

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁷ D21H 17/72	(45) 공고일자 2000년03월 15일
	(11) 등록번호 10-0249609
	(24) 등록일자 1999년12월27일
(21) 출원번호 10-1997-0705182	(65) 공개번호 특1998-0701785
(22) 출원일자 1997년07월30일	(43) 공개일자 1998년06월25일
번역문제출일자 1997년07월30일	
(86) 국제출원번호 PCT/US 96/01145	(87) 국제공개번호 WO 96/24719
(86) 국제출원일자 1996년01월22일	(87) 국제공개일자 1996년08월 15일
(81) 지정국 AP ARIPO특허 : 우간다 레소토 케냐 말라위 수단 EA 유라시아특허 : 아르메니아 벨라루스 키르기즈 카자흐스탄 몰도바 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 룩셈부르크 포르투갈 스웨덴 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 중국 체코 에스토니아 그루지야 헝가리 일본 대한민국 스리랑카 라이베리아 리투아니아 라트비아 마다가스카르 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아	
(30) 우선권주장 8/381,250 1995년01월31일 미국(US)	
(73) 특허권자 더 프록터 앤드 갬블 캄파니 데이비드 엠 모이어	
(72) 발명자 미국 오하이오 45202 신시내티 프록터 앤드 갬블 플라자 1 트로칸 폴 데니스	
(74) 대리인 미국 오하이오주 45013 해밀튼 와벌 로드 1356 판 딘 반 미국 오하이오주 45069 웨스트 체스터 타일러즈 크로싱 6512 김창세, 장성구	

심사관 : **구본경**

(54) 오일과 폴리하이드록시 화합물을 함유하는 부드러운 티슈지

요약

본 발명은 폴리하이드록시 화합물과 오일을 유효량으로 혼합함으로써 향상된 벌크성(bulk) 및 부드러운 촉감을 갖는 티슈지(tissue paper)를 개시한다. 바람직하게는 건조 섬유 중량을 기준으로, 폴리하이드록시 화합물 약 0.05% 내지 약 2.0 및 건조 섬유 중량을 기준으로 오일 약 0.05% 내지 약 2.0%를 티슈지에 혼합한다. 이러한 비이온성 화합물을 본원에 기술한 방법에 따라 티슈지 웹에 가하였을 때, 높은 보유율을 보인다. 본 발명에 티슈 양태는 전분과 같은 일정량의 강도 첨가제를 추가로 포함하여 종이 강도를 증가시킬 수도 있다.

대표도

도1

명세서

기술분야

본 특허원은 부드러운 촉감이 강화된 티슈지, 특히 패턴 밀집화된 티슈지에 관한 것이다. 본 특허원은 특히 특정 오일과 수용성 폴리하이드록시 화합물로 처리한 티슈지에 관한 것이다.

배경기술

중중 티슈 또는 종이 티슈 웹 또는 시이트라고 불리는 종이 웹 또는 시이트는 현대 사회에서 널리 사용되고 있다. 이러한 용도로는 종이 타월, 안면 티슈 및 위생(또는 화장실) 티슈와 같은 주요한 품목을 들 수 있다. 이러한 종이 제품들은 습윤 및 건조 인장 강도, 수용 유체에 대한 흡수성(예: 습윤성), 저 린트 성, 바람직한 벌크성(bulk) 및 부드러움의 다양한 바람직한 특성을 보유할 수 있다. 제지시, 고품질의 티슈지를 제공하기 위해서 이런 다양한 특성을 적절하게 조화시키려는 특정한 시도가 이루어지고 있다.

부드러움은 타월 제품의 경우 다소 바람직한 특징이지만, 안면 및 화장실 티슈의 경우에는 특히 중요한

특성이다. 부드러움은 소비자가 특정한 종이 제품을 잡아, 이것을 피부에 문지르고, 손안에서 구겨 주름지게 하였을 때 느끼는 촉감이다. 이러한 촉감에 의해 인지할 수 있는 부드러움은 벨벳, 실크 또는 플란넬의 느낌 같은 주관적인 서술 뿐만 아니라 마찰, 유연성 및 매끄러움을 특징으로 할 수 있지만, 이에 한정되지는 않는다. 이러한 촉감은, 종이 표면의 조직 및 종이 사이트의 마찰 특성 뿐만 아니라 종이 사이트의 유연성과 강도를 비롯한 다수의 물리적인 특성의 조합이다.

종이의 강도는 전형적으로 웹의 건조 및/또는 습윤 인장 강도를 증가시키려는 노력에 의해 영향받는다. 인접한 제지 섬유 하이드록실기간의 수소 결합을 적절하게 형성하도록 하는 기계적인 공정, 또는 특정 건조 강도 첨가제를 함유시키는 방법에 의해 건조 인장 강도를 증가시킬 수 있다. 전형적으로 양이온성인 특정 습윤 강도 수지를 포함시켜 습윤 강도를 증진시킬 수 있고 이때 습윤 강도 수지는 제지 섬유의 음이온성 카복실기에 의해 쉽게 침적되고 보유된다. 그러나, 건조 및 습윤 인장 강도를 개선하기 위해 기계적 및 화학적 방법을 사용하면, 보다 딱딱하고 거친 느낌의, 덜 부드러운 티슈지가 될 수 있다.

일반적으로 해결합제로 불리는 특정 화학적 첨가제를 제지 섬유에 첨가하여, 시이트 형성 및 건조 과정에서 발생하는 자연적인 섬유-대-섬유 결합을 방해할 수 있고, 따라서 보다 부드러운 종이를 제조할 수 있다. 이러한 해결합제는 전형적으로 양이온성이고 티슈지를 부드럽게 하는데 사용하는 것과 관련하여 특정한 단점을 갖는다. 일부 저분자량의 양이온성 해결합제는 인간 피부와 접촉할 때 과도한 자극을 줄 수 있다. 더 고분자량의 양이온성 해결합제는 티슈지에 소량으로 가하기가 더 어려울 수 있고, 티슈지에 바람직하지 않은 소수성 영향을 끼치는 경향이 있다(예를 들어, 흡수성 및 특히 습윤성을 감소시킨다). 이러한 양이온성 해결합제는 섬유간 결합을 파괴함으로써 작용하지 때문에, 해결합제로 허용가능한 인장 강도를 제공하는데 수지, 라텍스, 또는 다른 건조 강도 첨가제가 필요할 정도까지 인장 강도를 감소시킬 수도 있다. 이러한 건조 강도 첨가제는 티슈지의 가격을 증가시킬 뿐 아니라 티슈의 부드러움에 다른 해로운 영향을 미칠 수 있다.

양이온성 해결합제의 예로는 널리 공지된 디알킬 암모늄 염(예컨대, 디탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드, 디탈로우 디메틸 암모늄 메틸 설페이트, 디(수소화) 탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드 등)과 같은 통상의 사급 암모늄 화합물을 들 수 있다. 그러나 전술한 이들 양이온성 사급 암모늄 화합물은 시이트 형성 및 건조 과정에서 발생하는 자연적인 섬유-대-섬유 결합을 방해하여 종이를 부드럽게 한다. 인장 강도를 감소시키는 것 이외에, 이러한 사급 암모늄 화합물은 또한 티슈지에 바람직하지 않은 소수성 효과를 미치는 경향이 있다(예를 들어, 결과적으로 흡수성과 습윤성이 감소한다).

기계적인 압착 과정은 티슈지 웹을 탈수하고/하거나 티슈지 웹의 인장 강도를 증가시키기 위해서 전형적으로 티슈지 웹에 가해진다. 기계적인 압착은 통상의 펄트-압착(felt-pressed) 종이의 경우와 같이, 종이 웹의 전부분에 걸쳐 이루어질 수 있다. 더 바람직하게는, 탈수는 종이를 패턴 밀집화하는 방식으로 수행한다. 패턴 밀집화된 종이는 상대적으로 낮은 섬유 밀도의 구역뿐만 아니라 상대적으로 높은 밀도의 구역, 고 벌크성 구역을 포함한다. 이러한 고 벌크성 패턴 밀집화된 종이는 전형적으로 너클(knuckle)이 패턴적으로 교체되는 유공성 직물에 의해 밀집화된 구역이 부여된 부분 건조된 종이 웹으로부터 형성된다. 예를 들어, 1967년 1월 31일자로 샌포드(Sanford) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,301,746 호; 1976년 11월 30일자로 모간(Morgan) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,994,771 호; 및 1985년 7월 16일자로 트로칸(Trokan)에게 허여된 미국 특허 제 4,529,480 호를 참조한다.

인장 강도 및 벌크성 이외에, 이러한 패턴화된 밀집화 방법의 또다른 장점은 티슈지에 장식 패턴을 찍을 수 있다는 점이다. 그러나, 패턴화된 밀집화 방법의 고유 문제는 티슈지의 직물면(즉, 제지 과정에서 유공성 직물과 접촉하는 종이 표면)이 직물과 접촉하지 않은 면에 비해 더욱 거칠게 느껴진다는 점이다. 이것은 본질적으로 종이 표면의 바깥쪽으로 돌출을 형성하는 고 벌크성 필드(high bulk field) 때문이다. 이러한 돌출은 거친 촉감을 부여한다.

이러한 압착되고 구체적으로는 패턴화된 밀집화 티슈지의 부드러움은, 식물성, 동물성 또는 합성 탄화수소 오일, 및 특히 전형적으로 실리콘 오일로 불리는 폴리실록산 물질과 같은 다양한 물질로 처리하여 개선할 수 있다. 1990년 9월 25일자로 스펀델(Spendel)에게 허여된 미국 특허 제 4,959,125 호의 칼럼 1의 30 내지 45줄을 참조한다. 이러한 실리콘 오일은 티슈지에 비단같고 부드러운 느낌을 부여한다. 그러나 몇몇 실리콘 오일은 소수성이고, 처리된 티슈지의 표면 습윤성에 불리한 영향을 미칠 수 있다(즉, 처리된 티슈지는 물에 뜰 수 있어서, 물에 흘려 보낼 때, 하수 시설에 처리 문제를 야기시킬 수 있다). 사실, 일부 실리콘 연화된 종이는 실리콘으로 인한 습윤성 감소를 상쇄시키기 위해 다른 계면 활성제로 처리하는 것이 요구될 수 있다. 1991년 10월 22일자로 앰플스키(Ampulski) 등에게 허여된 미국 특허 제 5,059,282 호를 참조한다.

또한 티슈지를 "건조 웹" 첨가 방법에 의해 연화제로 처리해 왔다. 한가지 이러한 방법은 건조 종이를 왁스나 같은 연화제의 성형 블록의 한면 위로 움직이게하여 문지르는 작용에 의해 연화제를 종이 표면에 묻히는 것을 포함한다. 1967년 2월 21일자로 브리트(Britt)에게 허여된 미국 특허 제 3,305,392 호(연화제로는 아연 스테아레이트, 스테아르산 에스테르, 스테아릴 알콜, 폴리에틸렌 글리콜(예: 카보왁스(Carbowax)), 및 스테아르산과 라우르산의 폴리에틸렌글리콜 에스테르를 들 수 있다)를 참조한다. 또다른 이러한 방법으로는 건조 종이를, 연화제를 함유하는 용액이나 유화액에 침지하는 것을 포함한다. 1967년 1월 3일자로 오브라이언(O'Brien) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,296,065 호(연화제로서 특정 지방족 또는 방향족 카복실산의 지방족 에스테르 사용한다)를 참조한다. 이러한 선행 "건조 웹" 첨가 방법의 잠재적인 문제점을 연화제가 덜 효과적으로 또는 티슈지의 흡수성에 잠재적으로 영향을 미칠 수 있는 방식으로 가해질 수 있다는 점이다. 사실, 미국 특허 제 3,305,392 호에는 연화제가 이동하는 경향을 막기 위해서 특정 양이온성 물질을 이용하는 바람직한 변형방법이 교시되고 있다. 문지르는 작용이나 또는 종이를 침지하는 방법으로 연화제를 가하는 방법은 매우 빠른 속도로 진행되는 상업적인 제지 공정에 적용하기가 어려울 것이다.

