16 cm × 10,16 cm × 1,27 cm (4 inches × 4 inches × 1/2 inch) große Lexan-Probeabdeckung **6** aufgelegt, wie in [Fig. 2](#) näher erläutert. Die Probeabdeckung weist ein konisches Loch **7** im Zentrum auf, das an der oberen Oberfläche einen Durchmesser von 0,95 cm (3/8 inch) hat, und das an der unteren Oberfläche einen Durchmesser von 0,16 cm (1/16 inch) hat. Weil die Dicke des

Feuchtigkeitssensors geringfügig geringer ist als die Dicke von 0,64 cm (1/4 inch) der Seitengewichte ruht der Probenhalter hauptsächlich auf den Seitengewichten.

[0025] Oberhalb der Probenabdeckung ist eine Videokamera **8** (JVC TK-1070U-Farbvideokamera, hergestellt in Japan von der Firma JVC) angeordnet. Der Videokamera-Output steht mit einem Videokassettenrekorder **9** (Panasonic AG-1960 Proline, vertrieben von der Firma Panasonic Industrial Co., Secaucus, NJ) und einem Farbmonitor **10** (Panasonic CT-1381-Y Farb-Video-Monitor) in Verbindung. Die Videokamera ist auf einem Dreifuß so angeordnet, dass der Feuchtigkeitslichtindikator **2** innerhalb des Gesichtsfelds der Videokamera sichtbar ist.

[0026] Die zur Durchführung der Tests verwendete Testflüssigkeit ist ein Hercules Size Tester Green Dye, erhältlich von der Firma Hercules Incorporated, Wilmington, Delaware. Die Testflüssigkeit weist die folgenden bei 22 °C gemessenen Eigenschaften auf: Viskosität von 10 cP, gemessen unter Verwendung eines Brookfield Synchro-lectric Viscosimeters, Modell RVT mit einer Spindel Nr. 1 bei einer Geschwindigkeit von 50 Upm; Oberflächenspannung von 60,5 dyn/cm, gemessen unter Verwendung eines duNouy Ring-Tensiometers (Fisher Scientific Surface Tensiometer 20); pH-Wert 7,3 und spezifische Leitfähigkeit = 18 µ Siemens pro Zentimeter.

[0027] Zur Durchführung des Tests zur Bestimmung der Durchfeuchtungszeit und der Durchfeuchtungsfläche wird das Videobild so eingestellt, dass das Bild der Probenabdeckung eine Größe von 15,24 cm × 15,24 cm (6 inches × 6 inches) auf dem Videomonitor hat. Die Liqui-Sense-Controller-Einheit wird so angeordnet, dass das Alarmlicht (das Feuchtigkeit-Indikatorlicht) auf dem Videoschirm klar zu sehen ist. Eine Probe des Tissue-Produkts wird in der Mitte zusammengefasst, über den Feuchtigkeitssensor gelegt, mit den Seitengewichten gesichert und mit der Probenabdeckung bedeckt, wie weiter oben dargestellt und beschrieben. Der Videokassettenrekorder (VCR) wird gestartet. Unter Verwendung einer Mikropipette werden 0,5 ml der Testflüssigkeit in das Loch **5** der Probenabdeckung eingeführt und mit der Zeitmessung des Tests wird begonnen. Wenn das Feuchtigkeit-Monitor-Alarmlicht aktiviert wird, ist die verstrichene Zeit in Sekunden die Durchfeuchtungszeit für diese Probe. Danach wird der VCR gestoppt. Unter Verwendung der Video-Jog- und Pausen-Features wird das Videobild auf den Rahmen eingestellt, in dem der Alarm aktiviert wurde, der die Größe des Flecks anzeigt, der durch die gefärbte Testflüssigkeit erzeugt wurde. Die Fläche des Farbbildes auf dem Videoschirm zu diesem Zeitpunkt, ausgedrückt in cm² (inch²), ist die Durchfeuchtungsfläche. Da die Gestalt der Farbstoffbilder im Allgemeinen elliptisch ist, kann die Fläche leicht bestimmt werden durch Messung der Haupt- und Nebenachse der Ellipse und durch Berechnung der Fläche. Wenn jedoch eine höhere Genauigkeit erwünscht ist, ist es auch möglich, die Fläche unter Anwendung komplizierterer Bildanalysetechniken zu berechnen.

