

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁷
D21H 17/07
D21H 17/06
D21H 17/14
D21H 17/54

(45) 공고일자 2002년11월04일
(11) 등록번호 10-0333211
(24) 등록일자 2002년04월08일

(21) 출원번호	10-1995-0706043	(65) 공개번호	특1996-0703448
(22) 출원일자	1995년12월30일	(43) 공개일자	1996년08월17일
번역문제출일자	1995년12월30일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1994/06916	(87) 국제공개번호	WO 1995/01479
(86) 국제출원일자	1994년06월17일	(87) 국제공개일자	1995년01월12일
(81) 지정국	국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 그루지아 헝가리 일본 대한민국 스리랑카 라트비아 마다가스카 르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로베니아 슬로바키아 트리니다드토바고 우크라이나 우즈베키스탄 베트남 AP ARIPO특허 : 말라 위 수단 EA 유라시아특허 : 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 타지 키스탄 EP 유럽특허 : 핀란드 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부와르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고		

(30) 우선권주장	08/085852 1993년06월30일 미국(US)
(73) 특허권자	더 프록터 앤드 갬블 캄파니
(72) 발명자	미국 오하이오 45202 신시네티 프록터 앤드 갬블 플라자 1 판, 딘 밴 미합중국 오하이오 45069 웨스트 체스터 타일러스 크로싱 6512 트로칸, 폴 데니스 미합중국 오하이오 45013 해밀톤 와블 로드 1356 허스코, 바트 스티븐
(74) 대리인	미합중국 오하이오 45231 신시네티 로치크레스트 드라이브10159 김창세, 장성구

심사관 : 이희덕

(54) 생분해성 화학연화제 조성물 및 결합제를 포함하는 다층의 티슈 종이 웹, 및 이를 포함하는 제품

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 다층의 티슈 종이 웹에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 본 발명은 생분해성 화학 연화제 조성물 및 결합제를 포함하는 다층의 티슈 종이 웹에 관한 것이다. 상기와 같이 처리된 티슈 웹은 고급 티슈(facial tissue)와 같은 부드럽고 흡수성이 있으며 린트 내성을 갖는 종이 제품, 및 화장실용 티슈(toilet tissue) 제품을 제조하는데 사용할 수 있다.

배경기술

<2> 종종 티슈 또는 종이 티슈 웹 또는 시이트로 불리우는 종이 웹 또는 시이트는 현대 사회에서 폭 넓게 사용되고 있다. 고급 티슈 및 화장실용 티슈와 같은 품목은 상업적으로 중요한 품목이다. 이러한 제품의 중요한 4가지 물성은 이들의 강도, 연성, 흡수능, 특히 수성 시스템을 위한 흡수능, 및 린트 내성, 특히 습윤시의 린트 내성임이 오랫동안 인지되어 왔다. 서로에게 악영향을 끼치지 않고 상기 특성을 개선시킬 뿐만 아니라 동시에 2 또는 3가지 특성을 개선시키고자 하는 연구와 개발이 있어 왔다.

<3> 강도(strength)는 제품 및 그의 구성 웹이 물리적 결합을 유지하고 사용중에, 특히 습윤되었을 때 찢어지거나 파괴되거나 조각이 되는 것을 저해하는 능력이다.

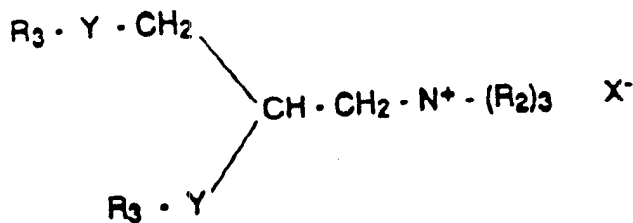
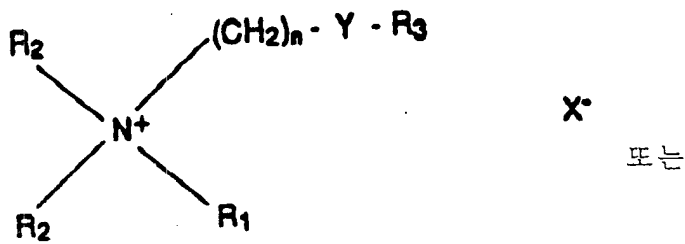
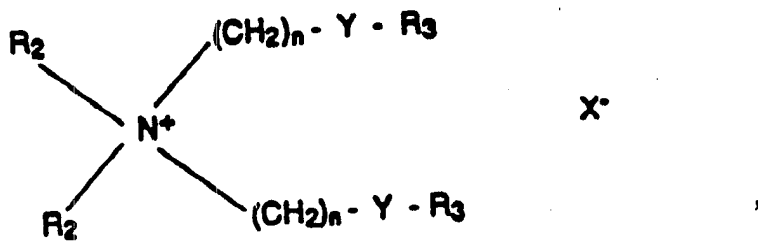
<4> 연성(softness)은 사용자가 특정한 제품을 잡고서 그의 피부에 문지르거나 그의 손안에서 구길 때 사용자가 감지하는 감촉이다. 이러한 감촉은 몇가지 물성들이 조합됨으로써 제공된다. 연성과 관련된 가장 중요한 물성중의 하나는 일반적으로 제품을 구성하는 종이 웹의 강성(剛性; stiffness)이라고 당해 분야의 숙련된자에게 인지되고 있다. 강성은 또한 일반적으로 웹의 건조 인장 강도 및 웹을 구성하는 섬유

의 강성에 직접 의존하는 것으로 인지되고 있다.

- <5> 흡수능(absorbency)은 제품 및 그의 구성 웹이 액체, 특히 수용액 또는 분산액을 흡수하는 양의 측정치이다. 사용자가 인지하고 있는 전체 흡수능은 일반적으로 일정 크기의 다층의 티슈 종이 가 포화상태로 흡수하는 액의 총량과 상기 크기가 액체를 흡수하는 속도의 조합이라고 인지되고 있다.
- <6> 린트 내성(lint resistance)은 섬유상 제품 및 그의 구성 웹이 사용 도중, 특히 습윤되었을 때 함께 결합하는 능력이다. 환언하면, 린트 내성이 클수록 린트에 대한 웹의 성향은 낮아질 것이다.
- <7> 종이 웹의 강도를 향상시키고자 습윤 강도 수지를 사용하는 것은 널리 공지되어 있다. 예를 들어, 웨스트펠트(Westfelt)는 이러한 물질을 다수 기술하고 있으며, 화학 문헌[Cellulose Chemistry and Technology, Volume 13, pp. 813-825(1979)]에 기술되어 있다. 1973년 8월 28일자로 프레이마크(Freimark) 등에게 허여된 미합중국 특허 제 3,755,220 호는 해결합제(debonding agent)로 공지된 특정한 화학 첨가제가 제지 공정에서 시이트 제조시 일어나는 자연스러운 섬유 대 섬유의 결합을 저해하는 것으로 기술하고 있다. 결합이 감소하면 더 부드러워지거나 덜 거친 종이의 시이트가 제조된다. 프레이마크 등은 해결합제의 바람직하지 못한 효과를 상쇄시키기 위해 해결합제를 사용할 때는 습윤 강도 수지를 사용함을 교시한다. 이러한 해결합제는 건조 인장 강도 및 습윤 인장 강도를 둘 다 감소시킨다.
- <8> 1974년 6월 28일자로 쇼어(Shaw)에게 허여된 미합중국 특허 제 3,821,068 호는 티슈 종이 웹의 강성을 감소시켜 연성을 향상시키기 위해 화학 해결합제를 사용할 수 있음을 교시한다.
- <9> 화학 해결합제는 다양한 문헌, 예를 들어 1971년 1월 12일자로 허베이(Hervey) 등에게 허여된 미합중국 특허 제 3,554,862 호에 기술되어 있다. 이러한 물질로는 4급 암모늄 염, 예를 들어 코코트리메틸 암모늄 클로라이드, 올레일트리메틸암모늄 클로라이드, 디(수소화) 탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드 및 스테아릴트리메틸 암모늄 클로라이드가 있다.
- <10> 1979년 3월 13일자로 엠마누엘슨(Emanuelsson) 등에게 허여된 미합중국 특허 제 4,144,122 호는 웹을 연화시키기 위해 비스(알콕시(2-하이드록시)프로필렌) 4급 암모늄 클로라이드와 같은 4급 암모늄 착화합물을 사용함을 개시한다. 엠마누엘슨은 또한 지방 알코올의 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드 부가물과 같은 비이온성 계면활성제를 사용함으로써 해결합제로 인한 흡수능의 감소를 극복하고자 하였다.
- <11> 일리노이즈 시카고 소재의 아마크 캄파니(Armak Company)의 사보(76-17(1977))에는 티슈 종이 웹에 연성 및 흡수능을 둘 다 부여하기 위해 디메틸 디(수소화)탈로우 암모늄 클로라이드를 폴리옥시에틸렌 글리콜의 지방산 에스테르와 함께 사용함을 기술하고 있다.
- <12> 종이 웹을 개선시키고자 하는 연구 결과중 하나는 1967년 1월 31일자로 샌포드 및 시슨(Sanford and Sisson)에게 허여된 미합중국 특허 제 3,301,746 호에 기술되어 있다. 이 특허에 기술된 공정에 의해 제조한 종이 웹의 탁월한 품질 및 이러한 웹으로 제조된 제품의 상업적인 성공에도 불구하고, 제품을 개선시키고자 하는 연구 노력은 계속되고 있다.
- <13> 예를 들어, 1979년 1월 19일자로 벡커(Becker) 등에게 허여된 미합중국 특허 제 4,158,594 호는 이들이 주장하는 방법이 강하고 부드러운 섬유상 시이트를 제조함을 기술한다. 더욱 특히, 이들은 티슈 종이 웹(화학 해결합제를 가하여 연화될 수도 있음)의 강도가, 공정도중 웹의 한 면을, 웹의 한 면 및 크레이핑 표면에 정밀한 패턴 배열로 부착되는 결합제(예를 들어 아크릴계 라텍스 고무 유화제, 수용성 수지, 또는 탄성중합체성 결합제)에 의해 정밀한 패턴 배열로 크레이핑 표면에 부착시키고 크레이핑 표면으로부터 웹을 크레이핑시켜 시이트 물질을 제조함으로써 향상될 수 있음을 교시한다.
- <14> 공지된 디알킬 디메틸 암모늄 염(예를 들어 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디탈로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트, 디(수소화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드 등등)과 같은 통상의 4급 암모늄 화합물은 효과적인 화학 해결합제이다. 그러나, 이러한 4급 암모늄 화합물은 소수성이며 생분해 불가능하며, 처리된 종이 웹의 흡수능에 악영향을 끼칠 수 있다. 본 출원인은 생분해성 4급 암모늄 화합물을 폴리하이드록시 화합물(예를 들어, 글리세롤, 솔비톨, 폴리글리세롤 또는 폴리옥시에틸렌 글리콜)과 혼합하면 섬유상 셀룰로즈 물질의 연성 및 흡수속도를 둘 다 향상시킴을 발견하였다.
- <15> 불행하게도, 생분해성 4급 암모늄 화합물 및 폴리하이드록시 화합물을 포함하는 생분해성 화학 연화제 조성물을 사용하면 처리된 종이 웹의 린트 내성이 감소할 수 있다. 본 출원인은 습윤 및 건조 강도 수지와 같은 적합한 결합제를 사용하고 제지 분야에 공지된 보유 보조 수지를 사용함으로써 린트 내성이 향상될 수 있음을 발견하였다.
- <16> 본 발명은 일반적으로 티슈 종이에 적용가능하나, 특히 본원에 참고고 인용되고 1976년 11월 30일자로 모간(Morgan) 등에게 허여된 미합중국 특허 제 3,994,771 호에 기술된 바와 같은 다층의 티슈 종이 제품에 적용할 수 있다.
- <17> 본 발명의 목적은 부드럽고 흡수성이 있으며 린트 내성을 갖는 다층의 티슈 종이 제품을 제공하는 것이다.
- <18> 본 발명의 또다른 목적은 부드럽고 흡수성이 있으며 린트 내성을 갖는 다층의 티슈 종이 제품을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- <19> 상기 및 다른 목적은 하기 설명으로부터 쉽게 알 수 있듯이 본 발명을 사용하여 수득된다.
- <20> 발명의 개요
- <21> 본 발명은 제지 섬유, 생분해성 화학 연화제 조성물 및 결합제를 포함하는 부드럽고 흡수성이 있으며 린트 내성을 갖는 다층의 티슈 종이 제품을 제공한다. 간단하게, 생분해성 화학 연화제 조성물은 하기 화합물의 혼합물을 포함한다.
- <22> (a) 바람직하게는 하기 일반식을 갖는 약 0.01 내지 약 3.0%의 생분해성 4급 암모늄 화합물; 및

<23>

(b) 바람직하게는 글리세롤, 솔비톨, 약 150 내지 약 800의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리글리세롤, 및 약 200 내지 4000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜 및 폴리옥시프로필렌 글리콜로 이루어진 그룹중에서 선택된 약 0.01 내지 약 3.0%의 폴리하이드록시 화합물의 혼합물을 포함한다;



<25>

상기식에서,

<26>

각각의 R_2 치환체는 C_1 - C_6 알킬 또는 하이드록시알킬 그룹, 벤질 그룹 또는 이들의 혼합물이고;

<27>

각각의 R_1 치환체는 C_{12} - C_{22} 하이드로카빌 그룹, 또는 치환된 하이드로카빌 그룹 또는 이들의 혼합물이고;

<28>

각각의 R_3 치환체는 C_{11} - C_{21} 하이드로카빌 그룹, 또는 치환된 하이드로카빌 또는 이들의 혼합물이고;

<29>

Y는 $-\text{O}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$, $-\text{NH}-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$, 및 이들의 혼합물이고;

<30>

n은 1 내지 4이고;

<31>

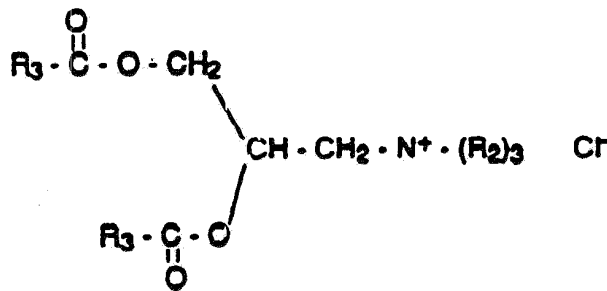
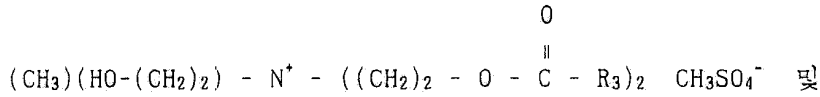
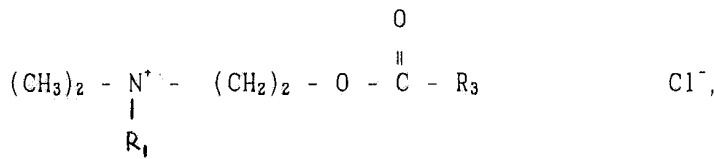
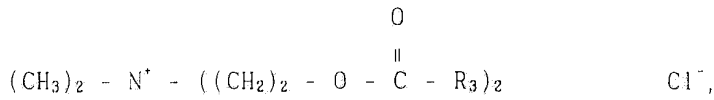
X^- 는 적합한 음이온, 예를들어 클로라이드, 브로마이드, 메틸설페이트, 에틸설페이트, 니트레이트 등이다.

