(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.[7]
D21H 21/22
D21H 23/04

(45) 공고일자 2004년03월11일
(11) 등록번호 10-0422209
(24) 등록일자 2004년02월27일

(21) 출원번호 10-2001-7004741
(22) 출원일자 2001년04월14일
번역문 제출일자 2001년04월14일
(86) 국제출원번호 PCT/US1999/023593
(86) 국제출원출원일자 1999년10월08일
(65) 공개번호 10-2001-0085926
(43) 공개일자 2001년09월07일
(87) 국제공개번호 WO 2000/22231
(87) 국제공개일자 2000년04월20일

(81) 지정국 국내특허 : 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아-헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 에스토니아, 스페인, 핀랜드, 영국, 그루지야, 헝가리, 이스라엘, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르기즈, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 라이베리아, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아, 몽고, 말라위, 멕시코, 노르웨이, 뉴질랜드, 슬로베니아, 슬로바키아, 타지키스탄, 투르크메니스탄, 터어키, 트리니다드토바고, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 폴란드, 포르투칼, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 아랍에미리트, 코스타리카, 도미니카연방, 그레나다, 가나, 감비아, 크로아티아, 인도네시아, 인도, 시에라리온, 짐바브웨, 유고슬라비아, 남아프리카,

AP ARIPO특허 : 케냐, 레소토, 말라위, 수단, 스와질랜드, 우간다, 시에라리온, 가나, 감비아, 짐바브웨, 탄자니아,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크메니스탄,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀랜드, 사이프러스,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베넹, 중앙아프리카, 콩고, 코트디브와르, 카메룬, 가봉, 기네, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기네비쏘,

(30) 우선권주장 60/104,371 1998년10월15일 미국(US)

(73) 특허권자
더 프록터 앤드 갬블 캄파니
미국 오하이오 45202 신시내티 프록터 앤드 갬블 플라자 1

(72) 발명자
빈슨케니쓰더글러스
미국오하이오주45215신시네티와이오밍애비뉴303

칼에이미조
미국오하이오주45231신시네티#10댈리로드8557

왈에롤호프만
미국오하이오주45242신시네티디어샤도우레인8021

프랑켄바흐게일마리
미국오하이오주45242신시네티보이저웨이10010

(74) 대리인 김창세

심사관 : 성영환

(54) 연질 티슈 페이퍼

요약

흡수 티슈를 연화시키기 위한 조성물 및 이 조성물을 사용하여 연화된 티슈 구조체가 개시된다. 이 조성물은 효과량의 연화 활성 성분; 연화 활성 성분이 분산되어 있는 비히클; 비히클에 용해되어 있는 전해질; 및 이중층 붕괴제를 포함한다. 전해질 및 이중층 붕괴제는 조성물의 점도가 단지 비히클 중의 연화 활성 성분의 분산액의 점도보다 작게 하는데 협력한다. 바람직하게는, 연화 활성 성분은 하기 화학식 2의 4급 암모늄 화합물이고, 비히클은 물이고, 전해질은 염화 칼슘이고, 이중층 붕괴제는 비이온성 계면활성제이다.
화학식 2
$(R_1)_{4-m}-N^+-[(CH_2)_n-Y-R_3]_m X^-$

대표도

도 1

명세서

이것은 1998년 10월 15일자로 빈슨(Vinson) 등의 이름으로 출원된 공계류중인 미국 특허 가출원 제 60/104,371 호의 부분 연속 출원이다.

기술분야

본 발명은 일반적으로 연화 티슈 페이퍼; 보다 구체적으로는 그의 연성을 향상시킬 목적으로 티슈 페이퍼의 표면에 적용될 수 있는 조성물에 관한 것이다.

배경기술

위생용 페이퍼 티슈 제품은 널리 사용되고 있다. 이러한 제품들은 화장용 티슈, 화장실용 티슈 및 흡수 타월과 같은 다양한 용도로 맞추어진 형태로 상업적으로 제공되고 있다.
모든 이러한 위생용 제품은 공통적으로 특히 접촉시 연성일 것을 요구하고 있다. 연성은 제품을 피부에 문지를 때 제품에 의해 발생하는 복합적인 촉각 느낌이다. 연성을 요구하는 것은 이들 제품이 피부 세척시 자극 없이 사용하기 위해서이다. 피부를 효과적으로 세척하는 것은 많은 사람들에게 있어서 지속적인 개인 위생상의 문제이다. 회음 영역으로부터의 뇨, 생리혈 및 대변 물질의 배출 시기 또는 코, 입 및 귀로부터의 타액의 배출 시기가 예를 들면 비누 또는 충분한 양의 물로 철저히 세척할 수 있는 충분한 시간대에서만 일어나지는 않는다. 철저한 세척 대신에, 이러한 배출물을 피부로부터 제거하고 위생적으로 폐기하여 수용하는 작업을 조력할 수 있는 각종 티슈 및 타월링 제품이 제공되어 있다. 통상적으로 이러한 제품의 사용은 보다 철저한 세척 방법에 의해 성취될 수 있는 청결도에 근접하지 못하며, 따라서 티슈 및 타월링 제품의 제조자들은 철저한 세척 방법과 보다 유리하게 경쟁할 수 있는 제품을 제조하고자 지속적으로 노력하여 왔다.
티슈 제품은 예를 들면 피부를 완전하게 세척하기 전에 여러 번 그 작업의 중지를 야기하는 결점을 안고 있다. 이러한 거동은 티슈의 거칠기에 의해 촉진되며, 거친 수단으로 계속 문지르면 민감한 피부가 벗겨져 심한 통증을 일으킬 수 있다. 다른 방법인 피부를 부분적으로 세척하는 것은 악취를 발산하게 할 수 있고 언더가멘트를 오염시키고 이 또한 시간 경과에 따라 피부 자극을 유발할 수 있지만 대안으로서 선택된다.
항문 질환, 예를 들면 치질은 항문 둘레 영역을 극히 민감하게 만들어서 이러한 질환을 앓는 사람들은 피부 자극 없이 항문을 세척하기가 곤란하며 세척 실패를 겪게 된다.
이러한 실패를 촉진하는 다른 주요 경우는 감기 환자의 반복적인 코 풀기이다. 코 풀기와 닦기의 반복 작업은 최근에 시판되고 있는 가장 연성인 티슈를 사용할 지라도 코의 통증이 심해질 수 있다.
따라서, 티슈 페이퍼의 개선을 연구하는데 종사하고 있는 엔지니어 및 과학 자들에게는 오랫동안 성능을 손상시키지 않으면서 안락한 세척을 촉진시키는 연질 티슈 및 타월링 제품을 제조하고자 하는 목표가 있어 왔다. 벗겨지는 효과를 감소시키는, 즉 티슈 제품의 연성을 개선시키고자 하는 많은 노력이 있어 왔다.

이와 관련하여 개발되고 있는 영역 중 하나는 각종 활용가능한 형태의 최적의 잇점을 갖도록 셀룰로스 섬유 형태 및 엔지니어 페이퍼 구조체를 선택하고 개질시키는 것이다. 이 분야의 적용 기술은 1993년 7월 20일자로 허여된 빈슨 등의 미국 특허 제 5,228,954 호, 1995년 4월 11일자로 빈슨에게 허여된 미국 특허 제 5,405,499 호, 1989년 10월 17일자로 코츠란(Cochrane) 등에게 허여된 미국 특허 제 4,874,465 호 및 1997년 8월 5일자로 출판된 허만스(Hermans) 등의 유에스 스태투토리 인벤션 레지스트레이션(U.S. Statutory Invention Registration) H1672를 포함하며, 이들 문헌은 모두 우수한 특성의 티슈 및 타월링에 섬유 공급원을 선택하거나 개량시키는 방법을 개시한다. 적용 기술은 추가로 1981년 11월 17일자로 카스텐스(Carstens)에게 허여된 미국 특허 제 4,300,981 호에 의해 추가로 설명되며, 이 문헌은 섬유가 최대의 연성 포텐셜을 갖기 위해 페이퍼 구조에 순응하도록 혼입될 수 있는 방법을 논의한다. 이러한 종래 기술에 의해 설명된 이러한 기술은 널리 인식되어 있지만, 이들은 단지 티슈를 진정하게 효과적인 안락한 세척 수단으로 만들기 위해 일부 제한된 포텐셜을 제공할 수 있다.

상당한 주목을 받는 다른 분야는 티슈 및 타월링 제품에 화학적 연화 작용제(또한 본원에서 "화학적 연화제"로서 지칭됨)의 첨가이다.

본원에 사용되는 "화학적 연화 작용제"란 용어는 특정한 종이 제품을 갖고 이것을 피부에 문지르는 소비자에 의해 인식되는 촉감을 개선시키는 임의의 화학적 성분을 지칭한다. 타월 제품에 다소 바람직하지만, 연성은 화장용 및 화장실용 티슈에 특히 중요한 특성이다. 이러한 감촉 인식가능한 연성은 마찰, 가요성 및 매끄러움 뿐만 아니라 주관적인 느낌, 예를 들면 미끄러운, 벨벳, 실크 또는 플란넬과 같은 느낌을 특징으로 하나 이에 제한되지 않는다. 적합한 물질은 티슈에 미끄러운 느낌을 주는 것을 포함한다. 이것은 단지 예시적인 목적을 위해 파라핀 및 밀랍과 같은 기초 왁스 및 광유 및 실리콘 오일과 같은 오일 뿐만 아니라 바셀린 및 많은 착체 윤활제 및 연화제, 예를 들면 장쇄 알킬, 작용성 실리콘, 지방산, 지방 알콜 및 지방 에스테르를 갖는 4급 암모늄 화합물을 포함한다.

화학적 연화제에 속하는 종래 기술에서의 작업 분야는 2가지 부문이 있다. 첫 번째 부문은 유리한 성분을 궁극적으로 티슈 페이퍼 웹으로 형성될 펄프의 통에 첨가하거나, 제지기에 근접할 때 펄프 슬러리에 첨가하거나, 제지기상의 푸드리니어(Fourdrinier) 클로쓰 또는 건조기 클로쓰에 잔류할 때 습윤 웹에 첨가하여 그의 형성 동안 티슈 페이퍼 웹에 연화제를 첨가함을 특징으로 한다.

두 번째 부문은 웹을 건조시킨 후 티슈 페이퍼 웹에 화학적 연화제를 첨가하는 것으로 분류된다. 적용가능한 공정은 제지 조작에 혼입될 수 있고, 예를 들면 건조 웹이 종이의 롤 내로 감기기 전에 건조 웹 위로 분무하는 것이다.

웹으로의 조립 전에 화학적 연화제를 티슈 페이퍼에 첨가하는 것으로 분류되는 전자의 방법에 관련된 기술의 예는 본원에 참고로 인용되어 있는 1993년 11월 23일자로 판(Phan) 및 트로칸(Trokan)에게 허여된 미국 특허 제 5,264,082 호를 포함한다. 이러한 방법은 특히 다르게는 종이에 존재하는 강도를 감소시키는 것이 바람직한 경우 및 제지 공정, 특히 크레이핑 조작이 결합 억제제의 혼입을 견디기에 충분한 강도를 갖는 경우 산업상 넓은 용도를 가짐이 밝혀졌다. 그러나, 당해 분야에 공지되어 있는 이러한 방법에는 관련된 문제점이 있다. 첫 번째로, 화학적 연화제의 위치는 조절되지 않는다; 이것은 적용된 섬유 퍼니쉬와 같이 종이 구조체를 통해 널리 분포되어 있다. 또한, 이러한 첨가제의 사용을 동반하면 종이 강도의 손실이 있다. 이론에 의해 제한하고자 하는 것은 아니지만, 첨가제는 섬유 대 섬유 수소 결합의 형성을 억제하는 경향이 있는 것으로 널리 생각된다. 또한, 이것이 양키 건조기로부터 크레이핑되면 시이트의 제어의 손실이 있을 수 있다. 또한, 널리 간주되는 이론으로는 습윤 웹과 건조기의 결합이 약해지도록 첨가제가 양키 건조기에서 피복을 방해한다는 것이다. 본원에 참고로 인용되어 있는 1996년 1월 30일자로 빈슨 등에게 허여된 미국 특허 제 5,487,813 호와 같은 종래 기술은 크레이핑 실린더에 미치는 강도 및 접착력에 대한 상기 언급한 효과를 완화시키는 화학적 조합을 개시하고 있으나; 웹 강도 및 제조 방법의 방해에 대한 효과를 최소로 하면서 표적 형태로 종이 웹으로 화학적 연화제를 혼입시키는 필요성이 여전히 존재한다.

형성 동안 티슈 페이퍼 웹에 화학적 연화제의 첨가에 관련된 기술의 추가의 예는 본원에 참고로 인용되어 있는 1991년 10월 22일자로 암풀스키(Ampulski) 등에게 허여된 미국 특허 제 5,059,282 호를 포함한다. 암풀스키의 특허는 습윤 티슈 웹(바람직하게는 약 20 % 내지 약 35 %의 섬유 점조도에서)에 폴리실록산 화합물을 첨가하기 위한 방법을 개시한다. 이러한 방법은 슬러리 통 공급 제지기 내로 화학 물질의 첨가에 대한 일부 진보를 나타낸다. 예를 들면, 이러한 수단은 첨가제를 퍼니쉬의 모든 섬유 위로 분배하는 것과는 반대로 웹 표면 중 하나에 적용하는 것을 목적으로 한다. 그러나, 이러한 건조기가 사용되면 이러한 방법은 제지기의 습윤 말단에 화학적 연화제를 첨가하는 주요 단점, 즉 강도 효과 및 양키 건조기의 피복물에 대한 효과를 극복하지 못한다.

강도 및 제지 공정의 중단에 대한 상기 언급한 효과로 인해, 소위 제지기의 건조 말단에서 또는 제지 단계 후의 분리 전환 조작에서 화학적 연화제를 이미 건조된 종이 웹에 적용하기 위한 상당한 기술이 고안되어 있다. 이 분야 기술의 예는 모두 본원에 참고로 인용되어 있는 1993년 6월 1일자로 암풀스키 등에게 허여된 미국 특허 제 5,215,626 호; 1993년 9월 21일자로 암풀스키 등에게 허여된 미국 특허 제 5,246,545 호; 1996년 6월 11일자로 워너(Warner) 등에게 허여된 미국 특허 제 5,525,345 호 및 1998년 4월 1일자로 빈슨 등의 이름으로 출원된 미국 특허원 제 09/053,319 호를 포함한다. 5,215,626 특허는 폴리실록산을 건조 웹에 적용시켜 연질 티슈 페이퍼를 제조하는 방법을 개시한다. 5,246,545 특허는 가열된 전달 표면을 사용하는 유사한 방법을 개시한다. 워너 특허는 건조 티슈 웹의 표면에 특정 조성물을 적용하기 위한 롤 피복 및 압출을 포함하는 적용 방법을 개시한다. 마지막으로, 빈슨 등의 출원은 티슈 웹 위로의 표면 적용에 특히 적합한 조성물을 개시한다.

각각의 이들 문헌은 특히 제지 공정에 대한 품질 저하 효과를 제거함에 있어서 이전의 소위 습윤 말단 방법에 비해 진보성을 나타내고 있지만, 티슈 웹의 강도 특성에 대한 최소 효과를 갖는 연화 조성물을 제공해야 할 필요성이 있다. 연성에 관련된 가장 중요한 물성 중 하나는 일반적으로 웹의 강도라고 당해 분야의 숙련자들은 생각한다. 연화 조성물의 적용은 일반적으로 티슈 웹의 강도를 감소시킨다(강도는 제품 및 그의 구성 웹이 물리적 일체성을 유지하고 사용 조건 하에서 인열, 파열 및 찢어짐을 견디는 능력이다). 이 감소는 제지 공정의 결과로서 형성되는 제지 섬유 사이

의 수소 결합의 붕괴로부터 일어나는 것으로 생각된다. 강도를 손상시키지 않으면서 높은 연성을 달성하는 것은 오랫동안 개선된 티슈 제품을 제공하는 수단으로서 생각되어 왔다.
따라서, 우수한 강도 특성을 갖는 연질 티슈 페이퍼 제품에 대한 필요성은 계속되고 있다. 또한, 제품의 강도 또는 그의 다른 중요한 특성을 허용가능하지 않게 손상시키지 않으면서 필요한 연성을 제공하는, 이러한 티슈 제품에 적용될 수 있는 개선된 연화 조성물에 대한 필요성이 존재한다.
이러한 개선된 제품 및 조성물은 다음의 개시 내용에서 나타난 바와 같이 본 발명에 의해 제공된다.

발명의 요약

본 발명은 티슈 웹, 바람직하게는 건조된 티슈 웹에 적용될 때 연성이고 강하고 흡수성이며 심미적으로 우수한 티슈 페이퍼를 제공하는 연화 조성물을 기술한다. 조성물은 다음을 포함하는 분산액이다:
효과량의 연화 활성 성분;
연화 활성 성분이 분산되어 있는 비히클;
비히클에 용해되어 있고 조성물의 점도를 단지 비히클에서 연화 조성물의 분산액의 점도보다 작게 하는 전해질; 및
연화 조성물의 점도를 추가로 감소시키는 이중층 붕괴제.
본원에 사용되는 "비히클"이란 용어는 화학적 제지 첨가제를 완전하게 용해시키는 유체 또는 화학적 제지 첨가제를 유화시키는데 사용되는 유체 또는 화학적 제지 첨가제를 현탁시키는데 사용되는 유체를 의미한다. 비히클은 또한 화학적 첨가제를 함유하거나 화학적 제지 첨가제의 전달을 돕는 담체로서 작용할 수 있다. 모든 참고사항은 상호교환가능하고 비제한적임을 의미한다. 본원에 사용되는 "분산액"이란 용어는 순수 용액, 현탁액 및 유화액을 포함한다. 본 발명의 목적을 위해, 모든 용어는 상호교환가능하고 비제한적이다. 비히클이 물 또는 수용액이면, 바람직하게는 고온 웹은 조성물과 접촉하기 전에 (표준 상태에서) 그의 평형 수분 함량 미만의 수분 수준으로 건조된다. 그러나, 이 방법은 또한 그의 평형 수분 함량 이하에서 티슈 페이퍼에 적용가능하다.
티슈 페이퍼에 적용되는 제지 첨가제의 양은 바람직하게는 생성된 티슈 페이퍼의 총 중량에 비해 연화 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.1 % 내지 약 10 %이다. 생성된 티슈 페이퍼는 바람직하게는 약 10 내지 약 80 g/m ^{2} 의 기본 중량 및 약 0.6 g/cc 이하의 섬유 밀도를 갖는다.
본원의 모든 %, 비 및 비율은 달리 특정되지 않으면 중량 기준이다.

도면의 간단한 설명

본 명세서는 본 발명을 특별하게 지시하고 구체적으로 청구하는 특허청구범위로 귀결되지만, 본 발명은 첨부된 실시예 및 다음의 도면과 함께 다음의 설명으로부터 보다 잘 이해될 것으로 생각되며, 도면에서 동일한 참조 번호는 동일한 요소를 나타낸다:
도 1은 화학적 제지 첨가제 화합물을 티슈 웹에 첨가하는 본 발명의 방법의 바람직한 양태를 예시하는 도식도이다.
본 발명은 하기 보다 상세하게 설명된다.

