



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년07월23일
(11) 등록번호 10-0909148
(24) 등록일자 2009년07월16일

(51) Int. Cl.
A61L 15/60 (2006.01) C08F 251/02 (2006.01)
A61L 15/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2004-7008149
(22) 출원일자 2002년09월12일
심사청구일자 2007년07월24일
(85) 번역문제출일자 2004년05월28일
(65) 공개번호 10-2004-0070193
(43) 공개일자 2004년08월06일
(86) 국제출원번호 PCT/US2002/029050
(87) 국제공개번호 WO 2003/051945
국제공개일자 2003년06월26일
(30) 우선권주장
10/017,681 2001년12월14일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP0402650 A
DE19905947 A
US4151130 A

(73) 특허권자
킴벌리-클라크 월드와이드, 인크.
미국 위스콘신주 54957-0349 니나 노쓰 레이크 스트리트 401
(72) 발명자
고,영,씨.
미국 54956 위스콘신주 니나 바브콕 스트리트 1017
켈렌버거,스탠리,알.
미국 54911 위스콘신주 애플턴 웨스트 린드버그 스트리트 306
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
위혜숙, 장수길

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 오승재

(54) 그 자리에서의 중합반응을 통해 미리-형성된 섬유성 웹에초흡수제를 첨가하는 방법

(57) 요약

흡수성 섬유 웹 복합체를 형성하는 방법은 친수성 섬유 및, 선택적으로 열가소성 섬유로부터 섬유성 웹을 형성하는 초기 단계를 포함한다. 다음, 1종 이상의 초흡수성 중합체 전구체 조성물을 비-접촉 공정에 의해 상기 섬유성 웹에 가하고 상기 웹 상에서 또는 그 안에서 중합 반응(들)을 완전히 수행함으로써, 상기 섬유성 웹 상에서 또는 그 안에서 초흡수성 중합체를 완전히 그 자리에서 형성한다.

(72) 발명자

잭슨, 데이비드, 마틴

미국 30076 조지아주 로스웰 섬머 오크스 드라이브
9825

소렌스, 데이브, 에이.

미국 54956 위스콘신주 니나 켄싱턴 로드 736

로머, 제이슨, 엠.

미국 54915 위스콘신주 애플턴 사우스 스킵 애브뉴
3701

란가나탄, 스리드하

미국 30024 조지아주 스와니 선다이얼 코트 8441

특허청구의 범위

청구항 1

첫번째 초흡수성 중합체 전구체 조성물을 제공하는 단계;

다수의 흡수성 친수성 섬유를 포함하는 미리-형성된 섬유성 웹을 제공하는 단계;

상기 섬유성 웹에 상기 첫번째 초흡수성 중합체 전구체 조성물을 비-접촉 인쇄 공정을 이용하여 첨가하는 단계; 및

상기 첫번째 초흡수성 중합체 전구체 조성물을 상기 섬유성 웹 상에서 또는 그 안에서 화학적으로 반응시켜, 10 내지 1000 미크론의 직경을 가지며 50 내지 4000 미크론의 간격으로 떨어져서 섬유의 표면에 접촉되는 입자를 포함하는 초흡수성 중합체 (여기서, 초흡수성 중합체는 흡수성 복합체 (composite)의 1 내지 75 중량%를 구성함)를 형성하는 단계를 포함하는, 흡수성 복합체 웹의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

두번째 초흡수성 중합체 전구체 조성물을 제공하는 단계;

상기 섬유성 웹에 상기 두번째 초흡수성 중합체 전구체 조성물을 비-접촉 공정을 이용하여 첨가하는 단계; 및

상기 첫번째 및 두번째 초흡수성 중합체 전구체 조성물을 상기 웹 상에서 또는 그 안에서 함께 화학적으로 반응시켜 초흡수성 중합체를 형성하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 첫번째 및 두번째 초흡수성 중합체 전구체 조성물이 상기 섬유성 웹에 별도로 첨가되는 것인 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 첫번째 초흡수성 중합체 전구체 조성물이 단량체를 포함하고, 상기 두번째 초흡수성 중합체 전구체 조성물이 중합 개시제를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 중합 개시제가 산화환원 계를 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서, 상기 단량체가 지방족 불포화 모노카르복실산 및 그들의 염, 메타크릴산 및 그들의 염, 불포화 디카르복실산 및 그들의 염, 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제 4 항에 있어서, 상기 단량체가 아크릴산 및 그의 염, 메타크릴산 및 그의 염, 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된 화합물을 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 초흡수성 중합체 전구체 조성물을, 10 내지 1000 미크론의 직경을 갖는 미세액적으로서 적용하는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 미세액적이 50 내지 500 미크론의 직경을 갖는 것인 방법.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 미세액적이 5 내지 1000 센티포아즈의 점도를 갖는 것인 방법.

청구항 11

제 8 항에 있어서, 상기 미세액적이 10 내지 500 센티포아즈의 점도를 갖는 것인 방법.

청구항 12

제 8 항에 있어서, 상기 미세액적이 20 내지 100 센티포아즈의 점도를 갖는 것인 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흡수성 친수성 섬유가 셀룰로오스 섬유를 포함하는 것인 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 미리-형성된 섬유성 웹이 열가소성 섬유를 더 포함하는 것인 방법.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 상기 출발물질 웹이 60 내지 90 중량%의 셀룰로오스 섬유 및 10 내지 40 중량%의 열가소성 섬유를 포함하는 것인 방법.

청구항 16

제 14 항에 있어서, 상기 열가소성 섬유가 멜트블로운 섬유를 포함하는 것인 방법.

청구항 17

제 14 항에 있어서, 상기 열가소성 섬유가 스펀본드 섬유를 포함하는 것인 방법.

청구항 18

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 초흡수성 중합체가 폴리(아크릴산) 및 폴리(메타크릴산)의 알칼리 금속 및 암모늄 염, 폴리(아크릴아미드), 폴리(비닐 에테르), 비닐 에테르 및 알파-올레핀과의 말레산 무수물 공중합체, 폴리(비닐 피롤리돈), 폴리(비닐 모르폴리논), 폴리(비닐 알코올) 및 이들의 조합으로부터 선택된 중합체를 포함하는 것인 방법.

