

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-532910

(P2004-532910A)

(43) 公表日 平成16年10月28日(2004.10.28)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)	
<b>C08F 220/34</b>	C08F 220/34	Z B P	3 B O 7 4
<b>A47L 13/16</b>	A47L 13/16	A	4 J 1 0 0
<b>A47L 13/17</b>	A47L 13/16	C	4 L O 4 7
<b>C08F 220/18</b>	A47L 13/17	A	
<b>DO4H 1/58</b>	C08F 220/18		
	審査請求 未請求 予備審査請求 有	(全 125 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2002-576505 (P2002-576505)	(71) 出願人	597085132
(86) (22) 出願日	平成14年2月19日 (2002. 2. 19)		キンバリー クラーク ワールドワイド
(85) 翻訳文提出日	平成15年9月22日 (2003. 9. 22)		インコーポレイテッド
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/004943		アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 54
(87) 国際公開番号	W02002/077048		956 ニーナ ノース レイク ストリ
(87) 国際公開日	平成14年10月3日 (2002. 10. 3)		ート 401
(31) 優先権主張番号	09/815, 261	(74) 代理人	100059959
(32) 優先日	平成13年3月22日 (2001. 3. 22)		弁理士 中村 稔
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100067013
			弁理士 大塚 文昭
		(74) 代理人	100082005
			弁理士 熊倉 禎男
		(74) 代理人	100065189
			弁理士 穴戸 嘉一
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水分散可能なカチオン系ポリマー、その製造方法及びそれを用いる物品

## (57) 【要約】

本発明は、トリガ可能な水分散性のカチオン系ポリマーに向けられたものである。本発明はまた、トリガ可能な水分散性のカチオン系ポリマーの製造方法と、それらのバインダ組成物としての適用性に向けられている。本発明はさらに、トリガ可能な水分散性のバインダ組成物を含む繊維含有布及びウェブと、湿潤拭取り材のような水分散性のパーソナルケア製品におけるそれらの適用性に向けられている。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

カチオン・モノマーと少なくとも 1 つの疎水性モノマーからなり、トリガ可能であることを特徴とするポリマー。

## 【請求項 2】

カチオン・モノマーと、少なくとも 1 つの疎水性モノマーと、少なくとも 1 つの水溶性又は親水性モノマーからなり、トリガ可能であることを特徴とするポリマー。

## 【請求項 3】

第四級アンモニウムモノマーと少なくとも 1 つの疎水性モノマーからなり、トリガ可能であることを特徴とするポリマー。

10

## 【請求項 4】

少なくとも 1 つの水溶性又は親水性モノマーをさらに含むことを特徴とする請求項 3 に記載のポリマー。

## 【請求項 5】

[ 2 - (メタクリロイロキシ)エチル ]トリメチル塩化アンモニウムと、少なくとも 1 つの疎水性モノマーからなり、トリガ可能であることを特徴とするポリマー。

## 【請求項 6】

少なくとも 1 つの水溶性又は親水性モノマーをさらに含むことを特徴とする請求項 5 に記載のポリマー。

## 【請求項 7】

[ 2 - (メタクリロイロキシ)エチル ]トリメチル塩化アンモニウムと、n - ブチルアクリレートと、2 - エチルヘキシルアクリレートからなるポリマー。

20

## 【請求項 8】

[ 2 - (メタクリロイロキシ)エチル ]トリメチル塩化アンモニウムと、n - ブチルアクリレートと、2 - エチルヘキシルアクリレートからなるポリマーを含む配合物。