발명의 상세한 설명

간략하게는, 본 발명은 건조 티슈 웹 또는 반건조 티슈 웹에 적용될 수 있는 조성물을 제공한다. 생성된 티슈 페이퍼는 향상된 촉각 인식가능한 연성을 갖는다. 본원에 사용되는 "건조 티슈 웹"이란 용어는 그의 평형 수분 함량 미만의 수분 함량(과건조-하기 참조)으로 건조된 웹 및 대기 수분과 평형인 수분 함량인 웹 둘 다를 포함한다. 반건조 티슈 페이퍼 웹은 그의 평형 수분 함량을 초과하는 수분 함량을 갖는 티슈 웹을 포함한다. 가장 바람직하게는, 본원의 조성물은 건조 티슈 페이퍼 웹에 적용된다.
연화 조성물 및 그의 조합물의 제조 방법 및 이를 티슈에 적용하는 방법이 또한 기술된다.
놀랍게도, 초 저수준의 연화제 첨가제, 예를 들면 양이온성 연화제는 본 발명에 따라 티슈 웹의 표면에 적용될 때 상당한 티슈 연화 효과를 제공하는 것으로 밝혀졌다. 중요하게는, 티슈 페이퍼의 연화에 사용되는 연화제 첨가제의 수준은 티슈 페이퍼가 높은 습윤성을 보유하기에 충분하도록 낮은 것으로 밝혀졌다. 더구나, 연화 조성물이 적용될 때 연화 조성물이 높은 활성 수준을 가지기 때문에, 조성물은 티슈 웹을 추가로 건조시킬 필요 없이 건조 티슈 웹에 적용될 수 있다. 또한, 본 발명의 연화 조성물이 최소 수준의 비작용성 성분을 함유하기 때문에, 조성물은 적용된 후 티슈 웹의 강도에 최소의 효과를 미친다.
본원에 사용되는 "고온 티슈 웹"이란 용어는 실온보다 승온에 있는 티슈 웹을 지칭한다. 바람직하게는, 웹의 승온은 약 43℃ 이상, 보다 바람직하게는 약 65℃ 이상이다.
티슈 웹의 수분 함량은 웹의 온도 및 웹이 위치하는 환경의 상대 습도에 관련된다. 본원에 사용되는 "과건조된 티슈 웹"이란 용어는 23℃ 및 50 %의 상대 습도의 표준 시험 조건에서 그의 평형 수분 함량보다 낮은 수분 함량으로 건조된 티슈 웹을 지칭한다. 23℃ 및 50 %의 상대 습도의 표준 시험 조건에 위치한 티슈 웹의 평형 수분 함량은 약 7 %이다. 본 발명의 티슈 웹은 양키 건조기와 같은 당해 분야에 공지되어 있는 건조 수단의 사용을 통해 티슈 웹을 승온으로 올리거나 통기 건조를 통해 과건조될 수 있다. 바람직하게는, 과건조된 티슈 웹은 7 중량% 미만, 보다 바람직하게는 약 0 내지 약 6 중량%, 가장 바람직하게는 약 0 내지 약 3 중량%의 수분 함량을 갖는다.
일반 환경에 노출된 종이는 전형적으로 5 내지 8 %의 평형 수분 함량을 갖는다. 종이가 건조되고 크레이핑되면 시이트의 수분 함량은 일반적으로 3 % 미만이 된다. 제조 후, 종이는 대기로부터 물을 흡수한다. 본 발명의 바람직한 방법에서, 양키 건조기로부터 제거되어 닥터 블레이드를 벗어날 때 종이의 낮은 수분 함량 (또는 방법이 양키 건조기를 포함하지 않으면 이러한 웹이 다른 건조 수단으로부터 제거될 때 유사한 웹의 낮은 수분 함량)이 이용된다.

바람직한 양태에서, 본 발명의 조성물은 건조 수단으로부터 분리된 직후 모 롤로 감기기 전에 과건조된 티슈 웹에 적용된다. 다르게는, 예를 들면 웹이 푸드리니어 클로쓰 또는 건조 펠트 또는 패브릭에 있을 때 또는 웹이 양키 건조기 또는 다른 건조 수단과 접촉할 때 본 발명의 조성물은 반건조 티슈 웹에 적용될 수 있다. 마지막으로, 웹이 예를 들면 오프-라인 전환 조작동안에서와 같이 모 롤로부터 풀려질 때 조성물은 또한 그의 환경과 수분 평형에서 건조 티슈 웹으로 적용될 수 있다.

티슈 페이퍼

본 발명은 일반적으로 티슈 페이퍼에 적용가능하고, 통상적으로 펠트-가압된 티슈 페이퍼; 샌포드-시슨(Sanford-Sisson) 및 그의 이후 연구자에 의해 예시된 바와 같은 패턴 조밀화된 티슈 페이퍼; 및 살부치(Salvucci)에 의해 예시된 바와 같은 고벌크 비밀집화된 티슈 페이퍼를 포함하나 이에 제한되지 않는다. 티슈 페이퍼는 균일하거나 다중층 구조일 수 있고; 이로부터 제조된 티슈 페이퍼 제품은 단일-겹 또는 다중-겹 구조일 수 있다. 티슈 페이퍼는 바람직하게는 약 10 g/m ^{2} 내지 약 80 g/m ^{2} 의 기본 중량 및 약 0.60 g/cc 이하의 밀도를 갖는다. 바람직하게는, 기본 중량은 약 35 g/m ^{2} 이하이고; 밀도는 약 0.30 g/cc 이하이다. 가장 바람직하게는, 밀도는 약 0.04 g/cc 내지 약 0.20 g/cc이다. 통상적으로 가압된 티슈 페이퍼 및 이러한 페이퍼의 제조 방법은 당해 분야에 공지되어 있다. 이러한 페이퍼는 전형적으로 제지 퍼니쉬를 소공 형성 와이어에 침착시켜 제조된다. 이 형성 와이어는 종종 푸드리니어 와이어로 당해 분야에 지칭된다. 퍼니쉬가 형성 와이어에 침착되면, 이것은 웹으로 지칭된다. 전체적으로, 물은 진공, 기계적 가압 및 가열 수단에 의해 웹으로부터 제거된다. 웹은 웹을 가압시키고 승온에서 건조시켜 탈수된다. 바로 전에 기술된 방법에 따라 웹을 제조하는 특별한 기술 및 전형적인 장치는 당해 분야에 공지되어 있다. 전형적인 방법에서, 저점조도 펄프 퍼니쉬는 가압된 헤드박스에서 제공된다. 헤드박스는 습윤 웹을 형성하기 위해 푸드리니어 와이어 위로 펄프 퍼니쉬의 얇은 침착물을 전달하기 위한 개구를 갖는다. 이어서, 웹은 전형적으로 진공 탈수에 의해 약 7 % 내지 약 45 %(총 웹 중량 기준)의 섬유 점조도로 탈수되고, 웹이 대향하는 기계 부재, 예를 들면 실린더형 롤에 의해 가압 전개되는 가압 조작에 의해 추가로 건조된다. 이어서, 탈수 웹은 추가로 가압되고 양키 건조기와 같은 당해 분야에 공지되어 있는 증기 드럼 장치에 의해 건조된다. 가압은 웹에 대해 대향 실린더형 드럼 가압과 같은 기계적인 수단에 의해 양키 건조기에서 전개될 수 있다. 다중 양키 건조기가 사용될 수 있어서 추가의 가압이 선택적으로 드럼 사이에서 일어난다. 형성되는 티슈 페이퍼 구조체는 이후에 통상적인 가압된 티슈 페이퍼 구조체로 지칭된다. 섬유가 수분이 있고 이어서 압축된 상태로 건조되면서 웹에 실질적인 전체 기계 압축력이 가해지기 때문에, 이러한 시이트는 치밀화되는 것으로 생각된다. 생성된 구조체는 강하고 일반적으로 특이한 밀도를 가지나, 벌크성, 흡수성 및 연성이 매우 낮다.

패턴 조밀화된 티슈 페이퍼는 상대적으로 낮은 섬유 밀도의 상대적으로 높은 벌크장 및 상대적으로 높은 섬유 밀도의 조밀화된 대역의 배열을 특징으로 한다. 높은 벌크장은 다르게는 필로우 영역의 장을 특징으로 한다. 조밀화된 대역은 다르게는 넉클 영역으로 지칭된다. 조밀화된 대역은 높은 벌크장 내에 따로 이격될 수 있거나 높은 벌크장 내에 전체적으로 또는 부분적으로 상호연결될 수 있다. 패턴 조밀화된 티슈 웹을 제조하는 바람직한 방법은 각각 본원에 참고로 인용되어 있는 1967년 1월 31일자로 샌포드 및 시슨에게 허여된 미국 특허 제 3,301,746 호, 1976년 8월 10일자로 에이어스(Ayers)에게 허여된 미국 특허 제 3,974,025 호, 1980년 3월 4일자로 허여된 미국 특허 제 4,191,609 호 및 1987년 1월 20일자로 허여된 미국 특허 제 4,637,859 호에 개시된다.

일반적으로, 패턴 조밀화된 웹은 바람직하게는 제지 퍼니쉬를 푸드리니어 와이어와 같은 소공 형성 와이어에 침착시켜 습윤 웹을 형성하고 이어서 웹이 형성 와이어로부터 추가의 건조를 위해 이러한 지지체를 포함하는 구조체로 보내질 때 지지체의 배열에 대해 웹을 병치시켜 제조된다. 웹은 지지체의 배열에 대해 가압되어 지지체의 배열과 습윤 웹 사이의 접촉점에 지리적으로 상응하는 위치에서 웹 에서 조밀화 대역을 생성한다. 이 조작동안 압축되지 않은 나머지 웹은 높은 벌크장으로 지칭된다. 이 높은 벌크장은 예를 들면 진공형 장치 또는 취입 건조기를 이용하여 유체 압력의 적용에 의해 또는 지지체의 배열에 대해 웹을 기계적으로 가압시켜 추가로 조밀화될 수 있다. 웹은 높은 벌크장의 압축을 실질적으로 피하기 위한 방식으로 탈수되고 선택적으로 예비건조된다. 이것은 바람직하게는 예를 들면 진공형 장치 또는 취입 건조기를 이용하여 유체 압력에 의해 또는 다르게는 높은 벌크장이 압축되지 않은 지지체의 배열에 대해 웹을 기계적으로 가압시켜 이루어진다. 탈수, 선택적인 예비건조 및 조밀화된 대역의 형성의 조작은 수행되는 공정 단계의 수를 감소시키기 위해 통합되거나 부분적으로 통합될 수 있다. 조밀화된 대역의 형성, 탈수 및 선택적인 예비건조 이후, 웹은 완전하게 건조되고, 바람직하게는 기계적인 가압을 피한다. 바람직하게는, 티슈 페이퍼 표면의 약 8 % 내지 약 65 %는 조밀화된 넉클을 포함하고, 이 넉클은 높은 벌크장의 밀도의 125 % 이상의 상대 밀도를 갖는 것이 바람직하다.

지지체의 배열을 포함하는 구조체는 바람직하게는 압력을 가할 때 조밀화된 대역의 형성을 용이하게 하는 지지체의 배열로서 작동하는 넉클의 패턴화된 배치를 갖는 인장 캐리어 패브릭이다. 넉클의 패턴은 이전에 지칭된 지지체의 배열로 이루어진다. 인장 캐리어 패브릭은 각각 본원에 참고로 인용되어 있는 1967년 1월 31일자로 샌포드 및 시슨에게 허여된 미국 특허 제 3,301,746 호, 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 프리드 버그(Friedberg)에게 허여된 미국 특허 제 3,573,164 호, 1969년 10월 21일자로 암네우스(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 허여된 미국 특허 제 4,528,239 호에 개시된다.

바람직하게는, 퍼니쉬는 우선 푸드리니어 와이어와 같은 소공 형성 캐리어에서 습윤 웹으로 형성된다. 웹은 탈수되고 인장 패브릭으로 전달된다. 퍼니쉬는 다르게는 초기에 또한 인장 패브릭으로서 작동하는 소공성 지지 캐리어에 침착될 수 있다. 형성되면, 습윤 웹은 탈수되고 바람직하게는 약 40 % 내지 약 80 %의 선택된 섬유 점조도로 가열 예비건조된다. 탈수는 바람직하게는 흡인 박스 또는 다른 진공 장치 또는 취입 건조기를 이용하여 수행된다. 인장 패브릭의 넉클 인장은 웹을 완전히 건조시키기 전에 상기 논의한 바와 같이 웹에서 날인된다. 이것을 달성하기 위한 하나의 방

법은 기계적 압력의 적용을 통해서이다. 이것은 예를 들면 양키 건조기와 같은 건조 드럼의 면에 대해 인장 패브릭을 지지하는 닙 롤을 가압시켜 수행될 수 있고, 이때 웹은 닙 롤과 건조 드럼 사이에서 배치된다. 또한, 바람직하게는 웹은 흡인 박스와 같은 진공 장치 또는 취입 건조기를 이용하여 유체 압력을 가하여 건조를 완성하기 전에 인장 패브릭에 대해 성형된다. 유체 압력은 초기 탈수 동안, 각각의 후속 공정 단계 또는 이들의 조합에서 조밀화된 대역의 날인을 유도하기 위해 가해질 수 있다.

비치밀화 비패턴-조밀화된 티슈 페이퍼 구조체는 둘 다 본원에 참고로 인용되어 있는 1974년 5월 21일자로 조셉 엘 살부치 주니어 및 피터 엔 이아노스(Peter N. Yiannos)에게 허여된 미국 특허 제 3,812,000 호 및 1980년 6월 17일자로 헨리 이 베커(Henry E. Becker), 알버트 엘 맥코넬(Albert L. Becker) 및 리차드 슈트(Richard Schutte)에게 허여된 미국 특허 제 4,208,459 호에 기술된다. 일반적으로, 비치밀화 비패턴-조밀화된 티슈 페이퍼 구조체는 제지 퍼니쉬를 푸드리니어 와이어와 같은 소공 형성 와이어에 침착시켜 습윤 웹을 형성하고 웹을 배수하고 웹이 80 % 이상의 섬유 점조도를 가질 때까지 기계적인 압축 없이 추가의 물을 제거하고 웹을 크레이핑하여 제조된다. 물은 진공 탈수 및 가열 건조에 의해 웹으로부터 제거된다. 생성된 구조체는 비교적 비치밀화된 섬유의 연질의 약한 높은 벌크 시이트이다. 결합 물질은 바람직하게는 크레이핑 전에 웹의 일부에 적용된다.

본 발명의 연화 조성물은 또한 비크레이핑된 티슈 페이퍼에 적용될 수 있다. 본원에 사용되는 비크레이핑된 티슈 페이퍼란 용어는 가장 바람직하게는 통기 건조에 의해 비압축적으로 건조된 티슈 페이퍼를 지칭한다. 생성된 통기 건조된 웹은 상대적으로 높은 밀도의 대역이 패턴 조밀화된 티슈를 포함하는 높은 벌크장 내에서 분산되도록 패턴 조밀화되고, 이때 상대적으로 높은 밀도의 대역은 연속적이고 높은 벌크장은 분리되어 있다.

비크레이핑된 티슈 페이퍼 웹을 제조하기 위해, 초기 웹은 웹이 적층되는 소공 형성 캐리어로부터 느리게 이동하는 높은 섬유 지지체 전달 패브릭 캐리어에 전달된다. 이어서, 웹은 웹이 최종 건조도로 건조되는 건조 패브릭에 전달된다. 이러한 웹은 크레이핑 페이퍼 웹에 비해 표면 매끄러움에 있어서 일부 잇점을 제공할 수 있다.

이 방식으로 비크레이핑 티슈를 제조하는 기술은 종래 분야에 교시되어 있다. 예를 들면, 본원에 참고로 인용되어 있는 1995년 10월 18일자로 공개된 웬트(Wendt) 등의 유럽 특허원 제 0 677 612 A2 호는 크레이핑 없이 연질 티슈 제품을 제조하는 방법을 교시한다. 다른 경우에서, 본원에 참고로 인용되어 있는 1994년 9월 28일자로 하일랜드(Hyland) 등의 유럽 특허원 제 0 617 164 A1 호는 매끄러운 비크레이핑된 통기 건조된 시이트의 제조 방법을 교시한다. 마지막으로, 본원에 참고로 인용되어 있는 1997년 8월 12일자로 공개된 패링턴(Farrington) 등의 미국 특허 제 5,656,132 호는 양키의 사용 없이 연질의 통기 건조된 티슈를 제조하기 위한 기계의 용도를 기술한다.

퍼니쉬

제지 섬유

본 발명에 사용되는 제지 섬유는 일반적으로 목재 펄프로부터 유래된 섬유를 포함한다. 면 린터, 바가스 등과 같은 다른 셀룰로스성 섬유상 펄프 섬유가 사용될 수 있고 본 발명의 범주 내에 있다. 레이온, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌 섬유와 같은 합성 섬유는 또한 천연 셀룰로스성 섬유와 조합하여 사용될 수 있다. 사용될 수 있는 폴리에틸렌 섬유의 하나의 예는 헤르큘레스 인코포레이티드(Hercules, Inc.)(델러웨어주 윌밍턴 소재)로부터 시판되고 있는 펄펙스(Pulpex, 등록상표)이다.

적용가능한 목재 펄프는 크라프트, 설파이트 및 설페이트 펄프와 같은 화학 적 펄프 뿐만 아니라 예를 들면 쇄목을 포함하는 기계적 펄프, 열기계적 펄프 및 화학적으로 개질된 열기계적 펄프를 포함한다. 그러나, 화학적 펄프는 이로부터 제조된 티슈 시이트에 월등한 부드러운 감촉을 부여하기 때문에 바람직하다. 낙엽수(이후, "경질 목재"로 지칭됨) 및 침엽수(이후, "연질 목재"로 지칭됨) 둘 다로부터 유래된 펄프가 사용될 수 있다. 또한, 임의의 또는 모든 상기 부류 뿐만 아니라 원래 제지를 용이하게 하는데 사용되는 충전제 및 접착제와 같은 다른 비섬유상 물질을 함유할 수 있는 재생 종이로부터 유래된 섬유가 또한 본 발명에 적용가능하다.

선택적인 화학적 첨가제

다른 물질은 다른 바람직한 특성을 제품에 부여하기 위해 또는 이들이 연화 조성물의 화학과 혼화성이고 본 발명의 연성 또는 강도 특성에 상당한 악영향을 미치지 않는 한 제지 공정을 개선시키기 위해 수성 제지 퍼니쉬 또는 초기 웹에 첨가될 수 있다. 다음의 물질은 명백하게 포함되나 이들의 포함이 모든 포함 내용을 제공하는 것은 아니다. 다른 물질이 본 발명의 잇점을 손상시키거나 방해하지 않는 한 포함될 수 있다.

퍼니쉬가 제지 공정에 전달될 때 수성 제지 퍼니쉬의 제타 포텐셜을 조절하기 위해 양이온 전하 성향 종을 제지 공정에 첨가하는 것이 통상적이다. 대부분의 고체 물질은 본래 음이온 표면 전하를 갖기 때문에 사용되고, 셀룰로스성 섬유 및 미립자 및 대부분의 무기 충전제를 포함한다. 하나의 통상적으로 사용되는 양이온 전하 성향 종은 명반이다. 당해 분야에서 최근에, 전하 성향은 바람직하게는 약 500,000 이하, 보다 바람직하게는 약 200,000 이하, 보다 더 바람직하게는 약 100,000 이하의 분자량을 갖는 상대적으로 낮은 분자량의 양이온성 합성 중합체의 사용에 의해 이루어진다. 이러한 저분자량의 양이온성 합성 중합체의 전하 밀도는 상대적으로 높다. 이러한 전하 밀도는 중합체 kg당 약 4 내지 약 8 당량의 양이온성 질소이다. 물질의 예는 코넥티컷주 스탬포드 소재의 사이테크 인코포레이티드(Cytec, Inc.)의 제품인 사이프로(Cypro) 514(등록상표)이다. 이러한 물질의 사용은 본 발명의 실행 내에서 분명하게 허용된다.

형성, 배수, 강도 및 보유능을 개선시키기 위한 고표면적, 고음이온성 전하 미립자의 용도는 당해 분야에 교시된다. 예를 들면, 본원에 참고로 인용되어 있는 1993년 6월 22일자로 스미스(Smith)에게 허여된 미국 특허 제 5,221,435 호를 참조한다. 이 목적에 일반적인 물질은 실리카 콜로이드 또는 벤토나이트 점토이다. 이러한 물질의 혼입은 분명하게 본 발명의 범주 내에 포함된다.

영구 습윤 강도가 바람직하면, 폴리아미드-에피클로로하이드린, 폴리아크릴아미드, 스티렌-부타디엔 격자; 불용화된 폴리비닐 알콜; 우레아-포름알데하이드; 폴리에틸렌이민; 키토산 중합체 및 이들의 혼합물을 포함하는 화학 물질의

그룹은 제지 퍼니쉬 또는 초기 웹에 첨가될 수 있다. 바람직한 수지는 폴리아미드-에피클로로하이드린 수지와 같은 양이온성 습윤 강도 수지이다. 이러한 수지의 적합한 유형은 둘 다 본원에 참고로 인용되어 있는 케임(Keim)에게 허여된 1972년 10월 24일자 미국 특허 제 3,700,623 호 및 1973년 11월 13일자 미국 특허 제 3,772,076 호에 기술된다. 유용한 폴리아미드-에피클로로하이드린 수지의 하나의 상업적인 공급원은 상표면 키멘(Kymene) 557H(등록상표) 하의 수지를 시판하고 있는 델러웨어주 윌밍턴 소재의 헤르큘레스 인코포레이티드이다.

