(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
D21H 17/53
D21H 17/06
D21H 17/07

(45) 공고일자 2002년01월09일
(11) 등록번호 10-0310142
(24) 등록일자 2001년09월13일

(21) 출원번호	10-1995-0702881	(65) 공개번호	특1996-0700379
(22) 출원일자	1995년07월13일	(43) 공개일자	1996년01월20일
번역문제출일자	1995년07월13일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1994/00551	(87) 국제공개번호	WO 1994/16143
(86) 국제출원일자	1994년01월13일	(87) 국제공개일자	1994년07월21일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 체코 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바키아 우크라이나 베트남 AP ARIPO특허 : 말라위 수단 EA 유라시아특허 : 벨라루스 카자흐스탄 러시아 EP 유럽특허 : 핀랜드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베넹 중앙아프리카 콩고 코트디브와르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고		

(30) 우선권주장	08/004,333 1993년01월14일 미국(US) 08/004,334 1993년01월14일 미국(US)
(73) 특허권자	더 프록터 앤드 갬블 캄파니 데이비드 엠 모이어 미국 오하이오 45202 신시내티 프록터 앤드 갬블 플라자 1
(72) 발명자	판,딘반 미합중국오하이오45069웨스트체스터타일러스크로싱6512 트로칸,폴데니스 미합중국오하이오45013해밀톤워블로드1356
(74) 대리인	김창세, 장성구

심사관 : 이희덕

(54) 생분해성화학연화제조성물을함유하는종이제품및생분해성화학연화제조성물

명세서

[발명의 명칭]

생분해성 화학 연화제 조성물을 함유하는 종이 제품 및 생분해성 화학 연화제 조성물

[발명의 상세한 설명]

[발명의 분야]

본 발명은 티슈지 웹에 관한 것이다. 더욱 구체적으로, 본 발명은 타월,냅킨,고급티슈(facial tissue) 및 화장실용 티슈 제품에 사용 될수 있는 부드러운 흡수성 티슈지 웹에 관한 것이다.

[발명의 배경]

때로는 티슈 또는 종이 티슈 웹 또는 시이트로 불리우는 종이 웹 또는 시이트는 현대 사회에서 널리 사용된다. 종이 타월,냅킨,고급티슈 및 화장실용 티슈와 같은 품목은 상업적으로 중요한 품목이다. 이러한 제품의 2가지 중요한 물성은 이들의 부드러움; 이들의 흡수성, 특히 수성계에 대한 이들의 흡수성; 및 이들의 강도, 특히 습윤되었을때의 이들의 강도이다. 다른 물성에 심한 영향을 주지 않고 이들 각각의 물성을 개선시킬 뿐만 아니라 동시에 2 또는 3가지의 물성을 개선시키고자 하는 연구와 개발의 노력이 있어 왔다.

부드러움(softness)은 소비자가 특정한 제품을 잡고, 자신의 피부에 문지르거나 손안에서 구길때 소비자가 느끼는 촉감이다. 이러한 촉감은 몇가지 물성이 혼합된 것이다. 부다러움과 관련된 보다 중요한 물성중의 하나는 제품을 구성하는 종이 웹의 뻣뻣함(stiffness)이라고 당해 분야의 숙련된자에게 일반적으로 인지되어 있다. 뻣뻣함은 또다시 웹의 건조 인장 강도 및 웹을 구성하는 섬유의 뻣뻣함에 직접 의존하는 것으로 일반적으로 인지되고 있다.

강도(strenght)는 제품 및 그의 성분 웹이 사용조건하에서, 특히 습윤되었을때 물리적 결합성을 유지하고 인열, 파열 및 조각화에 저항하는 능력이다.

흡수능(absorbency)은 제품 및 그의 성분 웹이 다량의 액체, 특히 수용액 또는 분산액을 흡수하는 능력을 측정한 것이다. 소비자가 인지하는 전체 흡수능은 주어진 양의 티슈지가 포화상태에서 흡수한

액체의 전체 양 뿐 만아니라 액체를 흡수하는 속도를 조합한 것으로 일반적으로 인지되고 있다.

종이 웹의 강도를 향상시키기 위해 습윤 강도 수지를 사용하는 것은 널리 알려져 있다. 예를들어, 웨스트펠트(westfelt)는 문헌[Cellulose Chemistry and Technology,Volume 13, p 813-825(1979)]에서 이러한 다수의 물질을 기술하고 있으며, 이들의 화학적 성질을 논의 하고 있다. 프레이마크(Freimark)등은 1973년 8월 28일자로 허여된 미합중국 특허 제 3,755,220 호에서 분리제로 공지된 특정한 화학 첨가제가 제지 공정에서 시이트가 형성되는 동안 일어나는 천연 섬유 대 섬유 결합을 간섭한다고 언급한다. 이러한 결합성이 감소되면 보다 부드럽거나 보다 덜 거친 종이 시이트가 생성된다. 프레이마크 등은 시이트의 습윤강도를 향상시키기 위해 습윤 강도 수지를 사용하면서 습윤 강도 수지의 바람직하지 못한 효과를 상쇄시키기 위해 분리제를 사용한다고 계속해서 교시하고 있다. 이러한 분리제는 건조 인장 강도를 감소시키지만 또한 일반적으로 습윤 인장 강도를 감소시킨다.

쇼(Shaw)는 1974년 6월 28일자로 허여된 미합중국 특허 제 3,821,068호에서 화학 분리제를 사용하여 티슈지 웹의 뻣뻣함을 감소시키고 부드러움을 향상시킬 수 있다고 교시하고 있다.

화학 분리제는 1971년 1월 12일 자로 허베이(Hervey)등에게 허여된 미합중국 특허 제 3,554,862 호와 같은 다양한 문헌에 기술되어 있다. 이러한 물질로는 4급 암모늄 염, 예를 들어 트리메틸코코암모늄 클로라이드, 트리메틸 올레일암모늄 클로라이드, 디(수소화된)탈로우 디메틸암모늄 클로라이드 및 트리메틸스테아릴 암모늄 클로라이드가 있다.

에마누엘슨(Emanuelsson)등은 1979년 3월 13일자로 허여된 미합중국 특허 제 4,144,122 호에서 웹을 부드럽게 하기 위한 비스(알콕시(2-하이드록시)프로필렌)4급 암모늄 클로라이드와 같은 착화합물 4급 암모늄 화합물의 용도를 교시한다. 에마누엘슨 등은 도한 지방 알콜의 산화 에틸렌 및 산화 프로필렌 첨가물과 같은 비이온성 계면활성제의 사용을 통해 분리제에 의해 초래되는 흡수능의 감소를 해결하려고 하였다.

일리노이주 시카고 소재의 아마크 캄파니(Armark Company)의 학회지(76-1977))는 디메틸 디(수소화된)탈로우 암모늄 클로라이드를 폴리옥시에틸렌 글리콜의 지방산 에스테르와 함께 사용하여 티슈지웹에 부드러움과 흡수능을 제공할 수도 있음을 기술한다.

종이 웹을 개선시키고자 하는 연구 결과의 한가지 예는 1967년 1월 31일자로 샌포드(Sanford) 및 시슨(Sisson)에게 허여된 미합중국 특허 제 3,301,746호에 기술되어 있다. 이 특허에 기술된 방법에 의해 제조된 종이 웹의 고급 품질과 이러한 웹으로 제조된 제품의 상업적 성공에도 불구하고, 제품을 개선시키고자 하는 연구 노력은 계속 되고 있다.

예를들어, 벡커(Becker)등은 1979년 1월 19일자로 허여된 미합중국 특허 제 4,158,594 호에서 이들이 의도하는 방법이 강하고 부드러운 섬유질 시이트를 제조한다고 기술한다. 더욱 구체적으로는,티슈지 웹의 강도(화학 분리제의 첨가에 의해 부드러워질 수도 있다)는, 공정도중, 미세한 패턴 배열로 웹의 한 표면 및 크레이핑 표면에 부착되는 결합 물질(예를들어 아크릴계 라텍스 고무 유화액, 수용성 수지 또는 탄성 중합성 결합 물질)에 의해 웹의 한 표면을 미세한 패턴 배열로 크레이핑 표면에 부착시키고, 상기 웹을 크레이핑 표면으로부터 크레이핑시켜 시이트 물질을 형성시킴으로써 향상될 수 있음을 교시한다.

통상적인 4급 암모늄 화합물, 예를들어 공지된 디알킬 디메틸 암모늄 염(예를들어, 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디탈로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트,디(수소화된)탈로우 디메틸 암모뉴 클로라이드 등)은 효과적인 화학 분리제이다. 불행하게도 상기 4급 암모늄 화합물은 생분해가능하지 않다. 본 출원인은 상기 4급 암모늄 염의 생분해성 모노- 및 디-에스테르 변형체가 또한 화학 분리제로 효과적으로 작용하고 섬유질 셀룰로즈 물질의 부드러움을 향상시킴을 발견하였다.

본 발명의 목적은 부드러운 흡수성 화장실용 티슈지 제품을 제공하는 것이다.

본 발명의 목적은 부드러운 흡수성 고급 티슈지 제품을 제공하는 것이다.

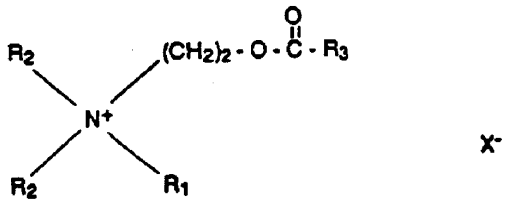
본 발명의 목적은 부드러운 흡수성 타월지 제품을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 목적은 부드러운 흡수성 티슈지 및 타월지제품을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

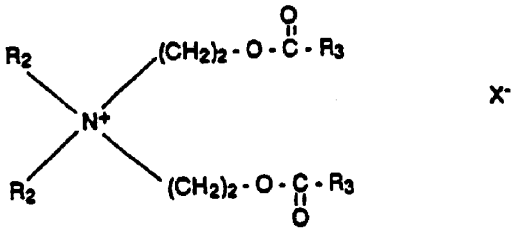
상기 및 다른 목적들은 하기 설명으로부터 명백하듯이 본 발명을 사용하여 이룩한다.

[발명의 개요]

본 발명은 부드러운 흡수성 종이 제품을 제공한다. 요약하면, 본 종이 제품은 셀룰로즈 물질의 시이트, 및 섬유질 셀룰로즈 물질의 중량을 기준으로, 하기 (a) 및 (b)의 혼합물을 포함하는 생분해성 화학 연화제 조성물 약 0.005 내지 약 5중량%를 포함한다.: (a) 하기 일반식을 갖는 4급 에스테르-아민 화합물, 및 (b)글리세롤, 및 약 200 내지 4000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜로 이루어진 그룹중에 선택된 폴리하이드록시 화합물(이때, 상기 4급 에스테르-아민 화합물대 폴리하이드록시 화합물의 중량비는 약 1:0.1 내지 0.1:1이고, 상기 폴리하이드록시 화합물은 50℃ 이상의 온도에서 4급 에스테르-아민 화합물과 혼화가능하다)



또는



상기식에서, 각각의 R_2 치환기는 C_1-C_6 알킬 또는 하이드록시알킬기, 또는 이들의 혼합물이고;

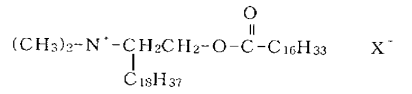
각각의 치환기는 C_{14}-C_{22} 하이드로카빌 기, 또는 이들의 혼합물이고;

각각의 R3 치환기는 C_{12}-C_{20} 하이드로카빌 기, 또는 이들의 혼합물이고;

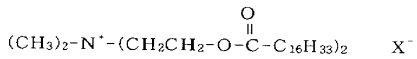
X- 는 양립가능한 음이온이다.

바람직하게는 4급 에스테르-아민 및 폴리하이드록시 화합물의 혼합물은 섬유질 셀룰로즈 물질에 가하기 이전에 액체 담체를 사용하여 화학 연화제 조성물의 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 25.0 중량%의 농도를 희석시킨다. 바람직하게는, 액체 담체의 온도는 약 40내지 약 80℃이고,ph는 약 4미만이다. 바람직하게는, 섬유질 셀룰로즈에 가해진 20%이상의 폴리하이드록시 화합물 및 4급 에스테르-아민 화합물이 보유된다.

본 발명에서 사용하기에 적합란 바람직한 4급 에스테르-아민 화합물의 예는 하기 일반식을 갖는 화합물을 포함된다;



및



상기 화합물들은 공지된 디알킬디메틸암모늄 염의 모노 및 디에스테르 변형체, 예를들어 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 모노에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디에스테르 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 메틸설페이트,디에스테르 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드로 간주될 수 있으며 바람직한 것은 디(비수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디(약간 수소화된) 탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드 및 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드이다. 생성물의 필요 특징에 따라, 디탈로우의 포화도는 비수소화(연화)되는 것에서 부터 약간, 부분 또는 완전 수소화(경화)되는 것이 있다.

이론에 의해 제한받고자 하는 것은 아니지만,에스테르 잔기(들)는 상기 화합물에 생분해성을 제공하는 것으로 생각된다. 중요한 것은, 본원에 사용된 4급 에스테르-아민 화합물이 종래의 디알킬 디메틸 암모늄 화학 연화제보다 신속하게 생분해된다는 것이다.

본 발명에 유용한 폴리하이드록시 화합물의 예는 글리세롤 및 약200내지 약 4000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜을 포함하고 바람직한 것은 약200내지 약 600의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜이다.

본 발명의 특히 바람직한 티슈지 태양은 약 0.03 내지 약 0.5중량%의 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리아이드록시 화합물의 혼합물을 포함한다.

요약하면, 본 발명의 티슈웹을 제조하는 방법은 상기 언급한 성분으로부터 제지 공급물을 제조하고, 상기 제지 공급물을 포우드리니어 와이어(Fourdrinier wire)와 같은 다공성 표면상에 부착시키고, 부착된 공급물로부터 물을 제거하는 단계를 포함된다.

본원의 모든 %, 비 및 양은 달리 언급하지 않는 한 중량기준이다.

[도면의 간단한 설명]

본 명세서는 특별하게 지적한 특허청구범의를 포함하고 본 발명을 명백하게 특허청구하지만, 본 발명은 첨부된 도면과 함께 하기 설명으로부터 더 잘 이해될 것이다:

제1도는 DODMAMS 및 DHTDMAMS의 상 다이아그램이다.

제2도는 DODMAMS PEG-400 시스템의 상 다이아그램이다.

제3도는 PEG-400/메틸 옥타노에이트 시스템의 상 다이아그램이다.

제4도는 DEDTDMAC 및 PEG-400 시스템의 상 다이아그램이다.

제5도는 DEDHTDMAC 및 PEG-400 시스템의 상 다이아그램이다.