[0028] Die [Fig. 3](#) und [Fig. 4](#) stellen Balkendiagramme dar, welche die Durchfeuchtungszeit und die Durchfeuchtungsfläche für Tissues erläutern, die in den folgenden Beispielen hergestellt wurden bzw. im Handel erhältliche Tissues darstellen. Wie angegeben, weisen die erfindungsgemäßen Tissues eine neuartige Kombination von hohem Wasserabstoßungsvermögen (gemessen durch die relativ hohen Werte für die Durchfeuchtungszeit) und hohem Absorptionsvermögen (gemessen durch die relativ hohen Werte für die Durchfeuchtungsfläche) auf.

Beispiele

Beispiel 1 (Kontrolle)

[0029] Eine Dreilag-Tissue-Bahn mit einem End-Flächengewicht von 0,04 kg/m² (22,7 lbs/2880 ft²) und einem Stoffeintrag, bestehend aus 65 % Hartholzfasern und 35 Weichholzfasern, wurde auf beiden Seiten mit einer modifizierten wässrigen Polysiloxan-Emulsion (FTS-226, hergestellt von der Firma Witco Corporation, Greenwich, CT) unter Anwendung eines Simultan-Rotogravüre-Druckverfahrens bedruckt. Die modifizierte wässrige Polysiloxan-Emulsion enthielt etwa 20 Gew.-% eines Aminmodifizierten Polysiloxans, etwa 20 Gew.-% eines Polyether-modifizierten Polysiloxans, etwa 57 Gew.-% Wasser, etwa 2 Gew.-% Emulgatoren, etwa 0,75 Gew.-% einer Biocid-Packung und eine geringe Menge eines Puffers zur Einstellung des pH-Wertes der Endemulsion auf einen Wert innerhalb des Bereiches von 6,5 bis 7,5. Das Verhältnis zwischen dem Prozentsatz des Amin-modifizierten Polysiloxans und dem Prozentsatz des Polyether-modifizierten Polysiloxans betrug 50/50.

[0030] Die Gravüre-Druckwalzen wurden elektronisch graviert, die Chromabdeckungskupfer-Walzen wurden geliefert von der Firma Southern Graphics Systems, Louisville, Kentucky. Die Walzen wiesen ein Linienmuster von 360 Zellen pro 2,54 cm (1 inch) und ein Volumen von 1,5 × 10⁶ µm³ (BCM) pro 6,54 cm² (1 inch²) Walzen-

berfläche auf. Die typischen Zelldimensionen für diese Walzen waren eine Länge von 65 µm, eine Breite von 110 µm und eine Tiefe von 13 µm. Die Gummi-Andrück-Offsetauftragswalzen waren aus gegossenem Polyurethan mit einer Shore-Härte von 75, geliefert von der Firma American Roller Company, Union Grove, Wisconsin. Das Verfahren wurde so eingestellt, dass eine 0,95 cm (0,375 inch)-Interferenz zwischen den Gravürewalzen und den Gummi-Andrückwalzen und ein Zwischenraum zwischen den einander gegenüberliegenden Gummi-Andrückwalzen von 0,08 mm (0,003 inch) bestand. Der Simultan-Offset/Offset-Gravüredrucker wurde mit einer Geschwindigkeit von 600 m (2000 feet) pro min laufen gelassen. Dieses Verfahren ergab eine Gesamtauftragsmenge von 1,0 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Tissue.

[0031] Das resultierende weiche Tissue-Produkt wies eine Durchfeuchtungszeit von 2,4 s und eine Durchfeuchtungsfläche von 5,81 cm² (0,9 inch²) auf. Der MD-Modul betrug etwa 16,54 kg.

Beispiel 2 (erfindungsgemäß)