청구항 19

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 초흡수성 중합체가 흡수성 복합체의 15 내지 65 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 초흡수성 중합체가 흡수성 복합체의 20 내지 50 중량%를 구성하는 것인 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은, 단량체, 촉매 등을 함유하는 1종 이상의 중합체 전구체 스트림을 미리-형성된 섬유성 웹에 첨가하고, 상기 전구체 스트림(들)이 웹과 접촉한 후에 초흡수성 중합체를 그 자리에서 형성함으로써 흡수성 재료의 초흡수성 중합체 성분이 형성되는, 개인 위생용 흡수성 제품, 의약품 흡수성 제품 등에 유용한 흡수성 재료의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 초흡수성 중합체 성분을 갖는 흡수성 복합 재료를 제조하는 방법들이 공지되어 있다. 다양한 방법에서, 미리형성된 초흡수성 중합체 입자 또는 섬유가 웹 형성 공정에서 셀룰로오스 섬유, 열가소성 섬유 등과 조합되어 복합체 웹 구조를 형성한다. 예시적 방법이 미국 특허 제 4,818,464 호(Lau), 미국 특허 제 4,100,324 호(Anderson 등), 미국 특허 제 5,350,624 호(Georgier 등), 및 미국 특허 제 4,902,559 호(Eschwey 등)에 개시되어 있다. 상기 공정은 일반적으로 "공형성(coform)" 공정이라 불린다.
- <3> 또한, 초흡수성 중합체는 섬유성 기질에 첨가되기 전에 전구체 단량체로부터 단지 부분적으로 형성되고, 상기 부분적으로 중합된 단량체가 기질과 접촉한 후에 중합이 완결되는 방법이 공지되어 있다. 미국 특허 제 5,962,068 호(Tsuchiya 등)는 섬유성 기질 및 수분-흡수 중합체 입자를 포함하는 수분-흡수 복합체를 개시한다. 상기 수분-흡수 중합체는 섬유성 기질에 첨가되기 전에 산화환원 개시제의 도움으로 부분적으로 중합된다. 부분적으로 중합된 재료를 적가 방식으로 기질에 첨가하고, 이어서 중합 반응을 진행시켜 완결시킨다.
- <4> 공지된 방법이 공통적으로 갖는 하나의 특징은 그들이 초흡수성 재료가 상기 섬유성 기질에 첨가될 수 있기 전에 상기 초흡수성 재료를 중합시키거나 부분적으로 중합시키기 위한 적어도 일부의 별도 공정 단계를 필요로 한다는 것이다. 달리 말하면, 어느 공정도 상기 섬유성 기질 내에서 초흡수성 중합체를 전적으로 형성하지 못한다.
- <5> 정의
- <6> "셀룰로오스 섬유"라는 용어는 목재 및 비-목재 식물, 재생 셀룰로오스 및 화학적, 기계적 또는 열적 처리를 이용한 상기 섬유로부터의 유도체 또는 이들의 임의의 조합과 같은 천연 원료로부터의 섬유를 의미한다. 목재 식물은 예를 들면, 낙엽수 및 침엽수를 포함한다. 비-목재 식물은 예를 들면, 목면, 아마, 아프리카 수염새, 밀크위드(milkweed), 밀짚, 주트 대마(jute hemp) 및 사탕수수 각지를 포함한다. 재생된 셀룰로오스 섬유는 예를 들면 비스코스 및 레이온을 포함한다. 셀룰로오스 유도체는 예를 들면 미세결정성 셀룰로오스, 화학적으로 가공된 섬유 및 화학적으로 가공되지 않은 꼬인 섬유를 포함한다.
- <7> "평균 펄프 섬유 길이"라는 용어는 카자아니 오이 일렉트로닉스 (Kajaani Oy Electronics) (핀란드 카자아니 (Kajaani) 소재)로부터 시판되는 카자아니 섬유 분석기 모델 No. FS-100를 이용하여 측정된 펄프의 중량 평균 길이를 의미한다. 상기 시험 방법에 따라, 섬유 시료를 분해액(macerating liquid)으로 처리하여 섬유 뭉치 또는 부스러기(shives)가 존재하지 않도록 한다. 각 섬유 시료를 뜨거운 물에 분산시키고 약 0.001% 농도로 희석한다. 개별적인 시험 시료를 상기 희석 용액으로부터 약 50 내지 500 ml 분획으로 취하고 표준 카자아니 섬유

분석 방법을 이용하여 시험한다. 중량 평균 섬유 길이는 다음 수학적식으로 표시될 수 있다:

<8>

k

<9>

$\Sigma (X_i * n_i) / n$

<10>

$X_i > 0$

<11>

상기 식 중, k = 최대 섬유 길이,

<12>

X_i = 개별적인 섬유 길이,

<13>

n_i = 길이 X_i 를 갖는 섬유의 수, 및

<14>

n = 측정된 섬유의 총 수이다.

<15>

"멜트블로운 섬유"라는 용어는 용융된 열가소성 재료를 통상적으로 원형인 다수의 미세 다이 모세관을 통하여, 용융된 열가소성 재료의 필라멘트를 가늘게하여 미세섬유 직경까지 될 수도 있도록 그 직경을 감소시키는 수렴하는 고속의 가열된 기체(예, 공기) 스트림 내로 용융된 실 또는 필라멘트로서 압출하여 형성된 섬유를 의미한다. 그 후, 멜트블로운 섬유는 고속의 기체 스트림에 실려 수집 표면 상에 침착되어 랜덤하게 분산된 멜트블로운 섬유의 웹을 형성한다. 그러한 방법은 예를 들면 미국 특허 제 3,849,241 호(Butin 등)에 개시되어 있다. 멜트블로운 섬유는 연속적 또는 비연속적일 수 있으며 일반적으로 직경 10 마이크론 미만이고, 수집 표면 상에 침착될 경우 일반적으로 자가 접촉되는 미세섬유이다.