제6도는 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드와 PEG-400 시스템의 중량비가 1:1인 소포(vesicle)분산액을 ×63,000의 배율로 확대한 저온 투과 현미경사진이다.

제7도는 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드와 글리세롤 시스템의 중량비가 1:1인 소포 분산액을 ×63,000의 배율로 확대한 저온 투과 현미경사진이다.

제8도는 디에스테르 디(수소화된)타로우 디메틸 암모늄 클로라이드와 PEG-400 시스템의 중량비가 1:1인 소포 분산액을 ×66,000의 배율로 확대한 저온 투과 현미경사진이다.

본 발명은 하기에 보다 상세히 기술되어 있다.

[발명의 상세한 설명]

본 명세서는 특별하게 지적한 특허청구범위를 포함하고 본 발명으로 간주되는 대상물을 명백하게 특허청구하지만, 본 발명은 하기 상세한 설명 및 첨부된 도면으로부터 더 잘 이해될 수 있다.

본원에 사용된 용어 티슈지 웹, 종이 웹, 웹, 종이 시이트 및 종이 제품은 모두, 수정 제지 공급물을 제조하는 단계, 상기 제지 공급물을 포우드리니어 와이어와 같은 다공성 표면상에 부착시키는 단계, 및 압착을 하거나 하지 않고 중력 또는 진공-보조된 탈수 및 증발에 의해 공급물로부터 물을 제거하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조된 종이의 시이트를 지칭한다.

본원에 사용된 수성 제지 공급물은 제지 섬유의 수성 슬러리 및 이후에 언급되는 화학 물질이다.

본 발명의 공정에서 제 1단계는 수성 제지 공급물을 제조하는 단계이다. 공급물은 제지 섬유(이후에서는 때로는 목재 펄프로 지칭함), 및 하나 이상의 4급 에스테르-아민 화합물 및 하나 이상의 폴리하이드록시 화합물의 혼합물(모두 이후에 언급됨)을 포함한다.

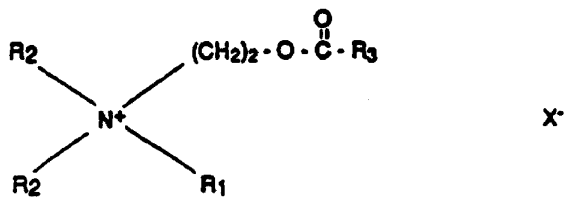
목재펄프는 그의 변형체로 본 발명에서 사용되는 제지 섬유를 일반적으로 포함할 것으로 기대된다. 그러나, 다른 셀룰로즈 섬유질 펄프, 예를들어 면 라이너, 바가스(bagasse),레이온 등이 사용될 수 있으며, 어느 것도 거부되지 않는다. 본원에 유용한 목재 펄프는 화학 펄프, 예를들어 크라프트(Kraft), 설파이트 및 설페이트 펄프 뿐만 아니라 예를들어 분쇄 목재, 열기계적 펄프 및 화학적으로 개질된 열기계적 펄프(CTMP)를 비롯한 기계적 펄프를 포함한다. 활엽수 및 침엽수 둘다로부터 유도된 펄프가 사용될 수 있다. 또한 본 발명에 적용될 수 있는 펄프는 상기 부류의 일부 또는 모두 뿐만 아니라 다른 비-섬유질 물질,예를들어 본래 제지 공정을 용이하게 하는데 사용되는 충전제 및 접착제를 함유할 수 있는, 재생지로부터 유도된 섬유이다. 바람직하게는,본원에 사용되는 제지 섬유는 북부 연질 목재로부터 유도되는 크라프트 펄프를 포함한다.

[생분해성 화학 연화제 조성물]

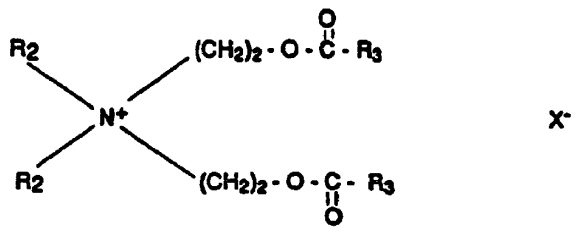
본 발명은 건조 섬유 중량을 기준으로 약 0.005 내지 약 5중량%, 보다 바람직하게는 약 0.03 내지 약 0.5%의 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 혼합물을 필수 성분으로 함유한다. 4급 에스테르-아민 화합물 : 폴리하이드록시 화합물의 비는 약 1:0.1 내지 0.1:1, 바람직하게는 약 1:0.3 내지 0.3:1, 보다 바람직하게는 약 1:0.7 내지 0.7:1이지만, 상기 비는 사용된 특정한 폴리하이드록시 화합물 및/또는 4급 에스테르-아민 화합물의 분자량에 따를 것이다. 상기 유형의 화합물의 예는 하기 상세히 언급될 것이다.

[A. 4급 에스테르-아민 화합물]

화학 연화제 조성물은 필수 성분으로서 하기 일반식을 갖는 4급 에스테르-아민 화합물을 함유한다:



또는



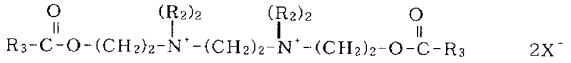
상기 언급한 일반식에서, 각각의 R_1은 C_{14}-C_{22} 하이드로카빌 기, 바람직하게는 탈로우 C_{16}-C_{18}알킬이고, R2는 C_1-C_6 알킬 또는 하이드록시알킬기, 바람직하게는 C_1-C_3 알킬이고, X-는 양립가능한 음이온, 예를들어 할라이드(예:크롤라이드 또는 브로마이드) 또는 메틸 설페이트이다. 스웨른(Swern)의 문헌 [Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Third Edition,John Wiley and Sons (New York 1964)]에 언급된 바와 같이, 탈로우는 다양한 조성을 갖는 천연 물질이다. 스웨른이 출판한 상기 언급한 참고문헌에서 표 6.13은 전형적으로 탈로우 지방산의 78%이상이 16 또는 18개의 탄소 원자를 함유한다고 나타낸다. 전형적으로, 탈로우에 존재하는 지방산의 절반은 주로 올레산의 형태로 불포화되어 있다.

합성 및 천연 "탈로우"는 본 발명의 범주내에 속한다. 또한 생성물의 필요특징에 따라 디탈로우의 포화도는 비수소화(연화)되는 것에서부터 약간, 부분 또는 완전 수소화(경화)될 수 있는 것이 공지되어 있다.

치환기 R_1,R_2 및 R_3은 선택적으로 알콕실, 하이드록실과 같은 다양한 기로 치환될 수 있거나, 분지될 수 있으나, 이러한 물질은 본원에서 바람직하지 않다고 생각된다. 바람직하게는, 각각의 R_1은 C_{16}-C_{18} 알킬이고, 가장 바람직하게는 각각의 R1은 직쇄 C_{18} 알킬이다. 바람직하게는 각각의 R_2는 메틸이다. R_3은 C_{14}-C_{16}알킬이고, 가장 바람직하게는 R_3은 직쇄 C_{16} 알킬이고, X-는 클로라이드 또는 메틸 설페이트이다.

상기 언급하고 본원에서 사용하기에 적합한 그조를 갖는 4급 에스테르-아민 화합물의 구체적인 예는 공지된 디에스테르 디알킬 디메틸 암모늄 염, 예를들어 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 모노에스테르 디탈로우 디메틸 아모늄 클로라이드, 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트, 디에스테르 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트, 디에스테르 디 (수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드를 포함한다. 특히 바람직한 것은 디에스테르 디탈로우디메틸 암모늄 클로라이드 및 디에스테르 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드이다. 이러한 특정한 물질은 미합중국 오하이오 두블린 소재의 세렉스 케미칼 캄파니 인코포레이티드(Sherex Chemical Company Inc.)사로부터 상표명 "ADOGEN DDMC ®"으로 구입가능하다.

4급 에스테르-아민 화합물의 이-4급화 변형체가 또한 사용될 수 있으며, 본 발명의 범주내에 속하는 것을 의미한다. 이러한 화합물은 하기 일반식을 갖는다.



상기 식에서, 각각의 R_2는 C_1-C_6 알킬 또는 하이드로 카빌 기이고, R_3은 C_{12}-C_{20} 하이드로카빌 기이고, X-는 양립가능한 음이온, 예를 들어 할라이드(예:클로라이드 또는 브로마이드) 또는 메틸 설페이트이다. 바람직한게는, 각각의 R_3은 C_{14}-C_{16}알킬이고, 가장 바람직하게는 각각의 R_3은 직쇄 C_{16} 알킬이고, R_2는 메틸이다.

[B. 폴리하이드록시 화합물]

화학 연화제 조성물은 필수 성분으로서 폴리하이드록시 화합물을 함유한다.

본 발명에 유용한 폴리하이드록시 화합물의 실례는 글리세롤, 및 약 200 내지 약 4000,바람직하게는 약 200내지 약 1000, 가장 바람직하게는 약200 내지 약 600의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜을 포함한다. 약 200내지 약 600의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜이 특히 바람직하다.

특히 바람직한 폴리하이드록시 화합물은 약 400의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜이다. 이 화합물은 "PEG-400"이라는 상표명으로 미합중국 코넥티컷 댄버리 소재의 유니온 카바이드 캄파니(Union Carbide Company)에서 시판한다.

상기 기술한 바와같은 화학 연화제 조성물, 즉 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 혼합물을 제지기계의 습윤 말단에서 포우드리니어 와이어 앞의 임의의 적합한 지점에서 또는 시이트 형성 스테이지에서 제지섬유의 수성 슬러리 또는 공급물에 첨가하는 것이 바람직하다. 그러나 습윤 티슈 웹이 형성된 후 웹을 완전히 건조시키기 전에 상기 기술한 화학 연화제 조성물을 적용하게 되면 또한 상당한 부드러움, 흡수성 및 습윤강도 잇점이 제공될 것이고, 이것은 분명히 본 발명의 범주내에 포함된다.

4급 에스테르-아민 화합물 및 폴리하이드록시 화합물을 제지공급물에 첨가하기 전에 함께 미리

혼합하는 경우, 화학 연화제 조성물이 더욱 효과적이라는 것이 밝혀졌다. 하기 실시에 1에서 더욱 상세히 기술하는 것과 같은 바람직한 방법은 폴리하이드록시 화합물을 약 66℃(150F)의 온도로 가열하고, 이어서 고온의 폴리하이드록시 화합물에 4급 에스테르-아민 화합물을 첨가하여 유동성 "용융물"을 형성하는 것으로 이루어진다. 4급 에스테르-아민 화합물 대 폴리하이드록시 화합물의 중량비는 약 1:0,1 내지 0.1:1, 바람직하게는 약 1:0.3 내지 0.3:1, 더욱 바람직하게는 약 1:0.7 내지 0.7:1이나, 이 비율은 사용되는 특정 폴리하이드록시 화합물 및/또는 4급 에스테르-아민 화합물의 분자량에 따라 달라질 것이다. 이어서 상기 4급 에스테르-아민 화합물 및 폴리하이드록시 화합물 용융물을 원하는 농도로 희석하고, 혼합 4급 에스테르-아민 화합물/폴리하이드록시 화합물 혼합물의 소포 분산액을 함유하는 수용액을 형성시키고, 이어서 이것을 제지용 공급물에 첨가한다. 바람직하게는, 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리아이드록시 화합물의 혼합물을 제지 공급물에 첨가하기 전에 물과 같은 액체 담체로 희석하여 연화제 조성물의 농도가 약 0.01 내지 약 25 중량%가 되도록한다. 액체 담체의 ph는 2 내지 4인 것이 바람직하다. 액체 담체의 온도는 약 40 내지 약 80℃인 것이 바람직하다. 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 혼합물은 액체 담체중에 분산된 입자로서 존재한다. 평균 입경은 바람직하게는 약 0.01 내지 1.0 마이크론, 가장 바람직하게는 약 0.1 내지 약 10 마이크론의 범위이다. 제 6도 내지 제 8 도에 나타낸 바와같이, 분산된 입자는 소포 입자의 형태이다.

4급 에스테르-아민 화합물 및 폴리하이드록시 화합물은 50℃이상, 더욱 바람직하게는 약 50℃ 내지 약 100℃의 승온에서 혼합된다.

이론에 얽매이려는 것은 아니나, 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDTDMAC) 및 디에스테르 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDHTDMAC)는 액상이며, 폴리하이드록시 화합물과 혼화가능하다. 디 (수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트(DHTDMAMS)의 물리적 상태는 하기에 보다 상세히 기술할 것이다.

제지 공급물은 제지 기술분야의 숙련인에게 공지된 혼합기술 및 장치에 의해 쉽게 형성될 수 있거나 제조될 수 있다.

폴리하이드록시 화합물을 종이에 첨가하기 전에 4급 에스테르-아민 화합물과 예비혼합하는 경우, 폴리하이드록시 화합물의 종이위로 의 흡착이 상당히 증가됨이 예기치않게 발견되었다. 사실상, 섬유질 셀룰로즈에 첨가되는 폴리하이드록시 화하물 및 4급 에스테르-아민 화합물의 20% 이상이 보유되고, 바람직하게는 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 보유 수준은 건조된 섬유의 중량을 기준으로 약 50% 내지 약 90%이다.

흡착은 제지공정동안 사용하는 실제적인 농도 및 시간 범위에서 일어난다는 것이 중요하다. 폴리하이드록시 화합물의 종이 위로의 놀랍게 높은 보유율을 보다 잘 이해하기 위해서, 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트 및 폴리에틸렌 글리콜 400의 용융 용액 및 수성 분산액의 물리적 성질을 연구하였다.

이론에 얽매임이 없이 또는 다른 방법으로 본 발명을 제한함이 없이, 하기의 논의를 통해 4급 암모늄 화합물이 폴리하이드록시 화합물의 종이위로의 흡착을 어떻게 촉진하는지를 설명할 것이다.

DHTDMAMS 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트, $(C_{17}H_{35})_2N+(CH_3)_2N^+(CH_3)_2 \cdot CH_3OSO_3^-$;DODMAMS (디옥타데실 디메틸 암모늄 메틸 설페이트), $(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2 \cdot CH_3OSO_3^-$;DEDTDMAC (디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드), $(CH_3)_2N^+(CH_2CH_2OCOC_{16}H_{33})_2 \cdot C1^-$ 및 DEDHTDMAC (디에스테르 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드)의 물리적 상태에 대한 정보는 시판 혼합물에 대한 X-선 데이타 및 NMR 데이타에 의해 얻는다. DODMAMS는 DHTDMAMS의 주성분이고, 시판 혼합물의 모델 화합물로서 사용된다.