<32>

생분해성 4급 암모늄 화합물 대 폴리하이드록시 화합물의 바람직한 증량비는 약 1.0:0.1 내지 0.1:1.0 이다. 생분해성 화학 연화제 조성물은 폴리하이드록시 화합물이, 상기 생분해성 4급 암모늄 화합물 및 상기 폴리하이드록시 화합물이 혼화되는 온도에서 상기 생분해성 4급 암모늄 화합물과 혼화되는 경우 더욱 효과적임을 밝혔다.

<33>

본 발명에서 사용하기 적합하고 바람직한 에스테르-작용성 4급 암모늄 화합물의 예는 하기 일반식을 갖는 화합물을 포함한다:



- <35> 상기식에서,
- <36> 각각의 R_2 치환체는 C_1 - C_6 알킬 또는 하이드록시알킬 그룹, 벤질 그룹 또는 이들의 혼합물이고;
- <37> 각각의 R_1 치환체는 C_{12} - C_{22} 하이드로카빌 그룹, 또는 치환된 하이드로카빌 그룹 또는 이들의 혼합물이고;
- <38> 각각의 R_3 치환체는 C_{11} - C_{21} 하이드로카빌 그룹, 또는 치환된 하이드로카빌 또는 이들의 혼합물이다.
- <39> 상기 화합물은 공지된 디알킬디메틸암모늄 염의 모노 또는 디에스테르 변형체, 예를들어 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디에스테르 디스테아릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 모노에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디에스테르 디(수소화)탈로우 디메틸 암모늄 메탈살페이트, 디에스테르 디(수소화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 모노에스테르 디(수소화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드의 디에스테르 변형체, 및 이들의 조합으로 간주되며, 바람직한 것은 디(비수소화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디(접촉 수소화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDTHDMAC) 및 디(수소화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDHTDMAC)의 디에스테르 변형체, 및 이들의 조합이다. 제품의 특징적인 필요 조건에 따라, 디탈로우의 포화도는 비수소화(연성)에서 접촉, 부분 또는 완전 수소화(경성)까지 변할 수 있다.
- <40> 이온에 의한 제한없이, 에스테르 잔기(들)는 이러한 화합물에 생분해성을 부여하는 것으로 생각된다. 중요한 것은, 본원에 사용된 에스테르-작용성 4급 암모늄 화합물이 통상적인 디알킬 디메틸 암모늄 화학 연화제보다 더욱 신속하게 생분해된다는 것이다.
- <41> 본 발명에 유용한 폴리하이드록시 화합물의 예는 글리세롤, 솔비톨, 약 150 내지 약 800의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리글리세롤 및 약 200 내지 약 4000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜을 포함하며, 바람직한 것은 약 200 내지 약 600의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜이다.
- <42> 결합제란 용어는 다양한 습윤 및 건조 강도 첨가제, 및 당해 분야에 공지된 보유 보조제를 지칭한다. 이러한 물질들은 본 발명의 티슈 종이 웹의 린트 내성을 향상시킬뿐만 아니라 생분해성 화학 연화제 조성물에 의해 초래되는 인장 강도의 감소를 방해한다. 적합한 결합제의 예는 영구적인 습윤 강도 수지(즉, 델라웨어 월링톤 소재의 헤르클레스 인코포레이티드에서 시판하는 키멘(kymene)[?] 557H), 일시적인 습윤 강도 수지(즉, 뉴욕 뉴욕 소재의 내쇼날 스타취 및 케미칼 캄파니에서 시판하는 내쇼날 스타취 78-0080), 건조 강도 수지(즉, 뉴저지 웨인 소재의 아메리칸 시아나미드 캄파니에서 시판하는 액코(Acco)[?] 514, 액코[?] 711) 및 보유 보조 수지(즉, 버지니아 설폴크 소재의 얼라이드 콜로이드에서 시판하는 퍼콜(Percol)[?] 175)을 포함한다.
- <43> 요약하면, 본 발명의 다층 티슈 종이 웹의 제조방법은 상술한 성분으로부터 다층 제지 조성물을 형성시키고, 다층 제지 조성물을 푸드리니에 와이어나 같은 유공성 표면상에 침적시키고, 침적된 조성물로부터 물을 제거하는 단계를 포함한다.

<44> 본원의 모든 퍼센트, 비 및 양은 달리 언급하지 않는한 중량 기준이다.

<45> 도면의 간단한 설명

<46> 본 명세서는 본 발명을 구체적으로 지적하고 명백하게 특허청구하는 특허청구범위를 포함하지만, 본 발명은 첨부된 도면을 참조로 하기 설명으로부터 더 잘 인지될 수 있다고 생각된다;

<47> 제 1 도는 본 발명에 따른 3개의 층으로 된 한겹의 화장실용 티슈의 개략적인 단면도이다.

<48> 제 2 도는 본 발명에 따른 2개의 층으로 된 2겹의 고급 티슈의 개략적인 단면도이다.

<49> 본 발명은 하기에 보다 상세히 기술되어 있다.

발명의 상세한 설명

<50> 본 명세서는 본 발명으로서 간주되는 특허대상을 구체적으로 지적하고 명백하게 특허청구하는 특허청구범위를 포함하지만, 본 발명은 하기 상세한 설명과 첨부된 도면으로부터 더 잘 이해될 수 있다고 생각된다.

<51> 본원에 사용된 "린트 내성"이란 용어는 섬유상 제품 및 그의 구성 웹이 사용상태에서, 특히 습윤 되었을때, 함께 결합되는 능력을 나타낸다. 환언하면, 린트 내성이 높을수록 웹의 린트에 대한 성향은 낮아진다.

<52> 본원에 사용된 "결합제"란 용어는 제지 분야에 공지된 다양한 습윤 및 건조 강도 수치 및 보유 보조 수치를 지칭한다.

<53> 본원에 사용된 "수용성"이란 용어는 물질이 25℃에서 3%이상 물에 용해됨을 나타낸다.

<54> 본원에 사용된 "티슈 종이 웹, 종이 웹, 웹, 종이 시이트 및 종이 제품"이란 용어는 모두 수성 제지 조성물을 형성시키고, 이 조성물을 푸드리니에 와이어와 같은 유공성 표면상에 침적시키고, 압착하거나 또는 압착없이 중력 또는 진공-보조된 배수에 의해 그리고 증발에 의해 물을 제거하는 단계를 포함하는 공정에 의해 제조된 종이의 시이트를 지칭한다.

<55> 본원에 사용된 "수성 제지 조성물(furnish)"이란 이후에 기술되는 제지 섬유와 화학제의 수성 슬러리이다.

<56> 본원에 사용된 "다층 티슈 종이 웹, 다층 종이 웹, 다층 웹, 다층 종이 시이트 및 다층 종이 제품"이란 용어는 모두, 바람직하게는 상이한 섬유 유형으로 이루어진 수성 제지 조성물의 2개 이상의 층으로부터 제조된 종이의 시이트를 지칭하며, 상기 섬유는 전형적으로 티슈 제지에 사용되는 것과 같은 비교적 긴 침엽수 및 비교적 짧은 활엽수 섬유(hardwood fiber)이다. 상기 층들은 무한한 하나이상의 유공성 스크린상에서 묶은 섬유 슬러리의 별개의 스트림을 침적시켜 형성되는 것이 바람직하다. 개개의 층들이 별도의 와이어상에서 초기에 형성되는 경우, 층들은 습윤되었을때 후속적으로 혼합되어 층을 이룬 복합 웹을 형성한다.

<57> 본 발명의 공정에서 제 1 단계는 수성 제지 조성물을 형성시키는 것이다. 이 조성물은 제지 섬유(이하에서, 때때로 목재 펄프로 지칭함), 및 하나이상의 생분해성 4급 암모늄 화합물, 폴리하이드록시 화합물 및 이후에 기술되는 결합제의 혼합물을 포함한다.

<58> 목재 펄프는 그의 모든 변형형태로 보통 본 발명에 사용된 제지 섬유를 포함한다고 기대된다. 그러나, 다른 셀룰로즈 섬유상 펄프, 예를들어 면 린트, 바가스, 레이온 등등이 사용될 수 있고, 모두 특허청구되어 있다. 환원에 유용한 목재 펄프는 화학 펄프, 예를들어 크라프트, 설파이트 및 설페이트 펄프 뿐만 아니라 설포 펄프, 열역학적으로 처리된 펄프 및 화학-열역학적으로 처리된 펄프(CTMP)를 비롯한 기계적 펄프를 포함한다. 낙엽수 및 침엽수 둘 다로부터 유도된 펄프도 사용될 수 있다.

<59> 활엽수 펄프 및 침엽수 펄프 둘 다 및 이들 둘의 블렌드가 사용될수도 있다. 본원에 사용된 활엽수 펄프란 용어는 낙엽수(피자 식물)의 목재로부터 유도된 섬유상 펄프를 지칭하며; 침엽수 펄프란 용어는 침엽수(나자 식물)의 목재로부터 유도된 섬유상 펄프이다. 유칼립투스과 같은 활엽수 펄프는 이후에 기술되는 다층 티슈 웹의 외층에 특히 적합하고, 반면에 노던 침엽수 크라프트 펄프는 내층(들) 또는 겹(들)에 바람직하다. 또한 본 발명에 적용할 수 있는 것은 재생지로부터 유도된 섬유이고, 이는 상기 부류 중 임의의 것 또는 모두, 및 본래 제지를 용이하게 하는데 사용된 충전제 및 첨가제와 같은 기타 비섬유상 물질을 함유할 수도 있다.

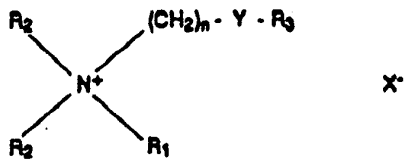
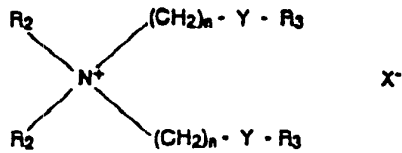
<60> 생분해성 화학 연화제 조성물

<61> 본 발명은 필수성분으로서 생분해성 4급 암모늄 화합물 및 폴리하이드록시 화합물의 혼합물을 함유한다. 생분해성 4급 암모늄 화합물 대 폴리하이드록시 화합물의 비는 약 1.0:0.1 내지 0.1:1.0, 바람직하게는 약 1.0:0.3 내지 0.3:1.0, 보다 바람직하게는 약 1.0:0.7 내지 0.7:1.0 이지만, 이러한 비는 사용된 특정한 폴리하이드록시 화합물 및/또는 생분해성 4급 암모늄 화합물의 분자량에 따라 변할것이다.

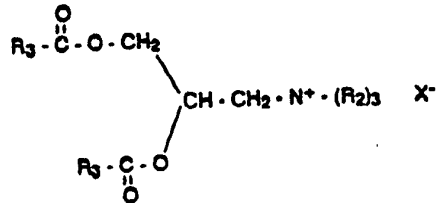
<62> 이러한 유형의 화합물 각각은 하기 상세히 기술될 것이다.

<63> A. 생분해성 4급 암모늄 화합물

<64> 생분해성 화학 연화제 조성물은 필수성분으로서 약 0.01 내지 약 3.00중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 1.00중량%의 생분해성 4급 암모늄 화합물, 바람직하게는 하기 일반식을 갖는 생분해성 4급 암모늄 화합물을 함유한다;



또는



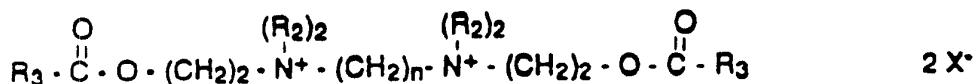
- <67> 상기식에서,
- <68> 각각의 R₂ 치환체는 C₁-C₆ 알킬 또는 하이드록시알킬 그룹, 벤질 그룹 또는 이들의 혼합물이고;
- <69> 각각의 R₁ 치환체는 C₁₂-C₂₂ 하이드로카빌 그룹, 또는 치환된 하이드로카빌 그룹 또는 이들의 혼합물이고;
- <70> 각각의 R₃ 치환체는 C₁₁-C₂₁ 하이드로카빌 그룹, 또는 치환된 하이드로카빌 또는 이들의 혼합물이고;
- <71> Y는 -O-C(O)-, -C(O)-O-, -NH-C(O)-, -C(O)-NH-, 및 이들의 혼합물이고;
- <72> n은 1 내지 4이고;
- <73> X-는 적합한 음이온, 예를들어 클로라이드, 브로마이드, 메틸설페이트, 에틸설페이트, 니트레이트 등등이다.

<74> 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. 스웨른의 상기 문헌에서 표 6.13은 전형적으로 탈로우는 지방산 78% 이상이 16 또는 18개의 탄소원자를 함유한다. 전형적으로, 탈로우중에 존재하는 지방산의 절반은 주로 올레산의 형태로 불포화된다. 합성 및 천연 "탈로우"는 본 발명의 범주내에 속한다. 또한, 제품의 특징적인 요구조건에 따라, 탈로우의 포화도는 비수소화(연성)에서부터 접촉, 부분 또는 완전 수소화(경성)까지 달라질 수 있다. 상기 언급한 포화도는 모두 본 발명의 범주내에 포함되는 것으로 표현된다.

