

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **183481**

(21) Numer zgłoszenia: **319139**

(13) **B1**

(22) Data zgłoszenia: **12.09.1995**

(51) IntCl⁷

(86) Data i numer zgłoszenia międzynarodowego:
12.09.1995, PCT/EP95/03588

D21H 19/32

D21H 21/22

(87) Data i numer publikacji zgłoszenia
międzynarodowego:

D21H 23/28

D21H 17/59

**21.03.1996, WO96/08601,
PCT Gazette nr 13/96**

(54) **Środek obróbkowy do produktów bibułkowych, zwłaszcza w postaci płynnego pudru**

(30) **Pierwszeństwo:**
16.09.1994, DE, P4433022.7

(73) **Uprawniony z patentu:**
**SCA Hygiene Products GmbH,
Mannheim, DE**

(43) **Zgłoszenie ogłoszono:**
21.07.1997 BUP 15/97

(72) **Twórcy wynalazku:**
Harald Elstner, Messel, DE
Peter Von Paleske, Seeheim, DE
Walter Hill, Lampertheim, DE

(45) **O udzieleniu patentu ogłoszono:**
28.06.2002 WUP 06/02

(74) **Pełnomocnik:**
Buczyński Edward,
POLSERVICE Spółka z o.o.

- (57) 1. Środek obróbkowy do produktów bibułkowych, zwłaszcza w postaci płynnego pudru, zawierający polisiloksan i substancje pomocnicze, **znamienny tym**, że składa się z 25-95 części wagowych co najmniej jednego związku wielohydroksylowego, wybranego spośród ciekłego w temperaturze pokojowej glikolu polietylenowego i/lub gliceryny, z 5-75 części wagowych polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanów i/lub polieterosiloksanów oraz z, w odniesieniu do 100 części wagowych tej mieszaniny, 0-35 części wagowych wody.

PL 183481 B1

Środek obróbkowy do produktów bibułkowych, zwłaszcza w postaci płynnego pudru

Zastrzeżenia patentowe

1. Środek obróbkowy do produktów bibułkowych, zwłaszcza w postaci płynnego pudru, zawierający polisiloksan i substancje pomocnicze, **znamienny tym**, że składa się z 25-95 części wagowych co najmniej jednego związku wielohydroksylowego, wybranego spośród ciekłego w temperaturze pokojowej glikolu polietylenowego i/lub gliceryny, z 5-75 części wagowych polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanów i/lub polieterosiloksanów oraz z, w odniesieniu do 100 części wagowych tej mieszaniny, 0-35 części wagowych wody.

2. Środek obróbkowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się z 30-90 części wagowych co najmniej jednego związku wielohydroksylowego, wybranego spośród ciekłego w temperaturze pokojowej glikolu polietylenowego i/lub gliceryny, z 10-70 części wagowych polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanów i/lub polieterosiloksanów oraz z, w odniesieniu do 100 części wagowych tej mieszaniny, 1-30 części wagowych wody.

3. Środek obróbkowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się z 30-70 części wagowych co najmniej jednego związku wielohydroksylowego, wybranego spośród ciekłego w temperaturze pokojowej glikolu polietylenowego i/lub gliceryny, z 30-70 części wagowych polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanów i/lub polieterosiloksanów oraz z, w odniesieniu do 100 części wagowych tej mieszaniny, 5-25 części wagowych wody.

4. Środek obróbkowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się z 5-75 części wagowych co najmniej jednego polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanów i/lub polieterosiloksanów, i z 25-95 części wagowych ciekłego w temperaturze pokojowej glikolu polietylenowego.

5. Środek obróbkowy według zastrz. 4, **znamienny tym**, że składa się z 10-70 części wagowych, zwłaszcza 40-60 części wagowych co najmniej jednego polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanów i/lub polieterosiloksanów, oraz z 30-90 części wagowych, zwłaszcza 40-60 części wagowych, glikolu polietylenowego.

6. Środek obróbkowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że składa się z 5-75 części wagowych co najmniej jednego polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanów i/lub polieterosiloksanów, i z 25-95 części wagowych gliceryny.

7. Środek obróbkowy według zastrz. 6, **znamienny tym**, że składa się z 10-70 części wagowych, korzystnie 40-60 części wagowych co najmniej jednego polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanu i/lub polieterosiloksanów, oraz z 30-90 części wagowych, zwłaszcza 40-60 części wagowych, gliceryny.

8. Środek obróbkowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że związek wielohydroksylowy składa się z 20-80 części wagowych, korzystnie 30-70 części wagowych poprzednio wspomnianego glikolu polietylenowego, i z 20-80 części wagowych, korzystnie 30-70 części wagowych poprzednio wspomnianej gliceryny.

9. Środek obróbkowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że zawiera polisiloksan wykazujący lepkość od 25×10^{-6} m²/sek do 20000000×10^{-6} m²/sek.

10. Środek obróbkowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polisiloksan zawiera polidwumetylosiloksan, który ewentualnie w swoim bocznym łańcuchu wykazuje co najmniej jedną grupę betainy, zwłaszcza grupę czteroalkiloamoniową.

11. Środek obróbkowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako polisiloksan zawiera polieterosiloksan, zwłaszcza o średniej temperaturze mięknięcia w zakresie od poniżej 25°C do 71°C.

12. Środek obróbkowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nadto zawiera środki kosmetyczne o specjalnych właściwościach, przykładowo środki do pielęgnacji ciała i/lub substancje działające na skórę na podstawie wyciągów roślinnych i/lub substancje zapachowe.

13. Środek obróbkowy według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nadto zawiera substancje pomocnicze, takie przykładowo jak czwartorzędowe związki amoniowe i/lub środki solubilizujące i/lub środki nadające wytrzymałość na mokro.

* * *

Przedmiotem wynalazku jest środek obróbkowy do produktów bibułkowych, zwłaszcza w postaci płynnego pudru, zawierający polisiloksan i substancje pomocnicze.

Miękkość jest ważną właściwością wyrobów bibułkowych, takich jak chusteczki kieszonkowe, chusteczki kosmetyczne, papier toaletowy, serwetki, a także ręczniki lub ściereczki kuchenne, i opisuje odczucie, które stwarza bibułka przy zetknięciu ze skórą.

Jak opisano w zeszycie Wochenblatt für Papierfabrikation Heft 11/12, 1988 na stronie 435 i następnych, pojęcie miękkość jest wprawdzie na ogół zrozumiałe, lecz jest skrajnie trudne do zdefiniowania, gdyż nie istnieją żadne fizyczne metody określania i dlatego też nie istnieją żadne uznane normy przemysłowe jako wzorzec dla zaszeregowania różnych stopni miękkości.

Aby móc rzeczywiście zarejestrować miękkość, musi ona zostać określona na drodze metody subiektywnej, tzn. określa się ją na drodze tzw. testu panelowego, w którym kilka przeszkolonych osób wydaje osąd porównawczy.

Miękkość można pod względem jej głównych cech charakterystycznych podzielić na miękkość powierzchniową i na miękkość mnącą.

Miękkość powierzchniowa opisuje odczucie, którego doznaje się, gdy koniuszkiem palca lekko przesuwamy się po powierzchni arkusza bibułki.

Jako miękkość mnącą rozumie się wrażenie dodatnie, które zgniatana rękami bibułka stwarza podczas przebiegu zgniatania.

Środek, zwykle dla uzyskania bądź polepszenia miękkości, można podzielić na trzy główne kategorie:

1. dobór surowca, zwłaszcza celulozy,
2. środki maszynowo-techniczne (np. mielenie, tworzenie arkuszy, suszenie i krabowanie, gładzenie) i
3. chemiczne substancje dodatkowe i pomocnicze.

W zależności od celu przeznaczenia bibułki wymagają różnych właściwości. I tak w przypadku ścierek kuchennych i w jeszcze większej mierze w przypadku ręczników, potrzebna jest wytrzymałość, zwłaszcza wytrzymałość w stanie mokrym i wysoka nasączalność, aby spełnić wymagania użytkownika. W przypadku innych produktów, takich jak chusteczki kieszonkowe lub chusteczki do twarzy, są miękkość powierzchni i bardzo dobra giętkość właściwościami górującymi, które obok wytrzymałości określają wartość użytkową tych produktów. W przypadku papierów toaletowych kombinacja wytrzymałości na sucho obok dobrej miękkości i przyjemnego wrażenia grubości wyznacza przydatność użytkową i akceptację użytkownika.

Dla producentów papieru szczególnym wyzwaniem jest doprowadzanie różnych, często sprzecznych ze sobą czynników wpływu do szczególnej równowagi, aby z tego zestawu żądane przez użytkownika, optymalne połączenia właściwości dla zamierzonych produktów końcowych.