보다 간단한 DODMAMS 시스템을 고려하고난 다음 보다 복잡한 시판용 DHTDMAMS 혼합물을 고려하는 것이 유용다.

온도에 따라 DODMAMS는 4가지 상의 상태(제 1 도)두가지의 동질이상결정(X^β 및 X^α),라멜라(Lam)액정, 또는 액상)중 어느 한가지로 존재할수 있다. X^β 결정은 실온 미만으로부터 47℃ 사이의 온도에서 존재한다. X^β 결정은 이 온도에서 동질이상 X^α 결정으로 변형하고, 72℃에서 라멜라 액정 상으로 변형한다. 다시 말하면, 상기 상은 150℃ 등방성 액체로 변형한다. 라멜라(Lam)액정 상은 또한 DEDTDMAC 및 DEDHTDMAC 화합물에 모두 존재한다. DEDTDMAC는 DEDHTDMAC보다 상전이 온도가 보다 낮고 넓은 것을 제외하고는 물리적 성질면에서 유사하다고 예쌍된다. 예를들어, X^β 결정에서 X^α 결정으로의 전이는 DHTDMAMS에서는 27℃에서,DODMAMS에서 47℃에서 일어난다. 또한, 열량측정 데이타는 결정에서 라멜라 상으로의 몇가지 전이가 DOMAMS에서보다는 DHTDMAMS에서 일어남을 나타낸다. 이들 전이의 가장 높은 개시온도는 56℃로 X-선 데이타와

일치하나, 열량측정 결과는 59℃ 및 63℃의 두개의 피크로 나타난다.

DODMAC(디옥타데실 디메틸 암모늄 클로라이드)는 DODMAMS와는 다른 정량적 성질을 나타내고, 이 점에서 이 화합물에서는 라멜라 액정 상이 존재하지 않는다. 그런, 이러한 차이는 종이를 처리하는데 있어서 상기 화합물(또는 그의 시판되는 유사 DHTDMAC)의 사용에 중요하지 않다고 생각된다(본원에서 참고로 인용한 문헌 [라우글린(Laughlin) 등, Journal of Physical Chemistry,Physical Science of the Dioctadecyldimethylammonium Chloride-Water System. 1. Equillibrium Phase Behavior,1990,volume 94,pages 2546-2552] 참조

[DHTDMAMS와 PEG 400의 혼합물]

이들 2가지 물질의 1:1 중량비의 혼합물을 연구하고, 상기 시스템의 상의 상성질에 대한 좋은 모델을 제 2도에 제시한다. 이 다이아그램에서, DODMAMS 및 PEG는 높은 온도에서 혼화될 수 없으며, 이 온

도에서 이들은 두개의 액상으로서 공존함을 나타낸다. 상기 영역내의 두가지 액체의 혼합물을 냉각시킴에 따라 라멜라상이 혼합물로부터 분리된다. 연구결과, 고온에서 혼화될 수 없는 상기 두가지 물질은 저온에서 라멜라 액정 상내에 혼화가능해진다. 더욱 낮은 온도에서 결정상이 라멜라 상으로부터 분리될 것으로 예상되며, 상기 화합물들은 다시 혼화되지 않는다.

그러므로 상기 연구 결과는, 수중에 DHTDMAMS 및 PEG-400의 우수한 분산액을 형성하기 위하여, 물에 희석되는 예비 혼합물을 두가지 화합물이 혼화될 수 있는 중간 온도로 유지해야 함을 제시한다.

[DHTDMAC와 PEG-400의 혼합물]

단계적 희석법을 사용한 이들 두가지 물질에 대한 상 연구 결과, 이들의 물리적 성질이 DHTDMAMS의 것과는 상당히 다른것으로 나타났다. 액정 상이 발견되지 않는다. 이들 화합물은 넓은 온도 범위에서 혼화가능하며,이것은 상당한 온도 범위에서 이들 화합물들로부터 분산액을 제조할 수 있음을 나타낸다. 혼화성에 대한 온도 상한선은 존재하지 않는다.

[DEDTDMAC와 PEG-400의 혼합물]

단계적 희석법을 사용한 이들 두가지 물질의 상 연구결과(제 4 도), 이들의 물리적 성질이 DHTDMAC의 것과 유사한 것으로 나타났다. 이들 화합물은 넓은 온도 범위(>50℃)에서 혼화가능하며, 이것은 상당히 넓은 온도범위에서 이들 혼합물로부터 분산액을 제조할 수 있음을 나타낸다. 혼화성에대한 온도 상한선은 존재하지 않는다.

[DEDHTMAC와 PEG-400의 혼합물]

단계적 희석법을 사용한 이들 두가지 물질의 상 연구결과(제 5도) 이들의 물리적 성질이 DHTDMAC의 것과 유사한 것으로 나타났다. 이들은 넓은 온도 범위 (>67℃)에서 혼화가능하며, 이것은 상당히 넓은 온도범위에서 이들 혼합물로부터 분산액을 제조할 수 있음을 나타낸다. 혼화성에 대한 온도 상한선은 존재하지 않는다.

[분산액의 제조]

상기 물질중의 어느 하나의 분산액은 상기 혼합물을 희석시키므로써 제조할 수 있으며, 폴리하이드록시 화합물 및 4급 암모늄 염을 물과 혼화가능한 온도로 유지시킨다. 이들이 액정 상(DHTDMAMS의 경우에서와 같이)내에서 또는 액상(DHTDMAC의 경우에서와 같이)내에서 혼화가능한지의 여부는 크게 중요하지 않다. DHTDMAMS 및 DHTDMAC는 모두 수불용성이므로, 무수 상을 물로 희석하면 4급 암모늄 화합물이 작은 입자로서 침전될 것이다. 상기 무수 용액이 액체든지 또는 액정이든지간에 상관없이 4급 암모늄 화합물은 모두 묽은 수용액내에서 승온에서 액정 상으로서 침전될 것이다. 폴리하이드록시 화합물은 물에 모든 비율로 용해되므로 침전되지 않는다.

저온전자현미경으로 분석한 결과, 존재하는 입자는 약 0.1 내지 1.0마이크로의 크기 및 매우 다양한 구조를 갖는다는 것이 밝혀졌다. 몇몇은 시이트(굴곡 또는 편평) 구조인 반면, 나머지는 닫힌 소포이다. 이들 입자들의 막은, 머리그룹(head group)이 물에 노출되어 있고 꼬리그룹(tail group)들이 함께 모여 있는 이중층의 분자 구조를 갖는다. PEG가 이들 입자에 결합하는 것으로 생각된다. 상기와 같이 제조된 분산액을 종이에 도포하면 4급 암모늄 이온이 종이로 부착되어, 폴리하이드록시 화합물의 종이위로의 흡착을 크게 촉진하고 부드러움 및 수분 보유성을 바람직하게 개선시킨다.

[분산액의 상태]

상기 기술한 분산액을 냉각시키면,코로이드 입자내 물질의 부분적 결정화가 일어날 수 있다. 그러나, 평형 상태에 도달하는데는 오랜 시간(대략 몇 달)이 필요할 것이므로, 막이 액정 또는 무질서한 결정상중의 하나인 무질서한 입자는 종이와 상호작용하게 된다. 본원에서 기술한 화학 연화제 조성물은 평형 상태에 도달하기 전에 사용되는 것이 바람직하다.

DHTDAMAMS 및 PEG를 함유하는 소포는 섬유상 세룰로즈성 물질을 건조시킬 때 파괴된다고 생각된다. 소포가 일단 파괴되면 대부분의 PEG 성분이 셀룰로즈성 섬유 내부로 침투하여 섬유의 가요성을 증가시킨다. 특히 일부 PEG는 섬유의 표면에 남아 셀룰로즈 섬유의 흡수율을 증가시킨다. 이온성 상호작용으로 인해, DHTDMAMS 성분의 양이온성 부분은 셀룰로즈 섬유의 표면에 머물러 종이 제품의 표면 감촉 및 부드러움을 증가시킨다.

본 발명의 두번째 단계는 첨가제로서 상기 기술한 화학 연화제 조성물을 사용한 제지 공급물을 다공성 표면 상에 부착시키는 것이고, 세번째 단계는 이렇게 부착된 공급물로부터 물을 제거하는 것이다. 상기 두 가공 단계를 성취하는데 이용할 수 있는 기술 및 장치는 제지 기술분야의 숙련인에게 쉽게 명백할 것이다. 본 발명의 바람직한 티슈지 양태는 무수 섬유를 기준으로 약 0.005 내지 약 5.0 중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.03 내지 0.5 중량%의 본원에서 기술한 화학 연화제 조성물을 함유한다.

본 발명은 일반적으로 펠트-압착된 티슈지;상기 언급한 샌포드-시슨 등에게 허여된 미합중국 특허 문헌에서 예시한 바와 같은 패턴 밀집된 티슈지 ; 및 1974년 5월 21일자로 샐부치(Salvucci,jr.)에게 허여된 미합중국 특허 제 3,812,000호에 예시된 바와 같은 두껍고 가압되지 않은 티슈지를 포함하나 이에 국한되지는 않는 티슈지에 적용할 수 있다. 티슈지는 균일하거나 다중층의 구조를 가질 수 있으며, 이로부터 제조된 티슈지는 균일하거나 다중층의 구조를 가질 수 있으며, 이로부터 제조된 티슈지 제품은 단일겹 또는 다겹 구조일 수 있다. 층화된 종이웹으로부터 형성된 티슈 구조물은, 본원에서 참고로 인용한, 1976년 11월 30일자로 모간(Morgan.jr)등에게 허여된 미합중국 제 3.994.771호에 기술되어 있다. 일반적으로, 습윤 적층된 복합물의 부드럽고 두꺼운 흡수성 종이 구조물은 상이한 섬유 유형으로 바람직하게 구성되는 두층 이상의 공급물로부터 제조된다. 상기 층들은 하나 이상의 말단이없는 다공성 스크린 상에, 티슈제지에 사용되는 전형적으로는 비교적 긴 연질 목재 섬유 및 비교적 짧은 경질 목재 섬유의 묽은 슬러리의 개별적인 스트림을 부착시키므로써 형성시키는 것이 바람직하다. 상기층들을 연이어 모아 층화된 복합 웹을 형성한다. 이어서, 웹 층을 개방된 망의 건조/날인(imprinteng)직물의 표면에 순응시키기 위해서, 상기우베에 유체에 의해 힘을 가한 후 저밀도 제지 공정의 일부로서 상기 직물에 열을 가해 예비건조

시킨다. 층화된 웹을 섬유 유형에 따라 성충화하거나, 또는 각층의 섬유함량은 기본적으로 동일할 수 있다. 상기티슈지는 바람직하게는 10g/㎡ 내지 약 65g/㎡의 기본 중량 및 약 0.60g/cc 이하의 밀도를 갖는다. 기본 중량이 약 35 g/㎡ 이하이고, 밀도가 약 0.30g/cc 이하인 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 밀도가 0.04g/cc 내지 약 0.20 g/cc이다.

통상적으로 가압된 티슈지 및 이를 제조하는 방법은 당해분야에 공지되어 있다. 상기 종이는 전형적으로는 제지 공급물을 다공성 성형 와이어 상에 부착시키므로써 제조된다. 상기 성형와이어는 당해분야에서 종종 포우드리니어 와이어로서 지칭된다. 공급물이 성형 와이어에 부착되면, 웹으로서 지칭된다. 웹을 가압하고 승온에서 건조시키므로써 웹을 탁수시킨다. 상기 기술한 방법에 따라 웹을 제조하기위한 특정 기술 및 전형적인 장치는 당해분야의 숙련인에게 공지되어 있다. 전형적인 공정에서, 낮은 점조도의 펄프 공급물이 가압헤드박스(headbox)에서 제공된다. 헤드박스는 펄프공급물의 얇은 부착물을 포우드리니어 와이어 상으로 이동시켜 습윤 웹을 형성하기 위한 개구를 갖는다. 이어서 상기 웹을 전형적으로 진공탈수에 의해 약 7%내지 약 25%(총 웹 중량을 기준으로)의 섬유 점조도를 갖도록 탈수하고, 웹을 실린더형 롤과 같은 맞주보는 기계 부재에 의해 가해지는 압력을 받도록 하는 가압 공정에 의해 더욱 건조시킨다.

상기 탈수된 웹을 더욱 가압하고, 당해분야에 양키 건조기(Yankee dryer)로 공지된 스트림 드럼 장치에 의해 건조시킨다. 양키 드라이어에서의 압력은 웹을 가압하는 마주보는 실린더형 드럼과 같은 기계적 수단에 의해 가해질 수 있다. 양키 표면에 의해 웹이 가압됨에 따라 웹에 진공이 가해질 수도 있다. 다중의 양키 건조기 드럼을 사용하여 드럼 사이에 추가의 가압을 일으킬 수 있다. 형성된 상기 티슈지 구조물은 이후에 통상적인 가압된 티슈지 구조물로서 지칭된다. 상기 시이트는 웹이 실질적으로 전체적인 기계적 가압력을 받으므로 가압되는 반면, 섬유는 습윤성이고 이어서 가압상태에서 건조(또는 선택적으로 크레이프됨)된다고 생각된다.

패턴 밀집된 티슈지는 비교적 낮은 섬유 밀도의 비교적 두꺼운 필드(field) 및 비교적 높은 섬유 밀도의 밀집된 대역의 배열을 가짐을 특징으로 한다. 두꺼운 필드는 다른게는 필로우(pillow) 영역 필드임을 특징으로 한다. 밀집된 대역은 다르게는 너클(knuckle)영역으로서 지칭된다. 밀집된 대역은 두꺼운 필드내에 불연속적으로 이격되어 있을 수 있거나, 또는 두꺼운 필드내에 완전히 또는 부분적으로 상호연결될 수 있다. 패턴 밀집된 티슈 웹을 제조하는 바람직한 방법은, 본원에서 참고로 인용한 미합중국 특허 제 3.301,746,호(1967년8월 10일자로 에이어스(Peter G. Ayers)에게 허여), 미합중국 특허 제 4,191,609호(1980년 3월 4일자로 트로칸(Paul D. Trokhan)에게 허여),미합중국 특허 제 4,637,859호(1987년 1월 20일자로 트로칸에게 허여)에 개시되어 있다.

