



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년02월27일  
(11) 등록번호 10-0807892  
(24) 등록일자 2008년02월20일

- (51) Int. Cl.  
*C08F 20/06* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2002-7014738  
(22) 출원일자 2002년11월02일  
심사청구일자 2006년05월03일  
번역문제출일자 2002년11월02일  
(65) 공개번호 10-2002-0091268  
(43) 공개일자 2002년12월05일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2001/014331  
국제출원일자 2001년05월03일  
(87) 국제공개번호 WO 2001/83572  
국제공개일자 2001년11월08일  
(30) 우선권주장  
09/564,449 2000년05월04일 미국(US)  
(56) 선행기술조사문헌  
US 5317063  
US 5631317  
WO 98 53006
- (73) 특허권자  
킴벌리-클라크 월드와이드, 인크.  
미국 위스콘신주 54957-0349 니나 노쓰 레이크 스트리트 401  
(72) 발명자  
무미크, 파브닛, 에스.  
미국08502뉴저지주벨레메드테게르트드라이브1202  
폼프런, 윌리엄, 에스.  
미국27376노스캐롤라이나주웨스트엔드폭스런코오프트117세븐레이크스노쓰928  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
위혜숙, 장수길

전체 청구항 수 : 총 30 항

심사관 : 박종일

(54) 이온 감응성, 수분산성 중합체, 그의 제조 방법 및 이를이용한 제품

(57) 요약

본 발명은 이온 감응성, 수분산성 중합체에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이온 감응성, 수분산성 중합체의 제조 방법 및 결합제 조성물로서의 이들의 응용에 관한 것이다. 아울러, 본 발명은 이온 감응성, 수분산성 결합제 조성물을 함유한 섬유 함유 패브릭 및 웹 및 수분산성 개인용 위생 제품에서 이들의 응용에 관한 것이다.

(72) 발명자

**첸, 프랭클린, 엠., 씨.**

미국54914위스콘신주에플톤그렌다레에비뉴1820더블유

**랭, 프레드릭, 제이.**

미국54956위스콘신주나화이트테일드라이브1541

**스치크, 킴, 지.**

미국54952위스콘신주메나스퍼스트스트리트527

**술츠, 월터, 티.**

미국54915위스콘신주에플톤췌파아드레인엔9560

**왕, 켄네쓰, 와이.**

미국30005조지아주알파레타쿠티사아크웨이292

**쏘렌스, 데이브, 에이.**

미국30075조지아주로스웰브록레인191

**장, 이화**

미국97229오레곤주포트랜드아파트먼트더블유4첸터클레르드라이브4486엔.더블유

(81) 지정국

국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 안티구와바부다, 코스타리카, 도미니카, 알제리, 모로코, 탄자니아, 남아프리카, 벨리즈, 모잠비크, 그라나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 세르비아 앤 몬테네그로, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 모잠비크, 탄자니아, 수단

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터어키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

1종 이상의 일가 또는 다가 이온을 함유하는 염을 0.3 중량% 내지 5.0 중량% 함유한 중성 염 용액에서 불용성이며, 1종 이상의 다가 이온을 500ppm 이하 함유한 수도물 중에서 가용성인 이온 감응성 중합체.

### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체가 1종 이상의 일가 또는 다가 이온을 함유하는 염을 0.3 중량% 내지 5.0 중량% 함유한 중성 염 용액에서 불용성이며, 1종 이상의 다가 이온을 15ppm 내지 200ppm 함유한 수도물 중에서 가용성인 이온 감응성 중합체.

### 청구항 3

제2항에 있어서, 상기 중합체가 1종 이상의 일가 또는 다가 이온을 함유하는 염을 0.3 중량% 내지 5.0 중량% 함유한 중성 염 용액에서 불용성이며, 1종 이상의 다가 이온을 15ppm 내지 150ppm 함유한 수도물 중에서 가용성인 이온 감응성 중합체.

### 청구항 4

제3항에 있어서, 상기 중합체가 1종 이상의 일가 또는 다가 이온을 함유하는 염을 0.3 중량% 내지 5.0 중량% 함유한 중성 염 용액에서 불용성이며, 1종 이상의 다가 이온을 15ppm 내지 100ppm 함유한 수도물 중에서 가용성인 이온 감응성 중합체.

### 청구항 5

제4항에 있어서, 상기 중합체가 1종 이상의 일가 또는 다가 이온을 함유하는 염을 0.3 중량% 내지 5.0 중량% 함유한 중성 염 용액에서 불용성이며, 1종 이상의 다가 이온을 15ppm 내지 50ppm 함유한 수도물 중에서 가용성인 이온 감응성 중합체.

### 청구항 6

제1항에 있어서, 상기 중합체가 0.5 중량% 내지 5.0 중량%의 염을 함유한 중성 염 용액 중에서 불용성인 이온 감응성 중합체.

### 청구항 7

제1항에 있어서, 상기 중합체가 0.5 중량% 내지 3.0 중량%의 염을 함유한 중성 염 용액 중에서 불용성인 이온 감응성 중합체.

### 청구항 8

제1항에 있어서, 상기 다가 이온이  $\text{Ca}^{2+}$  이온,  $\text{Mg}^{2+}$  이온,  $\text{Zn}^{2+}$  이온 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 이온 감응성 중합체.

### 청구항 9

제1항에 있어서, 상기 일가 이온이  $\text{Na}^+$  이온,  $\text{Li}^+$  이온,  $\text{K}^+$  이온,  $\text{NH}_4^+$  이온 또는 이들의 조합을 포함하는 것인 이온 감응성 중합체.

### 청구항 10

제1항에 있어서, 상기 중합체가 (a) 아크릴산, 메타크릴산 또는 이들의 조합; (b) 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산 (AMPS), 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산의 나트륨염(NaAMPS) 또는 이들의 조합; 및 (c) 1종 이상의 알킬 아크릴레이트로부터 형성된 것인 이온 감응성 중합체.

### 청구항 11

제10항에 있어서, 상기 중합체가 단량체들; 아크릴산; AMPS, NaAMPS 또는 이들의 조합; 부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 형성된 것인 이온 감응성 중합체.

#### 청구항 12

제11항에 있어서, 상기 중합체가 35 내지 80 몰%의 아크릴산; 0 초과 20몰% 이하의 AMPS, NaAMPS 또는 이들의 조합; 0 초과 65 몰% 이하의 부틸 아크릴레이트; 및 0 초과 45 몰% 이하의 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 형성된 것인 이온 감응성 중합체.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 상기 중합체가 50 내지 67 몰%의 아크릴산; 0 초과 10몰% 이하의 AMPS, NaAMPS 또는 이들의 조합; 15 내지 28 몰%의 부틸 아크릴레이트; 및 7 내지 15 몰%의 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 형성된 것인 이온 감응성 중합체.

#### 청구항 14

제13항에 있어서, 상기 중합체가 57 이상 66 몰% 미만의 아크릴산; 1 내지 6 몰%의 AMPS, NaAMPS 또는 이들의 조합; 15 내지 28 몰%의 부틸 아크릴레이트; 및 7 내지 13 몰%의 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 형성된 것인 이온 감응성 중합체.

#### 청구항 15

제14항에 있어서, 상기 중합체가 60 몰%의 아크릴산; 5 몰%의 AMPS, NaAMPS 또는 이들의 조합; 24.5 몰%의 부틸 아크릴레이트; 및 10.5 몰%의 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 형성된 것인 이온 감응성 중합체.

#### 청구항 16

제1항의 이온 감응성 중합체를 포함하는, 전체 웹 층으로 섬유상 물질을 결합시키기 위한 결합제 조성물.

#### 청구항 17

섬유상 물질 및 제16항의 결합제 조성물을 포함하는 결합제 물질을 포함하는 부직포 패브릭.

#### 청구항 18

아크릴산; AMPS, NaAMPS 또는 이들의 조합; 부틸 아크릴레이트; 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 형성되었으며, 1종 이상의 일가 또는 다가 이온을 함유하는 염을 0.3 중량% 내지 5.0 중량% 함유한 중성 염 용액에서 불용성이며, 1종 이상의 다가 이온을 500ppm 이하 함유한 수도물 중에서 가용성인 이온 감응성 중합체.

#### 청구항 19

제18항에 있어서, 상기 중합체가 35 내지 80 몰%의 아크릴산; 0 초과 20 몰% 이하의 AMPS, NaAMPS 또는 이들의 조합; 0 초과 65 몰% 이하의 부틸 아크릴레이트; 및 0 초과 45 몰% 이하의 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 형성된 것인 이온 감응성 중합체.

#### 청구항 20

제19항에 있어서, 상기 중합체가 50 내지 67 몰%의 아크릴산; 0 초과 10 몰% 이하의 AMPS, NaAMPS 또는 이들의 조합; 15 내지 28 몰%의 부틸 아크릴레이트; 및 7 내지 15 몰%의 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 형성된 것인 이온 감응성 중합체.

#### 청구항 21

제20항에 있어서, 상기 중합체가 57 이상 66 몰% 미만의 아크릴산; 1 내지 6 몰%의 AMPS, NaAMPS 또는 이들의 조합; 15 내지 28 몰%의 부틸 아크릴레이트; 및 7 내지 13 몰%의 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 형성된 것인 이온 감응성 중합체.

#### 청구항 22

제21항에 있어서, 상기 중합체가 60 몰%의 아크릴산; 5 몰%의 AMPS, NaAMPS 또는 이들의 조합; 24.5 몰%의 부틸 아크릴레이트; 및 10.5 몰%의 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 형성된 것인 이온 감응성 중합체.

#### 청구항 23

제18항의 이온 감응성 중합체를 포함하는, 전체 웹 중으로 섬유상 물질을 결합시키기 위한 결합제 조성물.

#### 청구항 24

섬유상 물질 및 제23항의 결합제 조성물을 포함하는 결합제 물질을 포함하는 부직포 패브릭.

#### 청구항 25

1종 이상의 단량체가 1종 이상의 친수성기를 포함하고, 1종 이상의 단량체가 1종 이상의 소수성 기를 포함하는, 2 이상의 단량체의 친수성/소수성 균형이 잡힌 혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 혼합물을 중합화시키는 단계

를 포함하는, 제1항의 이온 감응성 중합체의 제조 방법.

#### 청구항 26

제25항에 있어서, 상기 중합체가 35 내지 80 몰%의 아크릴산; 0 초과 20 몰% 이하의 AMPS, NaAMPS 또는 이들의 조합; 0 초과 65 몰% 이하의 부틸 아크릴레이트; 및 0 초과 45 몰% 이하의 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 형성된 것인 방법.

#### 청구항 27

섬유상 물질; 및

제12항의 이온 감응성 중합체를 포함하는 결합제 조성물

을 포함하는 섬유상 기질.

#### 청구항 28

제27항의 섬유상 기질을 포함하는 수분산성 제품.

#### 청구항 29

제28항에 있어서, 몸측 라이너, 체액 분배 물질, 체액 흡수 물질, 흡수성 랩 시트, 커버 재료 또는 습윤 와이프를 포함하는 수분산성 제품.

#### 청구항 30

제27항의 섬유상 기질을 포함하는 습윤 와이프.

### 명세서

#### 기술 분야

<1> 본 발명은 이온 감응성, 수분산성 중합체 제제에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 이온 감응성, 수분산성 중합체 제제의 제조 방법 및 일회용 제품용 결합제 조성물로서의 이들의 응용에 관한 것이다. 아울러, 본 발명은 이온 감응성, 수분산성 결합제 조성물을 함유한 습윤 와이프(wet wipe)와 같은 일회용 제품에 관한 것이다.

#### 배경 기술

<2> 수 년 동안, 폐기 가능성의 문제가 기저귀, 습윤 와이프, 요실금 의복 및 여성 위생 제품과 같은 일회용 제품을 생산하는 산업에서 문제가 되어 왔다. 이 문제를 해결하는 데 있어서 많은 진보가 있어 왔지만, 약한 연결 고리 중 하나는 물 중에서 쉽게 용해되거나 또는 분해되지만, 충분한 사용중 강도를 갖는 경제적인 접착성 섬유상 웹을 만들어 낼 수 없다는 것이다. U.K. 특허 공개문헌 제2,241,373호 및 U.S. 특허 제4,186,233호 참조. 이 같은 제품없이는, 사용자가 제품을 변기에서 흘러보내 제품을 처리할 수 있는 능력이 크게 감소한다 (완전히 제

거되지 않는다면). 아울러, 제품이 쓰레기 매립지 중에서 분해될 수 있는 능력이 굉장히 제한되어 있는데, 이는 생분해 또는 광분해가 잘 되는 제품 성분의 상당 부분이 분해된다 하더라도 장시간에 걸쳐 분해되는 플라스틱 중에 캡슐화되거나 또는 상기 플라스틱에 의해 결합되어 있기 때문이다. 따라서, 플라스틱이 물 존재 하에서 분해되는 경우, 내부 성분은 플라스틱 캡슐화 또는 결합의 과열 결과로 분해될 수 있다.

<3> 기저귀, 여성용 위생 제품 및 성인용 요실금 위생 제품과 같은 일회용 제품은 변기에서 흘러보내 처리되도록 제조될 수 있다. 일반적으로, 이같은 생성물은 체액이 생성물의 흡수 코아에 의해 흡수될 수 있도록 소변 또는 땀과 같은 체액을 재빨리 통과시키는 몸측 라이너를 포함한다. 일반적으로, 몸측 라이너는 접착성 섬유상 웹일 수 있으며, 이는 바람직하게는 유연성 및 가요성과 같은 다수의 특징을 보유한다. 몸측 라이너 물질의 섬유상 웹은 통상적으로 랜덤한 다수의 섬유를 습윤 또는 건조 (공기) 레이싱시키고 이들을 결합시켜 결합제 조성물을 함유한 접착성 섬유상 웹을 형성한다. 과거의 결합제 조성물은 이 역할을 잘 수행하였다. 그러나, 이들 조성물을 함유한 섬유상 웹은 비분산성이 되는 경향이 있어서 일반적인 가정용 위생시설에서 문제를 일으켰다.

<4> 최근의 결합제 조성물은 과거의 결합제 조성물에 비해 보다 분산성이며 보다 환경적으로 신뢰할 수 있는 것으로 개발되어 왔다. 결합제 조성물의 한 종류는 물 중에서 역의 용해도를 가진 중합체 물질을 포함한다. 이들 결합제 조성물은 따뜻한 물 중에서는 불용성이지만, 변기 중에서 나타나는 것과 같은 찬 물에서는 수용성이다. 다수의 중합체가 수용성 매질 중에서 흐림점 또는 역의 용해도 성질을 나타내는 것으로 잘 알려져 있다. 이들 중합체는 다양한 응용에 대한 다수의 문헌에서 (1) 증발 지연제로서 (JP 제6207162호); (2) 해당 온도 변화와 관련된 급격한 색 변화로 인한 온도 지시제로서 유용한 온도 감응성 조성물로서 (JP 제6192527호); (3) 특정 온도에서 불투명하며 상기 특정 온도 이하로 냉각되었을 때 투명해지는 열 감응성 물질로 (JP 제51003248호 및 JP 제81035703호); (4) 우수한 흡수 특성을 가지며 용이하게 제거할 수 있는 상처용 붕대로서 (JP 제6233809호); 및 (5) 플러시(flush)할 수 있는 개인 위생 제품 (U.S. 특허 제5,509,913호; 1996. 4.23일자로 리처드 (Richard S. Yeo)를 특허권자로 하여 등록되고, 김벌리 클라크 코퍼레이션 (Kimberly-Clark Corporation)에 양도됨) 인용되어 있다.

<5> 다른 중요한 최근의 결합제는 이온 감응성인 결합제 종류를 포함한다. 라이온 코퍼레이션 (Lion Corporation; 일본 도쿄 소재)에 양도된 다수의 미국 및 유럽 특허가 아크릴산 및 알킬 또는 아릴 아크릴레이트를 포함한 이온 감응성 중합체를 개시하고 있다. 본원에 참조문헌으로 삽입된 미국 특허 제5,312,883호, 제5,317,063호 및 제5,384,189호 및 유럽 특허 제608460A1호를 참조. 미국 특허 제5,312,883호는 플러시할 수 있는 부직포 웹용의 적합한 결합제로서 삼원혼성중합체를 개시하고 있다. 부분적으로 중성화된 아크릴산, 부틸 아크릴레이트 및 2-에틸헥실 아크릴레이트를 포함하는 개시된 아크릴산 기재 삼원혼성중합체는 어느 정도는 플러시될 수 있는 부직포 웹 중에서 사용하기에 적합한 결합제이다. 그러나, 부분적으로 중성화된 삼원혼성중합체 중의 소량의 소듐 아크릴레이트의 존재로 인해, 이들 결합제는 약 15ppm 이상의  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$ 를 함유한 물 중에서 분산하는데 실패한다. 약 15ppm 이상의  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$ 를 함유한 물 중에 놓였을 때, 상기에서 기술한 결합제를 사용한 부직포 웹은 30g/in를 초과하는 인장 강도를 유지하는 데, 이는 웹의 "분산성"에 부정적인 영향을 준다. 이같은 실패에 대해 제안된 기작은 각각의 칼슘 이온이 분자 내에서 또는 분자 사이에서 두 개의 카르복실레이트기에 결합한다는 것이다. 분자 내에서의 결합은 중합체 사슬이 꼬여지도록 하며, 이는 결국 중합체 침전을 일으킨다. 분자 사이에서의 결합은 교차결합을 일으킨다. 분자 내 또는 분자 사이의 결합 중 어느 것이 일어나든, 삼원혼성중합체는 약 15ppm 이상의  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$ 를 함유한 물 중에서 불용성이다. 삼원혼성중합체의 칼슘 이온과 카르복실레이트기 사이의 강한 상호작용으로 인해, 복합체의 분해는 일어나기가 어려운데, 이는 결합이 비가역적이기 때문이다. 따라서, 높은 농도의  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$  용액에 노출된 상기에서 기술된 중합체는 칼슘 농도가 감소하더라도 물 중에서 분산하지 않는다. 이는 플러시될 수 있는 결합제 물질로서의 중합체의 응용을 제한하는데, 왜냐하면 미국 내의 대부분의 지역이 15ppm 이상의  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$ 를 함유하는 경수를 보유하기 때문이다.

<6> 김벌리 클라크 사에 양도된 공동 계류 중인 출원, 즉, 1998. 12. 31 출원된 미국 특허 출원 시리즈 제 09/223,999호 (본원에 참조문헌으로 삽입된 문헌임)는 라이온 코퍼레이션 사의 상기에서 언급한 특허의 아크릴산 삼원혼성중합체의 개질을 개시하고 있다. 구체적으로, 미국 특허 출원 시리즈 제 09/223,99호는 개질되지 않은 라이언사의 중합체에 비해 비교적 경수, 예를 들어, 200 ppm 이하의  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$  중에서 향상된 분산성을 갖는, 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체를 개시하고 있다. 그러나, 상기에서 언급한 특허의 라이온 코퍼레이션사의 이온 감응성 중합체 및 공동 계류 중인 출원의 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산

삼원혼성중합체는 개인 위생 제품용의 결합제로서 사용되었을 때 (예를 들어, 습윤 와이프로) 일반적으로 감소된 시트 습윤도, 증가된 시트 강연도, 증가된 시트 점착성, 감소된 결합제 분무도 및 비교적 높은 생산 비용을 갖는다.

<7> 분산성 개인 위생 제품에 대한 다른 해결 방법은 카오 코포레이션(Kao Corporation, 일본 도쿄 소재)의 미국 특허 제5,281,306호에 기술되어 있다. 이 특허는 카르복실기를 함유한 수용성 결합제로 처리된 수분산성 섬유를 포함한 물 분해성 클린싱 시트, 즉, 습윤 와이프를 기술하고 있다. 클린싱 시트는 5%-95%의 수용화성 유기 용매 및 95%-5%의 물을 함유한 세정제로 처리되었다. 클린싱 시트는 습윤 강도를 유지하며, 유기 용매 기체의 세정제 중에서는 분산되지 않으나, 물 중에서는 분산된다.

<8> 다수의 특허들이 수분산성 또는 플러시될 수 있는 물질용의 다양한 이온 및 온도 감응성 조성물을 개시하고 있지만, 유연도, 가요성, 3차원성 및 탄성; 체온에서 체액 (대소변 포함) 존재 하에서의 위킹 및 구조적 일체성; 및 나무 뿌리에 의해 또는 하수도관에서 섬유가 얽히지 않도록 변기에서 플러싱한 후에 적정한 섬유 분산도를 보유한 분산성 제품에 대한 요구가 존재한다. 아울러, 공지의 이온 감응성 중합체, 예를 들어, 라이온 코포레이션사 및 김벌리 클라크사의 공동 계류 중인 출원의 이온 감응성 중합체는 높은 전단 속도에서 비교적 높은 점도를 가져 분무에 의한 응용을 불가능하게 하거나 실현 불가능하게 한다. 아울러, 모든 지역, 연수 및 경수 지역에서 수분산성을 갖는 플러시될 수 있는 제품에 대한 요구가 당업계에 존재한다. 또한, 간단하고 균일한 응용으로 사용될 수 있고 분산될 수 있으며 제품 중으로 침투되는 제품의 습윤도를 감소시키지 않는 수분산성 결합제에 대한 필요가 존재한다. 마지막으로, 저장시 안정하며, 사용시 목적하는 수준의 습윤 강도를 유지하며, 비교적 유기 용매가 없거나 또는 실질적으로 유기 용매가 없는 습윤 조성물로 적신, 수분산성의 플러시될 수 있는 습윤 와이프에 대한 요구가 존재한다. 이같은 제품은 과거의 제품들이 달성하는 데 실패하였던, 제품 안정성 및 환경적 이해관계를 손상시키지 않으며 합리적인 가격으로 요구된다.

## 발명의 상세한 설명

<9> 발명의 요약

<10> 본 발명은 상기에서 기술한 문제들을 해결하기 위해 개발된 이온 감응성 중합체 제제와 아울러 현재 이용할 수 있는 이온 감응성 중합체 및 문헌에서 기술된 기타 중합체들에 관한 것이다. 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제는 "축발 특성"을 가지고 있어, 중합체가 0.3% 내지 10% 농도의 일가염 용액과 같은 특정 유형 및 농도의 이온을 포함하는 습윤 조성물 중에서 불용성이지만, 200ppm (백만분율) 이하의 칼슘 및 마그네슘 이온을 함유한 경수와 같은 이가염 용액을 포함한 물로 희석되었을 때 수용성이 된다. 칼슘 이온에 의한 이온 가교결합으로 인해 경수 중에서 분산성을 잃어버리는 일부 이온 감응성 중합체 제제와는 달리, 본 발명의 중합체 제제는 칼슘 및(또는) 마그네슘 이온에 대해 비교적 불용성이다. 그 결과, 본 발명의 중합체 제제를 함유하는 플러시될 수 있는 제품은 경수 중에서 분산성을 유지한다. 아울러, 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제는 분무 가능성 또는 감소된 고전단 점도의 향상된 성질, 향상된 제품 습윤도 또는 제품 강연도 및 점착성의 감소된 성질을 가질 수 있다.

<11> 본 발명의 중합체 제제는 다양한 개인용 위생 제품 중의 몸측 라이너, 체액 분배 물질, 체액 흡수 물질(서지) 또는 커버 재료와 같은 에어 레이드 및 습식 부직포 패브릭(fabric)용의 결합제 또는 구조적 성분으로 유용하다. 본 발명의 중합체 제제는 플러시될 수 있는 개인용 위생 제품용의 결합 물질로 특히 유용하고, 세정제, 소독제 등을 포함하는 와이프를 포함하여 특히 피부 클린싱 및 처리, 메이크업 제거, 매니큐어 제거, 의료 제품과 같은 개인 용도용의 습윤 와이프 및 경질 표면 클린싱, 자동차 보호용 용도의 와이프로써 유용하다. 플러시될 수 있는 제품은 저장 및 사용시 일체성 또는 습윤 강도를 유지하고, 염 농도가 임계 수준 이하로 떨어질 때 변기에서 폐기 후 분리되거나 또는 분산된다. 처리를 위한 적합한 기질은 크레이프되거나 또는 크레이프되지 않은 조직, 코폼(coform) 제품, 유체결합 웹, 에어레이드 매트, 솜털 펄프, 부직포 웹 및 이들의 복합물과 같은 조직을 포함한다. 크레이프되지 않은 조직의 제조 방법 및 본 발명의 성형된 3차원 조직 웹은 문헌 [미국 특허 연속 출원 제08/912,906호, "Wet Resilient Webs and Disposable Articles Made Therewith," (F. -J. Chen et al., 1997. 8. 15 출원); 미국 특허 제5,429,686호 (Chiu et al. 1995. 7. 4 등록); 미국 특허 제5,399,412호, (S. J. Sudall 및 S. A. Engel 1995. 3. 21 등록); 미국 특허 제5,672,248호, (Wendt et al. 1997. 9. 30 등록); 및 미국 특허 제5,607,551호, (Farrington et al. 1997. 3. 4 등록)]에서 찾아 볼 수 있다. 이들 모두는 그 전체가 본원에 참조문헌으로 삽입되었다. 상기 특허들의 성형된 조직 구조는 습윤 와이프 중 우수한 클리닝을 제공하는 데 특히 유용할 수 있다. 또한, 우수한 클리닝은 다른 기질 중 어느 정도의 텍스처를 제공함과 아울러, 텍스처화된 패브릭 상에 엠보싱, 성형, 습윤화 및 관통 공기 건조 등을 하여 촉진될

수 있다.

<12> 에어레이드 물질은 실질적으로 건조 조건 하에서 일반적으로 수평으로 이동하는 와이어 형성 스크린 상에서 섬유 및 기타 임의의 물질을 함유한 기류를 계량하여 형성될 수 있다. 섬유 및 열가소성 물질의 에어 레잉 혼합 물용의 적합한 시스템 및 장치가 예를 들어, 하기 문헌들 [미국 특허 제4,157,724호 (Persson, 1979. 6. 12 등록 및 1984. 12. 25자로 미국 특허 제31,775로 재등록); 미국 특허 제4,278,113호 (Persson, 1981. 7. 14 등록); 미국 특허 제4,264,289호 (Day, 1981. 4. 28 등록); 미국 특허 제4,352,649호 (Jacobsen et al. 1982. 10. 5 등록); 미국 특허 제4,353,687호 (Hosler, et al., 1982. 10. 12 등록); 미국 특허 제4,494,278호 (Kroyer, et al., 1985. 1. 22 등록); 미국 특허 제4,627,806호 (Johnson, 1986. 12. 9 등록); 미국 특허 제4,650,409호 (Nistri, et al., 1987. 3. 17 등록); 및 미국 특허 제4,724,980호 (Farley, 1988. 2. 16 등록); 및 미국 특허 제4,640,810호 (Laursen et al., 1987. 2. 3 등록)]에 개시되어 있다.

<13> 또한, 본 발명은 상기에서 기술한 독특한 중합체 제제를 결합 조성물로 사용하여, 일반적인 경수 중에서 발견되는 것보다 실질적으로 높은 특정 농도의 일가 이온과 같은 제1 이온 조성물을 함유한 액체 중에서 안정한, 커버 재료 (라이너), 흡수(서지) 물질 및 습윤 와이프를 포함하는 수분산성 부직포의 제조 방법을 개시하고 있다. 생성된 부직포는 조정된 이온 선택성으로 인해 플러시될 수 있고 수분산성이며, 이는 미국 및 전세계의 화장실에서 발견되는 물의 경도에 관계없이 촉발될 수 있다. 본 발명에 따른 바람직한 생성물은 또한 향상된 성질의 유연성 및 가요성을 가질 수 있다. 또한, 이같은 제품은 감소된 점착성을 가진다. 어떤 실시태양에서, 이같은 제품이 처리되는 중합체 제제는 향상된 성질의 분무도를 가질 수 있으며, 이는 제품 상의 중합체 분배 및 제품 중으로의 중합체 침투를 향상시키고, 아울러 응용을 용이하게 하며, 이는 비용 감소로 이어진다.

<14> 아울러, 본 발명은 습윤 와이프용의 향상된 습윤 조성물을 개시하고 있다. 본 발명의 중합체 제제를 사용한 습윤 와이프는 저장시 안정하며, 사용시 목적하는 수준의 습윤 강도를 보유하며, 비교적 유기 용매가 없거나 또는 실질적으로 없는 습윤 조성물 또는 세정제로 적셔진다.

<15> 본 발명의 이들 특징 및 장점은 기술된 실시태양 및 첨부된 도면 및 청구범위의 하기 상세한 기술을 검토하면 명백해 질 것이다.

#### <16> 도면의 간단한 설명

<17> 도 1은 이온 환경과 침지 시간의 함수로서 3개의 결합제 제제에 대한 습윤 강도 데이터를 기술한 도면이고,

<18> 도 2는 68 gsm의 연질목 에어레이드 웹 및 이온 감응성 결합제를 포함한 패브릭이 칼슘 이온을 함유한 용액 중에 침지되었을 때 습윤 인장 강도가 시간에 따라 어떻게 변화할 수 있는지(침지 시간 범위에 대해 2.54cm 당 CDWT (그램)으로 나타냄)를 보여주는 차트이고,

<19> 도 3은 75/25의 비율로 Dur-O-Set<sup>®</sup> RB 중합체로 블렌드된 술폰화된 염 감응성 결합제와 도 2에서 얻은 Lion SSB-3b 제품(코드 3300으로 표지됨)의 두 데이터 세트를 비교한 도면임.

#### <20> 발명의 상세한 설명

<21> 플러시될 수 있거나 또는 수분산성의 개인용 위생 제품 중에서의 사용하기에 적합한 효율적인 이온 감응성 제제가 되기 위해서는 바람직하게는 (1) 기능적, 즉, 조절된 조건 하에서 습윤 강도를 유지하고, 전세계의 변기 또는 하수관에서 발견되는 것과 같은 연수 또는 경수 중에서 재빨리 용해되거나 또는 분산되며; (2)안정하며 (비독성); 또한 (3) 비교적 경제적이여야 한다. 상기 요인들 외에도, 이온 감응성 제제가 습윤 와이프와 같은 부직포 기질용의 결합제 조성물로 사용되었을 때, 바람직하게는 (4) 상업적 기준에서 처리될 수 있어야 하며, 즉, 큰 규모 기준에서 비교적 빨리 도포될 수 있어야 하며 (예를 들어, 분무에 의해), 이에 따라, 높은 전단 속도에서 비교적 낮은 점도를 가진 결합제 조성물을 요구하며; (5) 허용할 수 있는 수준의 시트 또는 기질 습윤성을 제공해야 되며; (6) 향상된 제품 촉감, 예를 들어, 향상된 제품 가요성 및 감소된 점착성을 제공해야 한다. 본 발명의 습윤 와이프를 처리하는 습윤 조성물은 상기 장점 중 일부를 제공할 수 있으며, 아울러, (7) 향상된 피부 보호, 예를 들어, 감소된 피부 자극 또는 기타 이점, (8) 향상된 촉각 성질, 및 (9) 피부 위의 마찰과 매끄러움 (피부 활주) 사이에서 균형을 제공함으로써 우수한 클린싱을 촉진하는 것 중 1 이상을 제공할 수 있다. 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제 및 이들로 제조된 제품, 특히 하기에서 기술한 습윤 조성물을 포함하는 습윤

와이프는 상기 기준 중 많은 수를 또는 그 전부를 만족시킬 수 있다. 물론, 본 발명의 범위 내에 들어가기 위해서 본 발명의 바람직한 실시태양의 장점의 모두를 만족시켜야 하는 것은 아니다.

<22> 본 발명의 중합체 제제는 이온 감응성 중합체와 같은 단일의 촉발될 수 있는 중합체로부터 또는 촉발될 수 있는 중합체 및 공결합체와 같은 2 이상의 상이한 중합체의 조합으로부터 제조될 수 있다. 바람직하게는, 본 발명의 중합체 제제의 1종 이상의 중합체는 이온 감응성 중합체이다. 이온 감응성 중합체는 당업계에 공지되어 있으며, 물 중에 존재하는 이온의 유형 및 양에 따라 그 수용성이 변화하는 임의의 중합체를 포함한다. 본 발명에서 유용한 이온 감응성 중합체는 이에 한정되지는 않지만 상기에서 거론된 라이온사의 중합체, 예를 들어, 라이온 아크릴산 삼원혼성중합체, 킴벌리 클라크 월드와이드 인크에 양도된 공동 계류 중인 출원 제09/223,99호의 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체; 공동 계류 중인 미국 특허 연속 출원 (2000. 5. 4 출원됨; 발명의 명칭 "Ion-Sensitive Hard Water Dispersible Polymers and Applications Therefor"; KC No. 15851; J&A No. 11302-0481; Express Mail Label No. EL498682165US; 이 또한 킴벌리 클라크 월드와이드 인크에 양도됨)의 아크릴산이 없는 중합체; 및 미국 특허 제6,043,317호 (2000. 3. 28자로 넄릭 (Mumick) 등에게 등록되고, 킴벌리 클라크 월드와이드, 인크에 양도됨)의 중합체를 포함하여 기타 이온 및 화학물질 감응성 중합체를 포함한다. 이들 개시 문헌은 본원에 그 전체가 참조문헌으로 삽입되었다.