[0032] Wie in Beispiel 1 beschrieben wurde ein Tissue-Produkt hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, dass die modifizierte wässrige Polysiloxan-Emulsion (Y-14344 Silicon-Emulsion der Firma Witco Corporation) eine 1 : 1-Mischung aus einer ersten modifizierten wässrigen Polysiloxan-Emulsion (Y-14264 Siliconemulsion der Firma Witco Corporation) und einer zweiten modifizierten wässrigen Polysiloxan-Emulsion (Y-14275 Silicon-Emulsion der Firma Witco Corporation) war. Insbesondere enthielt die erste modifizierte wässrige Polysiloxan-Emulsion etwa 32 Gew.-% eines Aminmodifizierten Polysiloxans, etwa 63,2 Gew.-% Wasser, etwa 3,2 Gew.-% einer Emulgator-Packung, etwa 0,75 Gew.-% einer Biocid-Packung, etwa 0,8 Gew.-% eines Einfrier-Auftau-Stabilisators und einen Puffer, um den pH-Wert auf 6,5 bis 7,5 zu bringen. Die zweite modifizierte wässrige Polysiloxan-Emulsion enthielt etwa 24 Gew.-% eines Amin-modifizierten Polysiloxans, etwa 11 Gew.-% einer Mischung von zwei Polyether-modifizierten Polysiloxanen, etwa 61,2 Gew.-% Wasser, etwa 2,4 Gew.-% einer Emulgator-Packung, etwa 0,75 Gew.-% einer Biocid-Packung, etwa 0,6 Gew.-% eines Einfrier-Auftau-Stabilisators und genügend Puffer, um den pH-Wert auf 6,5 bis 7,5 zu bringen. Das prozentuale Verhältnis zwischen dem Aminmodifizierten Polysiloxan und dem Polyether-modifizierten Polysiloxan betrug 84/16.

[0033] Das resultierende weiche Tissue-Produkt wies eine Durchfeuchtungszeit von 22,8 s und eine Durchfeuchtungsfläche von 24,51 cm² (3,8 inch²) auf. Der MD-Modul betrug 14,18 kg.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

[0034] Es wurde ein Tissue-Produkt hergestellt wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit der Ausnahme, dass die modifizierte wässrige Polysiloxan-Emulsion (Y-14316 Silicon-Emulsion von der Firma Witco Corporation) eine 9 : 1-Gewichtsmischung aus einer ersten modifizierten wässrigen Polysiloxan-Emulsion (Y-14264 Silicon-Emulsion der Firma Witco Corporation) und einer zweiten modifizierten wässrigen Polysiloxan-Emulsion (Y-14275 Silicone-Emulsion der Firma Witco Corporation) war. Die erste modifizierte wässrige Polysiloxan-Emulsion enthielt insbesondere etwa 32 Gew.-% eines Amin-modifizierten Polysiloxans, etwa 63,2 Gew.-% Wasser, etwa 3,2 Gew.-% einer Emulgator-Packung, etwa 0,75 Gew.-% einer Biocid-Packung, etwa 0,8 Gew.-% eines Einfrier-Auftau-Stabilisators und einen Puffer, um den pH-Wert auf 6,5 bis 7,5 zu bringen. Die zweite modifizierte wässrige Polysiloxan-Emulsion enthielt etwa 24 Gew.-% eines Amin-modifizierten Polysiloxans, etwa 11 Gew.-% einer Mischung von zwei Polyether-modifizierten Polysiloxanen, etwa 61,2 Gew.-% Wasser, etwa 2,4 Gew.-% einer Emulgator-Packung, etwa 0,75 Gew.-% einer Biocid-Packung, etwa 0,6 Gew.-% pH eines Einfrier-Auftau-Stabilisators und genügend Puffer, um den pH-Wert auf 6,5 bis 7,5 zu bringen. Das prozentuale Verhältnis zwischen dem Aminmodifizierten Polysiloxan und dem Polyether-modifizierten Polysiloxan betrug 97/3.

[0035] Das resultierende weiche Tissue-Produkt wies eine Durchfeuchtungszeit von 31,7 s und eine Durchfeuchtungsfläche von 34,19 cm² (5,3 inch²) auf. Der MD-Modul betrug 17,24 kg.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

[0036] Es wurde ein Tissue-Produkt wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, jedoch mit der Ausnahme, dass die modifizierte wässrige Polysiloxan-Emulsion etwa 32 Gew.-% eines Amin-modifizierten Polysiloxans, etwa 63,8 Gew.-% Wasser, etwa 3,2 Gew.-% einer Emulgator-Packung, etwa 0,2 Gew.-% einer Biocid-Packung und etwa 0,8 Gew.-% eines Einfrier-Auftau-Stabilisators enthielt (Y-14240 Silicon-Emulsion der Firma Witco Corporation). Das prozentuale Verhältnis zwischen dem Aminmodifizierten Polysiloxan und dem Polyether-modifizierten Polysiloxan betrug 100/0.