<75> 치환체 R₁, R₂ 및 R₃는 알콕실, 하이드록실과 같은 다양한 그룹으로 임의로 치환될 수 있거나, 분지될 수 있으나, 이러한 물질은 본원에 바람직하지 않다. 바람직하게는, 각각의 R₁은 C₁₂-C₁₈ 알킬 및/또는 알케닐이고, 가장 바람직하게는 각각의 R₁은 직쇄 C₁₆-C₁₈ 알킬 및/또는 알케닐이다. 바람직하게는, 각각의 R₂은 메틸 또는 하이드록시메틸이다. 바람직하게는, R₃는 C₁₃-C₁₇ 알킬 및/또는 알케닐이고, 가장 바람직하게는 R₃는 직쇄 C₁₅-C₁₇ 알킬 및/또는 알케닐이고, X-는 클로라이드 또는 메틸 설페이트이다. 더우기, 에스테르-작용성 4급 암모늄 화합물은 소량의 성분으로서 약 10%이하의 모노(장쇄 알킬) 유도체, 예를들어 (R₂)₂-N⁺-((CH₂)₂OH)((CH₂)₂OC(O)R₃)X-를 선택적으로 함유할 수 있다. 이러한 소량의 성분들은 유화제로서 작용하며, 본 발명에서 유용하다.

<76> 상기 언급한 구조를 가지며 본 발명에 사용하기 적합한 에스테르-작용성 4급 암모늄 화합물의 구체적인 예는 공지된 디에스테르 디알킬 디메틸 암모늄 염, 예를들어 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 모노에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트, 디에스테르 디(수소화)탈로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트, 디에스테르 디(수소화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 및 이들의 혼합물을 포함한다. 특히 바람직한 것은 디에스테르 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드 및 디에스테르 디(수소화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드이다. 이러한 특성의 물질은 오하이오 더블린 소재의 세렉스 케미칼 캄파니 인코포레이티드에서 상표명 "ADDOGEN DDMC²"으로 시판중이다.

<77> 에스테르-작용성 4급 암모늄 화합물의 디-4급 변형체도 또한 사용될 수 있으며, 본 발명의 범주내에 속함을 의미한다. 이러한 화합물들은 하기 일반식을 갖는다:



- <79> 상기 언급한 구조에서, 각각의 R_2 는 C_1-C_6 알킬 또는 하이드록시알킬 그룹이고, R_3 는 $C_{11}-C_{21}$ 하이드로카빌 그룹이고, n 은 2 내지 4이고, X^- 는 적합한 음이온, 예를들어 할라이드(예를들어 클로라이드 또는 브로마이드) 또는 메틸 설페이트이다. 바람직하게는, 각각의 R_3 는 $C_{13}-C_{17}$ 알킬 및/또는 알케닐이고, 가장 바람직하게는 각각의 R_3 는 직쇄 $C_{15}-C_{17}$ 알킬 및/또는 알케닐이고, R_2 는 메틸이다.
- <80> B. 폴리하이드록시 화합물
- <81> 생분해성 화학 연화제 조성물은 필수성분으로서 약 0.01 내지 약 3.00중량%, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 1.00중량%의 폴리하이드록시 화합물을 함유한다.
- <82> 본 발명에 유용한 폴리하이드록시 화합물의 예는 글리세롤, 솔비톨, 약 150 내지 약 800의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리글리세롤 및 약 200 내지 약 4000, 바람직하게는 200 내지 약 1000, 가장 바람직하게는 약 200 내지 약 600의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시프로필렌 글리콜을 포함한다. 약 200 내지 약 600의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜이 특히 바람직하다. 상기 언급한 폴리하이드록시 화합물의 혼합물도 또한 사용될 수 있다. 예를들어, 글리세롤과 약 200 내지 1000, 보다 바람직하게는 약 200 내지 600의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜의 혼합물은 본 발명에 유용하다. 바람직하게는, 글리세롤 대 폴리옥시에틸렌 글리콜의 중량비는 약 10:1 내지 1:10 이다.
- <83> 특히 바람직한 폴리하이드록시 화합물은 약 400의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜이다. 이 물질은 코벡티켓 덴버리 소재의 유니온 카바이드 캠페니에서 상표명 "PEG-400"으로 시판중이다.
- <84> 본원에 언급된 생분해성 화학 연화제 조성물, 즉 생분해성 4급 암모늄 화합물 및 폴리하이드록시 화합물의 혼합물은 목적하는 점조도로 희석하여, 푸드니에 와이어 앞의 적합한 지점에서 제지기의 습윤 말단에서 또는 시이트 형성 단계에서 제지 섬유에 수성 슬러리 또는 조성물에 가하기 이전에 4급 및 폴리하이드록시 화합물의 분산액을 형성시키는 것이 바람직하다. 그러나, 습윤 티슈 웹의 형성에 바로 이어서, 그리고 웹의 건조를 종결짓기 이전에 상기 언급한 생분해성 화학 연화제 조성물을 적용하면 또한 상당한 연성, 흡수성 및 습윤 강도 잇점이 제공되고, 본 발명의 범주내에 속하는 것으로 표현된다.
- <85> 생분해성 화학 연화제 조성물은 생분해성 4급 암모늄 화합물 및 폴리하이드록시 화합물이 제지 조성물에 가하기 이전에 함께 우선 미리 혼합되는 경우 더욱 효과적임을 밝혔다. 이후에 실시예 1에 보다 상세히 기술되는 바와 같이 바람직한 방법은 폴리하이드록시 화합물을 약 66°C(150°F)의 온도로 우선 가열하고, 이어서 생분해성 4급 암모늄 화합물을 고온의 폴리하이드록시 화합물에 가하여 균질한 유체를 형성시키는 것으로 이루어져 있다. 4급 암모늄 화합물 대 폴리하이드록시 화합물의 중량비는 약 1.0:0.1 내지 0.1:1.0 이고, 바람직하게는 생분해성 4급 암모늄 화합물 대 폴리하이드록시 화합물의 중량비는 약 1.0:0.3 내지 0.3:1.0 이고, 보다 바람직하게는 생분해성 4급 암모늄 화합물 대 폴리하이드록시 화합물의 중량비는 약 1.0:0.7 내지 0.7:1.0 이지만, 이러한 비는 사용된 폴리하이드록시 화합물 및/또는 생분해성 4급 암모늄 화합물의 분자량에 따라 변할 것이다.
- <86> 폴리하이드록시 화합물을 종이상에 흡착시키는 공정은, 폴리하이드록시 화합물을 생분해성 4급 암모늄 화합물과 혼합하고 상기 언급한 공정에 의해 종이에 가하는 경우 상당히 향상됨이 예기치 않게 밝혀졌다. 사실상, 섬유상 셀룰로스에 가해진 폴리하이드록시 화합물 및 생분해성 4급 암모늄 화합물의 20% 이상은 보유되며, 바람직하게는 생분해성 4급 암모늄 화합물 및 폴리하이드록시 화합물의 보유량은 가해진 양의 약 50 내지 약 90%이다.
- <87> 중요한 것은, 제지공정도중 수행되는 점조도 및 연소 시간에서 흡착이 일어난다는 것이다. 폴리하이드록시 화합물이 종이상에 빠른 속도로 보유됨을 보다 잘 이해하기 위해, 디에스테르 디(접촉 경화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDHTDMAC)의 용융 용액 및 수성 분산액, 및 폴리옥시에틸렌 글리콜 400의 물성을 연구하였다.
- <88> 이론에 의해 제한받고자 하지 않거나 달리 본 발명을 제한하지 않고, 하기 설명은 에스테르-작용성 4급 암모늄 화합물이 폴리하이드록시 화합물의 종이상 흡착을 촉진하는 방법을 설명하기 위해 제시되어 있다.
- <89> DEDHTDMAC(디에스테르 디(접촉 경화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드)는 평형상태에서 액상 결정 및 결정 상의 혼합물로 존재한다. X-선 데이터는 상업용 DEDHTDMAC가 사실상 결정상상태임을 입증하지 않는 액상 결정 상임을 나타낸다.
- <90> DEDHTDMAC와 PEG-400의 혼합물
- <91> 단계식 희석법을 사용하여 이들 2가지 물질의 상을 연구한 결과, 이들의 물성은 디(수소화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드의 물성과 유사함을 의미한다. 이들 화합물은 폭넓은 범위의 온도(50°C 이상)에서 혼화가능하며, 이는 분산액이 비교가능한 범위의 온도에서 이들 혼합물로부터 제조될 수도 있음을 나타낸다. 혼화성의 상한치 온도는 존재하지 않는다. X-선 데이터는 결정 및 액상의 혼합물이 사실상 DEDHTDMAC/PEG-400 혼합물로 존재함을 나타낸다.
- <92> DEDHTDMAC와 글리세롤의 혼합물
- <93> 1:1 중량비의 DEDHTDMAC와 글리세롤의 혼합물은 액상인 것으로 보인다(직접 관찰 및 X-선 데이터로부터), 글리세롤은 다른 계면활성제와 함께 액상의 결정을 형성할 수 있지만, 이러한 조성으로 이러한 시스템에서는 그렇지 않는 것 같다.
- <94> DEDHTDMAC와 PEG-400의 혼합물
- <95> 단계식 희석법을 사용하여 상기 2가지 물질의 상을 연구하면, 이들의 물성이 DEDHTDMAC와 유사함을 알 수 있다. 상기 화합물은 폭넓은 범위의 온도(67°C 이상)에서 혼화가능하며, 이는 분산액이 비교가능한 범위의 온도에서 이들 혼합물로부터 제조될 수도 있음을 나타낸다. 혼화성의 상한치 온도는 존재하

지 않는다.

- <96> 4급/폴리하이드록시 화합물/물의 혼합물의 물성
- <97> 상기 물질중의 어느 하나의 분산액은 폴리하이드록시 화합물과 에스테르-작용성 4급 암모늄 염이 혼합가능한 온도로 유지된 혼합물을 물로 희석시킴으로써 제조할 수도 있다. DEDTHTDMAC 또는 DEOHTDMC중의 어느 하나도 물에 용해되지 않으므로 건조 상을 물로 희석하면 에스테르-작용성 4급 암모늄 화합물이 작은 입자로서 침전한다. 폴리하이드록시 화합물은 모든 비율로 물에 용해되므로 침전하지 않는다.
- <98> 대략 동일한 양의 DEDTHTDMAC와 폴리하이드록시 화합물(예를 들어, 글리세롤, PEG-400 등등)의 혼합물을 물에 가하여 약 1%의 DEDTHTDMAC를 함유하는 혼합물을 형성시키면 DEDTHTDMAC가 침전할 것이다. 대부분의 경우, DEDTHTDMAC 상은 실온 근처에서 라멜라 액상 결정이다.
- <99> 분산액의 콜로이드성 구조
- <100> 희석된 혼합물중의 액상 결정은 대부분이 밀폐되어 있고 구상인 소낭체로서 존재한다. 이러한 분산액의 형성은 공정중에 순간적으로 존재하는 큰 삼투압 구배로부터 기인한다. 이러한 압력 구배의 기원은 생성되는 물의 조성(및 열역학적 활성)에서의 공간 구배이다. DEDTHTDMAC/글리세롤 혼합물의 액상은 폭넓은 범위의 온도에서 존재할 수도 있기 때문에 폭넓은 범위의 온도에서 분산액을 생성할 수도 있다.
- <101> 저온전자 현미경법으로 관찰하면 존재하는 입자의 크기는 약 0.1 내지 1.0 마이크로미터이고, 구조는 매우 다양하다는 것을 알 수 있다. 어떤 것은 시이트(곡면 또는 평면)인 반면, 어떤 것은 밀폐된 소낭체이다. 상기 입자들의 모든 막은 머리부가 물에 노출되고 꼬리부가 서로 맞댄 분자 차원의 이중층이다. PEG는 이들 입자와 회합하는 것으로 생각된다. 상기 방식으로 제조된 분산액을 종이에 도포시키면 에스테르 작용성 4급 암모늄 이온이 종이에 부착하여 폴리하이드록시 화합물을 종이에 흡착하는 것을 강하게 촉진시키며, 부드럽고 습기를 보유할 수 있도록 개질된다.
- <102> 분산액의 상태
- <103> 전술된 분산액을 냉각시키면, 콜로이드성 입자내의 물질이 부분적으로 결정화될 수 있다. 그러나, 평형 상태를 이루려면, 막이 액상 결정 또는 무질서한 결정상인 무질서한 입자가 종이와 상호작용할 수 있도록 긴 시간(아마도 수개월)이 필요할 것이다. 바람직하게는, 본원에서 전술된 생분해성 화학 연화제 조성물은 평형 상태가 이루어지기 전에 사용된다.
- <104> 섬유상 셀룰로즈 물질을 건조시키면 생분해성 4급 화합물 및 폴리하이드록시 화합물(즉, 글리세롤, PEG-400 등)이 분해된다. 소낭체가 파괴되면, 대부분의 PEG 성분이 셀룰로즈 섬유내로 침투하여 거기에서 섬유의 가보성을 증진시킨다. 풍요한 것은, 몇몇 PEG가 섬유 표면에 남아 셀룰로즈 섬유의 흡수 속도를 향상시키는 작용을 한다는 것이다. 이온 상호작용때문에, 생분해성 4급 화합물 성분의 양이온 부분이 셀룰로즈 섬유상에 머물러, 여기에서 종이 제품의 표면 감촉 및 연성을 향상시킨다.
- <105> 결합제 물질
- <106> 본 발명은 영구 습윤 강도 수치, 일시적 습윤 강도 수치, 건조 강도 수치, 보유 보조 수치 및 그의 혼합물로 이루어지는 그룹으로부터 선택되는 결합제를 필수 성분으로서 약 0.01중량% 내지 약 3.0중량%, 바람직하게는 약 0.01중량% 내지 약 1중량%로 함유한다. 결합제는 린팅을 조절하고, 만일 있다면, 생분해성 화학 연화제 조성물로 인한 인장 강도 손실분을 상쇄시킨다.
- <107> 영구적인 습윤 강도가 요구된다면, 결합제는 폴리아미드-에피클로로히드린, 폴리아크릴아미드, 스티렌-부타디엔 라텍스, 불용화된 폴리비닐 알콜, 우레아 포름알데히드, 폴리에틸렌이민, 키토산 중합체 및 그의 혼합물로 이루어진 그룹중에서 선택할 수 있다. 폴리아미드-에피클로로히드린 수지는 특히 유용하다고 알려진 양이온성 습윤 강도 수치이다. 상기 수지의 적합한 형태는 1972년 10월 24일 허여된 미합중국 특허 제 3,700,623 호, 1973년 11월 13일 허여된 미합중국 특허 제 3,772,076 호에 기술되어 있는데, 상기 두 특허 모두 케임(Keim) 명의이고, 본원에서 참조문헌으로 인용되었다. 유용한 폴리아미드-에피클로로히드린 수지의 상업적인 공급원은 상기 수지를 상표명 키멤(Kymeme)[?] 557H으로, 판매하고 있는 델라웨어 윌밍턴 소재 헤르쿨레스 인코포레이티드(Hercules, Inc.)이다.
- <108> 폴리아크릴아미드 수치 또한 습윤 강도 수치 또는 보유 보조 수치로서 유용하다는 것이 발견되었다. 상기 수치들은 1971년 1월 19일 코시아(Coscia) 등에게 허여된 미합중국 특허 제 3,556,932 호 및 1971년 1월 19일 윌리엄(Williams)등에게 허여된 미합중국 특허 제 3,556,933 호에 기술되어 있고, 상기 두 특허 모두 본원에서 참조문헌으로 인용되었다.
- <109> 폴리아크릴아미드의 상업적인 공급원중 하나는 상기 수지를 상표명 파레즈(Parez)[?] 631 NC로 판매하는 코벡티컷 스탠포드 소재의 아메리칸 시아나미드 캠페니(American Cyanamid Co.)이다. 또다른 양이온성 폴리아크릴아미드 수지의 상업적인 공급원은 상기 수지를 각각 상표명 퍼콜[?](Percol) 175 및 렌텐[?](Renten) 1232으로 판매하는 버지니아 솔포크 소재의 앨리드 콜로이드(Ailled Colloids) 및 델라웨어 윌밍턴소재의 헤르쿨레스 인코포레이티드이다.
- <110> 본 발명에 유용하다고 알려진 기타 수용성 양이온성 수지는 우레아 포름알데히드 및 멜라민 포름알데히드 수치이다. 상기 다기능성 수지의 더 통상적인 작용기는 질소에 결합된 아미노 그룹 및 메틸올 그룹과 같은 질소 함유 그룹이다. 폴리에틸렌이민형 수치 또한 본 발명에 유용하다고 알려져 있다.
- <111> 일시적인 습윤 강도가 필요한 경우, 결합제는 전분계 일시적 습윤 강도 수치, 양이온성 디알데히드 전분계 수치(예: 제펜 칼렛(Japan Carlet) 제조 칼다스(Caldas) 또는 내쇼날 스타치(National Starch) 제조 코본드(Cobond) 1000), 디알데히드 전분 및/또는 본원에서 참조문헌으로서 인용된, 조퀴스트(Bjorkquist)에 1991년 1월 1일 허여된 미합중국 특허 제 4,981,557 호에 기술된 수치로 이루어진 그룹으로부터 선택할 수 있다.