## 【請求項 9】

繊維性材料を結合して一体構造のウェブにするための、請求項 1 に記載のポリマーを含むバインダ配合物。

## 【請求項 10】

繊維性材料と、請求項 1 に記載のポリマーを含むバインダ材料とからなる不織布。

30

## 【請求項 11】

繊維性材料を結合して一体構造のウェブにするための、請求項 2 に記載のポリマーを含むバインダ配合物。

## 【請求項 12】

繊維性材料と、請求項 2 に記載のポリマーを含むバインダ材料とからなる不織布。

## 【請求項 13】

繊維性材料を結合して一体構造のウェブにするための、請求項 3 に記載のポリマーを含むバインダ配合物。

## 【請求項 14】

繊維性材料と、請求項 3 に記載のポリマーを含むバインダ材料とからなる不織布。

40

## 【請求項 15】

繊維性材料を結合して一体構造のウェブにするための、請求項 4 に記載のポリマーを含むバインダ配合物。

## 【請求項 16】

繊維性材料と、請求項 4 に記載のポリマーを含むバインダ材料とからなる不織布。

## 【請求項 17】

繊維性基体であって、

繊維性材料と、

前記繊維性材料を結合して一体構造のウェブにするためのバインダ配合物と、

からなり、前記バインダ配合物は、カチオン・モノマーと少なくとも 1 つの疎水性モノマ

50

一からなることを特徴とする繊維性基体。

【請求項 18】

前記ポリマーがさらに、少なくとも 1 つの水溶性又は親水性モノマーを含むことを特徴とする請求項 17 に記載の繊維性基体。

【請求項 19】

前記カチオン・モノマーが第四級アンモニウムモノマーからなることを特徴とする請求項 17 に記載の繊維性基体。

【請求項 20】

前記ポリマーがさらに、少なくとも 1 つの水溶性又は親水性モノマーを含むことを特徴とする請求項 17 に記載の繊維性基体。

10

【請求項 21】

請求項 18 に記載の繊維性基体を含む水分散性物品。

【請求項 22】

請求項 19 に記載の繊維性基体を含む水分散性物品。

【請求項 23】

請求項 20 に記載の繊維性基体を含む水分散性物品。

【請求項 24】

請求項 23 に記載の繊維性基体を含む水分散性物品。

【請求項 25】

湿潤拭取り材であって、

20

繊維性材料と、

前記繊維性材料を結合して一体構造のウェブにするためのバインダ配合物と、

からなり、前記バインダ配合物は、カチオン・モノマーと少なくとも 1 つの疎水性モノマーからなり、前記繊維性材料は、前記バインダ配合物が前記湿潤溶液に溶けないようにするのに十分な量の不溶化剤を含有する湿潤溶液によって湿らされることを特徴とする繊維性基体。

【請求項 26】

前記コポリマーがさらに、少なくとも 1 つの水溶性又は親水性モノマーを含むことを特徴とする請求項 25 に記載の湿潤拭取り材。

【請求項 27】

前記カチオン・モノマーが第四級アンモニウムモノマーからなることを特徴とする請求項 25 に記載の湿潤拭取り材。

30

【請求項 28】

前記ポリマーがさらに、少なくとも 1 つの水溶性又は親水性モノマーを含むことを特徴とする請求項 27 に記載の湿潤拭取り材。

【請求項 29】

前記カチオン・モノマーが、[2 - (メタクリロイロキシ)エチル]トリメチル塩化アンモニウムからなることを特徴とする請求項 25 に記載の湿潤拭取り材。

【請求項 30】

前記ポリマーがさらに、少なくとも 1 つの水溶性又は親水性モノマーを含むことを特徴とする請求項 29 に記載の湿潤拭取り材。

40

【請求項 31】

[2 - (メタクリロイロキシ)エチル]トリメチル塩化アンモニウムと、n - ブチルアクリレートと、2 - エチルヘキシルアクリレートからなることを特徴とする請求項 29 に記載の湿潤拭取り材。

【請求項 32】

湿潤拭取り材を形成する方法であって、

繊維性材料の基体を形成し、

前記基体にカチオン・モノマーと少なくとも 1 つの疎水性モノマーからなるコポリマーを含むバインダ配合物を適用し、

50

前記バインダ配合物が前記湿潤溶液に溶けないようにするのに十分な量の不溶化剤を含有する湿潤溶液を前記基体に適用すること、  
からなる方法。

【請求項 33】

前記コポリマーがさらに、少なくとも 1 つの水溶性又は親水性モノマーを含むことを特徴とする請求項 32 に記載の方法。

【請求項 34】

前記カチオン・モノマーが第四級アンモニウムモノマーからなることを特徴とする請求項 32 に記載の方法。

【請求項 35】

前記ポリマーが、[ 2 - (メタクリロイロキシ)エチル]トリメチル塩化アンモニウムと、  
n - ブチルアクリレートと、2 - エチルヘキシルアクリレートからなることを特徴とする  
請求項 32 に記載の方法。

