

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

D21H 21/18  
D21H 17/53  
D21H 21/20

(11) 공개번호 10-2005-0085324

(43) 공개일자 2005년08월29일

(21) 출원번호 10-2005-7010053

(22) 출원일자 2005년06월03일

번역문 제출일자 2005년06월03일

(86) 국제출원번호 PCT/US2003/028826

(87) 국제공개번호 WO 2004/061227

국제출원일자 2003년09월12일

국제공개일자 2004년07월22일

(30) 우선권주장 10/325,668 2002년12월20일 미국(US)

(71) 출원인 김벌리-클라크 월드와이드, 인크.  
미국 54956 위스콘신주 니나 노쓰 레이크 스트리트 401

(72) 발명자 샤논, 토마스, 지.  
미국 54956 위스콘신주 니나 매도우-브리즈 씨클 1604  
소렌스, 데이브, 알렌  
미국 54956 위스콘신주 니나 켄싱턴 로드 736

(74) 대리인 장수길  
위혜숙

심사청구 : 없음

(54) 티슈 제품용 강도 첨가제

요약

강도 특성이 개선된 종이 제품이 개시된다. 본 발명에 따라서, 종이 제품은 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 강도제로 처리된다. 종이 제품은 예를 들어 세면 티슈, 목욕 티슈, 종이 타월 등일 수 있다.

대표도

도 1

색인어

유도체화 폴리에틸렌 옥사이드, 강도제, 종이 제품, 강도 특성

명세서

배경기술

티슈 제조 및 제지 업계에서, 다수의 첨가제가 습윤 강도를 증가시키고, 연성을 개선시키거나, 습윤 특성을 조절하는 것과 같은 특수한 목적을 위해 제안되었다. 예를 들어, 과거에는 습강도제는 물과 접촉하고(하거나) 습윤 환경에서 사용되는 경우에 강도를 증가시키거나 아니면 제품의 특성을 조절하기 위해 종이 제품에 첨가되었다. 예를 들어, 습강도제가 타월이 해체되지 않으면서 습윤된 후에 표면을 와이핑하고 문지르는데 종이 타월이 사용될 수 있도록 종이 타월에 첨가된다. 전형적인 습강도제가 또한 세면 티슈에 첨가되어 유체와 접촉하는 경우 티슈가 찢기는 것을 예방한다. 일부 분야에서, 습강도제가 또한 목욕 티슈에 첨가되어 사용 동안에 티슈에 강도를 제공한다. 그러나, 목욕 티슈에 첨가되는 경우, 습강도제는 세면대에서 떨어진 경우 및 하수구에 흘러가는 경우에 목욕 티슈가 해체되는 것을 방지해서는 안된다. 목욕 티슈에 첨가된 전형적인 습강도제는 때때로 일시적인 습강도제로서 칭하는데 오직 일정 시간 동안 티슈의 습윤 강도를 유지하기 때문이다.

종이 제품에 습윤 강도 특성을 제공하는 상당한 진보가 이루어졌지만, 여전히 특정 분야에서 습윤 강도 특성을 증가시키거나 아니면 종이 제품의 습윤 강도 특성을 더 양호하게 조절하기 위한 다양한 요구가 존재한다.

예를 들어, 티슈 제품의 제조에 있어 주어진 기하 평균 인장 강도에서 제품의 연성을 증가시킬 필요가 재발생한다. 바꾸어 말하면, 티슈 제품의 제조에 있어서 한 목적은 높은 연성 및 고강도를 갖는 제품을 제조하는 것이다. 과거에는, 웹에 섬유 수소 결합을 감소시키는 탈결합제를 첨가함으로써 연성이 증가되었다. 이어서 폴리아미노아미드 에피클로로히드린과 같은 다양한 강도제를 첨가함으로써 웹에 강도가 부여되었다. 에피클로로히드린 수지가 상기 목적에 매우 적합할지라도, 수지는 일반적으로 생분해성이 아니다. 이와 같이, 실질적으로 연성에 영향을 주지 않으면서 종이 웹의 강도를 증가시키는 강도제 뿐만 아니라, 전통적인 에피클로로히드린 수지를 대신해서 사용될 수 있는 생분해성 강도제를 개발할 필요가 있다.

#### <발명의 요약>

본 발명은 일반적으로 강도제의 존재로 인하여 강도 특성이 개선된 종이 제품에 관한 것이다. 강도제는 건조 상태 또는 습윤 상태에서 종이 제품의 인장 강도를 증가시킬 수 있다. 한 실시양태에서, 강도제가 세면 티슈, 목욕 티슈, 종이 타월, 공업용 와이퍼 등과 같은 티슈 제품에 첨가된다.

한 실시양태에서, 본 발명의 종이 제품은 셀룰로오스 섬유를 함유하는 섬유질 웹을 포함한다. 섬유질 웹은 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 강도제로 처리된다. 강도제는 웹의 인장 강도를 증가시키기에 충분한 양으로 섬유질 웹 내에 존재한다.

유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 약 0.5 중량% 내지 약 25 중량%의 양으로 유도체화 기를 함유할 수 있다. 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 웹 내에 함유된 섬유의 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 섬유질 웹 내에 존재할 수 있다. 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 섬유를 중합체로 예비처리하고 이어서 웹을 형성시킴으로써 섬유질 웹에 혼입될 수 있다. 별법으로, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 섬유질 웹의 적어도 한 표면 상에 국부적으로 적용될 수 있다.

본 발명에 개시된 강도제의 추가 장점은 습윤 상태에서 사용시 제품의 촉감을 증대시킬 수 있다는 점이다. 다수의 텍스타일 물질은 습윤시 표면 상에 증가된 마찰 계수를 갖는다. 예를 들어, 셔츠 및 다른 의복과 같은 의류는 습윤시 또는 습윤 피부 위로 착용할 때 입거나 벗기가 더 어렵다. 비슷한 방식으로, 세면 티슈, 목욕 티슈, 종이 타월 등과 같은 다수의 와이핑 제품은 역시 상기 동일한 현상을 경험한다. 예를 들어, 티슈 제품은 전형적으로 건조 상태보다 습윤시 표면을 가로질러 더욱 질질 끌린다. 심지어 티슈 제품이 매끄러운 표면을 갖고(갖거나) 화학적으로 처리되어 건조 상태에서 매우 낮은 마찰 계수를 갖더라도 증가된 드래그(drag)가 인지될 수 있다. 따라서, 습윤 상태에서 사용된 티슈는 건조 상태에서 사용된 동일한 티슈와는 상당히 다른 촉감을 줄 수 있다. 상기 증가된 마찰 계수는 사용자에게 덜 바람직할 뿐만 아니라 습윤시 높은 수준의 스루(slough)를 야기할 수 있다.

본 발명의 다른 특징 및 면은 하기에 더욱 상세하게 논의된다.

#### 도면의 간단한 설명

당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명의 최상의 양태를 비롯한 전체 개시가 참조로 첨부된 도를 비롯한 나머지 명세서에서 기술된다.

도 1은 본 발명에서 사용될 수 있는 종이 웹의 형성 방법의 한 실시양태의 개략도이고;

도 2는 본 발명에서 사용될 수 있는 종이 웹의 제조 방법의 또 다른 실시양태의 사시도이다.

본 명세서 및 도면에서 인용 기호의 반복 사용은 본 발명과 동일하거나 유사한 특징 또는 요소를 나타내는 것을 의도한다.

#### <바람직한 실시양태의 상세한 기재>

본 논의는 오직 예시적인 실시양태의 기재이고 본 발명의 보다 광범위한 면을 제한하는 것을 의도하지 않는다는 점을 당업계의 통상의 기술을 가진 자는 이해해야 한다.

일반적으로, 본 발명은 티슈 제품과 같은 종이 제품을 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 강도제로 처리하는 것에 관한 것이다. 예를 들어, 펄프 섬유를 함유하는 기저부 웹이 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드로 처리될 수 있다. 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 웹 내에서 가교되어 습윤 및 건조 강도 둘 다를 제공할 수 있다.

기저부 웹의 강도 특성을 개선하기 위한 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드의 사용은 다양한 장점 및 이득을 제공하는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 본 발명자는 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 웹의 연성의 한 척도인 웹의 스티프니스에 큰 영향을 주지 않으면서 기저부 웹의 강도를 증가시킬 수 있다는 점을 발견하였다. 예를 들어, 웹의 인장 모듈러스에서 큰 증가 없이 웹의 TEA (흡수된 총 에너지)와 같은 웹의 인장 강도가 증가될 수 있다는 것이 발견되었다. 더욱이, 본 발명의 첨가제는 제품이 축축할 때 증대된 촉감을 제공하는데 사용될 수 있다. 본 발명의 첨가제는 습윤 상태에서 사용되는 경우 상기 강도 첨가제를 함유하지 않는 제품에 비해서 상당히 더 낮은 마찰 계수 값을 나타낸다.

본 발명의 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 전통적인 에피클로로히드린 수지 (또는 클로로프로필 알콜로부터 제조된 임의의 수지)를 대신해서 사용될 수 있다. 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 더욱 환경 친화적이고 일반적으로 생분해성이다. 따라서, 과거에 사용된 임의의 에피클로로히드린 수지를 함유하지 않고도 강도 특성이 개선된 종이 웹을 제조할 수 있다. 그러나 때때로 당업계에 널리 공지된 표준 폴리아미도아민 에피클로로히드린 수지와 함께 본 발명의 강도 첨가제를 사용하는 것이 유리할 수 있다.

유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 폴리에틸렌 옥사이드를 폴리에틸렌 옥사이드 중합체 상에 관능기를 제공하는 1종 이상의 단량체와 반응시킴으로써 형성될 수 있다. 유도체화 기는 폴리에틸렌 옥사이드의 골격에 배치될 수 있거나 부속 기일 수 있다. 유도체화 기는 중합체 중에 약 0.5 중량% 내지 약 25 중량%, 예컨대 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 존재할 수 있다.

유도체화되기 이전에, 폴리에틸렌 옥사이드는 일반식  $R^1O-(CH_2CH_2O)_nR^2$  ( $R^1$  및  $R^2$ 는 수소 또는 유기관능기임)을 가질 수 있다.  $R^1$  및  $R^2$ 는 동일하거나 상이할 수 있다.

일반적으로, 원하는 결과를 위해 셀룰로오스와 충분한 양으로 가교할 수 있는 충분한 유도체화 기가 중합체 상에 배치될 수 있는 한 유도체화된 폴리에틸렌 옥사이드의 분자량은 중요하지 않다. 다수의 분야에서, 유도체화된 폴리에틸렌 옥사이드의 분자량은 약 20,000 초과, 및 특히 약 50,000 초과일 수 있다. 본원에서 사용된, 분자량은 유변학적 측정법에 의해 측정될 수 있다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 폴리에틸렌 옥사이드의 분자량은 약 100,000 내지 약 2,000,000일 수 있다.