많은 종이 제품은 화장실을 통해 부패 또는 하수 시스템 내로 폐기될 필요성이 있기 때문에 습윤시 제한된 강도를 가져야 한다. 습윤 강도가 이들 제품에 부여되면, 물의 존재 하에서 직립시 초기 강도의 일부 또는 전부의 소멸을 특징으로 하는 일시 습윤 강도가 바람직하다. 일시 습윤 강도가 바람직하면, 결합제 물질은 메인주 스카보로 소재의 내셔날 스타치 앤드 케미칼 캄파니(National Starch and Chemical Company)에 의해 제공된 코-본드(Co-Bond) 1000(등록상표); 코넥티컷주 스탬포드 소재의 사이테크에 의해 제공된 파레즈(Parez) 750(등록상표) 및 본원에 참고로 인용되어 있는 1991년 1월 1일자로 뵤크퀴스트(Bjorkquist)에게 허여된 미국 특허 제 4,981,557 호에 기술된 수지와 같은 알데하이드 작용기를 갖는 다른 수지 또는 디알데하이드 전분 및 당해 분야에 공지되어 있는 상기 기술된 소멸 특성을 갖는 다른 이러한 수지로 구성된 그룹으로부터 선택될 수 있다.

향상된 흡수성이 필요하면, 본 발명의 티슈 페이퍼 웹을 처리하기 위해 계면활성제가 사용될 수 있다. 사용되는 경우, 계면활성제의 수준은 티슈 웹의 건조 섬유 중량을 기준으로 약 0.01 중량% 내지 약 2.0 중량%이다. 계면활성제는 바람직하게는 8개 이상의 탄소원자를 갖는 알킬 쇄를 갖는다. 음이온성 계면활성제의 예는 선형 알킬 설포네이트 및 알킬벤젠 설포네이트를 포함한다. 비이온성 계면활성제의 예는 크로다 인코포레이티드(Croda, Inc.)(뉴욕주 뉴욕 소재)로부터 시판되고 있는 크로데스타(Crodesta) SL-40(등록상표)와 같은 알킬글리코사이드; 1977년 3월 8일자로 랑돈(Langdon) 등에게 허여된 미국 특허 제 4,011,389 호에 기술된 알킬글리코사이드 에테르; 및 글리코 케미칼스 인코포레이티드(Glyco Chemicals, Inc.)(코넥티컷주 그린위치 소재)로부터 시판되고 있는 페고스퍼스(Pegosperse) 200 ML 및 롱 풀렝 코포레이션(Rhone Poulenc Corporation)(뉴저지주 크랜버리 소재)으로부터 시판되고 있는 이게팔(IGEPAL) RC-520(등록상표)과 같은 알킬폴리에톡실화 에스테르를 포함한다. 다르게는, 고수준의 불포화(모노 및/또는 폴리) 및/또는 분지쇄 알킬 그룹을 갖는 양이온성 연화제 활성 성분은 흡수성을 크게 개선시킬 수 있다.

본 발명의 본질이 티슈 웹 표면에 침착된 연화제 조성물의 존재이지만, 본 발명은 또한 분명하게 화학적 연화제가 제지 공정의 일부로서 첨가되는 변형을 포함한다. 예를 들면, 화학적 연화제는 습윤 말단 첨가에 의해 포함될 수 있다. 바람직한 화학적 연화제는 공지되어 있는 디알킬디메틸암모늄 염(예를 들면, 디탈로우디메틸암모늄 클로라이드, 디탈로우디메틸암모늄 메틸 설페이트, 디(수소화 탈로우)디메틸 암모늄 클로라이드 등)을 포함하나 이에 제한되지 않는 4급 암모늄 화합물을 포함한다. 이러한 연화제의 특히 바람직한 변형은 이전에 언급한 디알킬디메틸암모늄 염의 모노 또는 디에스테르 변형, 및 지방산과 메틸 디에탄올 아민 및/또는 트리에탄올 아민과의 반응 후 메틸 클로라이드 또는 디메틸 설페이트와의 4급화에 의해 제조된 에스테르 4급화물을 포함한다.

제지-첨가된 화학적 연화제의 다른 부류는 가장 바람직한 아미노 작용성 폴리디메틸 실록산을 포함하는 널리 공지되어 있는 오가노-반응성 폴리디메틸 실록산 성분을 포함한다.

충전제 물질은 또한 본 발명의 티슈 페이퍼 내로 혼입될 수 있다. 본원에 참고로 인용되어 있는 1997년 3월 18일자로 빈슨 등에게 허여된 미국 특허 제 5,611,890 호는 본 발명을 위해 기재로서 허용가능한 충전된 티슈 페이퍼 제품을 개시한다.

선택적인 화학적 첨가제의 상기 목록은 본래 단지 예시적일 뿐 본 발명의 범주를 제한하고자 함은 아니다.

연화 조성물

일반적으로, 본 발명의 연화 조성물은 비히클 중의 연화 활성 성분의 분산액을 포함한다. 본원에 기술한 바와 같이 티슈 페이퍼에 적용될 때, 이러한 조성물은 티슈 페이퍼의 연화에 효과적이다. 바람직하게는, 본 발명의 연화 조성물은 상업적인 규모에서 그의 적용을 용이하게 하는 특성(예를 들면, 성분, 유동성, pH 등)을 갖는다. 예를 들면, 임의의 휘발성 유기 용매가 고농도의 효과적인 연화 물질을 쉽게 용해시킬 수 있지만, 이러한 용매는 이러한 용매에 의해 발생하는 증가되는 공정 안전성 및 환경 부담(VOC) 관계로 인해 바람직하지 않다. 다음은 본 발명의 연화 조성물의 각각의 성분, 조성물의 특성, 조성물의 제조 방법 및 조성물의 적용 방법에 대해 논의한다.

성분

연화 활성 성분

하기 화학식 1의 4급 화합물은 본 발명에 사용하기에 적합하다. 바람직하게 는, 각각의 R_1 은 메틸이고, X^- 는 클로라이드 또는 메틸 설페이트이다. 바람직하게는, 각각의 R_2 는 C_{16}-C_{18} 알킬 또는 알케닐이고, 가장 바람직하게는 각각의 R_2 는 직쇄 C_{18} 알킬 또는 알케닐이다. 선택적으로, R_2 치환체는 식물성 오일원으로부터 유도될 수 있다. 여러 유형의 식물성 오일(예를 들면, 올리브, 카놀라, 홍화, 해바라기 등)은 4급 암모늄 화합물을 합성하기 위해 지방산의 공급원으로서 사용될 수 있다. 분지쇄 활성 물질(예를 들면, 이소스테아르산으로부터 제조됨)이 또한 효과적이다.

화학식 1

$$(R_1)_{4-m}-N^+-[R_2]_m X^-$$

상기 식에서,

m은 1 내지 3이고;

각각의 R_1 은 C_1-C_6 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹, 하이드로카빌 또는 치환된 하이드로카빌 그룹, 알콕실화 그룹, 벤질 그룹 또는 이들의 혼합물이고;

각각의 R_2는 C_{14}-C_{22} 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹, 하이드로카빌 또는 치환된 하이드로카빌 그룹, 알콕실화 그룹, 벤질 그룹 또는 이들의 혼합물이고;
X^-는 임의의 연화제-혼화성 음이온이다.
이러한 구조체는 널리 공지되어 있는 디알킬디메틸암모늄 염(예를 들면, 디탈로우디메틸암모늄 클로라이드, 디탈로우디메틸암모늄 메틸 설페이트, 디(수소화 탈로우)디메틸 암모늄 클로라이드 등)을 포함하고, 이때 R_1은 메틸 그룹이고, R_2는 다양한 수준의 포화도를 갖는 탈로우 그룹이고, X^-는 클로라이드 또는 메틸 설페이트이다.
문헌[Swern, Ed. in Bailey's Industrial Oil and Fat Products, Third Edition, John Wiley and Sons(New York 1964)]에서 논의한 바와 같이, 탈로우는 다양한 조성을 갖는 천연 생성 물질이다. 스원(Swern)에 의해 편집된 상기 문헌의 표 6.13은 전형적으로 탈로우의 지방산의 78 % 이상이 16 또는 18개의 탄소원자를 함유한다고 나타낸다. 전형적으로 탈로우에 존재하는 지방산의 절반은 불포화이고, 주로 올레산의 형태이다. 합성 및 천연 "탈로우"는 본 발명의 범주 내에 있다. 또한, 제품 특성 요구에 따라 디탈로우의 포화도는 비수소화(연질)에서 터치(부분적으로 수소화된) 또는 완전하게 수소화된(경질)으로 조절될 수 있는 것으로 알려져 있다. 모든 상기 기술한 포화도는 분명하게 본 발명의 범주 내에 포함되는 것을 의미한다.
이러한 연화 활성 성분의 특히 바람직한 변형체는 하기 화학식 2의 이러한 4급 암모늄 화합물의 모노 또는 디에스테르 변형체로 간주된다:

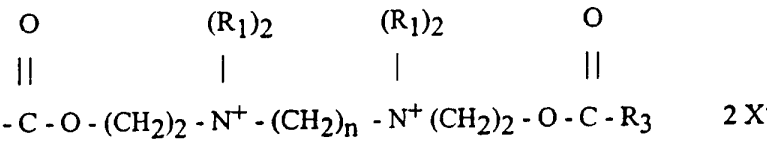
화학식 2

$$(R_1)_{4-m}\text{-}N^+\text{-}[(CH_2)_n\text{-}Y\text{-}R_3]_m X^-$$

상기 식에서,
Y는 -O-(O)C-, -C(O)-O-, -NH-C(O)- 또는 -C(O)-NH-이고;
m은 1 내지 3이고;
n은 0 내지 4이고;
각각의 R_1은 C_1-C_6 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹, 하이드로카빌 또는 치환된 하이드로카빌 그룹, 알콕실화 그룹, 벤질 그룹 또는 이들의 혼합물이고;
각각의 R_3은 C_{13}-C_{21} 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹, 하이드로카빌 또는 치환된 하이드로카빌 그룹, 알콕실화 그룹, 벤질 그룹 또는 이들의 혼합물이고;
X^-는 임의의 연화제-혼화성 음이온이다.
바람직하게는, Y는 -O-(O)C- 또는 -C(O)-O-이고; m은 2이고; n은 2이다. 각각의 R_1 치환체는 바람직하게는 C_1-C_3 알킬 그룹이고, 메틸이 가장 바람직하다. 바람직하게는, 각각의 R_3 치환체는 C_{13}-C_{17} 알킬 및/또는 알케닐이고, 보다 바람직하게는 R_3은 직쇄 C_{15}-C_{17} 알킬 및/또는 알케닐, C_{15}-C_{17} 알킬이고, 가장 바람직하게는 각각의 R_3은 직쇄 C_{17} 알킬이다. 선택적으로, R_3 치환체는 식물성 오일원으로부터 유도될 수 있다. 몇몇 유형의 식물성 오일(예를 들면, 올리브, 카놀라, 홍화, 해바라기 등)은 4급 암모늄 화합물을 합성하기 위해 지방산의 공급원으로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 올리브유, 카놀라유, 고올레산성 홍화 및/또는 고에루스산 평지씨 오일은 4급 암모늄 화합물을 합성하는데 사용된다.
상기 언급한 바와 같이, X^-는 연화제-혼화성 음이온일 수 있고, 예를 들면 아세테이트, 클로라이드, 브로마이드, 메틸설페이트, 포르메이트, 설페이트, 니트레이트 등이 본 발명에 사용될 수 있다. 바람직하게는, X^-는 클로라이드 또는 메틸 설페이트이다.
상기 명명된 구조를 갖고 본 발명에 사용하기에 적합한 에스테르-작용성 4급 암모늄 화합물의 구체적인 예는 널리 공지되어 있는 디에스테르 디알킬 디메틸 암모늄 염, 예를 들면 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. 디에스테르 탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드 및 디에스테르 디(수소화)탈로우 디메틸 암모늄 클로라이드가 특히 바람직하다. 이러한 특별한 물질은 상표명 아도겐(ADOGEN) SDMC 하에서 오하이오주 더블린 소재의 위트코 케미칼 캄파니(Witco Chemical Company)로부터 시판되고 있다.
상기 언급한 바와 같이, 전형적으로 탈로우에 존재하는 지방산의 절반은 불포화이고 주로 올레산의 형태이다. 합성 및 천연 "탈로우"는 본 발명의 범주 내에 있다. 또한, 제품 특성 요구에 따라 디탈로우의 포화도는 비수소화(연질)에서 부분적으로 수소화된(터치) 또는 완전하게 수소화된(경질)으로 조절될 수 있는 것으로 알려져 있다. 모든 상기 기술한 포화도는 분명하게 본 발명의 범주 내에 포함되는 것을 의미한다.
치환체 R_1, R_2 및 R_3은 선택적으로 알콕실, 하이드록실과 같은 여러 그룹으로 치환될 수 있거나 분지될 수 있는 것으로 생각된다. 상기 언급한 바와 같이, 바람직하게는 각각의 R_1은 메틸 또는 하이드록시에틸이다. 바람직하게는, 각각의 R_2는 C_{12}-C_{18} 알킬 및/또는 알케닐이고, 가장 바람직하게는 각각의 R_2는 직쇄 C_{16}-C_{18} 알킬 및/또는 알케닐이고, 가장 바람직하게는 각각의 R_2는 직쇄 C_{18} 알킬 또는 알케닐이다. 바람직하게는, R_3은 C_{13}-C_{17} 알킬 및/또는 알케닐이고, 가장 바람직하게는 R_3은 직쇄 C_{15}-C_{17} 알킬 및/또는 알케닐이다. 바람직하게는, X^-는 클로라이드 또는 메틸 설페이트이다. 또한, 에스테르-작용성 4급 암모늄 화합물은 선택적으로 부성분으로서 약 10 % 이하의 모노(장쇄 알킬) 유도체, 예를 들면 $(R_1)_2\text{-}N^+\text{-}((CH_2)_2OH)((CH_2)_2OC(O)R_3)X^-$를 함유할 수 있다. 이러한 부성분은 유화제로서 작용할 수 있고 본 발명에 유용하다.
본 발명에 사용하기에 적합한 4급 암모늄 화합물의 다른 유형은 각각 본원에 참고로 인용되어 있는 1996년 8월 6일자로 판 등에게 허여된 미국 특허 제 5,543,067 호; 1996년 7월 23일자로 트로칸 등에게 허여된 미국 특허 제 5,538,

595 호; 1996년 4월 23일자로 판 등에게 허여된 미국 특허 제 5,510,000 호; 1995년 5 월 16일자로 판 등에게 허여된 미국 특허 제 5,415,737 호 및 1995년 12월 12일자로 공개되고 킴벌리 클라크 코포레이션(Kimberly-Clark Corporation)에게 양도된 유럽 특허원 제 0 688 901 A2 호에 기술된다.

에스테르-작용성 4급 암모늄 화합물의 2급 내지 4급 변형체가 또한 사용될 수 있고, 본 발명의 범주 내에 있고자 한다. 이러한 화합물은 하기 화학식을 갖는다:



$$R_1-C(=O)-O-(CH_2)_2-N^+(R_1)_2-(CH_2)_n-N^+(R_1)_2-(CH_2)_2-O-C(=O)-R_3 \quad 2X^-$$

상기 명명된 구조에서, 각각의 R_1 은 C_1-C_6 알킬 또는 하이드록시알킬 그룹이고, R_3 은 C_{11}-C_{21} 하이드로카빌 그룹이고, n은 2 내지 4이고, X^- 는 적합한 음이온, 예를 들면 할라이드(예를 들면, 클로라이드 또는 브로마이드) 또는 메틸 설페이트이다. 바람직하게는, 각각의 R_3 은 C_{13}-C_{17} 알킬 및/또는 알케닐이고, 가장 바람직하게는 각각의 R_3 은 직쇄 C_{15}-C_{17} 알킬 및/또는 알케닐이고, R_1 은 메틸이다.

부가적으로, 이론에 의해 제한되고자 하지 않지만, 전술한 4급 화합물의 에스테르 잔기(들)는 이러한 화합물의 생분해성의 척도를 제공하는 것으로 생각된다. 중요하게는, 본원에 사용된 에스테르-작용성 4급 암모늄 화합물은 통상적인 디알킬 디메틸 암모늄 화학적 연화제보다 더 신속하게 생분해된다.

상기 본원에 기술된 바와 같은 4급 암모늄 성분은 적당한 가소제와 함께 사용되는 경우 이러한 4급 암모늄 성분의 유용성이 가장 효과적으로 될 수 있다. 본원에 사용되는 가소제란 용어는 주어진 온도에서 4급 암모늄 성분의 융점 및 점도를 낮출 수 있는 연화제 조성물의 한 성분을 지칭한다. 가소제는, 4급 암모늄 성분의 제조시 4급화 단계 동안 첨가될 수 있거나, 4급화 후에 연화 활성 성분으로서 적용 전에 첨가될 수 있다. 가소제는 합성을 돕기 위해 점도 감소제로서 작용하는 화학적 합성 동안 실질적으로 불활성인 것을 특징으로 한다. 바람직한 가소제는 비휘발성 폴리하이드록시 화합물이다. 바람직한 폴리하이드록시 화합물은 약 200 내지 약 2000의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 글리세롤을 포함하고, 약 200 내지 약 600의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜이 특히 바람직하다. 이러한 가소제가 4급 암모늄 성분의 제조 동안 첨가되면, 이들은 이러한 생성물의 약 5 % 내지 약 75 %를 차지한다. 특히 바람직한 혼합물은 약 15 내지 약 50 %의 가소제를 포함한다.

비히클

본원에 사용되는 "비히클"은 본원에 기술된 조성물의 활성 성분을 희석시켜 본 발명의 분산액을 형성하는데 사용된다. 비히클은 이러한 성분(순수 용액 또는 미셀 용액)을 용해시킬 수 있거나 이러한 성분은 비히클 전체로(분산액 또는 유화액) 분산될 수 있다. 현탁액 또는 유화액의 비히클은 전형적으로 그의 연속상이다. 즉, 분산액 또는 유화액의 다른 성분은 비히클 전체로 분자 수준으로 또는 분리 입자로서 분산될 수 있다.

본 발명의 목적을 위해, 비히클이 수행하는 하나의 목적은 이러한 성분이 티슈 웹에 효과적으로 저비용으로 적용될 수 있도록 연화 활성 성분의 농도를 희석시키는 것이다. 예를 들면, 하기 논의되는 바와 같이, 이러한 활성 성분을 적용하는 하나의 방법은 이들을 롤 위에 분무하고 이어서 활성 성분을 이동하는 티슈 웹에 전달하는 것이다. 전형적으로, 단지 매우 낮은 수준(예를 들면 관련 티슈의 약 2 중량%)의 연화 활성 성분은 티슈의 부드러운 촉감을 효과적으로 개선시키는데 요구된다. 이것은 매우 정확하게 계량하고 분무하는 시스템이 상업적 규모의 티슈 웹의 전체 폭을 가로질러 "순수한" 연화 활성 성분을 분배하는데 요구되는 것을 의미한다.

비히클의 다른 목적은 비히클이 티슈 구조체에 대해 이동성이기 쉬운 형태로 활성 연화 조성물을 전달하는 것이다. 구체적으로, 조성물의 활성 성분이 웹의 내부 내로 최소로 흡수되면서 주로 흡수 티슈 웹의 표면에 잔류하도록 본 발명의 조성물을 적용시키는 것이 바람직하다. 이론에 의해 제한하고자 하지 않지만, 발명자는 연화 조성물과 바람직한 비히클의 상호작용이 활성 성분이 비히클 없이 적용되는 것보다 보다 신속하고 영구적으로 결합하는 현탁된 입자를 생성하는 것으로 생각한다. 예를 들면, 수중의 4급 연화제의 현탁액은 실제적으로 티슈 페이퍼 웹의 표면의 섬유의 표면 위로 침착될 수 있는 액정 형태를 보이는 것으로 생각된다. 비히클의 도움 없이 적용된, 즉 용융 형태로 적용된 4급 연화제는 반대로 티슈 웹의 내부 내로 흡상하는 경향이 있다.

발명자는 비히클, 및 연화 활성 성분을 상업적인 규모로 티슈의 웹에 적용하는 것을 용이하게 하는데 특히 유용한 이러한 비히클을 포함하는 연화 조성물을 발견하였다.