<23> 기타 공지의 촉발가능한 중합체는 온도 감응성 및 열 감응성 중합체 및 화장실 변기물 또는 기타 물 공급원에 첨가된 분산 보조제 (온도 변화를 이용하여 중합체가 물 중에서 분해될 수 있도록 하는 다른 방법이 있음을 알아낸 팜플론 (Pomplun) 등에게 1999. 9.7일자로 등록되고, 킴벌리 클라크 월드와이드 인크에 양도된 미국 특허 제5,948,710호에서 언급됨)의 존재 하에서 분산될 수 있는 중합체를 포함한다. 특정 중합체는 흐림점 온도를 나타낸다. 그 결과, 이들 중합체는 특정 온도에서 용액으로부터 침전해 나올 것이고, 이 온도가 흐림점이다. 이들 중합체는 섬유를 형성하는 데 사용될 수 있으며, 이는 특정 온도 이상에서 물 중에서 불용성이지만, 낮은 온도에서 수용성이 되어서 물 중에서 분해될 수 있다. 그 결과, 소변과 같은 체액 중에서, 체온 (37℃) 또는 체온에 가까운 온도에서 분해되지 않지만, 체온보다 낮은 온도, 예를 들어, 실온 (23℃)에서 물 중에 놓였을 때 분해되는 중합체를 선택하거나 또는 블렌드하는 것이 가능하다. 이 같은 중합체의 예는 폴리비닐메틸에테르 (흐림점이 34℃)이다. 이 중합체가 37℃에서 소변과 같은 체액에 노출되었을 때, 이는 그 온도가 흐림점 (34℃) 이상이므로 분해되지 않을 것이다. 그러나, 중합체가 실온 (23℃)에 놓였을 때, 흐림점 미만의 온도의 물에 노출되게 되므로, 중합체는 시간이 지남에 따라 용액으로 돌아간다. 따라서, 중합체는 분해되기 시작한다. 폴리비닐메틸에테르 및 공중합체의 블렌드도 마찬가지로 여겨진다. 기타 냉수에 용해되는 중합체는 폴리(비닐 알콜) 그래프트 공중합체 (일본 오사카 소재의 니폰 신테틱 케미칼 캄파니 엘티디 (Nippon Synthetic Chemical Company Ltd.)사에 의해 공급되는 코드명 Ecomaty AX2000, AX10000 및 AX300G)를 포함한다.

## <24> 이온 감응성 중합체

<25> 이온 감응성 라이온 중합체 및 상기에서 참조된 킴벌리 클라크 월드와이드 인크사의 공동 계류 중인 출원 및 미국 특허의 이온 감응성 중합체가 본 발명에서 유용하다. 공동 계류 중인 특허 출원 제09/223,99호 (킴벌리 클라크 월드와이드 인크 사에 양도됨)의 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체가 바람직한데, 이는 라이온사의 중합체 및 기술 문헌에서 인용된 기타 중합체들과는 달리 상기 특허 출원 제09/223,99호의 중합체는 약 10ppm의  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$  내지 약 200ppm의  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$ 를 포함하는 물 중에서 용해되기 때문이다. 공동 계류 중인 출원의 중합체는 물 중에서 중합체의 음이온과 양이온 사이에서 존재할 수 있는 강한 상호작용을 최소화하기 위해서 제조된다. 상기 강한 상호작용은 피어슨 [R. G. Pearson, Journal of the Americal Chemical Society, vol. 85, pg. 3533 (1963)]에 의해 또는 이삭 (N. S. Issacs)의 텍스트 [Physical Organic Chemistry, published by Longman Scientific and Technical with John Wiley & Sons, Inc. New York (1987)] 중에서 제안된 굳은 산-무른 산-염기 이론을 통해 설명될 수 있다. 경성 음이온 및 경성 양이온은 서로 강하게 상호작용한다. 또한, 연성 음이온과 연성 양이온은 서로 강하게 상호작용한다. 그러나, 연성 음이온 및 경성 양이온은 반대로 서로 약하게 상호작용한다. 라이온사의 중합체 중에서, 소듐 아크릴레이트의 카르복실레이트 음이온은 경성 음이온으로, 이는 중간 정도의 경수 및 경수 중에 존재하는 경성 양이온,  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$ 와 강하게 상호작용한다. 카르복실레이트 음이온을 술포네이트 음이온과 같은 연성 음이온으로 교체함으로써, 이온에 의해 촉발될 수 있는 중합체의 음이온과 중간 정도의 경수 중에 존재하는 경성 양이온,  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$

의 상호작용이 감소된다.

- <26> 본원에서 사용된 "연수"란 용어는 약 10 ppm 미만의 2가 이온 함량을 함유한 물을 말한다. 본원에서 사용된 "중간 정도의 경수"란 용어는 약 10 내지 약 50 ppm의 2가 이온 함량을 함유한 물을 말한다. 본원에서 사용된 "경수"란 용어는 약 50 ppm 내지 약 200 ppm의 2가 이온 함량을 함유한 물을 말한다. 중합체의 소수성/친수성 균형 및 조성물과 아울러 제제를 형성하는 중합체의 조합을 조절함으로써, 목적하는 사용시의 결합 강도 및 수 중의 수분산도를 갖는 이온 감응성 제제가 생산된다. 이온 감응성 중합체는 삼원혼성중합체와 같은 공중합체일 수 있다.
- <27> 본 발명의 이온 감응성 아크릴산 공중합체는 공중합체, 특히 삼원혼성중합체로 자유 라디칼 공중합반응을 할 수 있는 아크릴산 단량체 및 아크릴산 에스테르 (알킬 아크릴레이트) 단량체의 임의의 조합을 포함할 수 있다. 적합한 아크릴산 단량체는 아크릴산 및 메타크릴산을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 적합한 아크릴산 단량체는 탄소수가 1 내지 18개인 알킬기 또는 탄소수가 3 내지 18개인 시클로알킬기를 갖는 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르를 포함하나 이에 제한되지는 않으며, 탄소수가 1 내지 12개인 알킬기 또는 탄소수가 3 내지 12개인 시클로알킬기를 갖는 아크릴산 에스테르 및(또는) 메타크릴산 에스테르가 단독으로 또는 조합으로 사용되는 것이 바람직하다. 기타 적합한 단량체는 아크릴아미드 및 메타크릴아미드 기재 단량체, 예를 들어, 아크릴아미드, N,N-디메틸 아크릴아미드, N-에틸 아크릴아미드, N-이소프로필 아크릴아미드 및 히드록시메틸 아크릴아미드, N-비닐피롤리돈, N-비닐포름아미드, 히드록시알킬 아크릴레이트 및 히드록시알킬 메타크릴레이트, 예를 들어, 히드록시에틸 메타크릴레이트 및 히드록시에틸 아크릴레이트를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 기타 적합한 아크릴산 단량체 및 아크릴산 에스테르 단량체는 미국 특허 제5,317,063호(일본 도쿄 소재의 라이온 코포레이션에 양도됨)에 개시되어 있으며, 이 개시 문헌은 그 전체가 본원에 참조문헌으로 삽입되었다. 특히 바람직한 아크릴산 삼원혼성중합체는 LION SSB-3b (라이온 코포레이션으로부터 구입가능)이다 (다른 실시태양에서, 이온 감응성 중합체는 아크릴산 또는 그 유도체가 아닌 단량체로부터 제조되거나, 또는 아크릴산, 메타크릴산 및 그의 염들이 비교적 결여되어 있다).
- <28> 본 발명의 공중합체의 아크릴산 중의 단량체의 상대적인 양은 생성된 중합체에서 목적하는 성질에 따라 변화할 수 있다. 공중합체 중의 아크릴산의 몰%는 약 70 몰% 이하이다. 보다 구체적으로는, 공중합체 중의 아크릴산 단량체의 몰%는 약 15 몰% 내지 약 50 몰%이다. 보다 구체적으로는, 공중합체 중의 아크릴산 단량체의 몰%는 약 25 내지 약 40 몰%이다.
- <29> 보다 구체적으로, 본 발명에서 유용한 아크릴산 공중합체의 예는 10 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 70 중량%의 아크릴산 및(또는) 메타크릴산과 90 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 80 중량% 내지 30 중량%의 아크릴산 에스테르 및(또는) 메타크릴산 에스테르(탄소수가 1 내지 18개인 알킬기 또는 탄소수가 3 내지 18개인 시클로알킬기를 가짐)의 공중합체 (여기서, 1 내지 60 몰%, 바람직하게는 5 내지 50 몰%의 아크릴산 및(또는) 메타크릴산은 중성화되어 염을 형성); 또는 30 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게는 40 중량% 내지 65 중량%의 아크릴산과 5 중량% 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 중량% 내지 25 중량%의 아크릴산 에스테르 및(또는) 메타크릴산 에스테르 (탄소수가 8 내지 12개인 알킬기를 가짐) 및 20 중량% 내지 40 중량%, 바람직하게는 25 중량% 내지 35 중량%의 아크릴산 에스테르 및(또는) 메타크릴산 에스테르 (알킬기가 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 알킬기를 가짐)의 공중합체 (여기서, 1 내지 50 몰%, 바람직하게는 2 내지 40 몰%의 아크릴산은 중성화되어 염을 형성함)을 포함한다.
- <30> 본 발명의 아크릴산 공중합체는 중합체의 최종 용도에 따라 달라지는 평균 분자량을 가질 수 있다. 본 발명의 아크릴산 공중합체는 약 10,000 내지 약 5,000,000 범위의 평균 분자량을 갖는다. 보다 구체적으로, 본 발명의 아크릴산 공중합체는 약 25,000 내지 약 2,000,000, 보다 구체적으로는, 약 200,000 내지 약 1,000,000 범위의 평균 분자량을 갖는다.
- <31> 본 발명의 아크릴산 공중합체는 다양한 중합반응 방법에 따라, 바람직하게는 용액 중합반응 방법에 따라 제조될 수 있다. 중합반응 방법에 적합한 용매는 메탄올, 에탄올 및 프로판올과 같은 저급 알콜; 물과 상기에서 언급한 1종 이상의 저급 알콜의 혼합 용매; 및 물과 1종 이상의 저급 케톤, 예를 들어, 아세톤 또는 메틸 에틸 케톤의 혼합 용매를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.
- <32> 본 발명의 중합반응 방법에서 임의의 중합반응 개시제가 사용될 수 있다. 특정 개시제의 선택은 사용된 중합반응 온도, 용매 및 단량체를 포함하나 이에 제한되지는 않는 다수의 인자에 의존할 수 있다. 본 발명에서 사용하기에 적합한 중합반응 개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴, 2,2'-아조비스(2-메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸발레로니트릴), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드록시클로라이드, 2,2'-아조비스

(N,N'-디메틸렌이소부틸아미딘), 포타슘 퍼술페이트, 암모늄 퍼술페이트 및 과산화수소 수용액을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 중합반응 개시제의 양은 바람직하게는 존재하는 단량체의 총 중량 기준으로 약 0.01 내지 5 중량%의 범위일 수 있다.

<33> 중합반응 온도는 사용된 중합반응 용매, 단량체 및 개시제에 따라 변화할 수 있으나, 일반적으로는 약 20℃ 내지 약 90℃의 범위이다. 중합반응 시간은 일반적으로 약 2 내지 약 8 시간의 범위이다.

<34> 본 발명에 따른 술페이트 음이온 개질된 아크릴산 공중합체는 1종 이상의 술페이트 함유 단량체와 함께 본 발명의 아크릴산 공중합체 중으로 함유된 친수성 단량체, 예를 들어, 아크릴산 또는 메타크릴산을 포함한다. 술포네이트 음이온의 음 전하가 카르복실레이트 음이온 중의 단 2개의 산소 원자와 작은 탄소 원자에 반해 3개의 산소 원자와 큰 황 원자에 걸쳐 비편재화되어 있으므로 이들 단량체의 술포네이트 음이온이 카르복실레이트 음이온보다 연성이다. 연성 술포네이트 음이온을 함유한 이들 단량체는 경수 중에 존재하는 다가 이온, 특히  $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Mg}^{2+}$  이온과 덜 반응한다. 적합한 술포네이트 함유 단량체는 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산(AMPS) 및 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산의 유기 또는 무기염, 예를 들어, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산의 알칼리 토금속 및 유기 아민염, 특히 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산(NaAMPS)의 나트륨염을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 추가적인 적합한 술포네이트 함유 단량체는 2-메틸-2-프로펜 술포산, 비닐 술포산, 스티렌 술포산, 2-술포프로필 메타크릴레이트 및 3-술포프로필 아크릴레이트 및 이들의 유기 또는 무기염, 예를 들어, 알칼리 토금속 및 유기 아민염, 예를 들어, 알킬기가  $\text{C}_1\text{-C}_8$ 인 알킬 암모늄 히드록사이드를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 이온 감응성 중합체의 소수성/친수성 균형을 유지하기 위해서, 1종 이상의 소수성 단량체가 중합체에 첨가된다.

<35> 본 발명의 이온 감응성 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 공중합체는 하기 단량체를 포함하는 단량체들로부터 제조될 수 있다; 아크릴산, 메타크릴산 또는 이들의 조합; 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판술포산(AMPS) 및 이들의 유기 또는 무기염, 예를 들어, 이들의 나트륨염(NaAMPS); 부틸 아크릴레이트; 및 2-에틸헥실 아크릴레이트. 바람직하게는, 본 발명의 이온 감응성 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 공중합체는 아크릴산; AMPS; NaAMPS 또는 이들의 조합; 부틸 아크릴레이트; 및 2-에틸헥실 아크릴레이트로부터 제조된다. 바람직하게는, 단량체는 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 공중합체 중에 하기 몰%로 존재한다; 아크릴산, 약 35 내지 80 몰% 미만; AMPS 또는 NaAMPS, 0 초과 약 20 몰% 이하; 부틸 아크릴레이트 0 초과 약 65 몰% 이하; 및 2-에틸헥실 아크릴레이트, 0 초과 약 45 몰% 이하. 가장 구체적으로, 단량체는 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 공중합체 중에 하기 몰%로 존재한다; 아크릴산, 약 50 내지 약 67 몰%; AMPS 또는 NaAMPS, 0 초과 약 10 몰% 이하; 부틸 아크릴레이트 약 15 내지 약 28 몰%; 및 2-에틸헥실 아크릴레이트 약 7 내지 약 15 몰%. 보다 구체적으로, 단량체는 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 공중합체 중에 하기 몰%로 존재한다; 아크릴산, 약 57 내지 약 66 몰%; AMPS 또는 NaAMPS, 약 1 내지 약 6 몰%; 부틸 아크릴레이트 약 15 내지 약 28 몰%; 및 2-에틸헥실 아크릴레이트 약 7 내지 약 13 몰%; 특히, 약 60 몰%의 아크릴산, 약 5 몰%의 AMPS 또는 NaAMPS, 약 24.5 몰%의 부틸 아크릴레이트 및 약 10.5 몰%의 2-에틸헥실 아크릴레이트.

<36> AMPS가 단량체 중 하나로 사용되는 경우, 산 성분의 최소한 일부를 중성화시키는 것이 바람직하다. 산 성분을 중성화시키기 위해서 임의의 무기 염기 또는 유기 염기가 중성화제로 사용될 수 있다. 중성화제의 예는 무기 염기, 예를 들어, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화 리튬 및 탄산나트륨 및 아민, 예를 들어, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 디에틸아미노에탄올, 암모니아, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 모르폴린을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 바람직한 중성화제는 수산화나트륨, 수산화칼륨 또는 이들의 조합을 포함한다.

<37> 또한, 염 감응성을 가진 술포네이트 개질된 공중합체는 존재하는 중합체, 예를 들어, 공중합체 또는 아크릴산 유도된 삼원혼성중합체의 술포화에 의해 생성될 수 있다. 중합체를 술포화하는 방법은 당업계에 잘 공지되어 있다. 술포화된 또는 술페이트된 중합체는 하기 특허 문헌들 [미국 특허 제3,624,069호 (Schwelger, 1971. 11 등록); 미국 특허 제4,419,403호 (Varona, 1096. 12. 6 등록); 미국 특허 제522,967호 (Shet, 1996. 6. 4 등록); 미국 특허 제4,220,739호 (Wallis, 1980. 9. 2 등록); 미국 특허 제5,783,200 (Motley et al., 1998. 7. 21 등록)]과 아울러 하기 특허 문헌들 [미국 특허 제2,400,720호; 동 제2,937,066호; 동 제2,786,780호; 동 제2,832,696호; 동 제3,613,957호 및 제3,740,258호]에 기술되어 있으며, 이 모두는 본원에 참조문헌으로 삽입되었다. 황산화반응 및 술포화반응의 원리 (예를 들어, 술포산 처리를 통해, 티오닐 클로라이드 또는 클로로술포산에 의한 반응으로, 또는 술포 트리옥사이드에 노출시켜)는 문헌들 [Samuel Shore and D. R. Berger in "Alcohol and Ether Alcohol Sulfates," in Anionic Surfactants, Part 1, ed. Warner M. Linfield, New

York: Marcel Dekker, Inc., 1976, pp. 135-149; and by Ben E. Edwards, "The Mechanisms of Sulfonation and Sulfation," in Anionic Surfactants, Part 1, ed. Warner M. Linfield, New York: Marcel Dekker, Inc., 1976, pp. 111-134]에 기술된 경로 중에 있으며, 두 문헌은 본원에 참조문헌으로 삽입되었다.

<38> 본 발명의 추가의 실시태양에서, 상기에서 기술된 이온 감응성 중합체 제제는 플러시될 수 있거나 (또는) 플러시될 수 없는 제품용 결합 물질로 사용된다. 미국 전역에서 플러시될 수 있는 제품 중의 효과적인 결합체가 되기 위해서는, 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제는 안정해야 하며, 건조되거나 또는 상대적으로 낮은 농도의 일가 이온 중에서 그 일체성을 유지해야 하지만, 약 200 ppm 이하의 이가 이온, 특히 칼슘 및 마그네슘 이온을 함유한 물 중에서는 가용성이 되어 한다. 바람직하게는, 본 발명의 아크릴산 공중합체를 함유한 이온 감응성 중합체 제제는 일가 이온을 함유한 1종 이상의 무기 및(또는) 유기 염을 약 0.3 중량% 이상 함유한 염 용액 중에서 불용성이다. 보다 바람직하게는, 본 발명의 아크릴산 공중합체를 함유한 이온 감응성 중합체 제제는 일가 이온을 함유한 1종 이상의 무기 및(또는) 유기 염을 약 0.3 중량% 내지 약 5.0 중량% 함유한 염 용액 중에서 불용성이다. 보다 더 바람직하게는, 본 발명의 아크릴산 공중합체를 함유한 이온 감응성 중합체 제제는 일가 이온을 함유한 1종 이상의 무기 및(또는) 유기 염을 약 1.0 중량% 내지 약 3.0 중량% 함유한 염 용액 중에서 불용성이다. 적합한 일가 이온은  $\text{Na}^+$  이온,  $\text{K}^+$  이온,  $\text{Li}^+$  이온,  $\text{NH}_4^+$  이온, 저분자량 4차 암모늄 화합물 (예를 들어, 임의의 측쇄기 상에 5개 미만의 탄소 원자를 가진 것) 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

<39> 다른 실시태양 중에서, 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 공중합체를 함유하는 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제는 일가 이온을 함유한 1종 이상의 무기 및(또는) 유기염을 약 1 중량% 이상 함유한 염 용액 중에서 불용성이다. 보다 바람직하게는, 본 발명의 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체를 함유한 이온 감응성 중합체 제제는 일가 이온을 함유한 1종 이상의 무기 및(또는) 유기 염을 약 1 중량% 내지 약 5.0 중량% 함유한 염 용액 중에서 불용성이다. 보다 더 바람직하게는, 본 발명의 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체를 함유한 이온 감응성 중합체 제제는 일가 이온을 함유한 1종 이상의 무기 및(또는) 유기 염을 약 1 중량% 내지 약 3.0 중량% 함유한 염 용액 중에서 불용성이다. 적합한 일가 이온은  $\text{Na}^+$  이온,  $\text{K}^+$  이온,  $\text{Li}^+$  이온,  $\text{NH}_4^+$  이온, 저분자량 4차 암모늄 화합물 (예를 들어, 임의의 측쇄기 상에 5개 미만의 탄소 원자를 가진 것) 및 이들의 조합을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

<40> 미국 화학 협회가 수행한 최근의 연구에 따르면, 미국 전역의 물 경도는 크게 변화하는데, 연수의 경우  $\text{CaCO}_3$  농도가 거의 0부터 아주 센 물의 경우에는 약 500 ppm  $\text{CaCO}_3$  (약 200 ppm  $\text{Ca}^{2+}$ )의 범위이다. 국토 전체에서 (및 전세계를 통해) 중합체 제제의 분산도를 보증하기 위해서, 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제는 바람직하게는 약 50ppm 이하의  $\text{Ca}^{2+}$  및(또는)  $\text{Mg}^{2+}$  이온을 함유한 물 중에서 용해성이다. 보다 바람직하게는, 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제는 약 100ppm 이하의  $\text{Ca}^{2+}$  및(또는)  $\text{Mg}^{2+}$  이온을 함유한 물 중에서 용해성이다. 보다 더 바람직하게는, 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제는 약 150ppm 이하의  $\text{Ca}^{2+}$  및(또는)  $\text{Mg}^{2+}$  이온을 함유한 물 중에서 용해성이다. 보다 더 바람직하게는, 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제는 약 200ppm 이하의  $\text{Ca}^{2+}$  및(또는)  $\text{Mg}^{2+}$  이온을 함유한 물 중에서 용해성이다.

<41> 이온 감응성 라이온 중합체 및 공동 계류 중인 출원 제09/223,99호의 이온 감응성 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체와 동일한 기능성을 제공하기 위해서 폭 넓은 다양한 중합체/계면활성제 시스템이 사용될 수 있다 (술포기 또는 카르복실산기에 제한될 필요 없이). 이같은 기타의 시스템이 하기에서 기술된다.

<42>  $\text{Ca}^{2+}$ 와 부정합을 형성할 수 있는 "연성" 음이온과 같은 포스폰산기, 티오포스폰산기 또는 기타 오르가노포스포러스기를 함유한 포스포릴레이트된 중합체가 본 발명의 이온 감응성 중합체로 사용될 수 있다. 이는 개질된 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체 및 관련 겔 (일가염 또는 기타 전해질 존재로 인해 불용성으로 됨)을 포함한다. 한 실시태양에서, CMC와 같은 용해성 셀룰로오스 유도체는 인산화되고 불용성이 되어, 높은 이온 농도 또는 적당한 pH의 용액 중에서 이온 감응성 중합체 제제로서 효과적이 되지만, 수도물 중에서는 분산되게 된다. 다른 실시태양에서, 음이온성 또는 양쪽성이 될 수 있는 아미노포스핀기가 중합체에 첨가된다. 아미노포스핀기는 일차 아민과 하이포아인산염의 축합반응을 통해 첨가될 수 있다. 또한, 아민과 클로로메틸포스핀산의 반응은 문헌 [Guenther W. Wasow in "Phosphorous-Containing Anionic Surfactants," Anionic Surfactants:

Organic Chemistry, ed. Helmut W. Stache, New York: Marcel Dekker, 1996, pp. 589-590]에 기술된 것과 같은 유용한 음이온성기를 만들어 낼 수 있다. 상기에서 언급된 책의 551-629면을 포함하는 와소오우(Wasow)의 전체 장이 유용한 포스포러스기를 가진 중합체를 생성하는 것에 관련된 추가적인 교시를 제공하며, 본원에 참조 문헌으로 삽입되었다.

- <43> 포스포틸레이트된 셀룰로오스 섬유의 다른 제조 방법이 잘 알려져 있다. 이들 방법은 CMC에 적용될 수 있으며, 이는 결합제로 작용할 수 있다. 예시적인 방법은 미국 특허 제3,739,782호 (베르나르딘 (Bernardin)에게 1973. 6. 19. 등록됨)에 기술되어 있다. 셀룰로오스 및 다른 "연성" 음이온성기를 가지도록 개질된 합성 또는 천연 중합체가 본 발명의 이온 감응성 중합체로서 유용할 수 있다.
- <44> 또한, 유용한 음이온성기가 이미 제공된 천연 중합체가 본 발명에서 유용할 수 있다. 이 같은 중합체는 다수의 술페이트기를 가진 아가 및 카라기난을 포함한다. 이들은 필요한 경우 추가의 음이온성기를 가지도록 추가로 개질될 수 있다 (예를 들어, 술폰화반응, 인산화반응 등).
- <45> 또한, 2 이상의 상이한 연성 음이온성기, 예를 들어, 술폰기 및 포스포기 양자를 가진 중합체 (여기서, 상이한 음이온의 상대적인 양은 중합체의 강도, 이온 감응도 및 분산도를 최적화시키기 위해 조절될 수 있음)가 본 발명에서 유용하다. 또한, 이는 쯔비터이온성 및 양쪽성 화합물을 포함한다. 특히 여러자리양쪽성전해질이 등전 위점 이상 또는 이하에서 용이하게 가용성이 되지만, 등전위점에서는 불용성으로, 전해질 농도 및 pH에 근거한 촉발 기작의 가능성을 제공한다. 여러자리양쪽성전해질의 예는 메타크릴산 및 알릴아민의 공중합체, 메타크릴산 및 2-비닐피리딘의 공중합체, 매달린 양쪽성기를 가진 폴리실록산 이오노머 및 쯔비터이온성 일가염으로부터 직접 제조된 중합체, 예를 들어, 본원에 참조문헌으로 삽입된 문헌 [Salamone et al., all as disclosed by Irja Piirma in Polymeric Surfactants, New York: Marcel Dekker, Inc., 1992, at pp. 251-254]에 기술된 살라몬(Salamone) 등의 공단량체의 이온쌍 (IPC)를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.
- <46> 염으로 침전될 수 있는 단백질 (추가의 연성 이온기를 가지도록 임의로 개질될 수 있음)은 본 발명의 이온 감응성 중합체로서 유용할 수 있다.
- <47> 높은 농도(250ppm을 훨씬 초과하거나 또는 경수 중에서 발견될 수 있는 것보다 낮은)의 칼슘 이온이 결합제를 불용화시키지만, 결합제를 분산성으로 만들기 위해 보다 센 물이 칼슘 이온을 희석하기는 것은 허용하는, 알긴 유도체 또는 천연의 술폰화된 중합체를 포함하는 것과 같은 시스템이 본 발명에서 유용하다. 따라서, 본 발명의 이온 감응성 결합체가 임계 농도를 초과하는 일가 금속 이온을 포함하는 용액 중에서 불용성인 것이 바람직하지만, 어떤 실시태양에서는 유용한 이온 감응성 결합체가 임계 농도를 초과하는 이가 금속 이온을 포함하는 용액 중에서 불용성이지만, 이가 금속 이온 농도가 약 200ppm 또는 보다 구체적으로 약 100ppm으로 떨어졌을 때 가용성이 되어서, 이온 감응성 중합체를 결합제로 가진 섬유성 기질이 상승된 농도의 이가 금속 이온을 포함하는 용액 중에서는 우수한 습윤 강도를 유지하지만, 경수 또는 중간 정도의 센 물에서는 수분산성이 된다. 따라서, 촉발 기작은 습윤 강도를 잃고 경수 중에서도 플러시될 수 있는 미리 적신 와이프를 만들게 되고, 이는 일가 또는 이가 금속 이온, 및 특히 알칼리 금속 이온 (나트륨과 같은 일가 이온이 바람직함)의 희석으로 인한 것일 수 있다. 이온 감응성 결합체로서 사용하기 위해 개조될 수 있는 천연 중합체 및 검은 하지에서 기술된 문헌[R. L. Whistler and J. N. BeMiller in Industrial Gums, New York: Academic Press, Inc., 1973]에 기술되어 있다.
- <48> 알긴 (의약 정제용 결합체로서의 용도에서 보고된 양태에 따르면-윌스틀러(Wilstler) 및 비밀러(BeMiller)의 문헌 62면 참조-우수한 분산성을 위해서는 소듐 알기네이트 및 칼슘 알기네이트의 형태일 필요가 있음)은 알긴산, 칼슘 알기네이트 또는 일반적으로 대부분의 다가 금속염으로서는 불용성이지만, 소듐 알기네이트 또는 저분자량 아민 또는 4차 암모늄 화합물에 의한 염(p. 67)으로서는 가용성으로, 이는 본 발명에서 유용하게 사용될 수 있다. 이 물질은 특히 아연이 불용성 금속 이온일 때 사용될 수 있다.
- <49> 기타 유용한 중합체는 카라기난 및 이리도피칸을 포함하고, 두 해조 유도체는 에스테르 술페이트를 포함한다.
- <50> 셀룰로오스 및 합성 중합체를 포함하는 두 천연 중합체는 술폰기, 포스포기 및 카르복실기와 같은 음이온성기를 가질 수 있으며, 적합한 유형 및 농도의 이온 존재 하에서 다른 분자와 가교를 형성할 수 있다. 이온 농도가 실질적으로 변화했을 때, 예를 들어, 변기 몸체 중에 본 발명의 클린싱 제품을 놓았을 때, 제품은 약해지고 분해된다.
- <51> 이온 감응성 중합체는 규정된 조건 하에서 수용성 환경 중에서 분산되지만, 모든 수용성 환경 중에서 분산되지

는 않는 것들을 포함한다. 그 예는 알칼리성 분산성 또는 염수 불용성인 물질을 포함한다. 예를 들어, 이스트만(Eastman) AQ 코폴리에스테르 (테네시주 킹스포드 소재의 이스트만 케미칼 컴파니 (Eastman Chemical Company))는 증류수 중에서는 분산되지만 염수 용액 중에서는 불용성일 수 있다. 이들은 체액을 흡수하기 위해 의도된 기저귀와 같은 제품에서 사용되기 위해 고안되었다. 이들 중합체에 대한 추가 정보는 하기 특허 문헌 [유럽 특허 출원 제773,315-A1호, "Nonwoven Web Comprising Water Soluble Polyamides and Articles Constructed Therefrom," published May 14, 1997 by S. U. Ahmed.] 중에 제공되어 있다.

<52> 유용한 여러자리양쪽성 전해질은 염화나트륨 농도에 굉장히 민감한 폴리아크릴아미드 기재의 공중합체를 포함한다.

<53> 미국 특허 제3,939,836호 (그 기재 내용은 본원에 참조문헌으로 삽입되었음)는 섬유에 우수한 건조 인장 강도 (이 같은 패브릭이 혈액, 월경액 또는 소변과 같은 체액의 전형적인 염 용액과 접촉했을 때 상기 강도는 상당 부분 유지되지만, 물 중에서는 용이하게 분산됨)를 제공하는 술페이트된 셀룰로오스의 알칼리염을 기술하고 있다. 수지는 0.10 내지 0.45의 술페이트 치환 정도를 갖는다. 미국 특허 제4,419,403호 (본원에 참조 문헌으로 삽입됨)에서 셀룰로오스의 콜리이드성 술페이트 에스테르는 효과적인 수분산성 결합제로 사용되고, 여기서 결합제는 특허 제'836호보다도 훨씬 높은 정도의 술페이트 치환을 갖는다. 특허 제'403호의 결합제는 칼륨 이온 존재 하에서 겔을 형성한다. 분산성 중합체 및 습윤 와이프에 관련된 기타 특허는 하기 특허들 [U.S. Pat. Nos. 4,117,187; 5,417,977; 4,309,469; 5,317,063; 5,312,883; 5,384,189; 5,543,488; 5,571,876; 5,709,940; 5,718,790]을 포함하고, 이들의 개시 내용은 본원에 참조문헌으로 삽입되었다.