고분자량 폴리에틸렌 옥사이드는 다양한 상업적 공급원으로부터 입수 가능하다. 본 발명에서 유도체화되고 사용될 수 있는 폴리에틸렌 옥사이드 수지의 예는 유니온 카바이드 코퍼레이션 (Union Carbide Corporation)으로부터 입수 가능하고 상표명 폴리옥스 (POLYOX) N-205, 폴리옥스 N-750, 폴리옥스 WSR N-10 및 폴리옥스 WSR N-80으로 시판된다. 상기 네 가지 제품의 분자량은 약 100,000 내지 약 600,000 (g-mol)이라고 믿는다. 폴리에틸렌 옥사이드 수지는 임의로 다양한 첨가제 예컨대 가소제, 가공 보조제, 레올로지 개질제, 향산화제, UV 광 안정화제, 안료, 착색제, 슬립 첨가제, 블록방지제 등을 함유할 수 있다.

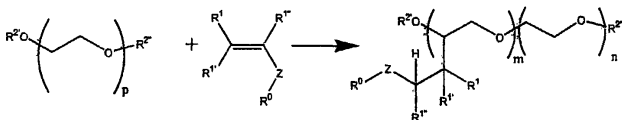
한 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 폴리에틸렌 옥사이드에 단량체를 그래프팅시킴으로써 형성될 수 있다. 그래프팅은 폴리에틸렌 옥사이드를 1종 이상의 단량체 및 개시제와 혼합하고 열을 적용함으로써 달성된다. 이러한 처리된 폴리에틸렌 옥사이드 조성물은 본원에 인용문헌으로 도입된 왕 (Wang) 등의 미국 특허 제6,172,177호에 개시되어 있다.

한 실시양태에서, 다양한 극성 비닐 단량체가 본 발명의 실시에서 유용할 수 있다. 본원에서 사용된 용어 "단량체"는 폴리에틸렌 옥사이드와 공유 결합할 수 있는 단량체, 올리고머, 중합체, 단량체, 올리고머, 및(또는) 중합체의 혼합물, 및 임의의 다른 반응성 화학물질 중 (species)을 포함한다. 폴리에틸렌 옥사이드를 유도체화하는데 사용될 수 있는 에틸렌성 불포화 극성 비닐 단량체는 관능기로서 히드록실, 카르복실, 아미노, 카르보닐, 할로, 티올, 술포네이트, 아민, 아마이드, 알데히드, 에폭시, 실라놀, 아제티디늄 (azetidinium) 기 등을 포함할 수 있다. 다른 실시양태에서, 폴리에틸렌 옥사이드는 후속 단계에서 추가 반응될 수 있는 기로 유도체화되어 본 발명의 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드 물질을 제공할 수 있다.

유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 형성하는 경우, 중합체를 형성하는데 개시제가 유용할 수 있다. 개시제는 열의 적용과 같이 에너지를 제공받는 경우 자유 라디칼을 발생시킬 수 있다.

O-O, S-S, 또는 N=N 결합을 함유하는 화합물이 열 개시제로서 사용될 수 있다. 통상 O-O 결합을 함유하는 화합물 즉, 퍼옥사이드가 그래프트 중합에 개시제로서 사용된다. 이러한 통상 사용되는 퍼옥사이드 개시제는 알킬, 디알킬, 디알릴 및 아릴알킬 퍼옥사이드 예컨대 쿠밀 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥사이드, 디-t-부틸 퍼옥사이드, 디쿠밀 퍼옥사이드, 쿠밀 부틸 퍼옥사이드, 1,1-디-t-부틸퍼옥시-3,5,5-트리메틸시클로hex산, 2,5-디메틸-2,5-디(t-부틸퍼옥시)hex산, 2,5-디메틸-2,5-비스(t-부틸퍼옥시)hex산-3 및 비스(a-t-부틸퍼옥시이소프로필벤젠); 아실 퍼옥사이드 예컨대 아세틸 퍼옥사이드 및 벤조일 퍼옥사이드; 히드로퍼옥사이드 예컨대 쿠밀 히드로퍼옥사이드, t-부틸 히드로퍼옥사이드, p-메탄 히드로퍼옥사이드, 피난 히드로퍼옥사이드 및 쿠멘 히드로퍼옥사이드; 퍼에스테르 또는 퍼옥시에스테르 예컨대 t-부틸 퍼옥시퍼발레이트, t-부틸 퍼옥토에이트, t-부틸퍼벤조에이트, 2,5-디메틸hex산-2,5-디(퍼벤조에이트) 및 t-부틸 디(퍼프탈레이트); 알킬술포닐 퍼옥사이드; 디알킬 퍼옥시모노카르보네이트; 디알킬 퍼옥시디카르보네이트; 디퍼옥시케탈; 케톤 퍼옥사이드 예컨대 시클로hex산 퍼옥사이드 및 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드를 포함한다. 또한, 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 (약칭 AIBN), 2,2'-아조비스(2,4-디메틸펜탄니트릴) 및 1,1'-아조비스(시클로hex산카르보니트릴)과 같은 아조 화합물이 개시제로서 사용될 수 있다. 주체 코팅에서 유용한 그래프트 공중합체는 하기 실시예에서 자유 라디칼 개시제이고 더욱 소량의 디(tert 부틸퍼옥사이드)와 함께 2,5-비스(tert 부틸퍼옥시)-2,5-디메틸 hex산을 포함하는 미국 코네티컷주의 노워크에 소재한 알. 티. 반데빌트 컴파니 (R.T. Vanderbilt Company, Inc. of Norwalk, CT)로부터 상표명 VAROX DBPH 퍼옥사이드로 시판되는 액체, 유기 퍼옥사이드 개시제를 사용함으로써 설명되었다. 또한 미국 펜실베이니아 필라델피아 엘프 아토켄 노쓰 아메리카 (Elf Atochem North America, Inc. of Philadelphia, PA)로부터 입수 가능한 루퍼솔 (LUPERSOL) (등록 상표) 101 및 루퍼솔 (등록상표) 130과 같은 다른 개시제가 사용될 수 있다.

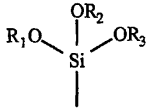
한 실시양태에서, 본 발명에서 사용하기 위한 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드의 형성은 하기와 같이 나타낼 수 있다.



상기 구조에서, R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>, R<sup>1''</sup>는 독립적으로 H 또는 C<sub>1-4</sub> 알킬이고, Z는 에틸렌성 불포화 단량체에 R<sup>0</sup> 잔기를 혼입시키기 위한 임의의 연결 라디칼이고, R<sup>0</sup>은 셀룰로오스 또는 중합체 자체와 공유 결합, 이온 결합 및(또는) 수소 결합을 형성할 수 있거나 형성할 수 있는 성분을 함유하는 임의의 기이다. R<sup>2'</sup> 및 R<sup>2''</sup>는 H, 알킬, 아릴, 알킬 에스테르, 알킬 아마이드, 술포네이트 및 이들의 치환된 유도체를 포함하되 이에 국한되지 않는 임의의 적합한 폴리옥시에틸렌 말단기이다. p는 약 350 이상의 정수이고 m 및 n은 m + n이 p가 되도록 하는 정수이다. Z기의 적합한 예는 -O-, -S-, -OOC-, -COO-, -HNOC-, -CONH를 포함하되 이에 국한되지 않는다. 적합한 R<sup>0</sup> 관능기는 H, 아민, 아마이드, 카르복실, 히드록실, 알데히드, 에폭시, 실라놀, 및 아제티디늄 기를 포함한다. 물질은 중합체 내에 전하 또는 전하 형성을 위한 기초를 제공할 목적으로 제 2 에틸렌성 불포화 단량체를 혼입시킬 수 있다. 전하는 바람직하게는 양이온성이지만 음이온성 또는 양쪽성일 수 있다. 이러한 전하의 혼입은 물질을 습식 공정의 말단에서 셀룰로오스에 존재하도록 만든다.

또한 유도체화 기는 중합체 중에 블록 또는 랜덤 패턴으로 존재할 수 있다는 점을 이해해야 한다. 이것은 유도체화 기가 다른 유도체화 기와 이웃하거나 중합체 내의 비-유도체화 기와 이웃할 수 있다는 것이다.

임의의 특별한 실시양태에서, 폴리에틸렌 옥사이드 중합체는 물과 반응하여 실라놀 기를 형성하는 기를 포함하는 일정량의 유기 잔기로 그래프트된다. 예를 들어, 물과 반응하여 실라놀 기를 형성할 수 있는 이러한 관능기의 하나는 트리알콕시 실란 관능기이다. 트리알콕시 실란 관능기는 하기 구조를 가질 수 있다.

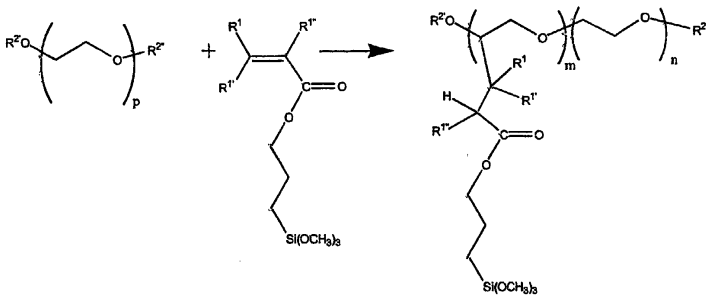


상기 구조에서, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> 및 R<sub>3</sub>은 각각 독립적으로 1 내지 6개의 탄소 원자를 갖는 동일하거나 상이한 알킬기이다.

실라놀 기를 형성하는 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 형성하는데 있어, 폴리에틸렌 옥사이드는 예를 들어, 위에서 나 타낸 트리알콕시 실란 관능기를 함유하는 단량체와 반응할 수 있다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 단량체는 아크릴레이트 또는 메타크릴레이트, 예컨대 메타크릴옥시프로필 트리메톡시 실란이다. 메타크릴옥시프로필 프로필 트리메톡시 실란은 미국 미시간주 미들랜드 (Midland, Michigan)에 소재한 다우 코닝 (Dow Corning)으로부터 상표명 Z-6030 실란으로 입 수 가능하다.