【請求項 36】

前記不溶化剤が、NaCl, ZnCl<sub>2</sub>、及びこれらの混合物から選択されることを特徴  
とする請求項 32 に記載の方法。

【請求項 37】

繊維性材料の基体に適用することを含み、前記繊維性材料のためのバインダ配合物は、カ  
チオン・モノマーと少なくとも 1 つの疎水性モノマーの重合生成物からなることを特徴と  
する方法。

【請求項 38】

前記バインダはさらに、少なくとも 1 つの親水性モノマーの重合生成物を含むことを特徴  
とする請求項 37 に記載の方法。

【請求項 39】

前記カチオン・モノマーが第四級アンモニウムモノマーからなることを特徴とする請求項  
37 に記載の方法。

【請求項 40】

前記ポリマーが、[ 2 - (メタクリロイロキシ)エチル]トリメチル塩化アンモニウムと  
、n - ブチルアクリレートと、2 - エチルヘキシルアクリレートからなることを特徴とす  
る請求項 37 に記載の方法。

【請求項 41】

前記ポリマーがさらに、少なくとも 1 つの水溶性又は親水性モノマーを含むことを特徴と  
する請求項 40 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

(技術分野)

本発明は、イオン感応性又はトリガ可能、水分散可能又は水溶性のカチオン系ポリマー及  
びポリマー配合物に関する。本発明はまた、イオン感応性又はトリガ可能、水分散可能又  
は水溶性のカチオン系ポリマー及びポリマー配合物の製造方法と、それらの使い捨て物品  
用のバインダ組成物としての適用性に関する。本発明はさらに、カチオン系ポリマー又は  
ポリマー配合物を含むイオン感応性又はトリガ可能、水分散可能なバインダ組成物からな  
る、湿潤拭取り材のような使い捨て物品に向けられている。

【0002】

(背景技術)

長年にわたって、おむつ、湿潤拭取り材、失禁用衣類、及び女性用ケア製品のような使い  
捨て物品を提供する産業では、廃棄性の問題に悩まされてきた。この問題に対処する多く  
の進展があったが、その弱点の 1 つは、水にすぐに溶けるか又は分解するが依然として十  
分な使用時の強度をもつ経済的な凝集性の繊維性ウェブを生産することができなかった。  
例えば、英国特許公開第 2, 241, 373 号、及び米国特許第 4, 186, 233 号を  
参照されたい。このような製品がない場合には、ユーザが製品をトイレに流すことにより

10

20

30

40

50

製品を廃棄できるようになる可能性は、なくならないとしても大きく減少される。さらに、良好に生分解又は光分解可能な製品の大部分が、仮に劣化するとしても劣化が長期にわたるプラスチックの中に包まれるか又はこのようなプラスチックによって互いに結合されるので、製品が廃棄物埋立地の中で分解する能力は非常に制限される。したがって、プラスチックが水の存在下で分解される場合には、プラスチックの封入又は結合の破断の結果として、内部成分が劣化することになる。

#### 【0003】

おむつ、女性用ケア製品、及び成人失禁ケア製品のような使い捨て製品は、水に流すことによって廃棄されるように形成することができる。通常、こうした製品は身体側ライナを備えており、この身体側ライナは、尿又は月経血のような流体を迅速に通して、製品の吸収体コアによって吸収されるようにしなければならない。典型的には、身体側ライナを、望ましくは柔軟性及び可撓性のような多くの特性を備える凝集性の繊維性ウェブとすることができる。典型的には、湿式又は乾式（空気）によって身体側ライナ材料の繊維性ウェブを形成し、全体として不規則な複数の繊維を積み重ね、それらを互いに接合し、バインダ組成物を用いて凝集性ウェブを形成することができる。過去のバインダ組成物は、この機能を良好に果たしていた。しかしながら、これらの組成物からなる繊維性ウェブは、非分散傾向があり、典型的な家庭の公衆衛生システムに問題を生じさせる。