연화 성분이 용액을 형성하는 비히클에 용해될 수 있지만, 적합한 연화 활성 성분을 위한 용매로서 유용한 물질은 안전성 및 환경적 이유에 대해 상업적으로 바람직하지 않다. 따라서, 본 발명의 목적을 위한 비히클에 사용하기에 적합하도록, 물질은 본원에 기술된 연화 활성 성분 및 본 발명의 연화 조성물이 침착되는 티슈 기재와 혼화성이어야 한다. 더구나, 적합한 물질은 안전성 문제(티슈 제조 공정에서 또는 본원에 기술된 연화 조성물을 사용하는 티슈 제품의 사용자에 대해)를 야기하고 환경에 허용될 수 없는 위험성을 일으키는 어떠한 성분을 함유해서는 안 된다. 본 발명의 비히클에 적합한 물질은 하이드록실 작용성 액체, 가장 바람직하게는 물을 포함한다.

전해질

물이 본 발명의 비히클로 사용하기에 특히 바람직한 물질이지만, 단지 물만이 비히클로서 바람직한 것은 아니다. 구체적으로, 본 발명의 연화 활성 성분이 티슈 웹에 적용하기에 적합한 수준으로 물에 분산될 때, 분산액은 허용가능하지 않게 높은 점도를 갖는다. 이론에 의해 제한되지 않지만, 발명자는 이러한 분산액을 형성하기 위해 본 발명의 연화 활성 성분 및 물을 조합하면 높은 점도를 갖는 액정상을 생성하는 것으로 생각한다. 이러한 높은 점도를 갖는 조성물은 연화 목적을 위해 티슈 웹에 적용하기가 어렵다.

발명자는 단순히 비히클에 적합한 전해질을 첨가함으로써 연화 조성물에서 바람직한 고수준의 연화 활성 성분을 유

지시키면서 수중의 연화 활성 성분의 분산액의 점도가 실질적으로 감소되는 것을 발견하였다. 또한, 이론에 의해 제한되지 않으면서, 발명자는 전해질이 이중층 및 소낭 주위의 전하를 차단하고 상호작용을 감소시키고 이동 저항성을 감소시켜 계의 점도를 감소시키는 것으로 생각한다. 또한, 다시 이론에 의해 제한되지 않으면서, 전해질은 소낭벽을 통해 내부의 물을 잡아당기는 경향이 있는 소낭벽을 가로질러 삼투압차를 발생시켜 소낭의 크기를 감소시키고 더 많은 "자유"수를 제공하여 다시 점도를 감소시킬 수 있다.

본 발명의 비히클에 사용하기에 적합한 물질을 위해 상기 기술된 일반 기준을 만족시키고 수중의 연화 활성 성분의 분산액의 점도를 감소시키는데 효과적인 전해질은 본 발명의 비히클에 사용하기에 적합한다. 특히, 상기 기준을 만족시키는 임의의 공지되어 있는 수용성 전해질은 본 발명의 연화 조성물의 비히클에 포함될 수 있다. 존재할 때, 전해질은 연화 조성물의 약 25 중량% 이하의 양으로 사용될 수 있으나 바람직하게는 연화 조성물의 약 15 중량% 이하로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 전해질의 수준은 전해질의 무수 중량을 기준으로 연화 조성물의 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%이다. 보다 더 바람직하게는, 전해질은 연화 조성물의 약 0.3 중량% 내지 약 1.0 중량%의 수준으로 사용된다. 전해질의 최소량은 목적하는 점도를 제공하기에 충부한 양이다. 분산액은 전형적으로 비-뉴튼 유동성을 나타내고, 목적하는 점도가 하기 시험 방법부에서 기술된 방법을 사용하여 25℃ 및 100 sec^{-1} 의 전단 속도에서 측정시 일반적으로 약 10 센티포이즈(cp) 내지 약 1000 cp, 바람직하게는 약 10 내지 약 200 cp로 전단 희석된다. 적합한 전해질은 알칼리 또는 알칼리 토 금속의 할라이드, 니트레이트 및 설페이트 염 뿐만 아니라 상응하는 암모늄 염을 포함한다. 다른 유용한 전해질은 간단한 유기산의 알킬리 및 알킬리 토 금속 염, 예를 들면 나트륨 포름메이트 및 나트륨 아세테이트 뿐만 아니라 상응하는 암모늄 염을 포함한다. 바람직한 전해질은 나트륨, 칼슘 및 마그네슘의 클로라이드 염을 포함한다. 염화 칼슘은 본 발명의 연화 조성물에 특히 바람직한 전해질이다. 이론에 의해 제한되지 않지만, 염화 칼슘의 습윤성 및 이것이 조성물이 적용되는 흡수 티슈 제품에 부여하는 평형 수분 함량의 영구적인 변화는 염화 칼슘을 특히 바람직하게 만든다. 즉, 발명자는 염화 칼슘의 습윤성이 티슈의 셀룰로스 구조체에 수분을 공급할 수 있는 수분 저장고가 되게 하는 것으로 생각한다. 당해 분야에 공지되어 있는 바와 같이, 수분은 셀룰로스의 가소제로서 작용한다. 따라서, 수화된 염화 칼슘에 의해 공급된 수분은 셀룰로스가 염화 칼슘이 존재하지 않는 유사 구조체보다 더 넓은 범위의 환경 상대 습도에 걸쳐 바람직하게는 연성일 수 있게 한다. 경우에 따라, 여러 전해질의 혼화성 블렌드가 또한 적합한다.

이중층 붕괴제

이중층 붕괴제는 본 발명의 필수 성분이다. 상기 나타난 바와 같이 비히클, 특히 그의 전해질은 본 발명의 연질 티슈 페이퍼 웹을 제조하는데 필수적인 기능을 수행하지만, 티슈 웹 위로 침착되는 비히클의 양을 제한하는 것이 또한 바람직하다. 상기 나타난 바와 같이, 전해질의 첨가는 과다하게 점도를 증가시키지 않으면서 연화 조성물 중의 연화 활성 성분의 농도를 증가시킨다. 그러나, 과다한 전해질이 사용되면 상 분리가 일어날 수 있다. 발명자는 이중층 붕괴제를 연화 조성물에 첨가하는 것이 점도를 허용가능한 수준으로 유지시키면서 더 많은 연화 활성 성 분을 혼입시키게 하는 것을 발견하였다. 본원에 사용되는 "이중층 붕괴제"는 비히클 중의 연화 활성 성분의 분산액과 혼합시 비히클 또는 연화 활성 성분 중 하나 이상과 혼화성이어서 분산액의 점도를 감소시키는 유기 물질이다.

이론에 의해 제한되지 않으면서, 이중층 붕괴제는 비히클 중의 연화 활성 성분의 분산액의 액정 구조체의 팔리세이드(pallisade) 층에 침투하여 액정 구조체의 순서를 붕괴시키는 기능을 하는 것으로 생각된다. 이러한 붕괴는 소수-물 계면에서 계면 장력을 감소시켜 점도의 감소와 함께 가요성을 증진시키는 것으로 생각된다. 본원에 사용되는 "팔리세이드 층"이란 용어는 친수 그룹과 소수층에서 첫 번째 일부 탄소원자 사이의 영역을 기술하는 것을 의미한다(참조[문헌: M.J. Rosen, Surfactants and interfacial phenomena, Second Edition, pages 125 and 126]).

상기 논의된 점도 감소 잇점을 제공하는 것 외에, 이중층 붕괴제로서 사용하기에 적합한 물질은 연화 조성물의 다른 성분과 혼화성이어야 한다. 예를 들면, 적합한 물질은 연화 조성물의 다른 성분과 반응하여 연화 조성물이 연화능을 잃게 해서는 안 된다.

본 발명의 조성물에 유용한 이중층 붕괴제는 바람직하게는 표면 활성 물질이다. 이러한 물질은 소수 및 친수 잔기를 포함한다. 바람직한 친수 잔기는 폴리알콕실화 그룹, 바람직하게는 폴리에톡실화 그룹이다. 이러한 바람직한 물질은 연화 활성 성분의 수준의 약 2 % 내지 약 15 %의 수준으로 사용된다. 바람직하게는, 이중층 붕괴제는 연화 활성 성분의 수준의 약 3 % 내지 약 10 %의 수준으로 존재한다.

특히 바람직한 이중층 붕괴제는 포화 및/또는 불포화, 1급, 2급 아민, 아미드, 아민-옥사이드 지방 알콜, 지방산, 알킬페놀 및/또는 알킬 아릴 카복실산 화합물(이때, 각각은 소수성 쇄, 바람직하게는 알킬 또는 알킬렌에서 약 6 내지 약 22개, 보다 바람직하게는 약 8 내지 약 18개의 탄소원자를 갖고, 상기 화합물의 하나 이상의 활성 수소는 약 6 내지 약 20, 바람직하게는 약 8 내지 약 18, 보다 바람직하게는 약 10 내지 약 15의 HLB를 제공하기 위해 50개 이하, 바람직하게는 30개 이하, 보다 바람직하게는 약 3 내지 약 15개, 보다 더 바람직하게는 약 5 내지 약 12개의 에틸렌 옥사이드 잔기로 에톡실화된다)로부터 유도된 비이온성 계면활성제이다.

적합한 이중층 붕괴제는 또한 다음으로부터 선택되는 벌키 헤드 그룹을 갖는 비이온성 계면활성제를 포함한다.

a. 하기 화학식 3의 계면활성제:

화학식 3

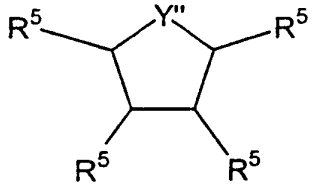
$$R^{1}-C(O)-Y'-[C(R^{5})]_{m}-CH_{2}O(R^{2}O)_{z}H$$

상기 식에서,

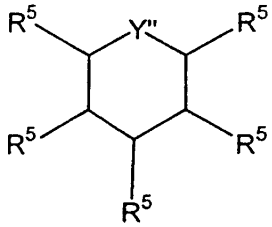
R^{1} 은 포화 또는 불포화, 1급, 2급 또는 분지쇄 알킬 또는 알킬-아릴 탄화수소로 구성된 그룹으로부터 선택되고; 상기 탄화수소 쇄는 약 6 내지 약 22의 길이를 갖고;

Y'은 -O-, -N(A)- 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;
A는 H, R^1, $-(R^2O)_z-H$, $-(CH_2)_xCH_3$, 페닐 또는 치환된 아릴로부터 선택되고;
x는 0 내지 약 3이고;
z는 약 5 내지 약 30이고;
각각의 R^2는 $-(CH_2)_n-$ 및/또는 $-[CH(CH_3)CH_2]-$ 또는 이들의 조합으로부터 선택되고;
각각의 R^5는 -OH 및 $-O(R^2O)_z-H$로부터 선택되고;
m은 약 2 내지 약 4이다;
b. 하기 화학식 4 또는 5의 계면활성제:

화학식 4



화학식 5



상기 식에서,
Y"는 N 또는 O이고;
각각의 R^5는 -H, -OH, $-(CH_2)_xCH_3$, $-O(OR^2)_z-H$, $-OR^1$, $-OC(O)R^1$ 및 $-CH(CH_2-(OR^2)_{z''}-H)-CH_2-(OR^2)_{z'}-C(O)R^1$로부터 독립적으로 선택되고;
x 및 R^1은 상기 정의된 바와 같고;
z, z' 및 z"은 5 내지 20이고, 보다 바람직하게는 z+z'+z"은 5 내지 20이고, 가장 바람직하게는 헤테로사이클릭 고리는 Y"가 O인 5원 고리이고, 하나의 R^5는 -H이고, 2개의 R^5는 $-O(R^2O)_z-H$이고, 하나 이상의 R^5는 $-CH(CH_2-(OR)_{z''}-H)-CH_2-(OR^2)_{z'}-C(O)R^1$ (여기서, z+z'+z"는 8 내지 20이다)이고, R^1은 8 내지 20개의 탄소원자를 갖고 아릴 그룹을 갖지 않는 탄화수소이다;
c. 하기 화학식 6의 폴리하이드록시 지방산 아미드 계면활성제:

화학식 6

$$R^2-C(O)-N(R^1)-Z$$

상기 식에서,
각각의 R^1은 H, C_1-C_4 하이드로카빌, C_1-C_4 알콕시알킬 또는 하이드록시알킬이고;
R^2는 C_5-C_{31} 하이드로카빌 잔기이고;
각각의 Z는 3개 이상의 하이드록실이 쇄에 직접 결합된 선형 하이드로카빌 쇄를 갖 는 폴리하이드록시하이드로카빌 잔기 또는 이들의 에톡실화 유도체이고;
각각의 R'은 H 또는 환상 모노- 또는 폴리-사카라이드 또는 이들의 알콕실화 유도체이다.
적합한 상 안정화제는 또한 반대 전하의 계면활성제 이온으로 중화되는 하나의 계면활성제 이온에 의해 형성된 계면활성제 착체 또는 희석 점도를 감소시키기에 적합한 전해질 이온을 포함한다.
대표적인 이중층 붕괴제의 예는 다음을 포함한다:
(1) 알킬 또는 알킬-아릴 알콕실화 비이온성 계면활성제
적합한 알킬 알콕실화 비이온성 계면활성제는 일반적으로 포화 또는 불포화 1급 및 2급 지방 알콜, 지방산, 알킬 페놀 또는 알킬 아릴 카복실산(예를 들면, 벤조산)으로부터 유도되고, 여기서 활성 수소(들)는 약 30개 이하의 알킬렌, 바람직하게는 에틸렌, 옥사이드 잔기(예를 들면, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드)로 알콕실화된다. 본원에 사용하기 위한 이러한 비이온성 계면활성제는 바람직하게는 알킬 또는 알케닐 쇄에 약 6 내지 약 22개의 탄소원자를 갖고, 직쇄 배치, 바람직하게는 약 8 내지 약 18개의 탄소원자를 갖는 직쇄 배치이고, 알킬렌 옥사이드는 알킬 쇄당 약 30몰 이하의 알킬렌 옥사이드, 바람직하게는 약 3 내지 약 15몰의 알킬렌 옥사이드, 가장 바람직하게는 약 6 내지 약 12몰의 알킬렌 옥사이드의 평균 양으로 바람직하게는 제 1 위치에서 존재한다. 이 부류의 바람직한 물질은 또한

약 70°F(21°C) 미만의 유동점을 갖고/갖거나 이러한 연화 조성물에서 고화되지 않는다. 직쇄를 갖는 알킬 알콕실화 계면활성제의 예는 쉘(Shell)로부터의 네오돌(Neodol, 등록상표) 91-8, 23-5, 25-9, 1-9, 25-12, 1-9 및 45-13, 바스프(BASF)로부터의 플루라팍(Plurafac, 등록상표) B26 및 C-17 및 ICI 서팩턴츠(Surfactants)로부터의 브리즈(Brij, 등록상표) 76 및 35를 포함한다. 알킬-아릴 알콕실화 계면활성제의 예는 헌츠만(Huntsman)으로부터의 서포닉(Surfonic, 등록상표) N-120, 롱 풀렝으로부터의 이게팔(Igepal, 등록상표) CO-620 및 CO-710, 유니온 카바이드(Union Carbide)로부터의 트리톤(Triton, 등록상표) N-111 및 N-150, 다우(Dow)로부터의 다우팍스(Dowfax, 등록상표) 9N5 및 바스프로부터의 루텐솔(Lutensol, 등록상표) AP9 및 AP14를 포함한다.

(2) 알킬 또는 알킬-아릴 아민 또는 아민 옥사이드 비이온성 알콕실화 계면활성제

아민 작용기를 갖는 적합한 알킬 알콕실화 비이온성 계면활성제는 일반적으로 포화 또는 불포화, 1급 및 2급 지방 알콜, 지방산, 지방 메틸 에스테르, 알킬 페놀, 알킬 벤조에이트, 및 아민, 아민-옥사이드로 전환되고 각각 선택적으로 아민 몰당 약 50몰 이하의 알킬렌 옥사이드 잔기(예를 들면, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드)를 갖는 아민 작용기에 결합된 1 또는 2개의 알킬렌 옥사이드 쇄를 갖는 2급 알킬 또는 알킬-아릴 탄화수소로 치환되는 알킬 벤조산으로부터 유도된다. 본원에 사용하기 위한 아민, 아미드 또는 아민-옥사이드 계면활성제는 약 6 내지 약 22개의 탄소원자를 갖고, 직쇄 또는 분지쇄 배치이고, 바람직하게는 1 또는 2개의 알킬렌 옥사이드 쇄가 아민 잔기당 약 50몰 이하, 보다 바람직하게는 약 3 내지 약 15몰의 알킬렌 옥사이드의 평균 양으로 직접 아민 잔기에 결합되고, 가장 바람직하게는 하나의 알킬렌 옥사이드 쇄가 아민 잔기당 약 6 내지 약 12몰의 알킬렌 옥사이드를 함유하는 아민 잔기에 있는 약 8 내지 약 18개의 탄소원자를 갖는 직쇄 배치이다. 이 부류의 바람직한 물질은 또한 약 70°F(21°C) 미만의 유동점을 갖고/갖거나 이러한 연화 조성물에서 고화되지 않는다. 에톡실화 아민 계면활성제의 예는 롱 풀렝으로부터의 베롤(Berol, 등록상표) 397 및 303 및 악조(Akzo)로부터의 에토민스(Ethomeens, 등록상표) C/20, C25, T/25, S/20, S/25 및 에토두민스(Ethodumeens, 등록상표) T/20 및 T25를 포함한다.

바람직하게는, 알킬 또는 알킬-아릴 알콕실화 계면활성제 및 알킬 또는 알킬-아릴 아민, 아미드 및 아민-옥사이드 알콕실화 계면활성제의 화합물은 하기 화학식 7을 갖는다:

화학식 7

$$R^{1}{}_{m}\text{-}Y\text{-}[(R^{2}\text{-}O)_{z}\text{-}H]_{p}$$

상기 식에서,

각각의 R^{1}은 포화 또는 불포화, 1급, 2급 또는 분지쇄 알킬 또는 알킬-아릴 탄화수소로 구성된 그룹으로부터 선택되고; 상기 탄화수소 쇄는 바람직하게는 약 6 내지 약 22개, 보다 바람직하게는 약 8 내지 약 18개, 보다 더 바람직하게는 약 8 내지 약 15개의 탄소원자를 갖고, 바람직하게는 선형이고 아릴 잔기를 갖지 않고;

각각의 R^{2}는 $-(CH_{2})_{n}-$(여기서, $1 < n \leq$ 약 3) 및/또는 $-[CH(CH_{3})CH_{2}]-$ 또는 이들의 조합으로부터 선택되고;

Y는 -O-, $-N(A)_{q}-$, -C(O)O-, $-(O\leftarrow)N(A)_{q}-$, $-B-R^{3}-O-$, $-B-R^{3}-N(A)_{q}-$, $-B-R^{3}-C(O)O-$, $-B-R^{3}-N(\rightarrow O)(A)-$ 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

A는 H, R^{1}, $-(R^{2}\text{-}O)_{z}\text{-}H$, $-(CH_{2})_{x}CH_{3}$, 페닐 또는 치환된 아릴로부터 선택되고;

x는 0 내지 약 3이고;

B는 -O-, -N(A)-, -C(O)O- 및 이들의 혼합물로부터 선택되고;

각각의 R^{3}은 R^{2}, 페닐 또는 치환된 아릴로부터 선택된다. 각각의 알콕시 쇄의 말단 수소는 "알콕시" 쇄를 캡핑하기 위해 단쇄 $C_{1\text{-}4}$ 알킬 또는 아실 그룹에 의해 치환될 수 있다. z는 약 5 내지 약 30이다. p는 에톡실레이트 쇄의 수로서 전형적으로 1 또는 2, 바람직하게는 1이고, m은 소수성 쇄의 수로서 전형적으로 1 또는 2, 바람직하게는 1이고, q는 구조를 완성하는 수로서 일반적으로 1이다.

바람직한 구조는 m이 1이고 p가 1 또는 2이고 $5 \leq z \leq 30$이고 q가 1 또는 0일 수 있으나 p가 2인 경우 q 는 0이어야 하는 것이고; 보다 바람직한 것은 m이 1이고 p가 1 또는 2이고 $7 \leq z \leq 20$인 구조이고; 보다 더 바람직하게는 m이 1이고 p가 1 또는 2이고 $9 \leq z \leq 12$인 구조이다. 바람직한 y는 0이다.