<16>

"스펀본드 섬유"라는 용어는 용융된 열가소성 재료를 원형 또는 다른 형태를 갖는 방사구로 된 다수의 미세한 모세관으로부터 필라멘트로 압출하고, 이어서 압출된 필라멘트의 직경을, 예를 들면 미국 특허 제 4,340,563 호(Appel 등), 미국 특허 제 3,692,618 호(Dorschner 등), 미국 특허 제 3,802,817 호(Matsuki 등), 미국 특허 제 3,338,992 호 및 3,341,394 호(Kinney), 미국 특허 제 3,502,763 호(Hartman), 미국 특허 제 3,502,538 호(Petersen) 및 미국 특허 제 3,542,615 호(Dobo 등)에 의해, 급속히 감소시킴으로써 형성된 작은 직경의 섬유를 의미한다. 스펀본드 섬유는 급냉되고, 그들이 방사(draw) 단위로 들어갈 때, 혹은 그들이 수집 표면 상에 침착될 때 표면 상에 일반적으로 점착성이지 않다. 스펀본드 섬유는 일반적으로 연속적이며 7 마이크론을 초과하는, 종종 약 10 내지 30 마이크론 사이의 평균 직경을 가질 수 있다.

<17>

"스테이플 필라멘트 또는 섬유"라는 용어는 천연의, 또는 웹으로 형성하기 전에 제조된 필라멘트로부터 절단된, 약 0.1-15 cm, 더욱 일반적으로 약 0.2-7 cm 범위의 길이를 갖는 필라멘트 또는 섬유를 의미한다.

<18>

"실질적으로 연속적인 필라멘트 또는 섬유"라는 용어는 스펀본드 및 멜트블로운 섬유를 비제한적으로 포함하는, 섬유성 웹으로 형성되기 전에 그 원래 길이로부터 절단되지 않은, 방사구로부터 압출에 의해 제조된 필라멘트 또는 섬유를 의미한다. 실질적으로 연속적인 필라멘트 또는 섬유는 약 15 cm를 초과하여 1 미터를 넘는 범위; 및 형성되는 섬유성 웹의 길이에 이르는 길이를 가질 수 있다. "실질적으로 연속적인 필라멘트 또는 섬유"라는 정의는 섬유성 웹으로 형성되기 전에 절단되지 않지만 섬유성 웹이 절단되는 경우 나중에 절단되는 것들을 포함한다.

<19>

"부직 웹"이라는 용어는 얹혀있는(interlaid), 그러나 편직물에서와 같이 식별되는 방식으로는 아닌, 개별적인 섬유 또는 필라멘트의 구조를 갖는 웹을 의미한다. "섬유성" 웹은 섬유가 식별될 수 있는(예를 들면 규칙적인) 방식으로 얹혀있는 웹 뿐만 아니라 부직 웹도 포함한다. "섬유" 및 "필라멘트"라는 용어는 여기에서 상호교환 가능하게 사용된다. 부직 웹은 예를 들면 멜트블로우 공정, 스펀본드 공정, 에어 레이 공정(air laying processes) 및 접착된 카드 웹 공정과 같은 여러가지 방법으로부터 형성되어 왔다. 상기 용어는 또한 공기 통과를 허용하도록 천공되거나 달리 처리된 필름을 포함한다. 부직포의 기본 중량은 일반적으로 제곱 야드 당 재료의 온스(osy) 또는 제곱미터 당 그램(gsm)으로 표현되며, 상기 섬유의 직경은 일반적으로 마이크론으로 표시된다. (osy를 gsm으로 변환시키려면 osy에 33.91을 곱해야 함을 주목하라.)

<20>

"중합체"라는 용어는 일반적으로 단독중합체, 블록, 그래프트, 랜덤 및 교호 공중합체, 삼원중합체 등을 포함하는 공중합체 및 이들의 배합물 및 개질생성물을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다. 또한, 달리 구체적으로 한정되지 않는 한, "중합체"라는 용어는 물질의 모든 가능한 기하학적 배열을 포함하도록 한다. 상기 배열은 이소택틱, 신디오택틱 및 어택틱 대칭성을 포함하지만 이에 국한되지는 않는다.

<21>

"습윤가능한" 및/또는 "친수성"이라는 용어는 물, 합성 소변, 또는 0.9 중량% 염수 용액과 같은 액체가 90° 미

만의 공기 접촉 각을 나타내는 섬유를 의미한다. 접촉 각은 예를 들면 ASTM D724-89에 따라 측정될 수 있다.