일반적으로, 패턴 밀집된 웹은 포우드리니어 와이어와 같은 다공성 성형 와이어 상에 제지 공급물을 부착시켜 습윤성 웹을 형성하고, 이어서 이 서엡을 지지대 열과 나란히 높으므로써 제조하는 것이 바람직하다. 상기 웹을 지지대 열에 대해 가압하므로써 상기 지지대 열과 습윤성 웹 사이의 접촉 지점에 기하학적으로 상응하는 위치에서 웹내의 밀집된 대역이 생성된다. 상기 공정동안 가압되지 않는 웹의 나머지 부분을 두꺼운 필드로서 지칭된다. 상기 두꺼운 필드는 예컨대 진공형 장치 또는 취입 건조기(blow-through dryer)를 사용하여 유체 압력을 가하거나, 또는 지지대 열에 대해 웹을 기계적으로 가압하여 밀집화를 추가로 감소시킬 수 있다. 실질적으로 두꺼운 필드의 압축을 피하는 방식으로 상기 웹을 탈수시키고, 선택적으로 예비건조 시킨다. 이것은 예컨대 진공형 장치 또는 취입 건조기를 사용하여 유체 압력을 가하거나 또는 두꺼운 필드가 압축되지 않도록 지지대 열데 대해 웹을 기계적으로 가압함으로써 성취된다. 탈수, 선택적인 예비건조 및 밀집된 대역형성의 공정은 수행하는 가공 단계의 전체 수를 감소시키기 위해서 통합하거나 또는 부분적으로 통합될 수 있다. 밀집된 대역 형성, 탈수 및 선택적인 예비건조에 이어서, 상기 웹을 완전히 건조시키는데, 여전히 기계적인 가압을 피하는 것이 바람직하다. 바람직하게는 티슈지 표면의 약 8 내지 약 55%는 두꺼운 필드의 밀도에 대해 125% 이상의 상대밀도를 갖는 밀집된 너클을 포함한다.

지지대 열은 바람직하게는 지지대 열로서 작용하는 너클의 패턴 전위를 갖는 날인 운반 직물이고, 이것은 가압시 밀집된 대역 형성을 용이하게 한다. 상기 너클의 패턴은 이전에 언급한 지지대 열을 구성한다. 날인 운반 직물은, 본원에서 참고로 인용한 미합중국 특허 제 3,301,746호(1967년 1월 31일자로 샌포드와 시슨에게 허여), 미합중국 특허 제 3,821,068호(1974년 5월 21일자로 샐부치 등에게 허여), 미합중국 특허 제 3,974,025호(1976년 8월 10일자로 에이어스에게 허여),미합중국 특허 제 3,573,164(1971년 3월 30일자로 프리드버그(Friedberg)등에게허여),미합중국 특허 제 3,473,567호(1969년 10월 21일자로 암네우스(Amneus)에게 허여) 미합중국 특허 제 4,239,065호(1980년 12월 16일자로 트로칸에게 허여)미합중국 특허 제 4,528,239호(1985년 7월 9일자로 트로칸에게 허여)에 개시되어 있다.

공급물을 우선 포우드리니어 와이어와 같은 다공성 성형 담체상에서 습유성 웹으로 성형하는것이 바람직하다. 상기 웹을 탈수시키고, 날인 직물로 이동한다. 이와 다르게, 초기에 공급물을 날인 직물로서 또한 작용하는 다공성 지지 담체 상에 부착시킬 수 있다. 일단 성형되면 습윤성 웹을 탈수시키고, 바람직하게는 열로 예비건조하여약 40내지 약 80%의 선택된 섬유 점조도를 갖도록 한다. 탈수는 감압 박스 또는 기타 진공 장치 또는 취입 건조기를 사용하여 수행할 수 있다. 날인 직물의 너클 날인은 웹을 완전히 건조시키기 전에 상기 기술한 바 와 같이 웹에 날인된다. 날인을 수행하기 위한 한가지 방법은 기계적압력을 가하는 것이다. 이것은 예를 들어 양키 건조기와 같은 건조 드럼면에 대향한 날인 직물을 지지하는 닙 롤(nip roll)을 가압시킴으로써 수행될 수 있는데, 이때 웹은 닙 롤과 건조 드럼 사이에 배치된다. 또한, 웹을 완전히 건조시키기 전에 감압 박스와 같은 진공 장치 또는 취입 건조기를 사용하여 유체 압력을 가하므로써 날인 직물에 대하여 웹을 성형하는 것이 바람직하다. 초기에 탈수시키는 동안. 분리된 후속의 가공 단계에서 또는 이들의 조합된 단계에서 밀집된 대역에 날인을 유도하기 위해 유체 압력을 가할 수 있다.

가압되지 안혹, 비패턴-밀집된 티슈지 구조물은 본원에서 참고로 인용한 미합중국 특허 제 3,812,000호(1974년 5월 21일자로 셀부치와 이아노스(Peter N. Yiannos)에게 허여) 및 미합중국 특허 제 4,208,459호(1980년 6월 17일자로 백커(Henry E. Becker), 멕코넬(Albert L. McConnell)과 슈트(Richard Schutte)에게 허여)에 기술되어 있따. 일반적으로, 가압되지 않고, 비패턴 밀집된 티슈지 구조물은 포우드리니어 와이어와 같은 다공성 성형 와이어상에 제지 공급물을 부착시켜 습윤성 웹을 형성하고 웹이80%

이상의 섬유 점조도를 가질 때까지 기계적 가압없이 웹을 탈수하고 추가의 물을 제거하고, 웹을 크레이핑한다.

진공 탈수 및 가열 건조에 의해 물을 웹으로부터 제거한다. 생성된 구조물은 부드러우나 강도가 약한 비교적 가압되지 않은 섬유의 두꺼운 시이트이다. 크레이핑하기 전에 웹의 일부에 결합물질을 도포하는 것이 바람직하다.

가압되고, 비패턴 밀집된 티슈 구조물은 당해분야에서 통상적인 티슈구조물로서 공지되어 있다. 일반적으로, 가압되고, 비패턴 밀집된 티슈지 구조물은 포우드리니어 와이어와 같은 다공성 와이어 상에 제지 공급물을 부착시켜 습윤성 웹을 형성하고 웹이 25 내지 50%의 점조도를 가질 때까지 균일한 기계적 압축(가압)과 함께 웹을 탈수시켜 추가의 물을 제거하고, 이 웹을 양키 건조기와 같은 가열 건조기로 이동시키고, 웹을 크레이핑하므로써 제조도니다. 전체적으로, 진공, 기계적 가압 및 가열 수단에 의해 웹으로부터 물을 제거한다. 생성된 구조물은 강도가 크고 일반적으로 균일한 밀도를 가지나, 부피감, 흡수능 및 부드러움이 매우 적다.

본 발명의 티슈지 웹은 부드럽고 흡수성인 티슈지 웹이 필요한 경우에는 어느 경우에나 사용될 수 있다. 본 발명의 티슈지 웹의 특히 유리한 용도는 종이 타월, 화장실용 티슈 및 고급티슈 제품이다.

예를 들어, 본 발명의 두가지 티슈지 웹은 엠보싱되고, 함께 면끼리 접착제로 고정되어(본원에 참고로 인용된 1968년 12월 3일자로 웰즈(Wells)에게 허여된 미합중국 특허 제 3,414,459호에 교시된 바와 같이) 2겹 종이 타월을 형성할 수 있다.

[분자량 측정]

[A.개요]

중합체성 물질의 필수적인 구별 특성은 그들이 분자 크기이다

중합체를 다양하게 적용할 수 있도록 하는 성질은 대부분 그들의 거대분자 성질로부터 기인한다. 이들 물질을 완전히 특성화하기 위해서는 , 그들의 분자량 및 분자량 분포를 정의하고 측정하는 몇몇 수단이 있어야 함이 필수적이다. 분자량보다는 상대적 분자 질량이라는 용어가 보다 정확하나, 중합체 기술분야에서는 분자량이 더욱 일반적으로 사용된다. 분자량 분포를 측정하는 것이 언제나 실시되는 것은 아니다. 그러나, 크로마토그래피 기술을 이용하므로써 분자량 분포의 측정은 보다 통상적인 것이 되고 있다. 또한 분자 크기를 평균 분자량의 용어로 표현한다.

[B.평균 분자량]

상대적 분자질량(Mi)을 갖는 분자의 중량 분율(wi)을 나타내는 단순한 분자량 분포를 고려하는 경우, 몇가지 유용한 평균치를 정의할 수 있다. 특정 크기(Mi)의 분자의 수 (Ni)를 기준으로 하여 계산한 평균은 수 평균 분자량을 산출한다.

$$\overline{M}n = \frac{\sum N_i M_i}{\sum N_i}$$

상기 정의의 중요한 결과는 아보가드로의 수만큼의 분자를 함유하는 그램(g)으로 표현되는 수 평균 분자량이다. 상기 분자량의 정의는 단분산성 분자종들, 즉 동일한 분자량을 갖는 분자들의 분자량과 일치한다. 다분산성 중합체의 주어진 질량내의 분자의 수를 어떤 방법으로든지 측정할 수 있다면, Mn을 쉽게 곗나할 수 있음을 아는 것이 더욱 중요하다. 이것은 총괄성질 측정의 기본이다.

주어진 질량(Mi)의 분자의 중량 분율(wi)을 기준으로 평균을 내면 중량 평균 분자량의 정의를 얻을 수 있다.

$$\overline{M}w = \frac{\sum W_i N_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

Mw는 Mn보다 더욱 유용한 중합체 분자량 표현 수단인데, 이것은 Mw가 중합체의 용융 점도 및 기계적 성질과 같은 성질을 보다 정확히 반영하기 때문으로, 따라서 본 발명에서는 Mw를 사용한다.

[분석 및 시험 방법]

본원에서 사용되는 생분해성 처리 화학물질의 양 및 티슈지 웹에 의해 보유되는 양의 분석은 당해분야의 응용분야에서 허용되는 임의의 방법에 의해 수행될 수 있다.

[A.4급 에스테르-아민 및 폴리하이드록시 화합물의 정량적 분석]

예를 들어, 티슈지에 보유되는 디에스테르 디(수소화된)탈로우디메틸 암모늄 클로라이드(DEDHTDMAC)(즉, ADOGEN DDMC®)와 같은 4급 에스테르-아민 화합물의 수준은 유기 용매로 DEDHTDMAC를 용매 추출한 후 디미디움 브로마이드를 지시약으로서 사용하여 음이온성/양이온성 적정을 하므로써 측정될 수 있고; PEG-400과 같은 폴리하이록시 화합물의 수준은 물과 같은 수성 용매에서 추출한 후 추출물 중의 PEG-400 수준을 측정하기 위하여 기체 크로마토그래피 또는 열량 측정을 함으로써 측정될 수 있다. 이들 방법은 예시적인 것이며, 티슈지에 의해 보유되는 특정 화합물의 수준을 측정하는데 유용할 수 있는 기타 방법을 포함하지 않음을 의미하지 않는다.

[B. 친수성(흡수능)]

티슈지의 친수성은 일반적으로 티슈지가 물로 젖는 성질에 관한 것이다. 티슈지의 친수성은 건조한 티슈지가 물로 완전히 젖는데 드는 시간을 측정하므로써 어느정도 정량적으로 측정될 수 있다. 이러한 시간을 "습윤 시간"으로서 지칭한다. 습윤 시간에 대한 일관되고 반복가능한 시험을 제공하기 위하여 하기 과정을 습윤 시간 측정에 이용할 수 있다 : 우선, 조건화된 샘플 단위 사이트(종이샘플을 시험하기 위한 주변 조건은 23+1℃ 및 50+2%의 상대습도이고, 이것은 TAPPI 방법 T 402에 기술한 바와 같다), 약 4-3/8 인치 x 4-3/4 인치 (약 11.1cm x 12cm)의 티슈지 구조물을 제공하고; 둘째로는 시이트를 병렬한 4개의 1/4 부분으로 접고, 이어서 이것을 직경이 약 0.75 인치(약 1.9cm)내지 약 1 인치(약 2.5cm)인 볼 모양으로 구기고; 세째로는 상기 볼 모양의 시이트를 23±1℃에서 증류수의 표면 상에 배치하고, 동시에 시간을 재기 시작하고; 네째로는 상기 볼 모양의 시이트가 와전히 젖을 때 타이머를 정지하여 시간을 읽는다. 완전한 습윤은 육안으로 관찰한다.

본 발명의 티슈지 양태의 친수성은 물론 제조후 즉시 측정될 수 있다. 그러나, 티슈지의 제조 후 처음 2주동안, 즉 제조 후 종이가 2주간 노화된 후 ,친수성이 실질적으로 증가할 수 있다. 그러므로, 습윤 시간은 상기와 같은 2주의 기간이 지난 후에 측정하는 것이 바람직하다. 따라서, 실온에서 2주 후에 측정한 습윤 시간을 "2주 습윤 시간"으로서 지칭한다.

[C. 밀도]

본원에 사용된 용어로서 티슈지의 밀도는 종이의 기본 중량을 칼리퍼(caliper)로 나누고 그 과정에 개입된 단위를 적절히 전환하여 계산한 평균 밀도이다. 본원에 사용된 티슈지의 칼리퍼는 95g/in2(15.5g/㎠)의 가압 하중을 가했을 때의 종이의 두께이다.

[선택적 성분]

섬유 물질의 부드러움, 흡수능 및 화학 연화제 조성물의 개선작용에 거의 영향을 주지 않으며 역효과가 없는 한, 제지 공정에 통상적으로 사용되는 기타 화학물질을 본원에 기재된 생분해성 화학 연화제 조성물 또는 제지 공급물에 첨가할 수 있다.

예를 들면, 계면활성제는 본 발명의 티슈지 웹을 처리하는데 사용될 수 있다. 사용하는 경우, 계면 활성제의 양은, 티슈지의 건조섬유 중량을 기준으로 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약 2.0 중량%이다. 바람직하게는, 계면활성제는 탄소수 8이상의 알킬 쇄를 갖는다. 예시적인 음이온성 계면활성제는 선형 알킬 설포네이트 및 알킬 벤젠 설포네이트이다. 예시적인 비이온성 계면활성제는 크로다 인코포레이티드(Croda,Inc.)(미합중국 뉴욕주 뉴욕 소재)로부터 구입가능한 크로데스타(Crodesta)SL-40과 같은 알킬 글리코사이드 에스테르;1977년 3월 8일자로 랑돈(W.K. Langdon)에게 허여된 미합중국 특허 제 4,011,389호에 기재된 알킬글리 코사이드 에테르; 및 글리코 케미칼즈, 인코포레이티드(Glyco Chemicals, Inc.)(미합중국 코넥티컷주 그린위치소재)로부터 구입가능한 페고스퍼즈(pegosperse) 200 ML 및 롱 프랑 코포레이션(Rhone Poulenc Corporation)(미합중국 뉴저지주 크란베리 소재)로부터 구입가능한 IGEPAL RC-520과 같은 알킬폴리에톡시화된 에스테르을 포함하는 알킬글리코사이드이다.