[0037] Das resultierende weiche Tissue-Produkt wies eine Durchfeuchtungszeit von 53,4 s und eine Durchfeuchtungsfläche von 29,67 cm² (4,6 inch²) auf. Der MD-Modul betrug 11,65 kg.

Beispiel 5 (handelsübliches Tissue)

[0038] Eine Probe eines Kleenex® Gesichts-Tissue (Kimberly Clark Corporation) wurde wie oben angegeben getestet. Das Tissue wies eine Durchfeuchtungszeit von 2,0 s und eine Durchfeuchtungsfläche von 7,10 cm² (1,1 inch²) auf.

Beispiel 6 (handelsübliches Tissue)

[0039] Eine Probe eines Kleenex® Cold Care® mit Lotion-Gesichts-Tissue (3-lagig) wurde wie vorstehend beschrieben getestet. Das Tissue wies eine Durchfeuchtungszeit von 15,1 s und eine Durchfeuchtungsfläche von 8,40 cm² (1,3 inch²) auf.

Beispiel 7 (handelsübliches Tissue)

[0040] Eine Probe eines Puffs® Soft and Strong-Gesichts-Tissue wurde wie vorstehend beschrieben getestet. Das Tissue wies eine Durchfeuchtungszeit von 8,1 s und eine Durchfeuchtungsfläche von 6,45 cm² (1,0 inch²) auf.

Beispiel 8 (handelsübliches Tissue)

[0041] Eine Probe eines Puffs® Advanced Extra Strength-Gesichts-Tissue wurde wie oben angegeben getestet. Das Tissue wies eine Durchfeuchtungszeit von 2,2 s und eine Durchfeuchtungsfläche von 7,74 cm² (1,2 inch²) auf.

Beispiel 9 (handelsübliches Tissue)

[0042] Eine Probe eines Puffs Plus® Gesichts-Tissue wurde wie vorstehend angegeben getestet. Das Tissue wies eine Durchfeuchtungszeit von 6,8 s und eine Durchfeuchtungsfläche von 5,81 cm² (0,9 inch²) auf.

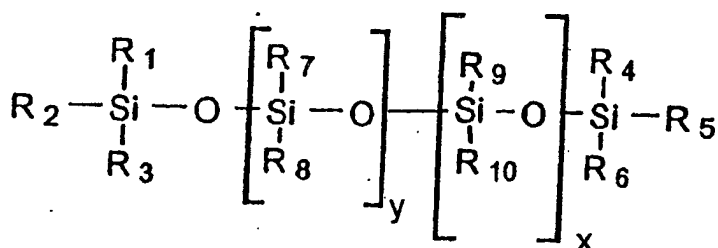
Beispiel 10 (handelsübliches Tissue)

[0043] Eine Probe eines Scoties® Gesichts-Tissue (3-lagig) wurde wie vorstehend angegeben getestet. Das Tissue wies eine Durchfeuchtungszeit von 1,2 s und eine Durchfeuchtungsfläche von 5,16 cm² (0,8 inch²) auf.

[0044] Es sei darauf hingewiesen, dass die oben genannten Beispiele nur der Erläuterung der Erfindung dienen, dass sie den Schutzbereich der Erfindung jedoch nicht einschränken, der allein durch die folgenden Patentansprüche und alle dazugehörigen Äquivalente definiert wird.

Patentansprüche

1. Weiches Tissue-Produkt, das zwei oder mehr Lagen und zwei nach außen gerichtete Oberflächen aufweist, die mit einem Amin-modifizierten Polysiloxan topisch behandelt worden sind, wobei das Tissue-Produkt einen MD-Modul von etwa 30 kg oder weniger, eine Durchfeuchtungsfläche von etwa 12,9 cm² (2 inch²) oder mehr und eine Durchfeuchtungszeit von etwa 15 s oder mehr aufweist, wobei das Amin-modifizierte Polysiloxan die folgende allgemeine Formel hat:



worin:

x und y stehen für ganze Zahlen von > 0;

das Molverhältnis von x zu (x + y) 0,005 bis etwa 25 % beträgt;

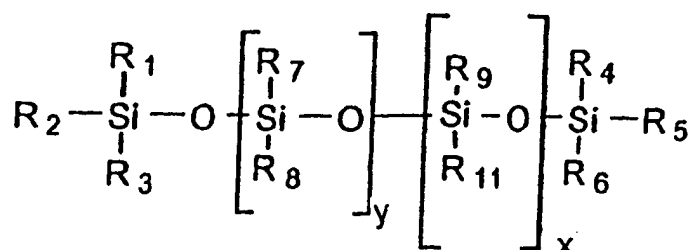
R₁, R₃, R₄ und R₆ bis R₉ stehen für Alkyl-Substituenten mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen;

R₂ und R₅ stehen für Alkylsubstituenten mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen, Alkylalkohol-Substituenten mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen oder Hydroxyl-Substituenten; und

R₁₀ steht für eine Alkylkette mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen, die eine oder mehr funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe der Amin-, Imin- und/oder Amid-Gruppen, umfasst.