- <22> "열가소성"이라는 용어는 열에 노출될 경우 연화되고 유동되며 실온으로 냉각시키면 그 원래의 고화된 상태로 실질적으로 복귀하는 물질을 나타낸다.
- <23> "초흡수성 중합체 전구체 조성물"이라는 용어는 혼합될 경우 화학적으로 반응하여 초흡수성 중합체를 형성하는 임의의 및 모든 용액을 의미한다. 각 용액은 올리고머(들), 단량체(들), 가교제(들), 중화제 또는 개시제(들)의 임의의 조합으로 이루어질 수 있다. 단일 용액 만이 사용되는 경우, 모든 바람직한 성분들은 상기 용액 중에 있어야 하며, 개시제(들)는 추후의 활성화 단계(예, 가열 또는 방사)를 요구해야 한다. 2종 이상의 용액이 사용되는 경우, 개시제(들)는 가장 빈번하게는 화학적 산화환원 쌍이지만 이에 국한되지는 않는다. 산화 라디칼 생성제 및 환원제로 이루어진 산화환원 쌍이 개시제로서 사용되는 경우, 산화 라디칼 생성제 및 환원제는 별도의 용액에 존재해야 한다. 산화 라디칼 생성제 또는 환원제의 용액은 올리고머(들), 단량체(들), 가교제(들) 또는 중화제의 임의의 조합을 함유할 수도 있다.
- <24> "탄성의" 및 "엘라스토머의"라는 용어는 변형력이 제거될 때는 변형 후 그의 형태를 일반적으로 회복할 수 있는 재료를 의미하는 것으로 상호교환가능하게 사용된다. 구체적으로, 여기에 사용되는 바와 같이, '탄성의' 또는 '엘라스토머의'란 편향력(biasing force)을 가하면 그 재료가 그 이완된 비편향 길이보다 약 50% 이상 큰 신장된 편향 길이로 신장가능하고, 상기 신장하는 신장력의 이완 시 상기 신장의 40% 이상을 회복하게 하는 임의의 재료의 성질을 의미한다. 엘라스토머 재료의 상기 정의를 만족시킬 가설적 예는 적어도 1.50 인치 까지 신장가능하며, 1.50 인치까지 신장되고 이완될 경우 1.30 인치 이하의 길이까지 회복되는 재료의 1 인치 시료일 것이다. 많은 탄성 재료가 그 이완된 길이의 50%를 훨씬 초과하여 신장될 수 있고, 이들 중 다수가 신장하는 신장력의 이완시 원래의 이완된 길이로 실질적으로 회복될 것이다.
- <25> "회복(recover)" 또는 "수축(retract)"이라는 용어는 편향력을 가한 경우 재료의 신장에 따르는 편향력의 종결시에 신장된 재료의 수축에 관계된다.
- <26> "초흡수성 재료"라는 용어는, 가장 알맞은 조건에서, 0.9 중량% 염화 나트륨을 함유하는 수용액 중에서 그 중량의 약 15 배 이상, 바람직하게는 그 중량의 약 20 배 이상을 흡수할 수 있는 수 팽윤성, 수-불용성 유기 또는 무기 재료를 의미한다. "흡수성 재료"라는 용어는 같은 용액 중 그 중량의 약 5 내지 약 15 배 미만을 흡수할 수 있는 임의의 재료를 의미한다.
- <27> "개인 위생 흡수성 제품"이라는 용어는 기저귀, 배변연습용 팬츠, 수영복, 흡수성 언더팬츠, 성인 실금자용 제품, 여성 위생 제품 등을 포함한다.
- <28> "의약용 흡수성 제품"이라는 용어는 의약용 흡수성 의류, 드레이프, 가운, 붕대, 와이프 등을 포함한다.
- <29> "티슈 및 타월 제품"이라는 용어는 안면용 및 화장실용 티슈, 종이 타월, 습윤 와이프 등을 포함한다.
- <30> 발명의 요약
- <31> 본 발명은 섬유성 웹이 흡수제 및/또는 다른 친수성 섬유, 및 선택적으로 열가소성 섬유로부터 초기에 형성되는, 흡수성 섬유 웹 복합체의 제조 방법에 관한 것이다. 다음, 초흡수성 중합체는, 상기 섬유성 웹에 1종 이상의 초흡수성 중합체 전구체 조성물을 첨가하고, 상기 섬유성 웹 상에서 및/또는 그 안에서 중합 반응(들)을 완전히 수행함으로써, 상기 섬유성 웹 중 그 자리에서 완전히 형성된다.
- <32> 상기 방법은 흡수제 및/또는 기타 친수성 섬유 및, 선택적으로 열가소성 섬유 및 기타 성분을 포함하는 섬유성 웹을 제공하는 단계를 포함한다. 적어도 1종의, 바람직하게는 2종의 초흡수성 중합체 전구체 조성물이 제공된다. 단 하나의 초흡수성 중합체 전구체 조성물이 제공되는 경우에는, 상기 조성물이 화학 반응을 수행하는 데 필요한 모든 성분(단량체, 촉매 등)을 함유해야 한다. 2종의 초흡수성 중합체 전구체 조성물이 제공되는 경우, 그 중 하나는 단량체를 포함하고, 다른 하나는 중합 개시제를 포함할 수 있다. 그렇지 않으면, 각각의 전구체 조성물은 화학적 산화환원 쌍(산화 라디칼 생성제 및 환원제)의 상응하는 성분을 함유할 수 있고, 뿐만 아니라 전구체 조성물의 하나 또는 둘 다는 올리고머(들), 단량체(들), 가교제(들) 및/또는 중화제(들)의 임의의 조합을 또한 포함할 수 있다. 적어도 후자의 경우에, 중합 반응은 두 전구체 조성물이 합쳐질 때 시작되어 자발적으로 진행된다.
- <33> 초흡수성 중합체 전구체 조성물은 비-접촉 공정을 이용하여 섬유성 웹에 첨가된다. 적절한 비-접촉 공정은 적가, 분무, 침지 등을 포함하지만 엠보싱, 그라비아 인쇄 또는 섬유성 웹과 기계 사이의 접촉을 수반하는 기타 공정은 포함하지 않는다. 2종의 초흡수성 중합체 전구체 조성물이 사용되는 경우, 이들은 상기 섬유성 웹 상에

서 또는 그 안에서 처음으로 서로 접촉하도록, 별도로 첨가될 수 있다. 상기 전구체 조성물(들) 및 공정 조건은 초흡수성 중합체를 형성하는 중합 반응이 상기 섬유성 웹 상에서 또는 그 안에서 전적으로 진행되도록 선택된다.