Obecnie jest znakiem czasu to, że przez wszystkie zakresy produktów w przypadku artykułów higienicznych, jednym z najważniejszych wymagań stawianych producentom papieru jest polepszenie miękkości. Właściwości, takie jak miękkość produktu bibułkowego, zostają w ich podstawowym ukształtowaniu określone przez proces wytwarzania i dobór surowców i substancji pomocniczych, jak to już poprzednio omówiono.

Proces wytwarzania bibułki, niezależnie od swoich różnych wariantów, obejmuje następujące etapy postępowania technicznego: przeprowadzanie substancji włóknistej w stan zawiesiny w wodzie, ewentualnie dodawanie chemicznych środków pomocniczych dla celowego wywierania wpływu na właściwości produktu i na przebieg postępowania, zaktywowanie powierzchni włókien dla udostępnienia potencjału wytrzymałościowego surowca włóknistego przez mechaniczną obróbkę, taką jak mielenie w młynie stożkowym, utworzenie arkuszy przez

odkładanie włókien, zorientowanych lub skłębionych, na jednym lub między dwoma obracającymi się sitami bez końca w maszynie papierniczej wobec równoczesnego usuwania głównej ilości wody rozcieńczającej aż do suchej zawartości 12-35%, suszenia utworzonej pierwotnej włókniny w jednej lub więcej operacjach na drodze mechanicznej i termicznej aż do końcowej zawartości suchej około 93-97%. Dla wytwarzania bibułki do najważniejszych etapów należy nadto proces krabowania, który w przypadku tradycyjnego postępowania wywiera dominujący wpływ na właściwości produktu bibułkowego. W przypadku obecnie przeważnie stosowanego sposobu krabowania na sucho zachodzi to krabowanie na cylindrze suszącym o średnicy zazwyczaj 4,5-6 m, na tak zwanym cylindrze-Yankee, za pomocą skrobaka krepowego przy poprzednio wspomnianej końcowej zawartości suchej bibułki surowej. W przypadku starszych sposobów o małych wymaganiach jakości bibułki stosuje się też sposób krabowania na mokro, który podobnie do sposobu krabowania na sucho przebiega jednak przy niższych suchych zawartościach rzędu poniżej 80%, zwykle przy około 55-65% zawartości suchej, z dosuszaniem na następnych cylindrach suszących w części suszącej aż do końcowej zawartości suchości. Krepowaną, do końca wysuszoną bibułkę (bibułkę surową) w następnym etapie nawija się na rdzeniu nośnym do postaci tak zwanego tambura lub wzdłużnie pociętą nawija się na tulejach do postaci rolek macierzystych i w tej postaci jest ta bibułka do dyspozycji dla dalszego przetwarzania na produkty gotowe.

W celu wytworzenia wielowarstwowych bibulek, takich jak chusteczki kieszonkowe, papier toaletowy lub ściereczki kuchenne, wielokroć następuje czynność międzyoperacyjna z tak zwanym zdwajaniem, podczas którego zwykle watę surową (bibułkę surową) zwija się w liczbę tamburową, odpowiadającą żądanej liczbie warstw produktu gotowego, i nawija w postaci wspólnej, wielowarstwowej rolki macierzystej. W tym etapie przetwórczym często dołączone jest gładzenie lub kalibrowanie w wygładzarkach dwu- lub wielowalcowych. Gładzenie (kalibrowanie) to można jednak przeprowadzać też w maszynie wytwórczej bibulek po zaszłym suszeniu i krabowaniu bezpośrednio przed nawijaniem.

Proces przetwarzania przykładowo w produkty składane, takie jak chusteczki kieszonkowe lub chusteczki kosmetyczne (facials) następuje w dołączonym, odrębnym toku roboczym w specjalnych do tego celu skonstruowanych maszynach przetwórczych, które obejmują procesy, takie jak ponowne gładzenie bibułki, tłoczenie krawędziowe, częściowo połączone z płaszczynowym i/lub punktowym sklejeniem dla uzyskania przyczepności warstwowej poszczególnych wzajemnie w połączenie wprowadzanych warstw (surowej bibułki) oraz cięcie wzdłużne, składanie, cięcie poprzeczne, odkładanie i złączanie wielu chusteczek pojedynczych i ich zapakowanie w tak zwanych torebkach z chustkami albo w specjalnych kartonach ozdobnych oraz ich złączanie w większe opakowania lub pojemniki. Zamiast tłoczenia krawędziowego można przyczepność warstwową wytwarzać też na drodze robienia brzegów, tak jak to jest znane np. w przypadku chusteczek kosmetycznych.

Obok omówionego tradycyjnego procesu wytwarzania bibulek są zwłaszcza w Stanach Zjednoczonych Ameryki, a dziś we wzrastającym stopniu także w Europie, w użytku przekształcone techniki postępowania, w których dzięki specjalnemu rodzajowi suszenia w obrębie maszyny bibułkowniczej osiąga się polepszenie objętości właściwej i na tej drodze polepszenie miękkości mnącej tak wytworzonej bibułki. Te w różnych dziedzinach istniejące sposoby nazywa się TAD sposobami-(Through Air Drying) (suszenie przepływowe). Ich cechą charakterystyczną jest to, że opuszczającą etap tworzenia arkusza, pierwotną włókninę przed ostatecznym suszeniem stykowym wstępnie suszy się na cylindrze-Yankee do suchej zawartości około 80%, wdmuchując gorące powietrze poprzez tę włókninę. Włókninę tę przy tym podpira się przez przewiewne sito lub pas i prowadzi podczas jego transportu na powierzchni przewiewnego obracającego się bębna cylindrycznego. Przez nadanie struktury podporowemu situ lub pasowi można przy tym uzyskiwać dowolny wzór na zagęszczonych i na, przez formowanie w stanie mokrym, spulchnionych strefach, które prowadzą do podwyższonych średnich objętości właściwych, a tym samym do podwyższenia miękkości mnącej, nie obniżając wytrzymałości włókniny poniżej miary niezbędnej dla użytku. Dalsza możliwość wywierania wpływu w przypadku wytwarzania surowej bibułki na miękkość i wytrzymałość, polega na zastosowaniu warstwowania,

w którym tworzoną pierwotną włókninę, dzięki specjalnie skonstruowanemu narastaniu materiału, buduje się w postaci materiałowo różnych warstw substancji włóknistej, które jako strumień materiałowy wspólnie doprowadza się do tworzenia arkusza. W przypadku stosowania warstwowania, włókniny, składające się z dwóch, trzech lub więcej warstw, należą do stanu techniki, przykładowo do opisu DE-C 43 47 499. Dzięki odpowiedniemu doborowi surowca w określających warstwowanie kanałach wylotowej dyszy narastania materiału, przykładowo przez stosowanie włókien eukaliptusowych na stronę włókniny, zwróconą ku powierzchni cylindra-Yankee, można znacznie podwyższyć miękkość powierzchniową, co wychodzi na korzyść produktom wytworzonym z otrzymywania surowej bibułki.

Ponadto znane jest wprowadzanie chemikaliów w postaci powłok z płynnego pudru na surową bibulkę podczas procesu wytwarzania surowej bibułki, zdawiania lub następnego przetwarzania w celu polepszenia miękkości. Pojęcie „puder płynny” w kosmetycznej mowie użytkowej wedle ogólnego rozumienia obejmuje wodne lub wodno-alkoholowe preparaty z emulgującymi substancjami czynnymi. W szczególności opisane są stosowanie wodnych roztworów lub emulsji związków wielohydroksylowych, takich jak glikol lub glikol polietylenowy, albo stosowanie polisiloksanów w celu polepszenia miękkości bibułki. Dotychczas jednak nie było znane to, że znaczące podwyższenie miękkości można uzyskać jako synergiczny efekt mieszaniny polisiloksanu z glikolem polietylenowym w emulsji wodnej.

Stosowanie polisiloksanów jako środków obróbkowych do polepszenia miękkości bibulek jest opisane w literaturze patentowej. Dotychczas jednak nie było znane to, że znaczące podwyższenie miękkości można uzyskać jako synergiczny efekt stosowania mieszaniny polisiloksanu ze związkiem wielohydroksylowym, takim jak np. glikol polietylenowy lub gliceryna, w emulsji wodnej jako środka obróbkowego do bibulek. I tak publikacja WO 90/09807 dotyczy produktu bibułkowego, który zawiera co najmniej jedną warstwę bibułkową, przy czym ten produkt bibułkowy zawiera związek silikonowy w ilości 0,1-5% wagowych. Korzystnie chodzi przy tym o wodną emulsję i/lub roztwór tych związków silikonowych. Z tego zgłoszenia patentowego wynika patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 49 50 545.