(3) 벌키 헤드 그룹을 갖는 알콕실화 및 비-알콕실화 비이온성 계면활성제

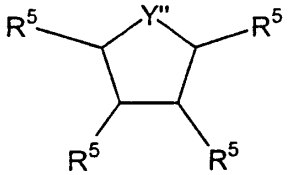
벌키 헤드 그룹을 갖는 적합한 알콕실화 및 비-알콕실화 이중층 붕괴제는 일반적으로 포화 또는 불포화, 1급 및 2급 지방 알콜, 지방산, 알킬 페놀, 및 카보하이드레이트 그룹 또는 헤테로사이클릭 헤드 그룹으로 유도되는 알킬 벤조산으로부터 유도된다. 이어서, 이 구조체는 선택적으로 더 많은 알킬 또는 알킬-아릴 알콕실화 또는 비-알콕실화 탄화수소로 치환될 수 있다. 헤테로사이클릭 또는 카보하이드레이트는 각각 헤테로사이클릭 또는 카보하이드레이트 몰당 약 50몰 이하, 바람직하게는 약 30몰 이하를 갖는 하나 이상의 알킬렌 옥사이드 쇄(예를 들면, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드)로 알콕실화된다. 본원에 사용하기 위한 카보하이드레이트 또는 헤테로사이클릭 계면활성제의 탄화수소 그룹은 약 6 내지 약 22개의 탄소원자를 갖고, 직쇄 배치이고, 바람직하게는 하나의 탄화수소는 각각의 알킬렌 옥사이드 쇄가 알킬렌 옥사이드 쇄당 약 50몰 이하, 바람직하게는 약 30몰 이하의 카보하이드레이트 또는 헤테로사이클릭 잔기, 보다 바람직하게는 알킬렌 옥사이드 쇄당 약 3몰 내지 약 15몰의 알킬렌 옥사이드, 가장 바람직하게는 탄화수소 쇄 및 헤테로사이클릭 또는 카보하이드레이트 잔기 둘 다에서 알킬렌 옥사이드를 포함하는 계면활성제 분자당 총 약 6 내지 약 12몰의 알킬렌 옥사이드의 평균 양으로 존재하는 1 또는 2개의 알킬렌 옥사이드 쇄 카보하이드레이트 또는 헤테로사이클릭 잔기를 가지면서 약 8 내지 약 18개의 탄소원자를 갖는다. 이 부류의 이중층 붕괴제의 예는 ICI 서팩턴츠로부터 시판되고 있는 트윈(Tween, 등록상표) 40, 60 및 80이다.

바람직하게는, 벌키 헤드 그룹을 갖는 알콕실화 및 비-알콕실화 비이온성 계면활성제의 화합물은 하기 화학식 8을 갖는다:

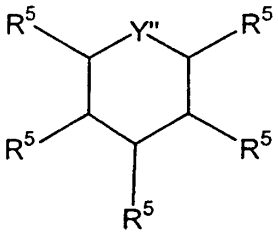
화학식 8

$$R^{1}-C(O)Y'-[C(R^{5})]_{m}-CH_{2}O(R^{2}O)_{z}H$$

상기 식에서,
R^{1}은 포화 또는 불포화, 1급, 2급 또는 분지쇄 알킬 또는 알킬-아릴 탄화수소로 구성된 그룹으로부터 선택되고; 상기 탄화수소 쇄는 약 6 내지 약 22의 길이를 갖고;
Y'은 -O-, -N(A)- 및 이들의 혼합물로 구성된 그룹으로부터 선택되고;
A는 H, R^{1}, $-(R^{2}O)_{z}-H$, $-(CH_{2})_{x}CH_{3}$, 페닐 또는 치환된 아릴로 구성된 군으로부터 선택되고;
x는 0 내지 약 3이고;
z는 약 5 내지 약 30이고;
각각의 R^{2}는 $-(CH_{2})_{n}-$ 및/또는 $-[CH(CH_{3})CH_{2}]-$ 또는 이들의 조합으로부터 선택되고;
각각의 R^{5}는 -OH 및 $-O(R^{2}O)_{z}-H$이고;
m은 약 2 내지 약 4이다.
이 부류의 다른 유용한 화학식은 하기 화학식 4 또는 5이다:
화학식 4



화학식 5



상기 식에서,
Y"은 N 또는 O이고;
각각의 R^{5}는 -H, -OH, $-(CH_{2})_{x}CH_{3}$, $-(OR^{2})_{z}-H$, $-OR^{1}-$, $-OC(O)R^{1}$ 및 $-CH_{2}(CH_{2}-(OR^{2})_{z''}-H)-CH_{2}-(OR^{2})_{z'}-C(O)R^{1}$로부터 독립적으로 선택된다. x, R^{1} 및 R^{2}는 상기 D 부분에서 상기 정의된 바와 같고, z, z' 및 z"은 모두 약 5 내지 약 20이고, 보다 바람직하게는 z+z'+z"의 총 수는 약 5 내지 약 20이다. 이 구조의 특히 바람직한 형태에서, 헤테로사이클릭 고리는 Y"가 O인 5원 고리이고, 하나의 R^{5}는 -H이고, 2개의 R^{5}는 $-O(R^{2}O)_{z}-H$이고, 하나 이상의 R^{5}는 $-CH(CH_{2}-(OR)_{z''}-H)-CH_{2}-(OR^{2})_{z'}-C(O)R^{1}$ (여기서, z+z'+z"의 총 수는 8 내지 20이다)이고, R^{1}은 약 8 내지 약 20개의 탄소원자를 갖고 아릴 그룹을 갖지 않는 탄화수소이다.
사용될 수 있는 계면활성제의 다른 그룹은 하기 화학식 9의 폴리하이드록시 지방산 아미드 계면활성제이다:

화학식 9

$$R^{6}-C(O)-N(R^{7})-W$$

상기 식에서,
각각의 R^{7}은 H, $C_{1}-C_{4}$ 하이드로카빌, $C_{1}-C_{4}$ 알콕시알킬 또는 하이드록시알킬, 예를 들면 2-하이드록시에틸, 2-하이드록시프로필 등, 바람직하게는 $C_{1}-C_{4}$ 알킬, 보다 바람직하게는 C_{1} 또는 C_{2} 알킬, 가장 바람직하게는 C_{1} 알킬(즉, 메틸) 또는 메톡시알킬이고;
R^{6}은 $C_{5}-C_{31}$ 하이드로카빌 잔기, 바람직하게는 직쇄 $C_{7}-C_{19}$ 알킬 또는 알케닐, 보다 바람직하게는 직쇄 $C_{9}-C_{17}$ 알킬 또는 알케닐, 가장 바람직하게는 직쇄 $C_{11}-C_{17}$ 알킬 또는 알케닐 또는 이들의 혼합물이고;
W는 쇄에 직접 결합된 3개 이상의 하이드록실을 갖는 선형 하이드로카빌 쇄를 갖는 폴리하이드록시하이드로카빌 잔기 또는 그의 알콕실화(바람직하게는, 에톡실화 또는 프로폭실화) 유도체이다. W는 바람직하게는 환원 아민화 반응에서 환원당으로 부터 유도되고; 보다 바람직하게는 W는 글리시틸 잔기이다. W는 바람직하게는 $-CH_{2}-(CHOH)_{n}-CH_{2}OH$, $-CH(CH_{2}OH)-(CHOH)_{n}-CH_{2}OH$, $-CH_{2}-(CHOH)_{2}(CHOR')(CHOH)-CH_{2}OH$(여기서, n은 3 내지 5의 정수이다)로 구성된 그룹으로부터 선택되고, R'은 H 또는 환상 모노- 또는 폴리-사카라이드 및 이들의 알콕실화 유도체이다. 가장 바람직한 것은 n이 4인 글리시틸, 특히 $-CH_{2}-(CHOH)_{4}-CH_{2}O$이다. 상기 W 잔기의 혼합물이 바람직하다.

R^6은 예를 들면 N-메틸, N-에틸, N-프로필, N-이소프로필, N-부틸, N-이소부틸, N-2-하이드록시에틸, N-1-메톡시프로필 또는 N-2-하이드록시프로필일 수 있다.
R^6-CO-N<은 예를 들면 코카미드, 스테아르아미드, 올레아미드, 라우르아미드, 미리스트아미드, 카프리카미드, 팔미트아미드, 탈로우아미드 등일 수 있다.
W는 1-데옥시글루시틸, 2-데옥시프룩티틸, 1-데옥시말티틸, 1-데옥실아시티틸, 1-데옥시갈락티틸, 1-데옥시만니틸, 1-데옥시말토트리오티틸 등일 수 있다.
(4) 알콕실화 양이온성 4급 암모늄 계면활성제
본 발명에 적합한 알콕실화 양이온성 4급 암모늄 계면활성제는 일반적으로 지방 알콜, 지방산, 지방 메틸 에스테르, 알킬 치환된 페놀, 알킬 치환된 벤조산 및/또는 알킬 치환된 벤조에이트 에스테르 및/또는 아민으로 전환되고 선택적으로 다른 장쇄 알킬 또는 알킬-아릴 그룹과 반응할 수 있는 지방산으로부터 유도되고; 이어서 이 아민 화합물은 각각 아민 몰당 약 50몰 이하의 알킬렌 옥사이드 잔기(예를 들면, 에틸렌 옥사이드 및/또는 프로필렌 옥사이드)를 갖는 1 또는 2개의 알킬렌 옥사이드 쇄로 알콕실화된다. 이 부류의 전형적인 것은 각각이 약 50개 이하의 알킬렌 옥사이드 잔기를 갖는 아민 원자에서 1 또는 2개의 알킬렌 옥사이드로 알콕실화된 약 6 내지 약 22개의 탄소원자를 갖는 1 또는 2개의 탄화수소를 갖는 지방족 포화 또는 불포화, 1급, 2급 또는 분지 아민의 4급화로부터 얻어지는 제품이다. 본원에 사용하기 위한 아민 탄화수소는 약 6 내지 약 22개의 탄소원자를 갖고 직쇄 또는 분지쇄 배치이고, 바람직하게는 약 8 내지 약 18개의 탄소원자를 갖는 직쇄 배치의 하나의 알킬 탄화수소 그룹이다. 적합한 4급 암모늄 계면활성제는 알킬 쇄당 약 50몰 이하의 알킬렌 옥사이드, 보다 바람직하게는 약 3 내지 약 20몰의 알킬렌 옥사이드, 가장 바람직하게는 소수성, 예를 들면 알킬 그룹당 약 5 내지 약 12몰의 알킬렌 옥사이드의 평균 양으로 아민 잔기에 결합된 1 또는 2개의 알킬렌 옥사이드 쇄를 갖도록 제조된다. 이 부류의 바람직한 물질은 또한 약 70°F(21℃) 미만의 유동점을 갖고/갖거나 이러한 연화 조성물에서 고화되지 않는다. 이 유형의 적합한 이중층 붕괴제의 예는 악조로부터의 에토쿼드(Ethoquad, 등록상표) 18/25, C/25 및 O/25 및 위트코로부터의 바리쿼트(Variquat, 등록상표) 66(총 약 16 에톡시 단위를 갖는 연질 탈로우 알킬 비스(폴리옥시에틸) 암모늄 에틸 설페이트)을 포함한다.
바람직하게는, 암모늄 알콕실화 양이온성 계면활성제의 화합물은 하기 화학식 10를 갖는다:

화학식 10

$$\{R^1{}_m\text{-}Y\text{-}[(R^2\text{-}O)_z\text{-}H]_p\}^+X^-$$

상기 식에서,
R^1 및 R^2는 상기 D 부분에서 정의된 바와 같고;
Y는 N^+-(A)$_q$, -(CH_2)$_n$-N^+-(A)$_q$, -B-(CH_2)$_n$-N^+-(A)$_2$, -(페닐)-N^+-(A)$_q$ 및 -(B-페닐)-N^+-(A)$_q$로부터 선택되고;
n은 약 1 내지 약 4이다.
각각의 A는 H, R^1, -(R^2O)$_z$-H, -(CH_2)$_x$$CH_3$, 페닐 또는 치환된 아릴로부터 선택되고; x는 0 내지 약 3이고; B는 -O-, -NA-, -NA_2, -C(O)O- 및 -C(O)N(A)-로부터 선택되고; R^2는 위에서 정의된 바와 같고; q는 1 또는 2이고; X^-는 연화 활성 성분 및 연화 조성물의 다른 성분과 혼화성인 음이온이다.
바람직한 구조는 m이 1이고 p가 1 또는 2이고 약 5 ≤ z ≤ 약 50인 것이고, 보다 바람직한 것은 m이 1이고 p가 1 또는 2이고 약 7 ≤ z ≤ 약 20인 구조이고; 가장 바람직하게는 m이 1이고 p가 1 또는 2이고 약 9 ≤ z ≤ 약 12인 구조이다.
(5) 알킬 아미드 알콕실화 비이온성 계면활성제
적합한 계면활성제는 하기 화학식 11을 갖는다:

화학식 11

$$R\text{-}C(O)\text{-}N(R^4)_n\text{-}[(R^1O)_x(R^2O)_yR^3]_m$$

상기 식에서,
R은 $C_{7\text{-}21}$ 선형 알킬, $C_{7\text{-}21}$ 분지 알킬, $C_{7\text{-}21}$ 선형 알케닐, $C_{7\text{-}21}$ 분지 알케닐 및 이들의 혼합물이다. 바람직하게는, R은 $C_{8\text{-}18}$ 선형 알킬 또는 알케닐이다.
R^1은 -CH_2-CH_2-이고, R^2는 C_3-C_4 선형 알킬, C_3-C_4 분지 알킬 및 이들의 혼합물이고; 바람직하게는 R^2는 -CH(CH_3)-CH_2-이다. 계면활성제는 R^1 및 R^2 단위의 혼합물을 포함하고, 바람직하게는 약 1 내지 약 4개의 -CH(CH_3)-CH_2- 단위를 조합한 약 4 내지 약 12개의 -CH_2-CH_2- 단위를 포함한다. 이 단위는 식에 적합한 조합과 함께 교호되거나 결합될 수 있다. 바람직하게는, R^1 단위 대 R^2 단위의 비는 약 4:1 내지 약 8:1이다. 바람직하게는, R^2 단위(즉, -C(CH_3)H-CH_2-)는 질소 원자와 결합한 후 쇄의 나머지는 약 4 내지 8개의 -CH_2-CH_2- 단위를 포함한다.
R^3은 수소, C_1-C_4 선형 알킬, C_3-C_4 분지 알킬 및 이들의 혼합물이고; 바람직하게는 수소 또는 메틸, 보다 바람직하게는 수소이다.
R^4는 수소, C_1-C_4 선형 알킬, C_3-C_4 분지 알킬 및 이들의 혼합물이고; 바람직 하게는 수소이다. 지수 m이 2이면, 지수 n은 0이고, R^4 단위는 없다.

m+n이 2이면 지수 m은 1 또는 2이고, 지수 n은 0 또는 1이고, 바람직하게는 m이 1이고 n이 1이면 하나의 -[(R ^{1}O)$_{x}$(R ^{2}O)$_{y}$R ^{3}] 단위를 생성하고 R ^{4}는 질소에 존재한다. 지수 x는 0 내지 약 50, 바람직하게는 약 3 내지 약 25, 보다 바람직하게는 약 3 내지 약 10이다. 지수 y는 0 내지 약 10, 바람직하게는 0이나, 지수 y가 0이 아니면 y는 약 1 내지 약 4이다. 바람직하게는, 모든 알킬렌옥시 단위는 에틸렌옥시 단위이다.

적합한 에톡실화 알킬 아미드 계면활성제의 예는 위트코로부터의 레워팔(Rewopal, 등록상표) C$_{6}$, 스테판(Stepan)으로부터의 아미독스(Amidox, 등록상표) C$_{5}$ 및 악조로부터의 에토미드(Ethomid, 등록상표) O/17 및 에토미드(등록상표) HT/60이다.

연화 조성물의 부성분

비히클은 또한 당해 분야에 공지되어 있는 부성분을 포함할 수 있다. 예는 무기산 또는 pH 조정용 완충 시스템(특정한 연화 활성 성분에 대한 가수분해 안정성을 유지시키기 위해 요구될 수 있다), 및 본 발명의 연화 조성물이 티슈의 웹에 적용될 때 발포를 감소시키는 가공 조제로서 소포 성분(예를 들면, 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝(Dow Corning)으로부터 다우 코닝 2310으로서 시판되고 있는 실리콘 유화액)을 포함한다.

본 발명의 연화 조성물에서 바람직하지 않은 미생물의 활성을 억제하는 수단을 제공하는 것이 또한 바람직할 수 있다. 박테리아, 곰팡이, 효모 등과 같은 미생물은 보관시 조성물의 분해를 일으킬 수 있는 것으로 알려져 있다. 바람직하지 않은 미생물은 또한 이러한 미생물에 의해 오염된 본 발명에 따른 조성물로 연화된 티슈 페이퍼 제품의 사용자에게 잠재적으로 전달될 수 있다. 이러한 바람직하지 않은 미생물은 효과량의 살생물제를 연화 조성물에 첨가함으로써 억제될 수 있다. 델러웨어주 윌밍턴 소재의 아베시아 인코포레이티드(Avecia, Inc.)로부터 시판되고 있는 프록셀(Proxel) GXL은 약 0.1 %의 수준으로 사용될 때 본 발명의 조성물에서 효과적인 살생물제라고 밝혀졌다. 다르게는, 조성물의 pH를 바람직하지 않은 미생물에 대해 보다 적대적인 환경을 생성하기 위해 더 산성으로 만들 수 있다. 상기 기술된 것과 같은 수단은 이러한 적대적인 환경을 생성하도록 pH를 약 2.5 내지 4.0, 바람직하게는 약 2.5 내지 3.5, 보다 바람직하게는 약 2.5 내지 약 3.0으로 조정하는데 사용될 수 있다.

안정화제는 또한 분산액의 균일성 및 보관 수명을 개선시키기 위해 사용될 수 있다. 예를 들면, 에톡실화 폴리에스테르인 노스캐롤라이나주 샤롯 소재의 클라리언트 코포레이션(Clariant Corporation)으로부터 시판되고 있는 HOE S 4060이 이 목적을 위해 포함될 수 있다.

예를 들면, 노스캐롤라이나주 그린스보로 소재의 시바-가이기(CIBA-GEIGY)로부터 얻어지는 티노팔(Tinopal) CBS-X와 같은 광택제를 포함하는 가공 조제가 사용될 수 있고, 이것은 UV 광 하에서 표면 적용된 연화 조성물을 함유하는, 마무리된 티슈 웹의 검사를 통해 적용 균일성의 정량 조사를 용이하게 하기 위해 분산액에 첨가될 수 있다.

연화 조성물의 형성

상기 나타난 바와 같이, 본 발명의 연화 조성물은 비히클 중의 연화 활성 성분의 분산액이다. 선택된 연화 활성 성분, 목적하는 적용 수준, 및 조성물 중의 연화 활성 성분의 특정한 수준을 요구할 수 있는 다른 인자에 따라, 연화 활성 성분의 수준은 조성물의 약 10 % 내지 약 50 %로 변할 수 있다. 바람직하게는, 연화 활성 성분은 조성물의 약 25 % 내지 약 45 %를 차지한다. 가장 바람직하게는, 연화 활성 성분은 조성물의 약 30 % 내지 약 40 %를 차지한다. 비이온성 계면활성제는 연화 활성 성분의 수준의 약 1 % 내지 약 15 %, 바람직하게는 약 2 % 내지 약 10 %의 수준으로 존재한다. 연화 활성 성분을 제조하기 위해 사용되는 방법에 따라, 연화 조성물은 또한 약 2 % 내지 약 30 %, 바람직하게는 약 5 % 내지 약 25 %의 가소제를 포함할 수 있다. 상기 나타난 바와 같이, 비히클의 바람직한 주성분은 물이다. 또한, 비히클은 바람직하게는 알칼리 또는 알칼리 토 금속 할라이드 전해질을 포함하고, pH를 조정하고 발포를 억제하고 불산액의 안정화를 돕기 위해 부성분을 포함할 수 있다. 다음의 내용은 본 발명의 특히 바람직한 연화 조성물의 제조를 기술한다.