- <112> 건조 강도가 필요한 경우, 결합제는 폴리아크릴아미드(예: 뉴저지 웨인 소재의 아메리칸 시아나미드 제조 시프로(Cypro) 514 및 아코스트렙스(Accostrength) 711), 전분(예: 옥수수 전분 또는 감자 전분), 폴리비닐알콜(예: 펜실베니아 알렌타운 소재 에어 프러덕트(Air Products) 제조 에어볼(Airvol) 540), 구아 검 또는 로우커스트 콩 검, 폴리아크릴레이트 락테스 및/또는 카복시메틸 셀룰로즈(예: 델라웨어 월링턴 소재 아쿠알론 캄파니(Aqualon Co.) 제조 아쿠알론(Aqualon) CMC-T)으로 이루어진 그룹중에서 선택된다. 일반적으로, 본 발명의 실시예 적합한 전분은 수용성 및 친수성을 특징으로 한다. 전분 물질의 예는 옥수수 전분, 감자 전분 및 찰옥수수 전분(산업적으로는 아미오카 전분이라고 알려져 있으며 특히 바람직하다)을 포함하나 이에 국한되지는 않는다. 아미오카 전분은 전체가 아밀로펙틴이라는 점에서 아밀로펙틴 및 아밀로스를 둘 다 함유하는 보통의 옥수수 전분과는 다르다. 아미오카 전분의 다양하고 고유한 특성은 문헌["Amioca- The Starch from Waxy Corn", H.H.Schopmeyer, food Industries, December 1945, pp. 106-108(Vol. pp. 1476-1478)]에 기술되어 있다. 전분은 과립이거나 분산된 형태이나 과립이 바람직하다. 전분은 바람직하게는 충분히 가열되면 과립의 팽윤을 유도한다. 더욱 바람직하게는, 가열됨에 따라 전분 과립은 전분 과립의 분산 바로 직전까지 팽윤된다. 상기와 같이 고도로 팽윤된 전분 과립은 "완전히 가열된" 것이라고 칭한다. 일반적으로 분산 조건은 전분 과립의 크기, 과립의 결정화도 및 아밀로스 함량에 따라 달라질 수 있다. 예를 들면, 완전히 가열된 아미오카 전분은 약 190°F(약 88°C)에서 약 30분 내지 약 40분동안 약 4×의 점조도를 갖는 전분 과립의 액상 슬러리를 가열시킴으로써 제조된다. 사용될 수 있는 기타 전분 물질의 예는 질소에 결합된 아미노 그룹 및 메틸을 그룹과같은 질소-함유 그룹을 갖도록 개질된 개질 양이온성 전분(뉴저지 브리지워터 소재 내쇼날 스타치 앤 케미칼 캄파니(National Starch and Chemical Company) 제조)을 포함한다. 상기 개질 전분 물질은 주로 습윤 및/또는 건조 강도 강도를 증가시키기 위한 펄프 조성을 첨가제로서 사용된다. 상기 개질 전분이 개질되지 않은 전분보다 더 비싸다는 점을 고려해볼때, 개질되지 않은 전분이 보다 바람직하다.
- <113> 적용 방법은, 다른 화학 첨가제를 도포시키는 방법과 마찬가지로, 바람직하게는 습윤 말단 첨가법 및 분무법이고 덜 바람직하게는 날인에 의해서이다. 결합제는 단독으로 또는 연화제, 흡수제 및/또는 미관용 첨가제를 첨가하기 전후 및 첨가하면서, 종이 웹에 도포시킬 수 있다. 결합제로 처리하지 않은 동일한 시이트에 비해 건조에 대한 링링 억제와 동시에 강도 증가를 수득하기 위해, 바람직하게는 효과량 이상의 결합제, 바람직하게는 전분을 시이트에 적용한다. 바람직하게는, 건조 섬유 중량을 기준으로 계산하였을때 약 0.01% 내지 약 3.0%, 더욱 바람직하게는 약 0.1% 내지 약 1.0%의 결합제, 바람직하게는 전분을 건조한 시이트상에 유지시킨다.
- <114> 본 발명의 두번째 단계는 전술된 화학 연화제 조성물 및 결합제를 유공성 표면에 첨가하여 다층 티슈 종이 조성물을 침착시키는 것이고, 세번째 단계는 상기와 같이 침착된 조성물로부터 물을 제거하는 것이다. 상기 두 공정 단계를 수행하는데 사용할 수 있는 방법 및 장치는 제지 분야의 숙련자에게는 이미 잘 알려져 있는 것이다. 본 발명의 바람직한 다층 티슈 종이 실시양태는 본원에서 기술된 생분해성 화학 연화제 조성물 및 결합제의 건조 섬유를 기준으로 하여 약 0.01 중량% 내지 약 3.0 중량%, 바람직하게는 약 0.1 중량% 내지 약 1.0 중량%로 함유한다.
- <115> 본 발명은 펄프-압축시킨 다층 티슈 종이, 고 벌크 패턴 밀착된 다층 티슈 종이 및 고 벌크 비압착된 다층 티슈 종이를 통상적으로 포함하나 이에 국한되지 않은 다층 티슈 종이에 적용가능하다. 상기로부터 제조된 다층 티슈 종이 제품은 1겹 또는 다중겹 구조일 수 있다. 총으로 이루어진 종이 웹으로부터 제조된 티슈 구조물은 본원에서 참조 문헌으로 인용된, 1976년 11월 30일 모르간(Morgan Jr.)등에 허여된 미합중국 특허 제 3,994,771 호에 기술되어 있다. 일반적으로 웹이 존재하는 조성물의 부드럽고 벌크성인 흡수 종이 구조물은 바람직하게는 상이한 종류의 섬유로 구성된 두개 이상의 완성제지원료 층으로부터 제조된다. 상기 층은 바람직하게는 묽은 섬유 슬러리의 개별적인 스트림의 침착으로부터 제조되는데, 상기 섬유는 전형적으로는 하나 이상의 무한 유공성 막상에서 다층 티슈 종이 제조에 사용되는 침엽수 섬유(softwood fiber) 및 비교적 짧은 활엽수 섬유이다. 개별적인 층이 이미 분리된 와이어상에서 형성된다면, 층은 젖었을때 합쳐쳐서 충전 웹을 형성한다. 충전 웹은 유동력을 웹에 적용시킴으로써 개방 메시 건조/인쇄(imprinting) 패브릭 표면의 모양을 이루고, 이후에 저밀도 제지 공정의 일부로서 상기 패브릭상에 열적으로 예비건조된다. 충전 웹은 섬유의 형태에 따라 분류되고 각 층의 섬유 함량은 필수적으로 동일하다. 다층 티슈 종이의 기본 중량은 바람직하게는 10g/m² 내지 약 65g/m²이고 밀도는 약 0.60g/m³ 이하이다. 바람직하게는 기본 중량은 약 35g/m² 이하이고 밀도는 약 0.30g/m³ 이하이다. 가장 바람직하게는 밀도는 0.04g/m³ 내지 0.20g/m³이다.
- <116> 본 발명의 다층 티슈 종이 웹은 제1 층 및 제 1 층과는 연속적으로 겹친 1개 이상의 제 2 층으로 이루어진 제 2 개 이상의 겹친 층으로 이루어져 있다. 바람직하게는, 다층 티슈 종이는 3개의 겹친 층으로 이루어져 있고, 이는 내층 또는 중심층 및 2개의 외층으로 이루어지고 상기 내층이 2개의 외층 사이에 위치한다. 2개의 외층은 바람직하게는 약 0.2 내지 약 1.5mm의 평균 섬유를 갖는, 비교적 짧은 제지섬유를 60중량% 이상으로 포함한다. 상기 짧은 제지 섬유는 전형적으로는 활엽수 섬유이고, 바람직하게는 유칼립투스 섬유이다. 한편으로, 셀파이트 섬유, 열역학적으로 처리된 펄프 섬유, 화학-열역학적으로 처리된 펄프 섬유, 재생 섬유로부터 분리된 섬유를 포함하는 재생 섬유 및 그의 혼합물과 같은 짧은 섬유의 저가의 공급원을 외층 중 하나 또는 둘 다에 사용할 수 있고, 필요에 따라 내층에 혼입시킬 수 있다. 내층은 평균 섬유 길이가 약 2.0mm 이상인 섬유를 비교적 긴 제지 섬유의 중량을 기준으로 약 60% 이상의 1급 필라멘트 성분을 포함한다. 상기 긴 제지 섬유는 전형적으로는 침엽수 섬유이고 바람직하게는 북부 침엽수 크레프트 섬유이다. 제 1 도는 본 발명에 따른 3층의 1겹 화장실용 티슈의 단면도이다. 제 1 도에서, 3층의 1겹 웹(10)은 3개의 겹친 층, 내층(12) 및 2개의 외층(11)을 포함한다. 외층(11)은 주로 짧은 제지 섬유(16)으로 이루어지고, 내층(12)는 주로 긴 제지 섬유(17)로 이루어진다.
- <117> 본 발명의 또다른 바람직한 실시양태에서, 다중겹 티슈 종이 제품은 2개 이상의 다층 티슈 종이 웹을 병렬로 배치시킴으로써 형성된다. 예를 들면, 2겹 티슈 종이 제품은 제 1의 2층 티슈 종이 웹 및 제 2의 2층 티슈 종이 웹을 병렬되게 포함하도록 제조된다. 상기 예에서, 각 겹은 제 1 층 및 제 2 층을 포함하는 2층 티슈 종이 시이트이다. 제 1 층은 바람직하게는 짧은 활엽수 섬유를 포함하고 제 2 층은 바람직하게는 긴 침엽수 섬유를 포함한다. 2개의 겹은 각 겹 표면의 침엽수 단섬유는 외부로 향하고 침엽수 장섬유를 함유하는 층이 내부로 향하게 결합되어 있다. 제 2 도는 본 발명에 따른 2층의 2겹 표면 티슈의 단

면도이다. 제 2 도에서, 2층의 2겹 웹(20)은 병렬되게 위치한 2개의 겹(15)으로 이루어져 있다. 각 겹(15)은 내층(19)과 외층(18)로 이루어져 있다. 외층(18)은 주로 짧은 제지 섬유(16)로 이루어져 있고, 내층(19)은 주로 긴 제지 섬유(17)로 이루어져 있다. 이와 유사하게, 3겹 티슈 종이 제품은 3개의 다층 티슈 종이 웹을 병렬되게 배치시킴으로써 제조할 수 있다.

<118> 상기 진술에서, 본 발명은 3층(1겹 또는 2겹) 및 2층의 티슈 종이 제품에 한정되는 것은 아니다. 1개 이상의 층으로 이루어진 각 겹과 결합된 3개 이상의 겹으로 이루어진 티슈 제품은 또한 본 발명의 범위에 들어간다.