#### <54> 공결합체 중합체

<55> 상기에서 기술한 것과 같이, 본 발명의 중합체 제제는 단일의 이온 감응성 중합체 또는 2 이상의 상이한 중합체의 조합으로부터 형성되고, 여기서 1종 이상의 중합체는 이온 감응성 중합체이다. 제2의 중합체는 공결합체 중합체일 수 있다. 공결합체 중합체는 이온 감응성 중합체와 결합되었을 때 공결합체 중합체가 바람직하게는 대부분 이온 감응성 중합체 중에 분산되는- 즉, 이온 감응성 중합체는 바람직하게는 연속상이며, 공결합체 중합체는 바람직하게는 비연속상이 되는- 유형 및 양이다. 바람직하게는, 공결합체 중합체는 다수의 추가적인 기준을 만족시킬 수 있다. 예를 들어, 공결합체 중합체는 이온 감응성 중합체의 유리 전이 온도보다 낮은 유리 전이 온도, 즉,  $T_g$ 를 가질 수 있다. 아울러 또는 별법으로, 공결합체 중합체는 물 중에서 불용성이 될 수 있거나, 또는 이온 감응성 중합체의 전단점성을 감소시킬 수 있다. 공결합체는 촉발될 수 있는 중합체의 고형 질량에 비해 약 45% 이하, 구체적으로는 약 30% 이하, 보다 구체적으로는 약 20% 이하, 보다 더 구체적으로는 15% 이하 및 가장 구체적으로는 약 10% 이하의 수준으로 존재할 수 있으며, 예시적인 범위는 약 1% 내지 약 45%, 또는 약 25% 내지 약 35% 및 약 1% 내지 약 20% 도는 약 5% 내지 약 25%이다. 존재하는 공결합체의 양은 가능성이 있는 공결합체가 수불용성 결합 또는 필름을 형성하도록 충분히 낮아서, 공결합체는 처리된 기질의 분산성을 위태롭게 하는 가교결합 또는 불용성 결합을 생성할 수 없는 불연속층에 남아있다. 한 실시태양에서, 본 발명의 이온 감응성 제제는 약 75 중량%의 아크릴산 삼원혼성중합체 및 약 25 중량%의 폴리(에틸렌-비닐 아세테이트) 공결합체를 포함할 수 있다.

<56> 바람직하게는, 그러나, 필수적이지는 않게, 이온 감응성 중합체와 결합되었을 때 공결합체 중합체는 이온 감응성 중합체의 전단점성을 이온 감응성 중합체 및 공결합체 중합체의 조합이 분무될 수 있을 정도로 감소시킬 것이다. 분무될 수 있다는 것은 중합체가 분무에 의해 부직포 섬유상 기질에 도포될 수 있고, 기질 전체의 중합체의 분무 및 기질 중으로의 중합체의 침투가 중합체 제제가 기질에 균일하게 도포될 수 있을 정도라는 것을 의미한다.

<57> 공결합체 중합체는 에멀션 라텍스의 형태일 수 있다. 이 같은 라텍스 에멀션 중에서 사용된 계면활성제 시스템은 이온 감응성 중합체의 분산성을 실질적으로 훼손시키지 않아야 한다.

<58> 일부 실시태양에서, 이온 감응성 중합체 및 공결합체 중합체의 조합은 단지 이온 감응성 중합체를 함유한 제품과 비교하여 상기 조합이 도포되는 제품의 강연도를 감소시킨다. 이온 감응성 중합체, 예를 들어 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체가 습윤 와이프를 형성할 목적으로 목재 펄프의 에어 레이드층과 같은 부직포 기질에 도포되었을 때, 부직포 시트는 건조 제품의 감촉 또는 건조 기질의 부스러짐성이 운전성을 해칠 수 있을 경우 가공시 건조 웹의 취급에 해로운 바람직하지 않은 양의 강연도를 가질 수 있다. 이온 감응성 중합체와 공결합체 중합체를 결합시킴으로써, 이 같은 제품의 강연도가 감소될 수 있다.

- <59> 본원 발명의 공결합제 중합체는 중합체의 최종 용도에 따라 변화하는 평균 분자량을 가질 수 있다. 바람직하게는, 공결합제는 중합체는 약 500,000 내지 약 200,000,000 범위의 평균 분자량을 가진다. 보다 바람직하게는, 공결합제 중합체는 약 500,000 내지 약 10,000,000의 평균 분자량을 가진다.
- <60> 상기 기준의 많은 수 또는 그 전부를 만족시킬 수 있는 공결합제 중합체는 폴리(에틸렌-비닐 아세테이트), 폴리(스티렌-부타디엔), 폴리(스티렌-아크릴), 비닐 아크릴 삼원혼성중합체, 네오프렌, 폴리에스테르 락테스, 아크릴산 에멀션 락테스, 폴리 비닐 클로라이드, 에틸렌-비닐 클로라이드 공중합체, 카르복실화된 비닐 아세테이트 라텍스 등 (이들 모두는 비가교결합 (예를 들어, N-메틸올 아크릴아미드 또는 기타 가교결합제를 함유하지 않음), 가교결합, 또는 잠재적으로 가교결합(즉, 존재하는 가교결합제와 함께 제조함) 할 수 있지만, 최종 제품에서는 실질적으로 가교결합하지 않음)을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.
- <61> 특히 바람직한 비가교결합 폴리(에틸렌-비닐 아세테이트)는 Dur-O-Set<sup>®</sup> RB (뉴저지주 브릿지워터 소재의 내셔널 스타치 앤드 케미칼 코퍼레이션(National Starch and Chemical Co.)으로부터 구입가능)이다. 특히 바람직한 비가교결합 폴리(스티렌-부타디엔)은 Rovene<sup>®</sup> 4817 (노쓰 캐롤라이나주 샬럿 소재의 말라드 크릭 폴리머사(Mallard Creek Polymers)로부터 구입가능)이다. 특히 바람직한 비가교결합 폴리(스티렌-아크릴)은 Rhoplex<sup>®</sup> NM 1715K (펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스사(Rohm and Haas)로부터 구입가능)이다.
- <62> 라텍스 공결합제, 또는 잠재적으로 가교결합된 공결합제가 사용되었을 때, 라텍스가 섬유상 기질에 결합하고, 제품의 분산성을 훼손하는 실질적인 불용성 결합을 형성하지 않도록 해야 한다. 따라서, 라텍스는 NMA와 같은 가교결합제를 함유하지 않아야 하거나, 또는 가교결합용 촉매를 함유하지 않아야 하거나, 또는 양자 모두를 함유하지 않을 수 있다. 별법으로, 제품이 통상의 가교결합 온도로 가열되었을 경우에도 가교결합이 약화되도록 가교결합제 또는 촉매를 방해하도록 억제제가 첨가될 수 있다. 이 같은 억제제는 자유 라디칼 스캐빈저, 메틸 히드로퀴논, t-부틸칼데콜, 수산화칼륨과 같은 pH 조절제 등을 포함할 수 있다. N-메틸올-아크릴아미드(NMA)와 같은 일부 라텍스 가교결합제는 예를 들어, pH 8 이상의 상승된 pH에서 통상의 가교결합 온도(예를 들어, 약 130℃ 이상)에서 가교결합을 방해할 수 있다. 또는 별법으로, 라텍스 공결합제를 함유한 제품은 가교결합제의 존재가 가교결합을 일으키지 않도록, 또는 가교결합 정도가 제품의 분산도가 위태로와지지 않도록 충분히 낮게 유지되도록, 가교 결합이 일어나는 온도 미만의 온도에서 유지되어야 한다. 또는 별법으로, 가교결합할 수 있는 라텍스의 양은 가교결합이 일어나더라도 제품이 분산가능할 수 있도록 임계 수준 미만에서 유지될 수 있다. 예를 들어, 이온 감응성 결합제 중에 개별적인 입자로 분산된 소량의 가교결합할 수 있는 라텍스는 전부 가교결합되었을 때에도 분산을 허용할 수 있다. 하기 실시태양의 경우, 라텍스의 양은 이온 감응성 결합제에 비해 약 20 중량% 미만일 수 있으며, 보다 구체적으로는, 약 15 중량% 미만일 수 있다.
- <63> 가교결합할 수 있던 없던 간에 라텍스 화합물이 공결합제일 필요는 없다. 유용한 비가교결합제 라텍스 에멀션이 분산된 성공적인 이온 감응성 결합제 필름의 SME 마이크로조직검사는 라텍스 공결합제 입자가 이온 감응성 결합제 중에 별개의 요소로 부분적으로는 충전 물질로 역할하면서 유지될 수 있다는 것을 보여주었다. 이온 감응성 결합제 중의 분산된 미네랄 또는 미립자 충전제 (임의로 첨가된 계면활성제/분산제를 함유)를 포함하여 기타 물질이 유사한 역할을 할 수 있는 것으로 생각된다. 예를 들어, 한 가정된 실시태양에서, 자유유동성 Ganzpearl PS-8F 입자 (뉴저지주 피스카타웨이 소재의 프레스퍼어스 인크 (Presperse, Inc.), 약 0.4 마이크로 입자를 가진 스티렌/디비닐벤젠 공중합체가 이온 감응성 결합제의 기계적 성질, 촉각 및 광학적 성질을 개선시키기 위해 약 2 내지 10 중량%의 수준으로 이온 감응성 중합체 중에 분산될 수 있다. 기타 충전제 유사 접근법은 금속, 유리, 탄소, 미네랄, 석영 및(또는) 아크릴계 또는 페놀계와 같은 플라스틱의 미립자, 미소립자 또는 마이크로비드 및 그 내부에 밀봉된 불활성 기체상 대기를 가진 속빈 입자를 포함할 수 있다. 그 예는 가열되었을 때 실질적으로 확장하는 EXPANCEL 페놀계 미소립자 (스웨덴 에스판셀사(Expancel)), 또는 PM 6545로 알려진 아크릴계 미소립자 (펜실베이니아주 소재 PQ 코퍼레이션으로부터 구입가능)을 포함한다. 이온 감응성 결합제 중에 용해된 CO<sub>2</sub>를 포함하는 발포제는 또한 이온 감응성 결합제 중에 분산된 기체상이 공결합제로서 작용할 수 있도록 하는 이온 감응성 결합제의 매트릭스 중에 기체 버블로서 유용한 불연속성을 제공한다. 일반적으로, 제품의 수분산성을 방해하는 방식으로 실질적인 공유 결합 연결 섬유가 주어지는 상태에서 공결합제가 제공되지 않을 경우, 결합제와 혼합될 수 없는 임의의 적합성이 있는 물질, 특히 접착제를 함유한 물질 또는 그 자체로 결합 성질이 있는 물질이 공결합제로서 사용될 수 있다. 그러나, 추가의 이점, 예를 들어, 감소된 분무 점도를 제공하는 이들 물질이 특히 바람직할 수 있다. 가교제를 함유하지 않거나 또는 감소된 양의 가교제를 함유하는 라텍스와 같은 접착성 공결합제는 상승된 온도에서의 건조를 포함하는 폭 넓은 범위의 가공

조건에 걸쳐 우수한 결과를 제공하는 데 특히 유용한 것으로 밝혀졌다.

<64> 상기에서 언급한 것과 같이, 공결합체 중합체의 Tg는 이온 감응성 중합체의 Tg 보다 낮을 수 있으며, 이는 처리된 기질의 가요성, 특히 건조된 상태에서의 그것을 향상시키는 것으로 여겨진다. 하기에 나타낸 표 1은 본 발명에서 유용한 바람직한 중합체 중 일부의 유리 전이 온도를 비교한 것이다.

<65> [표 1]선택된 중합체의 유리 전이 온도

중합체	유리 전이 온도 -Tg
술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체 (건조)	55℃
술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체 (습윤)	-22℃
Rhoplex NW 1715K (건조).	-6℃
Rovene 4817 (건조)	-4℃
Elite 33 (건조)	10℃
Elite 22 (건조)	-15℃

<67> 다른 실시태양에서, 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제는 약 55 내지 약 95 중량%의 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체 및 약 5 내지 약 45 중량%의 폴리(에틸렌-비닐 아세테이트)를 포함한다. 보다 바람직하게는, 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제는 약 75 중량%의 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체 및 약 25 중량%의 폴리(에틸렌-비닐 아세테이트)를 포함한다.

<68> 상기에서 언급된 것과 같이, 유용한 공결합체 중합체는 Rovene® 시리즈 (노쓰 캐롤라이나주 샬럿 소재의 말라드 크릭 폴리머스사 (Mallard Creek Polymers)로부터 구입할 수 있는 스티렌 부타디엔 라텍스), Rhoplex® 라텍스 (롬 앤드 하스 컴파니) 및 Elite® 라텍스 (내셔널 스타치사(National Starch))로부터 선택된 것들을 포함하여 다양한 상업적 라텍스 에멀션을 포함할 수 있다. 중합체 에멀션 또는 분산은 일반적으로 작은 중합체 입자, 예를 들어, 전형적으로 구형 형태로 물 중에 분산되었으며 저분자량의 에멀션화제 또는 고분자량의 보호 콜로이드와 같은 표면 활성 성분으로 안정화된, 가교결합될 수 있는 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체를 포함한다. 이들 액체 결합제는 분무 또는 폼 도포, 플러드식 닢 침지, 커튼 코팅 등을 포함하는 부직포 웹에 관한 결합체 처리에 관한 당업계에서 공지된 방법으로 에어레이드 웹 또는 기타 기질에 도포된 후 건조될 수 있다. 일반적으로, 비닐 아세테이트 공중합체 라텍스, 예를 들어, 76 RES 7800 (유니온 오일 케미칼 디비존 (Union Oil Chemicals Divisions)) 및 Resyn® 25-1103, Resyn® 25-1109, Resyn® 25-1119, and Resyn® 25-1189 (내셔널 스타치 앤드 케미칼 코포레이션 (National Starch and Chemical Corporation)), 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 에멀션, 예를 들어, Airflex® 에틸렌-비닐아세테이트 (에어 프러덕츠 앤드 케미칼 인크 (Air Products and Chemicals Inc.)), 아크릴계-비닐 아세테이트 공중합체 에멀션, 예를 들어, Rhoplex® AR-74 (롬 앤드 하스 컴파니), Synthemul® 97-726 (레이홀드 케미칼 인크 (Reichhold Chemicals Inc.)), Resyn® 25-1140, 25-1141, 25-1142, 및 Resyn® 6820 (National Starch and Chemical Corporation), 비닐 아크릴계 삼원혼성중합체 라텍스, 예를 들어, 76 RES 3103 (유니온 오일 케미칼 디비존), 및 Resyn® 251110 (내셔널 스타치 앤드 케미칼 코포레이션), 아크릴계 에멀션 라텍스, 예를 들어, Rhoplex® B-15J, Rhoplex® P-376, Rhoplex® TR-407, Rhoplex® E-940, Rhoplex® TR934, Rhoplex® TR-520, Rhoplex® HA-24, 및 Rhoplex® NW1825 (롬 앤드 하스 컴파니), 및 Hycar® 2600 X 322, Hycar® 2671, Hycar® 2679, Hycar® 26120, 및 Hycar® 2600 X347 (비. 에프. 굿리치 케미칼 그룹 (B. F. Goodrich Chemical Group)), 스티렌-부타디엔 라텍스, 예를 들어, 76 RES 4100 및 76 RES 8100 (유니온 오일 케미칼 디비존으로부터 구입가능), Tyllac® 수지 에멀션 68-412, Tyllac® 수지 에멀션 68-067, 68-319, 68-413, 68-500, 68-501, (레이홀드 케미칼 인크로부터 구입가능), 및 DL6672A, DL6663A, DL6638A, DL6626A, DL6620A, DL615A, DL617A, DL620A, DL640A, DL650A (다우 케미칼 컴파니 (Dow Chemical Company)로부터 구입가능); 및 고무 라텍스, 예를 들어 네오프렌 (세르바 바이오케미칼스

(Serva Biochemicals)로부터 구입가능); 폴리에스테르 라텍스, 예를 들어, Eastman AQ 29D (이스트만 케미칼 컴파니 (Eastman Chemical Company)로부터 구입가능); 비닐 클로라이드 라텍스, 예를 들어, Geon<sup>®</sup> 352 (비.에프. 굿리치 케미칼 그룹로부터 구입가능); 에틸렌-비닐 클로라이드 공중합체 에멀션, 예를 들어, Airflex<sup>®</sup> 에틸렌-비닐 클로라이드 (에어 프러덕츠 앤드 케미칼로부터 구입가능); 폴리비닐 아세테이트 공중합체 에멀션, 예를 들어, Vinac<sup>®</sup> (에어 프러덕츠 앤드 케미칼); 카르복실화된 비닐 아세테이트 에멀션 수지, 예를 들어, Synthemul<sup>®</sup> 합성 수지 에멀션 40-502, 40-503, 및 97-664 (레이홀드 케미칼 인크) 및 Polyco<sup>®</sup> 2149, 2150, 및 2171 (롬 앤드 하스 컴파니)를 포함하여 폭 넓은 다양한 라텍스 화합물 및 기타 수지 또는 에멀션이 고려될 수 있다. 또한, 실리콘 에멀션 및 결합제가 고려될 수 있다.

<69> 공결합 중합체는 결합제 혼합물의 도포 후 기질의 습윤도를 향상시키는 표면 활성화 화합물을 포함할 수 있다.

<70> 이온 감응성 중합체 제제로 처리된 건조 기질의 습윤도는 일정한 실시태양에서 문제가 될 수 있는데, 이는 이온 감응성 중합체 제제의 소수성 부분이 건조시 공기층 쪽으로 선택적으로 배향되어 습윤 조성물이 후에 도포되었을 때 계면활성제가 습윤 조성물에 첨가되지 않는 한 적시기 어려운 소수성 표면을 생성할 수 있기 때문이다. 공결합제 중합체 중의 계면활성제 또는 기타의 표면 활성 성분은 이온 감응성 중합체 제제로 처리된 건조된 기질의 습윤도를 향상시킬 수 있다. 공결합제 중합체 중의 계면활성제는 이온 감응성 중합체 제제를 실질적으로 방해하지 않아야 한다. 따라서, 결합제는 계면활성제가 존재하는 미리 적신 와이프 중의 우수한 일체성 및 촉감 성질을 유지할 수 있어야 한다.

<71> 한 실시태양에서, 효과적인 공결합제 중합체는 이온 감응성 중합체 제제의 일부를 치환하고, 공결합제 중합체를 함유하지 않고 있다는 점 외에는 동일한, 소정의 인장 강도를 달성하기에 충분한 수준의 이온 감응성 중합체 제제를 포함하고 있는 미리 적신 와이프와 비교해 낮은 강연도, 우수한 촉감 성질 (예를 들어, 윤활성 또는 매끄러움) 또는 감소된 비용 중 하나 이상과 함께 미리 적신 와이프 중에서 달성되어야 하는 소정의 강도를 허용한다.

## <72> 기타 공결합제 중합체

<73> 건조 에멀션 분말 (DEP) 결합제 (독일 부르크하우젠 소재의 웨커 폴리머 시스템 (Wacker Polymer Systems)), 예를 들어 VINNEK<sup>®</sup> 시스템의 결합제가 본 발명의 일부 실시태양 중에 적용될 수 있다. 이들은 재분산될 수 있는, 액체 에멀션으로부터 형성된 자유유동 결합제 분말이다. 분산물로부터의 작은 중합체 입자는 분말 입자 형태로 수용성 보호 콜로이드의 보호성 매트릭스 중에 제공된다. 분말 입자의 표면은 미세알 결정의 박막에 의한 고형화에 대해서 보호된다. 그 결과, 액체 분산액 중에 있었던 중합체 입자는 물 중에 재분산될 수 있거나, 습윤 첨가에 의해 부풀은 끈적끈적한 입자로 되돌아 갈 수 있는 자유롭게 유동하는 건조 분말 형태로 이용할 수 있다. 이들 입자는 에어레이드 공정 중 섬유와 함께 이들을 퇴적시켜 하이로프트 (highloft) 부직포 중에 도포될 수 있으며, 이후 10% 내지 30%의 수분을 첨가하면 입자가 부풀어 섬유에 부착하게 된다. 이는 "츄잉 검 효과"라 불리는데, 이는 물기가 가해진 츄잉 검과 같이 웹 중의 건조하고 끈적이지 않는 섬유가 점착성이 되는 것을 의미한다. 극성 표면 및 기타 표면에 대해 우수한 부착성이 얻어진다. 이들 결합제는 건조되고 건조 상태 중에서의 응집을 막기 위해 약물로 처리된 라텍스 에멀션으로부터 형성된 자유롭게 유동하는 입자로서 사용할 수 있다. 이들은 공기 중에 반출될 수 있으며, 에어레이드 공정 중 섬유와 함께 퇴적될 수 있거나, 또는 정전기적 방법, 직접 접촉, 중력 이송기기 또는 기타 수단에 의해 기질에 도포될 수 있다. 이들은 결합제와 별도로, 결합제가 건조되기 전 도는 후에 도포될 수 있다. 수분과의 접촉-액체 또는 증기로-은 라텍스 입자를 재수화시키고, 이들을 부풀어오르게 하여 섬유에 부착하도록 한다. 건조 및 상승된 온도 (예를 들어, 160℃ 초과)로의 가열은 결합제 입자가 가교결합되게 하고, 물에 대해 내성이 되도록 하지만, 낮은 온도 (예를 들어, 110℃ 이하)에서의 건조는 미리 적신 와이프의 수분산도를 심각하게 감소시키지 않으면서 필름 형성 및 일정 수분의 섬유 결합을 일으킬 수 있다. 따라서, 상당한 가교결합 없이 일정 수준의 결합을 제공하기 위해 공결합제 중합체의 경화를 조절함으로써, 예를 들어, 건조 시간 및 온도를 제한함으로써 가교제의 양을 감소시키지 않으면서 상업적 제품이 사용될 수 있다.

<74> 문헌 [Dr. Klaus Kohlhammer in "New Airlaid Binders," Nonwovens Report International, September 1999, issue 342, pp. 20-22, 28-31]에서 지적된 바와 같이, 물질을 현존하는 기질에 도포하는 것과 전혀 달리 건조

에멀션 결합제 분말은 웹의 형성 중 부직포 또는 에어레이드 웹 중으로 쉽게 함입될 수 있어서, 공결합제 중합체의 배치에 대해 증가된 조절을 허용한다. 따라서, 부직포 또는 에어레이드 웹은 그 중에 미리 건조 에멀션 결합제를 함유시키고, 이온 감응성 중합체 제제 용액이 도포되었을 때 습윤화시키고, 이 때 건조 에멀션 분말이 끈적거리게 되고, 기질의 결합에 기여하게 만들어 제조할 수 있다. 별법으로, 기질을 이온 감응성 결합제로 처리하고 건조시킨 후 여과 방법으로 건조 에멀션 분말을 기질 중에 가둘 수 있고, 이 때 건조 에멀션 분말이 습윤 조성물 첨가에 의해 끈적거리게 된다.

<75> 다른 실시태양 중에서, 건조 에멀션 분말은 이온 감응성 중합체 제제 용액이 웹 상에 분무될 때 분말을 도포함으로써 또는 건조 에멀션 분말 입자를 이온 감응성 중합체 제제 용액 중으로 첨가 및 분산시킴으로써 건조 에멀션 분말이 이온 감응성 중합체 제제 용액 중으로 분산되고, 이후 혼합물을 분무, 폼 도포 방법, 또는 당업계에 공지된 기타 기술로 웹 중에 도포한다.

## <76> 결합제 제제 및 이들을 포함한 패브릭

<77> 본 발명의 중합체 제제는 결합제로 사용될 수 있다. 본 발명의 결합제 제제는 임의의 섬유상 기질에 도포될 수 있다. 결합제는 특히 수분산 제품 중에서 사용하기에 적합하다. 적합한 섬유상 기질은 부직포 및 직물 패브릭을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 많은 실시태양, 특히 개인 위생 제품 중에서, 바람직한 기질은 부직포 패브릭이다. 본원에서 사용된 "부직포 패브릭"이란 용어는 개개의 섬유 또는 필라멘트가 매트 유사 방식으로 랜덤하게 배열된 구조를 갖는다 (종이를 포함). 부직포 패브릭은 에어 레이드 방법, 습식 방법, 유체결합 방법, 스테이플 섬유 카딩 및 본딩 및 용액 방사를 포함하나 이에 제한되지는 않는 다양한 방법으로 제조될 수 있다.

<78> 결합제 조성물은 임의의 공지된 도포 방법으로 섬유상 기질에 도포될 수 있다. 결합제 물질을 도포하기 위한 적합한 방법은 이에 제한되는 것은 아니나 프린팅, 분무, 정전기적 분무, 코팅, 플러드식 닦, 규제프레스 롤, 함침 또는 임의의 기타 기술을 포함한다. 결합제 조성물의 양은 계량될 수 있고, 섬유상 기질 내에 균일하게 분포될 수 있거나 또는 섬유상 기질 내에 불균일하게 분포될 수 있다. 결합제 조성물은 전체 섬유상 기질 전체를 통해 분포될 수 있거나 또는 좁게 이격된 작은 다수의 영역 내에 분포될 수 있다. 대부분의 실시태양에서, 결합제 조성물의 균일한 분포가 바람직하다.

<79> 섬유상 기질로의 도포의 용이함을 위해서, 결합제는 물 중에 또는 메탄올, 에탄올, 아세톤 등과 같은 비수용성 용매 중에 용해될 수 있으며, 물이 바람직한 용매이다. 용매 중에 용해된 결합제의 양은 사용된 중합체 및 패브릭 응용에 따라 변화할 수 있다. 바람직하게는, 결합제 용액은 약 25 중량% 이하의 결합제 조성물 고형물을 함유한다. 보다 바람직하게는, 결합제 용액은 약 10 내지 20 중량%의 결합제 조성물 고형물, 특히 약 12 중량%의 결합제 조성물 고형물을 함유한다.

<80> 필요한 경우, 가소제, 향수, 착색제, 소포제, 살균제, 보존제, 표면 활성제, 증점제, 충전제, 불투명화제, 점착제, 탈점착제 및 유사한 첨가제가 결합제 성분의 용액 중에 함입될 수 있다.

<81> 결합제 조성물이 기질에 도포되는 경우, 기질은 임의의 통상의 방법으로 건조된다. 건조된 후, 점착성의 섬유상 기질은 비처리된 습식 또는 건식 기질의 인장 강도에 비해 향상된 인장 강도를 나타내면서, 재빨리 "분리"될 수 있는 능력을 가지거나, 또는 비교적 높은 다가 이온 농도를 가지는 연수 또는 경수 중에 놓이고 교반되면 분해된다. 예를 들어, 섬유상 기질의 건조 인장 강도는 결합제를 함유하지 않은 비처리된 기질의 건조 인장 강도에 비해 25% 이상 증가될 수 있다. 보다 구체적으로, 섬유상 기질의 건조 인장 강도는 결합제를 함유하지 않은 비처리된 기질의 건조 인장 강도에 비해 100% 이상 증가될 수 있다. 보다 구체적으로, 섬유상 기질의 건조 인장 강도는 결합제를 함유하지 않은 비처리된 기질의 건조 인장 강도에 비해 500% 이상 증가될 수 있다.

<82> 본 발명의 바람직한 특징은 생성된 섬유상 기질 중에서 "첨가"된 존재하는 결합제 조성물의 양이 전체 기질의 중량 중 극히 일부만을 나타내는 경우 인장 강도의 향상이 영향을 받는다는 것이다. "첨가"량은 특정 응용에 따라 변화할 수 있다. 그러나, "첨가"의 최적량은 사용 중에는 일체성을 갖고, 물 중에서 교반되었을 때 재빨리 분산되는 섬유상 기질을 생성한다. 예를 들어, 결합제 성분은 일반적으로 기질의 총 중량의 약 5 내지 약 65 중량%이다. 보다 구체적으로, 결합제 성분은 기질의 총 중량의 약 10 내지 약 35 중량%이다. 보다 더 구체적으로, 결합제 성분은 기질의 총 중량의 약 17 내지 약 22 중량%이다.

<83> 본 발명의 부직포 패브릭은 우수한 인장 강도와 아울러 이온 촉발성을 갖는다. 바람직하게는, 본 발명의 부직포 패브릭은 마모 내성이며, 아크릴산 삼원혼성중합체를 사용한 제제의 경우 약 0.3 중량%를 초과하는 NaCl 또

는 일가 이온들의 혼합물을 함유하는 수용성 용액 중에서 상당한 인장 강도를 유지하거나, 또는 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체를 사용한 제제의 경우 약 1 중량%를 초과하는 NaCl 또는 일가 이온들의 혼합물을 함유하는 수용액 중에서 상당한 인장 강도를 유지한다. 그러나, 부직포 패브릭은 아주 연성에서부터 중간 정도의 경수로부터 경수 중에서 분산될 수 있다. 이 후자의 성질로 인해, 본 발명의 부직포 패브릭은 일회용 제품, 예를 들어, 전세계 어디에서라도 사용 후 수세식 변기 중에 버려질 수 있는 생리대, 기저귀, 성인용 요실금 제품 및 건조 및 미리 적신 와이프 (습윤 와이프)에 매우 적합하다.

<84> 상기 패브릭을 형성하는 섬유는 천연 섬유, 합성 섬유 및 이들의 조합을 포함하는 다양한 물질로부터 제조될 수 있다. 섬유의 선택은 예를 들어, 완성된 패브릭의 의도된 최종 용도 및 섬유 비용에 의존한다. 예를 들어, 적합한 섬유상 기질은 천연 섬유, 예를 들어, 면화, 리넨, 황마, 삼, 양모, 목재 펄프 등을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 유사하게, 재생된 셀룰로오스계 섬유 (예를 들어, 비스코스 레이온 및 구리 암모니아 레이온), 셀룰로오스 아세테이트와 같은 개질된 셀룰로오스계 섬유 또는 합성 섬유, 예를 들어, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아크릴계 등으로부터 유래한 섬유 단독으로 또는 서로 조합하여 유사하게 사용될 수 있다. 필요할 경우, 1종 이상의 상기 섬유들의 블렌드 또한 사용될 수 있다. 목재 펄프 섬유 중에서, 연질목재 및 경질목재 섬유를 포함하여 임의의 공지된 제지제조 섬유가 사용될 수 있다. 섬유는 예를 들어, 화학적으로 섬유로 만들어지거나 또는 기계적으로 섬유로 만들어지거나, 표백되거나 또는 비표백되거나, 처음 사용되거나 재활용되거나, 높은 수율로 또는 낮은 수율 동일 수 있다. 또한, 머서리화 가공되거나, 화학적으로 강화되거나 또는 가교결합된 섬유가 사용될 수 있다.

<85> 합성 셀룰로오스계 섬유 유형은 모든 변형의 레이온 및 재생된 셀룰로오스 및 용매 방사된 셀룰로오스, 예를 들어, 리오셀(Lyocell)을 포함하여 비스코스 또는 화학적으로 개질된 셀룰로오스 유래의 기타 섬유를 포함한다. 화학적으로 처리된 천연 셀룰로오스계 섬유, 예를 들어, 머서리화 가공된 펄프, 화학적으로 강화되거나 또는 가교결합된 섬유, 또는 술포네이트된 섬유가 사용될 수 있다. 새 섬유는 물론 재활용된 섬유가 사용될 수 있다. 미생물에 의해 생산된 셀룰로오스 및 기타 셀룰로오스계 유도체가 사용될 수 있다. 본원에서 사용된 "셀룰로오스계"란 용어는 셀룰로오스를 주성분으로 가진, 특히 50 중량% 이상의 셀룰로오스 또는 셀룰로오스 유도체를 포함한 임의의 물질을 포함하는 것을 의미한다. 따라서, 용어는 면화, 전형적인 목재 펄프, 비목재 셀룰로오스계 섬유, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 트리아세테이트, 레이온, 열처리 목재 펄프, 화학적 목재 펄프, 박리된 화학적 목재 펄프, 대극속 식물 또는 박테리아성 셀룰로오스를 포함한다. 섬유 길이가 본 발명의 패브릭을 제조하는 데 있어서 중요하다. 플러시될 수 있는 제품과 같은 일부 실시태양에서 섬유 길이가 더욱 중요해진다. 섬유의 최소 길이는 섬유상 기질을 형성하기 위해 선택된 방법에 의존한다. 예를 들어, 섬유상 기질이 카딩에 의해 형성된 경우, 균일성을 보장하기 위해서는 섬유의 길이는 일반적으로 약 42mm 이상이어야 한다. 섬유상 기질이 에어 레이드 또는 습식 방법으로 형성되었을 경우, 섬유 길이는 바람직하게는 약 0.2 내지 6mm일 수 있다. 50mm를 초과하는 길이를 갖는 섬유가 본 발명의 범위 내에 있지만, 약 15mm를 초과하는 길이를 갖는 섬유의 상당량이 플러시될 수 있는 패브릭 중에 놓였을 때, 섬유가 물 중에서 분산되고 분리되지만, 그 길이가 주택의 변기에서 플러시할 때 바람직하지 않은 섬유의 "로프"를 형성하는 경향이 있다는 것이 입증되었다. 다양한 길이의 섬유가 본 발명에서 응용될 수 있지만, 물에 접촉되었을 때 각각으로부터 섬유가 용이하게 분산되도록 바람직하게는 섬유는 약 15mm 미만의 길이를 갖는다. 또한, 섬유, 특히 합성 섬유가 크림핑(crimping)될 수 있다.