따라서, (1) 연화제 첨가를 위해 "습윤 웹" 방법을 사용하고; (2) 기계 작동성에 거의 충격을 주지 않는 상업적인 제지 시스템에서 수행될 수 있고; (3) 비독성 연화제를 사용하고; (4) 티슈지의 바람직한 인장 강도, 흡수성 및 저 린트성을 유지하는 방식으로 수행될 수 있는 공정에 의해 티슈지, 특히 고 벌크성의

패턴 밀집화된 티슈지를 연화시키는 것이 바람직하다.

본 발명의 목적은 부드럽고, 흡수성이 있는 화장질 티슈지 제품을 제공하는 것이다.

본 발명의 목적은 부드럽고, 흡수성이 있는 안면 티슈지 제품을 제공하는 것이다.

본 발명의 목적은 부드럽고, 흡수성이 있는 종이 타월 제품을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 하나의 목적은 또한 부드럽고, 흡수성이 있는 티슈(예: 안면 및/또는 화장실 티슈) 및 종이 타월 제품을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

이러한 목적 및 다른 목적은 본 발명을 사용하여 달성되며, 이는 하기의 개시내용을 보면 쉽게 알게 된다.

<발명의 요약>

본 발명은 부드럽고 흡수성이 있는 티슈지 제품을 제공한다. 간단하게 부드러운 티슈지 제품은

a) 습식-적층된 셀룰로즈 섬유; b) 티슈지의 건조 섬유 중량을 기준으로, 수용성 폴리하이드록시 화합물 약 0.01% 내지 약 5%; c) 티슈지의 건조 섬유의 중량을 기준으로, 석유-기체의 오일, 폴리실록산-기체의 오일 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 오일 약 0.01% 내지 약 5%를 함유하고 이때, 상기 티슈지는 기본 중량이 약 10 내지 약 65g/㎡이고 밀도가 약 0.60g/cc 미만이고, 상기 폴리하이드록시 화합물과 오일은 습윤 티슈지 웹의 하나 이상의 표면에 도포된다.

본 발명은 또한 이러한 연화된 티슈지의 제조방법에 관한 것이다. 이 방법은

a) 셀룰로즈 섬유를 함유하는 수성 슬러리를 습식 적층시켜 웹을 형성하는 단계; b) 섬유 조도가 약 10% 내지 약 80%인 상기 웹에, 전체 웹 중량을 기준으로, 충분한 양의 수용성 폴리하이드록시 화합물과 오일을 첨가하여 상기 구조물에 벌크성 부드러움을 부여하는 단계; 및 c) 상기 웹을 건조하는 크레이핑(creping)하는 단계를 포함한다.

놀랍게도, 본원에서 개시한 방법에 따라서 이러한 비이온성 화합물을 습윤 티슈지 웹에 가하였을 때, 양이온성 보존제 또는 해결합제 없이도 높은 비율의 보존율을 보이는 것이 발견되었다. (비이온성 오일과 폴리하이드록시 화합물은 이들이 셀룰로즈 섬유에 이온적으로 반응하지 않는 조건하에 습윤웹에 가해지기 때문에 이러한 현상을 특히 예상하지 못했다.) 중요하게도, 습윤 웹 방법은 폴리하이드록시 화합물을 종이 웹내로 이동시키고 티슈지의 흡수성 및 부드러움을 강화시키는 작용을 한다.

본 발명에 따라 연화된 티슈지는 부드러운 감촉을 나타낸다. 특히, 패턴화된 디자인을 갖는 티슈지를 비롯한, 고 벌크성의 패턴 밀집화된 티슈지를 연화시키는데 유용하다. 본 발명은 속도를 비롯한 기계 조작 성능에 거의 충격을 주지 않고 상업적인 제지시스템에서 수행할 수 있다. 종이의 바람직한 인장 강도, 흡수성(예: 습윤성) 및 저 린트성을 유지하면서도 본 발명의 개선된 부드러움을 장점으로 얻을 수 있다.

본원의 모든 백분율, 비율 및 부는 특별한 언급이 없으면 중량 기준이다.

발명의 상세한 설명

본 명세서는 본 발명으로서 간주되는 주제를 구체적으로 청구하고 분명하게 지적하는 청구항의 범위로 결론지어지지만, 본 발명의 하기의 상세한 설명과 부가된 실시예를 읽으면 보다 잘 이해할 수 있을 것으로 생각된다.

본원에서 사용하는 것과 같이, "포함하는"이라는 용어는 본 발명의 실시예에 다양한 구성요소, 성분, 또는 단계를 조합하여 사용할 수 있다는 것을 의미한다. 따라서, "포함하는"이라는 용어는 "본질적으로 구성되어 있는" 및 "구성되어 있는"이라는 더 제한적인 용어를 포함한다.

본원에서 사용하는 것과 같이, 티슈지 웹, 종이 웹, 웹, 종이 시이트 및 종이 제품이라는 용어는 모두 종이 시이트를 의미하는 것으로, 종이 시이트는 수성 제지 퍼니쉬(furnish)를 형성하고, 이 퍼니쉬를 유공성 표면(예: 푸르드리니어 와이어(Fourdrinier wire))에 침적시키고, 압착하거나 압착하지 않고 중력 또는 진공-보조 배수방법 및 증발에 의해 퍼니쉬를 탈수시키는 단계를 포함하는 방법으로 제조된다.

본원에서 사용하는 것과 같이, 수성 제지 퍼니쉬를 제지 섬유 및 이후 기술되는 화학물질의 수성 슬러브이다.

본원에서 사용하는 것과 같이, "조도"라는 용어는 습윤 티슈 웹 내 셀룰로즈 제지 섬유(예: 펄프)의 중량 백분율을 의미한다. 이는 습윤 웹 내 섬유성 물질의 중량 백분율로서, 공기 건조 섬유 중량을 습윤 웹 중량으로 나눈 값이다.

본 발명의 방법의 첫 단계는 수성 제지 퍼니쉬를 형성하는 것이다. 퍼니쉬는 제지 섬유(이후 종종 나무 펄프로 지칭됨)를 포함한다. 모든 변형상태의 나무 펄프는 보통 본 발명에서 사용하는 제지 섬유를 포함한다. 그러나 다른 셀룰로즈 섬유상 펄프(예: 면 라이너, 베가스, 레이온 등)를 사용할 수 있으며 모두 안정된다. 본원에서 유용한 나무 펄프는 기계적 펄프(예: 쇄목 펄프), 열기계적 펄프 및 화학적으로 개질된 연기계적 펄프(CTMP)뿐만 아니라 화학적 펄프(예: 크라프트(Kraft), 셀파이트 및 셀페이브 펄프)도 포함한다. 낙엽수 및 침엽수에서 유도된 펄프 또한 사용할 수 있다. 또한 재생 종이에서 유도된 섬유도 본 발명에 사용할 수 있지만, 재생 종이는 첫번째 제지를 용이하게 하기 위하여 사용한 충전제 및 접착제와 같은 다른 비-섬유성 물질을 포함할 뿐더러 전술한 범주중 임의의 또는 모든 물질을 포함한다. 바람직하게는 본 발명에서 사용하는 제지 섬유는 북부 연질목에서 유도된 크라프트 펄프를 포함한다. 수성 제지 퍼니쉬는 이후 논의되는 푸르드리어 와이어와 같은 유공성 성형 운반체 상에서 습윤 웹으로 성형된다.

(A) 폴리하이드록시 화합물

본 발명은 필수적 성분으로서, 티슈지의 건조 섬유 중량을 기준으로, 수용성 폴리하이드록시 화합물 약 0.01% 내지 약 5.0%, 바람직하게는 약 0.05% 내지 약 2.0%, 보다 바람직하게는 약 0.1% 내지 약 1.0%를 함유한다.

본 발명에서 사용하기에 적절한 수용성 폴리하이드록시 화합물의 예로는 글리세롤, 중량 평균 분자량이 약 150 내지 800인 폴리글리세롤 및 중량 평균 분자량이 약 200 내지 약 4000, 바람직하게는 약 200 내지 약 1000, 가장 바람직하게는 약 200 내지 약 600인 폴리옥시에틸렌 글리콜 및 폴리옥시프로필렌 글리콜이 있다. 중량 평균 분자량이 약 200 내지 약 600인 폴리옥시에틸렌 글리콜이 특히 바람직하다. 전술한 폴리하이드록시 화합물의 혼합물을 사용할 수도 있다. 예를 들면, 글리세롤과 폴리글리세롤의 혼합물, 글리세롤과 폴리옥시에틸렌 글리콜의 혼합물, 폴리글리세롤과 폴리에틸렌 글리콜의 혼합물 등이 본 발명에서 유용하다. 특히 바람직한 폴리하이드록시 화합물은 중량 평균 분자량이 약 400인 폴리옥시에틸렌 글리콜이다. 이 물질은 코백티컷주 덴버 소재의 유니온 카바이드 캠페니(Union Carbide Company)에서 상품명 "PEG-400"으로 구입할 수 있다.

(B) 오일

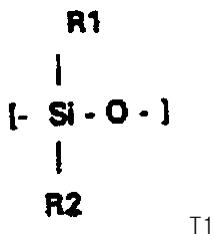
본 발명은 필수적 성분으로 티슈지의 건조 섬유 중량을 기준으로, 오일 약 0.01 내지 약 5.0%, 바람직하게는 약 0.05% 내지 약 2.0, 더욱 바람직하게는 약 0.1% 내지 약 1.0% 함유하고, 이때 오일은 석유-기체의 오일, 폴리실록산-기체의 오일 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된다.

석유-기체의 오일

본원에서 사용하는 것과 같이, 석유-기체의 오일이라는 용어는 탄소 원자 약 16개 내지 약 32개를 함유하는 탄화수소의 점성 혼합물을 지칭한다. 바람직하게는, 석유-기체의 오일은 포화된 탄화수소를 주로 함유하는 석유-기체의 터빈(turbin) 오일이다. 본 발명에서 사용하는 바람직한 석유-기체의 터빈 오일의 예는 "리갈 오일(Regal Oil)"로 공지되어 있다. 본원에서 사용하는 것과 같이, "리갈 오일"이라는 용어는 미량의 첨가제와 함께 포화 탄화수소 약 87% 및 방향족 탄화수소 약 12.6%를 함유하고 있고, 텍사스주 휴스턴 소재의 텍사코 오일 캠페니 (Texaco Oil Company)에서 상품번호 R&O 68 코드 702로 제조된다.

폴리실록산-기체의 오일

일반적으로 본 발명에서 사용하기에 적절한 폴리실록산 물질은 하기 구조식의 실록산 단량체 단위를 함유하는 것을 포함한다:



상기 식에서, R1 및 R2 각각의 독립적으로 실록산 단량체 단위에 있어서 각각 독립적으로 수소 또는 임의의 알킬, 아릴, 알케닐, 알크아릴, 아르알킬, 사이클로알킬, 수소화된 탄화수소 또는 다른 라디칼일 수 있다. 이들 중 임의의 라디칼은 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 임의의 특정한 단량체 단위의 R1 및 R2 라디칼은 그 다음에 결합된 단량체 단위의 상응하는 작용기와 다를 수도 있다. 또한, 폴리실록산은 직쇄, 분지쇄일 수 있거나 또는 환상 구조를 가질 수 있다. 또한 라디칼 R1 및 R2는 독립적으로 실록산, 폴리실록산, 실란 및 폴릴실란과 같은 다른 실란 작용기일 수 있지만 이에 제한되지는 않는다. 라디칼 R1 및 R2는, 예를 들어 알콜, 카복실산, 알데하이드, 케톤 및 아민, 아마이드 작용기를 비롯한 다양한 유기 작용기중 임의의 작용기를 함유할 수도 있다.