첨가할 수 있는 기타 유형의 화학물질은 티슈 웹의 인장 강도를 증가시키기 위한 건조 강도 첨가제를 포함한다. 건조 강도 첨가제의 에는 카복시메틸 셀룰로즈 및 ACCO 711 및 ACCO 514와 같은 ACCO화학물질군의 양이온성 중합체를 포함하며, ACCO 화학물질군이 바람직하다. 이들 물질은 미합중국 뉴저지주 웨인 소재의 아메리칸 시아나미드 캄파니(American Cyanamid Company)사로부터 상업적으로 구입가능하다. 사용하는 경우,건주 강도 첨가제의 양은, 티슈지의 건조 섬유 중량을 기준으로, 바람직하게는 약 0.01 중량% 내지 약1.0 중량%이다.

첨가할 수 있는 기타 유형의 화학물질은 티슈 웹의 습윤 파열성을 증가시키기 위한 습윤 강도 첨가제를 포함한다. 본 발명은, 건조섬유 중량을 기준으로, 약 0.01 중량% 내지 약 3.0 중량%, 보다 바람직하게는 약 0.3 중량% 내지 약 1.5 중량%의 수용성 영구 습윤 강도 수지를 선택적인 성분으로서 함유할 수 있다.

본원에 유용한 영구 습윤 강도 수지는 몇가지 형태일 수 있다. 일반적으로, 이미 제지 분야에서 활용되고 있거나 또는 이후에 활용될 이들 수지는 본원에서 유용하다. 다양한 예는 본원에서 참고로 인용한 웨스트펠트에 의한 상기 언급된 문헌에 나타나 있다.

통상적인 경우에서, 습윤 강도 수지는 수용성, 양이온성 물질이다. 즉, 상기 수지를 제지 공급물에 첨가하는 경우에 수지는 수용성이다. 가교결합과 같은 일련의 반응이 수정에서 상기 수지를 불용성으로 만들 수 있음은 상당히 가능하고, 또한 예상된다. 또한, 일부 수지는 제한되 pH 범위상에서와 같은 단지 특정한 조건하에서 가용성이다.

습윤 강도 수지는 제지 섬유 상에, 그 안에 또는 그 중에 부착된 후, 일반적으로 가교결합 또는 기타 정화 반응을 수행한다고 여겨진다. 가교결합 또는 경화는 상당량의 물이 존재하는 한 통상 발생하지 않는다.

다양한 폴리아미드-에피클로로히드린 수지가 특별하게 유용하다. 이들 물질은 아미노, 에폭시 및 아제티디늄 기와 같은 반응성 작용기가 제공된 저분자량의 중합체이다. 일부 특허 문헌은 상기 물질의 제조방법에 대한 설명이 충분히 기재되어 있다. 1972년 10월 24일자로 케임(Keim)에게 허여된 미합중국 특허 제 3,772,076 호가 상기 특허의 예이고, 이들 모두는 본원에서 참고로 인용된다.

미합중국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 헤를큘레스 인코포레이티드(Hercules Incorporated)사에 의해 상표명 키멘(Kymene) 557H 및 키멘 2064로 판매되는 폴리아미드-에피클로로히드린 수지는 본 발명에서 특히 유용하다. 이들 수지는 일반적으로 상기 언급된 케임의 특허에 기재되어있다.

본 발명에 유용한 염기-활성화된 폴리아미드-에피클로로히드린 수지는 미합중국 미저리주 세이트루이스 소재의 몬산토 캄파니(Monsanto Company)사에 의해 산토 레스 31(Santo Res 31)과 같은 산토 레

스 상표명하에 판매되고 있다. 이러한 형태의 물질은 일반적으로 1974 12월 17일자로 페트로비치(Petrovich)에게 허여된 미합중국 특허 제 3,855,158 호; 1975년 8월 12일자로 페트로비치에게 허여된 제 3,899,388호; 1978년 12월 12일자로 페트로비치에게 허여된 제 3,129,528호; 1979년 4월 3일자로 페트로비치에게 허여된 제 4,222,921호에 기재되어 있고, 모두 본원에서 참고로 인용된다.

본원에 유용한 기타 수용성 양이온성 수지는 미합중국 코넥티컷주 스탠포드 소재의 아메리칸 시아나미드 캄파니사에 의해 파레즈(Parez) 631NC와 같은 파레즈 상표명하에 판매되는 폴리아크릴아미드 수지이다. 이들 물질은 일반적으로 1971년 1월 19일자로 코시아(Coscia)등에게 허여된 미합중국 특허 제 3,556,932호; 및 1971년 1월 19일자로 윌리암스(Williams)등에게 허여된 제 3,556,933 호에 기재되어 있고, 모두 본원에서 참고로 인용된다.

본 발명에 유용한 기타 형태의 수용성 수지는 아크릴 유화액 및 음이온성 스티렌-부타디엔 라텔스를 포함한다. 이들 수지 형태의 다양한 예는 1974년 10월 29일자로 메이셀(Meisel jr.)등에게 허여된 미합중국 특허 제 3,844,880 호에서 제공되며, 본원에서 참고로 인용된다.

또한 본 발명에 유용한 기타 수용성 양이온성 수지는 우레아포름알데히드 및 멜라민 포름알데히드 수지이다. 이들 다작용성 반응성 중합체는 수천의 분자량을 갖는다. 보다 통상적인 작용기는 아미노기, 및 질소에 결합된 메틸을 기와 같은 질소를 함유하는 기를 포함 한다. 비록 덜 바람직하지만, 폴리에틸렌이민 형의 수지가 본 발명에 유용하다.

그의 제조방법을 포함하는, 상기 언급된 수용성 수지의 보다 완전한 기재는 문헌 [TAPPI Monograph Series No. 29, Wet Strength In Paper and Paperboard, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (뉴욕; 1965)]에서 발견할 수 있고, 이는 본원에서 참고로 인용된다. 본원에 사용된 "영구 습윤 강도 수지" 란 용어는 수성 매질중에 존재하는 경우 종이 시이트가 2분보다 더 긴 시간동안 초기 습윤 강도의 대부분을 유지하는 수지를 의미한다.

상기 언급된 습윤 강도 첨가제는 전형적으로 종이 제품이 영구 습윤 강도를 갖게 한다. 즉, 수성 매질중에 존재하는 경우, 종이는 오랫동안 초기 습윤 강도의 대부분을 유지한다. 그러나, 일부 유형의 종이 제품에서 영구 습윤 강도는 불필요하고, 바람직하지 않은 성질일 수 있다. 화장실용 티슈등과 같은 종이 제품은 짧은 기간의 사용 후 일반적으로 부패 시스템 및 유사 시스템중으로 폐기된다. 종이 제품이 영구적으로 가수분해-내성 강도 특성을 유지하는경우, 이들 시스템중의 방해가 될 수 있다. 보다 최근에, 제조업자들은 의도된 용도를 위해서는 충분하지만 물에 잠기는 경우 감소하는 습윤 강도를 갖도록, 종이 제품에 임시 습윤 강도 첨가제를 첨가하였따. 습윤 강도의 감소는 부패 시스템을 통한 종이 제품의 유동을 용이하게 한다.

적합한 임시 습윤 강도 수지의 예는 내쇼날 스타치 앤드 케미칼 코포레이션 (National Starch and Chemical Corporation) (미합중국 뉴욕주 뉴욕 소재)에 의해 판매되는 내쇼날 스타치(National Starch 78-0080과 같은 개질된 전분 임시 습윤 강도 제제를 포함한다. 이러한 형태의 습윤 강도 제제는 디메톡시에틸-N-메틸-클로로아세트아미드를 양이온성 전분 중합체와 반응시키므로써 제조될 수 있다. 개질된 전분 임시 습윤 강도 제제는 또한 1987 6월 23일자로 솔라렉(Solarek)등에게 허여된 미합중국 특허 제 4,675,394호에 기재되어 있고 본원에서 참고로 인용된다. 바람직한 임시 습윤 강도 수지는 1991년 1월 1일자로 브조키스트(Bjorkquist)에게 허여된 미합중국 특허 제 4,981,557호에 기재된 수지를 포함하고, 본원에서 참고로 인용된다.

상기 언급한 영구 및 임시 습윤 강도 수지 모두의 부류 및 특정 예의 관점에서, 언급된 수지는 당연히 예시적인 것이고, 본 발명의 범위를 제한하고자 함이 아니라는 것을 이해해야한다.

상용가능한 습윤 강도 수지의 혼합물은 또한 본 발명을 수행할 때 사용될 수 있다.

상기 언급한 선택적인 화학 첨가제는 당연히 단지 예시적인 것이고, 본 발명의 범위를 제한하고자 함은 아니다.

하기 실시예는 본 발명의 수행을 예시하지만, 본 발명을 제한 하고자 함은 아니다.

[실시예 1]

본 실시예의 목적은 디에스테르 디탈로우 암모늄 클로라이드(DEDTDMAC)와 폴리에틸렌 글리콜 400(PEG-400)의 혼합물을 포함하는 생분해성 화학 연화제 조성물을 제조하는데 사용할 수 있는 방법을 예시하는 것이다.

생분해성 화학 연화제의 1% 용액을 하기 과정에 따라서 제조한다 : 1.DEDTDMAC과 PEG-400의 1당량의 중량을 각각 계량한다. 2. PEG를 약 66℃(150F)로 가열한다.; 3. DEDTDMAC를 PEG중에서 용해시켜 66℃(150F)에서 용융된 용액을 형성시킨다; 4. 전단 응력을 가해 PEG중의 DEDTDMAC의 균질 혼합물을 형성시킨다; 5.0.1% 농도의 HC1의 용액을 첨가하므로써 희석수의 pH를 약 3으로 조정한다; 6. 희석수를 약 66℃(150F)로 가열한다; 7. DEDTDMAC 및 PEG의 용융 혼합물을 1% 용액이 되도록 희석시킨다; 8 전단 응력을 가해 DEDTDMAC와 PEG혼합물의 소포분산액 또는 현탁액을 함유하는 수용액을 형성시킨다; 9.과학 현미경 기술을 사용하여 소포 분산액의 입자 크기를 축정한다. 입자 크기는 약 0.1 내지 1.0 마이크론이다.

제 6도는 DEDTDMAC와 PEG-400시스템 1:1 중량비의 소포분산액을 63,000배로 찍은 저온-투과 현미경 사진을 예시한다. 제 6 도에서는 1층 또는 2층 두께의 막을 갖는 입자를 예시하며, 상기입자의 모양은 폐쇄된/개방된 소포에서 디스크형의 구조물 및 시이트에 이른다.

[실시예 2]

본 실시예의 목적은 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDTDMAC)와 글리세롤의 혼합물을 포함하는 생분해성 화학 연화제 조성물을 제조하는데 사용할 수 있는 방법을 예시하는 것이다.

생분해성 화학 연화제의 1% 용액을 하기 과정에 따라서 제조 한다: 1.DEDTDMAC와 글리세롤의 1당량의 중량을 각각 계량한다; 2. 글리세롤을 약 66℃(150F)로 가열한다; 3. DEDTDMAC를 글리세롤중에서 용

해시켜 66℃(150F)에서 용융된 용액을 형성시킨다; 4. 전단 응력을 가해 글리세롤중의 DEDTDMAC의 균질 혼합물을 형성시킨다; 5. 0.1%농도의 HC1의 용액을 첨가하므로써 희석수의 pH를 약 2으로 조정한다; 6. 희석수를 약 66℃(150F)로 가열한다; 7.용융 혼합물을 1% 용액이 되도록 희석시킨다; 및 8. 전단 응력을 가해 DEDTDMAC와 글리세롤 혼합물의 소포 분산액 또는 현탁액을 함유하는 수용액을 형성시킨다; 9. 과학 현미경 기술을 사용하여 소포 분산액의 입자 크기를 측정한다. 입자 크기는 약 0.1 내지 1.0 마이크론이다. 제 7 도는 DEDTDMAC와 글리세롤 시스템의 1:1 중량비의 소포 분산액을 63,000배로 찍은 저온-투과 현미경 사진을 예시한다.

제 7 도에서는 1층 또는 2층 두께의 막을 갖는 입자를 예시하며, 상기 입자의 모양은 폐쇄된 소포에서 디스크형의 구조물에 이른다.

[실시예 3]

본 실시예의 목적은 디에스테르 디(수소화된)탈로우 디메틸암모늄 크롤라이드(DEDHTDMAC)(즉,세렉스 캄파니(Sherex company)사의 ADOGEN DDMC)와 폴리에틸렌 글리콜 400(PEG-400)의 혼합물을 포함하는 생분해성 화학 연화제 조성물을 제조하는데 사용할 수 있는 방법을 예시하는 것이다. 생분해성 화학 연화제의 1% 용액을 하기 과정에 따라서 제조한다: 1. DEDHTDMAC와 PEG-400의 1 당량의 중량을 각각 계량한다; 2. PEG를 약 90℃(194F)로 가열한다; 3.DEDHTDMAC를 PEG중에서 용해시켜 90℃(194F)에서 용융된 용액을 형성시킨다; 4. 전단 응력을 가해 PEG중의 DEDHTDMAC의 균질 혼합물을 형성시킨다; 5 .0.1% 농도의 HC1의 용액을 첨가하므로써 희석수의 pH를 약 3으로 조정한다.; 6. 희석수를 약 70℃(158F)로 가열한다; 7. 용융 혼합물을 1% 용액이 되도록 희석시킨다; 8. 전단 응력을 가해 DEDHTDMAC와 PEG 혼합물의 소포 분산액 또는 현탁액을 함유하는 수용액을 형성시킨다; 9. 광학 현미경 기술을 사용하여 DEDHTDMAC와 PEG의 소포 분산액의 입자 크기를 측정한다. 입자 크기는 약 0.1내지 1.0 마이크론이다.

제 8 도는 DEDHTDMAC와 PEG-400시스템의 1:1 중량비의 소포 분산액을 66,000 배로 찍은 저온-투과 현미경 사진을 예시한다.

제 8 도에서는 1층 또는 2층 두께의 막을 갖는 입자를 예시하며, 상기입자의 모양은 폐쇄된 소포에서 디스크형의 구조물에 이른다.

[실시예 4]

본 실시예의 목적은 디에스테르 티탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드 (DEDTDMAC),폴리에틸렌 글리콜 400(PEG-400) 및 영구 습윤 강도 수지의 혼합물을 포함하는 생분해성 화학 연화제 조성물로 처리된 부드럽고 흡수성인 종이 타월 시이트를 제조하는 취입 곤조 제지 기술을 사용하는 방법을 예시하는 것이다.

실험용 포우드리니어 와이어식 제지기를 본 발명의 수행에 사용한다.