<86> 본 발명의 패브릭은 단층 또는 다층으로부터 형성될 수 있다. 다층의 경우, 층들은 일반적으로 병렬 배치 또는 표면 대 표면 관계로 배치되고, 층의 전부 또는 일부는 인접한 층에 결합될 수 있다. 또한, 본 발명의 부직포 웹은 별개의 부직포 웹이 단층 또는 다층으로부터 형성될 수 있는 다수 개의 별개의 부직포 웹으로부터 형성될 수 있다. 부직포 웹이 다층을 함유하는 경우, 부직포 웹의 전체 두께는 결합체의 적용에 좌우될 수 있거나, 또는 각각의 개별층은 별개로 결합체 적용에 좌우될 수 있고, 병렬 배치된 관계의 다른 층과 결합하여 완성된 부직포 웹을 형성한다.

<87> 한 실시태양에서, 본 발명의 패브릭 기질은 클린싱 및 체액 흡수 제품, 예를 들어, 생리대, 기저귀, 성인용 요실금 제품, 수술 붕대, 티슈, 습윤 와이프 등 중으로 함유될 수 있다. 이들 제품은 1종 이상의 흡수성 섬유상 물질층을 함유한 흡수 코어를 포함할 수 있다. 또한, 이들은 1종 이상의 체액 투과성 요소, 예를 들어, 섬유상 조직, 거즈, 플라스틱 망직물 등을 포함할 수 있다. 이들은 일반적으로 코어 성분을 하나로 유지하기 위한 포장 물질로 유용하다. 아울러, 코어는 액체 불투과성 성분 또는 코어 관통 및 제품의 외부 표면 상에서의 액체 흐름을 차단하기 위한 장벽 수단을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 장벽은 또한 수분산성이다. 상기에서 언급한 수분산성 결합체와 실질적으로 동일한 조성을 갖는 중합체의 필름이 특히 이 목적에 매우 적합하다. 본 발

명에 따라, 중합체 조성물은 흡수 코아, 액체 투과성 성분, 포장 물질 및 액체 불투과성 성분 또는 장벽 수단의 층들을 포함하는 상기에서 언급한 각각의 제품 성분을 형성하는 데 유용하다.

<88> 본 발명의 결합제 제제는 에어 레이드 부직포 패브릭의 결합 섬유에 대해 특히 유용하다. 이들 에어 물질은 다양한 수분산성 개인용 위생 제품용의 몸측 라이너, 체액 분배 물질, 서지 물질과 같은 체액 흡수 물질, 흡수 랩 시트 및 커버 재료용으로 유용하다. 에어 레이드 물질은 미리 적신 와이프 (습윤 와이프)와 같은 용도로 특히 유용하다. 에어 레이드 부직포 패브릭의 기초 중량은 약 0.5-10의 데니어 및 약 6-15mm의 길이를 가진 스테이플 섬유에서 약 20 내지 약 200 g/m<sup>2</sup> ("gsm")의 범위일 수 있다. 서지 또는 흡수용 물질은 약 6 이상의 데니어를 가진 스테이플 섬유가 이들 제품을 제조하는 데 사용되기 위해서 우수한 탄력성 및 하이 로프트를 가져야 한다. 서지 또는 흡수용 물질에 대한 바람직한 최종 밀도는 약 0.025 g/cm<sup>3</sup> ("g/cc") 내지 약 0.10 g/cc이다. 체액 분배 물질은 높은 밀도를 가질 수 있으며, 낮은 데니어의 섬유를 사용한 경우 약 0.10 내지 약 0.20g/cc의 범위가 바람직하며, 가장 바람직하게는 섬유는 약 1.5 미만의 데니어를 가진다. 와이프는 일반적으로 약 0.025g/cc 내지 약 0.2 g/cc의 섬유 밀도 및 약 20 gsm 내지 약 150 gsm의 기초 중량, 구체적으로는 약 30 내지 약 90 gsm, 가장 구체적으로는 약 60 gsm 내지 약 65 gsm을 가질 수 있다.

<89> 또한, 본 발명의 부직포 패브릭은 생리대, 기저귀, 수술용 붕대, 티슈 등과 같은 체액 흡수 제품 중으로 함유될 수 있다. 한 실시태양에서, 결합제는 체액과 접촉했을 때 용해되지 않는데, 이는 체액 중의 일가 이온의 농도가 용해에 필요한 농도 이상으로, 즉 0.3 중량% 초과 및(또는) 1 중량%를 초과하기 때문이다. 부직포 패브릭은 그 구조, 유연도를 유지하고, 실제 사용에 만족스러운 강도를 나타낸다. 그러나, Ca<sup>2+</sup> 및 Mg<sup>2+</sup>와 같은 다가 이온을 약 200 ppm 이하의 농도를 함유한 물에 접촉되었을 때, 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체를 함유한 것과 같은 결합제는 분산된다. 유사하게, Ca<sup>2+</sup> 및 Mg<sup>2+</sup>와 같은 다가 이온을 약 10 ppm 이하의 농도를 함유한 물에 접촉되었을 때, 아크릴산 삼원혼성중합체를 함유한 결합제는 분산된다. 이후, 부직포 패브릭 구조는 쉽게 부서지고 물 중에 분산된다.

<90> 본 발명의 한 실시태양에서, 부직포 패브릭의 사용중 인장 강도는 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제를 포함하는 결합 물질을 가진 부직포 패브릭을 형성하고 이어서 1종 이상의 일가 및(또는) 다가 염을 부직포 패브릭에 도포함으로써 증가될 수 있다. 염은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자들에게 공지된 임의의 방법 (고형 분말의 패브릭 상으로의 도포 및 패브릭 상에 염 용액을 분무하는 방법을 포함하나 이에 제한되지는 않음)으로 부직포 패브릭에 도포될 수 있다. 염의 양은 특정 응용에 따라 달라질 수 있다. 그러나, 패브릭에 도포된 염의 양은 일반적으로 패브릭 총 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%의 염 고형물이다. 본 발명의 염 함유 패브릭은 여성용 패드, 수술용 붕대 및 기저귀를 포함하나 이에 제한되지는 않는 다양한 패브릭 응용에서 사용될 수 있다.

<91> 당업계에서 숙련된 기술을 가진 자들은 본 발명의 결합제 제제 및 섬유상 기질이 체액에 접촉되도록 고안된 흡수성 개인용 위생 제품을 포함하지만 이에 제한되지는 않는 폭 넓은 다양한 제품의 제조에서 유리하게 사용될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 이 같은 제품은 상기에서 기술한 것과 같이 섬유상 기질의 단층을 포함할 수 있거나, 성분들의 조합을 포함할 수 있다. 본 발명의 결합제 제제 및 섬유상 기질이 특히 개인용 위생 제품으로 적합하지만, 결합제 제제 및 섬유상 기질은 폭 넓은 다양한 소비자 제품에서 유리하게 사용될 수 있다.

<92> 본 발명의 아크릴산 삼원혼성중합체 또는 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체 및 비가교결합 폴리(에틸렌-비닐 아세테이트)의 조합은 삼원혼성중합체 단독 사용에 비해 향상된 결과를 낳는다. 예를 들어, 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제가 습윤 와이프에 대한 결합제 조성물로 사용되었을 때, 습윤 와이프는 분산성을 잃지 않으면서 제1 인설트 (insult)에서 향상된 습윤성을 가지므로, 와이프 기저시트가 시판용 속도로 습윤 와이프 용액으로 용이하게 적셔질 수 있게 한다. 또한, 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제는 건조 기저시트의 강연도를 감소시킬 수 있으며, 제품의 추가 변환 중 건조 및 그 외 부서지기 쉬운 시트의 운전성을 향상시킬 수 있고, 와이프의 점착성 및(또는) 이온 감응성 결합제의 분무도를 감소시킬 수 있어서, 기저시트 중의 결합제의 분포 및 침투를 향상시킨다.

<93> 당업계에 공지된 다른 결합제 시스템과는 달리, 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제는 상승된 온도에 대한 요구 없이 결합제로서 활성화될 수 있다. 섬유상 웹 중에서 결합제의 우수한 분포를 달성하는 데 있어서 건조 또는 수분 제거가 유용하지만, 상승된 온도 그 자체는 중요하지 않은데, 이는 결합제가 결합제로서 작용하기 위해서 고활성화 에너지를 가진 가교결합 또는 기타 화학반응을 요구하지 않기 때문이다. 그보다는, 가용성 활성화 화합물, 일반적으로 염과의 상호작용이 결합제가 활성화 (불용성) 또는 "염 침전"되도록 하는 데 충분하다. 따라

서, 필요하다면, 건조 단계는 회피되어야 하거나, 또는 실온 건조 또는 동결 건조와 같은 저온 수분 제거 조작으로 대체될 수 있다. 상승된 온도는 일반적으로 건조에 도움이 되지만, 건조는 가교 결합 반응을 유도하기 위해 일반적으로 필요한 온도 미만에서 일어날 수 있다. 따라서, 기질이 노출되거나 또는 기질이 상승하게 되는 피크 온도는 하기 온도 중 임의의 온도 미만일 수 있다: 180℃., 160℃., 140℃., 120℃., 110℃., 105℃., 100℃., 90℃., 75℃., 및 60℃. 피크 웹 온도의 예시적인 범위는 약 50℃ 내지 약 110℃ 또는 약 70℃ 내지 약 140℃이다. 물론, 더 높은 온도가 사용될 수 있지만, 대부분의 실시태양에서 필요한 것은 아니다. 상업적 라텍스 에멀션과 같은 공결합제 중합체 시스템이 또한 160℃ 이상의 온도에서의 반응에 적합한 가교제를 포함할 수 있지만, 낮은 피크 온도를 유지하는 것이 공결합제 중합체 중에서의 과도한 강도의 발생을 방지하는 데 유익할 수 있는데, 그렇지 않을 경우 미리 적신 와이프의 수분산성을 방해할 것이다.

<94> **습윤 와이프 습윤 조성물 및 이들을 함유한 습윤 와이프**

<95> 본 발명의 하나의 특히 흥미로운 실시태양은 상기에서 기술된 이온 감응성 결합제 조성물 및 섬유상 물질로부터 미리 적신 와이프 또는 습윤 와이프의 제조이다. 와이프의 경우, 섬유상 물질은 직물 패브릭 또는 부직포 패브릭의 형태일 수 있다. 그러나, 부직포 패브릭이 보다 바람직하다. 바람직하게는, 부직포 패브릭은 비교적 짧은 섬유, 예를 들어, 목재 펄프 섬유로부터 제조된다. 섬유의 최소 길이는 부직포 패브릭 형성을 위해 선택된 방법에 의존한다. 부직포 패브릭이 습식 또는 건식 방법으로 형성되었을 때, 섬유 길이는 바람직하게는 약 0.1mm 내지 15mm이다. 바람직하게는, 본 발명의 부직포 패브릭은 점착제 또는 결합제 물질로 결합되지 않았을 때 비교적 낮은 습윤 점착 강도를 가진다. 이같은 부직포 패브릭이 결합제 조성물로 함께 결합되었을 때, 이들은 수도물 및 하수도 물 중에서 그 결합 강도를 상실하고, 플러싱에 의해 제공된 교반 및 하수관을 통과하는 이동에 의해 쉽게 부서질 것이다.

<96> 완성된 와이프는 개별적으로, 바람직하게는 포개진 상태로, 습기 방지 포장 중에서 패키징될 수 있거나, 또는 와이프에 도포된 습윤 조성물을 함유한 방수 패키지 중의 임의의 원하는 갯수의 시트를 함유한 용기 중에 패키징될 수 있다. 또한, 완성된 와이프는 와이프에 도포된 습윤 조성물을 가진 롤 상의 임의의 원하는 갯수의 시트를 함유한 습기 방지 용기 중에 분리할 수 있는 시트의 롤로 패키징될 수 있다. 롤은 심이 없으며 (coreless), 속이 비었거나 또는 속이 차 있을 수 있다. 속 빈 중심을 갖거나 또는 속 찬 중심이 없는 무심 (coreless) 롤은 SRP 인터스트리, 인크 (캘리포니아주 산 조세 소재) 제품 및 미국 특허 제4,667,890호 (기트만 (Gietman), 1987. 5. 26. 등록됨)에 개시된 장치를 포함하는 공지된 무심 롤 권취기로 제조될 수 있다. 속 찬 무심 롤은 주어진 부피에 대해 보다 많은 제품을 제공할 수 있으며, 폭 넓은 다양한 디스펜서에 대해 적합하게 될 수 있다.

<97> 건조 패브릭의 중량에 비해, 와이프는 바람직하게는 약 10 % 내지 약 400%의 습윤 조성물, 보다 바람직하게는 약 100% 내지 약 300%의 습윤 조성물, 및 보다 더 바람직하게는 약 180% 내지 약 240%의 습윤 조성물을 포함할 수 있다. 와이프는 창고, 운반, 소매점 전시 및 소비자에 의한 보관에 수반되는 기간에 걸쳐 그 목적한 특성을 유지한다. 따라서, 수명은 2개월 내지 2년의 범위일 수 있다.

<98> 와이프 및 타월 등과 같은 습윤 패키징된 물질을 함유하기 위한 다양한 형태의 불투과성 포장 및 저장 수단이 당업계에 공지되어 있다. 이들 중 임의의 것이 본 발명의 미리 적신 와이프를 패키징하는 데 사용될 수 있다.

<99> 바람직하게는, 본 발명의 미리 적신 와이프는 하기 성질 중 1종 이상의 성질을 갖는 수용성 습윤 조성물로 적신다:

<100> (1) 본 발명의 상기에서 기술된 이온 감응성 결합제 조성물과 상용성이 있으며;

<101> (2) 미리 적신 와이프가 변환, 저장 및 사용 (시행을 포함) 중 그 습윤 강도를 유지하고, 아울러 변기 중에서 분산성을 유지하도록 하며;

<102> (3) 피부 자극을 일으키지 않으며;

<103> (4) 와이프의 점착성을 감소시키며, 피부 활성화 및 "로션과 같은 감촉"과 같은 독특한 촉각 성질을 제공하며;

<104> (5) "습윤 클린성" 및 기타 피부 건강 이점을 전달하기 위한 비히클로 작용함.

<105> 습윤 조성물은 결합제에 대한 용매로 작용할 수 없으며, 일반적으로 물 이외의 용매를 함유하지 않고, 특히 유

기 용매를 함유하지 않지만, 습윤 조성물의 방향 및 염 농도에 따라 폴리소프베이트 20과 같은 소량 (<1%)의 방향 가용화제가 존재할 수 있다. 바람직하게는, 습윤 조성물은 습윤 조성물의 총 중량 기준으로 프로필렌 글리콜 또는 기타 글리콜, 폴리히드록시 알콜 등과 같은 약 10 중량% 미만의 유기 용매를 함유한다. 보다 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 4 중량% 미만의 유기 용매를 함유한다. 보다 더 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 1 중량% 미만의 유기 용매를 함유한다. 습윤 조성물은 실질적으로 유기 용매를 함유하지 않을 수 있다.

<106> 본 발명의 일면은 활성화 화합물이 물로 희석되어 수분산성 결합제의 강도가 저하될 때까지 수분산성 결합제의 강도를 유지하는 활성화 화합물을 포함한 습윤 조성물이다. 수분산성 결합제는 본 발명의 임의의 이온 감응성 결합제 조성물 또는 임의의 기타 이온 감응성 결합제 조성물일 수 있다. 습윤 조성물 중의 활성화 화합물은 염화 나트륨과 같은 염 또는 수분산성 결합제 조성물에게 사용 및 저장 중 강도를 제공하는 기타 임의의 화합물일 수 있으며, 결합제 중합체가 약화된 상태로 촉발시킬 때 물 중에서 희석되어 기질이 분산되도록 할 수 있다. 바람직하게는, 습윤 조성물은 습윤 조성물 총 중량 기준으로 약 10 중량%의 활성화 화합물을 함유한다. 구체적으로, 습윤 조성물은 약 0.3 중량% 내지 약 5 중량%의 활성화 화합물을 함유할 수 있다. 보다 더 구체적으로, 습윤 조성물은 약 2 중량% 내지 약 4 중량%의 활성화 화합물을 함유할 수 있다.

<107> 본 발명의 습윤 조성물은 추가적으로 와이프의 강도 및 분산 기능이 훼손되지 않도록 활성화 화합물 및 수분산성 결합제와 친화성이 있는 다양한 첨가제를 포함할 수 있다. 습윤 조성물 중의 적합한 첨가제는 하기 첨가제들, 피부 보호 첨가제, 냄새 조절제, 결합제의 점착성을 감소시키기 위한 탈점착제, 입자성물질, 향미생물제, 보존제, 세제, 계면활성제 및 일부 실리콘과 같은 습윤제 및 세정제, 피부 연화제, 피부 위에 향상된 촉각 감각 (예를 들어, 매끄러움)을 위한 표면 감촉 개선제, 방향, 방향 가용화제, 불투명화제, 형광증백제, UV 흡수제, 제약 및 말산 또는 수산화칼륨과 같은 pH 조절제를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

#### <108> 피부 보호 첨가제

<109> 본원에서 사용된 "피부 보호 첨가제"란 용어는 사용자에게 1종 이상의 이점, 예를 들어, 기저귀 발진 및(또는) 기타 분변 효소에 의해 야기된 피부 손상의 가능성의 감소를 제공하는 첨가제를 나타낸다. 이들 효소, 특히 트립신, 키모트립신 및 엘라스타아제는 음식물을 소화하기 위해 위장관 내에서 생산되는 단백질 분해 효소이다. 영아에서, 예를 들어, 분변은 묽은 경향이 있으며 기타 다른 물질들 중에서 박테리아 및 소량의 분해되지 않은 소화 효소들을 함유하는 경향이 있다. 이들 효소들이 임의의 상당한 시간 동안 피부와 접촉한 상태로 유지된다면 그 자체로 불쾌한 염증을 일으키는 것으로 밝혀졌으며 피부가 미생물에 의해 감염되기 쉽게 할 수 있다. 대안으로서, 피부 보호 첨가제는 효소 억제제 및 하기에서 기술한 제거제를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 습윤 조성물은 습윤 조성물 총 중량 기준으로 약 5 중량% 미만의 피부 보호 첨가제를 함유할 수 있다. 보다 구체적으로, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 2 중량%의 피부 보호 첨가제를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 0.05 중량%의 피부 보호 첨가제를 함유할 수 있다.

<110> 다양한 피부 보호 첨가제가 본 발명의 습윤 조성물 및 미리 적신 와이프에 첨가되거나 또는 이 중에 포함될 수 있다. 본 발명의 한 실시태양에서, 입자 형태의 피부 보호 첨가제가 분변 효소 억제제로 기능하기 위해 첨가되어 분변 효소에 의해 야기되는 기저귀 발진 및 피부 손상 감소에서 잠재적인 이점을 제공한다. 그 전체가 본원에 참조문헌으로 삽입된 미국 특허 제6,051,749호 (스쿨즈(Schulz) 등, 2000. 4. 18. 등록)는 분변 효소를 억제하는 데 유용한 것으로 여겨지는 패브릭 또는 부직포 웹 중의 유기친화성 점토를 기술하고 있다. 장쇄 유기 4차 암모늄 화합물과 1종 이상의 하기 점토, 몬트모릴로나이트, 벤토나이트, 베이델리트, 헥토라이트, 사포나이트 및 스테벤사이트의 반응 생성물을 포함하여 이 같은 물질이 본 발명에서 사용될 수 있다.

<111> 기타 공지의 효소 억제제 및 제거제(트립신 및 기타 소화 또는 분변 효소를 억제하는 것들 및 우레아제의 억제제)가 본 발명의 습윤 조성물 중의 피부 보호 첨가제로서 사용될 수 있다. 예를 들어, 체액 중의 악취 형성을 방지하기 위해 효소 억제제 및 향미생물제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 냄새 흡수에서 역할을 하는 것으로 일컬어지는 우레아제 억제제가 문헌 [T. Trinh in World Patent Application No. 98/26808, "Absorbent Articles with Odor Control System," published Jun. 25, 1998]에 기술되어 있으며, 그 전체가 본원에 참조문헌으로 삽입되었다. 이 같은 억제제가 본 발명의 습윤 조성물 및 미리 적신 와이프 중에 혼입될 수 있으며, 전이 금속 이온 및 그의 가용성 염들, 예를 들어, 은, 구리, 아연, 철 및 알루미늄 염들을 포함한다. 또한, 보레이트 및 파이테이트 등과 같은 음이온이 우레아제 억제를 제공할 수 있다. 잠재적인 가치를 갖는 화합물은 염소산은, 질산화은, 아세트산수은, 염화수은, 질산화수은, 구리 메타보레이트, 구리 브로메이트, 브롬화구리, 염화구리, 구리 디크로메이트, 질산화구리, 살리실산구리, 황화구리, 아세트산아연, 붕산아연, 피트산아연, 브롬

산아연, 브롬화아연, 염소산아연, 염화아연, 황산아연, 아세트산 카드뮴, 붕산카드뮴, 브롬화카드뮴, 염소산카드뮴, 염화카드뮴, 포름산카드뮴, 요오드산카드뮴, 요오드화카드뮴, 퍼망간산카드뮴, 질산카드뮴, 황산카드뮴 및 염화금을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

<112> 우레아제 억제 성질을 가진 것으로 기술된 다른 염은 철염 및 알루미늄염, 특히 질산염 및 비스무스염을 포함한다. 기타 우레아제 억제제는 트리닌(Trinh)에 기술되어 있으며, 히드록삼산 및 그 유도체; 티오우레아; 히드록실아민; 피트산염; 다양한 탄닌, 예를 들어, 캐롭 탄닌 및 클로로겐산 유도체와 같은 이들의 유도체를 포함하는 다양한 종의 식물 추출물; 천연산, 예를 들어, 아스코르브산, 시트르산 및 이들의 염; 페닐 포스포로 디아미데이트/디아미노 인산 페닐 에스테르; 치환된 포르포르디아미데이트 화합물을 포함하는 메탈 아릴 포르포르디아미데이트 착물; 질소 상에서 치환이 일어나지 않은 포르포르디아미데이트; 특히 붕사 및(또는) 유기 붕산 화합물을 포함하는 붕산 및(또는) 그의 염; 유럽 특허 출원 제408,199호에 개시된 화합물; 나트륨, 구리, 망간 및(또는) 아연 디티오카르바메이트; 퀴논; 페놀; 티오람; 치환된 로다닌 아세트산; 알킬화된 벤조퀴논; 포름아르니딘 디술폰아이드; 1:3-디케논 말산 무수물; 숙신아미드; 프탈산 무수물; 페헨산; N,N-디할로-2-이미다졸이디논; N-할로-2-옥사졸리디논; 티오- 및(또는) 아실-포스포릴트리아미드 및(또는) 이들의 치환된 유도체, 티오피리딘-N-옥사이드, 티오피리딘 및 티오피리미딘; 디아르니노포스포닐 화합물의 산화된 황 유도체; 시클로트리포스포자트리엔 유도체; 옥심의 오르토-디아미노포르피닐 유도체; 브로모-니트로 화합물; S-아릴 및(또는) 알킬 디아미노포스포로티올레이트; 디아미노포스포닐 유도체; 모노- 및(또는) 폴리포스포로디아미드; 5-치환된-벤조사티올-2-온; N(디아미노포스포닐)아릴카르복사미드; 알콕시-1,2-벤조티아진 화합물 등을 포함한다.

<113> 첨가제가 이들과 결합하는 이온 감응성 결합제 조성물, 특히 본 발명의 이온 감응성 결합제 조성물과 상용성이 라면 (즉, 이들의 물 중에서 회석되기 이전에 미리 적신 와이프의 습윤 상태의 강도의 실질적인 손실을 일으키지 않으나, 물 중에서의 분산성을 허용함), 많은 기타 피부 보호 첨가제가 본 발명의 습윤 조성물 및 미리 적신 와이프 중으로 함유될 수 있는데, 이는 햇볕차단제 및 UV 흡수제, 여드름 치료제, 제약, 베이킹 소다 (이들의 캡슐화된 형태를 포함), 비타민 A 또는 E와 같은 비타민 및 이들의 유도체, 개암나무 추출물 및 알로에 베라와 같은 식물성 약품, 알라토인, 피부 연화제, 소독제, 주름 방지제 또는 노화 방지 효과용의 히드록시산, 선스크린, 섰텐 촉진제, 피부 광제, 탈취제 및 항발한제, 피부 이점 및 기타 용도용의 세라미드, 아스트린젠트, 습윤제, 손톱 광택제 제거제, 곤충 퇴치제, 항산화제, 살균약, 소염제 등을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다.

<114> 피부 보호 및 기타 이점을 위해 유용한 물질이 문헌 [in McCutcheon's 1999, Vol. 2: Functional Materials, MC Publishing Company, Glen Rock, N.J. Many useful botanicals for skin care are provided by Active Organics, Lewisville, Tex.]에 기술되어 있다.

#### <115> 냄새 조절 첨가제

<116> 본 발명의 습윤 조성물 및 미리 적신 와이프에서 사용하기에 적합한 냄새 조절 첨가제는 아연염; 활성 분말; 캡슐화된 방향 (마이크로캡슐, 매크로캡슐, 리포솜 중에 캡슐화된 방향, 막소포 또는 마이크로에멀션을 포함함); 킬레이트, 예를 들어, 에틸렌디아민 tetra-아세트산; 제오라이트; 활성화된 실리카, 활성화된 탄소 과립 또는 섬유; 활성화된 실리카 입자; 폴리카르복실산, 예를 들어, 시트르산; 시클로텍스트린 및 시클로텍스트린 유도체; 키토산 또는 키틴 및 이들의 유도체; 산화제; 은 부하된 제오라이트를 포함하는 항미생물제 (예를 들어, 매사추세츠주 베벌리 소재의 BF 테크놀로지사에서 상품명 HEALTHSHEIDL™으로 판매됨); 트리클로산; 규조토; 및 이들의 혼합물을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 신체 또는 신체 폐기물로부터의 냄새 조절 외에, 처리된 기질의 임의의 냄새를 차단하거나 또는 조절하기 위해 냄새 조절 계획을 이용할 수 있다. 바람직하게는, 습윤 조성물은 습윤 조성물 총 중량 기준으로 약 5 중량% 미만의 냄새 조절 첨가제를 함유한다. 보다 바람직하게, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 2 중량%의 냄새 조절 첨가제를 함유한다. 보다 더 바람직하게, 습윤 조성물은 약 0.03 중량% 내지 약 1 중량%의 냄새 조절 첨가제를 함유한다.

<117> 본 발명의 한 실시태양에 있어서, 습윤 조성물 및(또는) 미리 적신 와이프는 유도화된 시클로텍스트린, 예를 들어, 님은 후에도 잔존하며 냄새 흡수층을 제공하는 용액 중의 히드록실프로필 베타-시클로텍스트린을 포함한다. 다른 실시태양에서, 냄새 제공원은 냄새 조절 첨가제의 도포에 의해 제거되거나 또는 중성화되는데, 이는 흔히 냄새를 만들어내는 많은 단백질분해효소 및 기타 효소의 작용에 필요한 금속기를 묶어두는 킬레이트의 작용으로 예증된다.

<118> 부직포 웹 및 셀룰로오스계 섬유에 대한 키토산 또는 키틴 유도체 도포의 원리는 문헌 [S. Lee et al. in

"Antimicrobial and Blood Repellent Finishes for Cotton and Nonwoven Fabrics Based on Chitosan and Fluoropolymers," Textile Research Journal, 69(2); 104-112, February 1999]에 기술되어 있다.

## <119> 탈점착제

<120> 상승된 염 농도가 이온 감응성 결합체의 점착성을 감소시킬 수 있지만, 점착성 감소의 다른 방법이 흔히 바람직하다. 따라서, 탈점착제는 이온 감응성 결합체의 점착성이 존재할 경우 이 점착성을 감소시키기 위해 습윤 조성물 중에서 사용될 수 있다. 적합한 탈점착제는 점착제 유사 중합체로 처리된 인접한 두 개의 섬유상 시트 사이의 점착성을 감소시키기 위해 당업계에 공지된 임의의 물질 또는 피부상의 점착제 유사 중합체의 끈적거리는 느낌을 감소시킬 수 있는 임의의 물질을 포함한다. 탈점착제는 건조 형태 중의 고형 입자, 현탁액 또는 입자의 슬러리로 도포될 수 있다. 증착은 분무, 코팅, 정전기적 증착, 함침, 여과 (즉, 압력 차이가 입자 부하된 기체 층이 기질을 통과하도록 하여 여과 기작에 의해 입자를 증착시킴) 등에 의해 일어날 수 있으며, 기질의 1종 이상의 층 위에 균일하게 도포될 수 있거나 또는 기질 표면의 일부 또는 표면들 상에서 패턴식 (예를 들어, 반복 또는 랜덤 패턴)으로 도포될 수 있다. 탈점착제는 기질 두께 전체에 존재할 수 있지만, 표면 중 하나 또는 양쪽에 집중될 수 있으며, 실질적으로 기질의 표면 중 하나 또는 양쪽에만 존재할 수 있다.

<121> 구체적인 탈점착제는 활석 분말, 탄산칼슘, 운모; 옥수수 전분과 같은 전분; 석송자 분말; 이산화티타늄과 같은 미네랄 충전제; 실리카 분말; 알루미늄; 일반적인 산화 금속; 베이킹 분말; 규조토 등을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 또한, 중합체 및 낮은 표면 에너지를 가진 기타 첨가제가 사용될 수 있는데, 제지 공점 분야에서 알려진 16개 이상의 탄소 원자를 갖는 것과 같은 알킬 측쇄기를 갖는 화합물을 포함하여 폭 넓은 다양한 불소화된 중합체, 실리콘 첨가제, 폴리올레핀 및 열가소제, 왁스, 탈결합제 등이 사용될 수 있다. 또한, 성형품 및 양초 제조용의 이형제로 사용되는 화합물과 아울러 건조 윤활제 및 불소화된 이형제가 고려될 수 있다.

<122> 한 실시태양에 있어서, 탈점착제는 PTFE 이형제 건조 윤활제 MS-122DF에서 사용되는 PTFE 텔로머 (KRYTOX<sup>®</sup> DF)와 같은 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE) (코네티컷주 덴버리 소재의 밀러-스테펜슨(Miller-Stephenson))를 분무 생성물로 포함한다. 예를 들어, PTFE 입자는 미리 적신 와이프의 권취 이전에 기질의 한면에 분무하여 도포될 수 있다. 한 실시태양에서, 탈점착제는 롤 중으로 권취되기 이전에 기질의 단 한 면에 도포된다.

<123> 습윤 조성물은 바람직하게는 습윤 조성물 총 중량 기준으로 약 25 중량% 미만의 탈점착제를 함유한다. 보다 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 10 중량%의 탈점착제, 보다 구체적으로는 약 5 % 이하의 탈점착제를 함유한다. 보다 더 구체적으로는, 습윤 조성물은 약 0.05 중량% 내지 약 2 중량%의 탈점착제를 함유한다.

<124> 탈점착제로 작용하는 것 외에, 전분 화합물은 또한 미리 적신 와이프의 강도 성질을 개선시킬 수 있다. 예를 들어, 젤화되지 않은 전분 입자, 예를 들어, 친수성 타피오카 전분이 습윤 조성물 중량에 대해 약 1 중량% 이상의 농도로 존재할 때, 전분이 존재하지 않을 때 가능한 것보다 낮은 염 농도에서 미리 적신 와이프가 동일한 강도를 유지하는 것을 가능하게 한다. 따라서, 예를 들어, 전분이 존재하지 않을 때 필요한 4%의 염 농도에 비해 염 존재 하의 습윤 조성물 중의 2% 염으로 소정의 강도가 달성될 수 있다. 전분은 습윤 조성물 내의 전분의 분산을 향상시키기 위해 라포나이트의 현탁액의 전분을 첨가하여 가해질 수 있다.