알킬 라디칼의 예를 들면, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 옥틸, 데실, 옥타데실 등을 들 수 있다. 알케닐 라디칼의 예를 들면, 비닐, 알릴 등을 들 수 있다. 아릴 라디칼의 예를 들면, 페닐, 디페닐, 나프틸 등을 들 수 있다. 알크아릴 라디칼의 예를 들면, 톨일, 크실릴, 에틸페닐 등을 들 수 있다. 아르알킬 라디칼의 예를 들면, 벤질, 알파-페닐에틸, 베타-페닐에틸, 알파-페닐에틸, 알파-페닐에틸 등을 들 수 있다. 사이클로라디칼의 예를 들면, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실 등을 들 수 있다. 수소화된 탄화수소 라디칼의 예를 들면, 클로로메틸, 브로모메틸, 테트라플루오르메틸, 플루오르메틸, 트리플루오르메틸, 트리플루오르톨, 헥사플루오르옥실릴 등을 들 수 있다.

폴리실록산이 유동성 있거나 또는 티슈지에 가하기 위해 유동성있게 제조될 수 있는 한, 유용한 폴리실록산의 정도는 일반적으로 폴리실록산의 정도가 다양한 만큼 폭넓게 변할 수 있다. 바람직하게 폴리실록산-기체의 오일은 약 100 내지 약 1000 센티포이즈의 근한 정도를 보인다. 실록산을 개시하는 참고 문헌은 1958년 3월 11일자로 그린(Green)에게 허여된 미국 특허 제 2,826,551 호; 1976년 6월 22일 자로 드라코프(Drakoff)에게 허여된 미국 특허 제 3,964,500 호; 1982년 12월 21일자로 페이더(Pader)에게 허여된 미국 특허 제 4,364,837 호; 1991년 10월 22일자로 암펄스키(Ampulski) 등에게 허여된 미국 특허 제 5,059,282 호; 및 1960년 9월 28일자로 울스톤(Woolston)의 명의로 공고된 영국 특허 제 849,433 호를 들 수 있다. 이들 모든 특허는 본원에 참조로 인용된다. 또한, 1984년 페트라치 시스템 인코퍼레이티드(Petrarch Systems, Inc.)에서 발행한 문헌[실리콘 화합물(Silicon Compounds), 181 내지 217 페이지]이 본원에 참조로 인용되고 있으며, 이 문헌은 일반적인 폴리실록산의 광범위한 목록과 설명을 포함하고 있다.

(C) 티슈지

본 발명은 일반적으로 티슈지에 적용할 수 있고, 통상적인 펠트-압착 티슈지; 샌포드-시슨(Sanford-Sisson) 및 그의 자손에게 허여된, 전술한 미국 특허에서 예시된 것과 같은 패턴 밀집화된 티슈지; 및

1974년 5월 21일자로 살부치, 주니어(Salvucci, Jr.)에게 허여된 미국 특허 제 3,812,200 호에 예시된 것과 같은 고 벌크성의 비압착된 티슈지를 포함하지만 이에 제한되지는 않는다. 티슈지는 균일하거나 다층의 구조일 수도 있고; 이로부터 제조된 티슈지 제품은 단겹 또는 다겹 구조일 수도 있다. 적층된 종이 웹으로 제조된 티슈 구조물은 1976년 11월 30일자로 모건, 주니어(Morgan, Jr.) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,944,771 호; 1981년 11월 17일자로 카르스텐스(Carstens)에게 허여된 미국 특허 제 4,300,981 호; 1979년 8월 28일자로 더닝(Dunning) 등에게 허여된 미국 특허 제 4,166,001 호; 및 1994년 9월 7일자로 에드워즈(Edwards) 등의 명의로 공개된 유럽 공개 특허 제 0 613 979 A1에 기술되어 있고, 이들 모두 본원에 참조로 인용되고 있다. 일반적으로, 습식-적층된 복합체, 부드럽고 크기가 크고 흡수성인 종이 구조물은, 바람직하게 상이한 섬유 종류로 구성된 두층 이상의 퍼니쉬로 제조된다. 층들은 희석된 섬유 슬러리의 각 스트림을 하나 이상의 끝이 없는 유공성 스크린에 침적시켜 제조할 수 있으며 이때, 섬유는 전형적으로 티슈제지에 사용되는 비교적 긴 연질목 섬유와 비교적 짧은 경질목 섬유이다. 층들은 후속적으로 배합되어 적층된 복합 웹을 형성한다. 적층된 웹은 이어 유체로 웹에 힘을 가하여 개방 메쉬의 건조/날인 직물의 표면에 일치시킨 후 저밀도 제지 방법의 일부로서 상기 직물을 열로써 예비건조시킨다. 적층된 웹은 섬유의 종류에 따라 성층화되거나 또는 각 층의 섬유 함량이 본질적으로 같을 수도 있다. 티슈지는 바람직하게 기본 중량이 10g/m² 내지 약 65g/m² 이고 밀도가 약 0.60g/cc 이하이다. 바람직하게는, 기본 중량은 약 35g/m² 이하이고; 밀도는 약 0.30g/cc 이하이다. 가장 바람직하게는, 밀도는 0.04g/cc 내지 약 0.20g/cc이다.

통상적으로 압착 티슈지와 이러한 종이의 제조 방법은 당 기술 분야에 공지되어 있다. 이러한 종이는 전형적으로 유공성 성형 와이어에 제지 퍼니쉬를 침적시켜 제조한다. 이러한 성형 와이어를 종종 당분야에서 푸르드리니어 와이어라고 지칭한다. 일단 퍼니쉬가 성형 와이어에 침적되며, 이를 웹이라고 지칭한다. 웹을 압착하고 고온에서 건조하여 탈수시킨다. 방금 기술한 방법에 따라 웹을 제조하기 위한 특정 기법 및 전형적인 장치는 당 분야의 숙련자들에게 널리 공지되어 있다. 전형적인 방법으로는, 가압 헤드 박스(hend box)에 저 조도의 펄프 퍼니쉬를 공급한다. 헤드박스에는 펄프 퍼니쉬의 얇은 침적물을 푸르드리니어 와이어로 운반하여 습윤 웹을 형성할 수 있게 하는 개구가 있다. 그 다음, 웹은 전형적으로 진공 탈수로 탈수시켜 섬유 조도가 약 7% 내지 약 25%가 되게 하고(전체 웹 중량을 기준으로), 압착 공정에 의해 추가로 건조시키며 이때, 웹은 대향하는 기계 부재(예컨대, 실린더 롤)로 인한 압력을 받는다.

그 다음, 탈수된 웹을 더욱 압착하고, 당분야에 양키 건조기(Yankee dryer)로 공지되어 있는 다음 증기 열 드럼 기계(steam heated drum apparatus)로 추가로 압착 및 건조시켰다. 양키 건조기에서는 웹에 기계적인 수단(예: 대향 실린더 드럼 압착)으로 압력을 가할 수 있다. 웹을 양키 표면에 대하여 가압할 때, 웹에 진공을 또한 가할 수도 있다. 다중 양키 건조기 드럼을 사용할 수도 있고, 이로써 드럼 사이에서 선택적으로 추가의 압력이 가해진다. 성형된 티슈지 구조물은 이후 통상의, 압착된 티슈지 구조물이라 지칭한다. 섬유는 축축한 반면, 웹은 전체적으로 상당한 기계적 압축력을 받기 때문에 이러한 시이트는 압축된 것으로 여겨지고, 압축된 상태로 건조된다(그리고 선택적으로 크레이핑된다).

패턴 밀집화된 티슈지는 비교적 낮은 섬유 밀도의 비교적 고 벌크성 필드와 일련의 비교적 높은 섬유 밀도의 밀집화된 대역을 특징으로 한다. 고 벌크성 필드는 또 다르게는 pillow 영역(pillow region)의 필드로 특징지어진다. 밀집화된 대역은 또 다르게는 너클 영역으로 지칭된다. 밀집화된 대역은 고 벌크성 필드내에 따로따로 위치하거나, 또 벌크성 필드와 완전히 또는 부분적으로 상호 연결될 수도 있다. 패턴 밀집화된 티슈 제조의 바람직한 방법은 1967년 1월 31일자로 샌포드와 시손에게 허여된 미국 특허 제 3,301,746 호, 1976년 8월 10일자로 에이어스(Peter G. Ayers)에게 허여된 미국 특허 제 3,974,025 호, 1980년 3월 4일자로 트로칸에게 허여된 미국 특허 제 4,191,609 호, 1987년 1월 20일자로 트로칸에게 허여된 미국 특허 제 4,637,859 호, 1990년 7월 17일자로 웬트(Wendt) 등에게 허여된 미국 특허 제 4,942,077 호, 1944년 9월 28일자로 하이랜드(Hyland) 등의 명의로 공개된 유럽 특허 공개 제 0 617 164 A1 호 및 1994년 9월 21일자로 헤르만스(Hermans) 등의 명의로 공개된 유럽 특허 공개 제 0 616 074 A1 호에 개시되어 있고, 이들은 모두 본원에 참조로 인용되었다.

일반적으로 패턴 밀집화된 웹은 바람직하게는 제지 퍼니쉬를 유공성 성형 와이어(예: 푸르드리니어 와이어)에 침적시켜 습윤 웹을 성형하고 이어서 일련의 지지체에 대해 웹을 인접하게 위치시킴으로써 제조한다. 일련의 지지체에 대해 웹을 압착하여 일련의 지지체와 습윤 웹 사이의 접촉점에 지지적으로 상응하는 위치에 밀집화된 대역이 생성된다. 이러한 공정 동안 압착되지 않은 웹의 나머지 대역을 고 벌크성 필드라고 지칭한다. 이러한 고 벌크성 필드는 진공형의 장치 또는 송풍 건조기를 사용하여 유체 압력을 가하거나 또는 일련의 지지체에 대해 웹을 기계적으로 압착시킴으로써 더욱 밀집화할 수 있다. 웹을 탈수시키고, 고 벌크성 필드의 압축을 실질적으로 피하게 하는 방식으로 임의로 예비건조시킨다. 바람직하게는 이는 진공형의 장치 또는 송풍 건조기를 사용하여 유체 압력을 가하거나 또는 일련의 지지체에 대해 웹을 기계적으로 압착시킴으로써(이때, 고 벌크성 필드는 압축되지 않는다) 달성한다. 탈수, 선택적인 예비건조 및 밀집화된 대역의 형성과 같은 공정은, 수행되는 공정 단계의 총 수를 줄이기 위해서 합쳐 지거나 또는 부분적으로 합쳐질 수도 있다. 밀집화된 대역의 형성, 탈수, 및 선택적인 예비건조에 있어서, 웹은 완전히 건조되고 바람직하게는 기계적 압착은 여전히 피한다. 바람직하게는 티슈의 표면의 약 8% 내지 약 55%는 고 벌크성 필드의 밀도의 125% 이상인 상대 밀도를 보이는 밀집화된 너클을 포함한다.