- <34> 그 결과, 상기 초흡수성 중합체(들)는 섬유의 표면 상에 직접 형성된다. 수득되는 흡수성 섬유 웹 복합체는, 초흡수성 중합체가 섬유에 접촉되어 상기 섬유 웹 복합체 내에서 또는 그로부터 이동하지 않는, 제어된 안정한 조성물을 갖는다.
- <35> 일단 초기 중합반응이 일어나면 상기 초흡수성 재료 상에서 추가의 표면 가공이 수행될 수도 있다. 표면 가공은 상기 재료의 흡수 성질을 향상시킬 수 있다.
- <36> 바람직한 실시태양의 상세한 설명
- <37> 본 발명에 따르면, 섬유의 미리-형성된 웹이 제공된다. 상기 웹은 예를 들면 부직 웹일 수 있고, 약 25 내지 100 중량%의 흡수성 및/또는 기타 친수성 섬유 및 약 0 내지 75 중량%의 열가소성 섬유, 적절하게는 약 50 내지 100 중량%의 흡수성 및/또는 기타 친수성 섬유 및 약 0 내지 50 중량%의 열가소성 섬유, 바람직하게는 약 60 내지 90 중량%의 흡수성 및/또는 기타 친수성 섬유 및 약 10 내지 40 중량%의 열가소성 섬유를 함유한다. 출발 물질인 섬유성 웹은 임의의 종래 기술을 이용하여 형성될 수 있다.
- <38> 바람직하게는, 상기 친수성 섬유는 셀룰로오스 섬유를 포함한다. 셀룰로오스 섬유의 예로서 목재 펄프 섬유, 목재 펄프 플러프, 컬화된(curlled) 펄프 섬유, 미세결정성 셀룰로오스, 미세섬유성 셀룰로오스, 목면 등을 비제한적으로 들 수 있다. 기타의 친수성 섬유, 뿐만 아니라 흡수성 스테이플 섬유도 사용될 수 있다. 미리-형성된 초흡수성 입자 또는 섬유가 포함될 수도 있다. 그러나, 본 발명의 목적을 위해서, 적어도 일부의 초흡수성 중합체는 후술하는 바와 같이 그 자리에서 형성되어야 한다.
- <39> 열가소성 섬유가 사용되는 경우, 이들은 멜트블로운 섬유를 포함할 수 있다. 멜트블로운 섬유는 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리우레탄, 폴리비닐 알코올, 폴리카프로락톤, 스티렌 부타디엔 블록 공중합체 등을 비제한적으로 포함하는 열가소성 중합체로부터 형성될 수 있다. 적절한 폴리올레핀은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 에틸렌과 기타 알파-올레핀과의 공중합체, 프로필렌과 기타 알파-올레핀과의 공중합체, 부틸렌과 기타 알파-올레핀과의 공중합체, 및 이들의 조합을 비제한적으로 포함한다. 친수성 섬유, 멜트블로운 섬유 및 기타 선택적 성분을 함유하는 흡수성 부직 웹을 형성하기 위한 방법은 미국 특허 제 5,350,624 호(Geroger 등); 미국 특허 제 4,818,464 호(Lau); 및 미국 특허 제 4,100,324 호(Anderson 등)에 개시되어 있고, 이들의 개시는 참고문헌으로 도입된다.
- <40> 열가소성 중합체가 사용되는 경우, 이들은 멜트블로운 섬유를 위해 유용한 것으로 상기 나열된 임의의 열가소성 중합체로부터 형성된 스펠본드 섬유를 포함할 수 있다. 친수성 섬유, 스펠본드 섬유 및 기타의 선택적 성분을 함유하는 흡수성 부직 웹의 형성 방법은 미국 특허 제 4,902,559 호(Eschwey 등)에 개시되었으며, 상기 개시는 참고문헌으로 도입된다.
- <41> 본 발명에 따르면, 1종 이상의 초흡수성 중합체 전구체 조성물이 섬유성 웹에 첨가되고, 섬유성 웹에 첨가된 후 화학적으로 반응하여(중합하여) 흡수성 섬유 웹 복합체를 형성한다. 상기 초흡수성 중합체 전구체 조성물(들)은, 섬유성 웹과 상기 전구체 조성물(들)을 적용하는 장치 사이에 접촉이 없는, 점적, 분무, 침지 또는 비-접촉 인쇄와 같은 비-접촉 공정을 이용하여 첨가된다. 초흡수성 중합체 전구체 조성물(들)을 적용하기 위한 적절한 비-접촉 인쇄 공정은 미국 특허 제 6,024,438 호(Koike 등); 미국 특허 제 6,019,457 호(Silverbrook); 및 미국 특허 제 5,875,967 호(Ruth, III)에 개시되어 있으며, 이들은 참고문헌으로 도입된다. 바람직하게는, 상기 초흡수성 중합체 전구체 조성물은 약 10 내지 1000 미크론, 바람직하게는 약 50 내지 500 미크론의 직경을 갖는 액적(droplet) 또는 미세액적(microdroplet)으로서 적용된다. 미세액적은 적용 온도(전형적으로 실온)에서 약 5 내지 1000 센티포아즈, 적절하게는 약 10 내지 500 센티포아즈, 바람직하게는 약 20 내지 100 센티포아즈의 점도를 가질 수 있다.
- <42> 단 하나의 초흡수성 중합체 전구체 조성물이 사용되는 경우, 이는 초흡수성 중합체를 형성하는 데 사용되는 모든 반응물(단량체, 촉매 등)을 포함해야 한다. 따라서, 본 발명의 목적을 위해, 1종의 전구체 조성물 만을 사용하는 것은, 화학 반응을 개시하기 위해 적극적인 활성화 단계(예, 열, 방사 등을 통한)가 요구되는 경우를 포함하여, 전구체 조성물이 섬유성 웹과 접촉할 때까지 화학 반응이 지연될 수 있는 상황에 국한된다. 서로 접촉하게 될 때에만 자발적으로 반응하는 적어도 2종의 초흡수성 중합체 전구체 조성물을 사용하는 것이 본 발명의 목적을 위해 바람직하다. 이는 상기 2종의 초흡수성 중합체 전구체 조성물이 별도로 유지될 수 있고, 상이한

분무 또는 침지 노즐 등을 사용하여 별도로 적용되어, 그들이 둘 다 섬유성 웹 상에 또는 그 안에 존재할 때에만 서로 처음으로 접촉하도록 할 수 있기 때문이다.