## <125> 미립자

<126> 본 발명의 습윤 조성물은 고형 입자 또는 미립자를 첨가하여 추가로 개질될 수 있다. 적합한 입자는 운모, 실리카, 알루미늄, 탄산칼슘, 카놀린, 활석 및 제오라이트를 포함하나 이에 제한되지는 않는다. 입자들은 필요한 경우 결합제 시스템으로의 인력 또는 입자의 결합을 증가시키기 위해 스테아르산 또는 기타 첨가제로 처리될 수 있다. 또한, 제지제조 공업에서 보유 보조수단으로 흔히 사용되는 2성분 미립자 시스템이 사용될 수 있다. 이 같은 2 성분 미립자 시스템은 일반적으로 실리카 입자들과 같은 콜로이드상 입자상 및 형성될 웹의 섬유에 입자를 연결하기 위한 수용성 양이온계 중합체를 포함한다. 습윤 조성물 중의 입자들의 존재는 (1) 미리 적신 와이프의 불투명성의 증가; (2) 미리 적신 와이프의 리올로지의 변형 또는 점착성의 감소; (3) 와이프의 촉각 성질의 향상; (4) 다공성 담체 또는 마이크로캡슐과 같은 입자성 담체에 의해 피부로 목적인 약물을 전달함과 같은 1종 이상의 유용한 기능을 담당할 수 있다. 바람직하게는, 습윤 조성물은 습윤 조성물 총 중량 기준으로 약 25 중량% 미만의 입자들을 함유한다. 보다 구체적으로, 습윤 조성물은 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%의 미립자

를 함유할 수 있다. 보다 더 구체적으로, 습윤 조성물은 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%의 미립자를 함유할 수 있다.

#### <127> 마이크로캡슐 및 기타 전달 비히클

<128> 또한, 마이크로캡슐 및 기타 전달 비히클이 사용자의 피부에 피부 보호 약물, 약품, 유칼립투스과 같은 쾌적함 촉진제, 향수, 피부 보호 약물, 냄새 조절 첨가제, 비타민, 분말 및 기타 첨가제를 제공하기 위해 본 발명의 습윤 조성물 중에서 사용될 수 있다. 구체적으로, 습윤 조성물은 습윤 조성물의 총 중량 기준으로 약 25 중량% 이하의 마이크로캡슐 또는 기타 전달 비히클을 함유할 수 있다. 보다 구체적으로, 습윤 조성물은 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%의 마이크로캡슐 또는 기타 전달 비히클을 함유할 수 있다. 보다 더 구체적으로, 습윤 조성물은 약 0.2 중량% 내지 약 5 중량%의 마이크로캡슐 또는 기타 전달 비히클을 함유할 수 있다.

<129> 마이크로캡슐 및 기타 전달 비히클이 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, POLY-PORE<sup>®</sup> E200 (일리노이스주 알링턴 하이트 소재의 챔달 코퍼레이션 (Chemdal Corp.))은 전달 비히클 중량의 10배의 첨가제를 함유한 연질의 속 빈 구를 함유한 전달제이다. POLY-PORE<sup>®</sup> E200과 함께 사용된 것으로 보고된 공지된 첨가제는 벤조일 퍼옥사이드, 살리실산, 레티놀, 레티닐 팔미테이트, 옥틸 메톡시신나메이트, 토크페롤, 실리콘 화합물 (DC 435) 및 미네랄 오일을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 다른 유용한 전달 비히클은 POLY-PORE<sup>®</sup> L200 으로 판매되는 스폰지 유사 물질로, 이는 실리콘 (DC 435) 및 미네랄 오일과 함께 사용되는 것으로 보고되었다. 기타 공지된 전달 시스템은 시클로텍스트린 및 그 유도체, 리포솜, 중합체 스폰지 및 분무 건조된 전분을 포함한다.

<130> 마이크로캡슐 중에 존재하는 첨가제는 주변환경 및 습윤 조성물 중의 기타 약물과 단리되어 있다가 와이프가 피부에 접촉하면 마이크로캡슐이 파괴되어서 그 부하물을 피부 또는 기타 표면으로 전달한다.

#### <131> 보존제 및 항미생물제

<132> 또한, 본 발명의 습윤 조성물은 보존제 및(또는) 항미생물제를 포함할 수 있다. 다수의 보존제 및(또는) 항미생물제, 예를 들어, Mackstat H 66(일리노이스주 시카고 소재의 맥인타이레 그룹(McIntyre Group)으로부터 구입할 수 있음)이 세균 및 사상균 성장을 억제하는 데 있어서 우수한 결과를 가져오는 것을 발견하였다. 기타 적합한 보존제 및 항미생물제는 DMDM 하이단토인 (예를 들어, 뉴저지주 페어 런 소재의 글리단트 플러스 론자 인크 (Glydant Plus<sup>™</sup>, Lonza, Inc.)), 요오도프로필 부틸카르바메이트, 케톤 (Kathon) (펜실베이니아주 필라델피아 소재의 롬 앤드 하스), 메틸파라빈, 프로필파라빈, 2-브로모-2-니트로프로판-1,3-디올, 벤조산 등을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 습윤 조성물은 습윤 조성물 총 중량 기준으로 보존제 및(또는) 항미생물제의 활성 기준으로 약 2 중량% 미만을 함유한다. 보다 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%의 보존제 및(또는) 항미생물제를 함유한다. 보다 더 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 0.5 중량%의 보존제 및(또는) 항미생물제를 포함한다.

#### <133> 습윤제 및 세정제

<134> 다양한 습윤제 및(또는) 세정제가 본 발명의 습윤 조성물 중에서 사용될 수 있다. 적합한 습윤제 및(또는) 세정제는 계면활성제 및 비이온성, 양쪽성 및 음이온성 계면활성제, 특히 아미노산 기체의 계면활성제를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 아미노산 기체의 계면활성제 시스템, 예를 들어, L-글루탐산 및 기타 천연 지방산 아미노산 유래의 것들은 사람 피부에 pH 적합성 및 우수한 세정력을 제공하는 한편, 비교적 안정하며 다른 음이온성 계면활성제에 비해 향상된 촉감 및 습윤화 성질을 제공한다. 계면활성제의 한 가지 작용은 습윤 조성물을 함유한 건조 기질의 습윤성을 향상시키는 것이다. 계면활성제의 다른 작용은 미리 적신 와이프가 더럽혀진 부분에 접촉했을 때 욕실 오염을 분산시키기 위한 것이고, 또한 기질 중으로의 이들의 흡수를 증가시키는 것이다. 아울러, 계면활성제는 메이크업 제거, 일반적인 개인용 클린싱, 딱딱한 표면 클린싱, 냄새 조절 등에서 유용할 수 있다.

<135> 아미노산 기체의 계면활성제의 한 상업적인 예는 아미소프트 (Amisoft)라는 상품명(일본 도쿄 소재 아지노모토 코퍼레이션(Ajinomoto Corp.))으로 판매되는 아실글루타메이트이다. 바람직하게는, 습윤 조성물은 습윤 조성물 총 중량 기준으로 약 3 중량%의 습윤제 및(또는) 세정제를 함유한다. 보다 바람직하게는, 습윤 조성물은 약

0.01 중량% 내지 약 2 중량%의 습윤제 및(또는) 세정제를 함유한다. 보다 더 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.1 중량% 내지 약 0.5 중량%의 습윤제 및(또는) 세정제를 함유한다.

<136> 아미노산 기재 계면활성제가 특히 본 발명의 습윤 조성물 중에서 유용하지만, 폭 넓은 다양한 계면활성제가 본 발명에서 사용될 수 있다. 적합한 비이온성 계면활성제는 프로필렌 옥사이드와 프로필렌 글리콜의 축합반응으로 형성된 소수성 (친유성) 폴리옥시알킬렌 염기와 에틸렌 옥사이드의 축합반응 생성물을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 이들 화합물의 소수성 부분은 바람직하게는 이들을 수불용성으로 만들기에 충분히 높은 분자량을 가진다. 이 소수성 부분에 폴리옥시에틸렌기를 첨가하는 것은 전체적으로 분자의 수용성을 증가시키고, 생성물의 액체 특성은 폴리옥시에틸렌 함량이 축합반응 생성물의 총 중량의 약 50% 이하로 보유된다. 이 유형의 화합물의 예는 상업적으로 구입할 수 있는 플루로닉(Pluronic) 계면활성제 (BASF Wyandotte Crop.), 특히 폴리옥시프로필렌 에테르가 약 1500-3000의 분자량을 가지며, 폴리옥시에틸렌의 함량이 분자 중량의 약 35-55%인 것들, 즉 플루로닉 L-62 (Pluronic L-62)을 포함한다.

<137> 다른 유용한 비이온성 계면활성제는 알콜 몰 당 2-50 몰의 에틸렌 옥사이드를 함유한 C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> 알킬 알콜의 축합반응 생성물을 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 이 유형의 화합물의 예는 알콜 몰 당 3-50 몰의 에틸렌 옥사이드와 C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> 이차 알킬 알콜의 축합반응 생성물을 포함하고, 이는 올린 케미칼사(Olin Chemicals)의 폴리테르젠트(Poly-Tergent) SLF 시리즈 또는 유니온 카바이드사(Union Carbide)의 테르지톨®(TERGITOL®), 즉, 테르지톨® 25-L-7로서 구입할 수 있고, 이는 약 7 몰의 에틸렌 옥사이드와 C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>의 알카놀의 축합반응으로 형성된다.

<138> 본 발명의 습윤 조성물 중에서 사용될 수 있는 기타 비이온성 계면활성제는 (노닐페녹시)폴리옥시에틸렌 에테르와 같은 C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> 알킬 페놀의 에틸렌 옥사이드 에스테르를 포함한다. 특히 유용한 것은 약 8-12몰의 에틸렌 옥사이드와 노닐페놀의 축합반응으로 제조된 에스테르, 즉, IGEPAL® CO 시리즈 (GAF Corp.)이다.

<139> 아울러, 비이온성 표면 활성제는 텍스트로스 (D-글루코오스)와 직쇄 또는 분지쇄 알콜의 축합반응 생성물로서 유도된 알킬 폴리글리코사이드(APG)를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 계면활성제의 글리코사이드 부분은 높은 히드록실기 밀도를 가진 친수성을 제공하는 데, 이는 수용성을 증가시킨다. 아울러, 글리코시드의 아세탈 연결의 고유의 안정성은 알칼리 시스템에서 화학적 안정성을 제공한다. 아울러, 일부 비이온성 활성 표면제와 달리, 알킬 폴리글리코사이드는 흐림점을 갖지 않으며, 향수성(向水性) 물질 없이 제제화될 수 있도록하며, 이들은 자극성이 굉장히 적으며, 쉽게 생분해되는 비이온성 계면활성제이다. 이 부류의 계면활성제는 호라이즌 케미칼사(Horizon Chemical)로부터 상품명 APG-300, APG-350 및 APG-500으로 구입할 수 있다.

<140> 실리콘은 순수한 형태로, 또는 마이크로에멀션, 매크로에멀션 등으로 구입할 수 있는 다른 부류의 습윤제이다. 한 예시적인 비이온성 계면활성제 군은 실리콘-글리콜 공중합체이다. 이들 계면활성제는 폴리(저급)알킬렌옥시 사슬을 디메틸폴리실록사놀의 자유 히드록실기에 첨가하여 제조될 수 있고, 다우 코닝 코포레이션(Dow Corning Corp.)으로부터 다우 코닝 190 및 193 계면활성제 (CTFA 명칭: 디메티콘 코폴리올)로 구입할 수 있다. 용매제로 사용되는 임의의 휘발성 실리콘 존재 또는 부재 하에서 이들 계면활성제는 다른 계면활성제에 의해 생성된 거품을 조절하도록 작용하고, 금속, 세라믹 및 유리 표면에 광택을 부여한다.

<141> 또한, 음이온성 계면활성제가 본 발명의 습윤 조성물 중에서 사용될 수 있다. 높은 세정력으로 인해 유용한 음이온성 계면활성제는 수용성 고지방산 알칼리 금속 비누, 예를 들어, 소듐 미리스트레이트 및 소듐 팔미테이트와 같은 탄소수가 8 내지 22개인 알킬 치환기를 갖는 음이온성 합성세제염을 포함한다. 바람직한 부류의 음이온성 계면활성제는 소수성의 고차 알킬기 (전형적으로 약 8 내지 22개의 탄소 원자를 함유함)를 함유한 수용성의 술페이트 및 술포네이트된 음이온성 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 합성세제염, 예를 들어, 알킬기 중 탄소 원자의 수가 약 1 내지 16인 고차 알킬 모노 또는 다핵성 아릴 술포네이트의 염으로, 그 예는 바이오-소프트 (Bio-Soft) 시리즈로서 얻을 수 있는, 즉 바이오-소프트 D-40(스테판 케미칼 코포레이션(Stepan Chemical Co.))로서 얻을 수 있는 것이다.

<142> 다른 유용한 부류의 음이온성 계면활성제는 알킬 나프탈렌 술포산의 알칼리 금속염 (메틸 나프탈렌 소듐 술포네이트, Petro AA, 페트로케미칼 코포레이션(Petrochemical Corporation)); 술페이트된 고차 지방산 모노글리세리드, 예를 들어, 코코아 오일 지방산의 술페이트된 모노글리세리드의 나트륨염 및 우지 지방산의 술페이트된 모노글리세리드의 칼륨염; 약 10 내지 18개의 탄소 원자를 함유한 술페이트된 지방 알콜의 알칼리 금속염 (예를 들어, 소듐 라우릴 술페이트 및 소듐 스테라일 술페이트); 소듐 C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub>-알파올레핀 술포네이트, 예를 들어, 바이오

오-터지 (Bio-Terge) 시리즈 (스테판 케미칼 코포레이션); 술페이트된 에틸렌옥시 지방 알코올의 알카리 금속염 (약 3몰의 에틸렌 옥사이드와  $C_{12}$ - $C_{15}$  n-알카놀의 축합반응 생성물의 나트륨 또는 암모늄 술페이트, 즉 네오돌 (Neodol) 에톡시술페이트, 셸 케미칼 코포레이션(Shell Chemical Co.); 저분자량 알킬올 술포산의 고차 지방 에스테르의 알카리 금속염, 예를 들어, 이소티온산의 나트륨염의 지방산 에스테르, 지방 에탄올아미드 술페이트; 아미노 알킬 술포산의 지방산 아미드. 예를 들어, 타우린의 라우르산 아미드; 및 다수의 기타 음이온성 유기 표면 활성 물질, 예를 들어, 소듐 크실렌 술포네이트, 소듐 나프탈렌 술포네이트, 소듐 톨루엔 술포네이트 및 이들의 혼합물을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

<143> 추가의 유용한 부류의 음이온성 계면활성제는 8-(4-n-알킬-2-시클로헥세닐)-옥사논산을 포함하는데, 여기서 시클로헥세닐 환은 추가의 카르복실산기로 치환된다. 이들 화합물 또는 그 칼륨염은 웨스트바코 코포레이션 (Westvaco Corporation)으로부터 인산염 1550 또는 H-240으로 구입할 수 있다. 일반적으로, 이들 음이온성 표면 활성 물질은 그 알카리 금속염, 암모늄 또는 알칼리 토금속염의 형태로 사용될 수 있다.

#### <144> 실리콘 입자의 매크로에멀션 및 마이크로에멀션

<145> 습윤 조성물은 추가로 실리콘 입자의 수용성 마이크로에멀션을 포함할 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제 6,037,407호 ("Process for the Preparation of Aqueous Emulsions of Silicone Oils and/or Gums and/or Resins", 2000. 3. 14일자 등록됨)은 수용성 마이크로에멀션 중의 오르가노폴리실록산을 개시하고 있다. 바람직하게는, 습윤 조성물은 습윤 조성물 총 중량 기준으로 약 5 중량% 미만의 실리콘 입자의 마이크로에멀션을 함유한다. 보다 바람직하게, 습윤 조성물은 약 0.02 중량% 내지 약 3 중량%의 실리콘 입자의 마이크로에멀션을 함유한다. 보다 더 바람직하게, 습윤 조성물은 약 0.02 중량% 내지 약 0.5 중량%의 실리콘 입자의 마이크로에멀션을 함유한다.

<146> 실리콘 에멀션은 일반적으로 임의의 공지된 코팅 방법으로 미리 적신 와이프에 도포될 수 있다. 예를 들어, 미리 적신 와이프를 습윤 조성물 중의 활성화 화합물과 상용성이 있는 수분산성 또는 수산화성 실리콘 기재의 성분을 함유하는 수용성 조성물로 적실 수 있다. 아울러, 와이프는 수분산성 결합체를 함유한 섬유의 부직포 웹을 포함할 수 있으며, 여기서 웹은 실리코 기재의 술포숙시네이트를 포함하는 로션으로 적셔진다. 실리콘 기재의 술포숙시네이트는 고농도의 계면활성제 없이 순하고 효과적인 세정을 제공한다. 아울러, 실리코 기재의 술포숙시네이트는 가용화 작용을 제공하고, 이는 유용성 성분, 예를 들어, 방향 성분, 비타민 추출물, 식물 추출물 및 필수 오일의 침전을 방지한다.

<147> 본 발명의 한 실시태양에서, 습윤 조성물은 실리콘 코폴리올 술포숙시네이트, 예를 들어, 디소듐 디메티콘 코폴리올 술포숙시네이트 및 디암모늄 디메티콘 코폴리올술포숙시네이트를 포함한다. 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 2 중량% 미만의 실리콘 기재 술포숙시네이트, 보다 바람직하게는 약 0.05 중량% 내지 약 0.30 중량%의 실리콘 기재 술포숙시네이트를 포함한다.

<148> 실리콘 에멀션을 포함하는 제품의 다른 예에서, 다우 코닝 9506 분말 또한 습윤 조성물 중에 존재할 수 있다. 다우 코닝 9506 분말은 디메티콘/비닐디메티콘 가교 중합체를 포함하는 것으로 생각되고 있으며, 구형 분말이고, 피부 오일을 조절하는 데 있어 유용한 것으로 언급된다 ("New Chemical Perspectives," Soap and Cosmetics, Vol. 76, No. 3, March 2000, p. 12 참조). 따라서, 피부 오일을 조절하는 데 있어서 효과적인 분말을 전달하는 수분산성 와이프 또한 본 발명의 범위 내에 있다. 실리콘 에멀션의 제조 원리는 WO 제97/10100 호 (1997. 3. 20. 공개됨)에 기술되어 있다.

#### <149> 피부 연화제

<150> 또한, 본 발명의 습윤 조성물은 1종 이상의 피부 연화제를 함유한다. 적합한 피부 연화제는 PEG 75 라놀린, 메틸 글루세트 20 벤조에이트,  $C_{12}$ - $C_{15}$  알킬 벤조에이트, 에톡시화된 세틸 스테아릴 알코올 (램벤트(Lambent) 왁스 WS-L, 램벤트 WD-F, 세티올(Cetiol) HE (헨켈 코포레이션(Henkel Corp.)), 글루캠 P20 (아메르콜(Amerchol), 폴리옥스(Polyox) WSR N-10 (유니온 카바이드), 폴리옥스 WSR N-3000 (유니온 카바이드), 루비캣(Luviquat) (BASF), 핀솔브(Finsolv) SLB 101 (피넵텍스 코포레이션 (Finetex Corp.)), 밍크 오일, 알라토인, 스테아릴 알코올, 에스톨(Estol) 1517 (유니케마) 및 핀솔브 SLB 201 (피넵텍스 코포레이션)을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다.

- <151> 또한, 피부 연화제는 습윤 조성물로 적시기 전 또는 그 후에 제품의 표면에 도포될 수 있다. 이 같은 피부 연화제는 습윤 조성물 중에서 불용성이며, 어떤 힘에 노출되었을 경우를 제외하고는 부동성일 수 있다. 예를 들어, 바셀린 기재의 피부 연화제는 어떤 패턴으로 한 표면에 도포될 수 있고, 이후 다른 표면은 와이프를 포화시키기 위해 적셔진다. 이 같은 제품은 한 세정 표면 및 그 반대편의 피부 처리 표면을 제공할 수 있다.
- <152> 이 같은 제품 및 본 발명의 기타 제품 중의 피부 연화제 조성물은 미국 특허 제5,891,126호 (오스본(Osborn) 3 세 등에게 1999. 4. 6.자로 등록됨)에 기술된 폴리실록산을 포함하여 1종 이상의 액상 탄화수소 (예를 들어, 바셀린), 미네랄 오일, 식물성 및 동물성 지방 (예를 들어, 라놀린, 인지질 및 그 유도체들) 및(또는) 1종 이상의 알킬 치환된 폴리실록산 중합체와 같은 실리콘 물질 등과 같은 플라스틱 또는 액체 피부 연화제를 포함할 수 있다. 임의로는, 코팅된 표면의 습윤성을 향상시키기 위해서 친수성 계면활성제는 플라스틱 피부 연화제와 결합될 수 있다. 본 발명의 일부 실시태양에서, 액상 탄화수소 피부 연화제 및(또는) 알킬 치환된 폴리실록산 중합체는 지방산 또는 지방산 알콜로부터 유래된 1종 이상의 지방산 에스테르 피부 연화제와 블렌드되거나 또는 배합될 수 있는 것으로 예상된다.
- <153> 본 발명의 한 실시태양에서, 피부 연화제 물질은 피부 연화제 블렌드 형태이다. 바람직하게는, 피부 연화제 블렌드는 1종 이상의 액상 탄화수소 (예를 들어, 바셀린), 미네랄 오일, 식물성 및 동물성 지방 (예를 들어, 라놀린, 인산 및 그 유도체)와 1종 이상의 알킬 치환된 폴리실록산 중합체와 같은 실리콘 물질의 조합을 포함한다. 보다 바람직하게는, 피부 연화제 블렌드는 액상 탄화수소 (예를 들어, 바셀린)과 디메티콘 또는 디메티콘 및 기타 알킬 치환된 폴리실록산 중합체의 조합을 포함한다. 본 발명의 일부 실시태양에서, 액상 탄화수소 피부 연화제 및(또는) 알킬 치환된 폴리실록산 중합체의 블렌드는 지방산 또는 지방 알콜 유래의 1종 이상의 지방산 에스테르 피부 연화제와 블렌드될 수 있다. 또한, PEG-7 글리세릴 코코에이트 (스탠다몰(Standamul) HE (뉴저지주 호보켄 소재의 헨켈 코포레이션)로 구입할 수 있음)가 고려될 수 있다.
- <154> 본 발명의 습윤 조성물 중에서 유용한 수용성 자가 에멀션화되는 피부 연화제 오일은 폴리옥시알콕시화된 라놀린 및 폴리옥시알콕시화된 지방 알콜 (스미스 (Smith) 등에게 1987. 9. 1.자로 등록된 미국 특허 제4,690,821호에 개시됨)을 포함한다. 폴리옥시알콕시 사슬은 바람직하게는 혼합된 프로필렌옥시 및 에틸렌옥시 단위체들을 포함한다. 라놀린 유도체는 전형적으로 약 20-70의 저급 알콕시 단위체들을 포함하는 반면, C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>-지방 알콜은 약 8-15의 저급 알킬 단위체들로 유도체화된다. 한 가지 이 같은 유용한 라놀린 유도체는 라넥솔 (Lanexol) AWS (PPG-12-PEG-50, 뉴욕주 뉴욕시 소재의 크로다 인크 (Croda, Inc.))이다. 유용한 폴리(15-20)C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-알콕시레이트는 프로세틸(Procetyl) AWS (크로다 인크)로 공지된 PPG-5-Ceteth-20이다.
- <155> 본 발명의 한 실시태양에 따르면, 피부 연화제 물질은 습윤 조성물의 바람직하지 않은 촉각 특성 (존재할 경우)을 감소시킨다. 예를 들어, 디메티콘을 포함한 피부 연화제 물질은 습윤 조성물 중의 이온 감응성 결합제 또는 기타 성분들로 야기될 수 있는 점착성 수준을 감소시킬 수 있어, 탈점착제로 작용한다.
- <156> 바람직하게는, 습윤 조성물은 습윤 조성물의 총 중량 기준으로 약 25 중량% 미만의 피부 연화제를 함유한다. 보다 구체적으로, 습윤 조성물은 약 5 중량% 미만의 피부 연화제, 보다 구체적으로는 약 2 중량% 미만의 피부 연화제를 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 8 중량%의 피부 연화제를 함유할 수 있다. 보다 더 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.2 중량% 내지 약 2 중량%의 피부 연화제를 포함할 수 있다.
- <157> 한 실시태양에서, 본 발명의 습윤 조성물 및(또는) 미리 적신 와이프는 1종 이상의 다가 알콜 피부 연화제 및 1종 이상의 유기 수용성 세제를 함유한 수층 중에 분산된 1종 이상의 피부 연화제 오일 및 1종 이상의 피부 연화제 왁스 안정화제를 함유하는 유층을 포함하는 수중유 (oil-in-water) 에멀션 (그 전체 내용인 본원에 참조문헌으로 삽입된 1985. 12. 17.자로 스미스 등에게 등록된 미국 특허 제4,559,157호에 개시됨)을 포함한다.
- <158> **표면 촉감 개질제**
- <159> 제품의 사용 중 피부의 촉감 (예를 들어, 윤활성)을 향상시키기 위해서 표면 촉감 개질제가 사용된다. 적합한 표면 촉감 개질제는 상업적 박리제; 및 연화제, 예를 들어, 지방산 측쇄기를 가진 4차 암모늄 화합물, 실리콘, 왁스 등을 포함한 제조 제조 분야에서 사용되는 연화제를 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 연화제로서의 유용성을 가진 예시적인 4차 암모늄 화합물은 1971. 1. 12.자로 허비(Hervey)등에게 등록된 미국 특허 제3,554,862호; 1979. 3. 13.자로 에마누엘슨(Emanuelsson)등에게 등록된 미국 특허 제4,144,122호; 1996. 11.

12. 자로 앰플스키(Ampulski) 등에게 등록된 미국 특허 제5,573,637호; 및 1984. 10. 9. 자로 헬스텐(Hellsten) 등에게 등록된 미국 특허 제4,476,323호 (그 전체 내용은 본원에 참조문헌으로 삽입됨)에 개시되어 있다. 바람직하게는, 습윤 조성물은 습윤 조성물 총 중량 기준으로 약 2 중량% 미만의 표면 활성 개질제를 함유한다. 보다 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%의 표면 촉감 개질제를 함유한다. 보다 더 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 0.05 중량%의 표면 촉감 개질제를 함유한다.

## <160> 방향

<161> 다양한 방향이 본 발명의 습윤 조성물 중에서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 습윤 조성물은 습윤 조성물 총 중량 기준으로 약 2 중량% 미만의 방향을 포함한다. 보다 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%의 방향을 함유한다. 보다 더 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 0.05 중량%의 방향을 함유한다.

## <162> 방향 가용화제

<163> 아울러, 다양한 방향 가용화제가 본 발명의 습윤 조성물 중에서 사용될 수 있다. 적합한 방향 가용화제는 폴리소르베이트 20, 프로필렌 글리콜, 에탄올, 이소프로판올, 디에틸렌 글리콜 모노에틸 에테르, 디프로필렌 글리콜, 디에틸 프탈레이트, 트리에틸 사이트레이트, 아메로솔(Ameroxol) OE-2 (아메르콜 코포레이션 (Amerchol Corp.)), Brij 78 및 Brij 98 (ICI 계면활성제), 아르라솔브(Arlasolve) 200 (ICI 계면활성제), 칼팩스(Calfax) 16L-35 (파일로트 케미칼 코포레이션(Pilot Chemical Co.)), 캡물(Capmul) POE-S (아비텍 코포레이션(Abitex Corp.)), 핀솔브(Finsolv) SUBSTANTIAL (피넵텍스 (Finetex)) 등을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 습윤 조성물은 습윤 조성물의 총 중량 기준으로 약 2 중량% 미만의 방향 가용화제를 함유한다. 보다 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%의 방향 가용화제를 함유한다. 보다 더 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 0.05 중량%의 방향 가용화제를 함유한다.

## <164> 불투명화제

<165> 적합한 불투명화제는 이산화티타늄 또는 기타 미네랄 또는 안료, REACTOPAQUE<sup>®</sup> 입자 (사우스 캐롤라이나주 체스터 소재의 세쿠아 케미칼 인크(Sequa Chemicals, Inc.)로부터 구입할 수 있음)와 같은 합성 불투명화제를 함유하지만, 이에 제한되지는 않는다. 바람직하게는, 습윤 조성물은 습윤 조성물 총 중량 기준으로 약 2 중량% 미만의 불투명화제를 함유한다. 보다 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%의 불투명화제를 함유한다. 보다 더 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 0.05 중량%의 불투명화제를 함유한다.

## <166> pH 조절제

<167> 본 발명의 습윤 조성물에서 사용하기에 적합한 pH 조절제는 말산, 시트르산, 염산, 아세트산, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등을 포함하지만, 이에 제한되지는 않는다. 적절한 pH 범위는 피부 위의 습윤 조성물로 인해 발생하는 피부 염증의 양을 최소화시킨다. 바람직하게는, 습윤 조성물의 pH 범위는 약 3.5 내지 약 6.5이다. 보다 바람직하게는, 습윤 조성물의 pH 범위는 약 4 내지 약 6이다. 바람직하게는, 습윤 조성물은 습윤 조성물 총 중량 기준으로 약 2 중량% 미만의 pH 조절제를 함유한다. 보다 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 1 중량%의 pH 조절제를 함유한다. 보다 더 바람직하게는, 습윤 조성물은 약 0.01 중량% 내지 약 0.05 중량%의 pH 조절제를 함유한다.

<168> 1종 이상의 상기에서 기술된 성분들로부터 다양한 습윤 조성물이 본 발명의 습윤 와이프에서 사용될 수 있지만, 한 실시태양에서, 습윤 조성물은 하기 표 2에서 나타낸 것과 같이 하기 성분들을 습윤 조성물 중 소정의 중량%로 함유한다.

<169> <표 2> 습윤 조성물 성분들

<170>

습윤 조성물 성분:	중량 %:
이온제거수	약 86 내지 약 98
활성화 화합물	약 1 내지 약 6
보존제	약 2 이하
계면활성제	약 2 이하
실리콘 에멀션	약 1 이하
피부 연화제	약 1 이하
방향	약 0.3 이하
방향 가용화제	약 0.5 이하
pH 조절제	약 0.2 이하

<171> 본 발명의 다른 실시태양에서, 습윤 조성물은 하기 표 3에서 나타난 것과 같이 하기 성분들을 습윤 조성물 중 소정의 중량%로 함유한다.

<172> <표 3> 습윤 조성물 성분들

<173>

습윤 조성물 성분들의 군:	구체적인 습윤 조성물 성분:	화합물명:	중량%:
비히클	이온제거수		약 86 내지 약 98
활성화 화합물	염화나트륨(위스콘신주 밀워키 소재의 밀포트 엔트(Milport Ent.))		약 1 내지 약 6
보존제	글리세린, IPBC 및 DMDM 하이단 토인	맥스타트(Mackstat) H-66 (일리노이주 시카고 소재의 맥인타레 그룹(McIntyre Group))	약 2 이하
계면활성제	아실 글루타메이트	CS22 (일본 도쿄 소재 아지노모토(Ajinomoto))	약 2 이하
실리콘 에멀션 (탈점착제/피부 촉감제)	디메티코놀 및 TEA 도데실 벤젠 술포네이트	DC1785 (미시간주 미드랜드 소재의 다우 코닝)	약 1 이하
피부 연화제	PEG-75 라놀린	솔루란(Solulan) L-575 (뉴조지주 미들섹스 소재의 아메르콜)	약 1 이하
방향	방향	드라고코(Dragoco) 0/708768 (미네소타주 로즈빌 소재의 드라고코)	약 0.3 이하
방향 가용화제	폴리소르베이트 20	글렌서프(Glennsurf) L20 (미네소타주 세인트 파울 소재의 글렌 코포레이션(Glenn Corp.))	약 0.5 이하
pH 조절제	말산, pH 5로 (뉴저지주 테트르 보로 소재의 하만 & 레이머(Haarman&Reimer))		약 0.2 이하

<174> 본 발명의 다른 실시태양에서, 습윤 조성물은 하기 표 4에서 나타난 것과 같이 하기 성분들을 습윤 조성물 중 소정의 중량%로 함유한다.

