(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0029888
(43) 공개일자 2008년04월03일

(51) Int. Cl.
D04H 3/00 (2006.01) *D04H 3/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-0097910
(22) 출원일자 2007년09월28일
심사청구일자 2007년09월28일
(30) 우선권주장
11/540,299 2006년09월29일 미국(US)

(71) 출원인
에어 프로덕츠 폴리머, 엘.피.
미국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운 해밀톤 불르바드 7201
(72) 발명자
라바스코 존 조지프
미국 18104 펜실베이니아주 앨런타운 알렉산더 드라이브 268
보일런 존 리처드
미국 18017 펜실베이니아주 베들레헴 알토한 로드 3235
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성기, 강승옥

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 부직 웹을 위한 자가 가교결합성 비닐 아세테이트-에틸렌중합체 결합제

(57) 요 약

본 발명은, 비닐 아세테이트, 에틸렌 및 가교결합성 단량체의 유화 중합 단위로 구성된 중합체 결합제로 함께 결합된 섬유의 부직 웹으로 구성된 부직포 제품의 개선에 관한 것이다. 중합체는 약 0.5~3 중량%의 임계 미셀 농도를 갖는 계면활성제로 안정화된다. 이 계면활성제는 중합에서, 중합체의 총중량을 기준으로 1 중량% 미만의 양으로 사용된다.

(72) 발명자

사글 데니스

미국 18051 펜실베이니아주 포겔스빌 서밋 써클 8734

존스 로널드 버널

미국 18104 펜실베이니아주 앨런타운 노스 23번 스트리트 619

특허청구의 범위

청구항 1

비닐 아세테이트, 에틸렌 및 가교결합성 단량체를 함유하는 중합체로 구성되고 유화 중합에 의해 형성되는 충분량의 중합체 결합제로 함께 결합되어 자립형(self-sustaining) 웹을 형성하는 섬유의 부직 웹으로 구성된 부직포 제품에 있어서,

상기 유화 중합에서 0.5~3 중량%의 임계 미셀 농도를 갖는 계면활성제를 사용하는 것을 특징으로 하는 부직포 제품.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중합체의 에틸렌 함량은 중합체의 총중량을 기준으로 약 3~30 중량%인 부직포 제품.

청구항 3

제2항에 있어서, 가교결합성 단량체는 중합체의 총중량을 기준으로 1~10 중량%의 양으로 상기 중합체에 존재하는 것인 부직포 제품.

청구항 4

제2항에 있어서, 계면활성제는 유화 중합에서 중합체 결합제의 1 중량% 미만의 양으로 사용되는 것인 부직포 제품.

청구항 5

제3항에 있어서, 중합체는 이 중합체의 총중량을 기준으로 0.5~5%의 공중합 가능한 안정화 단량체를 함유하는 것인 부직포 제품.

청구항 6

제5항에 있어서, 공중합 가능한 안정화 단량체는 나트륨 비닐 술포네이트 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 부직포 제품.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 계면활성제의 임계 미셀 농도는 약 1~2 중량%인 부직포 제품.

청구항 8

제7항에 있어서, 유화 중합에서 사용되는 계면활성제는 디헥실 에스테르 나트륨 술포숙시네이트, 나트륨 2-에틸헥실 술페이트, 나트륨 이소부틸 술포숙시네이트, 나트륨 디아밀 술포숙시네이트, 나트륨 디시클로헥실 술포숙시네이트 및 나트륨 디이소프로필나프탈렌 술포숙시네이트로 이루어진 군에서 선택되는 것인 부직포 제품.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 중합체의 Tg는 5~20℃인 부직포 제품.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 중합체는 중합체의 총중량을 기준으로 0.5~10 중량%의 비닐 클로라이드를 함유하는 것인 부직포 제품.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 중합체는 중합체의 총중량을 기준으로 3~8 중량%의 비닐 클로라이드를 함유하는 것인 부직포 제품.

청구항 12

제9항에 있어서, 상기 중합체는 중합체의 총중량을 기준으로 0.5~10 중량%의 비닐 베르사테이트(vinyl versatate)를 함유하는 것인 부직포 제품.

청구항 13

충분량의 중합체 결합제로 함께 결합되어 자립형 웹을 형성하는 섬유의 부직 웹으로 구성된 부직포 제품으로서, 상기 중합체 결합제는 5~20℃의 유리 전이 온도를 갖는 중합체를 포함하고, 상기 중합체는 비닐 아세테이트, 에틸렌 및 가교결합성 단량체의 중합 단위로 구성되며, 상기 중합체는 1~2 중량%의 임계 미셀 농도를 갖는 계면활성제가 상기 중합체의 0.4~0.8 중량%의 양으로 사용되는 유화 중합에 의해 형성되는 것인 부직포 제품.

청구항 14

제13항에 있어서, 유화 중합에서 사용되는 계면활성제는 나트륨 술포숙시네이트의 디헥실 에스테르인 부직포 제품.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 중합체는 또한 나트륨 비닐 술포네이트 및 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산으로 이루어진 군에서 선택되는, 중합체의 중량을 기준으로 0.5~2 중량%의 공중합 가능한 안정화 단량체로 구성되는 것인 부직포 제품.