- <43> 광범위하게 다양한 초흡수성 중합체 전구체 조성물이 본 발명의 방법에 사용될 수 있다. 적어도 하나의 중합체 조성물은 단량체를 포함할 수 있다. 적절한 초흡수제-형성 단량체는 다음의 단량체 및 이들의 조합을 포함한다.
- <44> 1. 카르복실 기 함유 단량체: 모노에틸렌계 불포화 모노 또는 폴리-카르복실산, 예를 들면 (메트)아크릴산(아크릴산 또는 메타크릴산을 의미함. 유사한 표기가 이후에도 사용됨), 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 소르브산, 이타콘산 및 신남산;
- <45> 2. 카르복실산 무수물 기 함유 단량체: 모노에틸렌계 불포화 폴리카르복실산 무수물 (예, 말레산 무수물);
- <46> 3. 카르복실산 염 함유 단량체: 모노에틸렌계 불포화 모노- 또는 폴리-카르복실산의 수용성 염(알칼리 금속 염, 암모늄 염, 아민 염 등)(예, 소듐 (메트)아크릴레이트, 트리메틸아민 (메트)아크릴레이트, 트리에탄올아민 (메트)아크릴레이트, 소듐 말레이트, 메틸아민 말레이트);
- <47> 4. 술폰산 기 함유 단량체: 지방족 또는 방향족 비닐 술폰산(예, 비닐술폰산, 알릴 술폰산, 비닐톨루엔술폰산, 스티렌 술폰산), (메트)아크릴 술폰산[예, 술포프로필 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시-3-(메트)아크릴옥시 프로필 술폰산];
- <48> 5. 술폰산 염 기 함유 단량체: 상기 언급된 술폰산기 함유 단량체의 알칼리 금속 염, 암모늄 염, 아민 염;
- <49> 6. 히드록실 기 함유 단량체: 모노에틸렌계 불포화 알코올 [예, (메트)알릴 알코올], 폴리올(알킬렌 글리콜, 글리세롤, 폴리옥시알킬렌 폴리올)의 모노에틸렌계 불포화 에테르 또는 에스테르, 예를 들면 히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 트리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리(옥시에틸렌 옥시프로필렌) 글리콜 모노(메트)알릴 에테르 (여기에서 히드록실 기는 에테르화 또는 에스테르화될 수 있음);
- <50> 7. 아미드 기 함유 단량체: 비닐포름아미드, (메트)아크릴아미드, N-알킬 (메트)아크릴아미드(예, N-메틸아크릴아미드, N-헥실아크릴아미드), N,N-디알킬 (메트)아크릴 아미드(예, N,N-디메틸아크릴아미드, N,N-디-n-프로필아크릴아미드), N-히드록시알킬 (메트)아크릴아미드 [예, N-메틸올 (메트)아크릴아미드, N-히드록시에틸 (메트)아크릴아미드], N,N-디히드록시알킬 (메트)아크릴아미드 [예, N,N-디히드록시에틸 (메트)아크릴아미드], 비닐 락탐 (예, N-비닐피롤리돈);
- <51> 8. 아미노 기 함유 단량체: 모노에틸렌계 불포화 모노- 또는 디-카르복실산의 아미노 기 함유 에스테르(예, 디알킬아미노알킬 에스테르, 디히드록시알킬아미노알킬 에스테르, 모르폴리노알킬 에스테르 등) [예를 들면, 디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, 모르폴리노에틸 (메트)아크릴레이트, 디메틸 아미노에틸 푸마레이트, 비닐 피리딘(예, 2-비닐 피리딘, 4-비닐 피리딘, N-비닐 피리딘), N-비닐 이미다졸과 같은 헤테로시클릭 비닐 화합물; 및
- <52> 9. 4차 암모늄 염 기 함유 단량체: N,N,N-트리알킬-N-(메트)아크릴로일옥시알킬암모늄 염[예, N,N,N-트리메틸-N-(메트)아크릴로일옥시에틸암모늄 클로라이드, N,N,N-트리에틸-N-(메트)아크릴로일옥시에틸암모늄 클로라이드, 2-히드록시-3-(메트)-아크릴로일옥시프로필 트리메틸 암모늄 클로라이드].
- <53> 10. 에테르 기 함유 단량체: 메톡시 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트; 폴리에틸렌 글리콜 디메트아실레이트.
- <54> 바람직하게는, 본 발명의 방법에 적합한 초흡수제 형성 단량체는, 단독으로 또는 조합되어 사용될 수 있는, 지방족 불포화 모노카르복실산 또는 그의 염; 아크릴산 또는 그의 염, 메타크릴산 또는 그의 염과 같은 특정 불포화된 모노카르복실산 또는 그의 염, 또는 말레산 또는 그의 염, 이타콘산 또는 그의 염과 같은 불포화 디카르복실산 또는 그의 염을 비제한적으로 포함한다.
- <55> 이들 중에서, 아크릴산 또는 그의 염 및 메타크릴산 또는 그의 염이 바람직하며 아크릴산 또는 그의 염이 특히 바람직하다.
- <56> 본 발명에서 수분-흡수 중합체를 제공하는 중합가능한 단량체는 바람직하게는 전술한 지방족 불포화 카르복실산 또는 그의 염이므로, 상기 중합가능한 단량체의 수용액은 바람직하게는 지방족 불포화 카르복실산 또는 그의 염을 주로 함유하는 수용액이다. 본원에서 사용된, "지방족 불포화 카르복실산 또는 그의 염을 주로 함유하는"이

라는 표현은 지방족 불포화 카르복실산 또는 그의 염이 중합가능한 단량체의 총량을 기준으로 할 때 50 몰% 이상, 바람직하게는 80 몰% 이상 함유된 것을 의미한다.