일련의 지지체는 바람직하게 마디가 패턴식으로 교체된 날인 운반체 직물로서, 마디의 패턴화된 교체는 압력이 가해질 때 밀집화된 영역의 형성을 용이하게하는 일련의 지지체로 작동한다. 너클의 패턴은 앞서 언급한 일련의 지지체를 구성한다. 날인 운반체 직물은 1967년 1월 31일자로 샌포드와 시손에게 허여된 미국 특허 제 3,301,746호 1974년 5월 21일자로 살부치 주니어 등에게 허여된 미국 특허 제 3,821,068 호, 1976년 8월 10일자로 에이어스에게 허여된 미국 특허 제 3,974,025 호, 1971년 3월 30일자로 프리드버그(Friedberg) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,573,164 호, 1969년 10월 21일자로 암니우스(Amneus)에게 허여된 미국 특허 제 3,473,576 호, 1980년 12월 16일자로 트로칸에게 허여된 미국 특허 제 4,239,065 호 및 1985년 7월 9일자로 트로칸에게 허여한 미국 특허 제 4,528,239 호에 개시되어 있고 이들은 모두 본원에 참조로 인용되었다.

바람직하게는 퍼니쉬는 먼저 유공성 성형 운반체(예: 푸르드리니어 와이어)에서 습윤 웹으로 성형된다. 웹을 탈수하고 날인 직물로 이동시킨다. 퍼니쉬는 또 다르게는 초기에 날인 직물로서 작동하는 유공성의

운반체위에 침적될 수도 있다. 일단 형성되며, 습윤 웹을 탈수하고, 바람직하게는 열로 예비건조시켜 선택된 섬유 조도가 약 40% 내지 약 80%로 되게 한다. 탈수는 흡입 상자 또는 다른 진공 장치나 송풍 건조기를 사용하여 수행할 수 있다. 날인 직물의 너클 날인은 전술한것과 같이 웹에 새긴 후 웹을 완전히 건조시킨다. 이를 수행할 수 있는 한가지 방법은 기계적인 압력을 가하는 것이다. 예를 들면, 이는 건조 롤(예: 양키 드럼)의 면에 대해 날인 직물을 지지하는 님 롤(nip roll)에 압력을 가해 이를 수행할 수 있고, 이때 웹은 님 롤과 건조 드럼 사이에 위치한다. 또한, 바람직하게는 웹이 완전히 건조되기 이전에, 흡입 상자와 같은 진공 장치 또는 송풍 건조기를 사용하여 유압을 가함으로써 날인 직물에 대해 웹을 성형한다. 유압은 초기 탈수과정동안 별개의 연속적 단계 또는 이를 조합한 단계에서 밀집화된 영역의 날인이 유도되도록 가할 수도 있다.

비압착된, 패턴-비밀집화된 티슈지 구조물은 1974년 5월 21일자로 살부치 주니어 및 이안노스(Peter N. Yiannos)에게 허여된 미국 특허 제 3,812,000 호와 1980년 6월 17일자로 베커(Henry E. Becker), 맥코넬(Albert L. McConnell) 및 슈트(Lichard Schutte)에게 허여된 미국 특허 제 4,208,459 호에 기술되어 있고, 이들 특허는 둘다 본원에 인용되어 있다. 일반적으로 비압착된, 패턴 비밀집화된 티슈지 구조물은 제지 퍼니쉬와 해결합제를 푸르드리니어 와이어와 같은 유공성 성형와이어에 침적시켜 습윤 웹을 성형하고, 웹을 배액시키고 웹이 기계적인 압축없이, 80% 이상의 섬유 조도를 보일 때까지 부가적인 수분을 제거한 후 웹을 크레이핑 시킴으로써 제조한다. 진공 탈수 및 열 건조에 의해 웹에서 수분을 제거한다. 생성된 구조물은 부드럽지만 비교적 비압착된 섬유로 된 약한 벌크성 시이트이다. 결합 물질은 바람직하게 크레이핑 공정 이전에 웹의 일부에 가해진다.

압착된 패턴-비밀집화된 티슈 구조물은 일반적으로 당분야에는 통상의 티슈 구조물로 공지되어 있다. 일반적으로 압착된, 패턴-비밀집화된 티슈지 구조물은 제지 퍼니쉬를 푸르드리니어 와이어와 같은 유공성 와이어에 침적시켜 습윤 웹을 형성하고 웹을 배액시켜 균일한 기계적인 압착(가압)을 사용해서 부가적인 수분을 제거하여 웹의 조도가 25 내지 50%가 되게 하고, 웹을 양키와 같은 열 건조기에 옮겨, 웹을 크레이핑하여 제조한다. 전체적으로, 수분은 웹으로부터 진공, 기계적인 압착 및 열적 수단에 의해 제거된다. 생성된 구조물은 강하고 일반적으로 단일한 밀도를 보이지만 벌크성 흡수성 및 부드러움에 있어서는 매우 낮은 값을 나타낸다.

본 발명의 티슈지 웹은 부드럽고 흡수성이 티슈지 웹이 필요한 임의의 용도에서 사용할 수 있다. 특히 본 발명의 티슈지가 유리하게 사용되는 예로는 종이타월, 화장실 티슈 및 안면 티슈 제품을 들 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 두 티슈지 웹에 엠보싱하여, 1968년 12월 3일자로 웰즈(Wells)에게 허여된 미국 특허 제 3,414,459 호(이는 본원에서 참조로 인용되어 있다)에서 교시하는 것과 같이 서로 대면 관계로 두 장을 접착체에 의해 부착시켜 2겹 종이 타월을 형성할 수 있다.

하기의 설명에서는 다수의 도면을 참조하여, 본 발명의 티슈 시이트 구조물을 제조하는 방법의 바람직한 양태를 기술하고 있다.

도 1에서 설명한 양태에서, 제지 벨트(10)는 화살표 B가 표시하는 방법으로 움직인다. 제지 벨트(10)는 (19a)와 (19b)로 표시되어 있는 제지 벨트 왕복 롤, 날인 님 롤(20), 제지 벨트 왕복 롤(19c, 19d, 19e 및 19f), 및 유화액 분배 롤(21)(유화액 분배 롤(21)은 유화액(22)을 유화액 욕(23)으로부터 제지 벨트(10)로 분배한다) 주위를 지난다. 제지 벨트 반환 롤(19c)와 (19d) 사이 및 제지 벨트 왕복 롤(19d)와 (19e) 사이에 각각 세척 샤워기(102)와 (102a)가 있다. 벨트 세척 샤워기(102) 및 (102a)의 목적은 제지 공정의 마지막 단계 후에 제지 벨트(10) 부분에 부착되어 있는 임의의 종이 섬유, 접착제, 강도 첨가제 등을 제지 벨트(10)에서 제거하는 것이다. 제지 벨트(10)가 그 주위를 움직이는 루프는 종이 웹에 유체 차압을 가하는 수단을 또한 포함하며 이 수단은 본 발명의 바람직한 양태에서, 진공 픽업 슈즈(pickup shoes, 24a) 및 다-슬롯(multi-slot) 진공 상자(24)와 같은 진공 상자를 포함한다. 제지 기계에서 일반적으로 사용하고 당 분야의 숙련자에게 널리 공지된 다양한 부가적인 지지체 롤, 왕복 롤, 세척 수단, 구동 수단 등은 본 발명의 제지 벨트(10)에 연결되어 있으나 도 1에는 나타내지 않았다.

푸르드리니어 와이어(15)가 진공 픽업 슈즈(24a) 근처에서 본 발명의 제지 벨트(10)의 주위로 다가가갈 때, 초기 웹(18)은 푸르드리니어 와이어(15)에 의해 본 발명의 제지 벨트(10)와 접촉하게 된다.

제지 벨트에 연속적으로 폴리하이드록시 화합물과 오일을 가하는 특히 바람직한 방법은 도 1에서 예시된 유화액 분배 롤(21) 및 유화액 욕(23) 사이를 경유하는 것이다. 이러한 바람직한 방법에서, 폴리하이드록시 화합물은 세가지 주된 화합물, 즉 물, 오일 및 계면 활성제를 포함하는 유화액(22)의 하나 이상의 상에 용해되지만, 다른 화합물 또는 추가의 적합한 화합물을 사용할 수 있을 것으로 생각된다. 용해된 폴리하이드록시 화합물과 오일을 함유하는 유화액(22)은 전술한 유화액 분배 롤(23)을 경유하여 제지 벨트(10)에 적용된다. 유화액(22)은 또한 세척 샤워기(102) 및 (102a)를 통해 제지 벨트(10)에 적용될 수도 있다.

특히 바람직한 유화액 조성물의 예로는 물, "리갈 오일"로 공지된 석유-기제의 오일, 디스테아릴디메틸암모늄 클로라이드, 세틸 알콜 및 폴리하이드록시 화합물(예: 글리세롤)이 있다. 디스테아릴디메틸암모늄 클로라이드는 일리노이주 매플레톤 소재의 위트코 코퍼레이션(Witco Corporation)에서 상품명 ADOGEN TA 100으로 시판하고 있다. 이후, 디스테아릴디메틸암모늄 클로라이드는 편의를 위한 ADOGEN으로 지칭할 것이다. ADOGEN은 오일 입자(예: 리갈 오일, 폴리실록산 오일)를 물에 유화시키거나 안정화시키는 계면 활성제로 유화액에 사용되었다.

전술한 조성물에서 리갈 오일의 목적은 "박리 유화액"으로 작용하는 것이다. "박리 유화액"이란 제지 벨트(10)에 파먹을 제공하여, 본 발명의 단계들을 수행하여 종이 웹을 형성한 후, 형성된 종이 제지 벨트에서 박리되도록(달라붙어 있지 않고)하는 것을 뜻한다.

본원에서 사용하는 것과 같이 "계면 활성제"라는 용어는 표면 활성제를 지칭하는 것으로 한 부분은 친수성이고 다른 부분은 소수성이며, 친수성 물질과 소수성 물질의 계면으로 이동해 두 물질을 안정화시킨다.

본원에서 사용하는 것과 같이 "세틸 알콜"이라는 용어는 C16의 선형 지방 알콜을 지칭한다. 세틸 알콜은 오하이오주 신시네티 소재의 더 프록터 앤드 갬블 컴퍼니(The Procter & Gamble Company)에서 제조한다.

ADOGEN과 같은 세틸 알콜을, 본 발명의 바람직한 양태에서 사용하는 유화액에 계면 활성제로 사용한다.

바람직한 양태의 유화액 조성물의 상대적인 백분율은 하기 표에 기재되어 있다.

성분	용적	중량(%)	
	갤런(gal.)		
물	259	4,320	62.2
리갈 오일	55	422	6.1
ADOGEN	N/A	24	0.3
세틸 알콜	N/A	16	0.2
글리세롤	259	2,160	31.3

티슈지에 보유될 폴리하이드록시 화합물과 석유-기체의 오일 또는 폴리실록산-기체 오일의 최소량은, 적어도 종이의 부드러움 또는 매끄러움에 있어서 촉감의 차이를 부여하기에 유효한 양이다. 최소한의 유효량은 시이트의 특정 종류, 도포 방법, 폴리하이드록시 화합물, 석유-기체의 오일 또는 폴리실록산-기체의 오일의 특정 종류, 계면 활성제, 다른 첨가제나 처리제에 따라 다를 수도 있다. 티슈지에 보유될 수 있는 적용가능한 폴리하이드록시/석유-기체의 오일 또는 폴리실록산-기체의 오일의 보유량을 제한하지 않고, 바람직하게는 폴리하이드록시 화합물 0.05% 이상, 석유-기체의 오일 또는 폴리실록산-기체의 오일 0.05%가 티슈지에 보유된다. 더 바람직하게는 폴리하이드록시 화합물 약 0.1% 내지 약 2.0%, 석유-기체의 오일 또는 폴리실록산-기체의 오일 약 0.1% 내지 약 2.0%가 티슈지에 보유된다.

일반적으로, 석유-기체의 오일 또는 폴리실록산-기체의 오일 약 0.3% 미만을 함유하는 티슈지는 부드러움과 매끄러움이 상당히 증가하겠지만 습윤 효과를 부여하기에 충분한 양의 계면 활성제 없이도 촉촉함을 유지한다. 이러한 종이는 바람직하게는 본원에 기술된 계면 활성제 및/또는 전분으로 처리한다.