Opis EP-A-0 347 154 dotyczy bibułki o gramaturze 10-65 g/m² i o gęstości nie większej niż 0,6 g/ml, przy czym papier ten zawiera włókna celulozowe i materiał polisiloksanowy, gdzie ilość wynosi co najmniej 0,004% polisiloksanu, w odniesieniu do ciężaru suchego (włókna) tej włókniny. Przedmiotem wynikłego stąd patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 50 59 282 jest odpowiednio ograniczona bibułka o gramaturze 10-65 g/m² i o gęstości nie większej niż 0,6 g/ml, przy czym papier ten zawiera włókna celulozowe i skuteczną ilość materiału polisiloksanowego, gdzie omówiony polisiloksan jest równomiernie naniesiony na, do zewnątrz skierowaną płaszczyznę bibułki, ta skuteczna ilość zaś polisiloksanu dotyczy 0,004-2% polisiloksanu, w odniesieniu do ciężaru suchego (włókna) bibułki, a polisiloksan ten wykazuje lepkość 25×10^{-6} m²/s i więcej i po okresie starzenia dwóch tygodni od jego wytworzenia wykazuje czas zwilżania nie większy niż 2 minuty. Sposób wytwarzania takiego papieru jest przedmiotem opisu EP-A-347 153 bądź odpowiedniego patentu Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 52 15 626.

Publikacja WO 93/02252 dotyczy sposobu wytwarzania miękkiej bibułki z kolejnością etapową tworzenia arkusza z zawiesiny wodnej (wet leying) włókien celulozowych wobec utworzenia włókniny (substancji włókninowej), suszenia tej włókniny wobec podwyższenia temperatury włókniny do co najmniej 43°C, traktowania włókniny w temperaturze co najmniej 453°C za pomocą wystarczającej ilości polisiloksanu tak, żeby 0,004-0,75% tego polisiloksanu, w odniesieniu do ciężaru suchego (włókna) tej bibułki, pozostało w tej włókninie, przy czym bibułka ta wykazuje gramaturę 10-65 g/m² i gęstość mniejszą niż 0,6 g/m³. W korzystnej postaci wykonania można m.in. równocześnie z polisiloksanem dodawać rozpuszczalną w wodzie substancję powierzchniowo czynną. Przedmiot ten jest również omówiony w opisie US-A 50 59 282.

Publikacja WO 94/05857 dotyczy sposobu aplikowania na suchej włókninie bibułkowej (bibułkowej substancji włókninowej, surowej bibulce) chemicznego dodatku do wytwarzania papieru, przy czym sposób ten polega na tym, że zawiera następujące etapy: postawienie do dyspozycji suchej włókniny bibułkowej, rozcieńczenie odpowiednim rozpuszczalnikiem chemicz-

nego dodatku do wytwarzania papieru w celu utworzenia rozcieńczonego roztworu chemicznego, aplikowanie tego rozcieńczonego roztworu chemicznego na ogrzewanej powierzchni przesyłowej, częściowe odparowanie rozpuszczalnika przez powierzchnię przesyłową z utworzeniem błony zawierającej ten dodatek do wytwarzania papieru i przeniesienie tej błony z ogrzewanej powierzchni przemysłowej na powierzchnię włókniny bibułkowej, przy czym wystarczającą ilość chemicznego dodatku do wytwarzania papieru doprowadza się w taki sposób, żeby w tej włókninie bibułkowej pozostało 0,004-2% tego chemicznego dodatku do wytwarzania papieru, w odniesieniu do ciężaru suchego (włókna) tej włókniny bibułkowej. Korzystnie jako ten dodatek do wytwarzania papieru rozumie się środki zmiękczające i ich mieszaniny, korzystnie środki zmiękczające, które są wybrane spośród substancji smarujących, środków plastyfikujących i ich mieszanin, przy czym te środki smarujące są polisiloksanami. O ile żądany jest chemiczny środek zmiękczający, który pierwotnie miał służyć jako środek plastyfikujący, to można go wybrać z grupy chemikaliów, do której m.in. zalicza się glikol polietylenowy, przykładowo glikol polietylenowy o ciężarze cząsteczkowym równym 400. Z tego zgłoszenia patentowego wynika patent Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 52 46 546.

Opis DE-A-28 00 132 dotyczy miękkiego, giętkiego artykułu do utrzymania ciała w czystości, wykazującego powierzchnię ścierania i strefę ścierania o niskiej gęstości, przy czym powierzchnia ścierania stanowi granicę strefy ścierania o niskiej gęstości, strefa ścierania o niskiej gęstości jest przepuszczalna dla brudu i wykazuje mnóstwo w i pod powierzchnią leżących pustych przestrzeni, a przy czym strefę ścierania o niskiej gęstości traktuje się za pomocą około 10-150% lipofilowej substancji oczyszczająco-zmiękczającej skórę, w odniesieniu do ciężaru włókniny. Pod pojęciem lipofilowej substancji oczyszczająco-zmiękczającej skórę występują m. in. także oleje silikonowe oraz niejonowe substancje powierzchniowo czynne.

Opis DE-C 34 20 940 dotyczy środka do czyszczenia i wycierania sfer okołoodbytniczych, obejmującego co najmniej jeden olej wybrany spośród grupy olejów roślinnych, zwierzęcych i syntetycznych, i wyróżnia się tym, że jako dalszy składnik obejmuje on olej silikonowy.

Opis EP-A-04 59 501 dotyczy sposobu zmniejszania ładunku statycznego i zniszczenia go podczas postępowania ciśnieniowego na mokro, w którym na papier nanosi się emulsję polimeru silikonowego o wielkości cząstek mniejszej niż 200 nm, kationową substancję powierzchniowo czynną i niejonową substancję powierzchniowo czynną.

Nadto znane są patenty, które opisują stosowanie mieszaniny glikolu polietylenowego z czwartorzędowymi aminami (kationowymi substancjami powierzchniowo czynnymi) jako środka obróbkowego, przykładowo opis patentowy US-A-53 12 522.

I tak opis DE-C-34 47 499 dotyczy nieschnącej chusteczki czyszczącej, odznaczającej się, tym że na materiał nośnikowy nanosi się emulsję, która składa się z co najmniej jednego regulatora wilgoci, korzystnie glikolu polietylenowego, i z co najmniej jednej dalszej substancji ciekłej.

Nadto znane jest stosowanie anionowej substancji powierzchniowo czynnej, niejonowej substancji powierzchniowo czynnej lub ich mieszanin jako zmiękczacza w przypadku wytwarzania bibułki miękkiej.

Opis EP-A-03 47 177 dotyczy sposobu wytwarzania bibułki miękkiej, która wykazuje następujące etapy: tworzenie arkusza z wodnej zawiesiny (wet laying) włókien celulozowych wobec utworzenia włókniny, aplikowanie wystarczającej ilości niekationowej, w wodzie rozpuszczalnej substancji powierzchniowo czynnej w taki sposób, że 0,01-2% tej niekationowej substancji powierzchniowo czynnej, w odniesieniu do ciężaru suchego (włókna) tej bibułki, zostaje zatrzymane przez włókninę, przy czym aplikowanie to następuje przy konsystencji włókna 10-80%, oraz suszenie i krabowanie tej włókniny, przy czym bibułka ta wykazuje gramaturę 10-65 g/m² i gęstość mniejszą niż 0,6 g/m³.

Opis EOP-A-06 07 796 dotyczy włókniny zawierającej związek organo-silikonowy, przy czym udoskonalenie polega na tym, że związek organiczno-silikonowy zawiera 45-98% wagowych rozpuszczalnego w wodzie lub dyspergowanego wodą polieteropolisiloksanu, przy czym grupy polieterowe w 30-100% molowych składają się z jednostek oksyetylenowych i oksypropylenowych jako reszty, a blok polisiloksanu obejmuje 10-100 jednostek siloksanowych, 1-20%

wagowych rozpuszczalnego w wodzie lub dyspergowalnego wodą organo-polisiloksanu o co najmniej jednej grupie amoniowej, która jest umieszczona przy atomie węgla, i 1-20% wagowych wody lub rozpuszczalnego w wodzie glikolu alkilenowego.

Niniejszy wynalazek za podstawowe zadanie przyjmuje opracowanie polisiloksanonośnego środka obróbkowego do produktów bibułkowych w celu polepszenia miękkości, przy czym nieistotne jest, jaką z poprzednio omówionych metod wytwarzania bibułki i metod przetwórczych zostałby wytworzony bibułkowy produkt zgodny z wynalazkiem. Tego rodzaju środek obróbkowy otrzymuje się dzięki mieszaninie specjalnych ilości co najmniej jednego związku wielohydroksylowego, wyjąwszy polimery naturalne lub chemiczne zmodyfikowane polimery naturalne, zwłaszcza co najmniej jednego, w temperaturze pokojowej ciekłego glikolu polietylenowego i/lub gliceryny jako dalszego składnika, udziału polisiloksanu oraz ewentualnie do 25% wagowych wody. Aplikowanie tego rodzaju mieszaniny prowadzi nieoczekiwanie do wyraźnego polepszenia miękkości produktów bibułkowych w porównaniu z aplikowaniem czystego polisiloksanu oraz w porównaniu z aplikowaniem czystego glikolu polietylenowego lub czystej gliceryny (efekt synergiczny).