10

#### 【0004】

過去のバインダ組成物より多くの分散性があり、多くの環境責任を担う現在のバインダ組成物が開発されてきた。バインダ組成物の類の1つは、水中での逆溶解性をもつポリマー性材料を含む。これらのバインダ組成物は、温水には溶けないが、トイレの中で見られるような冷水には溶ける。多くのポリマーが、水性媒体中で曇り点又は逆溶解特性を示すことが良く知られている。これらのポリマーは、(1) 蒸発遅延剤として（日本国特許第6207162号）、(2) 対応する温度変化に関連した鋭い色変化に起因する温度指示計として有用な温度感応性組成物として（日本国特許第6192527号）、(3) 特定の温度において不透明であり、該特定の温度より低く冷却されると透明になる熱感応性材料として（日本国特許第51003248号、及び日本国特許第81035703号）、(4) 良好な吸収特性を備え取り外しが簡単な創傷被覆材として（日本国特許第6233809号）及び(5) 水で流すことができるパーソナルケア製品の材料として（1996年4月23日にRichard S. Yeoに発行され、キンバリー・クラーク社に譲渡された米国特許第5,509,913号）を含む、種々の用途についての幾つかの刊行物に引用されている。

20

30

#### 【0005】

対象となる現在の他のバインダは、イオン感応性のバインダの類を含む。日本国東京のライオン社に譲渡された幾つかの米国及び欧州特許は、アクリル酸とアルキル又はアリルアクリレートからなるイオン感応性ポリマーを開示している。米国特許第5,312,883号、第5,317,063号、及び第5,384,189号並びに欧州特許第608460A1号を参照されたく、これらの開示を引用によりここに組み入れる。米国特許第5,312,883号においては、水に流すことができる不織ウェブに適したバインダとしてターポリマーが開示されている。部分的に中和されたアクリル酸、ブチルアクリレート、及び2-エチルヘキシルアクリレートからなる開示されたアクリル酸ベースのターポリマーは、世界の一部の地域においては水に流すことができる不織ウェブに用いるのに適したバインダである。しかしながら、部分的に中和されたターポリマーには少量のナトリウムアクリレートが存在しているので、これらのバインダは、約15ppmより多い $Ca^{2+}$ 及び/又は $Mg^{2+}$ を多く含む水の中では分散できない。約15ppmより多い $Ca^{2+}$ 及び/又は $Mg^{2+}$ イオンを含む水の中に入れられたとき、上述のバインダを用いる不織ウェブは、30g/インチより大きい引張強度を維持するが、これは、ウェブの「分散性」に悪影響を及ぼす。この提案された機構の欠点は、分子内又は分子外のいずれかにおいて、各カルシウムイオンが2つのカルボキシル基と結合することである。分子内会合によって、ポリマー鎖が巻き付けられ、これが最終的にポリマーの沈殿をもたらすことになる。分子

40

50

内会合は、架橋を生じさせる。分子内又は分子外のいずれで会合が起こっても、ターポリマーは、約15ppmより多い $Ca^{2+}$ 及び/又は $Mg^{2+}$ を含む水に溶けない。カルシウムイオンとターポリマーのカルボキシル基との間の強い相互作用によって、この会合は不可逆的なので、錯体の解離は極めて起こり難い。したがって、高い $Ca^{2+}$ 及び/又は $Mg^{2+}$ 濃度の溶液に曝された上述のポリマーは、たとえカルシウム濃度が減少した場合であっても水に分散することはない。米国内のほとんどの領域が、約15ppmより多い $Ca^{2+}$ 及び/又は $Mg^{2+}$ を含む硬水を有するので、これにより、水に流すことができるバイнда材料としてのポリマーの適用が制限される。