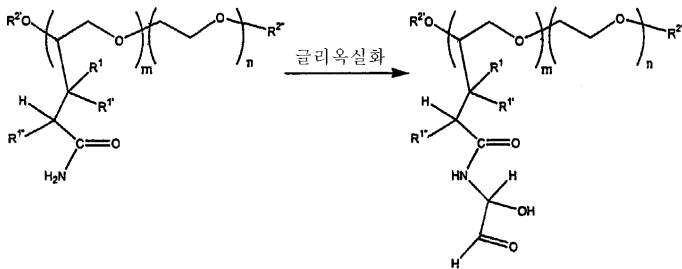
트리알콕시 실란 관능기를 함유하는 다른 적합한 단량체는 메타크릴옥시에틸 트리메톡시 실란, 메타크릴옥시프로필 트 리메톡시 실란, 메타크릴옥시프로필 트리프로폭시 실란, 아크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란, 3-아크릴옥시프로필 트리 메톡시 실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸 디에톡시 실란, 3-메타크릴옥시프로필메틸 디메톡시 실란, 및 3-메타크릴옥시 프로필 트리스(메톡시에톡시) 실란을 포함하되 이에 국한되지 않는다. 그러나, 트리알콕시 실란 관능기 또는 물과 쉽게 반 응하여 실라놀 기를 형성하는 잔기, 예컨대 클로로실란 또는 아세톡시실란을 갖는 넓은 범위의 비닐 및 아크릴 단량체가 PEO에 바람직한 효과를 제공하고 본 발명의 공중합체에 그래프팅하기에 효과적인 단량체인 것으로 예상된다.

메타크릴옥시프로필 트리메톡시 실란과 폴리에틸렌 옥사이드가 반응하여 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 형성하는 경 우, 반응식은 하기와 같이 나타낼 수 있다.



(상기 반응식에서, R<sup>2'</sup>, R<sup>2''</sup>, R<sup>1'</sup>, R<sup>1''</sup>, R<sup>1''</sup>, m, n 및 p는 상기 정의된 바와 같음)

상기 기재된 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 일반적으로 더욱 영구적인-유형의 강도제를 생성할 것이다. 그러나 유도 체화 폴리에틸렌 옥사이드 중합체는 글리옥실화 방법을 통해 일시적인 습강도제로 전환될 수 있다. 더욱 특히, 일시적인 습강도제는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드 기로 그래프팅된 폴리에틸렌 옥사이드 중합체를 글리옥실화함으로써 형성 될 수 있다. 상기 반응을 하기와 같이 나타낼 수 있다.



(상기 반응식에서, R<sup>1'</sup>, R<sup>1''</sup>, R<sup>1''</sup>, R<sup>2'</sup>, R<sup>2''</sup>, m 및 n은 상기에 기재된 바와 같음)

유도체화 폴리에틸렌 옥사이드 중합체를 글리옥실화시키는 것은 물과 접촉하는 경우에 분해되거나 파괴될 수 있는 셀룰로오스 및 알데히드와의 헤미아세탈 결합을 형성하여서, 일시적인 효과를 발생한다.

상기 기재된 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 기저부 웹에 적용되면, 중합체는 강도 증가를 일으키는 셀룰로오스의 가교를 초래한다고 믿는다. 특히, 폴리에틸렌 옥사이드 중합체 상의 다중 유도체화 자리는 중합체 내 가교 또는 셀룰로오스와의 가교할 수 있다고 믿는다. 더욱이, 가교는 수분에 의해 유도될 수 있다.

본 발명에 따라서 기저부 웹을 처리하는 경우, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 기저부 웹에 국부적으로 적용되거나 웹을 형성하는데 사용되는 섬유와 예비-혼합됨으로써 기저부 웹에 혼입될 수 있다. 국부적으로 적용되는 경우, 임의의 적합한 국부 적용 방법이 사용될 수 있다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 용매와 배합되어 기저부 웹에 적용될 수 있다. 특별한 장점 중에, 대부분의 임의의 액체가 용매로서 사용될 수 있다고 믿는다. 예를 들어, 용매는 유기 용매, 예컨대 알콜, 케톤, 알데히드, 알칸, 알켄, 방향족화합물, 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 별법으로, 용매는 물일 수 있다. 예를 들어, 다수의 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 고전단하에 물 중에 용해될 수 있다.

용액으로서 적용되는 경우에, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 기저부 웹 상에 분무되거나 기저부 웹 상에 프린팅될 수 있다. 예를 들어 임의의 적합한 프린팅 장치가 사용될 수 있다. 예를 들어, 잉크 젯 프린터 또는 로토그래비아(rotogravure) 프린팅 기계가 사용될 수 있다.

용액으로서 적용되는 경우에, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 약 2 중량% 내지 약 50 중량%의 양으로 용액 중에 함유될 수 있다. 그러나 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 중합체의 분자량 및 사용된 적용 방법의 유형에 따라서 용액 중에 더욱 또는 덜 함유될 수 있다는 점을 이해해야 한다.

한 실시양태에서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드 중합체는 기저부 웹에 적용 전 또는 동안 가열될 수 있다. 조성물을 가열하는 것은 점도를 낮추어 적용을 용이하게 한다. 한 실시양태에서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 가열되고 기저부 시트 상에 압출될 수 있다. 펠트블로운 다이와 같은 임의의 적합한 압출 장치가 사용될 수 있다. 중합체를 기저부 웹 상에 압출시키는 경우 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 순수 형태로 적용될 수 있다.

국부적으로 적용되는 경우, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 기저부 웹의 한 면 또는 양 면에 적용될 수 있다. 더욱이, 조성물은 기저부 웹 표면적의 100%를 피복하도록 적용되거나 처리된 영역 및 처리되지 않은 영역을 포함하는 패턴으로 적용될 수 있다.

국부적으로 적용되는 경우, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드 조성물은 기저부 웹의 제조에 있어 상이한 시점에서 기저부 웹에 적용될 수 있다. 예를 들어, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드 중합체는 기저부 웹이 여전히 습윤 상태인 동안에 또는 웹이 건조된 이후에 적용될 수 있다.

상기에 기재된 바와 같이, 국부적으로 적용되는 것에 추가로, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 또한 기저부 웹의 형성 이전에 섬유에 적용될 수 있다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 종이 웹을 형성하는데 사용된 섬유의 수성 현탁액에 첨가될 수 있다. 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 섬유에 결합할 수 있고 섬유로부터 형성된 웹으로 혼입될 수 있다.

본 발명에 따라서 기저부 웹에 적용된 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드의 양은 특정 용도에 따라 다양할 수 있다. 예를 들어, 웹에 적용된 양은 사용된 실제 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드, 종이 웹의 구조, 및 원하는 결과에 따라 다양할 수 있다. 예를 들어, 다양한 분야에서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 웹 내에 존재하는 섬유의 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 기저부 웹에 첨가될 수 있다.

일반적으로, 임의의 적합한 기저부 웹은 본 발명에 따라서 처리될 수 있다. 예를 들어, 한 실시양태에서, 기저부 시트는 티슈 제품, 예컨대 목욕 티슈, 세면 티슈, 종이 타월, 및 공업용 와이퍼 등일 수 있다. 전형적으로 티슈 제품의 벌크 밀도는 2 cc/g 이상이다. 티슈 제품은 하나 이상의 겹을 함유할 수 있고 임의의 적합한 유형의 섬유로부터 제조될 수 있다.

종이 웹을 제조하기에 적합한 섬유는 비-목질 섬유를 포함하되 이에 국한되지 않는 임의의 천연 또는 합성 셀룰로오스 섬유, 예컨대 면, 아바카, 케나프(kenaf), 사바이(sabai) 풀, 아마, 에스파르트(esparto) 풀, 벚집, 황마, 사탕수수, 밀크워드(milkweed) 플로스 섬유, 및 파인애플 잎 섬유; 및 북부 및 남부 연목 크라프트 섬유와 같은 연목 섬유를 비롯한 낙엽수 및 침엽수로부터 수득된 것과 같은 목질 섬유; 경목 섬유, 예컨대 유칼리나무, 단풍나무, 자작나무, 및 미루나무를 포함한

다. 목질 섬유는 고-수율 또는 저-수율 형태로 제조될 수 있고 크라프트, 숄파이트, 고-수율 펄핑 방법 및 임의의 다른 공지 펄핑 방법을 비롯한 임의의 공지 방법으로 펄핑될 수 있다. 미국 특허 제4,793,898호 (Laamanen 등, 1988년 12월 27일 공고); 미국 특허 제4,594,130호 (Chang 등, 1986년 6월 10일 공고); 및 미국 특허 제3,585,104호에 개시된 섬유 및 방법을 비롯한 오르가노솔브 펄핑 방법으로부터 제조된 섬유가 또한 사용될 수 있다. 유용한 섬유가 또한 미국 특허 제5,595,628호 (Gordon 등, 1997년 1월 21일 공고)에 의해 예시된 안크라퀴논 펄핑에 의해 제조될 수 있다. 섬유의 일부, 예컨대 50 중량% 이하의 건조 중량, 또는 약 5 중량% 내지 약 30 중량%의 건조 중량이 합성 섬유 예컨대 레이온, 폴리올레핀 섬유, 폴리에스테르 섬유, 이성분 쉬쓰-코어 (sheath-core) 섬유, 다중-성분 결합체 섬유 등일 수 있다. 대표적인 폴리에틸렌 섬유는 미국 델라웨어주에 소재한 헤칼레스 인코포레이티드 (Hercules, Inc. (Wilmington, DE))로부터 입수 가능한 Pulpex (등록상표)이다. 임의의 공지된 표백 방법이 사용될 수 있다. 합성 셀룰로오스 섬유 유형은 레이온의 모든 변성물 및 비스코오스 또는 화학적으로 개질된 셀룰로오스로부터 유도된 다른 섬유를 포함한다. 화학적으로 처리된 천연 셀룰로오스 섬유 예컨대 머서가공된 펄프, 화학적으로 강화된 또는 가공된 섬유, 또는 숄폰화 섬유가 사용될 수 있다. 제지 섬유를 사용하는데 양호한 기계적 특성을 위해서, 섬유는 비교적 손상되지 않고 거의 정련되지 않거나 단지 조금 정련되는 것이 바람직할 수 있다. 재생 섬유가 사용될 수 있지만, 기계적 특성 및 오염물의 결여를 위해 원 섬유가 일반적으로 유용하다. 머서가공된 섬유, 재생 셀룰로오스 섬유, 미생물에 의해 제조된 셀룰로오스, 레이온, 및 다른 셀룰로오스 물질 또는 셀룰로오스 유도체가 사용될 수 있다. 적합한 제지 섬유는 또한 재생 섬유, 원 섬유, 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다. 높은 벌크 및 양호한 압축 특성이 가능한 특정 실시양태에서, 섬유의 캐나다 표준 여수도 (Canadian Standard Freeness)는 200 이상, 더 특히 300 이상, 더욱 더 특히 400 이상, 및 가장 특히 500 이상일 수 있다.