<표 4> 예시적인 습윤 조성물

습윤 조성물 성분들의 군:	구체적인 습윤 조성물 성분:	화합물명:	중량%:
비히클	이온제거수		약 93
활성화 화합물	염화나트륨		약 4
보존제	글리세린, IPBC 및 DMDM 하이단토인	맥스타트 H-66	약 1
계면활성제	아실 글루타메이트	CS22/ECS 22P	약 1
실리콘 에멀션	디메티코놀 및 TEA 도데실벤젠술포네이트	DC1784/DC1785	약 0.5
피부 연화제	PEG-75 라놀린	솔루란 L-575	약 0.25
방향	방향	드라코코 방향 0/708768	약 0.05
방향 가용화제	폴리소르베이트 20	글렌서프 L20	약 0.25
pH 조절제	말산, pH 5로		약 0.07

상기에서 기술된 본 발명의 습윤 조성물은 본 발명의 임의의 하나의 상기에서 기술된 이온 감응성 결합제 중 하나와 함께 사용될 수 있다는 점에 주목해야 한다. 아울러, 상기에서 기술된 본 발명의 습윤 조성물은 통상의 결합제 조성물을 포함하는 임의의 기타 결합 조성물 또는 임의의 공지된 섬유상 또는 흡수성 기질 (분산가능 여부에 관계없이)과 함께 사용될 수 있다.

## 강도 특성

달리 지정되지 않았다면, 하기 프로토콜에 따라 인장 시험을 수행한다. 건조 생성물의 시험은 ASTM-1117-80, 섹션 7과 유사한 방법으로 타피(Tappi) 조건 (50% 상대 습도, 73°F) 하에서 수행되어야 한다. 인장 시험은 RSA-2 10-kg 하중계가 달린 트윙 알버트 (Thwing Albert) 1256-100 인장 시험기와 같은 일정한 크로스헤드 속도 인장 시험기로 수행된다. 표본을 폭 3 인치 및 길이 6 인치로 잘라내고, 길이 4 인치 게이지의 조(jaw) 사이에 올려 놓았다. 크로스헤드 속도는 분 당 12 인치였다. 피크 부하 (인장 강도에 대한) 및 피크 부하 시의 신장률을 측정하였다. 횡방향 (CD) 인장 시험의 경우, 샘플을 횡방향으로 잘랐다. 종방향 (MD) 인장 시험의 경우, 샘플을 종방향으로 잘랐다.

습윤 조성물을 도포하기 전에 획득한 웹에 대해 건조 상태에서의 인장 시험이 보고되었다. 종방향 건조 인장 강도를 "MDDT"로, 횡방향 건조 인장 강도를 "CDDT"로 약기하였다. 결과를 kg/3-in으로 보고하거나 또는 g/in 또는 g/2.54cm 단위로 전파시킬 수 있다.

적당한 크기로 잘린 샘플의 건조 중량을 기준으로, 과량의 습윤 용액 (달리 지시되지 않았다면, 다른 첨가제가 없는 4% 염수 용액)을 250-400%의 용액 첨가에 도달하도록 가하였다. 이후, 최종 200%의 용액 첨가를 달성하기 위해 샘플 중에서 용액을 균일하게 분산시키고, 과량의 용액을 부드럽게 제거하기 위해서 적서진 표본을 아트랄스 랩 (Atlas Lab) 착수기 (시카고 소재의 아틀라스 엘리트릭 디바이스 컴파니(Atlas Electric Devices Company), III. No. 10404 LW-1, 로드 없음)를 통해 재빨리 통과시켰다. 샘플에 따른 첨가 목표에 도달하기 위해서 수회 반복 또는 통과가 요구될 수 있다. 이후, 시험하기 전에 건조되는 것을 방지하기 위해 완료된 미리 적신 샘플을 플라스틱 자루에 넣었다.

밀봉된 플라스틱 자루 중에서 밤새 교반시켜 샘플을 평형화시킨 후, 미리 적신 샘플을 사용하여 상기에서 기술

한 것과 같이 횡방향 습윤 인장 시험 (CDWT) 또는 종방향 습윤 인장 시험 (MDWT)을 수행하였다.

- <183> 새 용액에 노출시킨 후 생성된 미리 적신 웹 중에서의 강도 감소와 관련된 시험을 위해, 200mm × 120mm 및 1000ml을 보유하기에 충분한 깊이를 갖는 부피의 용기를 700ml의 선택된 침지 용액으로 채웠다. 108 인치<sup>2</sup> 이하의 샘플을 샘플 크기에 따라 700ml의 침지 용액 중에 침지시켰다. 밤새 평형화된 미리 적신 표본을 침지 용액 중에 담근 후, 지정된 시간 (일반적으로, 1 시간) 동안 평온하게 침지되도록 하였다. 침지 시간이 완료되었을 때, 침지용액으로부터 샘플을 조심스럽게 회수하고, 배출되도록 한 후, 상기에서 기술한 것과 같이 시험하였다 (즉, 샘플을 인장 시험기 중에 재빨리 올려놓고, 착수기를 통과시키지 않고 시험함). 고도로 분산될 수 있는 물질의 경우, 샘플은 흔히 분리되지 않고서는 침지 용액으로부터 회수되지 않는다. 해당 용액에 대해서 이 같은 샘플의 침지된 인장값은 0으로 기록된다.
- <184> 이온제거된 침지된 횡단면 습윤 인장 시험, S-CDWT의 경우, 샘플을 이온제거수 중에 1시간 동안 침지시킨 후, 시험하였다. 경수 침지된 횡단면 습윤 인장 시험, S-CDWT-M (M은 이가 금속이온을 나타냄)의 경우, 염화칼륨 및 염화마그네슘으로부터 제조된 2:1 비율의 200ppm의  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ 을 함유한 물 중에 샘플을 담그고, 1시간 동안 침지시킨 후 시험하였다. 경수 침지된 횡단면 습윤 인장 시험, MS-CDWT-M의 경우, 2:1 비율의 50ppm의  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$ 을 함유한 물 중에 샘플을 담그고, 1시간 동안 침지시킨 후 시험하였다. 기타 시간 증분 또는 침지 용액으로 행한 시험은 S-CDWT 또는 S-CDWT-M 시험들과 혼동을 방지하도록 표시되어야 한다.
- <185> 본 발명의 한 실시태양에서, 습윤 와이프는 상기에서 기술된 표 3의 습윤 조성물 및 약 80 중량%의 표백된 크래프트 섬유 및 20 중량%의 상기에서 기술된 본 발명의 이온 감응성 결합제 조성물 중 임의의 한 조성물(여기서, 중량%는 건조 부직포 패브릭의 총 중량 기준임)을 포함하는 에어 레이드 섬유상 물질을 사용하여 제조된다. 본 발명의 추가의 실시태양에서, 습윤 와이프는 상기에서 기술된 표 3의 습윤 조성물 및 90 중량%의 연질목재 섬유 및 아크릴산 삼원혼성중합체 또는 아크릴산 단량체를 실질적으로 함유하고 있지 않은 공중합체를 포함하는 10 중량%의 이온 감응성 결합제 조성물 (여기서, 중량%는 건조 부직포 패브릭의 총 중량 기준임)을 사용하여 제조된다. 이들 실시태양 중의 건조 부직포 패브릭의 중량%에 대해 부직포 패브릭에 첨가된 습윤 조성물의 양은 바람직하게는 약 180 중량% 내지 약 240 중량%이다.
- <186> 바람직하게는, 본 발명의 습윤 와이프는 약 50ppm의  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$  이온 농도의 물 중에서 1시간 동안 침지 (MS-CDWT-M)된 후, 100g/in 이상의 사용중 습윤 인장 강도 (CDWT) 및 약 30g/in 미만의 인장 강도를 갖는다. 보다 바람직하게는, 습윤 와이프는 약 50ppm의  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$  이온 농도의 물 중에서 1시간 동안 침지 (MS-CDWT-M)된 후, 300g/in 이상의 사용중 습윤 인장 강도 (CDWT) 및 약 30g/in 미만의 인장 강도를 갖는다. 다른 실시태양 중에서, 습윤 와이프는 약 200ppm의  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$  이온 농도의 물 중에서 1시간 동안 침지 (S-CDWT-M)된 후, 200g/in 이상의 사용중 습윤 인장 강도 (CDWT) 및 약 20g/in 미만의 인장 강도를 갖는다. 보다 더 바람직하게는, 습윤 와이프는 약 200ppm의  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$  이온 농도의 물 중에서 1시간 동안 침지 (S-CDWT-M)된 후, 300g/in 이상의 사용중 습윤 인장 강도 (CDWT) 및 약 20g/in 미만의 인장 강도를 갖는다.
- <187> 바람직하게는, 아크릴산 삼원혼성중합체를 포함하는 본 발명의 결합제 물질로 처리된 습윤 와이프는 0.3 중량% 이상의 일가 이온 (NaCl) 농도를 함유한 10중량% 내지 400 중량%의 습윤 와이프 용액으로 침지되었을 때 1인치 폭의 종횡방향면의 샘플의 경우 100g/in 이상의 사용중 습윤 인장 강도 및 이온제거수 중에서 약 1 시간 동안 침지된 후, 약 30g/in 미만의 인장 강도를 갖는다. 보다 바람직하게는, 아크릴산 삼원혼성중합체를 포함하는 본 발명의 결합제 물질로 처리된 습윤 와이프는 0.3 중량% 이상의 일가 이온 (NaCl) 농도를 함유한 10 중량% 내지 400 중량%의 습윤 와이프 용액으로 침지되었을 때 1인치 폭의 종방향면의 샘플의 경우 200g/in 이상의 사용중 습윤 인장 강도 및 이온제거수 중에서 약 1 시간 동안 침지된 후, 약 30g/in 미만의 인장 강도를 갖는다.
- <188> 다른 실시태양에서, 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체를 포함하는 본원 발명의 결합제 물질로 처리된 습윤 와이프는 바람직하게는 1 중량% 이상의 일가 이온 (NaCl) 농도를 함유한 10 중량% 내지 400 중량%의 습윤 와이프 용액으로 침지되었을 때 1인치 폭의 종횡방향면의 샘플의 경우 200g/in 이상의 사용중 습윤 인장 강도 및  $Ca^{2+}$  및(또는)  $Mg^{2+}$  이온의 농도가 약 50ppm인 물 중에서 약 1 시간 동안 침지된 후, 약 30g/in 미만의 인장 강도를 갖는다. 보다 더 바람직하게는, 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체를 포함하는 본원 발명의 결합제 물질로 처리된 습윤 와이프는 바람직하게는 1 중량% 이상의 일가 이온 (NaCl) 농도를 함유한 10 중량% 내지 400 중량%의 습윤 와이프 용액으로 침지되었을 때 1인치 폭의 종횡방향면의 샘플의 경우

200g/in 이상의 사용중 습윤 인장 강도 및  $\text{Ca}^{2+}$  및(또는)  $\text{Mg}^{2+}$  이온의 농도가 약 200ppm인 물 중에서 약 1 시간 동안 침지된 후, 약 30g/in 미만의 인장 강도를 갖는다.

<189> 플러시될 수 있는 습윤 와이프보다 높은 기초 중량 또는 습윤 강도를 갖는 제품은 비교적 높은 습윤 인장 강도를 가질 수 있다. 예를 들어, 미리 적신 타월 또는 경질 표면 클리닝 와이프와 같은 제품은 80 gsm 내지 150 gsm과 같이 70 gsm을 초과하는 기초 중량을 갖는다. 이 같은 제품은 S-CDWT-M의 경우에서 가능한 유사한 범위를 갖는, 500g/in 이상의 CDWT, 약 150g/in 이하의 S-CDWT 값, 보다 구체적으로는 약 100g/in 이하, 보다 더 구체적으로는 약 50g/in 이하의 S-CDWT를 갖는다.

## <190> 분산도

<191> 건조 또는 미리 적신 웹의 분산도를 측정하기 위한 사전 작업은 기계적 혼합기에 의해 교반되는 동안 웹이 분해되는 시간을 측정하는 것과 같이, 물 중에서 전단력에 웹이 노출되는 시스템에 흔히 의존한다. 전단력에 연속적으로 노출시키는 것은 전단력이 약하고, 극히 짧게 변기 중에서 플러시되도록 고안된 제품에 대해 비현실적이고 지나치게 낙관적인 시험을 제공한다. 제품이 변기의 목 부분을 통과하여 부패조에 도달하게 되면, 전단속도는 미미해질 수 있다. 아울러, 제품은 플러시되는 경우, 변기 몸체로부터의 물에 의해 충분히 적셔지지 않을 수 있고, 순간적인 전단력의 플러싱이 가해지는 경우 제품의 습윤 조성물이 변기 몸체의 물로 대체되기에는 시간이 충분하지 않을 수 있다. 따라서, 분산도의 사전 측정은 제품이 분산될 수 있다는 것은 실제로는 제품이 부패 시스템에 아주 적합하지 않다는 것을 암시한다.

<192> 분산도의 실제적인 평가를 위해, 실제 제품이 변기에서의 물로 완전히 적셔질 때 겪게 되는 낮은 전단력을 보다 잘 모방하기 위해 상대적으로 정적인 수단이 필요한 것으로 생각된다. 따라서, 전단력에 의존하지 않으며, 부패 시스템에 대한 제품의 적합성을 평가하기 위한 개선된 방법을 제공하는 분산성에 대한 시험 방법이 개발되었다. 이 방법에서, 제품의 인장 강도는 그 원래 형태, 습윤된 형태 (상기에서 기술한 CDWT 측정법) 및 제2 용액 중에 1 시간 동안 침지시킨 후(S-CDWT 또는 S-CDWT-M 시험)에 측정된다. 제2 용액은 "이온제거된 분산도" 값을 측정하기 위한 이온제거수 또는 "경수 분산도" 값을 측정하기 위한 경수 (S-CDWT-M 시험에 따라) 중 하나일 수 있다. 어느 쪽 경우에서든, 분산도는  $(1 - \text{제2 용액 중의 횡단면 습윤 인장 강도}/\text{최초의 습윤 횡단면 인장 강도}) * 100\%$ 로 정의된다. 따라서, 경수에서 1 시간 침지된 후, 미리 적신 와이프가 그 CD 습윤 인장 강도를 75% 상실한다면, 경수 분산도는  $(1 - 0.25) * 100\% = 75\%$ 이다. 본 발명의 제품은 80% 이상, 보다 구체적으로는 90% 이상, 더 구체적으로는 95% 이상의 이온제거된 분산도를 가질 수 있으며, 또한, 약 100%의 이온제거된 분산도를 가질 수 있다. 본 발명의 제품은 70% 이상, 보다 구체적으로는 80% 이상, 더 구체적으로는 약 90% 이상의 경수 분산도를 가질 수 있으며, 또한, 약 100%의 이온제거된 분산도를 가질 수 있다.

## <193> 습윤 와이프의 제조 방법

<194> 본 발명의 미리 적신 와이프는 다수의 방법으로 제조될 수 있다. 한 실시태양에서, 이온 감응성 중합체 조성물은 수용성 용액 또는 현탁액의 일부로 섬유상 기질에 가해지고, 여기서 물을 제거하고 섬유의 결합을 촉진시키기 위해 후속 건조가 요구된다. 특히, 건조시, 결합체는 섬유의 교차점으로 이동하고, 이 영역에서 결합체로서 활성화되어서, 기질에 만족스러운 강도를 제공한다. 예를 들어, 하기 단계가 적용될 수 있다:

<195> 1. 강하게 결합되지 않은 흡수성 기질 (예를 들어, 비결합된 에어레이트, 티슈 웹, 카디드 웹, 보플 펄프 등)을 제공하는 단계.

<196> 2. 이온 감응성 중합체 조성물을, 일반적으로 액체, 현탁액 또는 폼의 형태로 기질에 도포하는 단계.

<197> 3. 공결합체 중합체를 기질에 도포하는 단계.

<198> 4. 기질의 결합을 촉진시키기 위해서 기질을 건조시키는 단계.

<199> 피크 기질 온도가 160℃, 또는 140℃, 또는 120℃, 110℃, 또는 100℃를 초과하지 않도록 기질을 건조시킬 수 있다. 한 실시태양에서, 기질 온도는 80℃ 또는 60℃를 초과하지 않는다.

<200> 5. 습윤 조성물을 기질에 도포하는 단계.

- <201> 6. 적신 기질을 롤 형태 또는 스택으로 배열하고 제품을 포장하는 단계.
- <202> 공결합제 조성물의 도포는 결합제 조성물과 사전에 혼합함으로써 결합제 조성물과 동시에 수행될 수 있거나, 또는 결합제가 도포되기 전 또는 후에 공결합제 중합체를 첨가할 수 있다. 다른 단계들은 바람직하게는 상기에서 나타낸 순서로 수행된다.
- <203> 이온 감응성 중합체 조성물의 기질로의 도포는 분무 수단; 폼 응용; 용액조 중에서 함침; 커튼 코팅; 코팅 및 강선감김 막대에 의한 계량; 플러드식 넘을 통한 기질의 통과; 결합제 조성물로 코팅된 사전 계량된 적신 롤과의 접촉; 기질 중으로의 전달에 영향을 주기 위해 스폰지 또는 펠트와 같은 이온 감응성 중합체 조성물을 함유한 가변형성 담체에 대해 기질을 압착시킴; 그라비아, 잉크젯과 같은 프린팅 또는 플렉소그래픽 인쇄; 및 당업계에 공지된 기타 임의의 방법일 수 있다.
- <204> 결합제 또는 공결합제 중합체를 도포시키기 위한 폼의 사용에서, 혼합물은 일반적으로 기포제로 거품이 형성되며, 기질 위에 균일하게 발라지고, 이후 기질을 통해 거품을 빼내기 위해서 진공을 건다. 미국 특허 제 4,018,647호 ("Process for the Impregnation of a Wet Fiber Web with a Heat Sensitized Foamed Latex Binder", 1999. 4. 19 자로 윌즈마(Wietsma)에게 등록; 그 전체 내용은 본원에 참조문헌으로 삽입됨)의 방법을 포함하여, 임의의 공지된 폼 도포 방법이 사용될 수 있다. 윌즈마는 실록산 옥시알킬렌 블록 공중합체 및 오르가노폴리실록산을 포함한 기능적 실록산 화합물과 같은 감열제의 첨가에 의해 열 감작화될 수 있다. 응용할 수 있는 감열제 및 라텍스의 열 감작제로서의 이들의 용도는 미국 특허 제3,255,140호, 제3,255,141호, 제3,483,240호 및 제3,484,394호 중에 기술되어 있으며, 이들 모두는 본원에 참조문헌으로 삽입되었다. 열 감작제의 사용은 폼드(foamed) 라텍스 결합제를 도포하는 이전의 방법들과 비교하여 매우 부드럽고 직물과 같은 촉감을 가진 제품을 생산하는 것으로 언급된다.
- <205> 첨가되어야 하는 감열제의 양은 그 중에서도 사용된 라텍스의 유형, 목적인 응집 온도, 기계의 건조 섹션에서의 기계 속도 및 온도에 의존하고, 일반적으로 라텍스의 건조 중량에서 건조 물질로 계산한 것으로 약 0.05 내지 약 3 중량%의 범위이다. 그러나, 그보다 많거나 또는 적은 양이 사용될 수 있다. 라텍스가 물의 끓는 점 훨씬 밑에서, 예를 들어, 35℃ 내지 95℃의 범위, 또는 약 35℃ 내지 65℃의 온도에서 응집하도록 감열제가 상기의 양으로 첨가될 수 있다.
- <206> 이론에 의해 제한되기를 원치 않으면서, 결합제 용액의 도포 후 및 습윤 조성물의 도포 전의 건조 단계가 수분이 날아감에 따라 결합제를 섬유 전환점에 도달하게 함으로써 섬유상 기질의 결합력을 증가시킴으로써 결합제의 효율적인 사용을 촉진한다. 그러나, 다른 방법에서는 상기에서 기술된 건조 단계가 생략되고, 이온 감응성 중합체 조성물이 기질에 도포된 후, 상당한 중간 건조 단계 없이 습윤 조성물이 도포된다. 이 방법의 한 변형에서, 이온 감응성 중합체 조성물은 섬유에 선택적으로 부착하여, 기질로부터 결합제의 상당한 손실없이 과량의 물이 임의의 압착 단계에서 제거되는 것을 허용한다. 다른 변형에서는, 습윤 조성물의 도포 이전에 상당량의 물 제거가 일어나지 않는다. 또 다른 방법에서는, 이온 감응성 중합체 조성물 및 습윤 조성물은 동시에 도포되고, 임의로는 결합제를 활성화시키거나 또는 추가로 활성화시키기 위해서 염 또는 기타 활성화 화합물을 후속적으로 첨가한다.
- <207> 본 발명은 하기 실시예에 의해 추가로 설명될 것이지만, 이들은 본 발명의 범위에 어떤 식으로든 제한을 가하는 것으로 해석되어서는 안된다. 반대로, 본원의 기술을 읽은 후에, 다양한 이들의 기타 실시태양, 변형 및 균등물이 본 발명의 정신 및(또는) 첨부된 청구범위의 범위를 벗어나지 않으면서 당업계에서 숙련된 기술을 가진 자들에게 그 스스로를 암시할 수 있는 수단이라는 것이 분명히 이해될 것이다.
- <208> 본원에서 사용된 것과 같이, 웹의 "두께"는 미츠요 디지마티그(Mitutoyo Digimatic) 표시계 (일본 도쿄 108 미나코구 시바 5-쵸메 3-19 소재의 미츠요 코포레이션)의 스핀들에 연결된 아크릴 플라스틱 디스크 중에서 3으로 측정되고, 이는 측정되는 샘플에 0.05 psi의 순부하를 가한다. 미츠요 디지마티그 표시계는 디스크가 평평면에 머무를 때 제로 눈금에 맞추어진다. 아크릴 디스크 이상의 크기를 갖는 샘플이 디스크 밑에 놓였을 때, 표시계의 디지털 판독으로부터 두께 판독값을 얻을 수 있다. 본 발명의 수분산성 기질은 약 0.1 mm 내지 5 mm와 같은 임의의 적합한 두께를 가질 수 있다. 습윤 와이프의 경우, 두께는 0.2mm 내지 약 1mm, 보다 구체적으로는 약 0.3mm 내지 약 0.7mm의 범위일 수 있다. 두께는 예를 들어, 웹 형성 중 또는 그 후 압축을 가하여, 결합제 또는 습윤 조성물을 도포한 후 압착시켜, 또는 물을 잘 형성할 때 권취 인장을 조절함으로써 조절될 수 있다.

<209> 두께를 측정하기 위한 본 발명의 압반(壓盤) 사용은 육안으로 보이는 수준의 평균 두께를 제공한다. 국부적인 두께는 변할 수 있는데, 특히 제품이 엠보싱되거나 또는 달리 3차원 텍스처를 부여받았을 때 그러한다.

## 실시예

### <210> 실시예 1

#### <211> 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체의 제조

<212> 43.3g(0.60mol)의 아크릴산, 10.7g(0.052mol)의 AMPS, 35.2g(0.27mol)의 부틸 아크릴레이트 및 20g(0.11mol)의 2-에틸헥실 아크릴레이트를 55g의 아세톤/물(70/30)의 혼합물 중에서 용해시켰다. 개시제, 0.51g(3.1\*10<sup>-3</sup>mol)의 2,2-아조비스이소부티로니트릴 (AIBN)을 20ml의 아세톤 중에 용해시켰다. 단량체 용액을 20분 동안 용액을 통해 N<sub>2</sub>를 비등시켜 탈산소반응 시켰다. 컨테이너, 2개의 첨가 깔때기 및 자석 교반기가 장착된 1000ml의 3목 둥근 바닥 플라스크에 120g의 아세톤 물(70/30) 혼합물을 첨가하였다. 용매를 질소 하에서 적당한 환류로 가열하였다. 단량체 및 개시제를 첨가 깔때기로부터 2시간에 걸쳐 동시에 첨가하였다. 추가 2 시간 동안 중합반응이 일어나도록 하였으며, 반응 중점에서, 아세톤을 제거하기 위해서 첨가 깔때기 및 컨테이너를 증류 헤드 기계적 교환기로 교체하였다. 증류 중 일정한 N<sub>2</sub> 스트림을 유지하는 한편, 온도를 약 65℃ 내지 약 90℃로 조금씩 증가시켰다. 증류가 완료되었을 때, 중합체 용액의 점도를 감소시키기 위해서 400g의 이온제거수를 첨가하였다. 흐리지만 균일한 용액을 획득하였다.

<213> 상기에서 기술된 방법을 사용하여 총 9종의 중합체 (샘플 1-9)을 합성하였다. 샘플 중의 AMPS 성분을 중화시키기 위해서 실온에서 20ml의 물 중 2.1g(0.052mol)의 NaOH를 첨가하였다. 샘플 1-9의 조성을 하기 표 5에서 요약하였다. 모든 %는 몰%로 주어졌다.

<214> [표 5] 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체

샘플	%AMPS	%NaAMPS	%AA	%BA	%EHA
1	0.0	3.0	64.0	22.5	10.5
2	0.0	3.5	63.5	22.5	10.5
3	0.0	3.9	62.1	24.6	9.4
4	0.0	4.0	57.0	26.5	12.5
5	0.0	4.2	64.7	19.7	11.4
6	0.0	5.0	58.0	26.3	10.5
7	0.0	4.0	63.0	21.5	11.5
8	0.0	5.0	59.0	25.5	10.5
9	0.0	5.0	60.0	24.5	10.5

<215>

### <216> 실시예 2

#### <217> 아크릴산 삼원혼성중합체의 제조

<218> 미국 특허 제5,312,883호의 실시예 2에 개괄된 중합반응 방법을 사용하여 아크릴산 삼원혼성중합체를 제조하였다. 하기 단량체를 사용하였다: 50g (0.69mol)의 아크릴산, 25g (0.20mol)의 부틸 아크릴레이트 및 25g (0.14mol)의 2-에틸헥실 아크릴레이트, 0.1mol의 수산화나트륨을 사용하여 중합체를 중성화시켰다.

### <219> 실시예 3

#### <220> 이온 감응성 중합체 제제의 제조

<221> 본 발명의 이온 감응성 중합체 제제를 형성하기 위해 상기 표 5, 샘플 9 및 실시예 2에서 제조된 중합체를 Dur-O-Set RB와 합쳤다. 중합체 제제는 하기 표 6에 나타난 것과 같이 제조되었다.

[표 6] 이온 감응성 중합체 제제

샘플	삼원혼성중합체 (%) (실시에2)	개질된 삼원혼성중합체 (%) (표 5, 샘플 9)	% EVA
1	85.0	0.0	15.0
2	0.0	85.0	15.0
3	65.0	0.0	35.0
4	0.0	65.0	35.0
5	95.0	0.0	5.0
6	0.0	95.0	5.0
7	55.0	0.0	45.0
8	0.0	55.0	45.0
9	75.0	0.0	25.0
10	0.0	75.0	25.0

#### 실시에 4

#### 이온 감응성 중합체 제제의 용해도

경수 중 존재하는 이가 양이온에 대한 실시에 3의 중합체 제제의 감도를 측정하였다. 실시에 3의 샘플 1-10을 <10 내지 200ppm으로 변화하는 농도의  $\text{Ca}^{2+}$ 를 함유한 다수의  $\text{CaCl}_2$  용액 중에 넣었다. 1시간 동안 침지시킨 후, 각각의 중합체의 용해도를 기록하였다. 용해도 결과를 하기 표 7에 나타냈다.

[표 7] 용해도 결과

샘플	$\text{Ca}^{2+}$ 중 용해도			
	<10 ppm	50 ppm	100 ppm	200 ppm
샘플 1	100	94	78	12
샘플 2	100	100	98	91
샘플 3	100	60	36	2
샘플 4	99	100	97	90
샘플 5	100	97	88	19
샘플 6	100	100	99	90
샘플 7	89	42	31	0
샘플 8	100	96	96	90
샘플 9	100	73	78	7
샘플 10	100	100	100	90

각각의 경우에서, NaAMPS를 함유한 블렌드 유래의 필름형은 아크릴산 삼원혼성중합체를 함유한 필름보다 가용성 이고, 특히 칼슘 이온 농도가 증가함에 따라 그러하다.

#### 실시에 5

#### 가교 결합이 있거나 또는 없는 중합체 제제의 결합력 시험

중간 시험 규모의 시험의 경우, 2-5%의 비코(bico) 섬유와 함께 결합된 에어레이드 기재 시트 기재의 펄프 (웨이어하우스 (Weyerhaeuser)사의 CF 405 또는 NB 416 펄프)를 사용하였다. 비코 섬유는 활성화된 폴리에틸렌 시트 및 폴리에스테르 코아를 가진 Type-255 (노스캐롤리나주 살리스버리 소재의 코사 파이버(KoSa Fiber)사 제품) 또는 폴리에틸렌 시트 및 폴리프로필렌 코아를 가진 다나클론(Danaklon) 섬유(덴마크 바르드 소재의 파이

버비전 (FiberVisions)사 제품) 중 하나였다. 2 종류의 비코 섬유는 2-3 데니어였으며 6mm 길이로 잘랐다. 상기 기재 시트의 양면에 12-15 중량%의 용액을 분무하여 결합제 제제를 도포하였다. 비코 섬유로 인한 웹의 기초 강도를 감한 후 다양한 조건 하에서 기재 시트의 강도를 보고하였다. 표 8은 0.4 중량%의 NaCl 중의 상이한 제제를 함유한 기재 시트의 강도(CDWT)와 아울러 증류수 중에서 한 시간 침지한 후의 강도(S-CDWT)를 보고한다:

[표 8] 인장 강도

샘플	삼원혼성 중합체(%)	% EVA	EVA 가교 결합 가능?	BW (gsm)	결합제 첨가 (%)	오븐 온도 (C.)	CDWT (g/in)	S- CDWT (g/in)
1	85	15	가능	70	22	400	413	112
2	65	35	가능	70	22	400	467	375
3	85	15	가능	71	23	400	444	116
4	85	15	가능	76	28	400	518	143
5	85	15	불가능	70	22	400	430	21
6	85	15	가능	73	25	350	336	60
7	65	35	가능	67	18	350	332	237
8	65	35	가능	69	21	350	268	165
9	85	15	가능	68	20	350	219	35
10	65	35	가능	67	19	350	199	74
11	85	15	불가능	69	21	350	226	20
12	65	35	불가능	67	19	350	196	29

BW:기초 중량

CDWT: 횡종 방향 습윤 인장 강도

S-CDWT: 이온제거수 중에서 1시간 동안 침지시킨 후의 CDWT

상기의 모든 코드는 100%의 아크릴산 삼원혼성중합체를 함유한 결합제 제제에 비해 제1 인설트에서 보다 잘 습윤된다. 또한, EVA를 함유한 결합제 제제는 100%의 아크릴산 삼원혼성중합체보다 잘 분무되어서, 보다 개선된 결합제 분포 및 기질 상의 침투가 일어난다. 중요하게는, 가교결합될 수 있지 않은 이들 제제들, 즉, 샘플 5, 11 및 12는 30g/in 미만의 S-CDWT를 갖는다.

## 실시예 6

하기 표 9에 나타낸 조성을 갖는 결합제 제제를 제조하였다. 12 중량%의 고형물의 결합제 제제를 에어레이드 웹의 양면에 분무하였다. 에어레이드 웹은 펄프 (웨어하우스사의 CF405)에 기초한다. 표 9는 0.9%의 NaCl 용액 중의 기재 시트의 강도 (CDWT) 및 이온제거수 중에서 1시간 침지한 후의 강도 (S-CDWT)를 보여준다. 16주 이하의 기간에 걸쳐 염 용액 중에서 샘플을 에이징시킨 후의 강도에 대한 영향을 하기에 나타내었다. 염 용액 중에서 에이징될 때 기재시트 상에서의 균사 성장을 방지하기 위해서 맥스탯(Mackstat) H66과 같은 보존제를 첨가한다.

[표 9] 기재 시트의 인장 강도

샘플	삼원혼성 중합체(%)	% EVA	BW (gsm)	결합제 첨가 (%)	오븐 온도 (°C)	에이징 시간 (주)	CDWT (g/in)	S-CDWT (g/in)
1	85	15	73	25	440	0	488	14
2	85	15	73	25	440	16	393	11
3	65	35	64	25	440	0	358	16
4	65	35	64	25	440	12	369	21
5	55	45	64	25	440	0	364	28
6	55	45	64	25	440	12	354	32

표 9에서의 결과는 Dur-O-Set RB가 EVA로 사용되었을 때 사용중인 염 용액 중에서의 과도한 에이징 후에도 웹이 최초의 성질을 잃지 않는다는 것을 나타낸다. 가교결합제가 EVA에 존재하는 경우, 수 주 동안 샘플을 에이징시킨 후에 낮은 분산도가 발생한다.