<119> 바람직하게는, 대부분의 생분해성 4급 암모늄 화합물 및 폴리하이드록시 화합물이 본 발명의 다층 티슈 종이 웹의 1개 이상의 외층내에 함유된다. 더욱 바람직하게는 대부분의 생분해성 4급 암모늄 화합물 및 폴리하이드록시 화합물이 외층 둘 다에 함유된다. 생분해성 화학 연화제 조성물은 티슈 종이 제품의 외층 또는 겹에 첨가될 때 가장 효과적이라는 것을 발견하였다. 여기서 생분해성 4급 화합물 및 폴리하이드록시 화합물의 혼합물은 본 발명의 다층 티슈 제품의 흡수도 및 연성 모두를 향상시키는 작용을 한다. 제 1 도 및 제 2 도에서, 생분해성 4급 암모늄 화합물 및 폴리하이드록시 화합물의 혼합물을 포함하는 생분해성 화학 연화제 조성물은 진한 색의 원(14)으로 나타내었다. 제 1 도 및 제 2 도에서는 대부분의 생분해성 화학 연화제 조성물(14)는 외층(11) 및 (18)에 각각 함유되어 있음을 알 수 있다.

<120> 그러나, 다층 티슈 종이 제품의 린트 내성은 생분해성 4급 암모늄 화합물 및 폴리하이드록시 화합물이 도입됨에 따라 감소된다. 그러므로, 결합제는 린팅을 억제하고 인장 강도를 증가시키기 위해 사용한다. 바람직하게는, 결합제는 본 발명의 다층 티슈 종이 웹의 내층 및 1개 이상의 외층에 함유시킨다. 더욱 바람직하게는, 결합제는 다층제품 전체에 걸쳐, 즉 내층 및 외층에 함유시킨다. 제 1 도 및 제 2 도에서, 결합제는 백색의 원(13)으로 나타내었다. 제 1 도 및 제 2 도에서 많은 결합제(13)이 내층(12) 및 (19)에 각각 함유되어 있다는 것을 알 수 있다. 또다른 바람직한 실시양태(나타내지 않음)에서, 대부분의 결합제는 다층 제품의 1개 이상의 외층, 더욱 바람직하게는 2개의 외층 모두에 함유된다.

<121> 생분해성 4급 암모늄 화합물 및 폴리하이드록시 화합물을 함유하는 생분해성 화학 연화제 조성물을 결합제와 결합시키면 탁월한 연성, 흡수성 및 린트 내성을 갖는 티슈 종이 제품을 얻을 수 있다. 대부분의 생분해성 화학 연화제 조성물을 티슈 종이의 외층 또는 외부 주름에 선택적으로 첨가시킴으로써 그의 효율을 증강시킬 수 있다. 전형적으로 결합제는 린팅을 억제하기 위하여 티슈 시이트 전체에 걸쳐 분산되어 있다. 그러나, 생분해성 화학 연화제 조성물과 마찬가지로, 결합제를 가장 필요한 부분에 선택적으로 첨가할 수 있다.

<122> 종래대로 압축된 다층 티슈 종이 및 그의 제조 방법이 당해 분야에 공지되어 있다. 상기 종이는 전형적으로 제지 조성물을 유공 형성 와이어에 위치시킴으로써 제조된다. 상기 유공 형성 와이어는 종종 당해 분야에서는 푸드리니에 와이어라고 칭한다. 조성물을 일단 유공 형성 와이어상에 위치시키면, 이를 웹이라고 부른다. 웹을 탈수 펠트에 옮겨 웹을 압축시키고 승온에서 건조시킴으로써 탈수시킨다. 본 공정과 관련해 기술된 특정한 제지 방법 및 장치는 당해 분야의 숙련자들에게 잘 공지되어 있다. 전형적인 공정에서, 점조도가 낮은 펄프 조성물을 압축된 헤드박스에 넣는다. 헤드 박스는 젖은 웹을 형성하기 위해 푸드리니에 와이어상에 펄프 완성제지원료의 얇은 침착물을 전달하기 위한서 개구를 갖는다. 웹은 전형적으로 진공 탈수에 의해 탈수되어 총 웹의 중량을 기준으로 약 7% 내지 약 25%의 점조도를 갖는 섬유로 되고 추가로 웹을 기계적인 요소, 예를 들면 원통 롤에 적용시킴으로써 생긴 압력에 적용하는 조작을 가함으로써 탈수된다.

<123> 전달 도중에 탈수된 웹을 추가로 압축시키고 당해분야에는 양키 (Yankee) 건조기라고 공지된 증기 드럼 기구에 의해 건조시킨다. 웹과는 역으로 압축하는 대량 원통형 드럼과 같은 기계적인 방법에 의해 양키 건조기에서 압력을 발생시킬 수 있다. 웹을 양키 진공기 표면과 역으로 압축시키면서 진공을 또한 가할 수 있다. 다수의 양키 건조기 드럼을 사용할 수 있고, 상기 장치에 의해 추가의 압력을 임의로 드럼 사이에 가할 수 있다. 제조된 다층 티슈 종이 구조물은 본원에서는 앞으로 종래의 압축된 다층 티슈 종이 구조물이라 칭한다. 웹은 실질적으로 기계적인 압력에 적용되는 반면, 섬유는 습하고 이어서 압축된 상태에서 건조되기 때문에 상기 시이트는 조밀하게 되었다고 생각된다.

<124> 조밀한 패턴의 다층 티슈 종이는 비교적 낮은 섬유 밀도의 고 벌크 영역 및 비교적 높은 섬유 밀도의 조밀한 구역의 배열을 갖는 것으로 특징지어진다. 고 부피 영역은 한편으로는 필로우(pillow) 영역의 특징을 갖는다. 조밀한 구역은 한편으로는 너클(knuckle) 영역이라고도 불린다. 조밀한 구역은 고 부피 영역에 산재되어 있거나 서로 부분적 또는 전체적으로 연결되어 존재한다. 조밀한 패턴의 티슈 웹의 바람직한 공정은 1967년 1월 31일 샌포드(Sanford) 및 시슨(Sisson)에게 허여된 미합중국 특허 제 3,301,746 호, 1976년 8월 10일 피터 지. 에이어스(Peter G. Ayers)에게 허여된 미합중국 특허 제 3,974,025 호, 1980년 3월 4일 파울 디. 트로칸(Paul D. Trokhan)에게 허여된 미합중국 특허 제 4,191,609 호 및 1987년 1월 20일 파울 디. 트로칸에게 허여된 미합중국 특허 제 4,637,859 호에 기술되어 있고, 상기 특허들은 모두 본원에서 참조문헌으로 인용되었다.

<125> 일반적으로, 조밀한 패턴 웹은 바람직하게는 제지 조성물을 푸드리니에 와이어와 같은 유공 형성 와이어상에 배치시켜 습윤한 웹을 형성하고 웹을 지지체 배열과 병렬로 배치시킨다. 웹은 지지체의 배열과는 역으로 압축시킴으로써 그 결과 지지체 배열과 습윤 웹의 접촉 지점과 지리학적으로 상응하는 위치에서 웹내에 조밀한 구역이 형성된다. 상기 조작 동안에 압축되지 않은 나머지 웹을 고 벌크 영역이라고 부른다. 상기 고 벌크 영역을 추가로 진공형 장치 또는 송풍식 건조기 등을 사용하여 유동 압력을 가함으로써 추가로 탈조밀화시킬 수 있다. 실질적으로 고 벌크 영역의 압축을 피하기 위해서 웹을 탈수시키고 추가로 예비 건조시킨다. 이는 바람직하게는 진공형 장치 또는 송풍식 건조기를 사용하여 유동 압력을 가함으로써 수행하거나, 다른 방법으로는 웹을 지지체 배열과 역으로 기계적 압축시키고 고 벌크 영역은 압축시키지 않는 방법에 의해 수행한다. 탈수, 선택적 예비 건조 및 조밀한 영역의 형성 조작은 수행할 단계의 총 갯수를 감소시키도록 함께 수행하거나 부분적으로 함께 수행한다. 조밀 영역의 형성, 탈수 및 선택적 예비탈수의 결과로, 웹은 완전히 건조되고 바람직하게는 여전히 기계적인 압축은 피한다. 바람직하게는 약 8% 내지 약 55%의 다층 티슈 종이 표면은 상대 밀도가 고 벌크 영역의 125% 이상인 조밀한 너클

을 포함한다.

<126> 지지체 배열은 바람직하게는 지지체 배열로서 작용하는 패턴화된 배열을 이룬 너클들을 갖는 인쇄 캐리어(carrier) 패브릭이며, 압력을 가했을때 조밀한 대역 형성을 촉진시킨다. 지지체 배열을 이루는 너클의 패턴은 이미 언급되었다. 인쇄 캐리어 구조물은 1967년 1월 31일 샌포드(Sanford) 및 시손(Sisson)에게 허여된 미합중국 특허 제 3,301,746 호, 1974년 5월 21일 살부치(Salvucci, Jr.)등에게 허여된 미합중국 특허 제 3,821,068 호, 1976년 8월 10일 에이어스(Ayers)에게 허여된 미합중국 특허 제 3,974,025 호, 1971년 3월 30일 프리드베그(Friedberg)등에게 허여된 미합중국 특허 제 3,573,164 호, 1969년 10월 21일 암네스(Anneus)에게 허여된 미합중국 특허 제 3,473,576 호, 1980년 12월 16일 트로칸(Trokhon)에게 허여된 미합중국 특허 제 4,239,065 호 및 1985년 7월 9일 트로칸에게 허여된 미합중국 특허 제 4,528,239 호에 기술되어 있고, 상기 특허들은 모두 본원에서 참조문헌으로 인용되었다.

<127> 바람직하게는, 우선 완성제지원료를 푸드리니에 와이어와 같은 유공 형성 캐리어상의 습윤 웹중에 형성시킨다. 웹을 탈수시키고 인쇄 패브릭으로 옮긴다. 선택적으로는 완성제지원료를 우선 인쇄 패브릭으로서 작용하는 유공성 지지 캐리어에 침착시킬 수 있다. 일단 형성되면, 습윤 웹을 탈수시키고, 바람직하게는 열적으로 예비건조시켜 약 40% 내지 약 80%의 선택된 섬유 점조도를 이루게 한다. 탈수는 흡입 상자 또는 기타의 진공 장치 또는 송풍식 건조기를 사용하여 수행한다. 인쇄 패브릭의 너클 인쇄는 웹을 완전 건조시키기 전에 전술된 웹에서 인쇄시킨다. 인쇄를 수행하는 방법중 하나는 기계적 압력을 가하는 것이다. 예를 들면, 양키 건조기와 같은, 인쇄 패브릭을 건조 드럼에 대해 지지하는 nip 롤을 압축시킴으로써 수행할 수 있으며, 상기 웹은 nip 롤과 건조 드럼사이에 배치된다. 또한, 바람직하게는, 인쇄 패브릭을 흡입 상자와 같은 진공 장치 또는 송풍식 건조기를 사용한 유동압력에 의해 완전 건조시키기 전에 상기 웹을 인쇄 패브릭에 대해 성형시킨다. 초기 탈수 과정 도중에, 이와는 별도로, 후속 단계 또는 그의 혼합 단계 도중에 유동 압력을 가하여 조밀한 구역의 압착을 유도할 수 있다.

<128> 압축되지 않은 비패턴-조밀 다층 티슈 종이 구조물은 1974년 5월 21일 조셉 엘. 살부치, 제이알. 및 피터 엔. 이아노스에 허여된 미합중국 특허 제 3,812,000 호 및 1980년 6월 17일 헨리 이. 백커, 알베르트 엘. 맥코널 및 리처드 슈에트에 허여된 미합중국 특허 제 4,208,459 호에 기술되어 있고, 상기 특허들은 본원에서 참조문헌으로 인용되었다. 일반적으로, 압축되지 않은 비패턴-조밀 다층 티슈 종이는 제지 완성제지원료를 푸드리니에 와이어와 같은 유공 형성 와이어상에 침착시켜 습윤 웹을 형성하고, 웹을 탈수시키고, 웹이 80% 이상의 섬유 점조도를 갖게 될때까지 기계적 압축 방법을 사용하지 않고 여분의 물을 제거하고, 웹을 크레이프 가공한다. 진공 탈수 또는 열적 건조에 의해 웹으로부터 물기를 제거한다. 그 결과 생성되는 구조물은 부드럽지만 약한 비교적 압축되지 않은 섬유의 고 벌크 시이트이다. 바람직하게는 결합재를 크레이프 가공전에 웹 부분에 첨가한다.

<129> 본 발명의 다층 티슈 종이 웹을 부드러운 흡수 다층 티슈 종이 웹이 요구되는 모든 응용에 사용할 수 있다. 특히 본 발명의 다층 티슈 종이 웹을 사용하기에 적합한 경우는 화장실용 티슈 및 고급 티슈 제품이다. 예를 들면, 본 발명의 2가지의 다층 티슈 종이 웹을 겹을 결합시켜 2겹의 고급 티슈 또는 화장실용 티슈 제품을 제조할 수 있다.

<130> 분자량 측정

<131> A. 개요

<132> 필수적으로 구분되는 중합체 물질의 특성은 그의 분자 크기이다. 중합체가 다양한 응용에 사용될 수 있게 하는 성질은 거의 모두 그들의 거대-분자적 성질에서 비롯된다. 상기 물질을 완전히 특징짓기 위해서 그들의 분자량 및 분자량 분포를 정의하고 측정하는 것이 필수적이다. 분자량 보다는 상대 분자 질량이라는 용어를 사용하는 것이 더 옳지만, 전자가 중합체 분야에서 더 일반적으로 사용된다. 분자량 분포를 측정하는 것이 항상 실용적인 것은 아니다. 그러나, 크로마토 그래피 기술을 사용할때는 더욱 필요한 일이다. 오히려 평균 분자량의 관점에서 분자 크기를 표현하는 것이 신뢰성이 있다.

<133> B. 평균 분자량

<134> 상대 분자 질량(M_i)을 갖는 분자의 중량 분획(w_i)을 나타내는 단순 분자량 분포를 고려할때, 몇 개의 유용한 평균값을 정의할 수 있다. 특정 크기(M_i)의 분자 갯수(N_i)를 기준으로 평균값을 내면 평균 분자량의 수를 구할 수 있다.