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest zatem środek obróbkowy do produktów bibułkowych, zwłaszcza w postaci płynnego pudru, zawierający polisiloksan i substancje pomocnicze, który według wynalazku wyróżnia się tym, że składa się z 25-95 części wagowych co najmniej jednego związku wielohydroksylowego, wybranego spośród ciekłego w temperaturze pokojowej glikolu polietylenowego i/lub gliceryny, z 5-75 części wagowych polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanów i/lub polieterosiloksanów oraz z, w odniesieniu do 100 części wagowych tej mieszaniny, 0-35 części wagowych wody.

Pod określeniem związku wielohydroksylowego w sensie niniejszego wynalazku rozumie się mało- i wielocząsteczkowy związek organiczny, który zawiera dwie lub więcej grup hydroksylowych w cząsteczce. Do tych, także poliolami zwanych, związków wielohydroksylowych należą zgodnie z definicją zwłaszcza wielowodorotlenowe alkohole, takie jak przykładowo gliceryna, glikole polietylenowe, pentaerytryt, alkohole cukrowe, takie jak tetryty, pentyty, hekstyty itd., zwłaszcza treit, erytryt, adonit, arabit, ksylit, dulcyt, mannit i sorbit, węglowodany, przykładowo D(+)-glukoza, D(+)-fruktoza, D(+)-galaktoza, D(+)-mannoza, L-glukoza, sacharoza, galaktoza lub maltoza, i syntetyczne polimery, takie jak przykładowo polialkohol winylowy.

Jako składnik polisiloksanowy można stosować dowolny w wodzie rozpuszczalny i/lub wodą dyspergowalny związek, który w temperaturze pokojowej (20°C) występuje w stanie ciekłym, pastowatym, lub woskopodobnym. Składnik polisiloksanowy, stosowany dla celów niniejszego wynalazku, obejmuje polimeryczne, oligomeryczne, kopolimeryczne i inne wielomonomeryczne siloksany. Następnie pod pojęciem polisiloksanu należy rozumieć wszelki polimeryczny, oligomeryczny lub inny wielomonomeryczny materiał siloksanowy. Nadto ten materiał polisiloksanowy może wykazywać zarówno strukturę liniową, strukturę rozgałęzioną, jak i strukturę cykliczną.

W korzystnej postaci wykonania składnik polisiloksanowy wykazuje monomeryczne jednostki siloksanowe o następującej budowie:

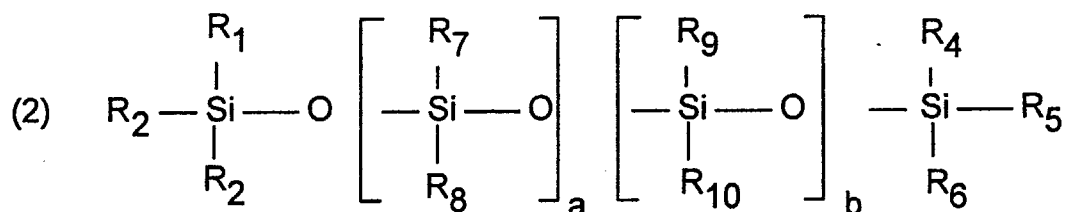


przy czym R_1 i R_2 dla każdej monomerycznej jednostki siloksanowej są jednakowe lub różne i każdorazowo oznaczają grupę alkilową, arylową, alkenylową, alkiloarylową, aryloalkilową, cykloalkilową, chlorowcowaną grupę węglowodorową lub inną grupę. Każda z tych grup może być podstawiona lub niepodstawiona. Grupy- R_1 i - R_2 z każdej specjalnej jednostki monomerycznej mogą się różnić od odpowiednich grup funkcyjnych najbliższej dołączonej jednostki mono-

merycznej. Ponadto grupy te mogą być zarówno prostotańcuchowe jak i rozgałęzione lub wykazywać budowę cykliczną. Grupy- R_1 i $-R_2$ mogą nadto być niezależnie od siebie innymi grupami silikonowymi, ale nie są ograniczone tylko do siloksanów, polisiloksanów i polisilanów. Grupy- R_1 i $-R_2$ mogą nadto zawierać wiele organicznych grup funkcyjnych, przykładowo grupy alkoholu, kwasu karboksylowego i aminofunkcyjne.

Stopień podstawienia i rodzaj podstawienia wywiera wpływ na względny stopień miękkości, jedwabistego chwytu i hydrofilowości, które zostają nadane strukturze bibułkowej. Na ogół stopień miękkości i jedwabistego chwytu, na które m.in. wywiera wpływ polisiloksan, wzrasta, o ile hydrofilowość podstawionego składnika polisiloksanowego maleje. Aminofunkcyjne polisiloksany i polieteropolisiloksany są szczególnie korzystne jako składniki polisiloksanowe w obróbkowym środku według wynalazku.

Korzystne polisiloksany obejmują liniowe związki organopolisiloksanowe o następującym wzorze ogólnym,



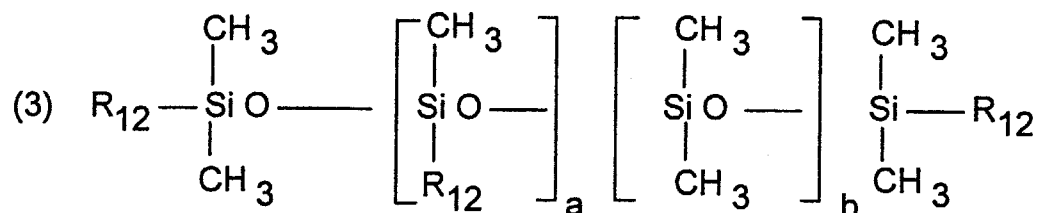
przy czym każdorazowo grupy R_1 - R_9 niezależnie od siebie są niepodstawionymi grupami C_1 - C_{10} -alkilowymi lub aryłowymi, a R_{10} jest dowolnie podstawionym rodnikiem C_1 - C_{10} -alkilowym albo aryłowym. Stosunek molowy b do $(a+b)$ odpowiada korzystnie 0-20%, zwłaszcza 0-10%, a w szczególności 1:5%.

W szczególnie korzystnej postaci wykonania symbole R_1 - R_9 są grupami metylowymi, a symbol R_{10} jest podstawioną lub niepodstawioną grupą alkilową, aryłową lub alkenylową. Takie materiały tu nazywa się ogólnie polidwumetylosiloksanami, wykazującymi specjalną funkcjonalność, takimi jakie stosuje się w niniejszym przypadku. Przykładami takich polidwumetylosiloksanów mogą być: polidwumetylosiloksany, takie jak Dow Corning® 200 Fluid, polidwumetylocyklosiloksany, takie jak Dow Corning® 344 i 345, polidwumetylosiloksan o alkilowęglowodorowej grupie- R_{10} i polidwumetylosiloksan o jednej lub więcej grupach aminowych, karboksylowych, hydroksylowych, eterowych, polieterowych, aldehydowych, ketonowych, amidowych, estrowych, tiolowych i/lub innych grupach funkcyjnych, włącznie z alkilowymi i alkenylowymi analogami takich grup funkcyjnych. Przykładowo aminofunkcyjna grupa alkilowa, taka jak R_{10} , może być aminofunkcyjnym lub aminoalkilofunkcyjnym polidwumetylosiloksanem. Przykładowe wyszczególnienie tych polidwumetylosiloksanów nie oznacza, że inne, tu z nazwy nie wymienione siloksany są wykluczone.

Lepkość polisiloksanów, stosowanych jako składnik w obróbkowym środku według wynalazku, może zmieniać się w szerokim zakresie, dopóki polisiloksan pozostaje ciekły i do stosowania w obróbkowym środku według wynalazku może zostać upłynniony w celu aplikowania na bibułę. Przez to rozumie się Przykładowo lepkości od $25 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ do $20000000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ lub nawet wyżej. Korzystnymi są tu lepkości od $15000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ do $3400000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$. Wysokolepkie polisiloksany, które same nie są zdolne do płynięcia, można jako składnik obróbkowego środka według wynalazku nanosić w skuteczny sposób na bibułę tak, że przykładowo składnik polisiloksanowy zgodnie z wynalazkiem rozpuszcza się w PEG (glikolu polietylenowym) bądź w glicerynie bądź w wodzie lub w ich mieszaninie, emulguje się razem z substancją powierzchniowo czynną, albo polisiloksan, o ile nie jest on rozpuszczalny w PEG bądź w glicerynie bądź w wodzie, przeprowadza się w roztwór za pomocą rozpuszczalnika, takiego jak przykładowo heksan.

Specjalne metody nanoszenia składnika polisiloksanowego na bibułę omawia się niżej.