우선, 생분해성 화학 연화제의 1% 용액은 실예 1의 과정에 따라서 제조한다. 두번째로, NSK의 수성 슬러리 3 중량%를 통상적인 리-펄프(re-pulper)로 제조한다. NSK 슬러리를 부드럽게 정련시키고, 영구 습윤 강도 수지(즉,미합중국 델라웨어주 윌밍톤 소재의 헤르큘레스 인코포레이티드에서 시판하는 키멘 557H)의 2% 용액을 건조 섬유의 중량 기준으로 1%의 비율로 NSK 원료 파이프에 첨가한다 NSK에 대한 키멘 557H의 흡착은 인-라인 혼합기에 의해 향상된다. 인-라인 혼합기로 처리한 후 건조 섬유의 중량 기준으로 0.2%의 비율로 카복시메틸 셀룰롤즈(CMC)의 1% 용액을 첨가형 섬유 기재의 건조 강도를 향상시킨다. NSK에 대한 CMC의 흡착률은 인-라인 혼합기에 의해 향상될 수 있다. 이어서, 화학 연화제 혼합물 (DEDTDMAC/PEG)의 1% 용액을 건조 섬유의 중량을 기준으로 0.1%의 비율로 NSK 슬러리에 첨가한다. NSK에 대한 화학 연화제 혼합물의 흡착은 또한 인-라인 혼합기를 통해 향상될 수 있따. NSK 슬러리를 팬(fan) 펌프에 의해 0.2% 점조도로 희석시킨다. 세번째로,CTMP의 수성 슬러리 3중량% 통상적인 리-펄퍼로 제조한다. 비이온성 ??변활성제(페고스퍼즈)를 건조 섬유의 중량을 기준으로 0.2%의 비율로 리-펄퍼에 첨가한다.

화학 연화제 혼합물의 1% 용액을 건조 섬유의 중량을 기준으로 0.1%의 비율로 원료 펌프 앞의 CTMP 원료 파이프에 첨가한다. CTMP에 대한 화학 연화제 혼합물의 흡착은 인-라인 혼합기에 의해 향상될 수 있다 CTMP슬러리를 팬 펌프에 의해 0.2%로 희석시킨다. 처리된 공급물 혼합물(NSK/CTMP)을 헤드 박스 중에서 블렌딩하고, 포우드리니어 와이어 상에 부착시켜 초기(embryonic) 웹을 형성시킨다. 탈수는 포우드리니어 와이어를 통해 일어나고, 디플렉터(deflector)및 진공 박스에 의해 보조된다. 포우드리니어 와이어는 각각 인치당 84개의 기계방향 및 76개의 교차-기계 방향 모노필라멘트를 갖는 5-세드(shed)의 사틴(satin)직조 구조이다. 초기웹은 포우드리니어 와이어로부터 평방인치당 240개의 선형 아이다호 셀(Linear Idaho cell) 34%의 너클 면적 및 14 밀의 광-중합체 두께를 갖는 광-중합체 직물로, 이동시 약 22%의 섬유 점조도에서 이동된다. 또한, 웹이 약 28%의 섬유점조도를 가질 때까지 웹을 진공 보조 탈수에 의해 탈수시킨다. 패턴화된 웹을 공기 취입에 의해 예비건조시켜 약 65 중량%의 섬유점조도로 만든다. 이어서, 상기 웹을 폴리비닐 알콜(PVA)의 0.25% 스용액을 포함하는 분무크레이핑 접착제(sprayed creping adhesive)로 양키 건조기의 표면에 접착시킨다. 섬유 점조도는 닥터 블레이드(doctor blade)에 의해 웹을 건조 크레이핑하기 전에 대략 96%로 증가한다. 닥터 블레이드는 약 25도의 경사각을 갖고 양키 건조기 쪽으로 위치해 있어 약 81도의 충격각도를 제공한다; 양키 건조기는 약 800 fpm(피트/분)약 244 미터/분)에서 작동한다. 건조웹은 700 fpm(214 미터/분)의 속도로 롤로 형성시킨다.

2겹의 웹은 PVA 접착제를 사용하여 함께 엠보싱 및 적층하여 종이 타월제품을 형성한다. 상기 종이 타월은 약 26#/3M Sq Ft의 기본 중량을 갖고, 생분해성 화학 연화제 혼합물 약 0.2% 및 영구 습윤 강도 수지 약 1.0%를 함유한다. 생성된 종이 타월은 부드럽고, 흡수성이고, 습윤시 매우 강하다.

하기 표 1은 공급물 슬러리에 단지 PEG-400만을 첨가한 것과 비교하여 DEDTDMAC/PEG-400 소포 분산액의 보유량 및 평균입자크기를 요약한다.

[표 1]

	슬러리에 PEG 첨가	DEDTDMAC/PEG 소포 분산액
제품중 PEG의 보유량(%)	5	80
제품중 DEDTDMAC의 보유량(%)	측정안됨	85
평균입자크기(마이크론)	측정안됨	0.4

[실시예 5]

본 실시예의 목적은 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDTDMAC)와 폴리에틸렌 글리콜 400(PEG-400)의 혼합물 및 임시 습윤 강도 수지를 포함하는 생분해성 화학 연화제 조성물로 처리된 부드럽고 흡수성인 화장실용 티슈지를 제조하는 취입건조 기술 및 층화 제지 기술을 사용하는 방법을 예시하고 있다.

실험용 포우드리니어 와이어식 제지기를 본 발명의 수행에 사용한다. 우선, 생분해성 화학 연화제의 1% 용액을 실시예 1의 과정에 따라서 제조한다. 두번째로, NSK의 수성 슬러리 3 중량%를 통상적인 리-펄퍼로 제조한다. NSK 슬러리를 부드럽게 정련시키고, 임시 습윤 강도 수지(즉, 미합중국 뉴욕주 뉴욕 소재의 내쇼날 스타치 앤드 케미칼 코포레이션에 의해 판매되는 내쇼날 전분 78-0080)의 2% 용액을 건조 섬유의 중량 기준으로 0.75%의 비율로 NSK 원료 파이프에 첨가한다. NSK에 대한 임시 습윤 강도 수지의 흡착은 인-라인 혼합기에 의해 향상된다. NSK슬러리를 약 0.2% 점조도로 팬 펌프중에서 희석시킨다. 세번째로, 유칼립터스(Eucalyptus)섬유의 수성 슬러리 3 중량%를 통상적인 리-펄퍼로 제조한다. 화학 연화제 혼합물의 1%용액을 건조 섬유의 중량을 기준으로 0.2%의 비율로 원료 펌프전에 유칼립터스 원료 파이프에 첨가한다. 유칼립터스 섬유에 대한 생분해성 화학 연화제 혼합물의 흡착은 인-라인 혼합기에 의해 향상될 수 있다. 유칼립터스 슬러리를 팬 펌프중에서 0.2% 점조도로 희석시킨다.

처리된 공급물 혼합물(NSK30%/유칼립터스70%)을 헤드 박스중에서 블렌딩하고, 포우드리니어 와이어상에 부착시켜 초기 웹을 형성시킨다. 탈수는 포우드리니어 와이어를 통해 발생하고, 디플렉터 및 진공 박스에 의해 보조된다. 포우드리니어 와이어는 각각 인치당 84개의 기계 방향 및 76개의 교차-기계 방향 모노필라멘트를 갖는 5-세드의 사틴 직조 구조이다. 초기 습윤 웹은 광-중합체 와이어로부터,평방 인치당 562개의 선형 아이다호 셀, 40% 너클 면적및 9밀의 광-중합체 두께를 갖는 광-중합체 직물로, 이동시 약 15%의 섬유 점조도에서 이동된돠. 또한, 웹이 약 28%의 섬유 점조도를 가질 때까지 웹을 진공 보조 탈수에 의해 탈수시킨다. 패턴화된 웹을 공기 취입에 의해 예비건조시켜 약 65 중량%의 섬유 점조도로 만든다. 이어서, 상기 웹을 폴리비닐 알콜(PVA)의 0.25% 수용액을 포함하는 분무 크레이핑 접착제로 양키 건조기의 표면에 접착시킨다. 섬유 점조도는 닥터 블레이드로 우베을 건조 크레이핑하기 전에 대략 96%로 증가한다. 닥터 블레이드는 약 25도의 경사각을 갖고, 양키 건조기 쪽으로 위치해 있어 약 81도의 충격 각도를 제공한다; 양키 건조기는 약 800 fpm(피트.분)(약 244 미터/분)에서 작동한다. 건조 웹을 700fpm(214미터/분)의 속도로 롤로 형성시킨다.

웹을 1겹의 티슈지 제품으로 전환시킨다. 상기 티슈지는 약 18#3M Sq Ft의 기본 중량을 갖고, 생분해성 화학 연화제 혼합물 약 0.1% 및 임시 습윤 강도 수지 약 0.2%를 함유한다. 중요하게는, 생서된 티슈지는 부드럽고, 흡수성이고, 고급 및/또는 화장실용 티슈로서 사용하기에 적합하다.

하기 표 2는 공급물 슬러리에 단지 PEG-400만을 첨가한 것과 비교하여 DEDTDMAC/PEG 소포 분산액의 보유량 및 평균입자크기를 요약한다.

[표 2]

	슬러리에 PEG 첨가	DEDTDMAC/PEG 소포 분산액
제품중 PEG의 보유량(%)	5	75
제품중 DEDTDMAC의 보유량(%)	측정안됨	85
평균입자크기(마이크론)	측정안됨	0.4

[실시예 6]

본 실시예의 목적은 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDTDMAC),펄리에틸렌 글리콜 400(PEG-400) 및 건조 강도 첨가 수지의 혼합물을 포함하는 생분해성 화학 연화제 조성물로 처리된 부드럽고 흡수성인 화장실용 티슈지를 제조하기 위한 취입 건조 제지기술을 사용하는 방법을 예시하고 있다.

실험용 포우드리니어와이어식 제지기를 본 발명의 수행에 사용한다. 우선, 생분해성 화학 연화제의 1% 용액을 실시예 1의 과정에 따라서 제조한다. 두번째로, NSK의 수성 슬러리 3 중량%를 통상적인 리-펄퍼로 제조한다. NSK슬러리를 부드럽게 정련시키고, 건조 강도수지 (즉,미합중국 오하이오주 페어필드 소재의 아메리칸 시아나미트 캄 파니사에 의해 판매되는 아코 514,아코 711)의 2% 용액을 건조 섬유의 중량 기준으로 0.2%의 비율로 NSK 원료 파이프에 첨가한다. NSK 섬유에 대한 건조 강도 수지의 흡착은 인-라인 혼합기에의해 향상된다. NSK 슬러리를 약 0.2% 점조도로 팬 펌프중에서 희석시킨다. 세번째로, 유

칼립터스 섬유의 수성 슬러리 3 중량%를 통상적인 리-펄퍼로 제조한다. 화학 연화제 혼합물의 1% 용액을 건조 섬유의 중량을 기준으로 0.2%의 비율로 원료 펌프 앞의 유칼립터스 원료 파이프에 첨가한다. 유칼립터스 섬유에 대한 생분해성 화학 연화제 혼합물의 흡착은 인-라인 혼합기에 의해 향상될 수 있다. 유칼립터스 슬러리를 팬 펌프 중에서 0.2% 점조도로 희석시킨다.

처리된 공급물 혼합물(NSK 30%/유칼립터스 70%)을 헤드박스중에서 블렌딩하고, 포우드리니어 와이어 상에 부착시켜 초기 웹을 형성시킨다. 탈수는 포우드리니어 와이어를 통해 일어나고, 디플렉터 및 진공 박스에 의해 보조된다. 포우드리니어 와이어는 각각 인치당 84개의 기계 방향 및 76개의 교차-기계 방향 모노필라멘트를 갖는 5-세 드의 사틴 직조 구조이다. 초기 습윤 웹은 광-중합체 와이어로부터 평방 인치당 562개의 선형 아디아호 셀,40% 너클 면적 및 9밀의 광-중합체 두께를 갖는 광-중합체 직물로, 이동시 약 15%의 섬유 점조도에서 이동된다. 또한, 웹이 약 28%의 섬유 점조도를 가질 때까지 웹을 진공 보조 탈수에 의해 탈수시킨다. 패턴화된 웹을 공기 취입에 의해 예비건조시켜 약 65 중량%의 섬유 점조도로 만든다. 이어서, 상기 웹을 폴리비닐 알콜(PVA)의 0.25% 수용액을 포함하는 분무 크레이핑 접착제로 양키 건조기의 표면에 접착시킨다. 섬유 점조도는 닥터 블레이드로 웹을 건조 크레이핑하기 전에 대략 96%로 증가한다. 닥터 블레이드는 약 25도의 경사각을 갖고, 양키 건조기 쪽으로 위치해 있어 약 81도의 충격 각도를 제공한다; 양키 건조기는 약 800 fpm(피트/분)(약 244미터/분)에서 작동한다. 건조 웹을 700fpm(214미터/분)의 속도로 롤로 형성시킨다.

2겹의 웹을 티슈지 제품으로 형성시키고, 층 결합 기술을 사용하여 모두 적층시킨다. 상기 티슈지는 약 23#/3M Sq Ft 의 기본 중량을 갖고, 생분해성 화학 연화제 혼합물 약 0.1% 및 건조 강도 수지 약 0.1%를 함유한다. 중요하게는, 생성된 티슈지는 부드럽고, 흡수성이고, 고급 및/또는 화장실용 티슈로서 사용하기에 적합하다.

하기 표 3은 공급물 슬러리에 단지 PEG-400을 첨가한 것과 비교하여 DEDTDMAC/PEG 소포 분산액의 보유량 및 평균입자크기를 요약한다.

[표 3]

	슬러리에 PEG 첨가	DEDTDMAC/PEG 소포 분산액
제품중 PEG의 보유량(%)	5	75
제품중 DEDTDMAC의 보유량(%)	측정안됨	80
평균입자크기(마이크론)	측정안됨	0.4

[실시예 7]

본 실시예의 목적은 디에스테르 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDHTDMAC), 폴리에틸렌 글리콜 400(PEG-400) 및 건조 강도 첨가 수지의 혼합물을 포함하는 생분해성 화학 연화제 조성물로 처리된 부드럽고 흡수성인 화장실용 티슈지를 제조하는 통상적인 건조제지 기술을 사용하는 방법을 예시하고 있다.