본 발명에서 사용될 수 있는 다른 제지 섬유는 종이 분쇄물 또는 재생 섬유 및 고수율 섬유를 포함한다. 고수율 펄프 섬유는 약 65% 이상, 더 특히 약 75% 이상, 및 더욱 더 특히 약 75% 내지 약 95%의 수율을 제공하는 펄핑 방법에 의해 제조된 제지 섬유이다. 수율은 초기 목재 질량의 비율로서 나타낸 생성된 가공 섬유의 양이다. 이러한 펄핑 방법은 모두가 높은 수준의 리그닌 (lignin)을 갖는 생성된 섬유를 남기는 표백된 화학열적기계적 펄프 (BCTMP), 화학열적기계적 펄프 (CTMP), 압력/압력 열기계적 펄프 (PTMP), 열기계적 펄프 (TMP), 열기계적 화학적 펄프 (TMCP), 고수율 숄파이트 펄프, 및 고수율 크라프트 펄프를 포함한다. 고수율 섬유는 전형적인 화학적으로 펄핑된 섬유에 비해서 건조 및 습윤 상태 둘다에서 스티프니스를 갖는 것으로 공지되어 있다.

일반적으로, 종이 웹을 형성할 수 있는 임의의 방법이 또한 본 발명에서 이용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 제지 방법은 크레이핑 (creping), 습윤 크레이핑, 이중 크레이핑, 엠보싱, 습식 프레싱, 공기 프레싱, 통기 (through-air) 건조, 크레이핑된 통기 건조, 크레이핑되지 않은 통기 건조, 히드로엔탱글링 (hydroentangling), 에어 레이어링 (air layering), 및 당업계에 공지된 다른 단계를 이용할 수 있다.

또한 본 발명의 적합한 제품은 치밀하거나 인쇄된 패턴인 티슈 시트, 예컨대 모순되지 않는 범위에서 본원에 인용문헌으로 도입된 임의의 미국 특허 제4,514,345호 (Johnson 등, 1985년 4월 30일 공고); 제4,528,239호 (Trokhan 등, 1985년 7월 9일 공고); 제5,098,522호 (1992년 3월 24일 공고); 제5,260,171호 (Smurkoski 등, 1993년 11월 9일 공고); 제5,275,700호 (Trokhan 등, 1994년 1월 4일 공고); 제5,328,565호 (Rasch 등, 1994년 7월 12일 공고); 제5,334,289호 (Trokhan 등, 1994년 8월 2일 공고); 제5,431,786호 (Rasch 등, 1995년 7월 11일 공고); 제5,496,624호 (Steltjes, Jr. 등, 1996년 3월 5일 공고); 제5,500,277호 (Trokhan 등, 1996년 3월 19일 공고); 제5,514,523호 (Trokhan 등, 1996년 5월 7일 공고); 제5,554,467호 (Trokhan 등, 1996년 9월 10일 공고); 제5,566,724호 (Trokhan 등, 1996년 10월 22일 공고); 제5,624,790호 (Trokhan 등, 1997년 4월 29일 공고); 및, 제5,628,876호 (Ayers 등, 1997년 5월 13일 공고)에 개시된 티슈 시트이다. 이러한 프린팅된 티슈 시트는 프린팅 직물에 의해 드럼 건조기에 대해 프린팅된 치밀한 영역 및 프린팅 직물에서 변형 도관 (conduit)에 상응하는 비교적 덜 치밀한 (예를 들어, 티슈 시트 중 "돔 (domes)") 영역의 네트워크를 가질 수 있고, 변형 도관 위에 걸쳐진 티슈 시트는 변형 도관에 걸친 차등 공기 압력에 의해 변형되어 티슈 시트에서 더 낮은 밀도의 필로우-형 영역 또는 돔을 형성한다.

예를 들어, 도 1에서 본 발명에 따라 사용될 수 있는 기저부 웹 제조 방법의 한 실시양태가 예시된다. 도면에서 나타낸 방법은 웨트-레이 (wet-lay) 방법을 서술하였지만, 상기에 기재된 본 발명의 기저부 웹을 형성하기 위해 다른 기술이 사용될 수 있다.

도 1에서 나타낸 바와 같이, 웹-형성 시스템은 섬유의 수성 현탁액을 수용하는 헤드박스 (10)를 포함한다. 헤드박스 (10)는 섬유의 수성 현탁액을 복수의 가이드 롤 (34)에 의해 지지되고 구동되는 형성 직물 (26) 상에 살포한다. 진공 박스 (36)는 형성 직물 (26) 아래에 배치되고 섬유 퍼니쉬 (furnish)로부터 물을 제거하여 웹의 형성을 보조하도록 개조된다.

형성 직물 (26)로부터, 형성된 웹 (38)은 와이어 또는 펠트일 수 있는 제 2 직물 (40)로 이동된다. 직물 (40)은 연속 경로 주변 운동을 위해 복수의 가이드 롤 (42)에 의해 지지된다. 또한 직물 (26)로부터 직물 (40)까지 웹 (38)의 이동을 용이하

게 하도록 고안된 픽 업 (pick up) 롤 (44)이 포함된다. 직물 (40)이 구동될 수 있는 속도는 직물 (26)이 구동되는 속도와 거의 동일해서 시스템을 통해 웹 (38)의 운동이 일정하다. 별법으로, 웹의 벌크를 증가시키거나 일부 다른 목적을 위해 러쉬 (rush) 전달 공정에서와 같이 두 직물은 상이한 속도로 운전될 수 있다.

이 실시양태에서 직물 (40)로부터, 웹 (38)은 프레스 롤 (43)에 의해 양키 (Yankee) 건조기와 같은 회전가능한 가열된 건조기 드럼 (46)의 표면 상에 프레싱된다. 웹 (38)은 수분 함량 및 두 면 중 더 매끄러운 것에 대한 선호때문에 그것이 부착하는 건조기 드럼 (46)의 표면과 맞물리도록 약간 프레싱된다. 웹 (38)이 건조기 표면의 회전 경로의 일부를 통해 운반됨에 따라, 열이 웹에 부여되어 웹 내에 함유된 대부분의 수분을 증발시킨다.

이어서 웹 (38)은 크레이핑 블레이드 (47)에 의해 건조기 드럼 (46)으로부터 제거된다. 형성된 크레이핑 웹 (38)은 웹 내에 내부 결함을 감소시키고 연성을 증가시킨다.

다른 실시양태에서, 기저부 웹 (38)을 건조기 드럼 상에 습식 프레싱하고 웹을 크레이핑하는 대신에, 웹은 통기 건조될 수 있다. 통기 건조는 임의의 기계적 압력을 적용하지 않고 공기를 웹을 통해 통과시킴으로써 기저부 웹으로부터 수분의 제거를 달성한다.

예를 들어, 도 2에서 통기 건조기를 함유하는 본 발명의 방법에서 사용하기 위한 기저부 웹을 형성하는 다른 실시양태가 나타난다. 나타낸 바와 같이, 기저부 웹 (38)을 형성하기 위해서 섬유는 수성 현탁액이 헤드박스 (10)에 의해 공급되고 슬루스 (sluice) (11)를 통해 형성 직물 (26) 상에 균일한 분산물로 침착된다.

형성 직물 (26) 상에 침착되면, 형성 구조에 따라 중력, 원심력 및 진공 흡입여과의 조합에 의해 웹 (38)으로부터 제거된다. 이 실시양태에서 나타낸 바와 같이, 도 1과 유사하게, 물을 제거하고 웹 (38)의 형성을 용이하게 하기 위해 진공 박스 (36)는 형성 직물 (26) 아래에 배치될 수 있다.

이어서 형성 직물 (26)로부터, 기저부 웹 (38)은 제 2 직물 (40)로 이동된다. 제 2 직물 (40)은 통기 건조 기구 (50)를 통해 웹을 운반한다. 통기 건조기 (50)는 벌크를 최소화하기 위해 압축력을 적용하지 않고 기저부 웹 (38)을 건조시킨다. 예를 들어, 도 2에 나타낸 바와 같이, 통기 건조 기구 (50)는 외부 후드 (56)와 함께 천공 (54)을 갖는 외부 회전가능한 실린더 (52)를 포함한다. 구체적으로, 직물 (40)은 통기 건조 기구 외부 실린더 (52)의 상부로 웹 (38)을 운반한다. 가열된 공기는 웹 (38)과 접촉하여 수분을 제거하는 천공 (54)을 통해서 배출된다. 한 실시양태에서, 천공 (54)을 통해 가해진 가열된 공기의 온도는 약 170°F 내지 약 500°F일 수 있다.

한 실시양태에서, 제 2 직물 (40)은 러쉬 전달로 공지된 방법에서 형성 직물 (26)보다 더 느린 속도로 움직일 수 있다. 기저부 웹은 웹에 증가된 신장성을 부여하기 위해 형성 직물로부터 형성 직물보다 더 느린 속도로 움직이는 건조기 직물 (임의로 전달 직물이 형성 직물과 건조기 직물 사이에 삽입될 수 있음)로 전달된다. 형성 직물과 건조기 직물 사이의 진공 슈 (shoe) 및 고정된 갭 또는 공간 또는 키스 (kiss) 전달의 보조로 전달이 수행되어 습윤 웹의 압축을 방지할 수 있다. 제 2 직물 (40)은 예를 들어 형성 직물보다 약 5% 내지 약 60% 더 느린 속도로 이동할 수 있다.

본 발명의 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드 중합체를 함유하는 티슈 시트는 블렌딩된 또는 성층화 시트일 수 있고, 여기서 섬유는 시트의 z-방향으로 불균일 또는 균일하게 분포된다. 때때로 시트 내에 모든 섬유에 강도제를 첨가하는 것이 유리할 수 있다. 또 어떤 때에는 시트 내에 오직 선택된 섬유에 강도제를 첨가하는 것이 유리할 수 있고, 이러한 방법은 당업계의 숙련자에게 공지되어 있다. 본 발명의 특별한 실시양태에서, 티슈 시트는 본 발명의 강도제가 오직 경목 섬유에 첨가된 별개의 경목 및 연목 층을 포함하는 둘 이상의 층을 포함하는 성층화 티슈 시트이다. 다른 특별한 실시양태에서, 티슈 제품은 강도제가 티슈 겹의 외부 표면 또는 외부층에 선택적으로 적용된 블렌딩된 또는 성층화 시트를 포함하는 단일 겹 티슈 제품이다. 다른 특별한 실시양태에서, 티슈 제품은 본 발명의 강도제가 다중-겹 티슈 제품의 두 외부 표면 또는 각각의 티슈 겹의 외부 대면 층에 선택적으로 적용되는 다중-겹 티슈 제품이다. 본 발명의 또 다른 특별한 실시양태에서, 티슈 시트는 본 발명의 강도제가 오직 연목 섬유에 첨가된 별개의 경목 및 연목 층을 포함하는 둘 이상의 층을 포함하는 성층화 티슈 시트이다.