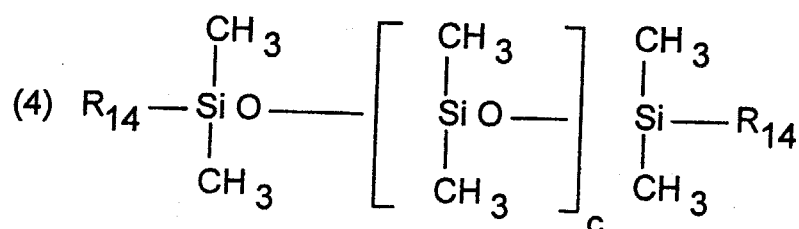
W dalszej korzystnej postaci wykonania można jako składnik polisiloksanowy w obróbkowym środku według wynalazku stosować polieterosiloksany o przeciętnym wzorze ogólnym,



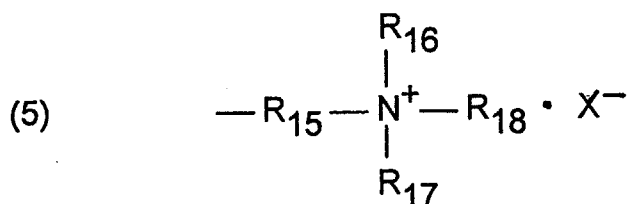
w którym symbole R_{12} w cząsteczce są jednakowe lub różne i oznaczają grupę alkilową o 1-12 atomach węgla lub grupę polieterową $(C_nH_{2n}O)_x R_{13}$, przy czym R_{13} jest atomem wodoru, grupą hydroksylową, grupą alkilową lub grupą acylową, n jest wartością liczbową od 2 do 2,7 i x jest wartością numeryczną od 2 do 200, pod warunkiem, że co najmniej jedna z grup R_{12} w przeciętnej cząsteczce jest grupą polieterową; a ma wartość numeryczną od 0 do 98, b ma wartość numeryczną od 0 do 98, a suma $a+b$ jest równa od 8 do 98. Symbol R_{12} może być grupą alkilową o 1-12 atomach węgla lub grupą polieterową. Musi jednak być spełniony warunek, że co najmniej jeden symbol R_{12} w przeciętnej cząsteczce jest grupą polieterową. Korzystnie 2-5 symboli R_{12} są grupami polieterowymi, a pozostałe symbole R_{12} oznaczają grupę alkilową, przy czym szczególnie korzystną jest grupa metylowa. Grupa alkilowa może jednak wykazywać też co najmniej 12 atomów węgla. Na tej drodze możliwe jest zmienianie właściwości środka obróbkowego i polepszenie tą drogą manipulowania produktami bibułkowymi. Grupy polieterowe odpowiadają wzorowi $(C_nH_{2n}O)_x R_{13}$. Współczynnik n ma wartość liczbową od 2 do 2,7. Na ogół grupa eterowa składa się z wielu grup oksyetylenowych i ewentualnie oksypropylenowych. Jeśli współczynnik n jest równy 2, to grupa polieterowa składa się wyłącznie z jednostek oksyetylenowych. Jeżeli wzrasta wartość liczbowa n , to również wzrasta udział grup oksypropylenowych. Numeryczna wartość $n = 2,7$ oznacza, że 70% grup polieterowych jest grupami oksypropylenowymi.

Współczynnik x oznacza liczbę jednostek oksyalkilenowych. Wartość ta jest średnią wartością liczbową, gdyż zwykle podczas syntezy polieterów otrzymuje się mieszaninę produktów o różnej długości łańcucha. Współczynnik x wykazuje wartość liczbową od 2 do 200 i korzystnie plasuje się w zakresie 10-50. Korzystnymi są grupy polieterowe o średniej masie cząsteczkowej 600-4000. Współczynnik a oznacza liczbę jednostek metylosiloksanowych, które są wnoszone z grupą R_{12} . Współczynnik b oznacza liczbę jednostek dwumetylometylosiloksanowych. Podczas gdy a i b mogą przyjmować wartość od 0 do 98, musi być spełniony warunek, że suma $a+b$ ma wartość od 8 do 98. Jeśli a jest równe 0, to grupa lub grupy polieterowe są związane w położeniu krańcowym. Siloksany o dodatnich wartościach a modyfikuje się bocznymi łańcuchami- R_{12} . Siloksany, w których grupy- R_{12} są umieszczone w łańcuchu bocznym, są korzystne. Grupa- R_{13} może być atomem wodoru, grupą hydroksylową, alkilową lub też acylową. Korzystnie R_{13} jest atomem wodoru. O ile R_{13} jest grupą alkilową, to korzystnymi są niższe grupy alkilowe o 1-4 atomach węgla. Grupa acetylowa jest korzystną grupą acylową.

W szczególnie korzystnej postaci wykonania zgodny z wynalazkiem składnik polisiloksanowy wykazuje następujący wzór:



przy czym R_{14} stanowi grupę o wzorze



w którym R_{15} jest dwuwartościową grupą węglowodorową, której łańcuch węglowy jest przedzielony atomem tlenu, R_{16} , R_{17} , R_{18} są jednakowe lub różne i stanowią grupy alkilowe o 1-18 atomach węgla, spośród których jedna z grup R_{16} , R_{17} , R_{18} jest grupą $-(CH_2)_3NHCOR_{19}$, w której R_{19} oznacza grupę alkilową o 7-17 atomach węgla, dalej X^- jest jednowartościowym anionem, a c wykazuje wartość liczbową od 5 do 100. R_{15} jest dwuwartościową grupą węglowodorową, przykładowo grupą o wzorze $-CH_2-C(OH)H-CH_2-O-(CH_2)_3$. Grupy R_{16} , R_{17} , R_{18} mogą być jednakowe lub różne i są grupami alkilowymi o 1-18 atomach węgla. Zresztą jedna z poprzednio omówionych grup R_{16} , R_{17} , R_{18} może też oznaczać grupę $-(CH_2)_3NHCOR_{19}$.

O ile grupy R_{16} , R_{17} , R_{18} są grupami alkilowymi, to wykazują one 1-18 atomów węgla. Szczególnie korzystnymi są grupy R_{14} , w których dwie ze wspomnianych poprzednio grup wykazują 1-4 atomów węgla, a trzecia grupa wykazuje co najwyżej 18 atomów węgla. Jeżeli jedna z grup R_{16} , R_{17} , R_{18} jest grupą $-(CH_2)_3NHCOR_{19}$, to grupa R_{19} jest grupą alkilową o 7-17 atomach węgla. X^- jest jednowartościowym anionem, na ogół grupą octanową. X^- może zresztą być też grupą nieorganiczną, taką jak przykładowo Cl^- .

Współczynnik „c” podaje liczbę jednostek dwumetylosiloksyłowych w liniowym siloksanie i ma wartość liczbową od 5 do 100, a korzystnie 10-80. Szczególnie korzystnymi z poprzednio omówionych siloksanów są takie polidwumetylosiloksany oraz przykładowo polieterem, alkilem oraz czwartorzędowymi lub betainowymi grupami, zwłaszcza grupami azotowymi, zmodyfikowane polidwumetylosiloksany.

Są to polieterosiloksany, takie jakie rozprowadza się w firmowym druku „Tegopren® Informativ, niedatowanym, firmy Th. Goldschmidt AG pod nazwami handlowymi Tegopren® 3012, Tegopren® 3020, Tegopren® 3021, Tegopren® 3022, Tegopren® 3070, Tegopren® 5830, Tegopren® 5840, Tegopren® 5842, Tegopren® 5843, Tegopren® 5847, Tegopren® 5851, Tegopren® 5852, Tegopren® 5863, Tegopren® 5873, Tegopren® 5878, Tegopren® 5884 oraz Tegopren® 7006 i zwykle wykazujące średnią temperaturę zmięknienia w zakresie od poniżej 25°C do 71°C, oraz zmodyfikowane siloksany w postaci amoniowych czwartorzędowych i betainowych związków Teopren-Siloksan-owych, jakie rozprowadza się pod nazwami handlowymi Tegopren® 6920, Tegopren® 6922 i Tegopren® 6950.