석유-기체의 오일 또는 폴리실록산-기체의 오일 약 0.3%를 초과하는 양으로 함유하는 티슈지는, 고 습윤성이 필요한 용도로 사용될 때, 바람직하게는 계면 활성제로 처리한다. 요구되는 정도까지 친수성을 증가시키는데 필요한 계면 활성제의 양은 필수적으로 오일의 종류 및 양과, 계면 활성제의 종류에 좌우된다. 일반적으로 티슈지에 보유되는 약 0.1 내지 약 2.0%의 계면활성제(예: 페고스퍼스(Pegosperse, 등록 상표), 이거팔(Igepal, 등록 상표) RC 5200이라면, 오일 양이 약 2.0% 미만인 화장실 종이 및 다른 용도에 충분히 높은 습윤성을 제공하기에 충분할 것으로 여겨진다. 그러나, 만약 티슈지가 충분한 양의 계면 활성제를 보유한다면, 습윤성 증가의 이점은 오일 양이 2.0%를 추가하는 경우에도 적용될 수 있다.

분석 및 시험 절차

티슈지 웹에 보유되는 본원의 화학 처리제 양의 분석은 적용가능한 분야에서 인정되는 임의의 방법에 의해 수행할 수 있다. 예를 들면, 티슈지가 보유하는 폴리하이드록시 화합물의 양은, 용매를 사용하여 폴리하이드록시 화합물을 용매 추출함으로써 결정할 수 있다. 몇몇 경우에, 관심있는 폴리하이드록시 종류로부터 방해 화합물을 제거하기 위해서 추가의 절차가 필요할 수도 있다. 예를 들어, 웨이불 용매 추출법(Weibull solvent extraction method)에서는 비이온성 계면 활성제에서 폴리에틸렌 글리콜을 단리시키기 위해서 염수 용액을 사용한다(참조: 롱맨(Longman, G. F.)의 문헌[The Analysis of Detergents and Detergent Products, Wiley Interscience, New York, 1975, p 312]). 폴리하이드록시 종류는 분광학적 방법 또는 크로마토그래피 기법으로 분석할 수 있었다. 예를 들어, 6개 이상의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 화합물은 전형적으로 암모늄 코발토티오시아네이트 방법의 의해 분광학적으로 분석할 수 있다(참조: 롱맨의 문헌[The Analysis of Detergents and Detergent Products, Wiley Interscience, New York, 1975, p 346]). 또한 기체 크로마토그래피 기법을 폴리하이드록시형의 화합물을 분리하고 분석하는 데 사용할 수 있다. 흑연화 폴리(2,6-디페닐-p-페닐렌 옥사이드) 기체 크로마토그래피 컬럼은 에틸렌 옥사이드 단위 수가 3 내지 9인 폴리에틸렌 글리콜을 분리하는데 사용하여 왔다(참조: 문헌[Alltech chromatography catalog, number 300, p. 158]). 티슈지에 보유되는 폴리실록산-기체의 오일 또는 석유-기체의 오일의 양은 유기 용매로 오일을 용매 추출하고 추출물 내 오일의 양을 원자 흡수 분광분석법을 사용하여 결정할 수 있다.

알킬 글리코사이드와 같은 비이온성 계면 활성제의 양은 크로마토그래피 기법으로 결정할 수 있다. 브런즈(Brunns)는 알킬 글리코사이드를 분석하기 위한 광산란 검출법과 함께 고 성능 액체 크로마토그래피를 보고했다(참조: 브런즈, 왈도프(Waldhoff, H.), 윙클(Winkle, W.)의 문헌[Chromatographia, vol. 27, 1989, p. 340]). 초임계 유체 크로마토그래피(Supercritical Fluid Chromatography, SFC) 기법도 또한 알킬 글리코사이드 및 관련 종류의 분석에 기술되어 있다(참조: 라포세(Lafosse, M.), 롤린(Rollin, P.), 엘페커(Elfakir, c.) 모린-알로리(Morin-Allory, L.), 마르탱(Martens, M), 드로(Dreux, M.)의 문헌[Journal of chromatography, vol. 505, 1990, p. 191]). 선형 알킬 설포네이트와 같은 비이온성 계면 활성제의 양은 물 추출시키고 추출물 내의 비이온성 계면 활성제를 적정하여 결정할 수 있다. 몇몇 경우, 선형 알킬 설포네이트를 불순물로부터 단리시키는 것이 이상(two phase) 적정 분석 전에 필요할 수도 있다(참조: 크로스(Cross, J.)의 문헌[Anionic Surfactants-Chemical Analysis, Dekker, New York, 1977, p. 18, p. 222]). 전분의 양은 아밀라제로 전분을 분해하여 글루코오스가 되게 하고 비색분석법으로 클루코오스의 양을 측정하여 결정할 수 있다. 이러한 전분 분석법의 경우, 방해가 되는 배경 종류가 일 수 있는 작용을 배제하기 위해서 전분을 함유하지 않은 종이의 배경 분석이 선행되어야만 한다. 이들 방법은 예일 뿐이지, 티슈지에 보유되는 특정한 성분의 양을 결정하기에 유용할 수도 있는 다른 방법을 배제하는 것을 의미하지는 않는다.

A. 패널 부드러움(Panel Softness)

이상적으로는, 부드러움을 시험하기 전에, 시험할 종이 견본을 태피 방법(Tappi Method) #T4020M-88에 따라 조절해야만 한다. 본 시험에서는, 견본을 24시간동안 상대 습도 10 내지 35%, 및 22 내지 40°C에서

예비조절하였다. 이 예비조절 단계 후에, 견본을 상대 습도 48 내지 52%, 및 22 내지 24°C에서 24시간 동안 조절해야 한다.

이상적으로는, 부드러움 패널 시험은 일정한 온도와 습도가 유지되는 방에 밀폐된 채 수행해야만 한다. 만약 이것이 가능하지 않다면, 대조용 견본을 포함한 모든 견본을 동일한 환경 노출 조건에 적용시켜야 한다.

부드러움 시험은 본원에 인용된 문헌["Manual on Sensory Testing Method", The American Society For Testing and Materials 발행, 1968년]에 기술된 것과 유사한 형태의 비교쌍으로서 수행하였다. 부드러움은 페어드 디퍼런스 테스트(Paired Difference Test)로 불리는 주관적인 시험으로 평가된다. 본 방법은 시험물질 자체의 외부의 표준물질을 사용한다. 촉각으로 부드러움을 감지하는 경우, 두개의 견본을 마련하고(이때, 피실험자는 이 견본을 볼 수 없다), 피실험자에게 부드러운 촉감을 기준으로 그 중 하나를 선택하도록 한다. 시험 결과는 패널 스코어 유닛(Panl Score Unit, PSU)로 불리는 방법으로 기록된다. 본원에서 PSU로 기록된 부드러움 자료를 얻기 위한 부드러움 시험에 있어서, 다수의 부드러움 패널 시험을 수행한다. 각 시험에서, 10명의 부드러움 판단 실시자에게 견본쌍 3개 조의 상대적인 부드러움 정도를 평가하도록 한다. 각 심판자는 견본쌍을 한번에 한쌍만 평가한다: 각 쌍중 한 견본은 X로 명명하고 다른 견본은 Y로 명명한다. 간단하게, 각 X 견본은 하기와 같이 이것의 쌍인 Y 견본에 대하여 등급을 매긴다.

1. 만약 X가 Y에 비해 약간 더 부드러운 듯 하면 +1 등급이고, Y가 X에 비해 더 부드러운 듯 하면 -1 등급이다.
2. X가 Y에 비해서 확실히 약간 더 부드럽다면 +2 등급이고, Y가 X에 비해 확실히 약간 더 부드럽다면 -2 등급이다.
3. X가 Y에 비해서 훨씬 더 부드럽다면 +3 등급이고, Y가 X에 비해 훨씬 더 부드럽다면 -3 등급이다.
4. 마지막으로 X가 Y에 비해서 완전히 더 부드럽다면 +4 등급이고, Y가 X에 비해 완전히 더 부드럽다면 -4등급이다.

등급을 평균하여 결과값을 PSU 단위로 나타낸다. 결과값은 한개 패널 시험의 결과로 여겨진다. 만약 하나보다 많은 견본쌍을 평가한다면, 모든 견본쌍을, 각 쌍의 통계 분석으로 매긴 점수에 따라 등급을 매긴다. 이때, 등급은 0점 기준 물질로 선택된 임의의 견본값을 0 PSU로 하고 이 값을 중심으로 상향 또는 하향 조정한다. 그 다음, 다른 견본들은 0점 기준 물질에 대해 상대적 등급으로 결정하며, 양 또는 음의 값을 갖게 된다. 수행하고 평균을 낸 다수의 패널 시험은 약 0.2PSU가 주관적으로 감지된 부드러움에서 상당한 차이를 나타내는 것이다.

B. 친수성(흡수성)

일반적으로 티슈지의 친수성은 물에 젖을 수 있는 티슈지의 경향을 나타낸다. 티슈지의 친수성은 건조 티슈지가 완전히 물에 젖을 때까지 걸리는 시간을 측정하여 어느 정도 평가할 수도 있다. 경과된 시간을 "습윤 시간"으로 지칭한다. 습윤 시간에 대하여 일관성 있고 반복성 있는 시험을 제공하기 위해서, 다음 과정을 습윤 시간 결정에 사용한다: 첫째, 조절된 견본 단위 시이트(종이 견본을 시험하기 위한 환경적인 조건은, TAPPI 방법 T402에서 명시한 것과 같이 22 내지 24°C 및 48 내지 52% R.H.이다), 티슈지 구조물 약 4와 3/8 인치 × 4와 3/4 인치(약 11.1cm×12cm)를 준비하고; 둘째, 시이트를 한 방향으로 1/4쪽으로 접어, 손(깨끗한 플라스틱 장갑을 끼거나 도운(Dawn)과 같은 기름 제거 세제로 충분히 씻은)으로 주름을 잡아 직경이 약 0.75인치(약 1.9cm) 내지 약 1인치(2.5cm)인 공을 만들고; 셋째, 공 모양의 시이트를, 3 리터 들이의 파이렉스 유리 비이커에 담긴 약 3리터의 22 내지 24°C의 증류수 표면위에 놓는다. 이러한 기법을 통한 종이의 모든 시험은 22 내지 24°C 및 상대적인 습도 48 내지 52%로 온도 및 습도가 제어되는 밀폐된 방에서 실행해야 함을 또한 알아야 한다. 그 다음, 견본 공을 수면에서 1cm이하인 거리에서 조심스럽게 수면에 놓는다. 공이 수면에 닿는 그 순간, 동시에 타이머를 작동시키고; 네째, 첫째 공이 완전히 젖은 후, 두번째 공을 물에 놓는다. 이는 공이 건조되었을 때의 백색에서부터 완전히 젖었을 때의 어두운 회색으로 변하는 색의 변화를 통해 쉽게 알 수 있다. 다섯번째의 공이 완전히 젖었을 때, 타이머를 멈추고 시간을 기록한다.

적어도, 5개의 공으로 이루어진 5개 조(총 25개의 공)를 각 견본에 대해 수행해야 한다. 마지막으로 5개 조의 결과에 대해 평균과 표준 편차를 계산하여 보고한다. 측정 단위를 초이다. 5개의 공으로 이루어진 5개 조(총 25개의 볼)를 시험한 후, 물을 바꿔야만 한다. 비이커의 안쪽 벽에 필름 또는 잔류물이 보인다면, 비이커를 충분히 세척하는 것이 필요할 수도 있다.