청구항 16

제14항에 있어서, 상기 중합체는 또한 중합체의 총중량을 기준으로 3~8 중량%의 비닐 클로라이드로 구성되는 것인 부직포 제품.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

<1> 부직 웹은 종이 타월, 일회용 기저귀, 여과 제품, 일회용 와이프(wipe) 등을 비롯한 다수의 최종 용도로 사용된다. 부직포 제품 또는 직물은 접착제, 중합체 또는 중합체 결합제로 함께 결합된 성글게 짜여진 섬유 웹 또는 섬유 매스를 포함한다. 섬유는 종종 셀룰로오스 물질 또는 중합체 물질, 예컨대 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리아크릴레이트 등으로 구성된다. 중합체 결합제가 사용되는, 부직 섬유의 기본 웹은 카딩(carding), 가네팅(garnetting), 에어레잉(airlaying), 제지 공정, 또는 다른 공지된 공정으로 제조할 수 있다. 직물을 제조하기 위해, 종래의 방적 및 위빙(weaving)을 사용하는 것보다 중합체 결합제로 섬유를 적소에 접착시키는 것이 훨씬 저렴하며, 접착된 부직물은, 더 균일한 구조를 갖고 풀어지는(unraveling) 경향이 없으며 수분 흡수력, 다공도 및 탄성이 더 뛰어나면서 단위 중량당 두께의 범위가 훨씬 더 크게 제조할 수 있다.

배 경 기 술

<2> 만족스러운 부직포 제품을 제조하도록 하는 두 가지 주요한 요인은, 부직포 제품의 습윤 인장 강도 및 "촉감"이다. 개인 위생 용품(personal care product), 예컨대 화장지, 핸드와이프(handwipe) 및 생리대는, 젖었을 때 본래대로 남아있도록 충분한 습윤 인장 강도를 가져야하고, 피부에 접촉시 충분한 유연함(softness) 또는 촉감을 지녀야 한다. 그러나, 바람직하거나 충분한 습윤 인장 강도를 얻기 위해, 중합체의 건조 인장 강도를 향상시키거나 중합체 결합제를 더 높은 첨가 수준으로 사용하는 것이 통상적 관행이었다. 부직포 제품에서의 더 높은 건조 인장 강도는 제품에 강성 또는 경성을 부여하는 경향이 있고 부직포 제품의 촉감을 나쁘게 한다. 따라서, 중합체 결합제의 더 높은 첨가 수준은, 제품의 "촉감" 및 더 많은 양의 중합체 결합제를 사용하는 비용 때문에 바람직하지 않다.

<3> 업계에 부직포 제품의 건조 인장 강도와 관련하여 부직포 제품의 습윤 인장 강도를 향상시키기 위한 움직임이 있어왔으며, 부직포 제품의 건조 인장 강도는 일반적으로 그의 습윤 인장 강도에 부차적이었다. 높은 습윤/건조 인장 강도 비율을 갖는 제품이 바람직한데, 이 높은 비율이 일반적으로 부직포 제품에 대한 중합체의 첨가 수준을 더 낮게 하여, 습윤 강도의 저하 없이 제품의 "촉감"을 개선시키고 제조 비용을 감소시키기 때문이다.

<4> 자가 가교결합성 단량체를 혼입하는 비닐 아세테이트 및 에틸렌 주쇄를 주성분으로 하는 중합체 결합제는 부직포 공업에서 널리 사용되어 왔다. 중합체 중의 에틸렌은, 제품에 유연함을 제공하며 가격이 낮다. 그러나, 제품의 유연함은 종종 습윤 인장 강도의 손실로 이어진다. 중합체 중의 자가 가교결합성 단량체의 양을 증가시키는 것은 종종 습윤 강도를 증가시키는 데 실용적인 선택이 아니다. 상기 배경기술에 대하여, 부직포 공업은 증가된 습윤/건조 인장 강도 비율을 종래의 첨가 수준으로 갖는 자가 가교결합성 비닐 아세테이트-에틸렌계 중합체를 얻고 싶어한다.

<5> 부직포 제품을 제조하는 데 사용되는 여러 가지 비닐 아세테이트계 결합제 조성물의 견본에는 하기가 포함된다:

<6> US 3,081,197호(Adelman, 1963)는 비닐 아세테이트의 중합체, 내부 가소제로서 적합한 중합 가능한 화합물, 예를 들면 부틸 아크릴레이트와 디부틸 말레에이 트, 및 후경화성 공단량체, 예컨대 N-메틸올 아크릴아미드를 포함하는 부직포 결합제를 개시한다. 결합제는 비이온성 분산제, 음이온성 분산제 또는 양이온성 분산제를 함유하는 수성 분산 시스템에서 단량체의 혼성중합(interpolymerization)에 의해 제조될 수 있다.

<7> US 6,562,892호(Eknoian et al., 2003)는, 수분산성이나 0.5% 이상의 무기 염을 함유하는 수용액에서는 비분산성이고 친수성 중합체 콜로이드와 안정화되는, 55 중량% 초과의 에틸렌을 갖는 에틸렌-비닐 아세테이트 유화 중합체를 개시한다. 친수성 중합체 콜로이드는 1 이상의 친수성 단량체를 함유한다. 친수성 단량체는 카르복실산, 예를 들면 카르복실산 또는 디카르복실산, 술폰산, 또는 포스폰 기를 함유하는 산성 단량체일 수 있다.

<8> US 3,137,589호(Mannheim et al., 1964)는, 질소 상에서 1 이상의 메틸올기로 치환된 α, β 불포화 카르복실산 아미드의 공중합체 및 또 다른 불포화된 중합 가능한 화합물을 포함하는 결합제를 개시한다.

<9> US 3,380,851호(Lindemann et al., 1968)는 비닐 아세테이트-에틸렌-N-메틸올 아크릴아미드의 혼성중합체를 포함하는 결합제를 개시한다. 에틸렌 함량은 5~40 중량%이다.

<10> US 4,449,978호(Iacoviello, 1984)는 비닐 아세테이트, 에틸렌, N-메틸올 아크릴아미드, 및 아크릴아미드 단량체의 혼성중합체를 포함하는 결합제로 함께 결합된 섬유의 부직 웹으로부터 형성된 부직포 제품을 개시한다. 이 부직포 제품은 잔류 유리 포름알데히드 함량이 낮고 인장 특성이 양호한 것으로 알려진다.