2. Tissue-Produkt nach Anspruch 1, in dem R₁₀ eine oder mehr Amingruppen aufweist, die durch eine Alkylkette mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen voneinander getrennt sind.

3. Tissue-Produkt nach Anspruch 1, in dem das Amin-modifizierte Polysiloxan mit einem anderen modifizierten Polysiloxan der folgenden Formel gemischt ist:



worin:

x und y stehen für ganze Zahlen von > 0;

das Molverhältnis von x zu (x + y) 0,005 bis etwa 25 % beträgt;

R₁, R₃, R₄ und R₆ bis R₉ stehen für Alkyl-Substituenten mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen;

R₂ und R₅ stehen für Alkylsubstituenten mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen, Alkylalkohol-Substituenten mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen oder Hydroxyl-Substituenten; und

R₁₁ steht für eine Alkylkette mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen, die eine oder mehr funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe der Ether-, Polyether-, Ester-, Amin-, Imin-, Amid-Gruppen und der Alkyl- und Alkenyl-Analogen dieser funktionellen Gruppen, umfasst.

4. Tissue-Produkt nach Anspruch 3, in dem R₁₁ ein Rest der allgemeinen Formel ist -R₁₂-(R₁₃-O)_a-(R₁₄-O)_b-R₁₅; worin R₁₂, R₁₃ und R₁₄ Alkylketten mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen darstellen, R₁₅ für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe steht und "a" und "b" für ganze Zahlen von 1 bis 100 stehen.

5. Tissue-Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 4, das außerdem eine zentrale (mittlere) Lage umfasst.

6. Tissue-Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Durchfeuchtungsfläche etwa 19,4 cm² (3 inch²) oder mehr beträgt.

7. Tissue-Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Durchfeuchtungsfläche etwa 25,8 cm² (4 inch²) oder mehr beträgt.

8. Tissue-Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Durchfeuchtungsfläche etwa 12,9 bis etwa 38,7 cm² (2–6 inch²) beträgt.

9. Tissue-Produkt nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die Durchfeuchtungszeit etwa 20 s oder mehr beträgt.

10. Tissue-Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die Durchfeuchtungszeit etwa 30 s oder mehr beträgt.

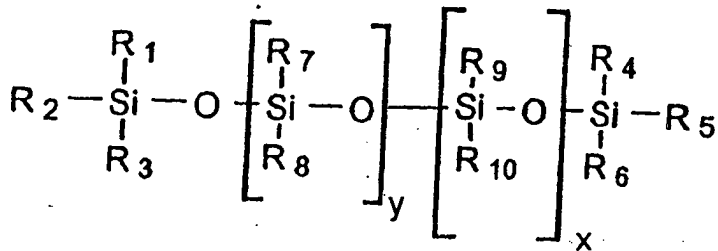
11. Tissue-Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die Durchfeuchtungszeit etwa 45 s oder mehr beträgt.

12. Tissue-Produkt nach einem der Ansprüche 1 bis 8, bei dem die Durchfeuchtungszeit etwa 15 bis etwa 60 s beträgt.

13. Verfahren zur Herstellung eines weichen Mehrlagen-Tissue-Produkts mit kontrolliertem Absorptions-

vermögen, wobei das Verfahren umfasst:

- (a) die Herstellung einer wässrigen Suspension von Papierherstellungsfasern;
- (b) das Abscheiden der wässrigen Faser-Suspension auf einem formgebenden Gewebe zur Bildung einer Bahn;
- (c) das Trocknen der Bahn zur Bildung einer Tissue-Lage;
- (d) das Kombinieren der Tissue-Lage mit einer oder mehreren ähnlichen Tissue-Lagen zur Bildung einer Mehr-lagen-Tissue-Basislage, die zwei äußere Oberflächen aufweist; und
- (e) das topische Behandeln beider äußerer Oberflächen der Tissue-Basislage mit einer wässrigen Emulsion eines Amin-modifizierten Polysiloxans zur Bildung eines Tissue-Produkts, das eine Durchfeuchtungsfläche von etwa 12,9 cm² (2 inch²) oder mehr und eine Durchfeuchtungszeit von etwa 15 s oder mehr aufweist, wobei das Amin-modifizierte Polysiloxan die folgende allgemeine Formel hat:



worin:

x und y stehen für ganze Zahlen von > 0;

das Molverhältnis von x zu (x + y) 0,005 bis etwa 25 % beträgt;

R₁, R₃, R₄ und R₆ bis R₉ stehen für Alkyl-Substituenten mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen;

R₂ und R₅ stehen für Alkylsubstituenten mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen, Alkylalkohol-Substituenten mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen oder Hydroxyl-Substituenten; und

R₁₀ steht für eine Alkylkette mit einem oder mehr Kohlenstoffatomen, die eine oder mehr funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe der Amin-, Imin- und/oder Amid-Gruppen, umfasst.

Es folgen 3 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

FIG. 1

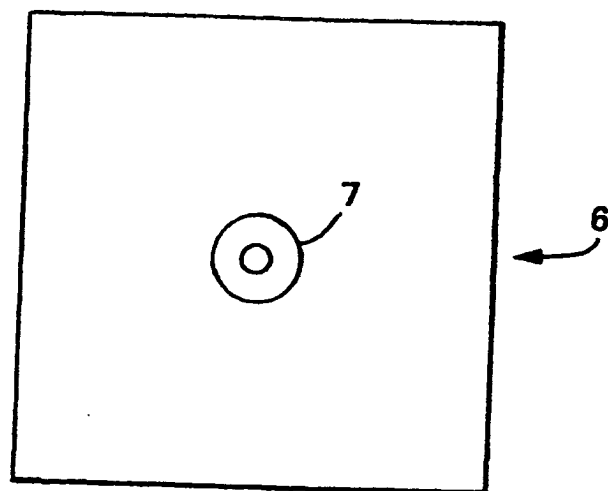
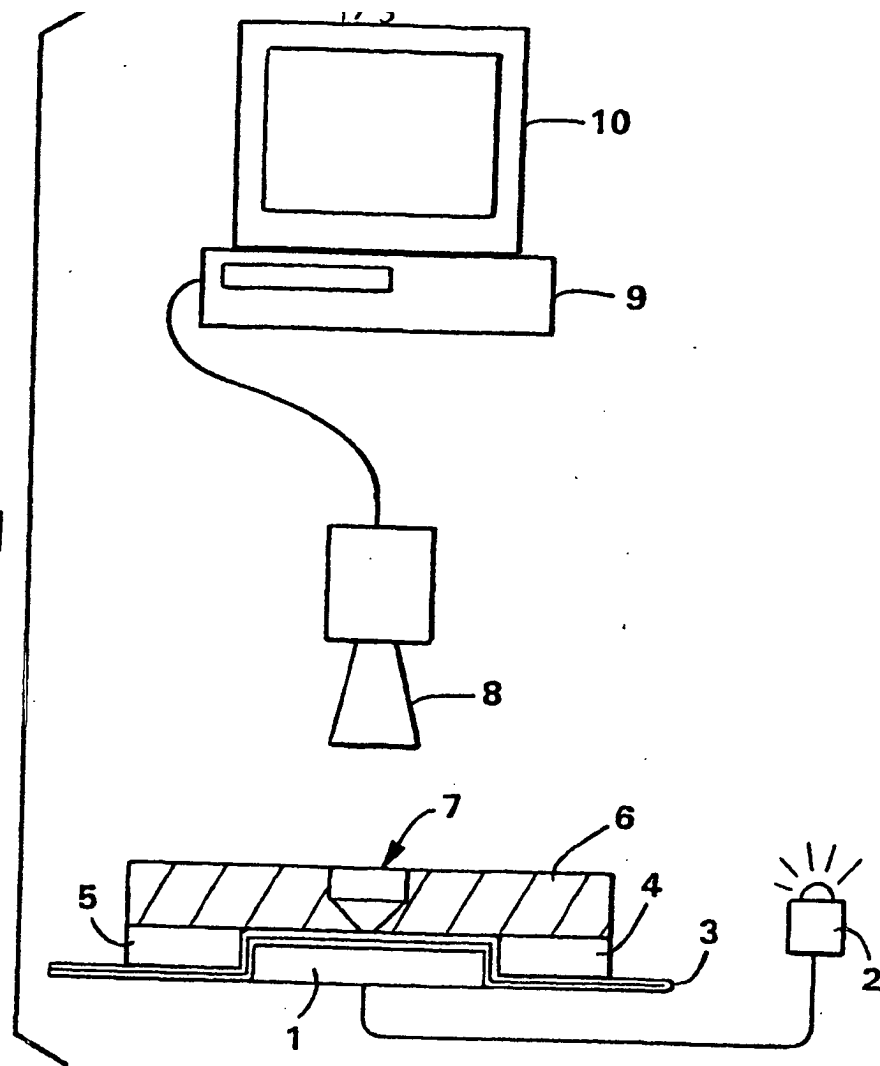