물 흡수율을 측정하는 다른 기법은 패드 침하(sink) 측정이다. 관심있는 티슈지와 모든 대조용 티슈지를 최소 24시간 동안 약 22 내지 24°C, 및 48 내지 52%의 상대 습도(태피 방법 #T402M-88)에서 조절시킬 후, 티슈지 5 내지 20개 시이트 더미를 2.5 인치 내지 3.0 인치가 되도록 절단한다. 염료 절단 프레스, 통상적인 종이 절단기, 또는 레이저 절단 기법을 사용하여 절단할 수 있다. 손가위를 사용해서 절단하는 것은 견본을 다루는데 있어서 비재현성과 종이 오염의 가능성 때문에 바람직하지 못하다.

종이 견본 더미를 절단한 후, 이것을 와이어 메쉬 견본 홀더에 조심스럽게 놓는다. 이 홀더의 기능은 파괴를 최소화시키면서 수면에 견본을 위치시키는 것이다. 상기 홀더는 둥근 모양이고 직경이 약 4.2인치이다. 이것은 5개의 곧고 고른 간격을 갖는 금속 와이어들을 포함하는데 이 와이어들은 서로 평행하고 교차되어 와이어의 원주상에 용접 점을 만든다. 와이어들 사이의 공간은 약 0.7인치이다. 상기 와이어 메쉬 스크린의 표면에 종이를 놓기 전에 스크린을 세척하고 건조하여야 한다. 22 내지 24°C에서 안정화시킨 증류수 약 3리터를 3 리터 들이 비이커에 채운다. 수면에 임의의 파동이나 표면 움직임이 없음을 확인한 후, 종이를 갖는 스크린을 조심스럽게 수면 위에 올려 놓는다. 견본이 수면위에 뜬 후에 스크린 견본 홀더를 계속해서 아래로 내려, 견본 홀더 스크린의 손잡이가 비이커의 벽에 걸리게 한다. 이러한 방법으로, 스크린은 종이 견본의 물 흡수를 방해하지 않는다. 종이 견본이 수면에 닿는 순간, 타이머를 작동시킨다. 종이 더미가 완전히 젖은 후 타이머를 멈춘다. 이는 건조식 백색에서, 완전히 젖었을 때

어두운 회색으로 변하는 종이 색의 변화로 쉽게 관찰할 수 있다. 완전히 젖는 순간, 타이머를 멈추고 총 시간을 기록한다. 이러한 총 시간은 종이 패드가 완전히 젖을 때까지 걸리는 시간이다.

상기 절차를 2개 이상의 추가의 티슈지 패드에 대하여 반복한다. 5개 이하의 종이 패드는 물을 버리지 않고 수행해야 하며, 나중에 비이커를 씻고 22 내지 24°C의 새로운 물로 채운다. 또한, 만약 새롭고 유일한 견본을 시험한다면, 물을 항상 바꿔 신선한 초기 상태로 유지한다. 주어진 견본에 대해서 마지막으로 기록한 시간은 측정된 3 내지 5 더미의 평균과 표준 편차이어야 한다.

물론 본 발명의 티슈지 양태의 친수성 특징은, 제조후에 곧바로 측정할 수도 있다. 그러나, 티슈지가 제조된 이후 첫 2주 동안(즉, 종이가 제조된 후 2주동안 노화시킨 후), 친수성의 증가가 후속적으로 일어날 수도 있다. 따라서, 바람직하게는 습윤 시간을 이러한 2주가 끝난 후 측정한다. 따라서, 실온에서 2주 동안 노화시킨 후 측정할 습윤 시간을 "2주 습윤 시간"으로 지칭한다. 또한, 종이 견본의 선택적인 노화 조건을 장기간 저장 조건 및/또는 관심있는 종이 처할 수 있는 몇가지 온도와 습도에 모방하는데 필요할 수도 있다. 예를 들어, 관심있는 종이 견본을 49 내지 82°C에서 1시간 내지 1년동안 노출시킴으로써 종이 견본이 거래될 때 처할 수 있는 잠재적인 몇가지 노출 조건을 모방할 수 있다. 종이 견본에 압력을 가함으로써 또한 종이 견본이 거래될 때 처할 수 있는 몇가지 노화 조건을 모방할 수 있다. 임의의 몇가지 온도 실험을 마친 후에, 22 내지 24°C 및 상대 습도 48 내지 52%로 제조절시키는 것을 되풀이 해야만 한다. 모든 시험은 온도와 습도가 제어되는 방에서 밀폐된 채 수행하여야 한다.

C. 밀도

본원에서 사용하는 것과 같이, 티슈지의 밀도는 종이의 기본 중량을 캘리퍼스 나뉘서 계산한 평균 밀도로, 본원에서 인용되는 적절한 단위 환산을 사용해서 g/cc로 변환시킨다. 티슈지의 캘리퍼스는, 본원에서 사용하는 것과 같이, 95g/in² (15.5g/cm²)의 압축 하중에 적용될 때 예비조절된(TAPPI 방법 #T402M-88에 따라서 24시간 동안 23 ± 1°C, 50 ± 2% RH에서) 종이의 두께이다. 캘리퍼스는 트윙-알버트(Thwing-Albert) 모델 89-11 두께 측정기(팬실바니아주 필라델피아 소재의 트윙-알버트 코포레이션(Thwing-Albert Co.)제품)로 측정하였다. 종이의 기본 중량은 전형적으로 8겹 두께의 4"×4"의 패드에서 측정한다. 상기 패드는 태피 방법 #T402M-88에 따라서 예비조절시키고 중량을 그램 단위로 10/1000 그램까지 측정한다. 적절하게 변환하여, 3000 평방 피트당 파운드 단위로 기본 중량을 기록한다.

D. 린트

건조 린트

건조 린트는 서덜랜드 럽 시험기(Sutherland Rub Tester), 검정 펄트의 조각 (두께가 약 2.4mm이고 밀도가 약 0.2g/cc인 모직으로 만들어지며, 이러한 펄트 물질은 한콕 패블릭(Hancock Fabric)과 같은 소매 직물 상점에서 쉽게 구입할 수 있다), 4 파운드의 분동 및 헌터 카라 미터(Hunter Color meter)를 사용하여 측정할 수 있다. 서덜랜드 시험기는 모터 동력의 기기로, 칭량된 견본이 앞뒤로 움직이며 고정된 견본을 칠 수 있다. 검정 펄트 조각은 4 파운드의 분동에 달려 있다. 티슈 견본을 판지(오하이오주 신시네티 소재의 코다쉬(Cordage)에서 공급하는 크레센트(Crescent) #300) 조각 위에 올려 놓는다. 이때, 시험기는 칭량된 펄트를 고정된 티슈 견본 위로 5회 문지르거나 움직이게 한다. 문지르는 과정 동안 티슈에 가해지는 하중은 약 33.1g/cm²이다. 검정 펄트의 헌터 칼라 L 값은 문지르기 전후에 결정한다. 두 헌터 칼라 값의 차이가 건조 린트성의 측정치를 의미한다. 건조 린트를 측정하기 위한 당 분야에 공지된 다른 방법을 사용할 수 있다.

습윤 린트

티슈 견본의 습윤 린트 특성을 측정하기에 적절한 방법은 1990년 8월 21일자로 월터(Walter) 등에 허여된 미국 특허 제 4,950,545 호에 기술되어 있고 이는 본원에 참조로 인용되어 있다. 이 방법은 본질적으로 티슈 견본은 두개의 강철 롤사이로 통과시키는 것을 포함하는데, 강철 롤 중의 하나는 부분적으로 수욕에 잠겨 있다. 티슈 견본으로부터 얻은 린트는 수욕에 의해 축축해진 강철 롤로 옮겨진다. 강철 롤을 계속 회전시키면 린트가 수욕에 침적된다. 린트를 회수하여 계수한다 [참조: 월터 등의 특허 컬럼 5의 45줄 내지 6의 27줄]. 습윤 린트를 측정하기 위해 당 분야에 공지된 다른 방법을 사용할 수 있다.

선택적 성분

제지에 일반적으로 사용하는 다른 화학물질은 섬유상 물질의 부드러움, 흡수성, 및 본 발명의 사급 암모늄 연화 화합물의 부드러움 강화 작용에 상당히 불리한 영향을 미치지 않는 한, 이런 화학물질은 본원에서 기술된 화학 연화제 조성물 또는 제지 퍼니쉬에 첨가할 수 있다.

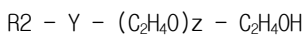
A. 습윤제

본 발명은 선택적인 성분으로서, 건조 섬유 기준으로 습윤제 약 0.005중량% 내지 약 3.0중량%, 더 바람직하게는 약 0.03중량% 내지 1.0중량%를 함유할 수도 있다.

비이온성 계면 활성제(알콕실화 물질)

본 발명에 습윤제를 사용할 수 있는 적절한 비이온성 계면 활성제는 에틸렌 산화물(임의로는 프로필렌 산화물)과 지방 알콜, 지방산, 지방 아민 등의 부가생성물을 포함한다.

이후 기술되는 특정한 종류의 임의의 알콕실화 물질을 비이온성 계면 활성제로 사용할 수 있다. 적절한 화합물은 하기 일반식으로 나타낼 수 있고 이는 실질적으로 수용성인 계면 활성제이다:



상기 식에서, R2는 고상 및 액상 조성물에 있어서, 일차, 이차 및 분지쇄 알킬 및 /또는 아실 하이드로카빌 기; 일차, 이차 및 분지쇄 알케닐 하이드로카빌 기; 및 일차, 이차 및 분지쇄 알킬- 및 알케닐-치환된 페놀 하이드로카빌 기로 구성된 그룹에서 선택된다(이때, 상기 하이드로카빌 기는 탄소 원자 약 8 내지

약 20 개, 바람직하게는 약 10 내지 약 18개의 하이드로카빌 쇠를 갖는다). 더 바람직하게는 액상 조성의 경우 하이드로카빌 쇠의 길이는 탄소 원자 약 16 내지 약 18 개이고, 고상 조성물의 경우에는 탄소 원자 약 10 내지 약 14 개이다. 본원의 에톡실화 비이온성 계면 활성제의 일반식에서, Y는 전형적으로 -O-, -C(O)O-, C(O)N(R)- 또는 -C(O)N(R)R-이고 이때, R2 및 R(존재한다면)은 이전에 제시했던 의미와 같고/같거나 R은 수소일 수 있고, z는 약 8 이상, 바람직하게는 약 10 내지 11 이상이다. 에톡실화 기가 적게 존재할 수록, 연화제 조성물의 성능 및 안정성은 일반적으로 점차 감소한다.

본원의 비이온성 계면 활성제는 HLB(친수성-친유성 균형)가 약 7 내지 약 20, 바람직하게는 약 8 내지 약 15임을 특징으로 한다. 물론, R2 및 액톡실레이트기의 수를 정함으로써, 일반적으로 계면 활성제의 HLB를 결정한다. 그러나, 본원에서 유용한 비이온성 에톡실화 계면 활성제는, 진한 액상 조성물의 경우, 비교적 긴 사슬 R2 기를 함유하고 비교적 고도로 에톡실화 되어 있다. 짧은 에톡실화 기를 함유하는, 보다 짧은 알킬 쇠의 계면 활성제가 필요한 HLB를 가질 수도 있지만, 본원에서 유용하지 않다.

비이온성 계면 활성제의 실시예는 하기와 같다. 본 발명에서 비이온성 계면 활성제는 이러한 실시예에 제한되지는 않는다. 실시예에서, 정수는 분자내의 에톡실(E0) 기의 수를 한정한다.