<11> US 5,540,987호(Mudge et al., 1996)는 부직포 제품을 위한, 포름알데히드를 함유하지 않는 비닐 아세테이트-에틸렌 결합제 및 포름알데히드가 감소된 비닐 아세테이트-에틸렌 결합제의 형성을 개시한다. 이 결합제들은 유기 과산화물 및 아스코르브산을 주성분으로 하는 개시제 시스템을 사용하는 유화 중합에 의해 형성된다. 가교결합제는, 감소된 포름알데히드의 부직포에는 N-메틸올아크릴 아미드일 수 있고, 포름알데히드 무함유 부직포에는 N-이소-부톡시 메틸 아크릴아미드일 수 있다.

<12> US 2003/0232559 A1호(Goldstein et al., 2003)는 비닐 아세테이트, 에틸렌, 비닐 클로라이드 및 자가 가교결합성 단량체의 중합 단위를 함유하는 중합체로 구성된 접착성 중합체 결합제를 개시한다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<13> **발명의 개요**

<14> 본 발명은, 유화 중합 공정에 의해 형성된 비닐 아세테이트, 에틸렌 및 가교결합성 단량체로 구성된 중합체 결합제와 결합된 섬유의 부직 웹으로 구성된, 개선된 부직포 제품에 관한 것이다. 습윤 인장 강도의 향상으로 이어지는 부직포 제품의 개선점에는:

<15> 상기 유화 중합 공정에서 안정제로서 약 0.5~3 중량%, 바람직하게는 약 1~2 중량%의 임계 미셀 농도(CMC)를 갖는 계면활성제를 사용하는 것이 포함된다. 바람직한 구체예에서, 상기 유화 중합 공정에서 상기 계면활성제를, 중합체의 총중량을 기준으로 일반적으로 1 중량% 미만의 양으로 사용한다.

<16> 소량의 계면활성제, 비닐 아세테이트/에틸렌을 베이스로 하는 유화 중합체를 혼입하는 부직포 제품으로 유의적인 장점을 얻을 수 있으며, 이 장점들에는:

<17> 부직포 제품을 위한, 현재의, 유화 중합된 가교결합성 비닐 아세테이트-에틸렌 유화 중합체 기술을 개선하는 능력(여기서, 합당한 가격 부담으로 셀룰로오스 함유 웹에서의 탁월한 흡수율과 함께 높은 습윤 인장 강도가 부여됨); 및,

<18> 자가 가교결합성 비닐 아세테이트-에틸렌-비닐 클로라이드 결합제를 종이 용도에 제공하여, 현재의, 유화 중합된 가교결합성 비닐 아세테이트-에틸렌 유화 중합체 기술을 개선하는 능력

<19> 이 포함된다.

과제 해결수단

<20> **발명의 상세한 설명**

<21> 본 발명은, 유화 중합에 의해 형성되어 자립형 웹(self-sustaining web)을 형성하는, 충분한 양의 중합체 결합제로 함께 결합된 섬유의 부직 웹을 포함하는 부직포 제품의 개선에 관한 것이다. 중합체 결합제는 비닐 아세테이트, 에틸렌, 및 가교결합성 단량체의 중합 단위로 구성된다. 부직포 제품의 개선은 중합체 결합제에 있으며, 여기서 중합체의 유화 중합에서 사용되는 안정제는 0.5~3 중량%, 바람직하게는 약 1~2 중량%의 CMC를 갖는 계면활성제이다. CMC는 미셀의 형성이 일어나는 상기 용액에서의 계면활성제의 농도이다.

<22> 바람직한 구체예에서, 유화 중합에서의 계면활성제는, 중합체의 총중량을 기준으로 일반적으로 1 중량% 미만, 바람직하게는 0.8 중량% 미만의 양으로 사용된다. 더 많은 양, 예를 들면 중합체의 총중량을 기준으로 2~2.5 중량% 이하의 계면활성제가 사용될 수 있으나, 더 많은 양의 사용은 유의적인 장점은 제공하지 않으면서 더 높은 비용의 원인이 된다.

<23> 비닐 아세테이트계 유화 중합체는 일반적으로, 3~30 중량% 범위 내의 에틸렌의 중합 단위, 1~10 중량%, 바람직하게는 3~6 중량%의 가교결합성 단량체의 중합 단위로 구성되고, 중합체의 잔류물은 비닐 아세테이트이다. 일반적으로, 중합체 중 에틸렌의 양은, 약 5~20℃의 중합체 중 유리 전이 온도를 제공하는 것이다.

<24> 중합체 또는 중합체 결합제를 형성하는 데 적합한 가교결합성 단량체에는 N-메틸올아크릴아미드(NMA), 종종 MAMD로 일컬어지는 NMA와 아크릴아미드의 혼합물(일반적으로 50/50 몰 비); 아크릴아미도부티르알데히드, 디메틸아세탈 디에틸 아세탈, 아크릴아미도글리콜산, 메틸아크릴아미도글리콜레이트 메틸 에테르, 이소부틸메틸올 아크릴아미드 등이 포함된다. NMA 및 MAMD는 상업적 선택의 가교결합제이다.

<25> 다른 공단량체를, 본원에 개시된 부직포 상품을 위한 중합체의 유화 중합에 사용할 수 있다. 중합체에 혼입될 수 있는 다른 공단량체의 양의 예는, 중합체의 총중량을 기준으로 약 0.5~10 중량% 및 3~8 중량%이다. 공단량체의 예에는 비닐 클로라이드, C_{1-8} (메트)아크릴레이트, 예컨대 부틸 및 2-에틸헥실 아크릴레이트, 비닐 C_{8-12} 지방족 에스테르, 예컨대 비닐 베르사테이트; 및 카르복실산, 예컨대 (메트)아크릴산이 포함된다. 비닐 클로라이드는 바람직한 공단량체인데, 하나 이상의 단량체가 사용될 경우에, 부직포 제품에 더 높은 습윤 인장 강도를 제공하고 또한 가연성에 대한 내성을 제공하기 때문이다.