Pod pojęciem papieru bibułkowego lub krótko bibułki w myśl niniejszego wynalazku rozumie się wszystkie rodzaje z wodnej dyspersji wytworzonych, krepowanych papierów o zakresie gramaturowym 10-65 g/m². Pojęcie bibułki obejmuje zgodnie z wynalazkiem oba zakresy zarówno cały zakres krepowanego papieru surowego, zwanego także bibułą surową, zwłaszcza zakres krepowanego na sucho papieru bibułkowego, niezależnie czy jedno- czy wielowarstwowego, jak i zakres wszystkich z tego krepowanego papieru surowego utworzonych jedno- lub wielowarstwowych produktów końcowych, takich jak chusteczki kieszonkowe, chusteczki do twarzy i chusteczki kosmetyczne, papier toaletowy, ściereczki kuchenne, ręczniki i serwetki. Pojęcie papieru bibułkowego należy nadto rozpatrywać niezależnie od stosowanego surowca włóknistego, zwłaszcza niezależnie od tego, czy ten surowiec włóknisty wytwarza się wyłącznie lub przeważnie z rodzimej celulozy sposobem siarczanowym lub siarczynowym, lub czy stosuje się go z domieszką chemo-termo-mechanicznych substancji drewnianych (CTMP), lub czy stosowany surowiec włóknisty pochodzi ze sposobu obróbki włókna wtórnego, a zatem czy potrzebny do wytwarzania bibułki surowiec włóknisty całkowicie lub częściowo składa się z włókien z ma-

kulatury. W celu odgraniczenia względem tak zwanych włóknin (Non-woves) należałoby zauważyć, że wprawdzie dla wytwarzania papieru bibułkowego charakterystyczne jest przeważające stosowanie papierniczych roztworzonych, naturalnych, a więc roślinnych włókien celulozowych, to jednak w poprzednio omówionej definicji pojęcia bibułki mieści się częściowe stosowanie drogą uszlachetniania zmodyfikowanych włókien celulozowych w zakresie 10-50% lub nawet stosowanie odpowiednich włókien z tworzyw sztucznych w udziale 10-30%. W analogicznym przeniesieniu możliwe jest stosowanie obróbkowego środka według wynalazku poza zakresem wytwarzania bibułki w odpowiadającej dziedzinie zakresu włókniny (Non-woves) i zakresu włókienniczego.

Środek obróbkowy według wynalazku składa się korzystnie z 30-90 części wagowych co najmniej jednego związku wielohydroksylowego, wybranego spośród ciekłego w temperaturze pokojowej glikolu polietylenowego i/lub gliceryny, z 10-70 części wagowych polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanów i/lub polieterosiloksanów oraz z, w odniesieniu do 100 części wagowych tej mieszaniny, 1-30 części wagowych wody.

Szczególnie korzystnie środek obróbkowy według wynalazku składa się z 30-70 części wagowych co najmniej jednego związku wielohydroksylowego, wybranego spośród ciekłego w temperaturze pokojowej glikolu polietylenowego i/lub gliceryny, z 30-70 części wagowych polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanów i/lub polieterosiloksanów oraz z, w odniesieniu do 100 części wagowych tej mieszaniny, 5-25 części wagowych wody.

Glikol polietylenowy i glicerynę można w obróbkowych środkach według wynalazku wymieniać w dowolnych ilościach. Także można, zwłaszcza z punktu widzenia opłacalności, stosować mieszaniny glikolu polietylenowego i gliceryny, przy czym korzystnie stosunki zmieszania odpowiadają 20-80% wagowych bądź części wagowych, zwłaszcza 30-70% wagowych bądź części wagowych, poprzednio omówionego glikolu polietylenowego, i 20-80% wagowych bądź części wagowych, zwłaszcza 30-70% wagowych, gliceryny.

I tak np. taki środek obróbkowy składa się z 5-75 części wagowych co najmniej jednego polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanów i/lub polieterosiloksanów, i z 25-95 części wagowych ciekłego w temperaturze pokojowej glikolu polietylenowego.

Korzystnie taki środek obróbkowy składa się z 10-70 części wagowych, zwłaszcza 40-60 części wagowych co najmniej jednego polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanów i/lub polieterosiloksanów, oraz z 30-90 części wagowych, zwłaszcza 40-60 części wagowych, glikolu polietylenowego.

Środek obróbkowy według wynalazku może również składać się z 5-75 części wagowych co najmniej jednego polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanów i/lub polieterosiloksanów, i z 25-95 części wagowych gliceryny.

Korzystnie ten środek obróbkowy składa się z 10-70 części wagowych, korzystnie 40-60 części wagowych co najmniej jednego polisiloksanu, wybranego spośród polimetylosiloksanów i/lub polieterosiloksanów, oraz z 30-90 części wagowych, zwłaszcza 40-60 części wagowych, gliceryny.

Należy też wyróżnić taki środek obróbkowy, w którym związek wielohydroksylowy składa się z 20-80 części wagowych, korzystnie 30-70 części wagowych poprzednio wspomnianego glikolu polietylenowego, i z 20-80 części wagowych, korzystnie 30-70 części wagowych poprzednio wspomnianej gliceryny.

Środek obróbkowy według wynalazku korzystnie zawiera polisiloksan wykazujący lepkość od $25 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sek}$ do $20000000 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{sek}$.

Ponadto środek obróbkowy według wynalazku korzystnie jako polisiloksan zawiera polidwumetylosiloksan, który ewentualnie w swoim bocznym łańcuchu wykazuje co najmniej jedną grupę betainy, zwłaszcza grupę czteroalkiloamoniową.

Środek obróbkowy według wynalazku jako polisiloksan korzystnie zawiera polieterosiloksan, zwłaszcza o średniej temperaturze mięknienia w zakresie od poniżej 25°C do 71°C .

Obok tych poprzednio omówionych składników obróbkowy środek według wynalazku może ponadto zawierać środki kosmetyczne o specjalnych właściwościach, przykładowo środki

do pielęgnacji ciała i/lub substancje działające na skórę na osnowie wyciągów roślinnych i/lub substancje zapachowe.

Należy tu przykładowo wspomnieć działające na skórę substancje czynne na osnowie witamin lub wyciągów roślinnych, takich jak przykładowo wyciągi z nasion kasztanowca, brzozy, arniki, rumianku lub samego bisabololu, dziurawca, ogórka, aloesu lub Hamamelis, które po części znane są również ze względu na swe działanie ściągające i wspomagające gojenie.

Jako dalsze substancje czynne należy tu wspomnieć środki do pielęgnacji ciała, przykładowo estry kwasów tłuszczowych z anhydrosorbitem i oksyetylowane homology gliceryny, estry oksyetylowanych alkoholi tłuszczowych, alkanoloamidy alkoholi tłuszczowych, oksyetylowane alkohole tłuszczowe, oksyetylenowe alkohole lanolinowe, monostearynian gliceryny, kwas stearynowy, alkohol cetylostearylowy, wazelina i lanolina. Obok samej lanoliny można też stosować pochodne lanoliny, takie przykładowo jak alkohole lanolinowe lub alkohole z wosku wełny owczej, które w połączeniu z olejami mineralnymi są rozprowadzane pod nazwą handlową Amerchol® przez firmę Union Carbide Inc. Znanymi są tu serie 400, B1, C, CAB, U9, L99, L111, L500 i RC. Dalszymi pochodnymi lanoliny są lanoliny acetylenowe, oraz hydrofilowe pochodne lanoliny, przykładowo polioksyetylenowe związki lanoliny. Do obróbkowego środka według wynalazku mogą jako inne dodatki być wprowadzane też hydrotropowe solubilizatory dla substancji tłuszczowych, takie przykładowo jak etery polialkoholi oraz oksyetylenowane alkohole tłuszczowe.

Dodatkowo obróbkowy środek według wynalazku może zawierać substancje pomocnicze, takie jak czwartorzędowe związki amoniowe i/lub środki solubilizujące i/lub środki nadające wytrzymałość na mokro.

Jako substancje pomocnicze można stosować czwartorzędowe związki amoniowe, takie jak przykładowo są omówione w opisach patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki, nr nr 5 312 522, 5 397 435, 5 405 501, 5 427 696 oraz w międzynarodowych zgłoszeniach opisów patentowych WO 95/11344, WO 95/11343, WO 95/01478, WO 95/01479, WO 94/29521, WO 94/29520, WO 94/16143 i WO 94/19381.

Ponadto można też dodawać substancje zapachowe rozpowszechnionego rodzaju, które wybrane są z naturalnych, identycznych z naturalnymi lub syntetycznych substancji zapachowych, przy czym korzystnymi są odpowiednie substancje zapachowe. Przykładowo są olejki cytrusowe, takie jak olejek cytrynowy, olejek bergamutowy, olejek pomarańczowy, olejek petit-grain, olejki z drzew iglastych, zestawy substancji pachnących Foin-Coupé lub olejki z kwiatów, takich jak np. róża, jaśmin, bez lilak, lawenda, tak samo jak syntetyczne substancje zapachowe na osnowie metanolu itd. Przegląd podaje Ullman Enzyklopädie der technischen Chemie, tom 20, strony 190-185.

Ponadto razem z obróbkowym środkiem według wynalazku mogą też być dodawane odpowiednie substancje pigmentowe lub organiczne substancje barwiące, jakie zazwyczaj stosuje się w wytwarzaniu bibułek. Przy tym korzystnymi, nie tylko ze względów ekologicznych, są fizjologicznie dopuszczalne i nie podrażniające skóry substancje barwiące, zwłaszcza naturalne substancje barwiące. Wszystkie poprzednio omówione dodatki i substancje pomocnicze mogą w obróbkowym środku według wynalazku być zawarte zarówno pojedynczo jak i w postaci kompozycji.