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

<136> 상기 정의의 중요한 결과는 수 평균 분자량(\overline{M}_n)은 아보가드로수의 분자를 함유한다는 것이다. 분자량의 정의는 일분산된 분자중, 즉 동일한 분자량을 갖는 분자의 정의와 일치하다. 더욱 중요한 것은 일정한 무게의 다분산 중합체에서 분자의 갯수를 동일한 방법으로 측정하면, \overline{M}_n 을 쉽게 계산할 수 있다는 것을 알아낸 것이다. 이는 총괄성 측정을 기본으로 한 것이다.

<137> 임의의 질량(M_i)을 갖는 분자의 중량 분획(w_i)을 기준으로 평균을 내었을때 중량 평균 분자량은 하기와 같이 정의된다:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum w_i M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum N_i M_i^2}{\sum N_i M_i}$$

<139> \overline{M}_w 는 중합체의 용용 점도 및 물성과 같은 특성을 더욱 정확하게 반영하기 때문에 중합체의 분

자량을 표현하기에 \overline{M}_n 보다 더 유용한 수단이며 본 발명에서 상기 목적을 위해 사용된다.

<140> 분석 법 및 시험 방법

<141> 본원에서 사용된 또는 티슈 종이 웹에 보유된 생분해가능하게 처리하는 화학물질의 양의 분석법은 당해 응용 분야에서 허용된 임의의 방법으로 수행한다.

<142> A. 에스테르-작용성 4급 암모늄 및 폴리하이드록시 화합물의 정량분석법

<143> 예를 들어, 티슈 종이에 보유된 에스테르-작용성 4급 암모늄 화합물(예: 디에스테르 디(수소화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDHTDMAC)(즉, ADOGEN DDMC))는 DEDHTDMAC를 유기 용매로 용매 추출시킨후, 디미돔 브로마이드를 지시제로 사용하여 양이온/음이온 적정을 수행시켜 결정할 수 있다. PEG-400과 같은 폴리하이드록시 화합물의 양은 물과 같은 수성 용매내에서 추출시킨후 기체 크로마토그래피 또는 열량계법을 사용하여 추출액내의 PEG-400 양을 결정할 수 있다. 상기 방법은 예시적이고, 티슈 종이에 보유된 특정 성분의 양을 결정하는데 유용한 다른 방법을 배제하려는 것은 아니다.

<144> B. 친수성(흡수성)

<145> 다층 티슈 종이의 친수성은 일반적으로 다층 티슈 종이 물에 의해 젖는 경향을 말한다. 다층 티슈 종이의 친수성은 건조한 다층 티슈 종이 완전히 물로 젖게 되는데 필요한 시간을 결정함으로써 정량 분석된다. 상기 시간을 "습윤 시간"이라고 부른다. 습윤 시간을 일관되고 반복적으로 시험하기 위해서 하기의 습윤 시간 결정법을 사용할 수 있다. 첫째로, 조건을 갖춘 단위 견본 시이트(종이 견본을 시험하기 위한 환경적 조건은 TAPPI 방법 T 402에 기술된 바와 같이 23±1°C 및 5±2% R.H.이다)로서 약 4-3/8in × 4-3/4in(약 11.1cm × 12cm)의 다층 티슈 종이 구조물을 제공한다. 둘째로, 시이트를 동일하게 4중으로 접고, 약 0.75 in(약 1.9cm) 내지 약 1 in(약 2.5cm)의 직경의 공이 되게 뚫는다. 세째로, 공모양으로 뚫힌 시이트를 23±1°C에서 증류수 표면에 놓고 동시에 타이머를 작동시킨다. 네째로, 공모양 시이트가 완전히 젖게 되었을때 타이머를 중지시킨다. 습윤의 완결은 육안으로 관찰한다.

<146> 물론, 본 발명의 다층 티슈 종이 실시양태의 친수성 성질은 제조후에 즉시 결정할 수 있다. 그러나, 다층 티슈 종이를 제조한후 첫번째 2주동안, 즉 종이가 제조된지 2주가 지난후에 소수성의 실질적인 증가가 이루어질 수 있다. 따라서, 습윤 시간은 상기 2주가 끝나는 시점에서 측정하는 것이 바람직하다. 또한, 실온에서 2주가 끝날때 측정된 습윤 시간을 "2주 습윤 시간"이라고 한다.

<147> C. 생분해성

<148> 본 발명에서 사용하기에 적합한 물없이도 자기-유화가능한 생분해성 화학 연화제 조성물은 생분해가능하다. 본원에서 사용한 "생분해성"이라는 용어는 미생물에 의해 기체가 완전히 분해되어 이산화탄소, 물, 생물체 및 무기 물질로 되는 것을 말한다. 생분해성 잠재력은 이산화탄소 발생을 및, 단순한 탄소 및 에너지 공급원 및 균질화된 활성 슬러지의 상층액으로부터 수득한 묽은 박테리아성 접종물을 시험 물질로서 함유하는 매질로부터 용존 유기 탄소가 제거되는 속도를 측정함으로써 평가한다. 적당한 생분해도 측정법을 기술하고 있는 라슨(Larson)의 문헌["Estimation of Biodegradation Potential of Xenobiotic Organic Chemicals", Applied and Environmental Microbiology, Volume 38(1979), 1153-61 페이지]를 참조한다. 상기 방법을 사용하여 기체가 70%의 이산화탄소가 발생되고 28일동안 90%이상의 용존 유기 탄소가 제거된 것으로 나타난다면, 상기 기체는 쉽게 생분해가능하다. 본 발명에서 사용된 연화제는 상기 생분해도 조건을 만족시킨다.

<149> D. 밀도

<150> 본원에서 사용된 다층 티슈 종이의 밀도는 적당한 전환방법을 사용하여 칼리퍼로 분할한 종이의 기본 중량으로서 계산되는 평균 밀도이다. 본원에서 사용된 다층 티슈 종이의 칼리퍼는 95g/in²(15.5g/cm²)의 압축력을 적용하였을때 종이의 두께이다.

<151> E. 린트

<152> 건조 린트

<153> 건조 린트는 수더랜드 러브 테스터(Sutherland Rub Tester), 한 조각의 검은 펠트, 4파운드짜리 추 및 헌터 칼라 메터(Hunter Color meter)를 사용하여 측정할 수 있다. 수더랜드 테스터는 추를 매단 샘플이 정지한 샘플을 가로질러 앞뒤로 칠 수 있게 한 모터-동력의 장치이다. 검은 펠트 조각에 4파운드짜리 추를 매단다. 상기 테스터는 5번 칠때마다 정지 샘플위로 추를 단 펠트를 문지르거나 움직이게 된다. 검은 펠트의 헌터 칼라(Hunter Color) L 값은 문지르기 전후에 결정한다. 2개의 헌터 칼라 값의 차가 건조 린트의 측정값을 이룬다. 종래 기술에 공지된 기타의 건조 린트 측정 방법을 또한 사용할 수 있다.

<154> 습윤 린트

<155> 티슈 샘플의 습윤 린트 성질을 측정하는 적합한 방법은 본원에서 참조문헌으로 인용된 1990년 8월 21일 월터(Walter) 등에게 허여된 미합중국 특허 제 4,950,545 호에 기술되어 있다. 상기 방법은 티슈 샘플을 두개의 강철 롤에 통과시키고 이중 하나는 부분적으로 수욕에 침지시킴을 필수적으로 포함한다. 티슈 샘플로부터 수득한 린트를 수욕에서 습윤하게 한 강철 롤에 옮긴다. 강철 롤을 계속해서 회전시켜 린트를 수욕에 침착시킨다. 린트를 회수하고 계수한다. 월터 등의 특허의 5번째 컬럼 45번째 줄 내지 6번째 컬럼 27번째 줄을 참조한다. 종래 기술에 공지된 기타의 습윤 린트 측정 방법을 사용할 수 있다.

<156> 임의 성분

<157> 종이 제조에 통상적으로 사용되는 기타 화학물질을 본원에서 기술한 생분해성 화학 연화제 조성물에 첨가하거나, 이들이 섬유성 물질의 연성 및 흡수성에 심각한 역효과를 미치지 않는 한 제지 조성물에 첨가하여 생분해성 화학 연화제 조성물의 작용을 향상시킬 수 있다.

- <158> 예를 들면, 계면활성제를 본 발명의 다층 티슈 종이 웹을 처리하는데 사용할 수 있다. 필요하다면, 계면활성제의 양은 바람직하게는 다층 티슈 종이의 건조 섬유 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 내지 2.0 중량%이다. 계면활성제는 바람직하게는 8개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬쇄를 갖는다. 음이온성 계면활성제의 예는 선형 알킬 설포네이트 및 알킬벤젠 설포네이트이다. 음이온성 계면활성제의 예는 뉴욕 뉴욕 소재 크로다 인코포레이티드(Croda, Inc.) 제조의 크로데스타(Crodesta) SL-40과 같은 알킬글리코시드 에스테르; 1977년 3월 8일 더블유.케이. 랑돈(W.K.Langdon)등에게 허여된 미합중국 특허 제 4,011,389 호에 기술된 알킬글리코시드 에테르; 및 코벡터컷 그린위치 소재 글리코 케미칼스 인코포레이티드(Glyco Chemicals Inc.) 제조 페고스퍼스(Pegosperse) 200ML 및 뉴저지 크랜버리 소재 롱 프랑 코포레이션 제조 IGEPAL RC-520과 같은 알킬폴리에톡실화 에스테르를 포함하는 알킬글리코시드이다.
- <159> 임의의 화학적 첨가제의 상기 열거는 단지 예를 들기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.
- <160> 하기의 실시예는 본 발명의 실시를 설명하기 위한 것이며 그것을 제한하기 위한 것은 아니다.
- <161> 실시예 1
- <162> 이 실시예의 목적은, 디에스테르 디(접촉 경화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDTHTDMAC) 및 폴리옥시에틸렌 글리콜 400(PEG-400)의 혼합물을 포함하는, 실질적으로 수분이 없는 자기-유화 가능한 생분해성 화학 연화제 조성물을 제조하는 데 사용될 수 있는 방법을 예시하는 것이다.
- <163> 하기의 과정에 따라 수분이 없는 자기-유화 가능한 생분해성 화학 연화제 조성물을 제조한다: 1. DEDTHTDMAC 및 PEG-400의 당량을 개별적으로 계량하고; 2. PEG를 66°C(150°F)로 가열하고; 3. DEDTHTDMAC를 PEG에 용해시켜 66°C(150°F)에서 용융 용액을 생성하고; 4. 적절하게 혼합시켜 PEG 내 DEDTHTDMAC의 균질한 혼합물을 생성시키고; 5. (4)의 균질한 혼합물을 실온으로 냉각시켜 고체 형태로 만든다.
- <164> 실질적으로 수분이 없는 자기-유화 가능한 생분해성 화학 연화제 조성물(5)은 화학물질 공급기(예컨대, 오하이오 더블린 소재의 쉐렉스 캄파니)에서 미리 혼합된 다음(상기 단계 1 내지 5), 생분해성 화학 연화제 조성물의 최종 사용자에게까지 경제적으로 수송된 후, 원하는 점조도로 희석될 수 있다.
- <165> 실시예 2
- <166> 이 실시예의 목적은 디에스테르 디(접촉 경화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDTHTDMAC)의 혼합물 및 글리세롤과 PEG-400의 혼합물을 포함하는, 실질적으로 수분이 없는 자기-유화 가능한 생분해성 화학 연화제 조성물을 제조하는 데 사용될 수 있는 방법을 예시하는 것이다.
- <167> 하기의 과정에 따라 실질적으로 수분이 없는 자기-유화 가능한 생분해성 화학 연화제 조성물을 제조한다: 1. 글리세롤 및 PEG-400의 혼합물을 75:25(중량비)로 블렌딩시키고; 2. DEDTHTDMAC 및 혼합물(1)의 당량을 개별적으로 계량하고; 3. (1)의 혼합물을 66°C(150°F)로 가열하고; 4. DEDTHTDMAC를 (3)에 용해시켜 66°C(150°F)에서 용융 용액을 생성하고; 5. 적절하게 혼합시켜 (3) 내 DEDTHTDMAC의 균질한 혼합물을 생성시키고; 6. (5)의 균질한 혼합물을 실온으로 냉각시켜 고체 형태로 만든다.
- <168> 실질적으로 수분이 없는 자기-유화 가능한 생분해성 화학 연화제 조성물(6)은 화학물질 공급기(예컨대, 오하이오 더블린 소재의 쉐렉스 캄파니)에서 미리 혼합된 다음(상기 단계 1 내지 6), 생분해성 화학 연화제 조성물의 최종 사용자에게까지 경제적으로 수송된 후, 원하는 점조도로 희석될 수 있다.
- <169> 실시예 3
- <170> 이 실시예의 목적은, 디에스테르 디(접촉 경화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDTHTDMAC) 및 폴리옥시에틸렌 글리콜 400(PEG-400) 및 일시적 습윤 강도 수지를 포함하는 화학 연화제 조성물로 처리한 연질의 흡수성 린트 내성의 화장실용 다층의 티슈 종이를 제조하기 위한 건조에 의한 취입법 및 적층 제지 기법을 사용하는 방법을 예시하는 것이다.
- <171> 시험용 규모의 푸드리니에 제지 기계를 본 발명의 실시예에 사용한다. 첫째, 실시예 1의 과정에 따라 화학 연화제 조성물을 제조하며, 이 때 고체상태의 DEDTHTDMAC 및 폴리하이드록시 화합물의 균질한 예비혼합물을 66°C(150°F)에서 재용융시킨다. 그 다음, 용융 혼합물을 조절된 물 탱크(pH=3, 온도=66°C)에 분산시켜 미세한 수포 분산액을 생성시킨다. 광학 현미경 기법을 사용하여 수포 분산액의 입경을 측정한다. 입경 범위는 0.1 내지 1.0 μ이다.
- <172> 둘째, 통상의 재-펄프제조기(repulper)에서 NSK의 수성 슬러리 3중량%를 제조한다. NSK 슬러리를 서서히 정제하고 일시적 습윤 강도 수지(즉, 뉴욕 뉴욕 소재의 내쇼날 스타치 앤드 케미칼 코포레이션에 의해 시판중인 내쇼날 스타치 78-0080)의 2% 용액을 NSK 원료관에 0.75%(건조 섬유의 중량을 기준으로)의 속도로 첨가하고; 인-라인(in-line) 혼합기에 의해 일시적 습윤 강도 수지의 NSK 섬유에의 흡착을 증진시킨다. NSK 슬러리를 팬 펌프(fan pump)에서 0.2%의 점조도로 희석한다.
- <173> 셋째, 통상의 재-펄프제조기에서 유칼립투스 섬유의 수성 슬러리 3중량%를 제조한다. 일시적 습윤 강도 수지(즉, 뉴욕 뉴욕 소재의 내쇼날 스타치 앤드 케미칼 코포레이션에 의해 시판중인 내쇼날 스타치 78-0080)의 2% 용액을 원료 펌프 전의 유칼립투스 원료관에 0.1%(건조 섬유의 중량을 기준으로)의 속도로 첨가하고; 생분해성 화학 연화제 혼합물의 1% 용액을 인-라인 혼합기 전의 유칼립투스 원료관에 0.2%(건조 섬유의 중량을 기준으로)의 속도로 첨가한다. 유칼립투스 슬러리를 팬 펌프에서 0.2%의 점조도로 희석한다.
- <174> 처리된 표면처리 혼합물(NSK 30%/유칼립투스 70%)을 헤드박스(head box)안에서 블렌딩시키고, 푸드리니에 와이어상에 침착시켜 가공하지 않은 웹을 제조한다. 푸드리니에 와이어를 통하여 탈수가 일어나고, 이는 전향장치 및 진공 상자에 의해 보조된다. 푸드리니에 와이어는 in당 각각 84개의 기계 방향 및 76개의 교차 기계 방향 단필라멘트를 갖는 5-셰드(shed)의 새틴 직조 구조의 것이다. 가공하지 않은 습윤 웹을 감광성중합체 와이어(전달시 섬유 점조도가 15%이다)로부터 감광성중합체 패브릭(1 in² 당 562개의 선형 아이다호(Idaho) 셀을 가지며, 40%의 접합 영역(knuckle area) 및 9밀의 감광성중합체 깊이를 갖는