#### 실시예 7

도 1은 이 또한 경수 (200ppm 이하의  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  용액) 중에서 분산될 수 있는 NaAMPS 개질된 삼원혼성중합체의 강도 특성을 나타낸다. 75 중량%의 NaAMPS 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체 (SSB) 및 25 중량%의 EVA (Dur-O-Set<sup>®</sup> RB) 기재의 기재 시트는 사용 (1.5% 또는 4.0%의 NaCl 용액) 중 우수한 강도를 나타내고, 아주 센 물에서 분산하였다. SSB-4는 경수 중에서 10분 내에 분산하였다. SSB-5는 경수 중에서 3시간 내에 분산하였다. NaAMPS-SSB는 Lion-SSB에 비해 보다 점성이 있다.

실시예 5 내지 7의 인장 결과는 윈도우즈 소프트웨어용 테스트워크<sup>™</sup>(Testworks<sup>™</sup>) 3.10을 사용한 MTS 인장 시험 기구, MTS 500/S 유닛 (MTS 시스템, 노쓰 캐롤라이나주 리서치 파크 소재)으로 획득하였다. 시험용의 일반적인 3-인치 스트립 대신, 6인치 길이로 잘린 1-인치 폭의 스트립을 사용하였다. 시험 기구의 고무 코팅된 조사이의 게이지 길이는 3인치였다. 지정된 12 in/min의 크로스헤드 속도에서 시험을 수행하였다. 개선된 시험 절차를 갖는 MTS 기구는 일반적으로 3인치 폭의 샘플 및 티빙-앨버트 시험기(Thwing-Albert tester)를 사용하여 앞서 기술된 인장 시험 프로토콜에 필적하는 결과를 준다.

#### 실시예 8

이온 감응성 중합체 중으로의 공결합제 중합체의 첨가는 이온 감응성 중합체 단독의 전단 점성에 비해 중합체 블렌드의 전단 점성을 감소시킨다. 표 10은 본 발명에 따라 다양한 공결합제 중합체를 아크릴산 삼원혼성중합체 (SSB-2)에 첨가한 효과를 설명한다.

[표 10] SSB-2 중으로 다양한 공결합제 중합체 첨가의 효과

중합체 블렌드	점도 @ 100sec <sup>-1</sup>
18 중량%의 SSB-2 고형물	너무 높아 측정할 수 없음:>100,000 cps
15 중량%의 소듐 폴리아크릴레이트 고형물(MW=250,000, 50% 중성화)	10,000 cps
12 중량%의 순수한 SSB-2	80 cps
80 중량부의 SSB-2와 20 중량부의 Rhoplex NW 1715K의 12 중량%의 블렌드	25 cps
80 중량부의 SSB-2와 20 중량부의 Rovene의 12 중량%의 블렌드	28 cps
80 중량부의 SSB-2와 20 중량부의 Dur-O-Set RB의 12 중량%의 블렌드	20 cps

<251> 표 10은 Rhoplex® NW 1715K, Rovene® 4817 및 Dur-O-Set® RB의 첨가가 SSB-2 아크릴산 삼원혼성중합체 단독의 전단 점성을 감소시킨다는 것을 보여준다. 점성의 감소는 단순히 SSB-2의 희석으로 인한 것이 아니라, 소듐 폴리아크릴레이트의 첨가가 SSB-2의 전단 점성에서 상당한 증가를 일으켰기 때문이다.

## <252> 실시예 9

<253> Rhoplex® NW 1715K, Rovene® 4817 및 Dur-O-Set® RB로부터 건조 고형물 막대를 제조하였다. 폭 1cm, 길이 4cm 및 깊이 3mm의 개방 직사각형의 실리콘 주형의 직사각형 실리콘 주형 중에 상당량의 중합체를 부어 막대를 제조하였다. 이후, 주형 중의 중합체를 밤새 60℃로 가열하였다. 이후, 주형 중의 건조 중합체를 약 23℃의 30ml의 이온제거수를 함유한 용기 중에 넣고, 1시간 동안 정치하였다. 어떤 막대도 이온제거수 중에서 분산되지 않았다.

<254> 이후, 막대 샘플을 Rhoplex® NW 1715K, Rovene® 4817 및 Dur-O-Set® RB와 개별적으로 블렌드된 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체 (NaAMPS + SSB)로부터 제조하였다. 중합체 블렌드를 75 중량%의 술포네이트 음이온 개질된 아크릴산 삼원혼성중합체 및 25 중량%의 공결합제 중합체로부터 제조하였다. 상기에서 기술한 것과 동일한 방식으로 막대 샘플을 제조하였다. 이후, 막대 샘플을 이온제거수에 첨가하였다. 하기 중합체 블렌드, 즉, 1시간 내에 이온제거수에 분산된 NaAMPS + SSB/Rhoplex NW 1715K, NaAMPS + SSB/Rovene 4817 및 NaAMPS +SSB/Dur-O-Set RB로부터 각각의 막대 샘플을 제조하였다.

## <255> 실시예 10

<256> 에어레이드 웹 형태의 기질을 폭 66.5 인치의 상업적인 에어레이드 기계 상에서 제조하였다. 두 개의 성형기 헤드를 가진 댄웹(DanWeb) 에어레이드 성형기를 사용하여 약 60 gsm의 기초 중량을 가진 기질을 제조하였다. 펄프 시트 폼 중의 웨어하우스 CF405 표백된 연질목재 크래프트 섬유를 사용하였으며, 해머밀 중에서 섬유화한 후, 200 내지 300 피트/분의 속도로 이동하는 와이어 상에서 에어레이드 웹 중으로 형성하였다. 가열된 콤팩션 롤러를 사용하여 새로 형성된 웹의 밀도를 높이고, 제2 와이어로 옮기고, 여기서 제2 가열 콤팩션 롤이 웹을 추가로 추가로 웹의 밀도를 높이기 바로 전에 추정치 5%의 수분 첨가 수준을 도포하는 자동화된 물 분무기를 사용하여 웹을 적셨다. 이후, 웹을 오븐 와이어로 옮기고, 웹의 노출된 표면 상의 이온 감응성 중합체 제제를 사용하여 상면 상에서 분무하고, 웹의 건조 섬유 중량에 비해 10%의 이온 감응성 중합체 제제 고형물을 도포하였다.

<257> 이온 감응성 중합체 제제 혼합물은 12%의 결합제 고형물과 함께 담체로 물을 포함하고, 여기서 결합제는 75%의 SSB-4을 이온 감응성 중합체 제제로, 25%의 Rhoplex® NW-1715K 라텍스 에멀션 (롬 앤드 하스 코포레이션)을 공결합제 중합체로 함유하였다.

<258> 분무는 Quick Veejet® 노즐의 시리즈 중 하나, 95 psi에서 작동하는 노즐 No.730077 (일리노이스주 위튼 소재의 스프레이 시스템 코포레이션사(Spraying Systems Co.) 제조)를 사용하여 도포되었다. 웹 상의 스프레이 붐은 팁에서 와이어까지의 거리가 8인치, 중심 5.5 인치의 노즐과 같은 (13)을 제공하였다. 이 배열은 이 시험의 이온 감응성 중합체 제제용의 분무 원추체의 100% 오버랩을 제공한다.

<259> 웹이 도포된 후, 이를 약 225℃에서 공기 통류를 갖는 오븐 중으로 운반하였다. 이후, 웹을 다른 오븐 와이어의 바닥면으로 옮기고, 이후 다른 분무 붐 위로 옮기고, 여기서 더 많은 이온 감응성 중합체 제제 용액이 웹의 바닥면에 도포되어 웹의 건조 섬유 중량에 대해 추가로 10 중량%의 고형물을 도포하였다. 이후, 웹을 약 225℃의 공기를 사용하여 통류 건조가 일어나는 두 개의 연속적인 건조 단위 중으로 관통시켰다. 웹 전체의 압력 차이는 약 10 인치의 물 높이였다. 제1번 부터 제3번까지, 3개의 건조 섹션의 길이는 각각 약 9, 10 및 6 피트였다.

<260> 건조 후 웹의 두께는 1.14mm이었다 (이 수치는 본원에서 보고된 다른 물리적 특성과 같이 섬유, 기초 중량 등에

따라 변할 수 있다). 웹의 종방향 건조 인장 (MDDT) 강도는 4.59kg/3 in에서 측정되었다. 웹의 횡방향 건조 인장 (CDDT) 강도는 3.82kg/3 in, CD 강도 8.98%로 측정되었다.

<261> 이후, 건조되고 처리된 웹을 60 인치 폭으로 자르고, 감고, 4인치 폭의 롤로 잘라 내고, 이후, 이를 습윤 조성물로 처리하고 미리 적신 욱실 와이프로서 사용하기에 적합한 무심 롤로 만들었다. 웹을 사용하기에 적당한 크기로 감아내기 전에 습윤 조성물을 4인치 폭의 웹의 한 면에 균일하게 분무하였다. 습윤 조성물은 이온제거수 중 4 중량%의 NaCl이었다.

<262> 4 중량%의 염수에서 횡방향 습윤 인장 (CDWT)는 0.76kg/3 in로 측정되었다. 침지된 CDWT 강도는 침지된 CD 인장과 같이 사실상 0이었으며, 이는 시트가 완전히 분산성이었음을 의미한다.

# <263> 실시예 11

<264> 형성된 시트는 에어레이드 웹 중의 섬유가 75% 연질목재 크래프트 및 25% PET 섬유라는 것을 제외하고는 실시예 10의 시트와 동일하였다. 건조 후 웹의 두께는 1.35mm이었다. 웹의 횡방향 건조 인장 (MDDT) 강도는 3.87kg/3 in로 측정되었다. 웹의 횡방향 건조 인장 (CDDT) 강도는 11.31%의 CD 인장을 갖고, 2.84kg/3 in인 것으로 측정되었다. 4% 염수에서 종방향 습윤 인장 (CDWT)은 0.82kg/3 in인 것으로 측정되었다. 침지된 CDWT 강도는 침지된 CD 인장에서의와 같이 사실상 0 이었다.

# <265> 실시예 12

<266> Rovene 라텍스 에멀션을 공결합제 중합체로 사용하고, 기초 중량 및 섬유 조성이 표 11에 나타낸 것과 같이 변화되었다는 것을 제외하고는 실시예 10에 따라 추가 실시예를 수행하였다. 침지된 CDWT 결과는 모두 0이었으며, 이는 인장 강도의 완전한 손실을 나타낸다. 기타 결과를 표 11에 나타냈으며, 여기서 펄프/PET은 기질 중의 합성 섬유에 대한 연질목재의 비를 나타내고, BW는 gsm 단위의 기초 중량, TH는 mm 단위의 두께, 및 S-CDWT-M은 2:1 비율의 200ppm의  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  을 함유한 물 중에 침지된 샘플에 대한 1시간 침지 CD 습윤 인장 시험이다.

<267> [표 11] 실시예 3A-3F의 측정

시험	펄프/PET	BW	TH	MDDT	CDDT	CDWT	S-CDWT-M
3A	100/0	60.3	1.18	5.44	4.12	0.69	0
3B	85/15	62.9	1.25	4.68	4.23	0.66	0
3C	75/25	55.6	1.04	5.48	4.06	0.66	0
3D	75/25	59.3	1.19	4.87	3.96	0.81	0.17
3E	75/25	60.7	1.48	4.41	3.51	0.79	0.12
3F	85/15	62.7	1.46	4.6	3.82	0.76	0

<269> 비제로 S-CDWT-M 값(경수 중 침지된 습윤 인장)은 25% PET 섬유를 사용한 두 실험에서 모두 0이 아니었으며, 이는 많은 양의 합성 섬유가 수분산성을 손상시키기 시작할 수 있다는 것을 암시한다.

# <270> 실시예 13

<271> 공결합제 중합체가 실질적으로 가교제를 함유하고 있지 않은 개질된 엘리트®(Elite®) 라텍스 에멀션(내셔널 스타치(National Starch)사 제품)이었다는 것을 제외하고는 실시예 10과 유사하게 미리 적신 와이프를 제조하였다. 웹의 기초 중량은 61.35, 두께는 1.21mm, MDDT는 5.09kg/3-in, MD 인장은 7.89%, CDDT는 3.90kg/3-in, CD 인장은 9.50%, CDWT는 4% 염수 중 0.78kg/3-in, CDWT 인장은 32.96%였으며, 이온제거수 (S-CDWT) 및 경수 (S-CDWT-M) 중에서 1시간 후의 잔여 강도는 0kg/3-in이었다.

# <272> 실시예 14

<273> 미립자 첨가

<274> 실시예 10의 기재시트를 포함하는 미리 적신 와이프를 미립자 슬러리를 포함하는 습윤 조성물을 사용하여 제조하였다. 미립자는 프레스페르스 잉크 (Presperse, Inc.) (뉴저지주 피츠카타웨이 소재)사에 의해 판매되는 하기 제품들로부터 선택하였다.

<275> [표 12] 미리 적신 와이프에서 사용하기 위해 선택된 프레스페르스 잉크사의 미립자

<276>

제품명	조성물	특징
MCP-45	운모 및 폴리메틸 메타크릴레이트	미세 분말, 미소립자로 코팅된 판, 13-17 마이크론
견운모 SL-012	98% 운모, 2% 메티콘	미세 백색 분말, 소수성 표면, 2-10 마이크론
로즈(Rose) 활석	활석	백색 분말, 10-12 마이크론
페르메틸 104A	이소-옥타핵사콘탄(폴리이소부텐)	
캐시미어 K-II	운모(97%), 실리카 비드(3%), 0.3 마이크론	미세 백색 분말, 미소립자로 코팅된 판, 10-14 마이크론
합성 FNK-100	합성 플르오포고파이트	미세 분말, 10-15 마이크론
갱즈펠 GMX-0610	메틸 메타크릴레이트 교차중합체	구형 분말, 4.5-8.5 마이크론
갱즈펠 GS-0605	스티렌/디비닐벤젠 공중합체	백색 분말, 4.5-8.5 마이크론
갱즈펠 PS-8F	스티렌/디비닐벤젠 공중합체	0.4 마이크론
스페론 N-2000	비결정성 실리카	백색 분말, 2-15 마이크론, 적은 오일 흡수
스페론 L-1500	비결정성 실리카	백색 분말, 3-15 마이크론, 많은 오일 흡수

<277> 표 12의 각각의 입자형을 위해, 0.5 중량%, 1 중량%, 2 중량%, 5 중량% 및 10 중량%의 입자 농도를 사용하여 5개의 1000-gram의 습윤 조성물의 배치를 제조하였다. 각각의 배치는 적절한 양의 이온제거되고, 여과된 물을 1.15-리터의 비이커에 첨가하여 제조하였다 (5개의 배치에서, 물의 양은 각각 926.3g, 921.3g, 911g, 881g 및 831g). 2.5-인치의 자석 교반 막대로 용기 중의 내용물을 교반시키고, 써모린 키마렉 (Thermolyne Cimarec) 2 교반기 위에 놓아, 교반 속도를 최대로 설정하여 각각 5개의 용기 중에서 강한 중심 와류를 제공하였다. 각각의 배치는 40g의 염으로 물 중에 첨가된 4 중량%의 염화나트륨; 1 중량% (10g)의 Amisoft ECS22-P 아실글루타메이트 계면활성제 (일본 도쿄 소재의 아지노모토(Ajinomoto)사); 염수 및 계면활성제 중에 첨가된 0.5 중량%(5g)의 DC 실리콘 에멀션 (다우 코닝); 1 중량%(10g)의 맥스택 (Mackstat) H 66 보존제(일리노이스주 시카고 소재의 맥인티레 그룹 (McIntyre Group)); 및 먼저 0.25 중량% (2.5g)의 폴리소르베이트 20 중으로 혼합된 후, 상기 성분을 포함하는 용액 중으로 혼합된 0.05 중량% (0.5g)의 방향; 및 각각의 분말 양 (0.5 내지 10 중량% 또는 5g 내지 100g)을 함유하였다. 교반하면서 분말을 용액 중에 첨가하였으며, 습윤되도록 하였고, 분말 첨가 후 약 30분의 시간에 걸쳐 현탁되었다. 일부 분말의 혼합을 촉진하기 위해서는 손으로 일부 추가적인 교반이 필요하였다. 분말이 액체 중에 분산되자마자, 물 중 50 중량%의 농도로 제조된 말산을 첨가하여 pH를 5.0으로 조정하였다. 모델 59002-72KK8 전극을 가진 콜 파머 모델(Cole Parmer Model) 59002-00 pH/mV/℃ 미터를 사용하여 pH를 측정하였다.

<278> 이후, 각각의 미립자 현탁액을 실시예 13에 따라 NaAMPS 결합제 및 공결합제 중합체로 처리된 건조 에어레이드 기재시트에 첨가하였다. 웹의 한 면 위에 분무로 도포한 첨가 수준은 200%이었다. 이후, 적신 웹을 플라스틱 중에 밀봉하고 밤새 정치하였다. 습윤 조성물과 같은 미립자 현탁액으로 처리된 미리 적신 와이프의 시험은 추가의 농후화제 또는 중합체계 보존 보조제 필요 없이도 미립자가 습윤 와이프 중에 일반적으로 잔존한다는 것을 밝혔다. 예를 들어, 미리 적신 와이프를 짜내면, 와이프를 적시기 위해 사용된 우유빛의 현탁액은 반대로 외관상 미립자를 실질적으로 함유하고 있지 않은 대부분 명징한 액체를 생성하였다. 일반적으로, 와이프를 사용한 수 손에는 눈에 보이는 잔류물은 남아있지 않았다. 또한, 미립자는 일반적으로 불투과성을 개선시켰으며, 촉각 성질 개선(감소된 끈적거림, 개선된 유동학적 촉감)을 약간 제공하는 것으로 나타났다.

**실시예 15**

본 발명의 습윤 조성물 중의 젤화되지 않은 전분 입자의 역할이 미리 적신 와이프의 끈적거림을 감소시키고 표면 촉감을 개선시키는 수단으로 연구되었다. 타피오카 전분을 함유한 5종의 습윤 조성물을 표 13의 제제형에 따라 제조하였다. 실시예 10에 따른 연질목재 에어레이드 웹을 300%의 첨가 수준을 가진 습윤 조성물로 적셨다(QS는 목적인 pH를 달성하기 위해 "충분한 양"을 의미함).

[표 13] 전분을 함유한 5종의 습윤 조성물을 위한 제제형

수층	A	B	C	D	E
물 (수도물)	76.9	71.9	68.9	66.9	96.45
라포나이트 XLS	2	2	2	2	
인지질 CDM					0.5
말산 (50% 용액), pH 4	7	7	7	7	
타피오카 28-1810	10	15	18	20	
DC 1784	1	1	1	1	
드라고코 방향 0/708768	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05
맥스택 H 66	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
염화나트륨	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
맥캄 2C	1	1	1	1	1
말산 (50% 용액), pH 4	QS	QS	QS	QS	QS

전분을 함유한 미리 적신 와이프는 전분을 함유하지 않은 미리 적신 와이프에 비해 사람 손으로 취급되었을 때 감소된 끈적거림을 나타내었다. 또한, 전분을 함유한 와이프가 보다 부드럽게 느껴졌다.

**실시예 16**

표 14에 제시된 습윤 조성물을 사용하여 추가의 미리 적신 와이프를 제조하였으며, 이 중 하나는 전분을 첨가제로 함유하고, 다른 하나는 식물성분을 첨가제로 함유하였다. 습윤 조성물을 이온 감응성 결합제를 함유한 에어레이드 섬유상 기질 중에 첨가하였다. 습윤 조성물은 각각 300 중량% 및 200 중량%의 첨가 수준으로 첨가되었다.

[표 14] 두 습윤 조성물에 대한 제제

코드	전분	식물성분
제제 #	1	2
가공되지 않은 물질		
수층		
물 (수도물)	61.4	95.45
라포나이트 XLS	2	
인지질 CDM		0.5
말산 (50% 용액), pH 4	7	
타피오카 28-1810	25	
DC 1784	1	0.5
드라고코 방향 0/708768	0.1	0.05
맥스타트 H 66	1	0.5
염화나트륨	1.5	1.5
맥캄 2C	1	
말산 (50% 용액), pH 4	QS	QS

CS-22		0.5
에물긴 G		0.5
위치 헤이즐		0.5
	100	100
최종 pH		
첨가 용액	300%	200%

<288> 실시예 17

<289> 결합제 세부 사항

<290> 표 15에 제시된 물 % 및 물분자량으로, 아크릴산 (AA), 부타크릴산 (BA), 2-에틸헥실-아크릴산 및 AMPS를 함유한 다양한 이온 감응성 결합제를 제조하였다.

<291> [표 15] AMPS를 함유한 이온 감응성 결합제

SSB 코드	단량체 물 %				
	MW x 10 <sup>-4</sup>	AA	BA	2-EHA	AMPS
A	1.54	60	24.5	10.5	5
B	1.32	60	24.5	10.5	5
C	0.604	60	24.5	10.5	5
D	0.548	60	24.5	10.5	5
E	0.609	60	24.5	10.5	5
F	0.545	60	24.5	10.5	5
G	1.21	62	24.5	8.5	5
H	0.79	60	24.5	10.5	5
I	0.916	60	24.5	10.5	5
J	0.71	60	24.5	10.5	5
K	0.786	60	24.5	10.5	5
L	0.845	60	24.5	10.5	5
M	0.640	60	24.5	10.5	5
N	0.800	60	24.5	10.5	5
O	0.635	60	24.5	10.5	5
P	0.610	60	24.5	10.5	5
Q	0.575	60	24.5	10.5	5
R	0.638	60	24.5	10.5	5
S	0.912	62	26.5	7.5	4
T	0.609	60	25.5	10.5	4
U	0.835	58	27	10	5
V	0.675	58	27	10	5
W	0.734	58	27	10	5
X	0.716	58	27	10	5
Y	0.650	58	27	10	5
Z	0.718	58	27	10	5
AA	0.518	58	27	10	5
AB	0.544	58	27	10	5

<292>

<293> 이들 결합제를 실시예 1의 방법에 따라 제조하였으나, 배치 당 수백 갤런을 생산할 수 있는 배치 공정으로 스케일을 확대하였다.

<294> 실시예 18

<295> 전형적인 습윤 용액

<296> 하기 구체적인 중량%에 따라 하기 성분들을 혼합하여 습윤 조성물을 제조하였다: 92.88 중량%의 이온제거수, 4 중량%의 NaCl, 1 중량%의 맥스택 H-66 보존제 (일리노이스주 시카고 소재의 맥인티레 그룹), 1 중량%의 CS22 아

실 글루타메이트 음이온성 계면활성제 (일본 도쿄 소재의 아미소프트 코포레이션), 0.5 중량%의 DC 1785 실리콘 에멀션 (다우 코닝), 0.25 중량%의 솔루란 L-575 (PEG-75 라놀린, 유니온 카바이드의 자회사인 아메르콜 (Amercho)로부터 구입가능), 0.05 중량%의 드라고코 방향 0/708768 (멕시코 D.F. 멕시코, 쿠아우티틀란 소재의 드라고코 에스에이(Dragoco SA)), 0.25 중량%의 폴리소르베이트 20 및 약 0.07 중량%의 50 중량%의 말산 용액 (pH 5.0).

#### <297> 실시예 19

#### <298> 처리된 기질

<299> 실시예 10에 기술된 장치를 사용하여 에어레이드 기질을 제조하였다. 기초 중량은 65 gsm이었고, 섬유는 100% 웨어하우스 CF405 표백된 연질목재 크래프트 펄프였다. 결합제 용액은 12.8 중량%의 결합제 고형물 (이 중 75 중량%는 표 15의 SSB 코드 H이고, 25중량%는 Dur-O-Set RB 라텍스 공결합제 (내셔널 스타치사)였음)을 포함하였다. 결합제 용액을 실시예 1에서 기술한 것과 같이 3개의 오픈 섹션 모두에서 공기 온도가 215℃인 건조기를 사용하여 웹 위에 분무하였다.

#### <300> 실시예 20

#### <301> 처리된 기질

<302> 기초 중량이 63 gsm이고, 오픈 온도가 227℃였다는 것을 제외하고는 실시예 10에 따라 에어레이드 기질을 제조하였다. 릴 속도는 197fpm이었다. 건조된 웹의 두께는 1.30mm이었다.

<303> MDDT는 5.55kg/3-in, CCDT는 4.83kg/3-in, CDWT (4% NaCl 용액 중)는 1.07kg/3-in 였으며, S-CDWT는 S-CDWT-M (1시간 침지 시험)에서와 같이 0kg/3-in 이었다.

<304> 건조 웹의 일부를 4.25-인치 폭으로 잘라내고, 계면활성제를 포함하지 않으며 이온제거수 중 4%의 NaCl을 함유한 225%의 첨가 수준의 습윤 조성물로 처리하였다. 4.5 인치 간격으로 구멍을 뚫는, 깊이 0.070 인치로 작동하는 다공성-나이프를 사용하여 습윤화된 웹에 구멍을 뚫었다. 물 당 100개의 다공판 시트를 가진 (물 당 약 37.5 피트) 무심 물 증으로 다공판 웹을 말아 넣고, 미리 적신 와이프용 디스펜서 중에서 이후 사용되기 위해 백색 플라스틱 카트리지에 넣었다.

#### <305> 실시예 21

<306> 실시예 20의 건조되고 처리된 웹의 일부를 실시예 18의 습윤 조성물을 사용하여 적셨으며, 욕실 디스펜서로부터 디스펜스되는 미리 적신 와이프로 사용되기 위해 다공판 물 형태로 변환시켰다.

#### <307> 비교 실시예 22

<308> 통상적인, 기초 중량 60.1 gsm의 끈적거리게 결합된 에어레이드 기질을 실시예 10에 기술된 방법을 사용하여 생성하였다. Dur-O-Set E-646 (내셔널 스타치)를 목재 펄프 (CF405)와 함께 사용하였다. 기질을 4%의 NaCl 용액으로 적시고, 기술된 방법을 사용하여 시험하였다. 결합제는 전적으로 자체 가교결합하는 Dur-O-Set E-646 화합물이었다; 염 감응성 결합제는 도포되지 않았다. 결합제 고형 중량은 기질 중량의 17%이었다. 웹의 건조 두께는 1.4mm이었고, CDWT 값은 1.3kg/3-in이었으며, S-CDWT는 1.2kg, S-CSWT-M은 1.15kg이었는데, 이는 웹이 침지 후에 그 강도를 거의 전부 유지하였음을 나타내고, 가교결합된 라텍스가 웹의 인장 강도의 대부분을 제공하였으며, 라텍스 결합이 물 중에서 실질적으로 약화되지 않았음을 암시한다.

#### <309> 실시예 23

<310> 하기에서 기술한 것과 같이 표 15의 염 감응성 결합제 및 자체적으로 가교결합되지 않는 표 16에 나타난 것과 같은 공결합제를 사용하여 다양한 결합제/공결합제 조합을 제조하였다.

[표 16] 자체적으로 가교결합되지 않는 라텍스 공결합제

공결합제 ID	공결합제	제조사
1	Dur-O-Set RB	내셔널 스타치
2	Rhoplex NW-1715K	롬 앤드 하스
3	Rovene 4817	말라드 크릭

실시에 10에 기술된 방법을 사용하여, 에어레이드 기질을 표백된 크래프트 섬유로부터 제조하였다. 기질을 4% NaCl 용액으로 적시고, 기술된 방법을 사용하여 시험하였다. 모든 기질은 목재 펄프 (CF405) 및 결합제를 함유하였다. 결과를 표 17에 나타내었으며, 여기서 결합제 혼합물은 일관되게 표 15로부터 선택된 75%의 염 감응성 결합제 및 표 16으로부터 선택된 25%의 공결합제를 함유하였다. 결합제/공결합제 칼럼은 각각 표 15 및 16에 열거된 결합제 및 공결합제를 지칭한다. 예를 들어, "A/1"은 표 15의 SSB 코드 A 및 표 16의 공결합제의 혼합물을 지칭한다.

[표 17] 다양한 결합제 시스템에 대한 인장 데이터

% 결합제	결합제 / Cob.	SSB MWx10 <sup>6</sup>	BW (gsm)	두께 (mm)	CDWT (kg/3")	S- CDWT (kg/3")	S- CDWT-M (kg/3")	S-CDWT- M3 3 hrs(kg/3")
16.7	A/1	1.34	71.3	1.46	0.990	0	0.330	0.180
20	B/1	1.32	63.3	1.25	1.242	0.163	0.470	0.310
20	B/1	1.32	66.6	1.46	1.040	0	0.230	0.550
20	G/1	1.21	62.2	1.20	1.002	0	0.270	0
20	H/1	0.79	63.1	1.3	1.070	0	0	0
16.7	C/1	0.604	73.6	1.59	0.750	0	0	0
20	C/1	0.604	71.2	1.5	0.900	0	0	0
20	C/1	0.604	61.1	1.28	1.140	0	0	0
20	D/1	0.548	62.5	1.32	0.900	0	0	0

표 17에 나타난 것과 같이, 거의 대부분의 기질은 이온제거수 중에서 1시간 동안 침지시킨 후 (S-CDWT) 80% 이상의 인장 강도를 소실하였다. 기질은 200ppm의 이가 양이온 용액 중에서 1 시간 침지시킨 후 (S-CDWT-M) 60% 이상의 강도를 소실하였다. 특히, 표 17에 나타난 시험의 경우, 샘플은 염 감응성 결합제의 분자량이 1,200,000 미만일 때 200ppm의 용액 중에서 1 시간 내에 그 강도를 완전히 소실하였다. 200ppm 이가 양이온 용액 중에서 3시간 침지한 후, 고분자량의 SSBs는 일반적으로 대부분의 강도를 소실하였지만, 여전히 비제로 인장 강도를 보유하였다.

그 비교로서, 비교예 22는 이온제거수 또는 200ppm의 이가 이온 용액 중에서 1시간 동안 침지시킨 후 그 강도의 15% 미만을 소실하였다. 표 17의 모든 기질은 침지시 비교예 22에 비해 인장 강도를 보다 많이 소실하였다.

## 실시예 24

표 16의 상이한 공결합제를 표 15의 염 감응성 결합제 코드 F와 블렌드하였다. 이후, 결합제 블렌드를 실시예 10에 기술된 방법을 사용하여 도포하여서 표 18에 기재된 에어레이드 기질을 생성하였다. 각각의 경우에서, 20%의 결합제 고형물을 75%의 SSB/25%의 공결합제의 블렌드 중의 기질에 도포하였다.

[표 18] 다양한 공결합제 시스템에 대한 인장 데이터

결합제/ 공결합제	사용된 공결합제	BW (gsm)	두께 (mm)	CDWT (kg/3")	S-CDWT (kg/3")	S-CDWT-M (kg/3")
F/1	Dur-O-Set RB	59.77	1.06	0.735	0	0
F/2	Rhoplex	60.83	1.14	0.758	0	0
F/3	Rovene	60.28	1.18	0.687	0	0

<322> 유사한 시험 조건 하에서, 3개의 공결합제가 모두 필적할 정도로 실행한다. 모든 기질은 공결합제 유형에 관계 없이 200ppm의 이가 양이온 중에서 그 인장 강도 (S-CDWT-M)를 상실하였다.

<323> 실시예 25

<324> 적신 화장실용 종이 제품으로 사용하기에 적합한 미리 적신 와이프의 무심 롤의 외층으로부터 제품을 풀기 위해 필요한 박리력을 측정하였다. 200%의 습윤 조성물 첨가 수준을 사용하여 실시예 10에 따라 제품을 제조하였다. 건조 웹을 4.25 인치 폭으로 잘라내고, 습윤 조성물 Q, R 및 S에 대해 표 19에서 기술된 계면활성제, 실리콘 및 라놀린과 함께 이온제거수 중 4%의 NaCl을 함유한 200% 첨가 수준의 습윤조성물로 처리하였다. 4.5 인치마다 구멍을 뚫기 위해 적신 웹을 다공성 나이프로 구멍을 뚫었다. 구멍 뚫린 웹을 롤 당 100개의 다공성 시트(롤 당 약 37.5 피트)로 무심 롤로 말았으며, 미리 적신 와이프용의 디스펜서에서 후속적 사용을 위해 플라스틱 카트리지 중에서 밀봉하였다.