- <57> 지방족 불포화 카르복실산의 적절한 염은 통상적으로 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염, 암모늄 염 등과 같은 수용성 염을 포함한다. 중화도는 그 목적에 따라 적절하게 선택되지만, 아크릴산의 경우 카르복실기의 20 내지 90 몰%가 알칼리 금속 염 또는 암모늄 염으로 중화되는 것이 바람직하다. 아크릴 단량체의 부분 중화도가 20 몰% 미만일 경우, 수득되는 수분-흡수 중합체는 낮은 수분-흡수 용량을 갖는 경향이 있다.
- <58> 아크릴 단량체는 알칼리 금속 수산화물 또는 중탄산염 또는 수산화 암모늄 등으로, 바람직하게는 수산화 나트륨 및 수산화 칼륨 같은 알칼리 금속 수산화물로 중화될 수 있다.
- <59> 초흡수제-형성 단량체는 또한 상기 나열된 임의의 단량체와 함께 중합가능한 공단량체를 포함할 수 있다. 상기 공단량체는 주요 단량체와 동일한 초흡수성 중합체 전구체 조성물의 일부를 형성하거나 상이한 초흡수성 중합체 전구체 조성물의 일부일 수 있고, 동일 또는 상이한 스트림을 이용하는 섬유성 혼합물에 첨가될 수 있다. 주요 단량체가 지방족 불포화 카르복실산일 경우, 적절한 공단량체는 (메트)아크릴아미드, (폴리)에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트와 같은 2차적 단량체를 비제한적으로 포함하거나, 아크릴-덤텐 우레탄, 메틸 아크릴레이트 또는 에틸 아크릴레이트와 같은 아크릴 알킬 에스테르를 포함하는 심지어는 약간 수용성인 단량체가 본 발명에서 수득되는 수분-흡수 중합체의 성능에 영향을 주지 않는 범위 내의 양으로 공중합될 수도 있다. 여기에서 사용되는 "(메트)아크릴"이라는 용어는 "아크릴" 및 "메타크릴"을 둘 다 의미한다.
- <60> 지방족 불포화 카르복실산 또는 그의 염, 특히 아크릴산 또는 그의 염은 경우에 따라서 스스로 자가-가교된 중합체를 형성하지만, 가교제를 사용하여 가교된 구조를 형성하도록 적극적으로 유도될 수 있다. 가교제의 사용은 수득되는 수분-흡수 중합체의 수분-흡수 성능을 통상적으로 향상시킨다. 바람직하게는, 적절한 가교제는 N,N'-메틸렌비스(메트)아크릴아미드, (폴리)에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴레이트와 같은 상기 중합가능한 단량체와 공중합가능한 디비닐 화합물, 및 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르와 같은 폴리에틸렌 글리콜을 포함하는 카르복실산과 반응할 수 있는 2 개 이상의 작용기를 갖는 수용성 화합물을 포함한다. 그 중에서 N,N'-메틸렌비스(메트)아크릴아미드가 특히 바람직하다. 가교제는 단량체의 양을 기준으로 0.001 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.5 중량%의 양으로 사용되며, 단량체와 동일한 초흡수성 중합체 전구체 조성물 중에 첨가되거나 상이한 전구체 조성물의 부분으로서 첨가될 수 있다.
- <61> 지방족 불포화 카르복실산 또는 그 염을 주로 함유하는 중합가능한 단량체의 수용액 중 중합가능한 단량체의 농도는 20% 이상, 바람직하게는 25% 이상이다. 20 중량% 미만의 농도는 적절한 점도를 갖는 액체가 생성되기 어렵고 따라서 수득되는 수분-흡수 중합체가 불충분한 수분-흡수 용량을 갖기 때문에 바람직하지 못하다. 상한은 중합 반응 용액의 취급을 감안할 때 약 80 중량%가 바람직하다.
- <62> 1종 이상의 중합 개시제가 동일 또는 상이한 초흡수성 중합체 전구체 조성물 중에 단량체(들)로서 첨가될 수 있다. 상기 중합 개시제는 이어지는 활성화가 필요한 경우 또는 상기 개시제가 산화환원 쌍의 단일 성분일 경우에, 단량체와 동일한 전구체 조성물의 부분으로 첨가될 수 있다. 그렇지 않으면, 상기 중합 개시제는, 중합 개시제가 신속하게 작용하여 접촉이 일어날 때 상기 단량체 단위를 중합시킬 수 있다는 사실로 인하여, 단량체와 상이한 전구체 조성물의 부분으로서 첨가될 수 있다. 단량체 및 중합 개시제가 섬유성 웹에서 처음으로 접촉할 경우, 상기 중합 반응은 개시되고 섬유성 웹 내에서 전적으로 일어난다.
- <63> 본 발명에 적합한 중합 개시제는 산화 라디칼 생성제 및 환원제를 조합하는 어느 정도 수용성인 산화환원 계를 비제한적으로 포함한다. 상기 산화제는 과산화 수소, 브롬산 칼륨, N-브로모숙신이미드, 과황산 암모늄, 과황산 나트륨 또는 과황산 칼륨 같은 과황산염, 1-부틸 히드رو퍼옥시드 또는 큐텐 히드رو퍼옥시드 같은 히드رو퍼옥시드를 포함하는 과산화물, 2차 세륨 염, 과망간산염, 아연소산염, 차아염소산염 등을 포함하며, 그 중에서 과산화 수소가 특히 바람직하다. 상기 산화제는 중합가능한 단량체를 기준으로 할 때 0.001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 2 중량%의 양으로 사용될 수 있다.
- <64> 산화환원 계와 함께 환원제가 또한 사용되며, 이는 중합 개시제의 부분으로서 첨가될 수 있다. 적절한 환원제는 상기 산화제와 함께 산화환원 계를 형성할 수 있는 것이며, 구체적으로 아황산 나트륨 또는 아황산수소 나트륨 같은 아황산염, 티오황산 나트륨, 아세트산 코발트, 황산 구리, 황산 제일철, 황산 제일철 암모늄, 메타중아황산 나트륨, 삼차 아민 또는 디아민, L-아스코르브산 또는 L-아스코르브산 알칼리 금속 염 등이다. 다른 것들보다도, L-아스코르브산 또는 L-아스코르브산 알칼리 금속 염이 특히 바람직하다. 상기 환원제는 중합가능한

단량체를 기준으로 0.001 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 2 중량%의 양으로 사용된다. 바람직하게는, 산화 라디칼 생성제를 함유하는 상기 전구체 조성물은 환원제를 위해 사용된 것과는 다른 첨가 스트림을 이용하여 첨가된다.

<65> 공정 조건, 공급 속도 등은 흡수성 섬유 웹 복합체를 위해 바람직한 조성물을 생성하도록 맞추어져야 한다. 공정 조건 및 공급 속도는 다음 조성을 갖는 흡수성 섬유 웹 복합체를 제조하기 위해 맞추어질 수 있다.