다)로 전달한다. 웹의 섬유 점조도가 28%로 될 때까지 진공에 의해 배수시킴으로써 추가로 탈수시킨다. 패턴화된 웹을 공기-취입에 의해 예비건조시켜 섬유 점조도가 65중량%로 되게 한다. 그 다음, 웹을 0.25% 폴리비닐 알콜(PVA) 수용액을 포함하는 분사 크레이핑(creping) 접착제로 양키(Yankee) 건조기의 표면에 접착시킨다. 섬유 점조도를 96%까지 증가시킨 후, 웹을 닥터 블레이드(doctor blade)로 건조 크레이핑시킨다. 닥터 블레이드는 베벨 각도가 25° 이고 양키 건조기에 대하여 접착 각도가 81° 이도록 위치시키고; 양키 건조기를 800fpm(ft/분)(244m/분)에서 작동시킨다. 건조 웹을 700fpm(214m/분)의 속도로 롤러(roll)내로 성형시킨다.

- <175> 웹을 1겹의 다층 티슈 종이 제품으로 전환시킨다. 다층의 티슈 종이는 기본중량이 18 #/3M ft²이고, 생분해성 화학 연화제 혼합물 0.2% 및 일시적 습윤 강도 수치 0.3%를 함유한다. 중요한 점은, 생성된 다층의 티슈 종이 가 연질이고 흡수성있고, 우수한 린트 내성을 가지며, 고급 티슈 및/또는 화장실용 티슈로서 사용하기에 적합하다는 것이다.
- <176> 실시예 4
- <177> 이 실시예의 목적은, 디에스테르 디(접착 경화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDTHDMAC) 및 폴리하이드록시 화합물(글리세롤/PEG-400)과 건조 강도 첨가제 수지의 혼합물을 포함하는 화학 연화제 조성물로 처리한 연질의 흡수성 린트 내성의 화장실용 다층의 티슈 종이를 제조하기 위한 건조에 의한 취입법 및 적층 제지 기법을 사용하는 방법을 예시하는 것이다.
- <178> 시험용 규모의 푸드리니에 제지 기계를 본 발명의 실시예에 사용한다. 첫째, 실시예 2의 과정에 따라 화학 연화제 조성물을 제조하며, 이 때 고체상태의 DEDTHDMAC 및 폴리하이드록시 화합물의 균질한 예비혼합물을 66°C(150°F)에서 재용융시킨다. 그 다음 용융 혼합물을 조절된 물 탱크(pH=3, 온도=66°C)에 분산시켜 미세한 수포 분산액을 생성시킨다. 광학 현미경 기법을 사용하여 수포 분산액의 입경을 측정한다. 입경 범위는 0.1 내지 1.0µ이다.
- <179> 둘째; 통상의 재-펄프제조기에서 NSK의 수성 슬러리 3중량%를 제조한다. NSK 슬러리를 서서히 정제하고 건조 강도 수치(즉, 오하이오 페어필드 소재의 아메리칸 시안아미드 캄파니에 의해 시판중인 악코(Acco) 514, 악코 711)의 2% 용액을 NSK 원료관에 0.2%(건조 섬유의 중량을 기준으로)의 속도로 첨가한다. 인-라인 혼합기에 의해 건조 강도 수지의 NSK 섬유에의 흡착을 증진시킨다. NSK 슬러리를 팬 펌프에서 0.2%의 점조도로 희석한다.
- <180> 세째, 통상의 재-펄프제조기에서 유칼립투스 섬유의 수성 슬러리 3중량%를 제조한다. 건조 강도 수치(즉, 오하이오 페어필드 소재의 아메리칸 시안아미드 캄파니에 의해 시판중인 악코 514, 악코 711)의 2% 용액을 원료 펌프 전의 유칼립투스 원료관에 0.1%(건조 섬유의 중량을 기준으로)의 속도로 첨가하고; 생분해성 화학 연화제 혼합물의 1% 용액을 인-라인 혼합기 전의 유칼립투스 원료관에 0.2%(건조 섬유의 중량을 기준으로)의 속도로 첨가한다. 유칼립투스 슬러리를 팬 펌프에서 0.2%의 점조도로 희석한다.
- <181> 처리된 표면처리 혼합물(NSK 30%/유칼립투스 70%)을 헤드박스 안에서 블렌딩시키고, 푸드리니에 와이어상에 침착시켜 가공하지 않은 웹을 제조한다. 푸드리니에 와이어를 통하여 탈수가 일어나고, 이는 전향장치 및 진공 상자에 의해 보조된다. 푸드리니에 와이어는 in당 각각 84개의 기계 방향 및 76개의 교차 기계 방향 단필라멘트를 갖는 5-스레드의 새틴 직조 구조의 것이다. 가공하지 않은 습윤 웹을 감광성 중합체 와이어(운반시 섬유 점조도가 15%임)로부터 감광성중합체 패브릭(1 in² 당 562개의 선형 아이다호 셀을 갖고, 40%의 접합 영역 및 9mil의 감광성중합체 깊이를 갖는다)로 전달한다. 웹의 섬유 점조도가 28%로 될 때까지 진공에 의해 배수시킴으로써 추가로 탈수시킨다. 패턴화된 웹을 공기-취입내 의해 예비건조시켜 섬유 점조도가 65중량%로 되게 한다. 그 다음, 웹을 0.25% 폴리비닐 알콜(PVA) 수용액을 포함하는 분사 크레이핑 접착제로 양키 건조기의 표면에 접착시킨다. 섬유 점조도를 96%까지 증가시킨 후, 웹을 닥터 블레이드로 건조 크레이핑시킨다. 닥터 블레이드는 베벨 각도가 25° 이고 양키 건조기에 대하여 접착 각도가 81° 이도록 위치시키고; 양키 건조기를 800fpm(ft/분)(244m/분)에서 작동시킨다. 건조 웹을 700fpm(214m/분)의 속도로 롤러내로 성형시킨다.
- <182> 2겹의 웹을 다층의 티슈 종이 제품내로 성형시키고, 겹-결합 기법(ply bonded technique)을 사용하여 이들을 함께 적층시킨다. 다층의 티슈 종이는 기본중량이 23 #/3M ft²이고, 생분해성 화학 연화제 혼합물 0.1% 및 건조 강도 수치 0.2%를 함유한다. 중요한 점은, 생성된 다층의 티슈 종이 가 연질되고 흡수성있고, 우수한 린트 내성을 가지며, 고급 티슈 및/또는 화장실용 티슈로서 사용하기에 적합하다는 것이다.
- <183> 실시예 5
- <184> 이 실시예의 목적은, 디에스테르 디(접착 경화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDTHDMAC) 및 폴리옥시에틸렌 글리콜 400(PEG-400), 건조 강도 첨가제 및 보유 보조제로서 양이온성 폴리아크릴아미드 첨가제 수치(퍼콜(Percol) 175)를 포함하는 화학 연화제 조성물로 처리한 연질의 흡수성 린트 내성의 화장실용 다층의 티슈 종이를 제조하기 위한 건조에 의한 취입법 및 적층 제지 기법을 사용하는 방법을 예시하는 것이다.
- <185> 시험용 규모의 푸드리니에 제지 기계를 본 발명의 실시예에 사용한다. 첫째, 실시예 1의 과정에 따라 화학 연화제 조성물을 제조하며, 이 때 고체상태의 DEDTHDMAC 및 폴리하이드록시 화합물의 균질한 예비혼합물을 66°C(150°F)에서 재용융시킨다. 그 다음, 용융 혼합물을 조절된 물 탱크(pH=3, 온도=66°C)에 분산시켜 미세한 수포 분산액을 생성시킨다. 광학 현미경 기법을 사용하여 수포 분산액의 입경을 측정한다. 입경 범위는 0.1 내지 1.0µ이다.
- <186> 둘째, 통상의 재-펄프제조기에서 NSK의 수성 슬러리 3중량%를 제조한다. NSK 슬러리를 서서히 정제하고 건조 강도 수치(즉, 오하이오 페어필드 소재의 아메리칸 시안아미드 캄파니가 시판중인 악코 514,

악코⁷ 711)의 2% 용액을 NSK 원료관에 0.2%(건조 섬유 중량을 기준으로)의 속도로 첨가한다. 인-라인 혼합기에 의해 건조 강도 수지의 NSK 섬유에의 흡착을 증진시킨다. NSK 슬러리를 팬 펌프에서 0.2%의 점조도로 희석한다.