#### 【0006】

キンバリー・クラーク社に譲渡された係属中の特許出願、すなわちその開示内容が引用によりここに組み入れられる1998年12月31日に出願された米国特許出願第09/223,999号において、上で参照したライオン社への特許のアクリル酸ターポリマーの修飾が開示されている。特に、米国特許出願番号第09/223,999号は、修飾されていないライオン社のポリマーと比べると、例えば、 $Ca^{2+}$ 及び/又は $Mg^{2+}$ が200ppmまでのような相対的に硬い水において改善された分散性を有する、スルホン酸塩アニオン修飾アクリル酸ターポリマーを開示している。湿ったシートは、可撓性があり柔軟である。しかしながら、上で参照した特許のライオン社のイオン感応性ポリマー、及び係属中の出願のスルホン酸塩アニオンで修飾アクリル酸ターポリマーは、湿潤拭取り材のようなパーソナルケア製品のバイндаとして用いられる場合には、一般的に、最初のシート湿潤性が減少され、乾燥シートの剛性が増加し、シート粘着性が増加し、バイндаの噴射特性及び比較的高い製品コストが減少される。

10

20

#### 【0007】

分散性のパーソナルケア製品の別の手法は、日本国東京の花王社による米国特許第5,281,306号に開示されている。この特許は、水分解可能な洗浄シート、すなわちカルボキシル基を有する水溶性のバイндаを用いて処理された水分散性の繊維からなる湿潤拭取り材を開示している。洗浄シートは、5% - 95%の水混和性の有機溶媒と、塩と、95% - 5%の水とを含む洗浄剤で処理される。好ましい有機溶媒は、プロピレングリコールである。洗浄シートは、湿潤強度を保持し、有機溶媒ベースの洗浄剤に分散しないが、水には分散する。しかしながら、繊維性ウェブに適用するのを困難にするカルボキシメチルセルロースの高い粘度、有機溶媒の存在、及び硬水への感度のために、この特許の組成物は、商業的適用性が低い。

30

#### 【0008】

多くの特許が、水分散可能な材料又は水に流すことができる材料のための種々のイオン及び温度感応性組成物を開示しているが、柔軟性、可撓性、三次元性、及び弾力性、並びに体温における身体流体(便を含む)の存在下での吸上げ及び構造的一体性、及びトイレに流した後の真の繊維分散をもち、それにより下水管のツリー・ルート又はベンドにおいて製品が交絡しない分散可能な製品に対する必要性が存在している。さらに、当該技術分野においては、軟水及び硬水の地域を含む世界の全ての地域において水分散可能な水に流すことができる製品に対する必要性も存在している。さらに、それらが用いられる製品の湿潤性を低下させず、比較的簡単に噴射可能で一様に適用され製品の中に染み込む水分散可能なバイндаに対する必要性も存在している。最終的には、貯蔵中は安定しており、使用の際には所望のレベルの湿潤強度を保ち、有機溶媒を比較的含まないか又は実質的に含まない湿潤組成物で濡らされる水分散可能な水に流すことができる湿潤拭取り材に対する必要性が存在している。こうした製品は、過去の製品では成し得なかったことであるが、製品の安全性及び環境に対する配慮に対し妥協することなく、適正な費用で必要とされる。

40

#### 【0009】

(発明の開示)

本発明は、イオン感応性のカチオン系ポリマー及びポリマー配合物、並びにトリガ可能なカチオン系ポリマー及びポリマー配合物に向けられており、これらは文献に記載されている現在入手可能なイオン感応性のポリマーその他のポリマーに関連した上述の問題に対処