본 발명의 특히 바람직한 연화 조성물(조성물 1)은 다음과 같이 제조된다. 이 조성물을 포함하는 물질은 다음 설명을 따르는 조성물 1을 상세하게 나타내는 표에 보다 구체적으로 정의된다. 각 단계에 사용된 양은 이 표에서 상세하게 나타난 최종 조성물을 생성하기에 충분하다. 적당량의 물이 약 165°F(75℃)로 가열된다(추가의 물은 증발 손실을 보충하기 위해 첨가될 수 있다). 염산(25 % 용액) 및 소포 성분이 첨가된다. 동시에, 연화 활성 성분, 가소제 및 비이온성 계면활성제의 블렌드는 이것을 약 150°F(65℃)의 온도로 가열시켜 용융된다. 이어서, 연화 활성 성분, 가소제 및 비이온성 계면활성제의 용융 혼합물은 비히클 전체로 분산상을 공평하게 분배하기 위해 혼합하면서 가열된 산성 수성상에 천천히 첨가된다. (폴리에틸렌 글리콜의 수용성은 아마도 이것을 연속상으로 보내나 이것은 본 발명에 필수적인 것은 아니고, 보다 소수성이어서 4급 암모늄 화합물의 알킬 쇄와 관련된 가소제는 또한 본 발명의 범주 내로 허용된다.) 연화 활성 성분이 완전하게 분산될 때, 염화 칼슘의 일부는 초기 점도 감소를 제공하기 위해 혼합하면서 간헐적으로 첨가된다(2.5 % 용액으로서). 이어서, 안정화제는 연속 교반하면서 혼합물에 천천히 첨가된다. 마지막으로, 나머지 염화 칼슘(25 % 용액으로서)은 연속 혼합하면서 첨가된다.

조성물 1	
성분	농도
연속상	
물	100 %의 나머지
전해질 [1]	0.6 %
소포제 [2]	0.2 %
이중층 붕괴제 [3,5]	1.1 %

염산 [4]	0.04 %
가소제 [5]	17.3 %
안정화제 [6]	0.5 %
분산상	
연화 활성 성분 [5]	40.0 %

1. 2.5 %의 염화 칼슘 수용액으로부터 0.38 % 및 25 %의 염화 칼슘 수용액으로부터 0.22 %.
2. 실리콘 에멀션(10 %의 활성 성분)-다우코닝 2310(등록상표), 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝 코포레이션으로부터 시판됨.
3. 적합한 비이온성 계면활성제는 상표명 네오돌 91-8로 텍사스주 휴스턴 소재의 쉘 케미칼로부터 시판된다.
4. 뉴저지주 필립스버그 소재의 제이. 티. 베이커 케미칼 캄파니(T.J. Baker Chemical Company)로부터 25 % 용액으로 사용가능하다.
5. 이중층 붕괴제, 가소제 및 연화 활성 성분은 오하이오주 더블린 소재의 위트코 케미칼 캄파니로부터 예비블렌드되어 수득됨(약 2부의 네오돌 91-8, 약 29부의 폴리에틸렌 글리콜 400, 및 약 69부의 탈로우 디에스테르 4급화물).
6. 안정화제는 노스캐롤라이나주 샤롯 소재의 클라리언트 코포레이션으로부터 수득된 HOE S 4060이다.

생성된 화학적 연화 조성물은 이러한 구조체에 바람직한 촉각적인 연성을 제공하기 위해 하기 기술한 바와 같이 셀룰로스 구조체에 적용하기에 적합한 유백색 저점도 분산액이다. 이것은 전단-희석 비-뉴튼 점도를 나타낸다. 적합하게는, 조성물은 하기 시험 방법부에서 기술된 방법을 사용하여 25℃ 및 100 sec $^{-1}$ 의 전단 속도에서 측정시 약 1000 센티포이즈(cp) 미만의 점도를 갖는다. 바람직하게는, 조성물은 약 500 cp 미만의 점도를 갖는다. 보다 바람직하게는, 점도는 약 300 cp 미만이다.

적용 방법

하나의 바람직한 양태에서, 본 발명의 연화 조성물은 티슈 웹이 건조되어 크레이핑된 후, 보다 바람직하게는 웹이 여전히 승온일 때 적용될 수 있다. 바람직하게는, 연화 조성물은 웹이 모롤로 감겨지기 전에 건조되고 크레이핑된 티슈 웹에 적용된다. 따라서, 본 발명의 바람직한 양태에서, 연화 조성물은 웹이 캘리퍼를 조절하는 캘렌더 롤을 통과할 때 웹이 크레이핑된 후 고온의 과건조된 티슈 웹에 적용된다.

상기 기술된 연화 조성물은 바람직하게는 고온 전달 표면에 적용되고 이어서 조성물을 티슈 페이퍼 웹에 적용한다. 연화 조성물은 실질적으로 전체 시이트가 연화 조성물의 효과로부터 유리하도록 티슈 페이퍼 웹으로의 후속적인 전달을 위해 거시적으로 균일한 형태로 가열된 전달 표면에 적용되어야 한다. 가열된 전달 표면에 적용한 후, 비히클의 휘발성 성분의 적어도 일부는 바람직하게는 비히클의 휘발성 성분, 연화 활성 성분 및 연화 조성물의 다른 비휘발성 성분의 임의의 잔여 비증발 부분을 함유하는 박막을 이탈하면서 증발한다. "박막"이란 전달 표면상의 임의의 얇은 피복물, 헤이즈 또는 이슬을 의미한다. 이 박막은 거시적으로 연속적일 수 있거나 분리 요소로 이루어질 수 있다. 박막이 분리 요소로 이루어지면, 요소는 균일한 크기 또는 다양한 크기일 수 있고; 또한, 이들은 일정한 패턴 또는 불규칙한 패턴으로 배치될 수 있으나, 거시적으로 박막은 균일하다. 바람직하게는, 박막은 분리 요소로 이루어진다.

연화 조성물은 특이하게 티슈 웹의 한 면 또는 두 면에 첨가될 수 있다.

연화 조성물을 고온 전달 표면에 거시적으로 균일하게 적용하는 방법은 분무 및 인쇄를 포함한다. 분무는 경제적인 것으로 밝혀졌고, 연화 조성물의 양 및 분배에 대해 정확하게 조절될 수 있어서 보다 바람직하다. 바람직하게는, 분산된 연화 조성물은 양키 건조기 후 모롤 전에 전달 표면으로부터 건조 크레이핑된 티슈 웹 위로 적용된다. 이 적용을 수행하는 특히 편리한 수단은 본 발명의 연화 조성물에 대해 고온 전달 표면으로서 작용하는 것 외에 또한 건조된 티슈 웹의 두께를 마무리된 제품의 목적하는 캘리퍼로 감소시키고 조절하는 작용을 하는 한 쌍의 가열된 캘렌더 롤 중 하나 또는 둘 다에 연화 조성물을 적용하는 것이다.

도 1은 연화 조성물을 티슈 웹에 적용하는 바람직한 방법을 예시한다. 도 1을 참조하면, 습윤 티슈 웹(1)은 캐리어 패브릭(14)에서 회전 롤(2)을 지나고 압력 롤(3)의 작용에 의해 양키 건조기(5)에 전달되고, 캐리어 패브릭(14)은 회전 롤(16)을 지나 이동한다. 웹은 분무 적용기(4)에 의해 적용된 접착제에 의해 양키 건조기(5)의 실린더 표면에 접착제로 고정된다. 건조는 증기-가열 양키 건조기(5)에 의해 및 도시되지 않은 수단에 의한 건조 후드(6)를 통해 가열되고 순환되는 고온의 공기에 의해 완성된다. 이어서, 웹은 닥터 블레이드(7)에 의해 양키 건조기(5)로부터 건조 크레이핑된 후 크레이핑 종이 시이트(15)로 명명된다. 본 발명의 연화 조성물은 연화 조성물이 티슈 웹의 두면 또는 한 면에 적용되는지 여부에 따라 분무 적용기(8 및 9)에 의해 상부 캘렌더 롤(10)로 명명된 상부 가열된 전달 표면 및/또는 하부 캘렌더 롤(11)로 명명된 하부 가열된 전달 표면 위로 분무된다. 이어서, 종이 시이트(15)는 비히클의 일부가 증발된 후 가열된 전달 표면(10 및 11)과 접촉한다. 이어서, 처리된 웹은 릴(12)의 둘레부 위로 이동하고, 이어서 모롤(13)로 감겨진다.

가열된 전달 표면(10 및 11)에 적합한 물질의 예는 금속(예를 들면, 강철, 스테인레스 강 및 크롬), 비금속(예를 들면, 적합한 중합체, 세라믹, 유리) 및 고무를 포함한다. 본 발명의 연화 조성물을 고온 전달 표면 위로 분무하기에 적합한 장치는 외부 혼합, 공기 분무 노즐, 예를 들면 일리노이주 휘튼 소재의 스프레잉 시스템스 캄파니(Spraying Systems Co)의 SU14 공기 분무 노즐을 포함한다. 연화 조성물 함유 액체를 고온 전달 표면 위로 인쇄하기에 적합한 장치는 로

토그라비아 또는 플렉소인쇄 프린터를 포함한다.
가열된 전달 표면의 온도는 바람직하게는 연화 조성물의 비점 미만이다. 따라서, 비히클의 주성분이 물이면, 가열된 전달 표면의 온도는 100℃ 미만이어야 한다. 바람직하게는, 온도는 물이 비히클의 주성분으로 사용되는 경우 50 내지 90℃, 보다 바람직하게는 70 내지 90℃이다.
1998년 9월 11일자로 빈슨 등의 이름으로 출원되고 공계류중이고 일반 양도된 미국 특허 가출원 제 60/099,885 호(본원에 참고로 인용되어 있음)에 기술된 바와 같은 다중겹 티슈 페이퍼 제품(즉, 제품은 2겹 이상을 포함한다)의 제조에 적합한 본 발명의 하나의 양태에서, 본 발명의 연화 조성물은 티슈 페이퍼 웹의 단지 한 면에 적용되고; 티슈 웹의 면은 상승 영역을 갖는다. 예를 들면, 이러한 상승 영역은 상기 기술된 패턴 조밀화 티슈의 높은 벌크장일 수 있다. 미국 특허 가출원 제 60/099,885 호에 나타난 바와 같이, 이것은 웹이 티슈 페이퍼 제품으로 전환될 때 외부 표면을 향하여 배향된 티슈 페이퍼 웹의 면이다.
도 1의 조사에서 나타난 바와 같이, 이것은 본 발명의 연화 조성물이 단지 상부 캘렌더 롤(10)에만 적용되는 것을 의미한다. 즉, 본 발명의 연화 조성물은 조성물이 상부 캘렌더 롤(10)로부터 시이트가 양키 건조기(5)로 전달되기 전에 미리 캐리어 패브릭(14)과 접촉한 종이 시이트(15)의 면으로 전달되도록 적용된다. 본 발명의 조성물을 적용하는 다른 바람직한 수단은 본원에 이전에 논의한 바와 같은 분무 또는 압출과 같은 수단을 사용하여 종이 시이트(15)에 직접 적용하는 것이다. 적합하게는, 연화 조성물은 종이 시이트(15)의 중량의 약 0.1 % 내지 약 8 %, 바람직하게는 0.1 % 내지 약 5 %, 보다 바람직하게는 약 0.1 % 내지 약 3 %의 수준으로 배치된다.
이론에 의해 또는 다르게 본 발명을 제한하고자 하지 않지만, 제지 조작동안 발생하는 전형적인 공정 조건 및 본 발명에 기술된 공정에 미치는 영향에 대해 다음에 기술된다. 양키 건조기는 티슈 시이트의 온도를 올려서 수분을 제거한다. 양키에서의 증기 압력은 110 psi(750 kPa)이다. 이 압력은 실린더의 온도를 약 170℃로 올리기에 충분하다. 실린더에서 종이의 온도는 시이트의 물이 제거되면 올라간다. 시이트가 닥터 블레이드를 벗어날 때 시이트의 온도는 120℃를 초과한다. 시이트는 공간을 통해 캘렌더 및 릴로 이동하고, 일부 열을 잃어버린다. 릴에 감겨진 종이의 온도는 측정시 60℃이다. 결국, 종이의 시이트는 실온으로 냉각된다. 이것은 어쨌든 종이 롤의 크기에 따라 수 시간 내지 수일 동안 일어날 수 있다. 종이가 냉각되면 종이는 또한 대기로부터 수분을 흡수한다.
본 발명의 연화 조성물이 과건조되어 종이에 적용되기 때문에, 이 방법에 의 해 연화 조성물과 함께 종이에 첨가된 물은 종이가 상당한 양의 강도 및 두께를 잃을 정도로 충분하지 않다. 따라서, 추가의 건조는 요구되지 않는다.
다르게는, 본 발명의 연화 조성물로부터의 효과량의 연화 활성 성분은 또한 초기 건조된 후 냉각되고 그의 환경과 수분 평형이 되는 티슈 웹에 적용될 수 있다. 본 발명의 연화 조성물을 적용하는 방법은 이러한 조성물을 고온 과건조된 티슈 웹에 적용하기 위한 상기 기술된 것과 실질적으로 동일하다. 즉, 연화 조성물은 전달 표면에 적용되어 조성물을 티슈 웹에 적용할 수 있다. 본 발명의 조성물의 유동성이 티슈 웹의 전체 폭을 가로질러 공평한 적용을 허용하기 때문에 이러한 전달 표면은 가열될 필요는 없다. 또한, 연화 조성물은 바람직하게는 실질적으로 전체 시이트가 연화 조성물의 효과로부터 유리하도록 티슈 페이퍼 웹으로의 후속 전달을 위해 거시적으로 균일한 형태로 전달 표면에 적용된다. 적합한 전달 표면은 패턴화된 인쇄 롤, 새겨진 전달 롤(아닐록스(Anilox) 롤), 및 연화 조성물을 적용하기 위해 특정하게 고안된 장치의 일부 또는 티슈 웹에 대해 다른 기능을 위해 고안된 장치의 일부일 수 있는 매끄러운 롤을 포함한다. 본 발명의 연화 조성물을 환경적으로 평형화된 티슈 웹에 적용하기에 적합한 수단의 예는 본원에 참고로 인용되어 있는 1998년 9월 28일자로 빈슨 등에게 허여된 미국 특허 제 5,814,188 호에 기술된 인쇄 방법 및 그라비어 실린더이다. 또한, 상기 나타난 바와 같이, 본 발명의 연화 조성물은 다른 기능(예를 들면, 티슈 웹을 마무리된 흡수 티슈 제품으로의 전환하는 것)을 위해 고안된 장치의 매끄러운 롤(예를 들면, 닙 쌍 중 하나)에 (예를 들면, 그 위에 분무하여) 적용될 수 있다.
다른 바람직한 적용 수단은 고온 또는 냉각 티슈 웹에 연화 활성 성분을 적용하기 위해 압출 다이(도시되지 않음)를 사용하는 것이다. 이러한 적용 방법을 사용하면, 소량의 연화 활성 성분은 하나 이상의 오리피스를 통해 이동하는 웹 위로 압출된다. 압출 다이 오리피스(들)는 다양한 형태의 연속 슬롯 또는 불연속 천공을 포함할 수 있다. 압출 다이는 웹과 접촉하면서 작동될 수 있거나 다르게는 이동하는 웹 위로 연화 활성 성분을 추진시키거나 분사시키기 위해 사용될 수 있다. 압축 공기 또는 다른 유체 수단은 연화 활성 성분 압출물을 분산시키고 압출물을 이동하는 웹에 운반하는 것을 돕기 위해 사용될 수 있다. 적합한 다이는 1999년 2월 22일자로 빈슨 등의 이름으로 출원된 미국 특허원 제 09/258,497 호, 1999년 2월 26일자로 솔버그(Solberg) 등의 이름으로 출원된 미국 특허원 제 09/258,498 호, 1999년 5월 5일자로 피크(Ficke) 등의 이름으로 출원된 미국 특허원 제 09/305,765 호 및 1999년 8월 20일자로 빈슨 등의 이름으로 출원된 미국 특허원 제 09/377,661 호에 상세하게 기술된다.
이론에 의해 제한되지 않지만, 발명자는 본 발명의 연화 조성물이 다음과 같은 이유로 인해 환경적으로 평형화된 티슈 웹에 적용하기에 특히 적합하다:
1. 이러한 연화 조성물은 고수준의 연화 활성 성분 및 다른 비휘발성 성분을 포함한다. 그 결과, 이러한 연화 조성물에 의해 티슈 웹에 전달된 물의 양은 낮다. 예를 들면, 상기 기술된 바람직한 조성물(조성물 1)이 0.5 %의 연화 활성 물질을 제공하는 수준으로 티슈 웹에 적용될 때, 약 1.5 %의 물이 또한 웹에 적용된다. 발명자는 이러한 웹이 여전히 허용가능하게 강하고 치수적으로 안정한 것을 발견하였다.
2. 바람직한 전해질인 염화 칼슘의 흡습성은 조성물에서 물의 적어도 일부를 결합시키고, 따라서 처리된 웹의 인장성을 허용가능할 정도로 낮추기 위해 사용가능하지 않다.
상기 기술된 바와 같이 처리된 웹이 하기 시험 방법부에 기술된 방법에 따라 연성에 대해 평가되면, 이들은 약 0.2 패널 스코어 유니트(Panel Score Unit: PSU) 이상의 연성 개선을 갖는 것으로 밝혀졌다. 바람직하게는, 연성 개선은 약 0.3 PSU 이상이다. 보다 바람직하게는, 개선은 약 0.5 PSU 이상이다.

상기 나타난 바와 같이, 본 발명의 연화 조성물의 이중층 붕괴제 성분에 있어서, 이중층 붕괴제는 비히클 중의 연화 활성 성분의 분산액의 액정 구조체의 팔리세이드 층에 침투하여 액정 구조체의 순서를 붕괴시키는 기능을 하는 것으로 생각된다. 이러한 붕괴된 액정 구조체는 2개 이상의 층(이중층)을 포함하는 것으로 밝혀졌고 종종 다중층이다(즉, 다수의 층을 포함한다). 이러한 구조체는 또한 리포솜으로서 당해 분야에 공지되어 있다. 당업자는 많은 이유(약물 전달, 활성 성분의 보호, 향상된 오일 회수)로 인해 리포솜 구조를 사용하지만, 이러한 사용은 일반적으로 리포솜 구조가 수성상을 둘러싸는 액정 "막"을 제공한다는 사실을 이용한다. 본 발명의 경우에서, 이론에 의해 제한되지 않으면서, 본 발명의 이중층 또는 다중층 리포솜이 본원에 기술된 연화 조성물의 형태일 때 이러한 내부 수성상을 포함하는 것으로 생각된다. 그러나, 리포솜은 또한 티슈 기재 위로 침착시 "와해"되어 티슈 기재의 표면에 미시적으로 이격된 떨어진 위치에서 분산되는 다중층 결 정 구조를 형성하는 것으로 생각된다. 또한, 이러한 다중층 미시 결정 구조는 본 발명의 연성 잇점을 제공하는 처리된 티슈의 표면에 마찰력을 감소시키는 인접한 층 사이에 "전단면"을 제공하는 것으로 생각된다.

상기 논의된 4급 암모늄 화합물계 조성물 외에, 리포솜 구조를 제공하는 것으로 알려진 물질의 비제한적인 목록은 다음을 포함한다:

레시틴: 본원에 사용되는 "레시틴"이란 용어는 포스파티드인 물질을 지칭한다. 천연 생성 또는 합성 포스파티드가 사용될 수 있다. 포스파티딜콜린 또는 레시틴은 인산의 콜린 에스테르와 16 내지 20개의 탄소원자 및 4개 이하의 이중 결합을 갖는 일반적으로 장쇄 포화 또는 불포화 지방산인 2개의 지방산으로 에스테르화된 글리세린이다. 관련 구조, 바람직하게는 층상 또는 육각형 액정을 형성할 수 있는 다른 포스파티드는 레시틴 대신 또는 이와 조합하여 사용될 수 있다. 다른 포스파티드는 레시틴에서와 같이 2개의 지방산을 갖는 글리세롤 에스테르이나, 콜린은 에탄올아민(세팔린), 세린(a-아미노프로파노산; 포스파티딜 세린) 또는 이노시톨(포스파티딜 이노시톨)로 치환된다.

글리코리피드: 본원에 사용되는 "글리코리피드"란 용어는 가수분해시 지방산 잔기(즉, 12 내지 22개의 탄소원자를 갖는 카복실산) 및 카보하이드레이트(예를 들면, 사카라이드) 둘 다를 수득하는 화학적 화합물의 부류를 지칭한다. 본 발명의 목적을 위해, "폴리올 폴리에스테르"로서 당해 분야에 공지되어 있는 물질은 또한 글리코리피드로 간주된다. 이러한 폴리올 폴리에스테르는 1997년 3월 4일자로 로(Roe)에게 허여된 미국 특허 제 5,607,760 호에 상세하게 기술된다.