<325> [표 19] 3개의 습윤 조성물 중의 기타 첨가제

<326>

용액	실리콘 에멀션	라놀린	아실글루타메이트 계면활성제
Q	0.50%	0.25%	CS22
R	1.00%	0.25%	ECS 22P
S	1.00%	0%	ECS 22P

<327> 물이 물의 끝 부분을 향해 수직으로 위로 당겨져서 풀렸을 때 최소한의 마찰력으로 물을 제자리에 유지시키는 둥근 굴이 진 바닥을 가진 플라스틱 튜브 중에 물을 자유롭게 놓았다. 인접한 층들은 층을 분리시키기 위해서 일정한 힘이 필요하도록 서로 부착되었다. 분리시 웹과 롤 사이의 각도에 의해 부분적으로 입증되었듯이, 필요한 박리력은 물의 중량 미만이었고, 물이 회전함에 따라 튜브(tub)에 의해 제공되는 마찰 저항을 실질적으로 초과하는 것으로 나타났다. 박리력이 없을 경우, 분리시 위로 당겨지는 웹과 롤에 대해 수직인 선 사이의 각도는 90도일 것이지만, 적신 물을 염 감응성 결합제로 풀 때에는, 각도는 실질적으로 90도 미만이어서 웹을 분리하기 위한 박리력을 제공한다.

<328> 박리력은 TestWorks 3.10 소프트웨어가 장착된 MTS Sintech 1/G 시험기를 사용하여 측정되었다. 모든 시험은 타피(Tappi) 표준 조건 하의 적합한 실험실에서 수행되었다. 고무 표면을 가진 4.5 인치 폭의 클램프가 물의 끝을 잡고 있으며, 웹이 물의 일부를 잡고 수직으로부터 벗어나게 하는 박리력이 없다면 물의 끝부분이 롤로부터 풀려나갈 때 끝부분이 수직으로 유지되도록 하는 클램프 바로 밑에 물을 위치시킨다. 클램프는 100cm/min의 속도로 티슈를 끌어당기는 크로스헤드에 결합되었다. 박리력은 50 N 하중계로 측정되었다. 롤로부터 18개의 시트를 끌어 당기기 위한 평균 하중은 각각 분리된 4개의 시트에서의 3회 시험 및 각각 분리된 5개의 시트에서의 2회 시험을 평균하여 기록되었다. 물의 최초 18개의 시트만을 측정에서 사용하였다. 매 조건마다 두 개의 물에 대한 평균 박리력 (총 36개의 시트로부터 얻은 전체 평균)을 하기 표 20에서 기록하였다.

<329> [표 20] 감긴 적신 롤로부터 웹을 풀기 위한 박리력 (gram)

<330>

BW, gsm	두께, mm	첨가된 결합제	용액	MDWT, g/in	박리력 g
65	1.1	22%	Q	500	167
65	1.1	22%	R	475	170
65	1.1	22%	S	533	162
60	0.76	20%	Q	438	131
55	0.76	20%	Q	353	106
55	0.76	20%	R	341	120
55	0.84	20%	R	385	115

<331> 7 내지 15cm 폭을 갖는 롤(표 20에서 시험된 롤의 폭은 10.8cm)에 대한 박리력은 바람직하게는 500g 미만, 보다 구체적으로는 300g 미만, 보다 구체적으로는 약 200g 미만, 보다 더 구체적으로는 약 160g 미만, 가장 구체적으로는 약 120g 미만으로, 예시적인 범위는 약 50g 내지 약 350g, 또는 약 80g 내지 약 200g이다. 보다 일반적으로, 적신 롤의 4인치 폭 당 박리력은 상기에서 언급한 임의의 범위의 값일 수 있다.

# <332> 실시예 26

<333> 6mm의 주름잡힌 PET 섬유(KoSa)로 이루어진 15 중량%의 섬유 블렌드라는 것을 제외하고는, 상기 실시예 24에 따라 추가 샘플을 제조하였다. 표 16의 상이한 공결합제를 표 15의 염 감응성 결합제 코드 F와 블렌드하였다. 이후, 실시예 10에 기술된 방법을 사용하여 결합제 블렌드를 도포하여, 표 21에 기재된 특성을 갖는 에어레이드 기질을 생성하였다. 각각의 경우에서, 20%의 결합제 고형물을 75%의 SSB/25%의 공결합제의 블렌드 중의 기질에 도포하였다. 4% NaCl 용액으로 적신 후 이들 기질의 특성을 측정하였다. 이들 3개의 공결합제가 모두가 필적할 정도로 실행한다. 공결합제 유형에 무관하게 모든 기질은 200ppm의 이가 양이온 용액 중에서 그 인장 강도를 소실하였다. 실시예 24의 비교 결과에 비하여, 합성 섬유의 혼입은 미미하거나 또는 높지 않은 강도 증가(CDWT) 및 건조 벌크의 높지 않은 증가를 부여한다.

<334> [표 21] PET 섬유 및 다양한 공결합제를 함유한 기질에 대한 데이터

결합제/ 공결합제	사용된 공결합제	BW (gsm)	두께 (mm)	CDWT (kg/3")	S-CDWT (kg/3")	S-CDWT- M (kg/3")
F/1	Dur-O-Set RB	63.32	1.31	0.782	0	0
F/2	Rhoplex	62.07	1.35	0.820	0	0
F/3	Rovene	62.90	1.25	0.660	0	0

# <336> 실시예 27

<337> 섬유 블렌드에 첨가되는 합성 섬유의 양을 증가시키면서, 실시예 26에 따라 추가 실시예를 수행하였다. 6mm의 주름잡힌 PET 섬유(KoSa) 또는 6mm, 주름잡힌 2.4dtex의 Lyocell 섬유 중 하나를 하기 표 22에 나타난 것과 같이 사용하였다. 결합제 블렌드는 75% SSB 및 25% 공결합제의 일정한 블렌드였다.

<338> [표 22] PET 섬유 및 다양한 공결합제를 함유한 기질에 대한 데이터

필프/ 합성	합성 유형	결합제 %	결합제/ 공결합제	BW (gsm)	두께 (mm)	CDWT (kg/3")	S- CDWT (kg/3")	S-CDWT- M (kg/3")
100/0	없음	20%	F/3	60.28	1.18	0.687	0	0
85/15	PET 6mm	20%	F/3	62.90	1.25	0.660	0	0
75/25	PET 6mm	20%	F/3	59.32	1.19	0.805	0	0.170
75/25	PET 6mm	20%	F/3	60.65	1.48	0.790	0	0.120
85/15	PET 6mm	20%	F/3	62.67	1.46	0.757	0	0
85/15	Lyocell- 6mm	19%	E/2	58.3	1.08	0.969	0	0
75/25	Lyocell- 6mm	19%	E/2	59.2	1.09	1.080	0	0.127

<340> 200ppm의 이가 양이온 중의 비 제로의 침지된 CDWT는 25%의 합성 섬유(PET 또는 Lyocell)을 함유한 시험 조합에 대해 0이 아니었으며, 이는 높은 양이 수분산도를 떨어뜨리기 시작할 수 있다는 것을 암시한다.

### <341> 실시예 28

<342> 표 23에 나타난 기질은 모두 실시예 10의 방법에 따라 제조되었고, 실시예 23에 기술된 방법에 따라 제조되었다. 표 23의 모든 기질은 에어레이드 펄프 (CF405)로부터 형성되었다. 모든 결합제 블렌드는 75%의 SSB 및 25%의 공결합제이었다. 결합제의 일차 분무 도포 전에 두 압축 물에 의한 웹 압축의 수준을 조정함으로써 시트의 두께를 조절하였다. 표 15의 SSB 코드 0 및 Q를 사용하였다.

<343> [표 23] PET 섬유 및 다양한 공결합제를 함유한 기질에 대한 데이터

시트 중 결합제 (%)	결합제/ 공결합제	BW (gsm)	두께 (mm)	CDW T (kg/3")	S- CDWT (kg/3")	S-CDWT- M (kg/3")
20	O/I	66.0	1.27	1.053	0	0
20	O/I	68.2	0.77	1.550	0	0
20	O/I	52.5	1.19	0.728	0	0
20	Q/I	54.19	0.75	1.372	0	0
17	Q/I	57.5	0.89	1.110	0	0
20	Q/I	59.90	0.75	1.583	0	0
20	Q/I	65.36	0.76	1.696	0	0
20	Q/I	66.43	1.20	1.296	0	0

<344>  
<345> 결합제 도포 전의 건조 웹의 압축은 분산도를 손상시키지 않으면서 최종 시트 웹 강도를 상당히 증가시킬 수 있는 것으로 보인다. 이 예상치 못한 수준의 강도 증가는 기초 중량 감소 및(또는) 시트 중 결합제%의 감소를 포함하여 다양한 조합으로 달성되는 균등한 습윤 인장을 가능하게 한다.

### <346> 실시예 29

<347> 모든 기질은 실시예 27에 기술된 방법에 따라 제조하였다. 모든 기질은 시트 중 20%의 결합제 및 공결합제로 작용하는 Dur-O-Set RB를 함유하는 표 24에 기재된 섬유 블렌드로 구성되었다. 합성 섬유는 주름이 잡혔으며, 6mm PET (KoSa) 또는 1.7 또는 2.4 dtex를 갖는 6 또는 8mm의 Lyocell (Accordis) 중 하나였다.

<348> [표 24] 다양한 섬유 및 결합제를 함유한 기질에 대한 데이터

코드	합성 섬유 (%)	합성 섬유	결합제/ 공결합제	SSB MW	BW (gsm)	두께 (mm)	CDWT (kg/3")	S- CDWT (kg/3")	S-CDWT- M (kg/3")
2701	0	없음	F/I	545000	59.8	1.06	0.735	0	0
2702	15	PET	F/I	545000	63.3	1.31	0.782	0	0
2713	15	L-2.4- 6	F/I	545000	62.0	1.39	0.840	0	0
2714	15	L-1.7- 6	F/I	545000	61.8	1.33	0.768	0	0
2715	15	L-1.7- 8	F/I	545000	63.7	1.47	0.842	0	0
2716	0	없음	J/I	710000	65.5	1.11	1.193	0	0
2717	15	L-1.7- 8	J/I	710000	61.4	1.02	1.512	0	0.200
3010	0	없음	R/I	638000	61.10	0.80	1.710	0	0
3015	15	PET	R/I	638000	62.23	0.86	1.769	0	0.070
3016	5	L-1.7- 8	R/I	638000	60.63	0.79	2.620	0	0.170

<349>  
<350> 표 24의 실시예는 조합 중 합성 섬유 길이, SSB 분자량 및 웹 압축이 S-CDWT-M 값에 의해 나타난 것과 같이 제품의 분산도에 영향을 미칠 수 있다는 것을 암시한다. 6mm 또는 8mm의 합성 섬유로 구성된 모든 기질은 저분자량의 SSB로 분산될 수 있었다. 분자량이 증가함에 따라, 8mm의 Lyocell 기질이 이가 양이온 용액 중에서 1시간 침지한 후 그 강도의 일부를 유지하기 시작하였다. 그러나, 이 기질은 DI 물 중에서 분산되었다. 또한, 결합제 도포 전에 건조 웹의 밀도를 증가시키는 것이 기질(코드 3015 및 3016)을 함유한 합성 섬유의 분산도에 영향을 줄 수 있다. 코드 3015 및 3016 양자는 DI 물 중에서 완전히 분산되었다. 시트 분산도는 합성 섬유 및 건조 웹의 고밀도화와 아울러 저분자량의 SSBs를 선택함으로써 조정될 수 있다.

### <351> 실시예 30

<352> 표 25에 기술된 기질을 제조하였으며, 4% NaCl 용액으로 적시고, 실시예 29에 기술된 방법에 따라 시험하였다. 각각의 기질은 표 25에 기재된 섬유 블렌드 및 기재된 SSB/공결합제 블렌드를 함유한 20%의 결합제로 구성되었다. Dur-O-Set RB는 표 25에 기재된 모든 샘플에서 사용된 공결합제였다. 모든 코드는 마지막 코드 2813(Kosa 사로부터 구입한 6mm의 주름잡힌 섬유인 15%의 PET 섬유로 구성됨)을 제외하고는 100%의 연질목재 섬유를 사용하였다. 기초 중량은 일반적으로 약 60 gsm으로 일정하게 유지되었다. 에어레이드 웹의 두께는 결합제의 일차 분무 도포 전에 두 개의 압축 롤에 의한 웹 압축 수준으로 조정함으로써 조절되었다. 표 25의 선택된 기질의 건조 SD 강연도는 핸들-o-계량기를 사용하여 측정되었고, 강연도로 기록되었다.

<353> [표 25] 다양한 결합제 블렌드를 함유한 기질에 대한 데이터

코드	결합제/공결합제	결합제 유형	BW (gsm)	두께 (mm)	CDWT (kg/3")	S-CDWT (kg/3")	S-CDWT-M (kg/3")	강연도 G/원
3025	100/0	R	58.42	1.23	1.003	0	0	200
3026	100/0	R	58.68	0.76	1.953	0	0	214
3007	75/25	R	60.23	1.19	0.942	0	0	189
3008	75/25	R	59.38	1.03	1.161	0	0	
3009	75/25	R	59.73	0.92	1.243	0	0	
3010	75/25	R	61.10	0.80	1.713	0	0	181
3021	65/35	R	62.24	1.17	0.988	0	0.050	177
3022	65/35	R	62.07	0.81	1.800	0.030	0.200	167
3024	55/45	R	58.95	1.23	0.853	0	0.100	145
3023	55/45	R	59.01	0.78	1.608	0.150	0.230	141
2812	65/35	P	59.1	1.37	0.735	0	0	
2813	65/35	P	59.4	1.41	0.723	0	0	

<354> 블렌드 중의 염 감응성 결합제의 %가 100%에서 55%로 감소될 때, 일정한 건조 벌크에서 CDWT에서 크지 않은 감소가 있을 뿐이다. 결합제 블렌드 중의 65%의 염 감응성 결합제의 조성물에서, 200ppm의 이가 양이온 용액 중에서 1시간 동안 침지시킨 후 기질이 그 습윤 강도의 상당량을 보유하기 시작한다. 제1 결합제 도포 전에 웹의 밀도를 증가시키고, 염 감응성 결합제의 %를 65% 이하로 감소시킬 때, 높은 건조 벌크에서의 동일한 조성물과 비교하여 DI 또는 200ppm의 이가 양이온 용액 중에서 1시간 동안 침지시킨 후 많은 양의 강도를 유지한다. 이들 예는 웹의 추가적인 고밀도화가 있는 또는 고밀도화가 없는 공결합제 함량을 증가시키는 것이 기질의 분산도를 손상시키기 시작할 수 있다는 것을 암시한다.

<355> 또한, 표 25의 결과는 건조 웹의 두께가 결합제 도포 전에 압축되었을 때 상당한 CDWT가 증가한다는 것을 보여준다. 코드 3007 내지 3010은 CDWT가 일정한 결합제 조건에서 기질 분산도의 손실없이 감소하는 건조 벌크의 함유로 증가한다는 것을 보여준다. 핸들-o-계량 결과 (강연도)에 기초하여, 블렌드 중의 염 감응성 결합제의 %가 감소함에 따라 기질의 CD 강연도가 감소하는 것으로 보인다.

### <357> 실시예 31

<358> 실시예 10 및 23에 기술된 방법에 따라 표 26에 기재된 기질을 제조하였다. 각각의 기질은 펄프(CF405) 및 20%의 결합제를 함유하였다. 결합제는 표 26에 주어진 SSB/공결합제 블렌드를 함유하였다. Dur-O-Set RB가 공결합제였다. 기질을 롤 형태로 전환시키고, 표 19의 용액 Q(용액 D)로 적셨다. 실시예 25에 기술된 방법에 따라 미리 적신 와이프의 무심 롤의 외층으로부터 제품을 풀어내기 위해 필요한 박리력의 측정을 수행하였다. 이들 시험의 결과를 하기 표 26에 기록하였다.

[표 26] 무심 룰에 대한 박리력 결과

코드	시트 중 결합제 (%)	결합제 블렌드	결합제/ 공결합제	BW (gsm)	두께 (mm)	박리 (g)
3026	20	100/0	R/1	58.68	0.76	142
3010	20	75/25	R/1	61.10	0.80	139
3022	20	65/35	R/1	62.07	0.81	116
3023	20	55/45	R/1	59.01	0.78	111

이 경우, 블렌드 중의 염 감응성 결합제의 % 감소가 박리력을 감소시켰다.

### 실시예 32

하기 표 27의 정보에 따라, 75/25의 SSB 결합제(표 15 참조) 및 Dur-O-Set RB 공결합제(표 16의 공결합제)를 사용하여 실시예 10에서와 같이 샘플을 제조하였다. 표 27의 인장 결과는 제품 조건의 범위 전반에서 우수한 분산도를 나타낸다.

[표 27] 결합제 및 기재시트 성질의 범위에 대한 인장 결과

결합제 (%)	결합제/ 공결합제	SSB MW	BW (gsm)	두께 (mm)	CDWT (kg/3")	S- CDWT (kg/3")	S-CDWT- M (kg/3")
20	O/1	632000	52.5	1.19	0.728	0	0
20	Q/1	575000	54.19	0.75	1.372	0	0
15.2	J/1	710000	55.2	1.47	0.320	0	0
24	L/1	834000	60.4	0.92	1.070	0	0
20	D/1	548000	62.5	1.32	0.900	0	0
20	H/1	790000	63.1	1.3	1.070	0	0
22	R/1	638000	66.47	0.76	2.273	0	0
20	C/1	604,000 0	74.4	1.47	1.120	0	0

표 27에서 보고된 샘플은 분산될 수 있는 기질이 만들어질 수 있는 결합제 함량, 기초 중량 및 웹 두께의 범위의 일부를 명시한다.

### 실시예 33

표 28에 나타난 것과 같이 75/25의 SSB 결합제(표 15 참조) 및 공결합제(표 16 참조)의 블렌드를 사용하여 실시예 10에서와 같이 샘플을 일반적으로 제조하였다. 모든 기질은 6mm의 주름잡힌, 2.4dtex Lyocell (Accordis)을 85%의 연결목재 펄프(CF405)와 15%의 섬유 블렌드로 함유한다. 모든 기질은 19%의 결합제 및 81%의 결합제 블렌드로 구성된다.

[표 28] 결합제 및 기재시트 특성 범위에 대한 인장 결과

결합제/ 공결합제	SSB MW	BW (gsm)	두께 (mm)	CDWT (kg/3")	S- CDWT (kg/3")	S-CDWT- M (kg/3")
L/1	845,000	61.1	1.17	0.960	0	0
W/1	734,000	60.2	1.17	0.960	0	0.198
AB/1	544,000	56.2	0.95	1.060	0	0
AB/2	544,000	58.6	1.06	0.990	0	0.205
E/2	609,000	58.3	1.08	0.969	0	0

표 28에서, 모든 샘플은 200ppm의 이가 양이온 용액 중에서 1시간 동안 침지(S-CDWT)된 후 그 습윤 강도의 75% 이상을 소실하였다. 이들 샘플 간의 주요 차이점은 표 15에 나타난 것과 같이 SSB 조성이다. 염 감응성 결합제 L 및 E는 동일한 조성을 가지나, 염 감응성 결합제 W 및 AB에 비해 상이한 분자량을 가진다(표 15). 염 감

응성 결합제 W 및 AB는 동일한 조성을 가지나 상이한 분자량을 가진다. W/1- 및 AB/2-처리된 기질은 공결합제와 독립적으로 L/1- 및 E/2-처리된 기질보다 덜 분산되는 것으로 보인다. 염 감응성 결합제 분자량의 감소는 기질 AB/1에서 나타낸 것과 같이 기질이 더 잘 분산되도록 만들기 위해 사용될 수 있다. 또는, 염 감응성 결합제 조성물의 변화는 L/1 및 E/2로 나타난 것과 같이 기질이 보다 잘 분산되도록 만들기 위해 사용될 수 있다. 따라서, 염 감응성 결합제의 분자 조성물 또는 그 분자량을 변형하여 완전히 분산될 수 있는 블렌드가 제조될 수 있다. 별법으로, 염 감응성 결합제에 보다 상용성이 있는 다른 공결합제 화합물을 선택함으로써 기질 AB/2 및 AB/1으로 나타난 것과 같이 완전히 분산될 수 있는 블렌드가 제조될 수 있다.

#### <372> 실시예 34

<373> 약 6%의 NMA 가교제, AirFlex 105(펜실베이니아주 알렌타운 소재의 에어 프라덕츠(Air Products))를 함유한 라텍스 에멀션을 표 15의 SSB 코드 H와 75 부의 SSB와 25부의 라텍스 고체의 비로 혼합하였고, 이를 실시예 9에서 기술한 것과 같이 1cm×4cm×3mm의 부피를 가진 8개의 막대 중에서 주조하였다. 4개의 바를 60℃에서 공기 중에서 건조시켜 제조하였으며, 다른 4개의 막대를 167℃에서 3시간 동안 건조시켰다. 이후, 각각의 세트로부터 2개의 막대를 30ml의 4%의 NaCl 용액 중에 넣고, 이를 1시간 동안 정지시킨 후, 그 용해도를 비중계로 측정하였다. 양쪽 세트 (2 건조 조건)로부터의 막대는 염수 용액 중에서 본질적으로 전적으로 불용성이었다. 각각의 세트로부터의 잔존 막대를 2:1 비율의 칼슘 및 마그네슘 이온 200ppm을 함유한 약 23℃의 30ml의 경수 중에 넣었다. 167℃에서 건조되고, 경수 중에 넣은 두 개의 막대는 본질적으로 전적으로 불용성이었다 (0% 용해도). 60℃에서 건조시키고 경수 중에 넣은 두 개의 막대는 각각 54% 및 53% 용해도로, 이 온도에서 건조되기 위해 라텍스가 실질적으로 가교결합되지 않아야 한다는 것을 고려할 때 예상외로 낮은 용해도였다. 그러나, 라텍스가 SSB와 혼합되었을 때, 두 혼합물 사이에 가능한 적합성의 문제를 암시하는 일부 응집이 일어나고, 따라서, 용해도가 손상될 수 있거나, 또는 일부 응집된 입자들이 여과지를 통과할 수 없다. 또한, Airflex 라텍스 중의 NMA 가교제의 일부는 블렌드의 가교결합 또는 겔화를 촉진시키는 것이 가능했다. 보다 적합한 라텍스 에멀션이 높은 용해도를 제공하지만, 또한 가교제 중 비교적 낮은 공결합제 (예를 들어, 고체 중량 기준으로 6% 미만, 구체적으로 2% 미만, 보다 구체적으로 1% 미만, 및 가장 구체적으로 0.3% 미만)가 건조 중합체 블렌드의 높은 용해도를 유지하는 데 유용할 수 있다.

<374> 도 1은 상이한 염수 용액 또는 경수 중에서 시험이 수행된 것인 처리된 에어레이드 기재시트에 대한 인장 결과를 보여준다. 에어레이드 기재시트는 실시예 10에 따라 제조되었으며, 코드 X, 코드 Y 및 코드 Z로 명명된 염 감응성 결합제 조성물의 20% 첨가 수준을 제공한다. 코드 X는 표 15의 코드 B에 해당하는, 130만의 분자량을 갖는 실시예 1에 따라 중합된 것인 60%의 아크릴산, 10.5%의 2-에틸헥실 아크릴레이트, 24.5%의 부틸 아크릴레이트 및 5%의 NaAMPS를 포함하는 결합제 중합체이다. 코드 Y는 유사하지만, 표 15의 코드 D에 해당하는 약 550,000의 분자량을 갖는다. 코드 Z는 유사하지만, 표 15의 코드 G에 해당하는 약 120만의 분자량을 갖는 것인, 단량체로 62%의 아크릴산 및 8.5%의 2-에틸헥실 아크릴레이트를 갖는다. 모든 결합제는 Dur-O-Set RB 공결합제와 75:25의 비율로 블렌드되었다. 처리된 웹을 실시예 10에서와 같이 건조시킨 후, 4% 또는 1.5%의 NaCl 용액으로 적셨다. 실시예 5에 기술된 것과 같은 예외 (예를 들어, 1-인치 폭의 스트립 및 MTS 인장 시험기를 사용함)와 함께 CDWT 프로토콜에 따라 습윤 인장 시험을 수행하였다.

<375> 4% 용액으로 제조된 샘플 상에서 침지된 CD 인장 시험을 수행하였다. 각각의 코드에 대해 나타난 4개의 칼럼 (이들 중 일부는 제로값으로 인해 보이지 않음)은 4개의 상이한 시험으로부터 얻은 결과에 상응한다. 처음 2개의 칼럼은 4% 또는 1.5%의 NaCl 용액 중 하나의 웹에 대한 CDWT 값이다. 제3 및 제4 칼럼은 4% 용액으로 적신 각각의 웹에 대한 1시간 및 3시간에서의 S-CDWT-M(경수 침지) 결과이다.

<376> 결과는 1.5% NaCl 및 4% NaCl 양쪽에서 우수한 습윤 강도를 보이고, 코드 Y로 처리된 웹에 대해 우수한 강도 손실 (100%의 경수 분산도), 코드 Z에 대해 우수한 강도 손실 및 코드 X에 대해서는 여전히 존재하는 잔여 강도를 나타낸다. 코드 X와 코드 Y의 비교는 분자량의 감소가 염 감응성 결합제의 분산도를 촉진시킬 수 있다는 것을 암시한다.

<377> 도 2는 이온 감응성 결합제를 함유한 68 gsm의 연질목재 에어레이드가 칼슘 이온을 함유한 용액 중에 침지될 때 어떻게 습윤 인장 강도 (침지 시간에 걸쳐 2.54cm 당 그램으로 나타낸 CDWT로 보고됨)가 시간에 따라 변화할 수 있는지를 보여준다. 적신 웹을 85%의 Lion(일본 도쿄 소재)사의 SSB-3b 아크릴산 기재의 삼원혼성중합체 및 15%의 Dur-O-Set RB (내셔널 스타치) 공결합제를 함유한 20 중량%의 결합제를 사용하여 제조하였다. 건조시킨 후, 웹을 0.9%의 NaCl, 0.5%의 인지질 CDW (Mona) 및 0.5%의 맥스택 H-66을 함유한 용액으로 적셨으며, 이는

약 400g/in(또는 g/2.54cm)의 습윤 강도를 나타내었다. 용액 첨가는 웹의 건조 중량 기준으로 250%이었다. 이후, 처리된 웹을 0, 13, 29 및 109ppm 수준의 칼슘 이온을 함유한 NaCl이 없는 물 중에 침지시켰으며, 이는 도 2에 나타난 시간 대 습윤 인장 강도에 대한 4개의 곡선을 제공하였다. 109ppm 칼슘 이온에서는 본질적으로 강도의 손실이 없다. 29ppm의 칼슘 이온 중에서 100g/in을 초과하는 강도가 유지된다. 물 중 아주 소량의 칼슘 이온도 Lion SSB-3b 제품으로 처리된 웹의 분산도를 방해하는 것으로 보인다.

<378> 도 3은 도 2에서의 Lion SSB-3b 제품 (코드 3300으로 표시됨)과 75/25의 비로 Dur-O-Set RB 중합체와 블렌드된 술폰화된 염 감응성 결합체의 두 개의 데이터를 비교한다. 코드 2102로 표시된 데이터 세트는 표 15의 SSB 코드 H에 해당하는 술폰화된 염 감응성 결합체를 함유한 65 gsm의 웹을 지칭한다. 이 웹을 표 4에서 기술한 용액으로 적셨다. 용액 첨가는 웹의 건조 중량 기준으로 225%였다. 이 결합체 제제는 경수 중에 침지되었을 때, 심지어 257ppm의 칼슘 이온 농도에서도 인장 강도의 급속한 감소-그로 인한 우수한 촉발성-를 나타낸다. 따라서, 본 발명의 술폰화된 염 감응성 결합체는 종전의 아크릴산 기재의 삼원혼성중합체에 비해 경수 중에서 분산될 수 있는 능력에서 극적인 증가를 보인다.

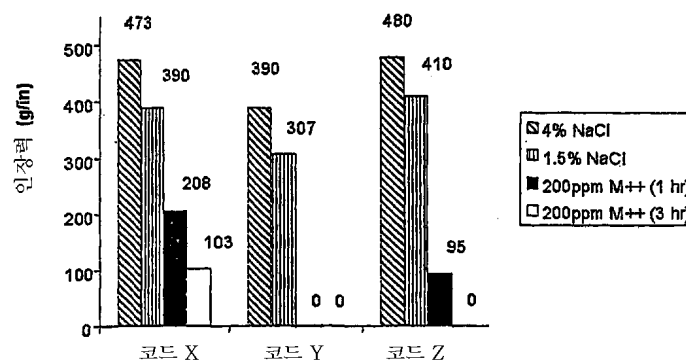
<379> 도 2 및 도 3에서의 데이터에 대한 인장 결과는 윈도우즈 소프트웨어용 Testworks™3.10을 사용하여 MTS 인장 시험 기구, MTS 500/S 유닛(MTS 시스템, 노쓰 캐롤라이나주 리서치 파크 소재)을 사용하여 얻었다. 시험용의 일반적인 3-인치 스트립 대신, 1-인치 폭의 길이 6인치로 잘린 스트립을 사용하였다. 시험 기구의 고무 코팅된 조 사이의 게이지 길이는 3 인치였다. 12 in/min의 지정된 크로스헤드 속도에서 시험을 수행하였다.

<380> 상기 기술은 본 발명의 특정한 개시된 실시태양에 관한 것으로, 첨부된 청구범위에 기재된 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 이들 실시태양 내에서 다수의 개질 또는 변형이 가능하다는 것이 이해되어야 한다.

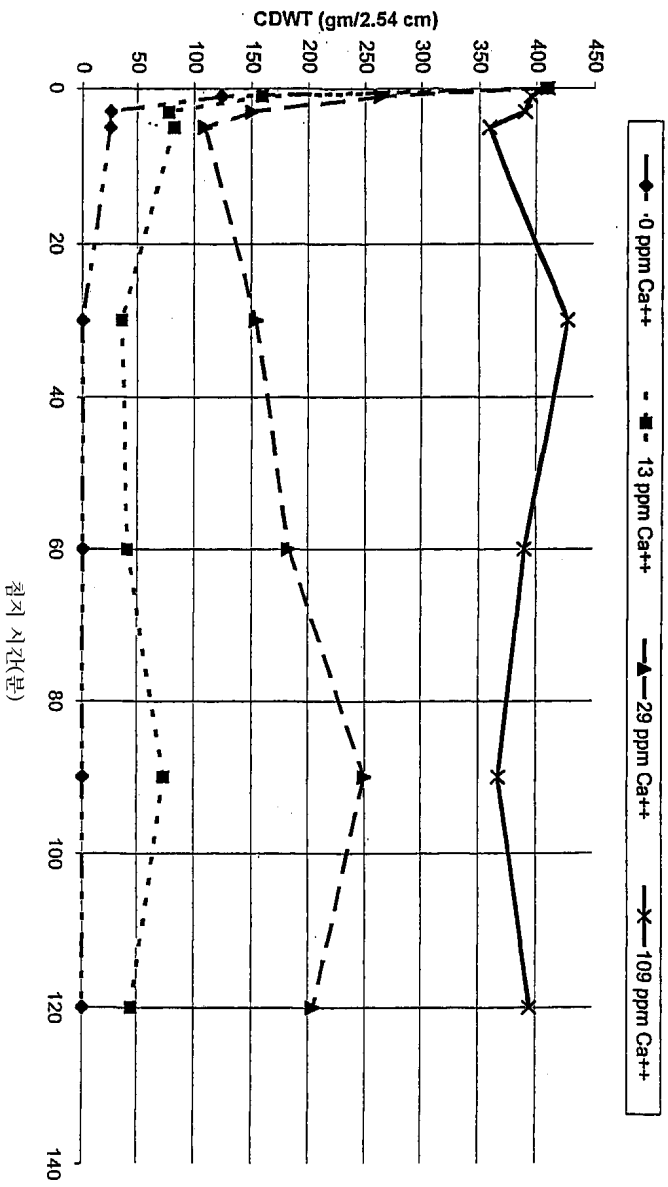
## 도면

### 도면1

NaAMPS-SSB/Dur-O-Set RB 기재 기재 시트에 대한 CDWT  
(1.5% 및 4.0% NaCl중) 및 침지된 CD 인장력  
(경수 중에서 1시간 및 3시간 침지)



도면2



도면3