50

するように開発された。本発明のイオン感応性のポリマー配合物は、「トリガ特性」を有し、それによりポリマーは、約2%を上回る濃度の一価の塩の溶液のような特定のタイプ及び濃度の不溶化剤を含有する湿潤組成物に溶けないが、200ppm(100万分の1)までのカルシウム及びマグネシウムイオンを含有する硬水を含む水で希釈されたときには溶ける。カルシウムイオンによるイオン架橋により硬水中では分散性を失う幾つかのイオン感応性ポリマー組成物とは異なり、本発明のイオン感応性カチオン系ポリマー配合物は、数百ppmの濃度のカルシウム及び/又はマグネシウムイオンに対して敏感ではなく、pHの変動に対して敏感ではない。本発明のイオン種カチオン系ポリマー及びポリマー配合物は、「トリガ特性」を有し、それによりポリマーは、約0.5%を上回る濃度で溶液中で錯体アニオンを形成することができる二価金属塩のような特定のタイプ及び濃度の不溶化剤を含有する湿潤配合物に溶けないが、200ppm(100万分の1)までのカルシウム及びマグネシウムイオンを含有する硬水中に見られるような二価塩溶液といった他のイオンを含む水で希釈されたときには溶ける。その結果、本発明のポリマー配合物を含有する流すことができる製品は、硬水又は軟水中での分散性を維持する。

10

20

30

40

50

#### 【0010】

本発明のポリマー配合物は、身体側ライナ、流体分散材料、流体取り込み材料(サージ)又は種々のパーソナルケア製品のカバーストックのような用途のための空気堆積及び湿式堆積不織布のバインダ及び構成成分として有用である。本発明のポリマー配合物は、流すことができるパーソナルケア製品、特に皮膚の洗浄又は手当て、化粧落とし、マニキュア落とし、医療的ケアのような個人使用のための湿潤拭取り材、並びに洗浄剤、消毒剤などを含有する拭取り材を含むハード面洗浄、自動車の手入れに用いるための拭取り材のバインダ材料として特に有用である。水に流すことができる製品は、貯蔵中及び使用中の一体性又は湿潤強度を維持し、塩又はイオン濃度が臨界レベルより低く下がった場合には、トイレの中に捨てられた後ばらばらになるか又は分散する。処理に適した基体は、クレープ加工された又はクレープ加工されていないティッシュのようなティッシュ、コフォーム製品、水圧交絡ウェブ、空気堆積マット、フラフパルプ、不織ウェブ、及びそれらの複合材を含む。本発明に用いられるクレープ加工されていないティッシュ及び成形された三次元ティッシュウェブの製造方法は、本出願人が所有する、1997年8月15日に出願されたF. - J. Chen他の米国特許出願第08/912,906号の「湿潤性弾性ウェブ及びこれを用いて製造された使い捨て可能な物品」、1995年7月4日Chiu他に発行された米国特許第5,429,686号、1995年3月21日S. J. Suda11及びS. A. Engelに発行された米国特許第5,399,412号、1997年9月30日Wendt他に発行された米国特許第5,672,248号、及び1997年3月4日Farrington他に発行された米国特許第5,607,551号に見ることができ、これらの全ては引用によりその全体がここに組み入れられる。上記の特許の成形されたティッシュ構造は、湿潤拭取り材に良好な洗浄性をもたらすのに特に有用となり得る。良好な洗浄性はまた、他の基体に同様の風合いの度合いをもたらすことによって、また、テキスチャー化された布にエンボス加工すること、成形すること、濡らすこと、及び通気乾燥することなどによって、促進することができる。本発明のカチオン系ポリマー及びポリマー配合物は、ポリマー及びポリマー配合物が繊維に対して実体的なので、繊維性材料のバインダとして特に有用である。

#### 【0011】

実質的に乾いた状態の繊維その他の随意的材料を含有する空気流を計量することによって、通常は水平方向に移動するワイヤ形成スクリーンの上に空気堆積材料を形成することができる。繊維及び熱可塑性材料の空気堆積混合物に適したシステム及び装置は、例えば、1979年6月12日に発行され、米国特許第31,775号として1984年12月25日に再発行された(人名)米国特許第4,157,724号、1981年7月14日に発行された(人名)米国特許第4,278,113号、1981年4月28日に発行された(Dayの)米国特許第4,264,289号、1982年10月5日に発行された(Jacobsen他の)米国特許第4,352,649号、1982年10月12日に発