FIG. 2

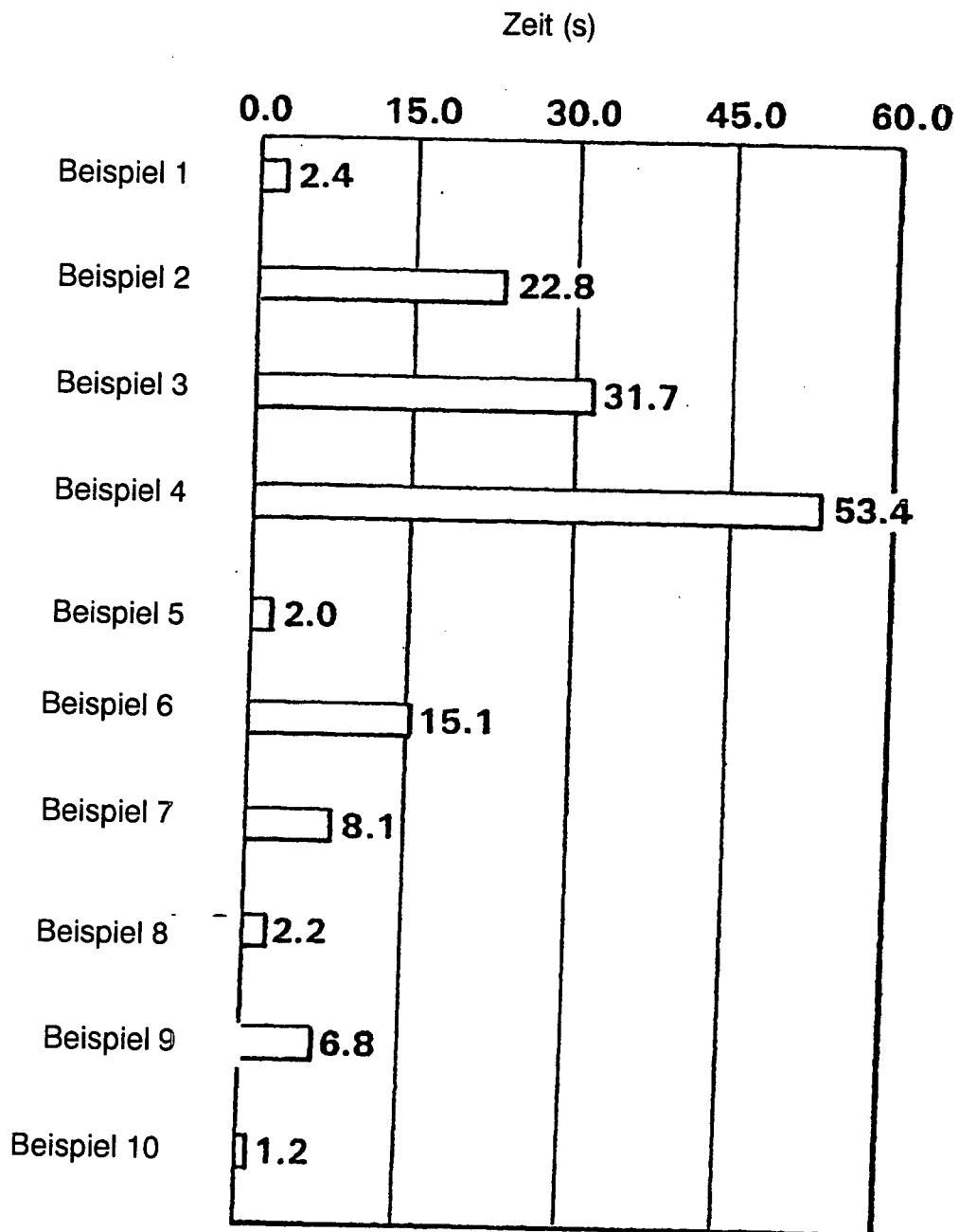