<26> 부직포 상품의 습윤 인장 강도를 증가시킬 단서 중 하나는, 유화 중합된 중합체 결합제의 형성에 사용되는 안정화 시스템에 있다. 유화 중합된 비닐 아세테이트계 중합체를 형성하는 종래의 방식에서, 여러 가지 계면활성제 예를 들면 비이온성, 음이온성 및 양이온성 계면활성제가 사용되었는데, 이들 계면활성제를 충분량, 예를 들면 중합체의 총중량을 기준으로 2~3 중량%를 사용하는 것도 관례였다. 상기의 결과로 제조된 부직포 제품의 유의적인 이점은, 비닐 아세테이트계 중합체의 유화 중합을 일으키는 것 중 하나가 계면활성제의 0.5~3 중량%, 바람직하게는 약 1~2 중량%의 CMC를 갖는 계면활성제를 사용할 경우 달성될 수 있다고 밝혀졌다. 또한, 하나는 약 1 중량% 미만의 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 또한 계면활성제의 양은, 유화 중합 공정에서 중합체의 총중량을 기준으로 0.8 중량% 미만, 또는 0.4~0.8 중량%일 수 있다. 유화 중합에서 사용되는 안정제의 최소량은, 안정된 유액을 형성하기에 충분한 양이어야 한다. 개시한 CMC를 갖는 계면활성제를 사용하면, 유화 중합에서 더 소량의 계면활성제로 안정성을 훼손하지 않을 수 있고, 부직포 제품에 더 높은 습윤 강도를 부여할 수 있는 중합체를 제조할 수 있다.

<27> 0.5~3 중량%의 CMC를 갖는 계면활성제의 예에는, 나트륨 술포숙시네이트, 나트륨 2-에틸헥실 술페이트, 나트륨 이소부틸 술포숙시네이트, 나트륨 디아밀 술포숙시네이트, 나트륨 디시클로헥실 술포숙시네이트, 및 나트륨 디이소프로필나프탈렌 술포숙시네이트의 디헥실 에스테르가 포함된다. 나트륨 술포숙시네이트의 디헥실 에스테르가 바람직한 계면활성제이다.

<28> 중합 공정에서, 앞서 개시한 계면활성제를 사용하는 것 외에도, 공중합 가능한 안정화 단량체를 중합체에 혼입하는 것 또한 바람직하다. 안정화 단량체의 예에는 작용성 단량체, 예컨대 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산(AMPS) 또는 나트륨 비닐 술포네이트(SVS)가 포함된다. 공중합 가능한 안정화 단량체는, 중합체의 중량을 기준

으로 0.5~5 중량%, 바람직하게는 0.5~2 중량% 범위 내의 양으로 사용될 수 있다.

<29> 부직포 제품의 제조에서, 출발 층 또는 매스는, 웹 또는 층에 섬유를 부착 및 배열하기 위한 종래 기술 중 임의의 하나에 의해 형성될 수 있다. 이 기술들에는 카딩, 가네팅, 에어레잉 등이 포함된다. 또한, 하나 이상의 상기 기술에 의해 형성된 개개의 웹 또는 박층은 적층화되어 직물로의 전환을 위한 더 두꺼운 층을 제공할 수 있다. 일반적으로 섬유는, 중첩(overlapping), 교차 및 상호 지지에 의하여, 직물의 주요면과의 일반적인 배열에서 다수의 다양한 방향으로 연장하여 개방형 다공성 구조를 형성한다. "셀룰로오스" 섬유를 언급할 경우, $C_6H_{10}O_5$ 단위(grouping)를 주로 함유하는 섬유를 의미한다. 따라서, 출발층에서 사용되는 섬유의 예는 천연 셀룰로오스 섬유, 예컨대 목재 펄프, 무명 및 삼, 및 합성 셀룰로오스 섬유, 예컨대 레이온 및 재생 셀룰로오스이다. 종종, 섬유질 출발층은 50% 이상의 셀룰로오스 섬유를, 이들이 천연 또는 합성 또는 이의 조합이든지 간에 함유한다. 종종 출발층의 섬유는 천연 섬유, 예컨대 양모, 또는 황마; 인조 섬유, 예컨대 셀룰로오스 아세테이트; 합성 섬유, 예컨대 폴리아미드, 나일론, 폴리에스테르, 아크릴 섬유, 폴리올레핀, 즉 폴리에틸렌, 폴리비닐 클로라이드, 폴리우레탄 등을, 단독으로 또는 서로 조합하여 포함할 수 있다. 섬유질 출발층은 1 이상의 몇몇 유형의 접착 공정을 실시하여, 개개의 섬유가 함께 고착되도록 함으로써 자립형 웹을 형성시킨다. 일부의 더 우수한 공지된 접착 방법은 전체 침지 또는 웹을 날염하는 것으로, 여기서 불연속적 또는 연속적 직선 또는 파선 또는 면적의 결합제는 일반적으로 웹을 가로질러 가로로 또는 대각선으로 그리고 필요한 경우에는 추가로 웹을 따라서 연장된다.