선형 알콕실화 알콜

a. 선형 일급 알콜 알콕실레이트

n-헥사데칸올 및 본원에서 제시한 범위내의 HLB를 갖는 n-옥타데칸올의 데카-, 운데카-, 도데카-, 테트라데카- 및 펜타데카 에톡실레이트는 본 발명과 관련하여 습윤제로 유용하다. 조성물의 점도/분산성 개질제로서는 본원에 유용한 에톡실화 일급 알콜의 예로는 n-C18E0(10) 및 n-C10E0(11)이다. "올레핀" 쇠 길 이 범위내의 혼합된 천연 또는 합성 알콜의 에톡실레이트 또한 본원에 유용하다. 이러한 물질의 구체적인 예로는 올레일알콜-E0(11), 올레일알콜-E0(18) 및 올레일알콜 E0(25)를 들 수 있다.

b. 선형 이급 알콜 알콕실레이트

본원에서 제시한 범위내 HLB를 갖는 3-헥사데칸올, 2-옥타데칸올, 4-에이코산올 및 5-에이코산올의 데카-, 운데카-, 도데카-, 테트라데카-, 펜타데카-, 옥타데카- 및 노나데카-에톡실레이트는 본 발명의 습윤제로서 사용할 수 있다. 본 발명에 습윤제로서 사용할 수 있는 에톡실화된 이급 알콜의 예는 2-C16E0(11); 2-C20E0(11); 및 2-C16E0(14)이다.

선형 알킬 페녹실화 알콜

알콜 알콕실레이트의 경우와 같이, 알칼화 페놀, 특히 본원에서 제시한 범주내의 HLB를 갖는 일가 알칼페놀의 헥사- 내지 옥타데카-에톡실레이트는, 본 발명의 조성물의 점도/분산성 개질제로서 본원에 유용하다. p-트리데실페놀, m-펜타데실페놀 등의 헥사- 내지 옥타데카-에톡실레이트가 본원에 유용하다. 본원에서 습윤제 혼합물로 유용한 에톡실화 알킬페놀의 예로는 p-트리데실페놀 E0(11) 및 p-펜타데실페놀 E0(18)을 들 수 있다.

본원에서 사용되고 당 분야에 일반적으로 인식된 것과 같이, 비이온성 화학식중의 페닐렌 기는 탄소 원자 2 내지 4개를 함유하는 알킬렌 기에 해당된다. 본 목적을 위해서, 페닐렌 기를 함유하는 비이온은 알킬 기의 탄소 원자 수와 각 페닐렌기 1개당 약 3.3개의 탄소 원자의 합과 동일한 수의 탄소 원자를 함유하는 것으로 간주된다.

올레핀 알콕실레이트

일급 및 이급 알케닐 알콜과 본원에서 바로 전에 개시했던 것에 상응하는 알케닐 페놀은 에톡실화되어 본원에서 제시한 범주내의 HLB를 보일 수 있고 본 발명에 습윤제로서 사용될 수 있다.

분지쇄 알콕실레이트

널리 공지된 "OXO" 방법에서 입수할 수 있는 분지쇄의 일급 및 이급 알콜은 에톡실화될 수 있고 본 발명에 습윤제로서 사용할 수 있다.

상기 에톡실화 비이온성 계면 활성제는 본 발명의 조성물에 단독으로 또는 조합하여 사용할 수 있고 "비이온성 계면 활성제"라는 용어는 혼합된 비이온성 계면활성제를 포함한다.

만약 사용한다면, 계면 활성제의 양은 티슈지의 건조 섬유 중량을 기준으로 약 0.01중량% 내지 약 2.0중량%가 바람직하다. 계면 활성제는 바람직하게 탄소 원자 8개 이상을 갖는 알킬 쇠를 갖는다. 음이온성 계면 활성제의 예로는 선형 알킬 설포네이트 및 알킬벤젠 설포네이트를 들 수 있다. 비이온성 계면 활성제의 예로는 크로데스타(Crodesta) SL-40(뉴욕주 뉴욕 소재의 크로다 인코포레이티드(Croda, Inc.)에서 판매)과 같은 알킬글리코사이드 에스테르를 포함하는 알킬글리코사이드; 1977년 3월 8일자로 랭던(W. K. Langdon) 등에게 허여된 미국 특허 제 4,011,389 호에 기술되어 있는 알킬글리코사이드 에테르; 및 글리코 케미칼즈 인코포레이티드(Glyco Chemicals, Inc., 코네티컷주 그리니치 소재)에서 판매하는 페고스퍼스 200ML과 론 폴랑 코포레이션(Rhone Poulenc Corporation, 뉴저지주 크랜버리 소재)에서 판매하는 IGEPAL RC-520과 같은 알킬폴리에톡실화 에스테르를 들 수 있다.

B. 강도 첨가제

첨가할 수도 있는 화학물질의 다른 종류는 강도 첨가제를 포함하며 티슈 웹의 건조 및 습윤 강도를 증가시킨다. 본 발명은 선택적인 성분으로서, 수용성 강도 첨가제 수지를 건조 섬유 중량을 기준으로 유효량, 바람직하게는 약 0.01중량% 내지 약 3.0중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.2중량% 내지 약 2.0중량%로 함유할 수도 있다. 이러한 강도 첨가제 수지는 바람직하게는 건조 강도 수지, 영구 습윤 강도 수지, 일시 습윤 수지 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된다.

(a) 건조 강도 첨가제

건조 강도 첨가제는 바람직하게는 카복실메틸 셀룰로즈 수지, 전분-기제의 수지 및 이들의 혼합물로 구성

된 그룹에서 선택된다. 바람직한 건조 강도 첨가제의 예로는 카복시메틸 셀룰로즈, 및 ACCO 711 및 ACCO 514와 같은 ACCO 화학물질류의 양이온성 중합체를 들 수 있고, ACCO 화학물질류가 가장 바람직하다. 이러한 물질은 뉴저지주 웨인 소재의 아메리칸 시아나미드 캄파니(American Cyanamid Company)에서 구입할 수 있다.

(b) 영구 습윤 강도 첨가제

본원에서 유용한 영구 습윤 강도 수지는 몇가지 종류일 수 있다. 일반적으로, 이미 발견되었고 이후, 제지 분야에서 유용성이 발견될 수지가 본원에 유용하다. 다수의 예는 본원에서 참조로 인용된 웨스트펠트(Westfelt)의 전술한 문헌에 제시되어 있다.

일반적인 경우, 습윤 강도 수지는 수용성의 양이온성 물질이다. 즉 수지는 제지 퍼니쉬에 첨가될 때 물에 가용성이다. 가교 결합과 같은 후속적인 결과에 의해 수지가 물에 용해되지 않는 상황은 매우 가능하며 예측할 수도 있다. 또한, 일부 수지는 제한된 pH 범위와 같은 특정한 조건에서만 가용성이다.

일반적으로 습윤 강도 수지는 제지 섬유 위에 또는 내에 또는 사이에 수지가 침적된 후에 가교 결합되거나 또는 다른 경화 반응을 겪을 수 있다. 가교 결합 또는 경화는 일반적으로 상당한 양의 수분이 존재하는 한 발생하지 않는다.

바람직하게 영구 습윤 강도 결합제 물질은 폴리아마이드-에피클로로하이드린수지, 폴리아크릴아미드 수지 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹에서 선택된다.

다양한 폴리아마이드-에피클로로하이드린 수지가 특히 유용하다. 이러한 물질은 아미노, 에폭시 및 아제티디늄기와 같은 반응성 작용기와 함께 제공되는 저분자량의 중합체이다. 특허 문헌에는 이러한 물질의 제조 방법에 대한 기술이 상당량 존재한다. 1972년 10월 24일자로 케임(Keim)에게 허여된 미국 특허 제 3,700,623 호와 1973년 11월 13일자로 케임에게 허여된 미국 특허 제 3,772,076 호는 이러한 특허의 예이고 둘다 본원에서 참조로 인용되어 있다.

폴리아마이드-에피클로로하이드린 수지는 델라웨어주 윌밍톤 소재의 헤르클레스 인코포레이티드(Hercules Incorporated)에서 상표명 카이멘(Kymene) 557H와 카이멘 2064로써 판매되고 있다. 이러한 수지는 일반적으로 전술한 케임의 특허에 기술되어 있다.

본 발명에서 유용한 염기-활성화된 폴리아마이드-에피클로로하이드린 수지는 미주리주 세인트 루이스 소재의 몬산토 캄파니(Monsanto Company)에 의해 산토 레스 31(Santo Res 31)과 같은 상표명 산토 레스로 시판되고 있다. 이러한 종류의 물질은 일반적으로 1974년 12월 17일자로 페트로비치(Petrovich)에게 허여된 미국 특허 제 3,855,158 호; 1975년 8월 12일자로 페트로비치에게 허여된 미국 특허 제 3,899,388 호; 1978년 12월 12일자로 페트로비치에게 허여된 미국 특허 제 4,129,528 호; 1979년 4월 3일자로 페트로비치에게 허여된 미국 특허 제 4,147,586 호; 및 1980년 9월 16일자로 반 이남(Van Eenam)에게 허여된 미국 특허 제 4,222,921 호에 기술되어 있고, 이들 모두 본원에서 참조로 인용하고 있다.

본원에 유용한 다른 수용성 양이온 수지는 코네티컷주 스탠포드 소재의 아메리칸 시아나미드 캄파니에 의해 파레즈(Pare) 631NC와 같은 상표명 파레즈로 판매되는 폴리아크릴아미드 수지이다. 이러한 물질은 일반적으로 1971년 1월 19일자로 코시아(Cosica) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,556,932 호; 및 1971년 1월 19일자로 윌리엄즈(Williams) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,556,933 호에 기술되어 있고 이들은 모두 본원에 참조로 인용되었다.

본 발명에 유용한 다른 종류의 수용성 수지로는 아크릴 유화액 및 음이온성 스티렌-부타디엔 라텍스를 들 수 있다. 이러한 종류의 수지의 다수 예는 본원에서 참조로 인용하고 있는, 1974년 10월 29일자로 메이젤 주니어(Meisel, Jr.) 등에게 허여된 미국 특허 제 3,844,880 호에 제공되어 있다.

본 발명에서 유용성을 찾을 수 있는 또 다른 수용성 양이온성 수지는 우레아 포름알데하이드 및 멜라민 포름알데하이드 수지이다. 이러한 다작용성, 반응성 중합체는 수천 정도의 분자량을 갖는다. 더 일반적인 작용기는 질소의 결합에 아미노기 및 메틸올기와 같은 질소 함유기를 포함한다.

덜 바람직하지만, 폴리에틸렌이민형의 수지가 본 발명에 유용하다.

제조 방법을 비롯하여 전술한 수용성 수지에 대한 더 완벽한 기술은 본원에 참조로 인용된 문헌[TAPPI Monograph Series No. 29, Wet Strength In Paper and Paperboard, Technical Association of the Pulp and Paper Industry (New York; 1965)]에서 찾을 수 있다. 본원에서 사용하는 것과 같이 "영구 습윤 강도 수지"라는 용어는 종이 시이트가 수성 매질내에 놓일 때, 2분 이상의 시간 동안 초기 습윤 강도의 대부분을 유지하게 하는 수지를 나타낸다.

(c) 일시 습윤 강도 첨가제

전술한 습윤 강도 첨가제를 사용하면 전형적으로 영구 습윤 강도를 갖는 종이 제품이 산출된다(즉, 수성 매질내에 놓인 종이는 시간이 경과해도 초기 습윤 강도를 상당 부분을 보유한다). 그러나, 임의 종류의 종이 제품은 영구 습윤 강도가 필요하지 않으며 바람직하지 않은 특성일 수 있다. 화장실 티슈 등과 같은 종이 제품은 일반적으로 짧은 시간 사용 후에 하수 처리 시설 등에서 처리된다. 만약 종이 제품이 영구적으로 가수분해 저항성 강도 특성을 보유한다면, 이러한 처리 시설은 막힐 수 있다. 보다 최근에는, 제조업자들이 일시 습윤 강도 첨가제를 종이 제품에 첨가하여 의도된 용도를 위해서는 습윤 강도가 충분하지만 물에 흥뻑 젖었을 때는 감소하게 한다. 습윤 강도가 감소하면, 종이 제품이 하수 시설을 통해 흘러가는 것이 용이해진다.