FIG. 3

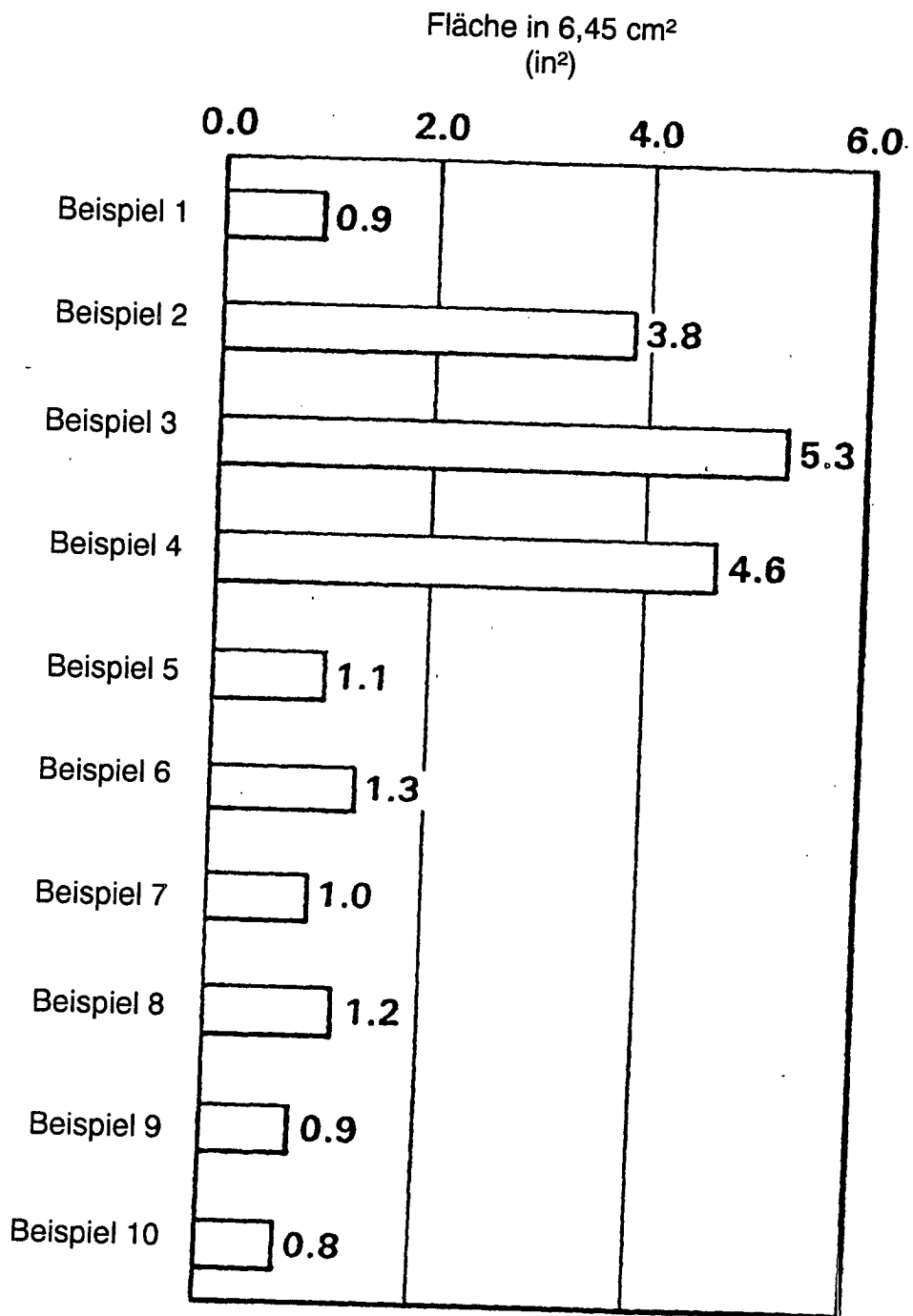


FIG. 4