<30> 섬유질 출발 웹에 사용하는 중합체 결합제의 양은, 건조 중량을 기준으로 계산하여 일반적으로 약 3 중량% 이상이고, 소정의 특성에 따라, 출발 웹의 약 10~약 100 중량% 이상, 바람직하게는 출발 웹의 약 10~약 30 중량%의 범위일 수 있다. 이어서, 침지된 웹을 건조하고 경화한다. 이런 식으로, 코팅된 웹을 에어 오븐(air oven) 등에 통과시킨 다음 경화 오븐에 통과시켜 적당히 건조한다. 최적의 가교결합을 달성하기 위한 전형적인 조건은 충분한 시간 및 온도, 예컨대 65℃~90℃에서 4~6 분간 건조한 다음 150℃~155℃에서 3~5 분 이상 경화하는 것이다. 그러나, 다른 시간/온도 관계를 사용할 수 있는데, 업계에 널리 공지된 바와 같이, 더 높은 온도에서 더 짧은 시간, 또는 더 낮은 온도에서 더 긴 시간을 사용한다.

<31> 하기의 실시예들은 본 발명의 여러 가지 구체예들을 예시하기 위해 제공되었으며, 본 발명의 범위를 한정할 의도는 아니다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<32> **실시예 1**

<33> **나트륨 술포숙시네이트 계면활성제의 디헥실 에스테르를 사용하는**

<34> **비닐 아세테이트, 에틸렌, 및 NMA의 부직포 결합제**

<35> 1 갤런 스테인리스 강 압력 반응기를 하기 혼합물로 충전하였다:

물질	충전된 질량, g
탈이온수	900
에어로졸® MA-80-I 계면활성제	8.8
나트륨 아세테이트	0.5
제1철 암모늄 술페이트(1%)	2.0
비닐 아세테이트	262.5
에틸렌	225

<36> Cytec Industries Inc.가 공급하는 Aerosol MA-80-I 계면활성제는 나트륨 술포숙신산의 디헥실 에스테르이며, 계면활성제의 1.2~1.6 중량%의 CMC를 갖는다.

<37> 제1철 암모늄 술페이트 및 비닐 아세테이트의 첨가에 앞서, 아세트산을 첨가하여 pH를 4.5로 조절하였다.

<38> 하기의 지연 혼합물(delay mixture)을 사용하였다:

물질	충전된 질량, g
1.33 중량% 나트륨 비카르보네이트를 함유하는 수성 3.75 중량% 나트륨 퍼술페이트	121.99
수성 2.25 중량% 나트륨 에리토르베이트	122.19
비닐 아세테이트	1440
200 g NMA(48%), 100 g Lubrizol® 2403(50%), 및 84 g 탈이온수 를 함유하는 수용액	348
NMA는 Lubrizol사가 공급하는 N-메틸올아크릴아미드 Lubrizol 2403에 속하며, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 술폰산이고, 통상적으로 AMPS로 일컬어진다.	

<39>

<40> 300 rpm에서 교반을 질소 블랭킷(blanket)으로 시작하였다. 이어서, 교반을 900 rpm으로 증가시키고, 반응기를 55℃로 가열하였다. 225 그램의 에틸렌(675 psig; 4755 kPa)을 갖는 반응기를 가압한 후, 평형 기간이 이어졌고, 나트륨 퍼술페이트 용액을 0.40 g/분으로, 나트륨 에리토르베이트 용액을 0.40 g/분으로 첨가하여 중합을 개시하였다. 개시시, 비닐 아세테이트 지연은 8.8 g/분으로 시작되었고, NMA 지연은 2.16 g/분으로 시작되었으며, 반응기 온도는 이후 30 분에 걸쳐 85℃로 변화하였다. 나트륨 퍼술페이트 및 나트륨 에리토르베이트 산화 환원 비율을 조절하여 상당한 중합 속도를 유지하였다. 비닐 아세테이트 및 NMA 지연이 완료된 후, 산화 환원 비율을 단계적으로 증가시켜 미반응 비닐 아세테이트 양을 2 중량% 이하로 조절하였다. 비닐 아세테이트 지연이 완료된지 5 분 후, 반응기 온도는 25 분에 걸쳐 55℃로 하강하였다. 이어서 반응기 내용물을 탈기 용기로 옮기고, 1 g의 Colloid 675 소포제를 첨가하였다. 이 결과로 형성된 유화 중합체의 하기 특성을 측정하였다:

고체(중량%)	57.1
개시 T_g(℃)	16.57
점도(60/12 rpm)(cps)	558/790
100/325 메시 응괴(ppm)	66/33
가속 침강(%)	0.5
pH	4.7

<41>

<42> 중합체의 총중량을 기준으로 한 각각의 성분의 %는, 82.7% 비닐 아세테이트, 10.9% 에틸렌, 4.2% NMA, 2.2% AMPS 및 0.4% 계면활성제로 산출되었다.

<43> **실시예 2**

<44> **나트륨 술포숙시네이트의 디옥틸 에스테르 중의**

<45> **비닐 아세테이트, 에틸렌, 및 NMA의 부직포 결합제**

<46> 비교의 목적으로, 중합체 결합제의 제조시 Aerosol MA-80-I 계면활성제 대신에 Aerosol® A-102 계면활성제 및 Rhodacal® DS10 계면활성제를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 반복하였다. Aerosol A-102 계면활성제 및 Rhodacal DS10 계면활성제는 통상적으로 부직포 제품에 적합한 비닐 아세테이트계 중합체를 제조하는데 사용되며 약 0.08~0.12 중량%의 CMC를 갖는다.

<47> 1 갤런 스테인리스 강 압력 반응기를 하기의 혼합물로 충전하였다:

물질	충전된 질량, g
탈이온수	900
Aerosol A-102 계면활성제	13.5
Rhodacal DS10 계면활성제	2.7
나트륨 아세테이트	0.5
제1철 암모늄 술페이트(1%)	2.0
비닐 아세테이트	262.5
에틸렌	225
Cytec사가 공급하는 Aerosol A-102 계면활성제는 술포숙신산의 디나트륨 에톡실화 알콜[C_{10-12}] 하프 에스테르이다. Rhodia사가 공급하는 Rhodacal DS10은 나트륨 도데실 벤젠 술포네이트이며, 약 0.08~0.1 중량%의 CMC를 갖는다.	