지방산 아미드: 지방산 아미드의 예는 12 내지 22개의 탄소원자를 갖는 포화 지방산 아미드 및 그의 에톡실레이트를 포함한다. 상업적으로 얻을 수 있는 물질은 상표명 에토미드(ETHOMID)로 뉴욕주 돕스 페리 소재의 악조-노벨 케미칼스 인코포레이티드(Akzo-Nobel chemicals, Inc.)로부터 얻어진다.

또한, 액정 구조체가 포함됨으로써, 상기 나타난 물질은 본원에 기술된 연성 잇점을 제공하는 이중층 또는 다중층 소낭 분산액을 제공하기 위해 다른 성분과 협력한다.

실시예

실시예 1

이 실시예는 본 발명의 하나의 양태를 나타내는 티슈 페이퍼의 제조를 설명한다. 이 실시예는 상기 기술된 바와 같이 제조된 본 발명의 연화 조성물의 바람직한 양태가 제공된 균일한 티슈 페이퍼 웹의 제조를 설명한다. 조성물은 웹의 한 면에 적용되고, 웹은 2겹 욕실용 티슈 제품으로 조합된다.

파일롯 규모 푸드리니어 제지기는 본 발명의 실행을 위해 사용된다.

약 3 %의 점조도의 NSK의 수성 슬러리는 통상적인 펄프제조기를 사용하여 구성되고, 원료 파이프를 통해 푸드리니어의 헤드박스를 향해 진행된다.

마무리된 제품에 일시 습윤 강도를 제공하기 위해, 파레즈 750(등록상표)의 1 % 분산액이 제조되고, NSK 섬유의 건조 중량을 기준으로 0.3 %의 파레즈 750을 전달하기에 충분한 속도로 NSK 원료 파이프에 첨가된다. 일시 습윤 강도 수지의 흡수성은 처리된 슬러리를 인-라인 혼합기를 통과시켜 향상된다.

약 3 중량%의 유칼립투스 펄프의 수성 슬러리는 통상적인 펄프제조기를 사용하여 구성된다. 유칼립투스 섬유를 운반하는 원료 파이프는 양이온성 전분인 레디본드(RediBOND) 5320(등록상표)으로 처리되고, 수중의 2 % 분산액으로서 전분의 건조 중량 및 생성된 크레이핑된 티슈 제품의 마무리 건조 중량을 기준으로 0.15 %의 비율로 전달된다. 양이온성 전분의 흡수성은 생성된 혼합물을 인-라인 혼합기를 통과시켜 개선된다.

이어서, NSK 섬유 및 유칼립투스 섬유의 스트림은 팬 펌프의 유입구 전에 있는 단일 원료 파이프에서 조합된다. 이어서, 조합된 NSK 섬유 및 유칼립투스 섬유는 NSK 섬유 및 유칼립투스 섬유의 총 중량을 기준으로 약 0.2 %의 점조도로 팬 펌프의 유입구에서 정수로 희석된다.

NSK 섬유 및 유칼립투스 섬유의 균일한 슬러리는 이동하는 푸드리니어 와이어 위로 배출될 때까지 균일한 스트림을 유지시키기 위해 적합하게 장착된 다중채널 헤드박스 내로 향한다. 균일한 슬러리는 이동하는 푸드리니어 와이어 위로 배출되고, 푸드리니어 와이어를 통해 탈수되고, 변류기 및 진공 박스에 의해 보조된다.

초기 습윤 웹은 푸드리니어 와이어로부터 패턴화된 건조 패브릭으로 전달점에서 약 15 %의 섬유 점조도로 전달된다. 건조 패브릭은 고밀도(넉클) 영역의 연속 망상구조 내에 배열된 불연속 저밀도 편향 영역을 갖는 패턴 조밀화된 티슈를 수득하도록 고안된다. 이 건조 패브릭은 불투과성 수지 표면을 섬유 메쉬 지지 패브릭 위로 뿌려서 형성된다. 지지 패브릭은 45×52 필라멘트, 이중층 메쉬이다. 수지 캐스트의 두께는 지지 패브릭 위에서 약 10 mil이다. 넉클 영역은 약 40 %이고, 개방 셀은 in^2 당 약 562의 빈도수로 존재한다.

추가의 탈수는 웹이 약 28 %의 섬유 점조도를 가질 때까지 진공 보조 배수에 의해 이루어진다.

패턴화된 형성 패브릭과 접촉할 때, 패턴화된 웹은 공기 취입 예비건조기에 의해 약 62 중량%의 섬유 점조도로 예비건조된다.
이어서, 반건조 웹은 양키 건조기에 전달되고 폴리비닐 알콜의 0.125 % 수용액을 포함하는 분무된 크레이핑 접착제로 양키 건조기의 표면에 부착된다. 크레이핑 접착제는 웹의 건조 중량을 기준으로 0.1 %의 접착제 고형분의 비율로 양키 표면에 전달된다.
섬유 점조도는 웹이 양키로부터 닥터 블레이드에 의해 건조 크레이핑되기 전에 약 96 %로 증가된다.
닥터 블레이드는 약 25도의 경사각을 갖고, 약 81도의 충격각을 제공하도록 양키 건조기에 대해 위치한다. 양키 건조기는 약 350°F(177°C)의 온도 및 약 800 fpm(분당 피트)(약 244 m/분)의 속도에서 작동된다.
이어서, 웹은 2개의 캘렌더 롤 사이를 통과한다. 바닥 캘렌더(전달) 롤에는 일리노이주 휘튼 소재의 스프레잉 시스템스 캄파니의 SU14 공기 분무 노즐(에어 캡(Air cap) #73328 및 플루이드 캡(Fluid cap) #2850)을 사용하여 추가로 하기 기술되는 화학적 연화 조성물을 분무한다. 2개의 조합기 롤은 함께 롤 중량으로 기울어져 있고, 656 fpm(약 200 m/분)의 표면 속도로 작동되어 약 18 %의 % 크레이핑을 생성한다.
화학적 연화 혼합물의 제조에 사용되는 물질은 다음과 같다:
1. 폴리에틸렌 글리콜 400과 예비혼합된 부분적으로 수소화된 탈로우 디에스테르 클로라이드 4급 암모늄 화합물. 예비혼합물은 DXP-505-91로서 67 %의 4급 암모늄 화합물(위트코 인코포레이티드로부터의 아도겐 SDMC형 및 뉴저지주 필립스버그 소재의 제이. 티. 베이커 케미칼 캄파니로부터 시판되는 33 %의 PEG 400)이다.
2. 네오돌 23-5, 텍사스주 휴스턴 소재의 쉘 케미칼로부터의 에톡실화 지방 알콜.
3. 뉴저지주 필립스버그 소재의 제이. 티. 베이커 케미칼 캄파니로부터의 염화 칼슘 펠렛.
4. 미시간주 미들랜드 소재의 다우 코닝으로부터의 수중의 폴리디메틸실록산 10 % 분산액(DC2310).
5. 뉴저지주 필립스버그 소재의 제이. 티. 베이커 케미칼 캄파니로부터의 염산.
6. 광택제는 노스캐롤라이나주 그린스보로 소재의 시바-가이기로부터 수득가능한 티노팔(Tinopal) CBS-X이다.
7. 안정화제는 노스캐롤라이나주 샤롯 소재의 클라리언트 코포레이션으로부터의 HOE S 4060이다.
이들 물질은 다음과 같이 제조되어 본 발명의 연화 조성물을 형성한다.
화학적 연화 조성물은 요구량의 물을 약 75°C로 가열하고 비이온성 계면활성제(네오돌 23-5), 광택제 및 폴리디메틸실록산을 가열된 물에 첨가하여 제조된다. 이어서, 용액은 염산을 사용하여 약 4의 pH로 조정된다. 이어서, 4급 화합물과 PEG 400의 예비혼합물은 약 65°C로 가열되고, 혼합물이 완전하게 균일해질 때까지 교반하면서 물 예비혼합물에 붓는다. 염화 칼슘의 약 절반은 계속 교반하면서 수중의 2.5 % 용액으로서 첨가된다. 이어서, 안정화제는 계속 교반하면서 첨가된다. 최종 점도 감소는 나머지 염화 칼슘(25 % 용액으로서)을 계속 교반하면서 첨가하여 이루어진다. 성분들은 다음의 대략적인 농도를 갖는 조성물을 제공하기에 충분한 비율로 블렌딩된다.

40 %	부분적으로 수소화된 탈로우 디에스테르 클로라이드 4급 암모늄 화합물
38 %	물
19 %	PEG 400
2 %	네오돌 23-5
0.6 %	$CaCl_2$
0.5 %	안정화제
0.2 %	폴리디메틸실록산
0.02 %	HCl
98 ppm	광택제

냉각시킨 후, 조성물은 시험 방법부에서 기술된 방법을 사용하여 25°C 및 100 sec^{-1} 의 전단 속도에서 측정시 약 300 cp의 점도를 갖는다.
화학적 연화 조성물은 직접 압력에 의해 하부 캘렌더 롤로부터 티슈 웹의 한 면에 전달된다. 생성된 티슈 페이퍼는 3000 ft^2 당 약 12.8 lb의 기본 중량을 갖는 다.
웹은 균일한 2겹 크레이핑 패턴화 조밀화된 티슈 페이퍼 제품으로 전환된다. 생성된 처리된 티슈 페이퍼는 비처리된 대조군에 비해 연성의 개선된 촉감을 갖는다. 하기 시험 방법부에서 기술된 방법에 따라 상업적으로 수득가능한 위생용 티슈 제품(차민 울트라(Charmin Ultra, 등록상표), 오하이오주 신시네티 소재의 프록터 앤드 갬블(Procter Gamble)로부터 시판됨)과 비교할 때, 비처리된 대조군은 -0.12 PSU의 연성 등급을 갖고, 처리된 티슈는 +1.34 PSU의 연성 등급을 갖는다. 즉, 연성 개선은 1.46 PSU이다.

실시예 2

이 실시예는 비이온성 계면활성제 화학적 조성물이 주요 연화 조성물 특성-점도에 미치는 영향을 설명한다. 화학적 연화 조성물은 우선 이중층 붕괴제를 제외하고는 연화 조성물의 모든 성분을 함유하는 마스터 배치를 제조하여 구성된다. 이 조성물에 대한 제형은 하기 표 1에 주어진다.

[표 1]

성분	농도(%)
부분적으로 수소화된 탈로우 디에스테르 클로라이드 4급 암모늄 화합물	41
물	39
PEG 400	19
$CaCl_2$	0.5
안정화제	0.5
폴리디메틸실록산	0.2
HCl	0.02

이어서, 시험 연화 조성물은 잠재적인 이중층 붕괴제를 1 %, 2 %, 3 % 및 4 %의 수준으로 마스터 배치와 블렌딩하여 제조된다. 각각의 시험 연화 조성물의 점도는 하기 시험 방법부에 기술된 방법에 따라 측정된다. 마스터 배치의 점도가 또한 측정된다. 표 2는 시험 물질, 이들의 HLB(유화 효과의 척도) 및 제조된 각각의 조성물에 대한 점도를 나타낸다.

[표 2]

비이온성 계면활성제	HLB	농도(%)	점도(센티포이즈)
네오돌 23-3[1]	7.9	0	1.8× 10[4]*
		1	6774
		2	4375
		3	1549
		4	1365
네오돌 23-5[1]	10.7	0	2150*
		1	335
		2	260
		3	644
		4	1285
네오돌 91-8[1]	13.9	0	1.8× 10[4]*
		1	166
		2	1583
		3	9× 10[3]
		4	8× 10[3]
서포닉 N-120[2]	14.1	0	6103*
		1	193
		2	704
		3	7595
		4	9× 10[3]
아코논(Acconon) CC-6[3]		0	6103*
		1	450
		2	421
		3	1194
		4	1.7× 10[4]
트윈 60[4]	14.9	0	6.4× 10[4]*
		1	215
		2	367
		3	652
		4	2043
플루라픽 B25-5[5]	12.0	0	1029*
		1	442
		2	2100
		3	2.9× 10[4]
		4	1.1× 10[4]

* 이론에 의해 제한되지 않으면서, 발명자는 점도의 변화가 사용되는 연화 활성 성분의 고농도로 인한 안정한 액정상의 간헐적인 형성 때문이라고 생각한다. 상기 나타난 바와 같이, 이중층 붕괴제의 첨가는 액정상의 구조를 방해하여 점도를 감소시키는 것으로 생각된다.

1. 텍사스주 휴스턴 소재의 쉘 케미칼로부터의 에톡실화 지방 알콜.
2. 텍사스주 휴스턴 소재의 휘츠만 코포레이션으로부터의 에톡실화 알킬페놀.
3. 오하이오주 컬럼버스 소재의 아비텍 코포레이션(Abitec Corp.)으로부터의 에톡실화 카프릭/카프릴릭 글리세리드.
4. 노스캐롤라이나주 샤롯 소재의 헨켈 코포레이션(Henkel Corp.)으로부터의 POE(20) 소르비탄 모노스테아레이트.
5. 뉴저지주 마운트 올리브 소재의 바스프 코포레이션(BASF Corp.)으로부터의 개질된 옥시 에틸화 직쇄 알콜.

나타난 바와 같이, 각각의 이러한 물질은 실질적으로 분산액의 점도를 물질 이 없는 분산액의 점도 미만으로 감소시킨다.

시험 방법

<u>티슈에서 연화 활성 성분 수준</u>

티슈 페이퍼 웹에 보유된 본원에 기술된 연화 활성 성분의 양의 분석은 적용가능한 기술에서 허용되는 임의의 방법에 의해 수행될 수 있다. 이러한 방법은 예시적인 것이고, 티슈 페이퍼에 의해 보유된 특정 성분의 수준을 측정하는데 유용할 수 있는 다른 방법을 배제하는 것을 의미하지 않다.

다음의 방법은 본 발명의 방법에 의해 침착될 수 있는 바람직한 4급 암모늄 화합물(QAC)의 양을 측정하는데 적당하다. 표준 음이온성 계면활성제(나트륨 도데실설페이트-NaDDS) 용액은 디미듐 브로마이드 지시약을 사용하여 QAC를 적정하는데 사용된다.

<u>표준 용액의 제조</u>

다음의 방법은 이 적정 방법에 사용되는 표준 용액의 제조에 적용가능하다.

<u>디미듐 브로마이드 지시약의 제조</u>

1리터 부피의 플라스크에:

A) 500 ml의 증류수를 첨가한다.

B) 40 ml의 디미듐 브로마이드-디설파인 블루 지시약 원료 용액(뉴욕주 칼 플레이스 소재의 칼라드-쉴레싱거 인더스트리스 인코포레이티드(Gallard-Schlesinger Industries, Inc.)로부터 시판됨)을 첨가한다.

C) 46 ml의 5 N H_2SO_4 를 첨가한다.

D) 플라스크를 표시한 곳까지 증류수로 채우고 혼합한다.

NaDDS 용액의 제조.
1리터 부피의 플라스크에:
A) 나트륨 도데실 설페이트(매우 극히 순수함)로서 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 캄파니(Aldrich Chemical Co.)로부터 시판되는 0.1154 g의 NaDDS를 칭량한다.
B) 플라스크를 표시한 곳까지 증류수로 채우고 혼합하여 0.0004 N 용액을 제조한다.

방법

1. 분석 저울에서, 약 0.5 g의 티슈를 칭량한다. 샘플 중량을 거의 0.1 mg까지 기록한다.
2. 샘플을 별형 자기 교반기를 함유한 약 150 ml 부피의 유리 실린더에 놓는다. 눈금 실린더를 사용하여, 20 ml의 염화 메틸렌을 첨가한다.
3. 배기 후드에서, 실린더를 낮은 열량으로 조정된 핫 플레이트에 놓는다. 교반하면서 용매를 전부 비등시키고, 눈금이 새겨진 실린더를 사용하여 35 ml의 디미듐 브로마이드 지시약 용액을 첨가한다.
4. 고속으로 교반하면서, 염화 메틸렌을 다시 전부 비등시킨다. 열을 끄나 샘플을 계속 교반한다. QAC는 지시약과 착화하여 염화 메틸렌층에서 청색 착색된 화합물을 형성한다.
5. 10 ml 뷰렛을 사용하여 음이온성 계면활성제의 용액으로 샘플을 적정한다. 이것은 적정제의 분취액을 첨가하고 30초동안 빨리 교반함으로서 수행된다. 교반 플레이트를 끄고, 층을 분리시키고, 청색의 강도를 조사한다. 색이 짙은 청색이면, 약 0.3 ml의 적정제를 첨가하고, 30초동안 급속히 교반하고 교반기를 끈다. 다시, 청색의 강도를 조사한다. 필요하면 추가의 0.3 ml 적정제를 사용하여 반복한다. 청색이 매우 희미해지기 시작하면, 교반하면서 적정제를 적가한다. 최종점은 염화 메틸렌층에서 약간 분홍색을 띠는 첫번째 신호이다.
6. 사용된 적정제의 부피를 거의 0.05 ml까지 기록한다.
7. 하기 수학식 1을 사용하여 생성물 중의 QAC의 양을 계산한다:

수학식 1

$$[(\text{NaDDS의 ml-X}) \times Y \times 2]/\text{샘플 중량(g)} = \text{QAC 톤당 파운드}$$

상기 식에서,
X는 본 발명의 QAC가 없는 견본을 적정하여 얻어진 블랭크 보정이고,
Y는 1.00 ml의 NaDDS가 적정되는 QAC의 mg이다(예를 들면, 하나의 특히 바람직한 QAC, 즉 디에스테르디(터치-수소화)탈로우 디메틸 클로라이드에 대해 Y는 0.254이다).

티슈 밀도

본원에 사용되는 용어로서 티슈 페이퍼의 밀도는 종이의 기본 중량을 캘리퍼 로 나누어서 계산된 평균 밀도이고, 본원에 인용된 적당한 단위로 전환된다. 본원에 사용되는 티슈 페이퍼의 캘리퍼는 95 g/in ^{2} (15.5 g/cm ^{2})의 압축 부하가 가해질 때 종이의 두께이다.

티슈 페이퍼의 패널 연성

이상적으로, 연성 시험 전에, 시험되는 종이 샘플은 TAPPI 방법 #T402OM-88에 따라 콘디셔닝되어야 한다. 바람직하게는, 샘플은 24시간동안 10 내지 35 %의 상대 습도에서 22 내지 40℃의 온도 범위 내에서 예비콘디셔닝된다. 이 예비콘디셔닝 단계 후, 샘플은 24시간동안 48 내지 52 %의 상대 습도에서 22 내지 24℃의 온도 범위 내에서 콘디셔닝되어야 한다.
이상적으로, 연성 패널 시험은 일정한 온도 및 습도를 갖는 한정된 공간 내에서 수행되어야 한다. 이것이 실행가능하지 않으면, 대조군을 포함한 모든 샘플은 동일한 환경 노출 조건이 주어져야 한다.
연성 시험은 본원에 참고로 인용되어 있는 아메리칸 소사이어티 포 테스팅 앤드 머티어리얼스(American Society For Testing and Materials) 1968에 의해 출판된 문헌["Manual on Sensory Testing Methods", ASTM Special Technical Publication 434]에 기술된 것과 유사한 형태로 짝진 비교로서 수행된다. 연성은 짝진 차이 시험으로서 지칭되는 것을 사용하여 주관적인 시험에 의해 평가된다. 방법은 시험 물질 자체에 대해 외부에 있는 표준물을 사용한다. 촉각 인식된 연성에 대해, 2개의 샘플은 시험자가 샘플을 볼 수 없도록 제공되고, 시험자는 촉각 연성을 기준으로 이들 중 하나를 선택하도록 요구된다. 시험의 결과는 패널 스코어 유니트(PSU)로 지칭되는 것으로 보고된다. PSU로 본원에 보고된 연성 데이터를 얻기 위한 연성 시험에 있어서, 많은 연성 패널 시험이 수행된다. 각각의 시험에서, 10개의 실행된 연성 판단은 3세트의 짝진 샘플의 상대적인 연성을 등급화하도록 요구된다. 샘플의 쌍은 각각의 판단에 의해 한번에 한 쌍씩 판단된다: 각각의 쌍 중 하나의 샘플은 X로, 다른 하나는 Y로 명명된다. 간략하게는, 각각의 X 샘플은 그의 짝진 Y 샘플에 대해 다음과 같이 등급이 매겨진다:
1. X가 Y보다 약간 더 연성이라고 판단되면 +1 등급이 주어지고, Y가 X보다 약간 더 연성이라고 판단되면 -1 등급이 주어지고;
2. X가 Y보다 확실하게 약간 더 연성이라고 판단되면 +2 등급이 주어지고, Y가 X보다 확실하게 약간 더 연성이라고 판단되면 -2 등급이 주어지고;
3. X가 Y보다 많이 연성이라고 판단되면 +3 등급이 주어지고, Y가 X보다 많이 연성이라고 판단되면 -3 등급이 주어지고;
4. X가 Y보다 상당히 많이 연성이라고 판단되면 +4 등급이 주어지고, Y가 X보다 상당히 많이 연성이라고 판단되면 -4 등급이 주어진다.