Poprzednio opisany środek obróbkowy do produktów bibułkowych nanosi się w ilości powłokowej w zakresie 0,01-15% wagowych, korzystnie 0,5-10% wagowych, przeważnie najkorzystniej 2-6% wagowych, w odniesieniu do ciężaru suchego włókna.

Jako materiał nośnikowy, na który ma być aplikowany środek obróbkowy, stosuje się korzystnie jedno- lub wielowarstwową, korzystnie co najmniej dwuwarstwową a szczególnie korzystnie trój lub czterowarstwową, wzorzyście powierzchniowo tłoczoną lub nietłoczoną bibułę. Pojedyncze wstęgi bibułki można ze sobą mechanicznie łączyć na drodze powierzchniowego wytłaczania obrzeży lub wygniatania rowków, powierzchniowo lub punktowo sklejać lub też łączyć ze sobą na innej drodze. Dla pojedynczych sprawdziła się nadto gramatura 10-40 g/m², korzystnie 14-30 g/m², zwłaszcza 15-25 g/m², a szczególnie korzystnie 15,5-17,5 g/m². W przy-

padku specjalnych zastosowań trafne może jednak być też wykorzystanie cięższych lub lżejszych bibulek o gramaturze 8-65 g/m².

W dalszej korzystnej postaci wykonania może materiał nośnikowy mieć też wzmocnioną wytrzymałość na mokro, przy czym stosuje się rozpowszechnione, nieszkodliwe pod względem zdrowotnym środki zwiększające wytrzymałość na mokro, takie przykładowo jak żywice epichlorohydrynowe, żywice mocznikowo-formaldehadowe, żywice melaminowo-formaldehadowe oraz usieciowane kationowe polialkilenaminy.

Środek obróbkowy, który występuje jako emulsja, można na materiał nośnikowy nanosić za pomocą każdego dowolnego sposobu powlekania walcowego lub rozpryskowego albo sposobu impregnacji. Przy tym zawsze należy zważać na to, żeby nie mogło dojść do rozwarstwienia tego pudru, tzn. że podczas nanoszenia składniki środka obróbkowego muszą być dokładnie wymieszane, by zapobiec rozwarstwieniu emulsji. Zachodzi to przykładowo na drodze wysokich sił ścinających, wytwarzanych przykładowo przez szybkoobrotowe mieszadło, częste przepompowywanie lub przez mieszanie ultradźwiękowe.

Środek obróbkowy, który można stosować do odczuwalnie polepszonej miękkości produktów bibulkowych, można wykorzystywać w najróżniejszych zakresach produktów. Jako szczególnie korzystne okazało się jego stosowanie na serwetkach, papierze toaletowym, ręcznikach, ściereczkach kuchennych, chusteczkach kieszonkowych, chusteczkach kosmetycznych i chusteczkach do ścierania szminki.

Poprzednio omówiony skład roztworu obróbkowego jest tak pomyślany, żeby podczas okresu stosowania u użytkownika przy zwykle w środku roku panujących wilgotnościach nie mogło dzięki zawartości wody dojść nawet przy długotrwałym stosowaniu do podrażnień skóry (wysychanie z powodu higroskopijnych właściwości glikolu polietylenowego lub gliceryny). Także szczelne dla pary wodnej, ponownie dające się zamknąć opakowania nie jest już niezbędne.

Roztwór obróbkowy można dodawać zarówno w części mokrej maszyny bibulkowatej (łączniarki wstęg), u końca części sitowej, przed lub podczas części prasującej (mechaniczne odwadnianie), tj. przy zawartości substancji stałej rzędu 40-97% ciężaru włókna suchego. Stanem techniki są miejsca nadania na sito przesyłowe/taśmę, np. przed przesyłem włókniny w urządzeniu-TAD, oraz doprowadzenie na wilgotną włókninę po jej przesłaniu na (suchy) filc transportowy w tradycyjnej jedno- lub dwufilcowej maszynie do wytwarzania bibułki. Nadto stanem techniki jest doprowadzenie chemikaliów obróbkowych w powlekaniu rozpryskowym na cylindrze-Yankee.

Korzystne jest dodawanie środka obróbkowego w maszynie w do wytwarzania bibulek drogą powlekania rozpryskowego na nawijarkę Pope'go z utworzeniem błony środka obróbkowego i jej następnym przeniesieniem na wstęgę bibulkową podczas procesu nawijania, - przy czym zwykle ta już skrepowana „wstęga bibulkowa” w następstwie procesu suszenia zaszłego na cylindrze-Yunkee wykazuje jeszcze resztkową temperaturę od 20°C do około 70°C, co jest korzystne dla rozprowadzenia środka obróbkowego i jego wniknięcia w bibulkę-, na powierzchnię zetknięcia jednowarstwowej wstęgi bibulkowej z powierzchnią nośnego bębna nawijarki Pope'go. Obok powlekania rozpryskowego poprzez belkę dyszową może też wchodzić w rachubę stosowanie rotorów wirówkowych lub urządzeń szczotkowych oraz bezpośrednie przenoszenie błony środka obróbkowego poprzez walcowe urządzenie powlekające. Powlekanie może też następować bezpośrednio na wstęgę bibulkową. Szczególnie korzystne jest dodawanie środka obróbkowego w obrębie maszyny zdwajalniczej bądź w obrębie maszyny przetwórczej na zewnętrzne warstwy wielowarstwowej wstęgi zdwojonej przed lub podczas kalibrowania/gładzenia. Najkorzystniejsze jest nanoszenie środka obróbkowego na jedno- lub wielowarstwową wstęgę o obrębie maszyny przetwórczej.

Sposób wytwarzania miękkich produktów bibulkowych wyróżnia się tym, że obróbkowy środek poprzednio wspomnianego rodzaju nanosi lub aplikuje się w ilości 0,01-15% na wstęgę bibulkową w obrębie części sitowej i/lub części suszącej albo poza obrębem maszyny bibulkowniczej w maszynie zdwajalniczej lub maszynie wytwórczej, zatem przy gęstości substancji włók-

nistej 20-97%, w odniesieniu do ciężaru suchego włókna tej wstęgi, i włókninę po tej aplikacji poddaje się dogładowaniu.

W korzystnej postaci wykonania produkty bibułkowe otrzymuje się w ten sposób, że polisiloksanonośny środek obróbkowy poprzedniego rodzaju w ilości 0,01-15% na wstęgę aplikuje się na wstęgę bibułkową lub na włókninę po części suszącej w maszynie bibułkowniczej, a szczególnie korzystnie w obrębie maszyny zdwajalniczej bądź w obrębie maszyny wytwórczej, i wstęgę po tej aplikacji poddaje się dogładowaniu. Szczególnie korzystne jest jednak, gdy poprzednio wspomniany polisiloksanonośny środek obróbki w ilości 0,05-10% aplikuje się na jednowarstwową wstęgę przy gęstości substancji włóknistej 35-97%, w odniesieniu do ciężaru suchego włókna jednowarstwowej wstęgi. Szczególnie korzystne jest stosowanie wielowarstwowej wstęgi jako wstęgi bibułkowej, i aplikowanie środka obróbkowego w ilości 1-7% na co najmniej jedną z zewnętrznych warstw tej wielowarstwowej wstęgi przy gęstości substancji włóknistej powyżej 90%, w odniesieniu do ciężaru suchego włókna. Nadzwyczaj korzystne jest aplikowanie środka obróbkowego w ilości 3-6% na wielowarstwową wstęgę bibułkową na obu warstwach zewnętrznych.

W ramach poprzednio omówionego sposobu korzystne jest to, że dogładowanie następuje przez co najmniej jedno przejście wstęgi bibułkowej przez szczelinę pary walców, w której walec o powierzchni stalowej jest przyporządkowany przeciwbieżnemu walcowi o powierzchni ze stali, z tworzywa sztucznego, z papieru lub gumy, korzystnie jednak o powierzchni z tworzywa sztucznego.

Przeprowadza się to korzystnie w taki sposób, że dogładowanie następuje przez dwukrotne przejście wstęgi bibułkowej przez szczelinę pary walców, w której najpierw walec o powierzchni stalowej jest przyporządkowany przeciwbieżnemu walcowi o powierzchni z tworzywa sztucznego, a następnie jako odbicie lustrzane walec o powierzchni z tworzywa sztucznego jest przyporządkowany przeciwbieżnemu walcowi o powierzchni stalowej.