<48>

<49> 제1철 암모늄 술페이트 및 비닐 아세테이트의 첨가에 앞서, 아세트산을 첨가하여 pH를 4.5로 조절하였다.

<50> 하기의 지연 혼합물을 사용하였다:

<51>

물질	충전된 질량, g
4.0 중량% 나트륨 비카르보네이트를 함유하는 수성 3.75 중량% 나트륨 퍼술페이트	300.0
수성 2.25 중량% 나트륨 에리토르베이트	300.0
비닐 아세테이트 단량체	1600.0
200g NMA(48%), 100 g Lubrizol 2403(50%), 83 g 탈이온수, 및 1.0 g 메톡시 페놀 을 함유하는 수용액	295

<52> 300 rpm에서 교반을 질소 퍼지로 시작하였다. 이어서, 교반을 900 rpm으로 증가시키고, 반응기를 55℃로 가열하였다. 225 그램의 에틸렌(741 psig; 5211 kPa)을 갖는 반응기를 가압한 후, 평형 기간이 이어졌고, 나트륨 퍼술페이트 용액을 0.40 g/분으로, 나트륨 에리토르베이트 용액을 0.40 g/분으로 첨가하여 중합을 개시하였다. 개시시, 비닐 아세테이트 지연은 10.6 g/분으로 시작되었고, NMA 지연은 2.49 g/분으로 시작되었으며, 반응기 온도는 이후 30 분에 걸쳐 85℃로 변화하였다. 나트륨 퍼술페이트 및 나트륨 에리토르베이트 산화 환원 비율을 조절하여 상당한 중합 속도를 유지하였다. 비닐 아세테이트 및 NMA 지연이 완료된 후, 산화 환원 비율을 단계적으로 증가시켜 미반응 비닐 아세테이트 양을 2 중량% 이하로 조절하였다. AMPS/NMA 지연이 완료된지 5 분 후, 반응기 온도는 25 분에 걸쳐 50℃로 하강하였다. 이어서 반응기 내용물을 탈기 용기로 옮기고, 1 g의 Rhodoline 675 소포제를 첨가하였다. 이 결과로 형성된 유화 중합체의 하기의 특성을 측정하였다:

<53>

고체(중량%)	54.7
개시 T_g(℃)	15.61
점도(60/12 rpm)(cps)	246/398
100/325 메시 응괴(ppm)	67/35
가속 침강(%)	1.0
pH	4.9

<54> 중합체의 총중량을 기준으로 한 각각의 성분의 %는, 82.2% 비닐 아세테이트, 11.8% 에틸렌, 4.0% NMA, 2.0% AMPS 및 0.9% 계면활성제로 산출되었다.

<55> **실시예 3**

<56> **나트륨 술포숙시네이트 계면활성제의 디헥실 에스테르를 사용하는**

<57> **비닐 아세테이트, 에틸렌, 비닐 클로라이드, 및 NMA의 부직포 결합제**

<58> 유화 중합에서 비닐 클로라이드를 포함시킨 것을 제외하고는, 실시예 1의 절차를 반복하였다. 여기서 목적은, 부직포 제품에 사용할 경우 중합체 중에 비닐 클로라이드를 포함시키는 것이 습윤/건조 강도 비율의 향상에 효과적인지 판단하기 위한 것이었다.

<59> 1 갤런 스테인리스 강 압력 반응기를 하기의 혼합물로 충전하였다:

<60>

물질	충전된 질량, g
탈이온수	1000
Aerosol MA-80-I	12
나트륨 아세테이트	0.5
제1철 암모늄 술페이트(1%)	2.0
비닐 아세테이트	262
비닐 클로라이드	25
에틸렌	225

<61> 제1철 암모늄 술페이트, 비닐 아세테이트 및 비닐 클로라이드의 첨가에 앞서, 아세트산을 첨가하여 pH를 4.5로 조절하였다.

<62> 하기의 지연 혼합물을 사용하였다:

물질	충전된 질량, g
1.33 중량% 나트륨 비카르보네이트를 함유하는 수성 3.75 중량% 나트륨 퍼술페이트	191
수성 2.25 중량% 나트륨 에리토르베이트	191
비닐 아세테이트	1295
비닐 클로라이드	144
270 g NMA(48%), 60 g Lubrizol 2403(50%), 53 g 탈이온수, 및 1 g p-메톡시페놀(1%) 을 함유하는 수용액	295

<63>

<64> 300 rpm에서 교반을 질소 퍼지로 시작하였다. 이어서, 교반을 900 rpm으로 증가시키고, 반응기를 55℃로 가열하였다. 225 그램의 에틸렌(691 psig; 4866 kPa)을 갖는 반응기를 가압한 후, 평형 기간이 이어졌고, 나트륨 퍼술페이트 용액을 0.40 g/분으로, 나트륨 에리토르베이트 용액을 0.40 g/분으로 첨가하여 중합을 개시하였다. 개시시, 비닐 아세테이트 지연은 10.8 g/분으로 시작되었고, NMA 지연은 2.46 g/분으로 시작되었으며, 비닐 클로라이드 지연은 1.2 g/분으로 시작되었고, 반응기 온도는 이후 30 분에 걸쳐 85℃로 변화하였다. 나트륨 퍼술페이트 및 나트륨 에리토르베이트 산화 환원 비율을 조절하여 상당한 중합 속도를 유지하였다. 비닐 아세테이트, NMA 및 비닐 클로라이드 지연이 완료된 후, 산화 환원 비율을 단계적으로 증가시켜 미반응 비닐 아세테이트 양을 2 중량% 이하로 조절하였다. 비닐 아세테이트 지연이 완료된지 20 분 후, 반응기 온도는 25 분에 걸쳐 55℃로 하강하였다. 이어서 반응기 내용물을 탈기 용기로 옮기고, 1 g의 Rhodoline 675 소포제를 첨가하였다. 이 결과로 형성된 유화 중합체의 하기의 특성을 측정하였다:

고체(중량%)	54.8
개시 T_g(℃)	18.6
점도(60/12 rpm)(cps)	296/480
100/325 메시 응괴(ppm)	22/46
가속 침강(%)	1.0
pH	4.2

<65>

<66> 중합체의 총중량을 기준으로 한 각각의 성분의 %는, 75.1% 비닐 아세테이트, 10.8% 에틸렌, 8.1% 비닐 클로라이드, 4.8% NMA, 1.1% AMPS, 및 0.6% 계면활성제로 산출되었다.