등급을 평균내고, 생성된 값의 단위는 PSU이다. 생성된 데이터는 하나의 패널 시험의 결과로서 간주된다. 하나 이상의 샘플 쌍이 평가되면, 모든 샘플 쌍은 짝진 통계적인 분석에 의해 이들의 등급에 따라 순위가 매겨진다. 이어서, 순위는 샘플이 0-기준 표준으로 선택된 0 PSU 값을 제공하도록 요구되는 바와 같이 값에서 상향 또는 하향 이동한다. 이어서, 다른 샘플은 0 기준 표준에 대해 이들의 상대 적인 등급에 의해 결정된 바와 같이 + 또는 - 값을 갖는다. 수행되고 평균을 낸 패널 시험의 수는 약 0.2 PSU가 주관적으로 인식되는 연성의 상당한 차이를 나타내도록 한다.

티슈 페이퍼의 강도

건조 인장 강도

이 방법을 마무리된 종이 제품, 릴 샘플 및 비전환된 원료에서 사용하고자 한다. 이러한 제품의 인장 강도는 튕-알버트 인텔렉트(Intelect) II 표준 인장 시험기(펜실베니아주 필라델피아 소재의 튕-알버트 인스트루먼트 캄파니(Thwing-Albert Instrument Co.))를 사용하여 샘플의 1인치 폭 스트립에서 측정될 수 있다.

샘플 콘디셔닝 및 제조

인장 시험 전에, 시험되는 종이 샘플은 TAPPI 방법 #T402OM-88에 따라 콘디셔닝되어야 한다. 모든 플라스틱 및 종이 판 포장 물질은 시험 전에 종이 샘플로부터 조심스럽게 제거되어야 한다. 종이 샘플은 2시간동안 48 내지 52 %의 상대 습도에서 22 내지 24℃의 온도 범위 내에서 콘디셔닝되어야 한다. 샘플 제조 및 인장 시험의 모든 양상은 일정한 온도 및 습도를 갖는 한정된 공간 내에서 수행되어야 한다.

마무리된 제품에 있어서, 임의의 손상된 제품을 폐기한다. 다음, 5 스트립의 4개의 사용가능한 단위(또한 시이트로 지칭됨)을 제거하고, 하나를 다른 하나 위에 쌓아서 일치하는 시이트 사이의 천공을 갖는 긴 스택을 형성한다. 시이트 1 및 3이 기계 방향 인장 측정을 위한 것이고 시이트 2 및 4가 교차 방향 인장 측정을 위한 것임을 확인한다. 다음, 종이 절단기(안전 덮개가 있는 JDC-1-10 또는 JDC-1-12, 펜실베니아주 필라델피아 소재의 튕-알버트 인스트루먼츠 캄파니)를 사용하여 천공선을 통해 절단하여 4개의 분리된 원료를 제조한다. 스택 1 및 3이 여전히 기계 방향 시험을 위한 것으로 확인되고 스택 2 및 4가 교차 방향 시험을 위한 것으로 확인되는 것을 확인한다.

2개의 1" 폭의 스트립을 스택 1 및 3으로부터 기계 방향으로 절단한다. 2개의 1" 폭의 스트립을 스택 2 및 4로부터 교차 방향으로 절단한다. 이제, 4개의 1" 폭의 스트립은 기계 방향 인장 시험용이고 4개의 1" 폭의 스트립은 교차 방향 인장 시험용이다. 이러한 마무리된 제품 샘플에 있어서, 모두 8개의 1" 폭의 스트립은 두께가 5개의 사용가능한 단위(또한 시이트로 지칭됨)이다.

비전화된 원료 및/또는 릴 샘플에 있어서, 종이 절단기(안전 덮개가 있는 JDC-1-10 또는 JDC-1-12, 펜실베니아주 필라델피아 소재의 튕-알버트 인스트루먼츠 캄파니)를 사용하여 샘플의 관심 영역으로부터 두께가 8 플라이인 15" × 15"의 샘플을 절단한다. 하나의 15" 절단부는 기계 방향과 평행하게 진행되고 다른 하나는 교차 방향에 평행하게 진행됨을 확인한다. 샘플이 2시간 이상 동안 48 내지 52 %의 상대 습도에서 22 내지 24℃의 온도 범위 내에서 콘디셔닝되는 것을 확인한다. 샘플 제조 및 인장 시험의 모든 양상은 또한 일정한 온도 및 습도를 갖는 한정된 공간 내에서 수행되어야 한다.

두께가 8 플라이인 예비컨디셔닝된 15" × 15" 샘플로부터, 기계 방향에 평행하게 진행되는 길이가 7"인 1" × 7" 스트립 4개를 절단한다. 기계 방향 릴 또 는 비전환된 원료 샘플로서 이들 샘플을 주목한다. 교차 방향에 평행하게 진행되는 길이가 7"인 1" × 7" 스트립 4개를 추가로 절단한다. 교차 방향 릴 또는 비전환된 원료 샘플로서 이들 샘플을 주목한다. 모든 이전의 절단부가 종이 절단기(안전 덮개가 있는 JDC-1-10 또는 JDC-1-12, 펜실베니아주 필라델피아 소재의 튕-알버트 인스트루먼츠 캄파니)를 사용하여 제조되는 것을 확인한다. 이제, 총 8개의 샘플이 있다: 4개는 기계 방향에 평행하게 진행되는, 두께가 8 플라이이고 길이가 7"인 1" × 7" 스트립이고, 4개는 교차 방향에 평행하게 진행되는, 두께가 8 플라이이고 길이가 7"인 1" × 7" 스트립이다.

인장 시험기의 조작

인장 강도의 실제 측정을 위해, 튕-알버트 인텔렉트 II 표준 인장 시험기(펜실베니아주 필라델피아 소재의 튕-알버트 인스트루먼츠 캄파니)를 사용한다. 평평면 클램프를 유니트에 삽입하고, 튕-알버트 인텔렉트 II의 조작 매뉴얼에 주어진 지시에 따라 시험기로 잰다. 장치 크로스헤드 속도를 4.00 in/분으로 설정하고, 제 1 및 제 2 게이지 길이를 2.00 in로 설정한다. 파손 민감도는 20.0 g으로 설정되어야 하고, 샘플 폭은 1.00"로 설정되어야 하고 샘플 두께는 0.025"로 설정되어야 한다.

부하 셀은 시험되는 샘플에 대한 예상 인장 결과가 사용시 25 % 내지 75 %의 범위에 있도록 선택된다. 예를 들면, 5000 g 부하 셀은 1250 g(5000 g의 25 %) 내지 3750 g(5000 g의 75 %)의 예상 인장 범위를 갖는 샘플을 위해 사용될 수 있다. 인장 시험기는 또한 125 g 내지 375 g의 예상 인장을 갖는 샘플이 시험될 수 있도록 5000 g 부하 셀의 10 % 범위에서 설정될 수 있다.

인장 스트립 중 하나를 취하고, 그의 한 말단을 인장 시험기의 하나의 클램프에 놓는다. 종이 스트립의 다른 말단을 다른 클램프에 놓는다. 스트립의 긴 치수가 인장 시험기의 면에 평형하게 진행됨을 확인한다. 또한, 스트립이 2개의 클램프의 면 위에 걸려 있지 않은 것을 확인한다. 또한, 각각의 클램프의 압력은 종이 샘플과 완전하게 접촉되어야 한다.

종이 시험 스트립을 2개의 클램프에 삽입한 후, 장치 장력을 모니터링할 수 있다. 이것이 5 g 이상의 값을 나타내면, 샘플은 매우 팽팽하다. 반대로, 임의의 값이 기록되기 전에 시험을 시작한 후 2 내지 3초의 주기가 진행되면, 인장 스트립은 매우 느슨하다.

인장 시험기 장치 매뉴얼에 기술된 바와 같이 인장 시험기를 개시한다. 크로스헤드가 자동적으로 그의 초기 출발 위치로 돌아오면 시험은 완료된다. 장치 규모 또는 디지털 패널 미터로부터 가장 근접한 단위로 g 단위의 인장 부하를 판독하고 기록한다.

재설정 조건이 장치에 의해 자동적으로 수행되지 않으면, 장치 클램프를 이들의 초기 출발 위치로 설정하기 위한 필요한 조정을 수행한다. 다음 종이 스트립을 상기 기술한 바와 같이 2개의 클램프에 삽입하고, g 단위의 인장 판독을 얻는다. 모든 종이 시험 스트립으로부터 인장 판독을 얻는다. 판독은 스트립이 시험을 수행하는 동안 클램프의 가장자리에서 미끄러지거나 파손되면 거부되어야 함을 주지해야한다.

계산

기계 방향 폭이 1"인 4개의 마무리된 제품 스트립에 있어서, 4개의 개별적인 기록된 인장 판독을 합한다. 이 합계를 시험된 스트립의 수로 나눈다. 이 수는 일반적으로 4이어야 한다. 또한, 기록된 인장의 합계를 인장 스트립당 사용가능한 단위의 수로 나눈다. 이것은 일반적으로 1겹 및 2겹 제품 둘 다에 대해 5이다.

교차 방향 마무리된 제품 스트립에 대해 이 계산을 반복한다.

기계 방향으로 절단된 비전환된 원료 또는 릴 샘플의 경우, 4개의 개별적인 기록된 인장 판독을 합한다. 이 합계를 시험된 스트립의 수로 나눈다. 이 수는 일반적으로 4이어야 한다. 또한, 기록된 인장의 합계를 인장 스트립당 사용가능한 단위의 수로 나눈다. 이것은 일반적으로 8이다.

교차 방향 비전환된 또는 릴 샘플 종이 스트립에 대해 이 계산을 반복한다.

모든 결과는 g/in의 단위이다.

이 명세서의 목적을 위해, 인장 강도는 기본 중량으로 나누어서 m의 값으로 단위가 보정된, 기계 및 교차 기계 방향으로 측정된 인장 강도의 합으로서 정의된 "총 비인장 강도"로 전환되어야 한다.

점도

개요

점도는 회전 점도계를 사용하여 100(s^{-1})의 전단 속도에서 측정된다. 샘플은 각각 일정한 크기에서 일정한 범위의 응력을 가하는 선형 응력 스윕이 가해진다.

장치

점도계: 동적 응력 유동계 모델 SR500(뉴저지주 피스카타위 소재의 레오메트 릭스 사이언티픽 인코포레이티드(Rheometrics Scientific, Inc.)으로부터 시판됨).

샘플 플레이트: 25 mm의 평행 절연된 플레이트가 사용된다.

구성

갭: 0.5 mm

샘플 온도: 20°C

샘플 부피: 0.2455 cm^3 이상

초기 전단 응력: 10 다인/cm^2

최종 전단 응력: 1,000 다인/cm^2

응력 증가: 매 20초마다 25 다인/cm^2 이 가해짐

방법

갭을 개방시키면서 샘플을 샘플 플레이트에 놓는다. 갭을 닫고, 제조자의 지시에 따라 유동계를 작동시켜 상기 정의된 응력 증가를 사용하여 초기 전단 응력과 최종 전단 응력 사이의 전단 응력의 함수로서 점도를 측정한다.

결과 및 계산

생성된 그래프는 x축에 로그 전단 속도(s^{-1}), 좌측 y축에 로그 점도(포이즈(P)) 및 우측 y축에 응력(다인/cm^2)을 플롯한다. 점도 값은 100(s^{-1})의 전단 속도에서 판독된다. 점도 값은 100을 곱하여 P를 센티포이즈(cP)로 전환된다.

모든 특허, 특허원(및 이에 허여된 임의의 특허 뿐만 아니라 임의의 상응하는 공개된 외국 특허원)의 개시 내용 및 이 설명을 통해 언급된 문헌은 본원에 참고로 인용되어 있다. 그러나, 본원에 참고로 인용되어 있는 임의의 문헌은 본 발명을 교시하거나 개시하고 있지 않은 것으로 분명하게 인정된다.

본 발명의 특별한 양태가 설명되고 기술되지만, 당해 분야의 숙련자들에게 여러 다른 변화 및 변형은 본 발명의 진의 및 범주를 벗어나지 않으면서 이루어질 수 있는 것이 명백하다. 따라서, 본 발명의 범주 내인 모든 이러한 변화 및 변형을 첨부된 특허청구범위에 포함하고자 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

한 겹 이상의 티슈 페이퍼; 및

4급 암모늄 화합물을 포함하는 연화 활성 성분, 연화 활성 성분이 분산되어 있는 비히클 및 전해질을 포함하며, 추가로 이중층 붕괴제를 포함함을 특징으로 하는, 상기 티슈의 하나 이상의 외부 표면에 침착된 화학적 연화 조성물을 상기 티슈의 중량의 0.1 내지 8% 포함하는 연질 티슈 페이퍼 제품.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

4급 암모늄 화합물이 하기 화학식 2의 화합물인 티슈 페이퍼:

화학식 2

$$(R_1)_{4-m}-N^+-[(CH_2)_n-Y-R_3]_m X^-$$

상기 식에서,

Y는 -O-(O)C-, -C(O)-O-, -NH-C(O)- 또는 -C(O)-NH-이고;

m은 1 내지 3이고;
n은 0 내지 4이고;
각각의 R_1은 C_1-C_6 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹, 하이드로카빌 또는 치환된 하이드로카빌 그룹, 알콕실화 그룹, 벤질 그룹 또는 이들의 혼합물이고;
각각의 R_3은 C_{13}-C_{21} 알킬 그룹, 하이드록시알킬 그룹, 하이드로카빌 또는 치환된 하이드로카빌 그룹, 알콕실화 그룹, 벤질 그룹 또는 이들의 혼합물이고;
X^-는 임의의 연화제-혼화성 음이온이다.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
화학적 연화 조성물이 추가로 가소제를 포함하는 티슈 페이퍼.

청구항 4.

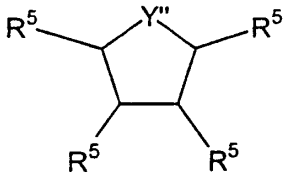
제 3 항에 있어서,
가소제가 폴리에틸렌 글리콜 및 글리세롤로 구성된 그룹으로부터 선택되는 티슈 페이퍼.

청구항 5.

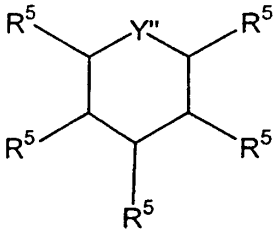
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
전해질이 나트륨, 칼슘 및 마그네슘의 클로라이드 염으로 구성된 그룹으로부터 선택된 염을 포함하는 티슈 페이퍼.

청구항 6.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
이중층 붕괴제가 하기 A 내지 C의 계면활성제로 구성된 그룹으로부터 선택되는 티슈 페이퍼:
A. 하기 화학식 3의 계면활성제:
화학식 3
R^1-C(O)-Y'-[C(R^5)]$_m$-$CH_2O(R^2O)_zH$
[상기 식에서,
Y'은 -O-, -N(A)- 및 이들의 혼합물로부터 선택되고, 여기서 A는 H, R^1, -(R^2-O)$_z$-H, -(CH_2)$_x$$CH_3$, 페닐 또는 치환된 아릴로부터 선택되고, 여기서 x는 0 내지 3이고;
각각의 R^1은 포화 또는 불포화, 1급, 2급 또는 분지쇄 알킬 및 알킬-아릴 탄화수소로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 상기 탄화수소 쇄는 6 내지 22개의 탄소원자를 갖고;
각각의 R^5는 -OH 및 -O(R^2O)$_z$-H로부터 선택되고;
각각의 R^2는 -(CH_2)$_n$-(여기서, n은 1 내지 4임) 및/또는 -[CH(CH_3)CH_2]- 또는 이들의 조합으로부터 선택되고;
m은 2 내지 4이고;
각각의 z는 5 내지 30이다];
B. 하기 a 및 b로부터 선택된 벌키 헤드 그룹을 갖는 비이온성 계면활성제:
a. 하기 화학식 4 또는 5의 계면활성제:
화학식 4



화학식 5



[상기 식에서,
Y"는 N 또는 O이고;
각각의 R^5는 -H, -OH, -(CH_2)$_x$$CH_3$, -O($OR^2$)$_z$-H, -$OR^1$, -$OC(O)R^1$ 및 -CH(CH_2-(OR^2)$_{z"}$-H)-CH_2-(OR^2)$_{z'}$-$C(O)R^1$로부터 독립적으로 선택되고;
R^1은 포화 또는 불포화, 1급, 2급 또는 분지쇄 알킬 또는 알킬-아릴 탄화수소로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 상기 탄화수소 쇄는 6 내지 22개의 탄소원자를 갖고;
R^2는 -(CH_2)$_n$-(여기서, n은 1 내지 4임) 및/또는 -[CH(CH_3)CH_2]- 또는 이들의 조합으로부터 선택되고;
x는 0 내지 3이고;
z, z' 및 z"은 5 내지 20이다];
b. 하기 화학식 6의 폴리하이드록시 지방산 아미드 계면활성제:

화학식 6
R^2-C(O)-N(R^1)-Z
[상기 식에서,
R^1은 H, C_1-C_4 하이드로카빌, C_1-C_4 알콕시알킬 또는 하이드록시알킬이고;
R^2는 C_5-C_{21} 하이드로카빌 잔기이고;
Z는 3개 이상의 하이드록실이 쇄에 직접 결합된 선형 하이드로카빌 쇄를 갖는 폴리하이드록시하이드로카빌 잔기 또는 이들의 에톡실화 유도체이다]; 및
C. 하기 화학식 10의 양이온성 계면활성제:
화학식 10
{R^1_m-Y-[(R^2-O)$_z$-H]$_p$}$^+$ X^-
[상기 식에서,
각각의 R^2는 -(CH_2)$_n$- 및/또는 -[CH(CH_3)CH_2]- 또는 이들의 조합으로부터 선택되고;
Y는 -N^+-(A)$_q$, -(CH_2)$_n$-N^+-(A)$_q$, -B-(CH_2)$_n$-N^+-(A)$_2$, -(페닐)-N^+-(A)$_q$ 및 -(B-페닐)-N^+-(A)$_q$로부터 선택되고, 여기서 각각의 B는 -O-, -NA-, -NA_2, -C(O)O- 및 -C(O)N(A)-로부터 선택되고,
각각의 A는 H, R^1, -(R^2O)$_z$-H, -(CH_2)$_x$$CH_3$, 페닐 또는 치환된 아릴로부터 독립적으로 선택되고, x는 0 내지 3이고;
각각의 R^1은 포화 또는 불포화, 1급, 2급 또는 분지쇄 알킬 또는 알킬-아릴 탄화수소이고, 상기 탄화수소 쇄는 6 내지 22개의 탄소원자를 갖고;
각각의 n은 1 내지 4이고;
각각의 q는 1 또는 2이고;
각각의 z는 5 내지 50이고;
m은 1이고;
p는 1 또는 2이고;
X^-는 연화제 활성 성분 및 부가 성분과 혼화성인 음이온이다].

청구항 7.

제 6 항에 있어서,
이중층 붕괴제가 8 내지 18개의 탄소원자를 갖는 지방 알콜 및 8 내지 18개의 탄소원자를 갖는 알킬 페놀로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 3 내지 15개의 에틸렌 옥사이드 잔기로 에톡실화된 소수성 잔기를 갖는 비이온성 계면활성제인 티슈 페이퍼.

청구항 8.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,
이중층 붕괴제가 연화 활성 성분의 수준의 2 내지 15중량%의 수준으로 사용되는 티슈 페이퍼.

청구항 9.

삭제

청구항 10.

삭제

도면

도면1