실험용 포우드리니어 와이어식 제지기는 본 발명의 수행에 사용한다. 우선, 생분해성 화학 연화제의 1% 용액은 실시예 3의 과정에 따라서 제조한다. 두번째로, NSK의 수성 슬러리 3 중량%를 통상적인 리-펄퍼로 제조한다. NSK 슬러리를 부드럽게 정련시키고, 건조 강도 수지(즉, 미합중국 오하이오주 페어필드 소재의 아메리칸 시아나미드 캄파니사에의해 판매되는 아코 514, 아코 711)의 2% 용액을 건조 섬유의 중량을 기준으로 0.2%의 비율로 NSK원료 파이프에 첨가한다. NSK 섬유에 대한 건조 강도 수지의 흡착은 인-라인 혼합기에 의해 향상된다. NSK 슬러리를 0.2% 점조도로 팬 펌프중에서 희석시킨다. 세번째로, 유칼립터스 섬유의 수성 슬러리 3중량%를 통상적인 리-펄퍼로 제조한다. 화학 연화제 혼합물의 1% 용액을 건조 섬유의 중량을 기준으로 0.2%의 비율로 원료 펌프 앞의 유칼립터스 원료 파이프에 첨가한다. 유칼립터스 섬유에 대한 생분해성 화학 연화제 혼합물의 흡착은 인-라인 혼합기에 의해 향상될 수 있따. 유칼립터스 슬러리를 팬 펌프 중에서 0.2% 점조도로 희석시킨다.

처리된 공급물 혼합물(NSK 30%/유칼립터스 70%)를 헤드 박스중에서 블렌딩하고, 포우드리니어 와이어 상에 부착시켜 초기 웹을 형성시킨다. 탈수는 포우드리니어 와이어를 통해 일어나고, 디플렉터 및 진공 박스에 의해 보조된다. 포우드리니어 와이어는 각각 인치당 84개의 기계 방향 및 76개의 교차-기계 방향 모노필라멘트를 갖는 5-세드의 사틴 직조 구조이다. 초기 습윤 웹은 포우드리니어 와이어로부터 통상적인 펠트(felt)로, 이동시 약 15%의 섬유 점조도에서 이동된다. 또한, 웹이 약 35%의 섬유점조도를 가질 때까지 웹을 진공 보조 탈수에 의해 탈수시킨다. 이어서, 상기 웹을 양키 건조기의 표면에 접착시킨다. 섬유 점조도는 닥터 블레이드로 웹을 건조 크레이핑하기 전에 대략 96%로 증가한다. 닥터 블레이드는 약 25도의 경사각을 갖고, 양키 건조기 쪽으로 위채해 있어 약 81도의 충격 각도를 제공하다; 양키 건조기는 약 800fpm(피트/분) (약 244미터/분)에서 작동한다. 건조 웹은 700fpm(214미터/분)의 속도에서 롤로 형성시킨다.

2겹의 웹을 티슈지 제품으로 형성시키고, 층 결합 기술을 사용하여 모두 적층시킨다. 상기 티슈지는 약 23#/3M Sq Ft의 기본 중량을 갖고, 생분해성 화학 연화제 혼합물 약 0.1% 및 건조 강도 수지 약 0.1%를 함유한다. 중요하게는, 생성된 티슈지는 부드럽고, 흡수성이고, 고급 및/또는 화장실용 티슈로서 사용하기에 적합하다.

하기 표 4는 공급물 슬러리에 단지 PEG-400만을 첨가한 것과 비교하여 DEDHTDMAC 및 PEG-400 소포 분산액의 보유량 및 평균입자 크기를 요약한다.

[표 4]

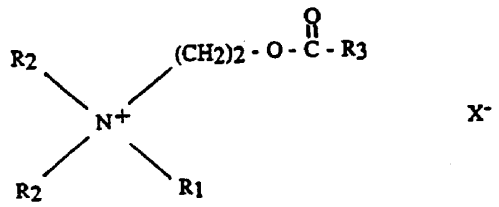
	슬러리에 PEG 첨가	DEDHTDMAC/PEG 소포 분산액
제품중 PEG의 보유량(%)	5	70
제품중 DEDHTDMAC의 보유량(%)	측정안됨	75
평균입자크기(마이크론)	측정안됨	0.5

(57) 청구의 범위

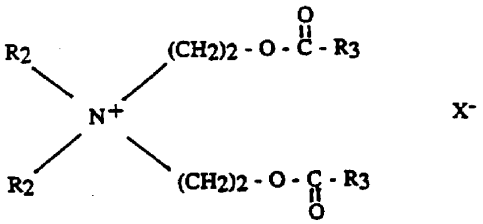
청구항 1

섬유질 셀룰로즈 물질의 시이트; 및 상기 섬유질 셀룰로즈 물질의 중량을 기준으로, (a) 하기 일반식을 갖는 4급 에스테르-아민 화합물과

(b) 글리세롤, 및 약 200 내지 4000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜로 구성된 그룹중에서 선택된 폴리하이드록시 화합물의 혼합물을 포함하는 생분해성 화학 연화제 조성물 약 0.005 중량% 내지 약 5.0 중량%를 포함하고, 이 때 상기 4급 에스테르-아민 화합물 대 폴리하이드록시 화합물의 중량비가 4급 에스테르-아민 화합물과 혼화가능한 승온에서 상기 4급 에스테르-아미 화합물과 혼합된종이 제품 :



또는



상기 식에서, 각각의 R_2 치환기는 C_1-C_6 알킬 또는 하이드록시알킬 기, 또는 이들의 혼합물이고 : 각각의 R_1 치환기는 C_{14}-C_{22} 하이드로카빌 기, 또는 이들의 혼합물이고: 각각의 R_3 치환기는 C_{12}-C_{20} 하이드로카빌 기, 또는 이들의 혼합물이고: X-는 양립가능한 음이온이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 각각의 R_2가 C_1-C_3 알킬중에서 선택되고, 각각의 R_1이 C_{16}-C_{18} 알킬중에서 선택되고, 각각의 R3이 C14-C16 알킬중에서 선택되는 종이 제품.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 각각의 R_2가 메틸인 종이 제품.

청구항 4

제 1 항에 있어서 X-가 클로라이드 또는 메틸 설페이트인종이 제품.

청구항 5

제 4 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 디에스테르 디 (비수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드인 종이 제품.

청구항 6

제 4 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 디에스테르 디(약간 수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드인 종이제품.

청구항 7

제 7 항에 있어서, 4급 에스테르-아민 화합물이 디에스테르 디(부분 수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드인 종이제품.

청구항 8

제 4 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 디에스테르 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드인 종이제품.

청구항 9

제 4항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트인 종이제품.

청구항 10

제 4 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 디에스테르 디(수소화된)탈로우디메틸 암모늄 메틸 설페이트인 종이제품.

청구항 11

제 5 항에 있어서, 폴리하이드록시 화합물이 액상에서 디에스테르 디(비수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드와 혼화가능한 종이제품.

청구항 12

제 6 항에 있어서, 폴리하이드록시 화합물이 액상에서 디에스테르 디(약간 수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드와 혼화가능한 종이제품.

청구항 13

제 7항에 있어서폴리하이드록시 화합물이 액상에서 디에스테르 디(부분 수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드와 혼화가능한 종이제품.

청구항 14

제 8 항에 있어서 폴리하이드록시 화합물이 액상에서 디에스테르 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드와 혼화가능한 종이제품.

청구항 15

제 1항에 있어서폴리하이드록시 화합물이 약 200 내지 약 1000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜인 종이제품.

청구항 16

제 1항에 있어서 폴리하디르고시 화합물이 약 200 내지 약 1000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리프로필렌 글리콜인

청구항 17

제 1항에 있어서 폴리하이드록시 화합물이 글리세롤인 종이제품.

청구항 18

제 1항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물 대 폴리하이드록시 화합물의 중량 비가 약 1:3.0내지 0.3:1인 종이제품.

청구항 19

제 18 항에 있어서, 4급 에스테르-아민 화합물 대 폴리하이드록시 화합물의 중량 비가 약 1:0.7 내지 0.7:1 종이제품

청구항 20

제 1 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 50℃ 이상의 승온에서 폴리아히드록시 화합물과 혼합되는 종이제품.

청구항 21

제 20항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 약 50℃ 내지 100℃의 온도에서 폴리하이드록시 화합물과 혼합되는 종이제품.

청구항 22

제 1항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 혼합물이 화학 연화제 조성물을 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 25.0 중량%의 농도로 액체 담체에 의해 희석되는 종이제품.

청구항 23

제 22항에 있어서 4급 에스테르-아민화합물과 폴리하이드록시 화합물의 혼합물이 액체 담체에 분산된 입자로서 존재하는 종이제품.

청구항 24

제 22항에 있어서 액체 담체의 온도가 약 40℃ 내지 80℃인 종이제품.

청구항 25

제 22항에 있어서 액체 담체의 pH가 약 4 미만인 종이제품.

청구항 26

제 23 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시화합물의 평균 입경이 약 0.01 내지 10 마이크론인 종이제품.

청구항 27

제 26항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 평균 입경이 약 0.1내지 1.0 마이크론인 종이제품.

청구항 28

제 15항에 있어서 폴리하이드록시 화합물이 약 200 내지 약 600의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜인 종이제품.

청구항 29

제 16항에 있어서 폴리하이드록시 화합물이약 200 내지 약 600의 분자량을 갖는 폴리프로필렌 글리콜인 종이제품.

청구항 30

제 28항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물 대 폴리하이드록시 화합물의 중량비가 약 1:0.7 내지 0.7:1 종이제품

청구항 31

제 29항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물 대 폴리하이드록시 화합물의 중량 비가 약 1:0.7 내지 0.7:1인 종이제품.

청구항 32

제 17 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물 대 폴리하이드록시 화합물의 중량 비가 약 1:0.7 종이제품.

청구항 33

제 23 항에 있어서 분산된 입자가 소포(vesicle)입자인 종이제품

청구항 34

제 1항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 폴리하이드록시 화합물과 혼합될 때 액체 상태인 종이제품.

청구항 35

제 1항에 있어서 타월인 종이제품.

청구항 36

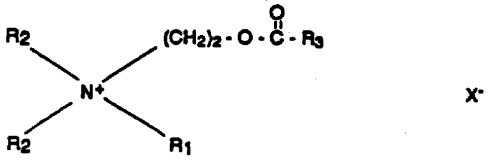
제 1항에 있어서 화장실용 티슈 또는 고급 티슈(facil tissue)인 종이제품.

청구항 37

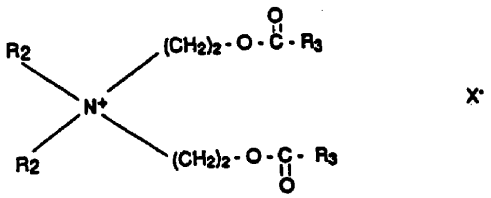
제 1항에 있어서 건조 강도 첨가제를 함유한 화장실용 티슈인

청구항 38

(a)하기 일반식을 갖는 4급 에스테르-아민 화합물과 (b)글리세롤, 및 약 200 내지 4000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로필렌 글리콜로 구성된 그룹중에서 선택된 폴리하이드록시 화합물의 혼합물을 포함하고, 이때상기 4급 에스테르-아민 화합물 대 폴리하이드록시 화합물의 중량비가 약1:0.1 내지 0.1:1이고, 상기 폴리하이드록시 화합물이 상기 4급 에스테르-아민 화합물과 혼화가능한 승온에서 상기 4급 에스테르-아민 화합물과 혼합된 생분해성 화학 연화제 조성물



또는



상기식에서 각각의 R_2 치환기는 C_1-C_6 알킬 또는 하이드록시알킬 기, 또는 이들의 혼합물이고; 각각의 R_1 치환기는 C_{14}-C_{22} 하이드로카빌 기, 또는 이들의 혼합물이고; 각각의 R_3 치환기는 C_{12}-C_{20} 하이드로카빌 기, 또는 이들의 혼합물이고; X-는 양립가능한 음이온이다.

청구항 39

제 38항에 있어서 각각의 R_2가 C_1-C_3알킬중에서 선택되고, 각각의 R_1이 C_{16}-C_{18}알킬중에서 선택되고, 각각의 R_3이 C_{14}-C_{16} 알킬중에서 선택되는생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 40

제 39 항에 있어서 각각의 R_2가 메틸인 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 41

제 38 항에 있어서 X-가 클로라이드 또는 메틸 설페이트인

생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 42

제 41 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 디에스테르 디(비수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드인 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 43

제 41 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 디에스테르 디(약간 수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드인 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 44

제 41 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 디에스테르 디(부분 수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드인 생분해성 화학 연화제 조성물

청구항 45

제41항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 디에스테르 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드인 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 46

제 41 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트인 생분해성 화학 연화제 조성물

청구항 47

제 41 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 디에스테르 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트인 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 48

제 41 항에 있어서 폴리하이드록시 화합물이 액상에서 디에스테르 디(비수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드와 혼화가능한 생분해성 화학연화제 조성물.

청구항 49

제 43 항에 있어서 폴리하이드록시 화합물이액상에서 디에스테르 디(약간 수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드와 혼화가능한 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 50

제 44 항에 있어서 폴리하이드록시 화합물이 액상에서 디에스테르 디(부분 수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드와 혼화가능한 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 51

제 45 항에 있어서 폴리하이드록시 화합물이 액상에서 디에스테르 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드와 혼화가능한 생분해성 화학 연화제 조성물

청구항 52

제 38 항에 있어서 폴리하이드록시 화합물이 약 200 내지 약 1000의 중량 평균 분자량을 가지는 폴리에틸렌 글리콜인 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 53

제 38 항에 있어서 폴리하이드록시 화합물이 약200 내지 약 1000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리프로필렌 글리콜인 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 54

제 38 항에 있어서 폴리하이드록시 화합물이 글리세롤인 생분해성 화학연화제 조성물.

청구항 55

제 38 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화하물 대 폴리하이드록시 화합물의 중량 비가 약 1:0.3 내지 0.3:1 인 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 56

제 55 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물 대 폴리하이드록시 화합물의 중량비가 약 1:0.7 내지 0.7:1 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 57

제 38 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 50℃ 이상의 승온에서 폴리하이드록시 화합물과 혼합되는 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 58

제 57 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물이 약 50℃ 내지 100℃의 온도에서 폴리하이드록시 화합물과 혼합되는 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 59

제 38 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 혼합물이 화학 연화제 조성물을 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 25.0 종량%의 농도로 액체 담체에 의해 희석되는 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 60

제 59 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 혼합물이 액체 담체 에 분산된 입자로서 존재하는 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 61

제 59 항에 있어서 액체 담체의 온도가 약 40℃ 내지 80℃인 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 62

제 59 항에 있어서 액체 담체의 pH가 약 4미만인 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 63

제 60 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 평균 입경이 약0.01 내지 10 마이크론인 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 64

제 63 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 평균 입경이 약0.1 내지 0.1 마이크론인 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 65

제 52 항에 있어서 폴리하이드록시 화합물이 약200 내지 600 의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜인 생분해성 화학 연화제 조성물 .

청구항 66

제 53 항에 있어서 폴리하이드록시 화합물이 약200 내지 600 의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜인 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 67

제 65 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 중량 비가 약 1:0.7 내지 0.7:1 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 68

제 66항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 중량 비가 약 1:0.7 내

지 0.7:1 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 69

제 54 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 중량 비가 약 1:0.7 내지 0.7:1 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 70

제 60 항에 있어서 분산된 입자가 소포 입자인 생분해성 화학 연화제 조성물.