#### 임의의 화학 첨가제

임의의 화학 첨가제는 또한 수성 제지 퍼니쉬 또는 초기의 티슈 시트에 첨가되어 제품 및 제조 방법에 추가 장점을 부여할 수 있고 본 발명의 의도하는 장점과 대립하지 않는다. 하기 물질은 본 발명의 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 갖는 티슈 시트에 적용될 수 있는 추가 화학물질의 예로서 포함된다. 화학물질은 예로서 포함되고 본 발명의 범위를 제한하지는



않는다. 이러한 화학물질은 제지 공정에서 임의의 시점 예컨대 본 발명의 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드 중합체의 추가 전 후에 첨가될 수 있다. 또한 이들은 본 발명의 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드 공중합체와 블렌딩된 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드 중합체와 동시에 첨가되거나 별도 첨가제로서 블렌딩될 수 있다.

### 전하 조절제

전하 촉진제 및 조절제는 통상 제지 방법에서 사용되어 공정의 습윤 말단에서 제지 퍼니쉬의 제타 전위를 조절한다. 이들은 좋은 음이온성 또는 양이온성일 수 있고, 대부분 보통 양이온성이고 자연 발생 물질 예컨대 명반 또는 전형적으로 분자량 약 500,000 이하의 저분자량의 높은 전하 밀도 합성 중합체일 수 있다. 배수 또는 보유 보조제가 또한 퍼니쉬에 첨가되어 형성, 배수 및 미립자 보유를 개선시킬 수 있다. 배수 또는 보유 보조제 내에 고 표면적, 고 음이온 전하 밀도 물질을 함유하는 미세입자제가 포함된다.

### 강도제

때때로 티슈 시트에 습강도제 및 건강도제를 적용하는 것이 유리할 것이다. 본원에서 사용된, "습강도제"는 습윤 상태에서 섬유 간의 결합을 고정하는데 사용되는 물질을 나타낸다. 전형적으로, 종이 및 티슈 제품에서 섬유를 서로 고정하는 수단은 수소 결합 및 때때로 수소 결합과 공유 결합 및(또는) 이온 결합의 조합을 포함한다. 본 발명에서, 섬유-대-섬유 결합 지점을 고정하여 습윤 상태에서 분열을 방지하도록 하는 방식으로 섬유의 결합을 허용하는 물질을 제공하는 것이 유용할 것이다. 이 경우에, 습윤 상태는 보통 제품이 물 또는 다른 수용액으로 주로 포화되는 경우를 의미할 것이나, 또한 신체 유체 예컨대 소변, 혈액, 점액, 월경 물질, 흐르는 내장 배설물, 림프액, 및 기타 신체 분비물로 상당히 포화되는 것을 의미할 수 있다.

티슈 시트 또는 시트에 첨가되는 경우 티슈 시트에 약 0.1을 초과하는 평균 습윤 기하 인장 강도 : 건조 기하 인장 강도 비율을 제공하는 임의의 물질이 본 발명의 목적을 위해서 습강도제라 칭할 것이다. 전형적으로 상기 물질은 영구적인 습강도제 또는 "일시적인" 습강도제로서 칭한다. 영구적인 습강도제를 일시적인 습강도제와 구별하기 위해서, 영구적인 습강도제는 종이 또는 티슈 제품에 혼입되는 경우 5분 이상 동안 물에 노출된 후에 본래 습윤 강도의 50% 이상을 유지하는 종이 또는 티슈 제품을 제공할 수 있는 수지로서 정의될 것이다. 일시적인 습강도제는 5분 동안 물로 포화된 이후 본래 습윤 강도의 약 50% 이하를 나타내는 수지이다. 본 발명에서 두 부류의 습강도제가 적용될 수 있다. 펄프 섬유에 첨가된 습강도제의 양은 섬유의 건조 중량을 기준으로 약 0.1 중량% 이상, 더 특히 약 0.2 중량% 이상, 및 더욱 더 특히 약 0.1 내지 약 3 중량%의 건조 중량일 것이다.

영구적인 습강도제는 전형적으로 티슈 시트의 구조에 대해 다소 장기간 습윤 레질리언스 (resilience)를 제공할 것이다. 이와 반대로, 일시적인 습강도제는 저밀도 및 높은 레질리언스를 갖는 티슈 시트 구조를 제공하지만, 물 또는 신체 유체에 노출시 장기간-저항성을 갖는 구조를 제공하지 않는다.

### 습강도제 및 일시적인 습강도제

일시적인 습강도제는 양이온성, 비이온성 또는 음이온성일 수 있다. 상기 화합물은 미국 뉴저지 웨스트 파터슨에 소재한 싸이텍 인터스트리즈 (Cytec Industries (West Paterson, New Jersey))로부터 입수 가능한 양이온성 글리옥실화 폴리아크릴아미드인 PAREZ (상표명) 631 NC 및 PAREZ (상표명) 725 일시적인 습윤 강도 수지를 포함한다. 상기 및 유사한 수지가 미국 특허 제3,556,932호 (Coscia 등, 1971년 1월 19일 공고) 및 미국 특허 제3,556,933호 (Williams 등, 1971년 1월 19일 공고)에 기재되어 있다. 미국 델라웨어주 윌밍톤에 소재한 헤칼레스 인코포레이티드에서 제조한 Hercobond 1366은 본 발명에 따라서 사용될 수 있는 다른 시판 양이온성 글리옥실화 폴리아크릴아미드이다. 일시적인 습강도제의 추가 예는 디알데히드 전분 예컨대 내셔널 스타치 앤드 케미칼 캄파니 (National Starch and Chemical Company)로부터 Cobond (등록상표) 1000 및 다른 알데히드 함유 중합체 예컨대 모순되지 않은 범위에서 본원에 인용문헌으로 도입된 미국 특허 제6,224,714호 (Schroeder 등, 2001년 5월 1일 공고); 미국 특허 제6,274,667호 (Shannon 등, 2001년 8월 14일 공고); 미국 특허 제6,287,418호 (Schroeder 등, 2001년 9월 11일 공고); 및, 미국 특허 제6,365,667호 (Shannon 등, 2002년 4월 2일 공고)에서 기재된 것을 포함한다.

양이온성 올리고머 또는 중합체 수지를 포함하는 영구적인 습강도제가 본 발명에서 사용될 수 있다. 폴리아미드-폴리아민-에피클로로히드린 유형 수지 예컨대 미국 델라웨어주 윌밍톤에 소재한 헤칼레스 인코포레이티드에 의해 시판되는 KYMENE 557H가 영구적인 습-강도제로서 가장 널리 사용되고 본 발명에서 사용하기에 적합하다. 상기 물질은 미국 특허 제3,700,623호 (Keim 등, 1972년 10월 24일 공고); 제3,772,076호 (Keim, 1973년 11월 13일 공고); 제3,855,158호 (Petrovich 등, 1974년 12월 17일 공고); 제3,899,388호 (Petrovich 등, 1975년 8월 12일 공고); 제4,129,528호

(Petrovich 등, 1978년 12월 12일 공고); 제4,147,586호 (Petrovich 등, 1979년 4월 3일 공고); 및, 제4,222,921호 (van Eenam, 1980년 12월 16일 공고)에 기재되어 있다. 다른 양이온성 수지는 포름알데히드와 멜라민 또는 우레아의 반응에 의해 수득된 폴리에틸렌이민 수지 및 아미노플라스트 수지를 포함한다. 본 발명의 범위에 포함된 것으로 알려진 상기 용도를 갖는 티슈 제품을 제조하는데 영구적인 습윤 강도 수지 및 일시적인 습윤 강도 수지 둘 다를 사용하는 것이 종종 유리하다.

### 건강도제

건강도제는 또한 본 발명의 개시된 양이온성 합성 공-중합체의 성능에 영향을 주지 않으면서 티슈 시트에 적용될 수 있다. 건강도제로서 사용된 상기 물질은 당업계에 공지되어 있고 개질된 전분 및 다른 폴리사카라이드 예컨대 양이온성, 양쪽성, 및 음이온성 전분 및 구아 및 로커스트 빈 (locust bean) 검, 개질된 폴리아크릴아미드, 카르복시메틸셀룰로오스, 당류, 폴리비닐 알콜, 키토산 등을 포함하되 이에 국한되지 않는다. 상기 건강도제는 전형적으로 티슈 시트 형성 이전에 또는 크레이핑 포장의 일부로서 섬유 슬러리에 첨가된다. 그러나 때때로 건강도제를 본 발명의 첨가제와 블렌딩하고 티슈 시트에 두 화학물질을 동시에 적용하는 것이 유리할 수 있다.

### 연화제

연화제 (때때로 탈겔합제라 칭함)는 티슈 제품의 연성을 증대시키는데 사용될 수 있고 이러한 연화제는 섬유의 수성 현탁액의 형성 이전, 동안에 또는 이후에 섬유에 혼입될 수 있다. 이러한 제제는 또한 형성 이후에 습윤 동안에 웹 상에 분무 또는 프린팅될 수 있다. 적합한 제제는 지방산, 왁스, 4차 암모늄 염, 디메틸 이수소화 우지 암모늄 클로라이드, 4차 암모늄 메틸 술페이트, 카르복실화 폴리에틸렌, 코카미드 디에탄올 아민, 코코 베타인, 소듐 라우릴 사르코시네이트, 부분적 에톡실화 4차 암모늄 염, 디스테아릴 디메틸 암모늄 클로라이드, 폴리실록산 등을 포함하되 이에 국한되지 않는다. 적합한 시판 화학 연화제의 예는 에카 노벨 인코포레이티드 (Eka Nobel Inc.)에 의해 제조된 Berocell 596 및 584 (4차 암모늄 화합물), 셰렉스 케미칼 캄파니 (Sherex Chemical Company)에 의해 제조된 Adogen 442 (디메틸 이수소화 우지 암모늄 클로라이드), 퀘이커 케미칼 캄파니 (Quaker Chemical Company)에 의해 제조된 Quasoft 203 (4차 암모늄 염) 및 악조 케미칼 캄파니 (Akzo Chemical Company)에 의해 제조된 Arquad 2HT-75 (이(수소화 우지) 디메틸 암모늄 클로라이드)를 포함하되 이에 국한되지 않는다. 연화제의 적합한 양은 선택된 종 및 원하는 결과에 따라 매우 다양할 것이다. 제한되지 않으면서 이러한 양은 섬유의 중량을 기준으로 약 0.05 내지 약 1 중량%, 더 특히 약 0.25 내지 약 0.75 중량%, 및 더욱 더 특히 약 0.5 중량%일 수 있다.