Dogładowanie wstęgi bibułkowej w dołączeniu do nanoszenia środka obróbkowego następuje przeto zazwyczaj w ten sposób, że obustronnie powleczone rozpryskowo wstęgę bibułkową prowadzi się przez gładzik maszynowy. Ten gładzik maszynowy na ogół składa się z dwóch gładkich walców o powierzchniach stalowych (walców stalowych), których powierzchnie są twarde pochromowane. Walce te ściska się hydraulicznie lub pneumatycznie albo w celu kalibrowania ustawia się szczelinę. To jest jeden z obu walców ma nieruchomo ustalone położenie. Drugi walec lub walec przeciwbieżny dociska się wobec ogranicznika ruchu tak, że oba walce stalowe nie mogą się zetknąć, lecz ustawiają się względem siebie w określonym, mierzalnym i odtwarzalnym odstępie. Wstęgi bibułkowe, prowadzone przez tę szczelinę ściska się na szerokości szczeliny i tym samym dogładowa. Przy tym ujednorodnia się struktura powierzchni, tzn. powoduje się równomierną grubość. Następuje zatem gładzenie drogą mikrowygładzania powierzchni w związku z wyrównywaniem profilu grubości wobec założenia możliwie nikłych strat objętościowych. Zwykłymi czynnikami wpływu na gładzenie są siły liniowe, temperatura powierzchniowa częściowo ogrzewanych walców, szerokość szczeliny (między walcami) i liczba szczelin (liczba gładziów maszynowych). Przegląd o tym podają rozprawy w „*april Europe*”, 3 (1991), strony 121-123 oraz w „*J.J.A. Rodal Tappi Journal*”, tom 76, nr 12, strony 63-74, oraz przegląd zamieszczony przez E. Weißhuna i H. Holika w „*Das Papier*”, tom 38 (1984), nr 10A.

Zamiast obu walców stalowych, które tworzą gładzik maszynowy, można też stosować tak zwany miękki gładzik maszynowy. Przy tym stalowy walec o powierzchni z tworzywa sztucznego dociska się względem gładkiego walca stalowego. Taki gładzik maszynowy przykładowo jest dostarczany przez firmę Küsters Maschinen GmbH. Te miękkie kalandry wygładzające są znane m.in. jako gładziki maszynowe MAT-ON-Line. Dalszym miękkim gładzikiem maszynowym o walcu stalowym i o walcu przeciwbieżnym z powierzchnią z tworzywa sztucznego jest gładzik maszynowy NIPCO-MAT z firmy Edmund Küsters Maschinenfabrik, Krefeld, porównaj *Wochenblatt der Papierfabrikation* 13/91, strony 491-498. Tego rodzaju walce są bliżej omówione w opisach DE 3445890 oraz EP 0273185.

Nadto zamiast obu walców stalowych, które tworzą gładzik maszynowy, można też wykorzystać gładzik maszynowy, w którym razem z walcem stalowym lub przeciwbieżnym walcem

stalowym stosuje się walec lub walec przeciwbieżny, który wykazuje powierzchnię gumową lub papierową.

Przegląd rozpowszechnionych sposobów dogładzania podaje DE-PS 1804418, DOS 2455895, DE-PS 2528803, EP-A-0033559, US-PS 2179057, US-PS 3337388, GB-PS 827735, DE-PS 822228 oraz DE-PS 1045783.

Omówiony środek obróbkowy ma zastosowanie do zmiękczenia produktów bibułkowych, zwłaszcza chusteczek kieszonkowych, chusteczek kosmetycznych, chusteczek do ścierania szminki, serwetek, papieru toaletowego, ręczników i ściereczek kuchennych.

Podane niżej przykłady objaśniają bliżej wynalazek.

P r z y k ł a d 1.

Na chusteczkę papierową (produkt gotowy) o gramaturze około $4 \times 15,5 \text{ g/m}^3$ przy zawartości suchego włókna równej 92-97% ciężaru włókna suchego natryskano w laboratorium roztwór obróbkowy, składający się z 32% wagowych glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej 200, 60% wagowych polisiloksanu o nazwie handlowej Tegopren® 3021, tj. polieterosiloksanu o temperaturze zmętnienia 38°C z firmy Th. Goldschmidt AG, oraz z 8% wody, w warunkach silnego zawirowania w ilości 6% na chustkę papierową i poddano dogładzaniu. Nanoszenie następowało symetrycznie na powierzchnie zewnętrzne tej gotowej chustki. Tak otrzymany produkt nazwano jako A.

P r z y k ł a d 2.

Powtórzono postępowanie nanoszeniowe według przykładu 1, ale zamiast potrójnej mieszaniny stosowano binarną mieszaninę 50% wagowych glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej 200 i 50% wagowych polisiloksanu według przykładu 1. Tak otrzymaną próbkę nazwano jako B.

Próbka porównawcza 1.

Powtórzono postępowanie nanoszeniowe według przykładu 1, ale zamiast potrójnej mieszaniny według wynalazku naniesiono czysty polisiloksan według przykładu 1 w ilości 6% i tak otrzymany produkt nazwano jako C.

Próba porównawcza 2.

Powtórzono postępowanie nanoszeniowe według przykładu 1, ale zamiast potrójnej mieszaniny według wynalazku naniesiono czysty glikol polietylenowy o masie cząsteczkowej 200 w ilości 6%. Tak otrzymany produkt nazwano jako D. Wszystkie chusteczki z przykładów 1 i 2 oraz z prób porównawczych 1 i 2 powtarzalnie dogładzono w 2-walcowym (stal/tworzywo sztuczne) gładziku maszynowym w identycznych warunkach (prędkość, temperatura, ciśnienie sprasowania).

Powierzchniowe właściwości zgodnych z wynalazkiem produktów A i B porównano z odpowiednimi powierzchniowymi rezultatami produktów porównawczych C (czysty polisiloksan) i D (czysty glikol polietylenowy ÷ PEG) i produkty te oceniono w ramach tak zwanego testu panelowego (w oparciu o „Manual on Sensory Testing Methods, ASTM, Special Technical Publication 434, strona 22; Testform D-Ranking Methods-Rank Order, Elevants Printings February 1993). Rosnącą miękkość, tu zdefiniowaną jako suma delikatności powierzchniowej i miękkości mnącej, oceniono przez grupę 9 osób według następującego sposobu:

Poddane badaniu chusteczki papierowe były dwukrotnie złożone na połowę, tak żeby oznaczenie próbki było nie do rozpoznania dla osoby testującej i w każdym przypadku jednakowa strona zewnętrzna przedstawiona była do oceny. Tak złożone chusteczki przekazano osobom testującym z poleceniem, by złożoną chusteczkę, pocierając i mnąc między kciukiem, brzoścem wielkiego palca i palcem, zbadać pod względem jej miękkości mnącej i miękkości powierzchniowej i następnie ułożyć chusteczki w kolejności według wzrastającego, subiektywnego odczucia jakości. Próbki oceniano w kolejności od 1, tj. od najlepszej, do 4, tj. do najgorszej.

W teście okazało się, że zgodne z wynalazkiem produkty A i B przez 7 z 9-ciu osób testujących zostały nazwane jako bardzo dobre pod względem miękkości i w porównaniu z produktami porównawczymi C i D jako jednoznacznie bardziej miękkie. W przeciwieństwie do tego tylko jedna z 9-ciu osób testujących odczuła produkt D jako bardziej miękki od zgodnego z wy-

nalazkiem produktu A, a jedna z 9-ciu osób testujących odczuła produkt porównawczy C jako bardziej miękkiej od zgodnych z wynalazkiem produktów A i B. Ten test panelowy wykazuje dalej, że zgodnie z wynalazkiem produkty A i B są znacząco lepsze pod względem miękkości mnącej i miękkości powierzchniowej niż produkty porównawcze C i D.

Wyniki tego testu panelowego są odtworzone w niżej podanej tabeli:

T a b e l a:

		Puder płynny Skład Części wagowe					1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
		PEG	Woda	Silo- ksan	Ilość nanie- siona (%)	Suma kolejności	Kolejność								
A	PEG/woda/ siloksan	32	8	60	6	19,0	2	3	2	2	2	2	2	2	2
B	PEG /silo- ksan	50	-	50	6	11,0	1	1	3	1	1	1	1	1	1
C	siloksan	-	-	100	6	30,0	4	4	1	4	3	3	4	3	4
D	PEG	100	-	-	6	30,0	3	2	4	3	4	4	3	4	3

Oznakowanie osób testujących

Obok tego pierwszego wewnątrzzakładowego testu panelowego przeprowadzono studyjny test użytkowników ze 160 osobami. Przy tym próbki ze składem ciekłego środka glikol polietylenowy/polisiloksan/woda o stosunku 72/10/18 przy 3% ilości naniesionej oceniono jako wyraźnie bardziej miękkie niż odpowiednia próbka porównawcza z czystym siloksanem. Tu jako polisiloksan znowu zastosowano polisiloksan omówiony w przykładzie 1, a jako glikol polietylenowy znowu zastosowano omówiony w przykładzie 1 glikol polietylenowy o masie cząsteczkowej 200.