청구항 71

제 38 항에 있어서 4급 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물과 혼합될 때 액체 상태인 생분해성 화학 연화제 조성물.

요약

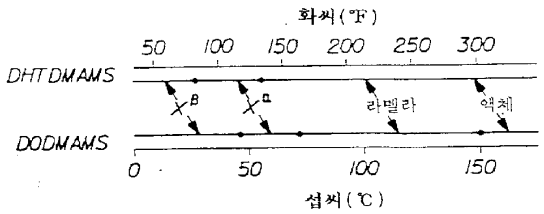
본 발명은 종이 타월, 고급티슈, 및 화장실용 티슈와 같은 부드럽고 흡수성인 종이 제품의 제조에 유용한 섬유질 셀룰로즈 물질에 관한것이다. 상기 종이 제품은 생분해성 4급화된 에스테르-아민 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 혼합물을 포함하는 생분해성 화학 연화제 조성물을 함유한다. 바람직한 생분해성 4급화된 에스테르-아민 화합물은 디에스테르 디탈로우 디메틸 아모늄 클로라이드, 디(약간 수소화된) 탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드 및 디(수소화된)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드와 같은 디에스테르 디알킬디메틸암모늄 염을 포함한다. 바람직한 폴리하이드록시 화합물은 글리세롤, 및 약 200 내지 약 4000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리프로피렌 글리콜로부터 선택되는 것이다. 생분해성 화학 연화제 조성물은 우선 폴리하이드록시 화합물이 생분해성 4급화된 에스테르-아민 화합물과 혼화가능한 특정의 온도 범위에서 생분해성 4급화된 에스테르-아민 화합물을 폴리하이드록시 화합물과 혼합하고, 특정 온도 및 pH범위에서 상기 혼합물을 물로 희석하여 섬유질 셀룰로즈 물질을 처리하는데 적합한 수성 소포 분산액을 형성하므로써 제조한다.

대표도

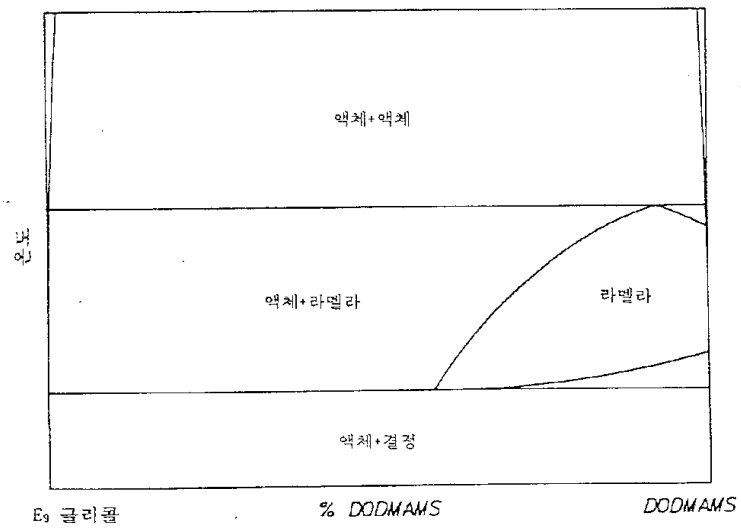
도1

도면

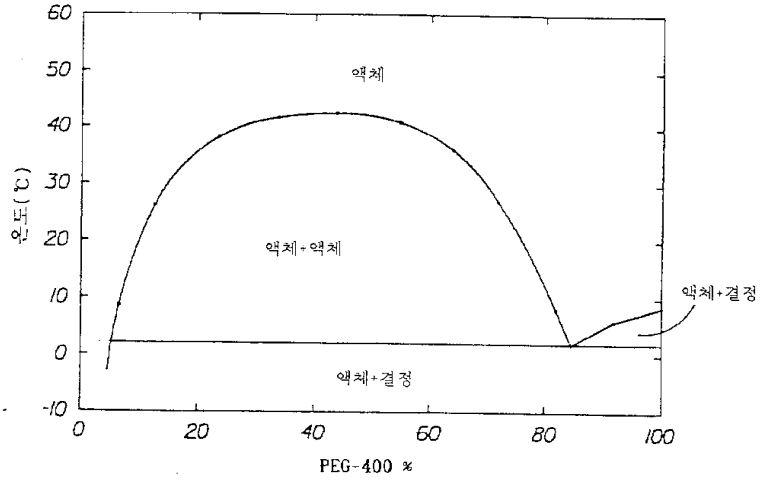
도면1



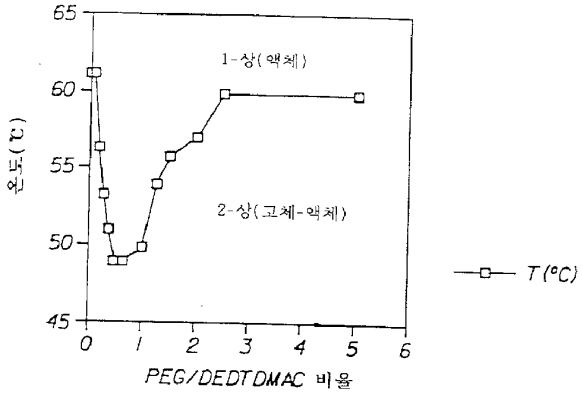
도면2



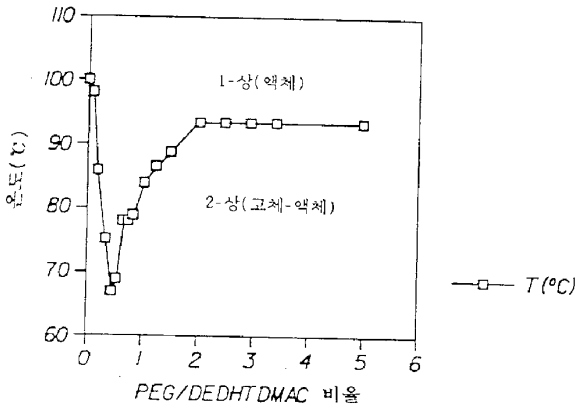
도면3


60
50
40
30
20
10
0
-10
온도(℃)
액체
액체+액체
액체+결정
액체+결정
0
20
40
60
80
100
PEG-400 %

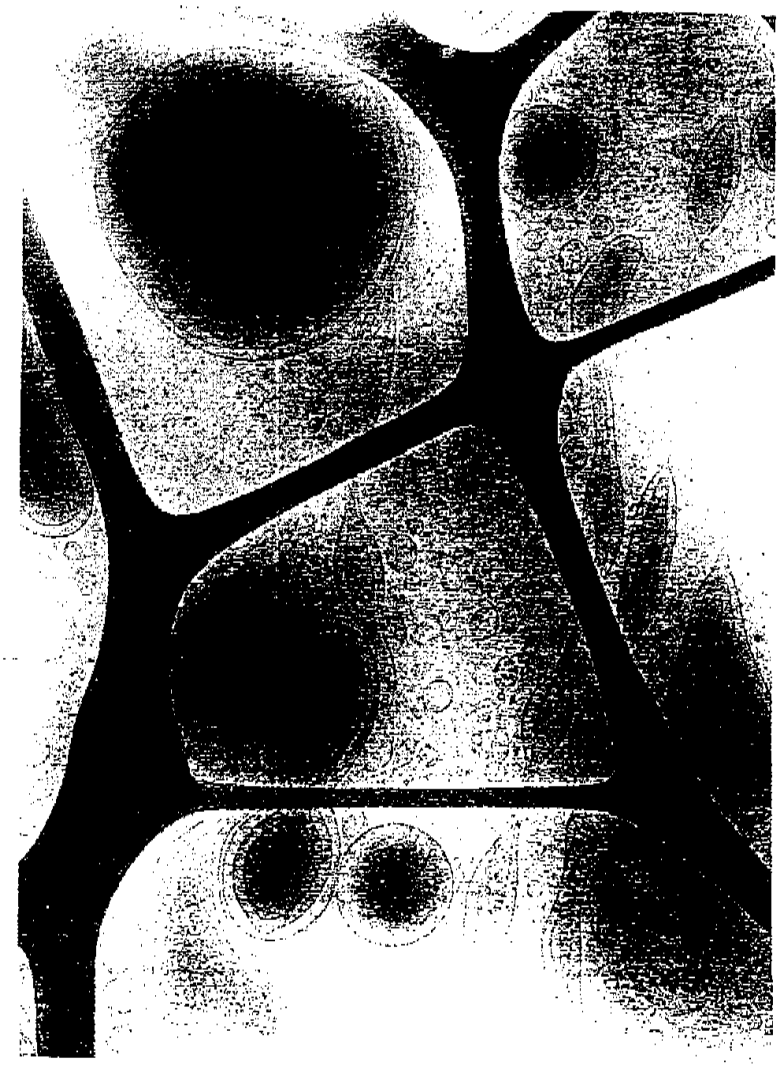
도면4


65
60
55
50
45
온도(℃)
1-상(액체)
2-상(고체-액체)
0
1
2
3
4
5
6
PEG/DEDTDMAC 비율
T(°C)

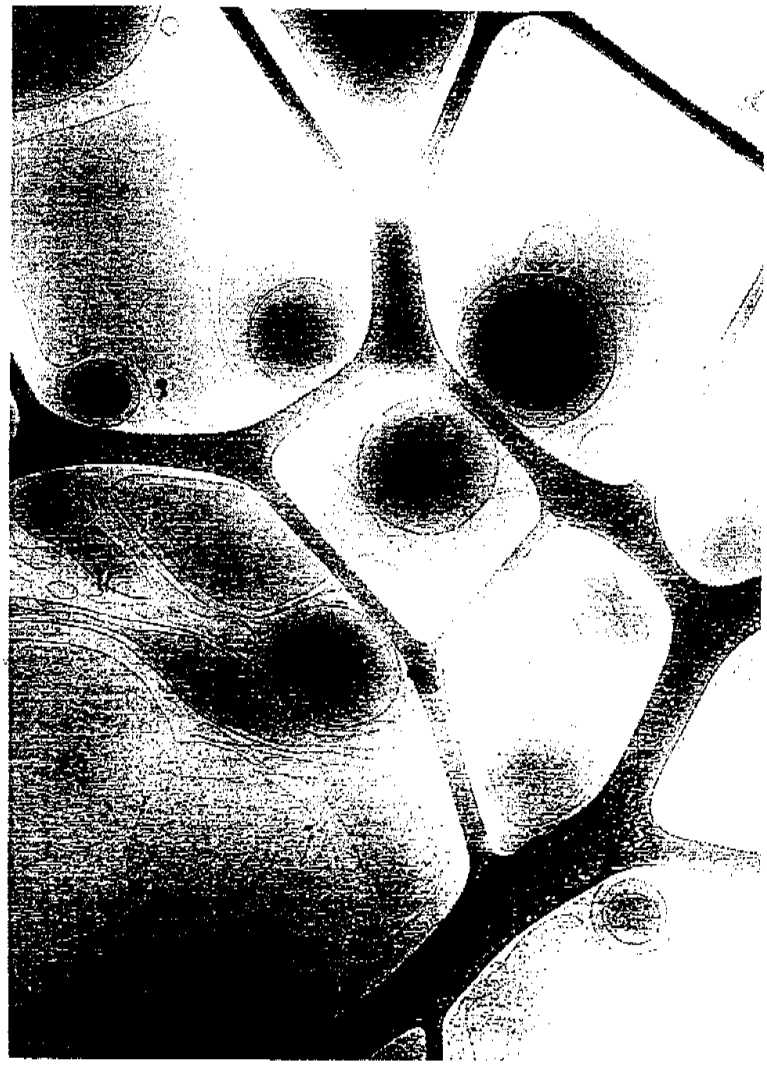
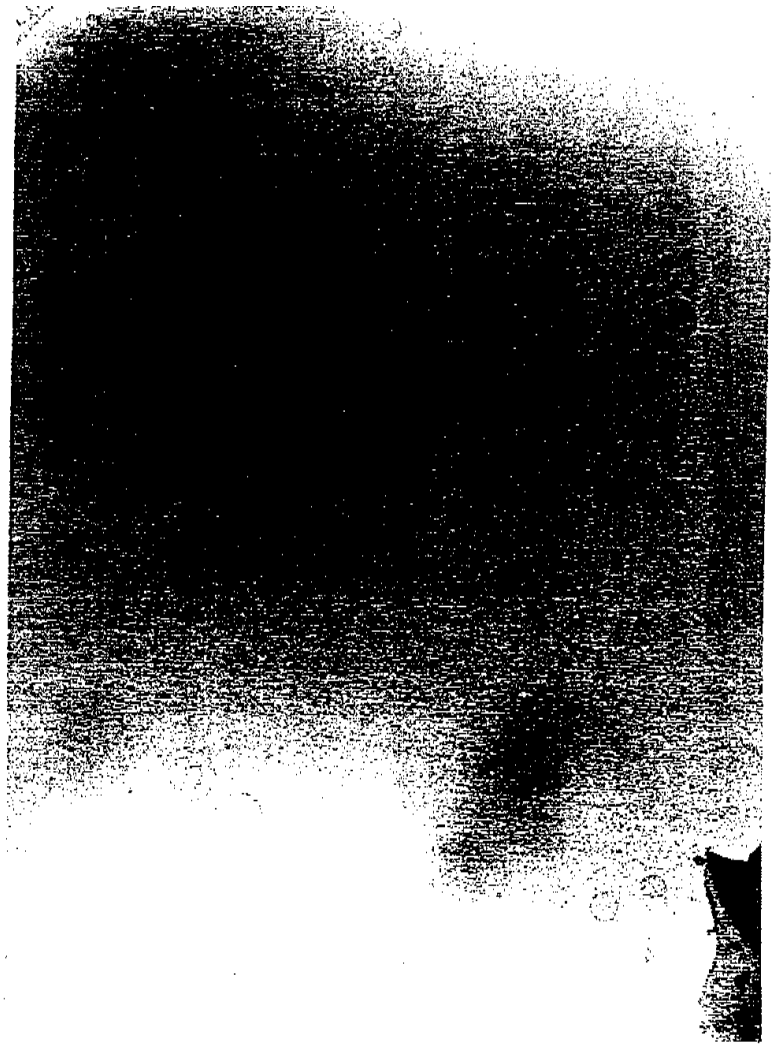
도면5


110
100
90
80
70
60
온도(℃)
1-상(액체)
2-상(고체-액체)
0
1
2
3
4
5
6
PEG/DEDHTDMAC 비율
T(°C)

도면6



도면7



도면8