추가 연화제가 국부적으로 적용되어 제품의 표면 촉감을 증대시킬 수 있다. 이를 위해 특히 바람직한 국부 연화제는 폴리실록산이다. 티슈 시트를 연화하는데 폴리실록산의 사용은 당업계에 널리 교시되어 있다. 최종 티슈 시트의 촉각 특성을 강화할 수 있는 매우 다양한 폴리실록산을 이용할 수 있다. 티슈 시트의 촉각 연성을 증대시킬 수 있는 임의의 폴리실록산이 혼입하기에 적합하다. 적합한 폴리실록산의 예는 전형 폴리디알킬 폴리실록산 예컨대 미국 미시간주 미들랜드에 소재한 다우 코닝 인코포레이티드 (Dow Corning, Inc., Midland, Michigan)로부터 입수가 가능한 DC-200 유체 시리즈 및 바람직한 아미노 관능성 폴리디메틸 실록산과 같은 유기관능성 폴리디메틸 실록산을 포함하되 이에 국한되지 않는다. 적합한 폴리실록산의 예는 모순되지 않는 범위에서 본원에 인용문헌으로 도입된 미국 특허 제6,054,020호 (Goulet 등, 2000년 4월 25일 공고) 및 미국 특허 제6,432,270호 (Liu 등, 2002년 8월 13일 공고)에 기재된 것을 포함한다. 추가 예시적인 아미노관능성 폴리실록산은 독일 뮌히에 소재한 바커 케미에 (Wacker Chemie, Munich, Germany)에 의해 제조되고 시판되는 Wetsoft CTW 계열이다.

### 그 밖의 제제

티슈 시트를 추가 유형의 화학물질로 처리하는 것이 바람직할 수 있다.

이러한 화학물질은 보통 양이온성, 음이온성, 또는 비-이온성 계면활성제의 형태로 흡수 보조제, 습윤제 (humectant) 및 가소제 예컨대 저분자량 폴리에틸렌 글리콜 및 폴리히드록시 화합물 예컨대 글리세린 및 프로필렌 글리콜을 포함하되 이에 국한되지 않는다.

일반적으로, 본 발명의 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드 중합체는 본원의 의도하는 용도와 모순되지 않는 임의의 공지 물질 및 화학물질과 함께 사용될 수 있다. 이러한 물질 및 화학물질의 예는 냄새 조절제, 예컨대 냄새 흡수제, 활성화 탄소 섬유 및 입자, 베이비 파우더, 베이킹 소다, 킬레이트제, 제올라이트, 향수 또는 다른 냄새-차폐제, 시클로텍스트린 화합물, 산화제 등을 포함하되 이에 국한되지 않는다. 초흡수성 입자, 합성 섬유, 또는 필름이 또한 사용될 수 있다. 추가 임의 성분

은 양이온성 염료, 광택제, 폴리실록산 등을 포함한다. 로션 및 피부 건강 이점을 제공하는 다른 물질 예컨대 알로에 추출물 및 비타민 E와 같은 토크페놀을 비롯한 제지 및 티슈 제조 업계에 공지된 매우 다양한 다른 물질 및 화학물질이 본 발명의 티슈 시트에 포함될 수 있다.

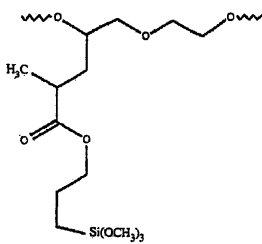
본 발명에 사용된 종이 웹의 기본 중량은 특정 분야에 따라 다양할 수 있다. 일반적으로, 대부분의 응용 분야에서, 기본 중량은 약 6 gsm 내지 약 140 gsm, 및 특히 약 10 gsm 내지 약 80 gsm일 수 있다. 예를 들어, 목욕 티슈 및 세면 티슈는 전형적으로 기본 중량이 약 40 gsm 미만이다. 다른 한 편으로 종이 타월은 전형적으로 기본 중량이 약 30 gsm 초과이다.

본 발명은 하기 실시예로 더욱 이해될 것이다.

**실시예**

<실시예 1>

하기 구조를 갖는 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 제조하였다:



이 실시예에서 사용된 폴리에틸렌 옥사이드의 분자량은 100,000이고 6 중량%의 실라놀기가 혼입된 것이었다.

고전단 하에 증류수 중에 중합체를 용해시킴으로써 1.5%의 상기 실라놀 관능성 고분자량 폴리에틸렌 옥사이드를 함유하는 수용액을 제조하였다. 용액을 공기 가압 분무 장치에 넣고 화학물질을 함유하지 않은 크레이핑되지 않은 통기 건조된 목욕 기저부 시트 상에 분무하였다. 기저부 시트는 기본 중량이 18.5 lbs./2,880 ft<sup>2</sup>이었다. 기저부 시트 0.2 그램 당 약 1 그램의 용액을 첨가하였다. 이어서 시트를 대류 오븐에서 120°C로 5분 동안 건조하였다.

기저부 시트의 처리된 샘플 및 처리되지 않은 샘플을 인장 강도 시험기 상에서 기계 방향 및 크로스 방향으로 시험하였다. 샘플을 건조 상태 및 습윤 상태에서 시험하였다. 구체적으로, 하기 시험을 수행하였다.

Tappi 시험 방법 T 494 om-88에 따라서 턱 폭이 3-인치이고, 턱 간격 (jaw span)이 4 인치이고, 크로스헤드 속도가 10 인치/분인 변형된 MTS SINTECH.RTM. 1/G 인장 시험기 (또는 등가물)를 사용하여 티슈에 대한 인장 강도를 측정하였다. 샘플의 중심선을 주름잡지 않으면서 티슈 샘플을 폴딩하고, 끝부분을 잡고, 약 0.5초 동안 탈이온수 중에 약 0.5 cm의 깊이로 침지시켜 샘플의 중심 부분을 습윤시키고, 그 후에 습윤된 영역을 약 1초 동안 흡수 타월에 접촉시켜 여분의 유체 액적을 제거하는 것을 제외하고 건조 인장과 동일한 방식으로 샘플을 폴딩하지 않고 인장 시험기 턱에 배치하여 습윤 강도를 즉시 시험하였다. 시험 전에 샘플을 TAPPI 조건 (50% RH, 22.7°C)으로 조정하였다. 일반적으로 하중 셀 기록이 정확한 범위인 것을 보장하기 위해서 3개의 샘플에 대한 습윤 인장 시험을 조합하였다.

인장 지수 (TI)는 건조 및 습윤 상태 둘 다에서 시험된 웹의 기본 중량을 표준화한 인장 강도의 측정값이다. 3 인치 당 힘의 그램 단위로 측정된 인장 강도를 N/m의 단위로 전환시키고 결과를 티슈의 g/m<sup>2</sup>의 기본 중량으로 나누어서, 뉴턴-미터/그램 (Nm/g)의 인장 지수를 수득함으로써 인장 강도를 인장 지수로 전환할 수 있다.

습윤/건조 TI 비율 (% 습윤/건조 TI)은 습윤 TI를 건조 TI로 나누고 100을 곱한 것이다.

TEA (J/m<sup>2</sup>)는 인장 강도 시험 동안 최대 하중에서 건조 상태에서 흡수된 총 에너지이다.

탄성 모듈러스 (최대 기울기) E (kg<sub>f</sub>)는 건조 상태에서 측정된 탄성 모듈러스이고 힘의 kg 단위로 표시된다. 폭이 3 인치인 Tappi 조건으로 조정된 샘플을 게이지 길이 (턱 간의 간격)가 2 인치인 인장 시험기 턱에 배치하였다. 턱을 25.4 cm/분

의 크로스헤드 속도로 움직이고 기울기는 적어도 힘 50 그램의 값과 힘 100 그램의 응력 값 간의 데이터의 최소자승법, 또는 적어도 힘 100 그램의 값과 힘 200 그램의 응력 값 간의 데이터의 최소자승법 중에서 더 큰 값으로 취하였다. 샘플이 너무 약해서 파괴되지 않고 힘 200 그램 이상의 응력을 견딜 수 없는 경우, 다중-접 샘플이 파괴되지 않고 힘 200 그램 이상을 견딜 수 있을 때까지 반복해서 추가 접을 첨가하였다.

최대 (peak) 하중 (g)은 샘플의 파괴전 최대 하중이다.

기하 평균 인장 강도 (g/in)는 기계 방향 인장 강도와 크로스 기계 방향 인장 강도의 곱의 제곱근이다.

GMM은 기하 평균 모듈러스이다.

이 실시예에서, 하기 결과를 얻었다:

	TEA	최대 하중	인장 지수	최대 기울기	기울기/하중	TEA/하중
MD 처리됨	10.03	695	4.47	11.7	0.017	0.0144
CD 처리됨	2.81	415	2.67	15.7	0.038	0.0068
MD 대조	6.37	458	2.96	8.0	0.018	0.0139
CD 대조	1.25	248	1.60	12.0	0.048	0.0050

	GMT	GMM/GMT*100	GM TEA/GMT*100	CD 습윤/CD 건조 비율
처리됨	537	2.52	0.99	13%
처리되지 않음	337	2.91	0.84	6%

또한, 대조군 및 처리된 샘플에 대한 정지 (static) 및 운동 (dynamic) 마찰 계수를 측정하였다. 처리된 샘플은 대조군보다 건조 상태와 습윤 상태의 마찰 계수 간의 상당히 적은 증가를 보여주었다. 처리된 티슈는 하기 표에 언급된 바와 같이 대조 티슈보다 습윤 상태에서 미끄러운 촉감이 증대된 것으로 나타났다. 하기 절차를 샘플의 마찰 계수를 측정하는데 사용하였다:

COF 및 습윤 COF 시험을 미국 뉴욕 론코코마에 소재한 테스트 머신 인코포레이티드 (Testing Machines Inc., Ronkonkoma, NY)로부터 입수 가능한 TMI 슬립 앤드 프릭션 (Slip & Friction) 시험기를 사용하여 수행하였다. 시험 전에 샘플을 최소 4시간 동안 23°C ± 1°C 및 50 ± 2% 상대 습도에서 조절하였다. 물을 유지하기 위해 아크릴 시트의 주변에 1/4" 코킹 (caulk) 댄을 갖는 매끄러운 아크릴 시트 상에서 시험을 행하였다. 아크릴 시트를 기기 상에 배치하면 슬레드가 아크릴 시트를 따라 움직일 것이다. 샘플 시트를 6.35 cm 폭 및 슬레드에 클램핑되기에 충분한 길이로 절단하였다. 이어서 샘플을 시험 슬레드에 배치하고 고정하였다. 건조 및 습윤 COF 값을 측정하는 방법은 물을 추가하는 것을 제외하고 동일하였다. 습윤 COF 시험을 위해서, 약 15 cc의 물을 슬레드의 전방에 배치하였다. 충분한 물을 첨가하여 시트를 완전 포화시켜서 완전히 습윤된 시트로 전체 시험을 수행하였다. 모든 시트에 투명한 아크릴 테이프를 대어서 물에서 시트의 해체를 방지하였다. 모든 COF 단위는 그램이다. 하기에 구체적 시험 파라미터가 있다:

지연 (delay) 시간 - 5 초

슬레드 - 200 그램, 6.35 × 6.35 cm

정적 (static) 지속 기간 - 2000 ms

정적 속도 - 1 cm/분

동적 (kinetic) 속도 - 15.25 cm/분

동적 길이 - 20.5 cm

	대조	본 발명
정적 COF 건조	47	65
정적 COF 습윤	67	56
변화율 (%)	+42	-14
동적 COF 건조	60	51
동적 COF 습윤	83	59
변화율 (%)	+38	+16

상기에 나타낸 바와 같이, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드는 건조 및 습윤 상태 간의 마찰 계수의 변화를 상당히 감소시키면서 기저부 시트의 강도를 크게 개선시켰다.