<67> **실시예 4**

<68> **나트륨 술포숙시네이트 계면활성제의 디헥실 에스테르를 사용하는**

<69> **비닐 아세테이트, 에틸렌, 비닐 클로라이드 및 NMA의 부직포 결합제**

<70> 모든 VCI를 반응으로 지연시킨 것을 제외하고는, 실시예 3의 절차를 반복하였다. 실시예 1에서는 일부 VCI가 배취 처리(batch)된 반면에, 여기서는 모든 VCI가 배취 처리되지 않았다.

<71> 1 갤런 스테인리스 강 압력 반응기를 하기의 혼합물로 충전하였다:

물질	충전된 질량, g
탈이온수	1000
Aerosol MA-80-I	12
나트륨 아세테이트	0.5
제1철 암모늄 술페이트(1%)	2.0
비닐 아세테이트	262
에틸렌	250

<72>

<73> 제1철 암모늄 술페이트 및 비닐 아세테이트의 첨가에 앞서, 아세트산을 첨가하여 pH를 4.5로 조절하였다.

<74> 하기의 지연 혼합물을 사용하였다:

<75>

물질	충전된 질량, g
1.33 중량% 나트륨 비카르보네이트를 함유하는 수성 3.75 중량% 나트륨 퍼술페이트	177
수성 2.25 중량% 나트륨 에리토르베이트	179
비닐 아세테이트	1295
비닐 클로라이드	144
230 g NMA(48%), 60 g Lubrizol 2403(50%), 94 g 탈이온수 를 함유하는 수용액	295

<76> 300 rpm에서 교반을 질소 퍼지로 시작하였다. 이어서, 교반을 900 rpm으로 증가시키고, 반응기를 55℃로 가열하였다. 250 그램의 에틸렌(749 psig; 5266 kPa)을 갖는 반응기를 가압한 후, 평형 기간이 이어졌고, 나트륨 퍼술페이트 용액을 0.40 g/분으로, 나트륨 에리토르베이트 용액을 0.40 g/분으로 첨가하여 중합을 개시하였다. 개시시, 비닐 아세테이트 지연은 10.8 g/분으로 시작되었고, NMA 지연은 2.46 g/분으로 시작되었으며, 비닐 클로라이드 지연은 1.2 g/분으로 시작되었고, 반응기 온도는 이후 30 분에 걸쳐 85℃로 변화하였다. 나트륨 퍼술페이트 및 나트륨 에리토르베이트 산화 환원 비율을 조절하여 상당한 중합 속도를 유지하였다. 비닐 아세테이트, NMA, 및 비닐 클로라이드 지연이 완료된 후, 산화 환원 비율을 단계적으로 증가시켜 미반응 비닐 아세테이트 양을 2 중량% 이하로 조절하였다. 비닐 아세테이트 지연이 완료된지 25 분 후, 반응기 온도는 25 분에 걸쳐 50℃로 하강하였다. 이어서 반응기 내용물을 탈기 용기로 옮기고, 1 g의 Rhodoline 675 소포제를 첨가하였다. 이 결과로 형성된 유화 중합체의 하기의 특성을 측정하였다:

<77>

고체(중량%)	55.8
게시 T_g(℃)	15.1
점도(60/12 rpm)(cps)	294/455
100/325 메시 응괴(ppm)	38/10
가속 침강(%)	3.0
pH	4.4

<78> 중합체의 총중량을 기준으로 한 각각의 성분의 %는, 75.6% 비닐 아세테이트, 12.1% 에틸렌, 7.0% 비닐 클로라이드, 4.1% NMA, 1.1% AMPS, 및 0.6% 계면활성제로 산출되었다.

<79> **실시예 5**

<80> **부직 웹 중의 중합체 결합제의 평가**

<81> 실시예 1~4의 결합제를 부직 셀룰로오스 기판상에서의 인장 성능(tensile performance)에 대해 평가하고, 부직포 제품을 제조하는 데 상업적으로 사용되는 시판용 비닐 아세테이트계 중합체, 즉 AIRFLEX® 192 중합체 유액과 비교하였다. AIRFLEX 192는, 약 10~12℃의 Tg를 갖는 점에서, 실시예 1의 중합체와 유사한 VAE/NMA 조성의 자가 가교결합성 비닐 아세테이트-에틸렌(VAE) 중합체 유액이다. AIRFLEX 192 중합체 유액에서 사용되는 안정제는, 중합체의 중량을 기준으로 약 2~2.5 중량%의 양으로 사용되고 약 0.08~0.12 중량%의 CMC를 갖는 계면활성제로 구성된다.

<82> 고성능 부직 웹의 제조 방법은, 수성 중합체 유액을 분무 도포 또는 인쇄 도포(print application) 방법으로 셀룰로오스계 부직 웹에 도포하는 단계, 과량의 물을 제거하는 단계; 및 가교결합성 중합체를 유효량의 암모늄 클로라이드 촉매와 가교결합하고 가열하여 완전한 반응을 보장하는 단계를 포함한다. 차후, 접착된 기판을 컨디셔닝하고, 균일한 스트립(strip)으로 절단하며, Instron과 같은 기계 인장 시험기에서 건조 인장 특성 및 습윤 인장 특성 모두를 시험한다.