적절한 일시 습윤 강도 수지의 예로는 개질된 전분 일시 습윤 강도제 (예: 뉴욕주 뉴욕 소재의 내셔널 스타치 앤드 케미칼 코퍼레이션(National Starch and Chemical Corporation)에서 시판되는 내셔널 스타치 78-0080)을 들 수 있다. 이러한 종류의 습윤 강도제는 디메톡시메틸-N-메틸-클로로아세트아미드를 양이온성 전분 중합체와 반응시켜 제조할 수 있다. 개질된 전분 일시 습윤 강도제는 또한 1987년 6월 23일자로 솔라렉(Solarek) 등에게 허여된 미국 특허 제 4,675,394 호에 기술되어 있고 이 특허는 본원에서 참조

로 인용된다. 바람직한 일시 습윤 강도 수치로는 1991년 1월 1일자로 브조르크퀴스트(Bjorkquist)에게 허여된 미국 특허 제 4,981,557 호에 기술된 것이 있고 이 특허는 본원에서 참조로 인용된다.

상기에서 기재된 영구 및 일시 습윤 강도 수치의 종류와 특징에 있어서, 기재된 수치는 본질상 예일 본 발명의 범주를 제한하려는 의도는 아님을 이해해야 한다.

상용가능한 습윤 강도 수치의 혼합물 또한 본 발명의 실시예에 사용할 수 있다.

선택적인 화학 첨가제의 상기 목록은 본질상 단지 예일 뿐, 본 발명의 범주를 제한하려는 것은 아니다.

하기의 실시예는 본 발명의 실시를 예시하는 것이지 이를 제한하려는 것은 아니다.

도면의 간단한 설명

도 1은 연속 제지 기계의 한 양태를 개략적으로 나타낸 것으로, 패턴 밀집화된 티슈지 웹에 화학 처리제를 첨가하는 본 발명의 바람직한 방법을 예시한다.

실시예

본 발명의 실시예 파일롯(pilot) 규모의 푸르드리니어 제지 기계를 사용한다. NSK(북부 연질목 크라프트, 예: 워싱턴주 타코마 소재의 웨이어하우저 코퍼레이션(Weyerhaeuser Corporation)에서 제조한 그랜드 프라이어(Grand Prairie)의 3중량%의 수성 슬러리를 통상의 재펄프기(re-pulper)로 제조한다. 일시 습윤 강도수치(즉, 뉴욕주 뉴욕 소재의 내셔널 스탠치 앤드 케미칼 코퍼레이션에서 판매하는 내셔널 스탠치 78-0080)의 2% 용액을, 건조 섬유 중량을 기준으로, 0.75% 비율이 되도록 NSK 저장 파이프에 첨가한다. 인-라인(in-line) 혼합기에 의해 일시 습윤 강도 수치의 NSK 섬유의 흡착을 향상시킨다. NSK 슬러리를 팬 펌프(fan pump)에서 약 0.2%의 조도로 희석시킨다. 유칼립투스(Eucalyptus)(브라질의 아라크루즈(Aracruz)와 같은) 섬유의 3중량%의 수성 슬러리를 통상의 재펄프기에서 제조한다. 유칼립투스 슬러리를 팬 펌프에서 약 0.2%의 조도로 희석시킨다. 각각의 퍼니쉬 성분을 헤드박스내의 각 층으로 보내고(즉, 유칼립투스는 외부층으로, NSK는 중앙층으로), 푸르드리니어 와이어에 침적시켜 3층의 초기 웹을 형성한다. 탈수는 푸르드리니어 와이어를 통해 이루어지고 편향기와 진공 박스가 이를 보조한다. 푸르드리니어 와이어는 1cm 당 각각 33개의 기계-방향의 모노필라멘트와 30개의 기계-횡방향의 모노필라멘트를 포함하는 5-셰드(shed)의 수직 형태이다. 초기 습윤 웹은 섬유 조도가 약 18%인 이동 시점에서, 푸르드리니어 와이어로부터 두번째 제지 벨트로 이동한다. 두번째 제지 벨트는 바람직한 망상 표면과 편향관을 포함하는 끝이 없는 벨트이다. 제지 벨트는 폴리에스테르로 된 유공성 직조 요소 상에서 광-중합체 망상조직을 형성하고, 트로칸에게 허여된 미국 특허 제 5,334,289 호에 개시되어 있는 방법에 따라서 4-셰드의 이층 디자인내 1cm 당 14 (MD) 필라멘트와 12 (CD) 필라멘트를 함유함으로써 제조된다. 필라멘트의 기계-방향의 직경은 약 0.22mm이고 기계-횡방향의 직경은 약 0.28mm이다. 이 방법에서 사용하는 광강성 수치는 델라웨어주 월링턴 소재의 헤르클레스 인코포레이티드에서 시판되는 메틸아크릴화-우레탄 수치의 메리그래프(Merigraph) 수치 EPD1616C이다. 제지 벨트의 두께는 약 1.1mm 이다.

초기 웹은 진공 탈수 상자를 지나는 제지 벨트에 실려, 송풍 예비건조기를 통해 양키 건조기로 옮겨진다. 다른 방법과 기계 조건은 하기에 제시하였다. 진공 탈수 상자 이후 섬유 조도는 약 27%이고, 양키 건조기로 옮겨지기 전에는 예비 건조기 작용에 의해 약 65%이며; 폴리비닐 알콜의 0.25% 수용액을 함유하는 크레이핑 접착제를 분무기에 의해 분무 적용하고; 웹을 건조 크레이핑시키기 전에, 닥터 블레이드(doctor blade)로 섬유 조도를 약 99%까지 증가시킨다. 닥터 블레이드는 경사각이 약 25도이고 양키 건조기에 대해 약 81도의 충격각을 제공하도록 위치하고; 양키 건조기는 약 350°F(177°C)에서 작동하고; 양키 건조기는 약 800fpm(피트/분)(약 244미터/분)으로 작동한다. 그 다음 건조 크레이핑된 웹은 두개의 압연기 사이를 지난다. 두개의 압연기 롤은 서로 롤 중량으로 바이어스되고 표면 속도 660fpm(약 201미터/분)으로 작동한다. 압연된 웹을 릴(reel)(표면 속도 약 660fpm으로 작동한다)에 감아 사용할 준비를 한다.

가소제-유화액 혼합물을 함유하는 수용액은, 제지 벨트가 초기 웹과 접촉하기 전에 유화액 분배 롤을 통해서 제지 벨트의 종이-접촉 표면에 연속적으로 가해진다. 분배 롤로 편향기 부재에 가해진 수성 유화액은 다음의 다섯가지 성분을 함유한다; 물, 리갈 오일(텍사코 오일 캄파니에서 시판하는 고속 터빈 오일), ADOGENTA 100(위트코 코퍼레이션(Witco Corporation)에서 시판하는 디스테아릴디메틸 암모늄 글로라이드 계면 활성제, 세틸 알콜(더 프록터 앤드 갬블 캄파니에서 시판하는 C16 선형 지방 알콜) 및 글리세롤. 5 가지 성분의 상대적 비율은 다음과 같다: 리갈 오일 6.0중량%, ADOGEN 0.3중량%, 세틸 알콜 0.2중량%, 글리세롤 31.1중량%, 및 잔여량의 물. 유화액 오일 상을 형성하기 위해서, 유화액을 상기 기재된 계면 활성제와 우선 혼합하고, 마지막으로 물과 글리세롤을 혼합한다. 제지 벨트에 가해지는 수성 유화액의 체적유량은 약 0.50 갤런/시간-횡방향 피트(약 6.21 리터/시간-미터)이다. 습윤 웹은 수성 유화액과 접촉 시 전체 웹 중량을 기준으로 약25%의 섬유 조도를 보인다.

웹은 한겹 티슈지 제품으로 전환된다. 티슈지는 약 18 #/3M Sq Ft 기본 중량을 보이고 글리세롤 약 1%, 리갈 오일 약 1% 및 일시 습윤 강도 수치 약 0.2%를 함유한다. 중요하게도, 생성된 티슈지는 부드럽고 흡수성이 있으며 안면 및/또는 화장실 티슈로 사용하기에 적절하다.

산업상이용가능성

내용없음

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 습식-적층된 셀룰로즈 섬유;

b) 티슈지의 건조 섬유 중량을 기준으로, 수용성 폴리하이드록시 화합물(이때, 폴리하이드록시 화합물은 바람직하게는 글리세롤, 중량 평균 분자량 약 150 내지 800인 폴리글리세롤, 중량 평균 분자량 약 200 내지 1000인 폴리옥시에틸렌 글리콜 및 폴리옥시프로필렌 글리콜 또는 폴리옥시에틸렌/폴리옥시프로필렌 글리콜 공중합체, 및 이들의 혼합물중에서 선택된다) 0.01% 내지 5%;

c) 티슈지의 건조 섬유의 중량을 기준으로, 석유-기체의 오일(이때, 석유-기체의 오일은 바람직하게는 포화 탄화수소로 주로 이루어진 석유-기체의 터빈 오일이다), 폴리실록산-기체의 오일 및 이들의 혼합물중에서 선택된 오일 0.01% 내지 5%를 포함하고, 기본 중량이 10 내지 65g/㎡ 이고 밀도가 0.60g/cc 미만임을 특징으로 하는 티슈지.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 폴리하이드록시 화합물이, 중량 평균 분자량이 200 내지 1000, 더 바람직하게는 200 내지 600인 폴리옥시에틸렌 글리콜인 티슈지.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 폴리하이드록시 화합물이 글리세롤과 중량 평균 분자량이 200 내지 1000인 폴리옥시에틸렌 글리콜의 혼합물인 티슈지.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 폴리하이드록시 화합물이 중량 평균 분자량이 150 내지 800인 폴리글리세롤과 중량 평균 분자량이 200 내지 1000인 폴리옥시에틸렌 글리콜의 혼합물인 티슈지.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리실록산-기체의 오일이 100 센타포이즈 내지 1000 센티포이즈의 극한 점도를 갖는 티슈지.

청구항 6

제 1 항에 내지 제 5 항중 어느 한 항에 있어서,

영구 습윤 강도 수치, 일시 습윤 강도 수치, 건조 강도 수치 및 이들의 혼합물중에서 선택된 유효량의 강도 첨가제를 추가로 포함하는 티슈지.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 강도 첨가제가 영구 습윤 강도 수치이고, 이때 이 영구 습윤 강도 수치가 바람직하게는 폴리아미드-에피클로로하이드린 수치, 폴리아크릴아미드 수치 및 이들의 혼합물중에서 선택되고, 가장 바람직하게는 폴리아미드-에피클로로하이드린 수치인 티슈지.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 강도 첨가제가 일시 습윤 강도 수치이고, 이때 이 실시 습윤 강도 수치가 바람직하게는 전분-기체의 일시 습윤 강도 수치인 티슈지.

청구항 9

제 6 항에 있어서,

상기 강도 첨가제가 건조 강도 수치이고, 이때 이 건조 강도 수치가 바람직하게는 카복시메틸 셀룰로즈 수치, 전분-기체의 수치 및 이들의 혼합물중에서 선택되고, 가장 바람직하게는 카복시메틸 셀룰로즈 수치인 티슈지.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리하이드록시 화합물과 상기 오일이 습윤 티슈지 웹의 하나 이상의 표면에 도포된 티슈지.

도면

도면1