첨부된 청구항에서 더욱 특히 기술된 본 발명에서 상기 및 다른 개조 및 변형이 본 발명의 사상 및 범주에 벗어나지 않으면서 당업계에 숙련자에 의해 실행될 수 있다. 또한, 다양한 실시양태의 면이 전체적으로 또는 부분적으로 교환될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 더욱이, 당업계의 숙련자는 앞선 기재가 오직 실시예를 위한 것이고 첨부된 청구항에 더욱 더 기재된 본 발명을 제한하지 않는다는 것을 인지해야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

셀룰로오스 섬유를 함유하고, 섬유질 웹의 인장 강도를 증가시키기에 충분한 양으로 존재하는 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 강도제로 처리된 섬유질 웹을 포함하는 강도 특성이 개선된 종이 제품.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 섬유질 웹의 벌크 밀도가 2 cc/g 이상인 종이 제품.

청구항 3.

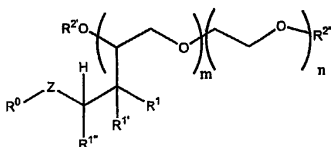
제 1항에 있어서, 건조 상태에서 정지 (static) 마찰 계수보다 10% 이하 더 큰 습윤 상태에서 정지 마찰 계수를 갖는 종이 제품.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 습윤 상태에서 운동 (kinetic) 마찰 계수보다 20% 이하 더 큰 습윤 상태에서 운동 마찰 계수를 갖는 종이 제품.

청구항 5.

제 1항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 하기 구조를 포함하는 종이 제품.



(상기 구조에서,  $R^1, R^{1'}, R^{1''}$ 는 독립적으로 H 또는  $C_{1-4}$  알킬이고;

Z는  $R^0$  잔기를 에틸렌성 불포화 단량체 중에 혼입시키기 위한 임의의 연결 라디칼이고;

$R^0$ 은 셀룰로오스 또는 중합체 자체와 공유 결합, 이온 결합 및(또는) 수소 결합을 형성할 수 있거나 형성할 수 있는 성분을 함유하는 임의의 기이고;

$R^2$  및  $R^{2'}$ 는 H, 알킬, 아릴, 알킬 에스테르, 알킬 아마이드, 술포네이트, 치환된 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 적합한 폴리옥시에틸렌 말단기이고;

p는 약 350 이상의 정수이고;

m 및 n은  $m + n$ 이 p가 되도록 하는 정수임)

### 청구항 6.

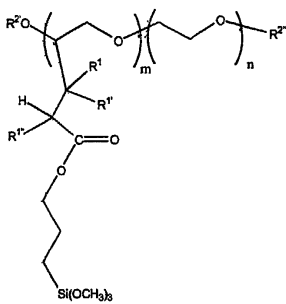
제 5항에 있어서, Z가  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-OOC-$ ,  $-COO-$ ,  $-NHCO-$ ,  $-CONH$  및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되고  $R^0$ 은 수소, 아민, 아마이드, 카르복실, 히드록실, 알데히드, 에폭시, 실라놀, 아제티디늄 (azetidinium) 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 종이 제품.

### 청구항 7.

제 1항에 있어서, 유도체화 폴리옥시에틸렌 옥사이드가 실라놀 유도체화 폴리옥시에틸렌 옥사이드를 포함하는 종이 제품.

### 청구항 8.

제 7항에 있어서, 실라놀 유도체화 폴리옥시에틸렌 옥사이드가 하기 구조를 포함하는 종이 제품.



(상기 구조에서,  $R^1, R^{1'}, R^{1''}$ 는 독립적으로 H 또는  $C_{1-4}$  알킬이고;

$R^2$  및  $R^{2'}$ 는 H, 알킬, 아릴, 알킬 에스테르, 알킬 아마이드, 술포네이트, 치환된 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 적합한 폴리옥시에틸렌 말단기이고;

m 및 n은  $m + n$ 이 350 이상이도록 하는 정수임)

**청구항 9.**

제 1항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드 내에 함유된 폴리에틸렌 옥사이드의 분자량이 20,000 이상인 종이 제품.

**청구항 10.**

제 1항에 있어서, 세면 티슈, 목욕 티슈, 또는 종이 타월을 포함하는 종이 제품.

**청구항 11.**

제 1항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 약 0.5 중량% 내지 약 25 중량%의 양으로 유도체화 기를 함유하는 종이 제품.

**청구항 12.**

제 1항에 있어서, 가교된 및 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 섬유질 웹 내에 함유된 섬유의 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 섬유질 웹 내에 존재하는 종이 제품.

**청구항 13.**

제 1항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 섬유질 웹의 적어도 한 표면에 국부적으로 적용된 종이 제품.

**청구항 14.**

제 1항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 양이온성인 종이 제품.

**청구항 15.**

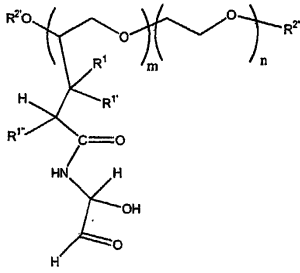
제 13항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 섬유질 웹의 양 면에 적용된 종이 제품.

**청구항 16.**

제 1항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드로 그래프팅되고 이어서 글리옥실화된 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 종이 제품.

**청구항 17.**

제 16항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 하기 구조를 포함하는 종이 제품.



(상기 구조에서, R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup> 및 R<sup>1''</sup>는 독립적으로 H 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬기이고;

R<sup>2'</sup> 및 R<sup>2''</sup>는 H, 알킬, 아릴, 알킬 에스테르, 알킬 아마이드, 술포네이트, 치환된 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 적합한 폴리옥시에틸렌 말단기이고;

m 및 n은 m + n이 350 이상이도록 하는 정수임)

### 청구항 18.

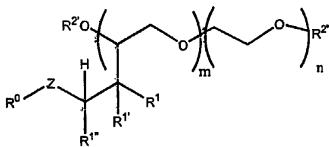
제 1항에 있어서, 섬유질 웹이 에피클로로히드린 유도된 습윤 강도 수지를 함유하지 않는 종이 제품.

### 청구항 19.

제 1항에 있어서, 섬유질 웹이 탈결합제를 더 포함하는 종이 제품.

### 청구항 20.

셀룰로오스 섬유를 포함하고, 벌크 밀도가 2 cc/g 이상인 섬유질 웹을 포함하며, 상기 섬유질 웹이 섬유질 웹의 인장 강도를 증가시키기 위해 충분한 양으로 웹 내에 존재하는 하기 구조를 포함하는 유도체화 폴리옥시에틸렌 옥사이드를 포함하는 강도제로 처리된 종이 제품.



(상기 구조에서, R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>, R<sup>1''</sup>는 독립적으로 H 또는 C<sub>1-4</sub> 알킬기이고;

Z는 R<sup>0</sup> 잔기를 에틸렌성 불포화 단량체 중에 혼입시키기 위한 임의의 연결 라디칼이고;

R<sup>0</sup>은 셀룰로오스 또는 중합체 자체와 공유 결합, 이온 결합 및(또는) 수소 결합을 형성할 수 있거나 형성할 수 있는 성분을 함유하는 임의의 기이고;

R<sup>2'</sup> 및 R<sup>2''</sup>는 H, 알킬, 아릴, 알킬 에스테르, 알킬 아마이드, 술포네이트, 치환된 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 적합한 폴리옥시에틸렌 말단기이고;

p는 약 350 이상의 정수이고;



m 및 n은 m + n이 p가 되도록 하는 정수임)

**청구항 21.**

제 20항에 있어서, Z가 -O-, -S-, -OOC-, -COO-, -NHCO-, -CONH 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되고 R<sup>0</sup>은 수소, 아민, 아미드, 카르복실, 히드록실, 알데히드, 에폭시, 실라놀, 아제티디늄 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 종이 제품.

**청구항 22.**

제 20항에 있어서, 건조 상태에서 정지 마찰 계수보다 10% 이하 더 큰 습윤 상태에서 정지 마찰 계수를 갖는 종이 제품.

**청구항 23.**

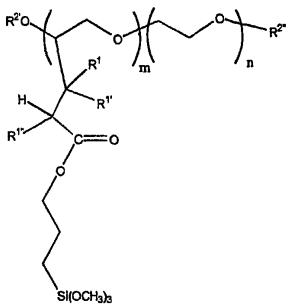
제 20항에 있어서, 습윤 상태에서 운동 마찰 계수보다 20% 이하 더 큰 습윤 상태에서 운동 마찰 계수를 갖는 종이 제품.

**청구항 24.**

제 20항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 실라놀 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 종이 제품.

**청구항 25.**

제 21항에 있어서, 실라놀 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 하기 구조를 포함하는 종이 제품.



(상기 구조에서, R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>, R<sup>1''</sup>는 독립적으로 H 또는 C<sub>1-4</sub> 알킬이고;

R<sup>2'</sup> 및 R<sup>2''</sup>는 H, 알킬, 아릴, 알킬 에스테르, 알킬 아미드, 술포네이트, 치환된 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 적합한 폴리옥시에틸렌 말단기이고;

m 및 n은 m + n이 350 이상이도록 하는 정수임)

**청구항 26.**

제 20항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드 내에 함유된 폴리에틸렌 옥사이드의 분자량이 20,000 이상인 종이 제품.

**청구항 27.**

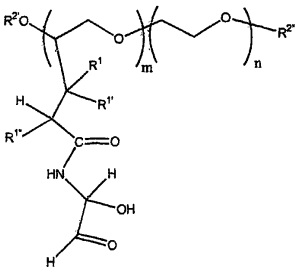
제 20항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드 내에 함유된 폴리에틸렌 옥사이드의 분자량이 100,000 이상인 종이 제품.

**청구항 28.**

제 20항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드로 그래프팅되고 이어서 글리옥실화된 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 종이 제품.

**청구항 29.**

제 28항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 하기 구조를 포함하는 종이 제품.



(상기 구조에서, R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup> 및 R<sup>1''</sup>는 독립적으로 H 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬기이고;

R<sup>2</sup> 및 R<sup>2''</sup>는 H, 알킬, 아릴, 알킬 에스테르, 알킬 아미드, 술포네이트, 치환된 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 적합한 폴리옥시에틸렌 말단기이고;

m 및 n은 m + n이 350 이상이도록 하는 정수임)

**청구항 30.**

제 20항에 있어서, 세면 티슈, 목욕 티슈, 또는 종이 타월을 포함하는 종이 제품.