<83> 본원에 개시된 물질의 평가시, 하기의 절차를 사용하였다. 결합제 제제는 본원에 개시된 유화 중합체 조성물, 물, 자가 가교결합성 반응을 위한 촉매로서의 1% (고형분에 대한 고형분) 암모늄 클로라이드(NH_4Cl) 및 소량의 습윤 계면활성제를 포함하였다. 결합제 조성물을 10% 고체로 희석하고, 셀룰로오스와 저용융 이성분 섬유(공급된 바와 같은, 근량 75 g/m^2)의 85:15 블렌드의 에어레이드(airlaid) 웹에 균일하게 분무하였다. 목표한 결합제의 추가 중량은 20 중량% +/- 2 중량%였다. 분무된 웹을, Mathis LTE에서 에어 오븐을 통해 160℃로 3 분간 건조 및 경화하였다.

<84> 공업 표준과 유사한 시험 방법, 예컨대 ASTM-D1117(Mechanical Tensile Testing of Strength of Paper and Paperboard), TAPPI T-494(건조 인장) 및 TAPPI T-456(Wet Tensile Strength Determination Using Finch Cup

Apparatus)를 사용하여 인장 강도를 측정하였다.

<85> 습윤 인장 강도를 측정하는 구체적인 절차는 하기와 같았다: 완성된(접착된), 건조되고 경화된 에어레이드 웹을 기판의 가로 기계 방향으로 5 cm의 넓은 스트립으로 절단하였다. 이 스트립을 핀치 컵 장치 주위에 고리 모양으로 감은 다음, 이 장치를 습윤 인장 유체(탈이온수 또는 소량의 습윤제를 갖는 탈이온수 중 어느 하나가 첨가됨), 예컨대 상업적으로 입수 가능한 디옥틸 나트륨 술포숙시네이트 계면활성제인 0.5% (고형분에 대한 고형분) Aerosol-OT로 충전하였다. 그 다음, TAPPI T-456 절차가 이어졌다. Instron Model 1122 기계 인장 시험기를 사용하여 건조 및 습윤 인장 강도를 측정하였다. 인장 강도는 5 cm 당 그램(g/5 cm)으로 기재한다.

<86> 데이터를 표 1에 개시한다. 표에서, 습윤 및 건조 인장 강도 모두의 값은 평균이다. 습윤 강도는 대조군의 백분율(특정 실시예의 습윤 % 값을 AIRFLEX 192 VAE의 습윤 강도 값으로 나눈 것)로서 특성화된다. 실시예 및 AIRFLEX 192 VAE 대조군의 절대값은, 시험 간의 시간 차이로 인해 표본은 아니다. 실행 간 비교의 목적으로, 습윤 %/AIRFLEX 192 VAE 값을 사용해야 한다.

표 1

<87>

샘플	건조 인장 g/5 cm	습윤 인장 g/5 cm	AIRFLEX 192 VAE의 습윤 인장 %	습윤 인장 대 건조 인장 비율
실시예 1	2976	1702	118.9	0.57
AIRFLEX 192 VAE	2887	1431	100.0	0.50
실시예 2	2657	1569	101.4	0.59
AIRFLEX 192 VAE	2751	1547	100.0	0.56
실시예 3	3101	2068	130.6	0.67
AIRFLEX 192 VAE	2884	1583	100.0	0.55
실시예 4	3502	2295	129.3	0.66
AIRFLEX 192 VAE	3227	1774	100	0.55

<88> AIRFLEX 192 VAE와 비교하여 실시예 1의 중합체는, AIRFLEX 192 VAE(여기서, 계면활성제는 낮은 임계 미셀 농도를 가짐)보다 높은 임계 미셀 농도 계면활성제의 존재 하에 중합을 실시할 경우, 습윤 인장 강도가 약 18%까지 증가될 수 있음을 보여준다. 비닐 클로라이드가 중합체에 혼입된 경우, 습윤 인장 강도는 약 30%까지 증가될 수 있다(실시예 3 및 4).

<89> 다른 한편, 실시예 2의 중합체는, 0.08~0.1 중량% 범위 내의 임계 미셀 농도를 갖는 유화제의 선택에 의해, 대조군 AIRFLEX 192 VAE와 비교하여 부직포 제품의 습윤 인장 강도가 개선되지 않음을 보여준다. 유화 중합에서 Aerosol A-102를 사용하여 제조한 실시예 2의 중합체는, 안정화 공단량체를 사용하여 제조하였을지라도, AIRFLEX 192 VAE 대조군과 실질적으로 동등한 부직포 제품으로 제조된다. 또한, AIRFLEX 192 VAE 대조군에서 사용하는 것보다 소량의 계면활성제를 유화 중합에서 사용했다는 사실은, 이러한 계면활성제 감소가 습윤 인장 강도를 유의적으로 개선하지 않는다는 것을 보여준다.

<90> 언급한 바와 같이, 실시예 3 및 4(여기서, 중합체는 소량의 비닐 클로라이드를 혼입함)의 결과는, 대조군 AIRFLEX 192 VAE와 비교하여 습윤 인장 강도의 현저한 향상을 보여주었다. 따라서, 중합체에서 적은 양의 계면활성제, 계면활성제의 유형 및 비닐 클로라이드를 배합하면 부직포 제품이 개선된다.

<91> 또한, 실시예 1, 3 및 4의 중합체는 대조군 AIRFLEX 192 VAE 중합체 결합제에 필적하는 탁월한 흡수율을 보여주었다.