	조성, 중량%		
	친수성 섬유	그 자리에서 형성된 초흡수성 중합체	열가소성 섬유
넓은	25-99	1-75	0-74
중간	35-80	15-65	0-45
좁은	40-70	20-50	10-30

<67> 진술한 중합 개시제(들)의 산화환원 계가 사용되는 경우, 화학 반응은 자발적으로 진행된다. 그렇지 않으면, 사용된 화학 반응의 메카니즘에 따라, 섬유성 웹의 온도를 상승시키거나, 거기에 조사하거나, 화학적 반응을 촉진 및 적정화하기 위한 기타의 어떤 처리를 사용하는 것이 필요할 수 있다.

<68> 그 자리에서 형성될 수 있는 초흡수성 중합체의 예는 폴리(아크릴산) 및 폴리(메타크릴산)의 알칼리 금속 및 암모늄 염, 폴리(아크릴아미드), 폴리(비닐 에테르), 비닐 에테르 및 알파-올레핀과의 말레산 무수물 공중합체, 폴리(비닐 피롤리돈), 폴리(비닐모르폴리논), 폴리(비닐 알코올) 및 이들의 혼합물 및 공중합체를 비제한적으로 포함한다. 추가의 초흡수성 재료(그 일부는 섬유성 웹에 첨가되기 전에 형성될 수 있다)는 가수분해된 아크릴로니트릴-그래프트화 전분, 아크릴산 그래프트화 전분, 메틸 셀룰로오스, 키토산, 카르복시메틸 셀룰로오스, 히드록시프로필 셀룰로오스와 같은 천연 및 개질된 천연 중합체, 및 알긴산염, 크산탄 고무, 로커스트 빈 고무 등과 같은 천연 고무를 포함한다. 천연 및 전체적으로 또는 부분적으로 합성된 초흡수성 중합체의 혼합물이 본 발명에 또한 유용할 수 있다. 다른 적합한 흡수성 겔형성 재료는 1975년 8월 26일자로 애서슨(Assarsson) 등에게 부여된 미국 특허 제 3,901,236 호에 개시되어 있다. 합성 흡수성 겔형성 중합체를 제조하는 공지의 방법은 1978년 2월 28일자로 마스다(Masuda) 등에게 부여된 미국 특허 제 4,076,663 호, 및 1981년 8월 25일자로 쓰바키토(Tsubakimoto) 등에게 부여된 미국 특허 제 4,286,082 호에 개시되어 있다.

<69> 초흡수성 재료는 습윤 시 하이드로겔을 형성하는 제로겔(xerogel)일 수 있다. 그러나, "하이드로겔"이라는 용어는 또한 초흡수성 중합체 재료의 습윤 및 비습윤된 형태를 둘 다 의미하도록 일반적으로 사용되어 왔다. 초흡수성 재료는 플레이크, 분말, 미립자, 섬유, 연속성 섬유, 그물구조, 용액 방적 필라멘트 및 웹과 같은 다양한 형태일 수 있다. 입자는 예를 들면 나선형 또는 반-나선형, 입방체, 막대-형, 다면체 등 입자의 바람직한 형태일 수 있다. 침상(needles), 플레이크, 섬유 및 이들의 조합이 사용될 수도 있다.

<70> 미리-형성된 초흡수체는 약 20 내지 약 1000 미크론 범위의 입자 크기에서 일반적으로 입수가 가능하다. 적절한 시판되는 미립자 초흡수체의 예로서 바스프 사(BASF Corporation)로부터 시판되는 하이소브(HYSORB^(R)) P7050 및 하이소브(HYSORB^(R)) P7060, 다우 케미칼 사(Midland, Michigan 소재의 Dow Chemical Co.)로부터 시판되는 드라이테크(DRYTECH^(R)) 2035LD, 및 스톡하우젠 사(Greensborough, North Carolina 소재의 Stockhausen, Inc.)로부터 시판되는 페이버(FAVOR^(R)) SXM 880을 들 수 있다. 섬유성 초흡수체의 예로서 테크니칼 업소벤츠(영국 Grimsby 소재의 Technical Absorbents)로부터 시판되는 오아시스(OASIS^(R)) 101이 있다.

<71> 수득되는 흡수성 복합 재료는, 섬유의 표면에 점착되어 자유롭게 움직일 수 없는, 그 자리에서 형성된 초흡수성 입자를 갖는 다수의 친수성 섬유를 포함한다. 적절하게는, 상기 초흡수성 입자는, 액체의 존재 하에 서로 접촉하지 않고 초흡수성 입자가 팽윤될 수 있도록, 약 50 내지 4000 미크론, 바람직하게는 약 200 내지 3000 미크론의 평균 거리로 서로 떨어져 위치하도록 하는 양으로 그 자리에서 형성된다. 적절하게는, 그 자리에서 형성된 초흡수성 입자는 건조하고 비팽윤된 상태에서 종래의 미리-형성된 초흡수성 입자와 동일한 평균 직경을 갖는다. 상기 평균 건조 입자 직경은 약 10 내지 1000 미크론, 바람직하게는 약 20 내지 500 미크론의 범위일 수 있다. 본 발명의 흡수성 복합 재료의 주요 장점은 초흡수성 입자가 섬유성 기질에 점착되어 초흡수성 입자 사이의 거

리가 유지된다는 점이다.

<72>

본 발명의 흡수성 복합 섬유 재료는 다양한 흡수성 제품에, 특히 개인 위생용 흡수성 제품 및 의약품 흡수성 제품에 흡수성 코어 재료로서 유용하다. 개인 위생용 흡수성 제품은 기저귀, 배변연습용 팬츠, 수영복, 흡수성 언더팬츠, 유아용 와이프, 성인 실금자용 제품, 여성 위생 제품 등을 포함한다. 의약품 흡수성 제품은 의약품 흡수성 의류, 드레이프, 가운, 붕대, 상처 드레싱, 언더패드, 와이프 등을 포함한다.

<73>

여기에 기재된 본 발명의 실시태양이 현재로서는 바람직하게 생각되지만, 본 발명의 정신과 범위를 벗어나지 않고 다양한 수정 및 개선이 이루어질 수 있다. 본 발명의 범위는 첨부된 청구범위에 나타내며, 동등물의 의미 및 범위 내에 해당하는 모든 변화가 거기에 포함되는 것으로 의도된다.