**청구항 31.**

제 20항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 약 0.5 중량% 내지 약 25 중량%의 양으로 유도체화 기를 함유하는 종이 제품.

**청구항 32.**

제 20항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 섬유질 웹 내에 함유된 섬유의 약 0.05 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 섬유질 웹 내에 존재하는 종이 제품.

**청구항 33.**

제 20항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 양이온성인 종이 제품.

**청구항 34.**

제 20항에 있어서, 섬유질 웹이 에피클로로히드린 수지를 함유하지 않는 종이 제품.

**청구항 35.**

제 20항에 있어서, 섬유질 웹이 탈결합제를 더 포함하는 종이 제품.

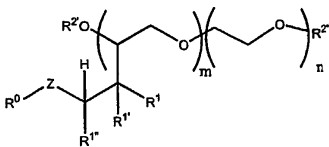
**청구항 36.**

필프 섬유를 함유하고, 벌크 밀도가 2 cc/g 이상인 섬유질 웹을 제공하고;

섬유질 웹을 섬유질 웹의 인장 강도를 증가시키기에 충분한 양으로 존재하는 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드로 처리하는 것을 포함하는 종이 제품의 강도 특성을 개선시키는 방법.

**청구항 37.**

제 36항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 하기 구조를 포함하는 방법.



(상기 구조에서, R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>, R<sup>1''</sup>는 독립적으로 H 또는 C<sub>1-4</sub> 알킬이고;

Z는 R<sup>0</sup> 잔기를 에틸렌성 불포화 단량체 중에 혼입시키기 위한 임의의 연결 라디칼이고;

R<sup>0</sup>은 셀룰로오스 또는 중합체 자체와 공유 결합, 이온 결합 및(또는) 수소 결합을 형성할 수 있거나 형성할 수 있는 성분을 함유하는 임의의 기이고;

R<sup>2'</sup> 및 R<sup>2''</sup>는 H, 알킬, 아릴, 알킬 에스테르, 알킬 아마이드, 술포네이트, 치환된 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 적합한 폴리옥시에틸렌 말단기이고;

p는 약 350 이상의 정수이고;

m 및 n은 m + n이 p가 되도록 하는 정수임)

**청구항 38.**

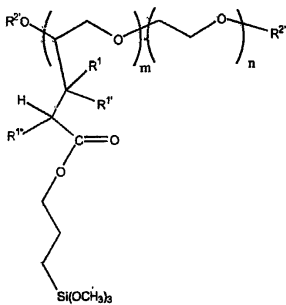
제 37항에 있어서, Z가 -O-, -S-, -OOC-, -COO-, -NHCO-, -CONH 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되고 R<sup>0</sup>이 수소, 아민, 아미드, 카르복실, 히드록실, 알데히드, 에폭시, 실라놀, 아제티디늄 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 종이 제품.

**청구항 39.**

제 36항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 실라놀 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 방법.

**청구항 40.**

제 36항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 하기 구조를 포함하는 방법.



(상기 구조에서, R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>, R<sup>1''</sup>는 독립적으로 H 또는 C<sub>1-4</sub> 알킬이고;

R<sup>2</sup> 및 R<sup>2'</sup>는 H, 알킬, 아릴, 알킬 에스테르, 알킬 아미드, 술포네이트, 치환된 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 적합한 폴리옥시에틸렌 말단기이고;

m 및 n은 m + n이 350 이상이도록 하는 정수임)

**청구항 41.**

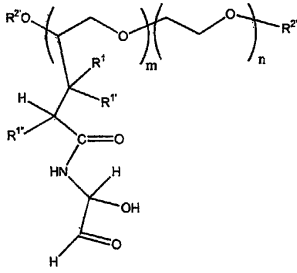
제 36항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 글리옥실화된 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 방법.

**청구항 42.**

제 36항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드로 그래프팅되고 이어서 글리옥실화된 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 종이 제품.

**청구항 43.**

제 41항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 하기 구조를 포함하는 방법.



(상기 구조에서, R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup> 및 R<sup>1''</sup>는 독립적으로 H 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬기이고;

R<sup>2'</sup> 및 R<sup>2''</sup>는 H, 알킬, 아릴, 알킬 에스테르, 알킬 아마이드, 술포네이트, 치환된 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 적합한 폴리옥시에틸렌 말단기이고;

m 및 n은 m + n이 350 이상이도록 하는 정수임)

#### 청구항 44.

제 36항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 웹 내에 존재하는 섬유질의 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 섬유질 웹 내에 존재하는 방법.

#### 청구항 45.

제 36항에 있어서, 펄프 섬유를 함유하는 수성 슬러리를 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드와 배합하고 이어서 섬유의 수성 슬러리를 섬유질 웹으로 형성시킴으로써 섬유질 웹을 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드로 처리하는 방법.

#### 청구항 46.

제 36항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 웹에 국부적으로 적용함으로써 섬유질 웹을 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드로 처리하는 방법.

#### 청구항 47.

제 36항에 있어서, 임의의 에피클로로히드린 수지를 적용하지 않고 섬유질 웹을 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드로 처리하는 방법.

#### 청구항 48.

티슈 제품의 건조 강도 및(또는) 습윤 강도를 증가시키면서 동시에 습윤 상태에서 사용되는 경우 티슈 시트의 감소된 마찰 계수를 제공할 수 있는, 티슈 제조에 적합한 제지 화학물질.

#### 청구항 49.

제 48항에 있어서, 습윤 상태에서 정지 마찰 계수가 습윤 상태에서 정지 마찰 계수보다 10% 이하 더 큰 제지 화학물질.

**청구항 50.**

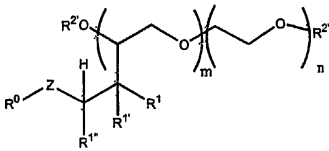
제 48항에 있어서, 습윤 상태에서 운동 마찰 계수가 건조 상태에서 운동 마찰 계수보다 20% 이하 더 큰 제지 화학물질.

**청구항 51.**

제 48항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 제지 화학물질.

**청구항 52.**

제 51항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 하기 구조를 포함하는 제지 화학물질.



(상기 구조에서, R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>, R<sup>1''</sup>는 독립적으로 H 또는 C<sub>1-4</sub> 알킬이고;

Z는 R<sup>0</sup> 잔기를 에틸렌성 불포화 단량체 중에 혼입시키기 위한 임의의 연결 라디칼이고;

R<sup>0</sup>은 셀룰로오스 또는 중합체 자체와 공유 결합, 이온 결합 및(또는) 수소 결합을 형성할 수 있거나 형성할 수 있는 성분을 함유하는 임의의 기이고;

R<sup>2'</sup> 및 R<sup>2''</sup>는 H, 알킬, 아릴, 알킬 에스테르, 알킬 아마이드, 술포네이트, 치환된 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 적합한 폴리옥시에틸렌 말단기이고;

p는 약 350 이상의 정수이고;

m 및 n은 m + n이 p가 되도록 하는 정수임)

**청구항 53.**

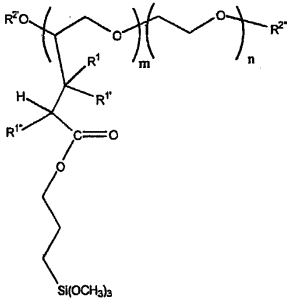
제 52항에 있어서, Z가 -O-, -S-, -OOC-, -COO-, -NHCO-, -CONH 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되고 R<sup>0</sup>이 수소, 아민, 아마이드, 카르복실, 히드록실, 알데히드, 에폭시, 실라놀, 아제티디늄 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택되는 종이 제품.

**청구항 54.**

제 51항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 실라놀 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 제지 화학물질.

**청구항 55.**

제 51항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 하기 구조를 포함하는 제지 화학물질.



(상기 구조에서, R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup>, R<sup>1''</sup>는 독립적으로 H 또는 C<sub>1-4</sub> 알킬이고;

R<sup>2'</sup> 및 R<sup>2''</sup>는 H, 알킬, 아릴, 알킬 에스테르, 알킬 아마이드, 술포네이트, 치환된 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 적합한 폴리옥시에틸렌 말단기이고;

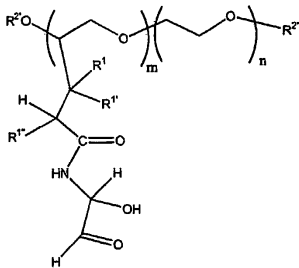
m 및 n은 m + n이 350 이상이도록 하는 정수임)

### 청구항 56.

제 51항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 글리옥실화된 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드를 포함하는 제지 화학 물질.

### 청구항 57.

제 55항에 있어서, 유도체화 폴리에틸렌 옥사이드가 하기 구조를 포함하는 제지 화학물질.



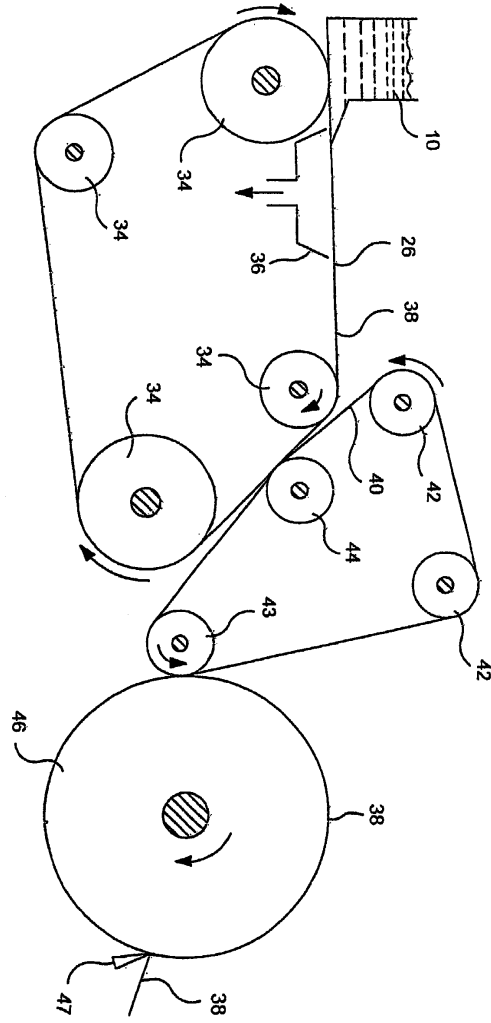
(상기 구조에서, R<sup>1</sup>, R<sup>1'</sup> 및 R<sup>1''</sup>는 독립적으로 H 또는 C<sub>1</sub> 내지 C<sub>4</sub> 알킬기이고;

R<sup>2'</sup> 및 R<sup>2''</sup>는 H, 알킬, 아릴, 알킬 에스테르, 알킬 아마이드, 술포네이트, 치환된 유도체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 임의의 적합한 폴리옥시에틸렌 말단기이고;

m 및 n은 m + n이 350 이상이도록 하는 정수임)

도면

도면1





도면2