- <187> 세제, 통상의 재-펄프제조기에서 유칼립투스 섬유의 수성 슬러리 3중량%를 제조한다. 생분해성 화학 연화제 혼합물의 1% 용액을 원료 펌프 전의 유칼립투스 원료관에 0.2%(건조 섬유 중량을 기준으로)의 속도로 첨가하고; 퍼콜⁷ 175의 0.05% 용액을 팬 펌프 전의 유칼립투스 층에 0.05%(건조 섬유 중량을 기준으로)의 속도로 첨가한다. 인-라인 혼합기에 의해 생분해성 화학 연화제 조성물의 유칼립투스 섬유에의 흡착을 증진시킨다. 유칼립투스 슬러리를 팬 펌프에서 0.2%의 점조도로 희석한다.
- <188> 처리된 표면처리 혼합물(NSK 30%/유칼립투스 70%)을 헤드박스안에서 블렌딩시키고, 푸드리니에 와이어상에 침착시켜 가공하지 않은 웹을 제조한다. 푸드리니에 와이어를 통하여 탈수가 일어나고, 이는 전향장치 및 진공 상자에 의해 보조된다. 푸드리니에 와이어는 in당 각각 84개의 기계 방향 및 76개의 교차 기계 방향 단필라멘트를 갖는 5-스레드의 새틴 직조 구조의 것이다. 가공하지 않은 습윤 웹을 푸드리니에 와이어(전달시 섬유 점조도가 15%임)로부터 통상의 펠트(felt)로 전달한다. 웹의 섬유 점조도가 35%로 될 때까지 진공에 의해 배수시킴으로써 추가로 탈수시킨다. 그 다음, 웹을 양키 건조기의 표면에 접촉시킨다. 섬유 점조도를 96%까지 증가시킨 후, 웹을 닥터 블레이드로 건조 크레이핑시킨다. 닥터 블레이드는 베벨 각도가 25° 이고 양키 건조기에 대하여 접촉 각도가 81° 이도록 위치시키고; 양키 건조기를 800fpm(ft/분)(244m/분)에서 작동시킨다. 건조 웹을 700fpm (214m/분)의 속도로 롤러내로 성형시킨다.
- <189> 2겹의 웹을 다층의 티슈 종이 제품내로 성형시키고, 겹-결합기법을 사용하여 이들을 함께 적층시킨다. 다층의 티슈 종이는 기본중량이 23 #/3M ft²이고, 생분해성 화학 연화제 혼합물 0.1%, 건조 강도 수지 0.1% 및 보유 보조 수지 0.05%를 함유한다. 중요한 점은, 생성된 다층의 티슈 종이 연질이고 흡수성 있고, 우수한 린트 내성을 가지며, 고급 티슈 및/또는 화장실용 티슈로서 사용하기에 적합하다는 것이다.
- <190> 실시예 6
- <191> 이 실시예의 목적은, 디에스테르 디(접촉 경화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드(DEDTHTDMAC) 및 폴리옥시에틸렌 글리콜 400(PEG-400), 영구적 습윤 강도 수지 및 보유 보조제(퍼콜⁷ 175)를 포함하는 화학 연화제 조성물로 처리한 연질의 흡수성 린트 내성의 화장실용 다층의 티슈 종이를 제조하기 위한 건조에 의한 취입법 및 적층 제지 기법을 사용하는 방법을 예시하는 것이다.
- <192> 시험용 규모의 푸드리니에 제지 기계를 본 발명의 실시예에 사용한다. 첫째, 실시예 1의 과정에 따라 화학 연화제 조성물을 제조하며, 이 때 고체상태의 DEDTHTDMAC 및 폴리하이드록시 화합물의 균질한 예비혼합물을 66°C (150°F)에서 재용융시킨다. 그 다음, 용융 혼합물을 조절된 물 탱크(pH=3, 온도=66°C)에 분산시켜 미세한 수포 분산액을 생성시킨다. 광학 현미경 기법을 사용하여 수포 분산액의 입경을 측정한다. 입경 범위는 0.1 내지 1.0 μ이다.
- <193> 둘째, 통상의 재-펄프제조기에서 NSK의 수성 슬러리 3중량%를 제조한다. NSK 슬러리를 서서히 정제하고 영구적 습윤 강도 수지(즉, 델라웨어 월링톤 소재의 헤르쿨레스 인코포레이티드에 의해 시판중인 키멘⁷(Kymene) 557H)의 2% 용액을 NSK 원료관에 1%(건조 섬유 중량을 기준으로)의 속도로 첨가한다. 인-라인 혼합기에 의해 일시적 습윤 강도 수지의 NSK 섬유에의 흡착을 증진시킨다. NSK 슬러리를 팬 펌프에서 0.2%의 점조도로 희석한다.
- <194> 세제, 통상의 재-펄프제조기에서 유칼립투스 섬유의 수성 슬러리 3중량%를 제조한다. 생분해성 화학 연화제 혼합물의 1% 용액을 인-라인 혼합기 전의 유칼립투스 원료관에 0.2%(건조 섬유 중량을 기준으로)의 속도로 첨가하고; 퍼콜⁷ 175의 0.5% 용액을 팬 펌프 전의 유칼립투스 층에 0.05%(건조 섬유 중량을 기준으로)의 속도로 첨가한다. 유칼립투스 슬러리를 팬 펌프에서 0.2%의 점조도로 희석한다.
- <195> 처리된 표면처리 혼합물(NSK 50%/유칼립투스 50%)을 헤드박스안에서 블렌딩시키고, 푸드리니에 와이어상에 침착시켜 가공하지 않은 웹을 제조한다. 푸드리니에 와이어를 통하여 탈수가 일어나고, 이는 전향장치 및 진공 상자에 의해 보조된다. 푸드리니에 와이어는 in당 각각 84개의 기계 방향 및 76개의 교차 기계 방향 단필라멘트를 갖는 5-스레드의 새틴 직조 구조의 것이다. 가공하지 않은 습윤 웹을 감광성 중합체 와이어(전달시 섬유 점조도가 15%임)로부터 감광성중합체 직물(in² 당 711개의 신형 아이다호 셀을 갖고, 40%의 접합 영역 및 9밀의 감광성중합체 깊이를 갖는다)로 전달한다. 웹의 섬유 점조도가 28%로 될 때까지 진공에 의해 배수시킴으로써 추가로 탈수시킨다. 패턴화된 웹을 공기-취입에 의해 예비건조시켜 섬유 점조도가 65중량%로 되게 한다. 그 다음, 웹을 0.25% 폴리비닐 알콜(PVA) 수용액을 포함하는 분사 크레이핑 접착제로 양키 건조기의 표면에 접촉시킨다. 섬유 점조도를 96%까지 증가시킨 후, 웹을 닥터 블레이드로 건조 크레이핑시킨다. 닥터 블레이드는 베벨 각도가 25° 이고 양키 건조기에 대하여 접촉 각도가 81° 이도록 위치시키고; 양키 건조기를 800fpm(ft/분)(244m/분)에서 작동시킨다. 건조 웹을 700fpm (214m/분)의 속도로 롤러내로 성형시킨다.
- <196> 2겹의 웹을 다층의 티슈 종이 제품내로 성형시키고, 겹-결합기법을 사용하여 이들을 함께 적층시킨다. 다층의 티슈 종이는 기본중량이 23 #/3M ft²이고, 영구적 습윤 강도 수지 1%, 생분해성 화학 연화제 혼합물 0.2% 및 보유 보조 수지 0.05%를 함유한다. 중요한 점은, 생성된 다층의 티슈 종이 연질이고 흡수성 있고, 우수한 린트 내성을 가지며, 고급 티슈 및/또는 화장실용 티슈로서 사용하기에 적합하다는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

fiber)를 포함하는

다층 티슈 종이 웹.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

침엽수 섬유가 북부 크래프트(Kraft) 침엽수 섬유이고 활엽수 섬유가 유칼립투스 섬유인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

내층이 침엽수 섬유, 또는 침엽수 섬유와 저가 섬유와의 혼합물을 포함하고 1개 이상의 외층이 저가 섬유, 또는 활엽수 섬유와 저가 섬유와의 혼합물을 포함하는

다층 티슈 종이 웹.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

저가 섬유가 셀파이트 섬유, 열역학적으로 처리된 펄프 섬유, 화학-열역학적으로 처리된 펄프 섬유, 재생 섬유 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는

다층 티슈 종이 웹.

청구항 9

제 4 항에 있어서,

웹이 3개의 층을 갖는 단일 겹(ply)을 적어도 포함하는

다층 티슈 종이 웹.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

결합제 물질이 영구 습윤 강도 수지, 일시적 습윤 강도 수지, 건조 강도 수지, 보유 보조 수지 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는

다층 티슈 종이 웹.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

결합제 물질이 폴리아미드-에피클로로히드린 수지, 폴리아크릴아미드 수지 및 이의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택된 영구 습윤 강도 수지인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

결합제 물질이 전분계 일시적 습윤 강도 수지인

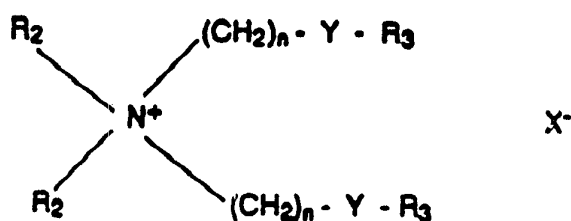
다층 티슈 종이 웹.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

생분해성 4급 암모늄 화합물이 하기 일반식의 화합물인

다층 티슈 종이 웹.



상기식에서,

각각의 R_2 치환체는 C_1-C_6 알킬 또는 하이드록시알킬 그룹, 벤질 그룹 또는 이들의 혼합물이고;

각각의 R_3 치환체는 C_{11} - C_{21} 하이드로카빌 그룹, 또는 치환된 하이드로카빌 또는 이들의 혼합물이고;

Y 는 $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-NH-C(O)-$, $-C(O)-NH-$, 또는 이들의 혼합물이고;

n 은 1 내지 4이고;

X^- 는 적합한 음이온이다.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

R_2 가 메틸이고, R_3 이 C_{15} - C_{17} 알킬 또는 알케닐인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

Y 가 $-O-C(O)-$ 또는 $-C(O)-O-$ 인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 16

제 13 항에 있어서,

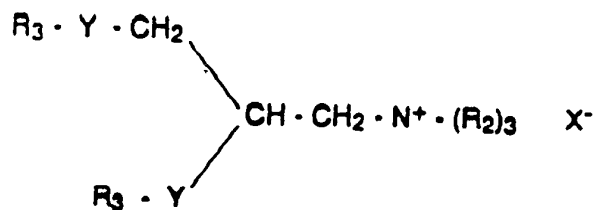
X^- 가 클로라이드 또는 메틸설페이트인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

생분해성 4급 암모늄 화합물이 하기 일반식의 화합물인 다층 티슈 종이 웹.



상기식에서,

각각의 R_2 는 C_1 - C_4 알킬 또는 하이드록시알킬 그룹, 벤질 그룹 또는 이들의 혼합물이고;

각각의 R_3 은 C_{11} - C_{21} 하이드로카빌 그룹, 또는 치환된 하이드로카빌 또는 이들의 혼합물이고;

Y 는 $-O-C(O)-$, $-C(O)-O-$, $-NH-C(O)-$, $-C(O)-NH-$, 또는 이들의 혼합물이고;

X^- 는 적합한 음이온이다.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

R_2 가 메틸이고 R_3 이 C_{15} - C_{17} 알킬 또는 알케닐인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 19

제 17 항에 있어서,

Y 가 $-O-C(O)-$ 또는 $-C(O)-O-$ 인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 20

제 17 항에 있어서,

X^- 가 클로라이드 또는 메틸설페이트인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

폴리하이드록시 화합물이 글리세롤, 솔비톨, 150 내지 800의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리글리세롤, 200 내지 4000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹으로부터 선택되는

다층 티슈 종이 웹.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

폴리하이드록시 화합물이 200 내지 1000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜 및 폴리옥시프로필렌 글리콜로 이루어진 그룹으로부터 선택되는

다층 티슈 종이 웹.

청구항 23

제 1 항에 있어서,

폴리하이드록시 화합물이 글리세롤인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 24

제 1 항에 있어서,

폴리하이드록시 화합물이 150 내지 800의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리글리세롤인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 25

제 1 항에 있어서,

폴리하이드록시 화합물이 200 내지 1000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜과 글리세롤과의 혼합물인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 26

제 1 항에 있어서,

폴리하이드록시 화합물이 150 내지 800의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리글리세롤과 글리세롤과의 혼합물인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 27

제 1 항에 있어서,

폴리하이드록시 화합물이 150 내지 800의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리글리세롤과 200 내지 1000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜과의 혼합물인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 28

제 1 항에 있어서,

생분해성 4급 암모늄 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 중량비가 1.0 : 0.3 내지 0.3 : 1.0인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 29

제 28 항에 있어서,

생분해성 4급 암모늄 화합물과 폴리하이드록시 화합물의 중량비가 1.0 : 0.7 내지 0.7 : 1.0인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 30

제 22 항에 있어서,

폴리하이드록시 화합물이 200 내지 600의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 31

제 9 항에 있어서,

생분해성 4급 암모늄 화합물이 디에스테르 디(접촉 경화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드이고, 폴리하이드록시 화합물이 200 내지 600의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜이고, 결합제 물질이 전분계 일시적 습윤 강도 수지이며; 대부분의 생분해성 4급 암모늄 화합물 및 폴리하이드록시 화합물이 1개 이상의 외층 속에 함유되어 있고 대부분의 결합제 물질이 외층 속에 위치되어 있는

다층 티슈 종이 웹.

청구항 32

제 1 항에 따르는 다층 티슈 종이 웹을 두겹이상으로 병렬 배치되게 포함하는 다겹(multi-ply) 티슈 종이 제품.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

다층 티슈 종이 웹이 2겹으로 이루어져 있고, 2겹 각각이 3개의 겹쳐진 층으로 이루어져 있으며; 생분해성 4급 암모늄 화합물이 디에스테르 디(접촉 경화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드이고, 폴리하이드록시 화합물이 200 내지 600의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시에틸렌 글리콜이고, 결합제 물질이 영구 습윤 강도 수지 및 일시적 습윤 강도 수지이며; 대부분의 생분해성 4급 암모늄 화합물 및 폴리하이드록시 화합물이 1개 이상의 외층 속에 함유되어 있고 대부분의 결합제 물질이 내층 속에 위치되어 있는

다겹 티슈 종이 제품.

청구항 34

제 31 항에 있어서,

티슈 종이 웹이 화장실용 티슈(toilet tissue)인

다층 티슈 종이 웹.

청구항 35

제 33 항에 있어서,

티슈 종이 웹이 고급 티슈(facial tissue)인

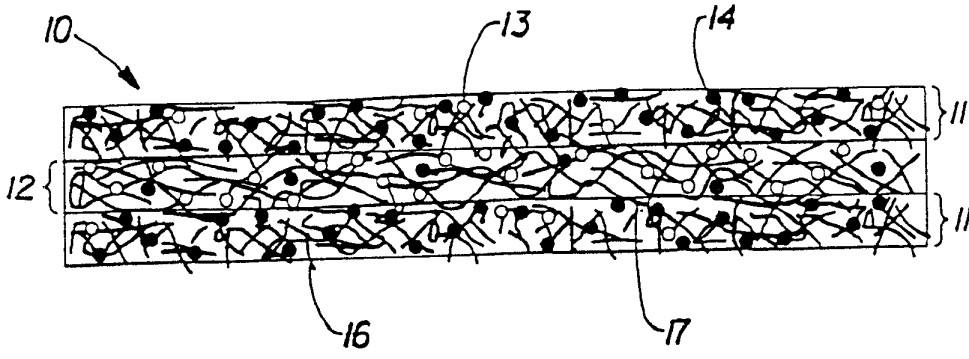
다층 티슈 종이 웹.

요약

본 발명은 생분해성 화학 연화제 조성물 및 결합제를 포함하는 다층 티슈 종이 웹에 관한 것이다. 다층 티슈 웹은 고급 티슈 및/또는 화장실용 티슈와 같은 부드럽고 흡수성있는 종이 제품의 제조에 유용하다. 다층 티슈 종이 제품은 생분해성 화학 연화제 조성물을 포함하며, 바람직하게는 에스테르-작용성 4급 암모늄 화합물 및 폴리하이드록시 화합물의 혼합물을 포함한다. 바람직한 에스테르-작용성 4급 암모늄 화합물은 디에스테르 디(접촉 경화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디에스테르 디(수소화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드와 같은 디에스테르 디알킬 디메틸 암모늄 염을 포함한다. 바람직한 폴리하이드록시 화합물은 글리세롤, 솔비톨, 약 150 내지 약 800의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리글리세롤, 폴리옥시에틸렌 글리콜 및 약 200 내지 4000의 중량 평균 분자량을 갖는 폴리옥시프로필렌 글리콜로부터 선택된다. 다층 티슈 종이 웹은 또한, 린팅을 조절하고/하거나 화학 연화제 조성물의 사용으로 인한 인장 강도의 손실분을 보충하기 위해 효과량의 결합제를 함유한다. 결합제는 다양한 습윤 및 건조 강도 첨가제, 및 제지 분야에서 사용되는 보유 보조 수지로부터 선택된다. 바람직하게는 대부분의 생분해성 화학 연화제 조성물은 이들이 가장 효과적인 다층 티슈 종이 제품의 외층에 배치된다. 결합제는 린팅을 억제하기 위해서 전형적으로 다층 제품 전체에 걸쳐 분산된다. 환언하면, 화학 연화제 조성물 및 결합제는 특정 층 또는 겹의 연성, 흡수성 및/또는 린트 내성을 향상시키기 위하여 다층 티슈 종이 웹내에 선택적으로 분포된다.

대표도**도1****도면**

도면1



도면2