行された (Hosler 他) 米国特許第 4,353,687 号、1985 年 1 月 22 日に発行された (Kroyer 他) 米国特許第 4,494,278 号、1986 年 12 月 9 日に発行された (Johnson の) 米国特許第 4,627,806 号、1987 年 3 月 17 日に発行された (Nistri 他) 米国特許第 4,650,409 号、1988 年 2 月 16 日に発行された (Farley の) 米国特許第 4,724,980 号、及び 1987 年 2 月 3 日に発行された (Laurson 他) 米国特許第 4,640,810 号に開示されており、これらの開示の全てを引用によりここに組み入れる。

#### 【0012】

本発明はまた、バインダ組成物として上述の独特なポリマー配合物を用いて、カバーストック (ライナ)、取り込み (サージ) 材料及び湿潤拭取り材を含み、かつ典型的な硬水又は軟水中で見られるものより実質的に高い特定の濃度において一価イオン又は二価金属錯体アニオンのような第 1 イオン組成物を有する流体中で安定した水分散可能な不織材を作る方法を開示する。結果として得られる不織材は、調整されたイオン感応性により、水に流すことができ水分散可能であり、米国及び世界中のトイレに見られる水の硬度に関係なくトリガすることができる。

10

本発明はさらに、湿潤拭取り材のための改善された湿潤配合物を開示する。本発明のポリマー配合物を用いる湿潤拭取り材は、貯蔵の間に安定しており、使用中に所望のレベルの湿潤強度を維持し、有機溶媒を比較的含まないか又は実質的に含まない湿潤配合物か又は洗浄剤で濡らされる。

本発明のこれらの及び他の目的、特徴、及び利点は、開示された実施形態及び特許請求範囲の請求項の以下の詳細な説明を読むことにより明らかとなるであろう。

20

#### 【0013】

(発明を実施するための最良の形態)

本発明は、2つの異なるトリガ可能なカチオン系ポリマー又はポリマー組成物を用いて実施可能である。一方のトリガ可能なカチオン系ポリマー組成物は、イオン感応性カチオン系ポリマー組成物であり、他方はイオン特異性カチオン系ポリマー及びポリマー組成物である。これらの2つのシステムは、後で詳細に説明する。これらのカチオン系ポリマー組成物の各々はまた、随意的に、カチオン系ポリマー組成物の1つ又はそれ以上の物理的特性を変えるのに用いられ得るコバインダを含む。

#### 【0014】

水に流すことができるか又は水分散可能なパーソナルケア製品に用いるのに適した有効なイオン感応性又はトリガ可能なカチオン系ポリマー或いはカチオン系ポリマー配合物とするには、配合物は望ましくは、(1) 機能的なもの、すなわち制御された条件下で湿潤強度を維持し、世界中のトイレ及び流し台に見られるような軟水又は硬水中で迅速に溶けるか又は分散することと、(2) 安全な(毒性がない)もの、(3) 比較的経済的なものにすべきである。上記の因子に加えて、イオン感応性又はトリガ可能な配合物は、湿潤拭取り材のような不織基体のためのバインダ組成物として用いられたときには、望ましくは(4) 商業的基準で処理可能なもの、すなわち噴射すること(それにより高剪断において比較的低い粘度をもつバインダ組成物が要求される)などによって大規模基準で比較的迅速に適用され得るもの、及び(5) シート又は基体の許容可能なレベルの湿潤性をもたらすものとするべきである。本発明の湿潤拭取り材を処理する湿潤組成物は、幾つかの上述の利点をもたらすことができ、それに加えて、(6) 皮膚の刺激の減少又は他の利点のようなスキンケアの改善、(7) 触覚特性の改善、及び(8) 皮膚(皮膚を滑る)の上での摩擦と潤滑性との間の使用中のバランスをもたらすことによる良好な洗浄の促進の1つ又はそれ以上をもたらすことができる。本発明のイオン感応性又はトリガ可能なカチオン系ポリマー及びポリマー配合物並びにそれで作られた物品、特に後述する特定の湿潤組成物からなる湿潤拭取り材は、多くの又は全ての上記の基準を満たすことができる。もちろん、本発明の好ましい実施形態の全ての利点が、本発明の範囲内に含まれるもので達成される必要はない。

30

40

#### 【0015】

50



本発明のイオン感応性カチオン系ポリマーは、2つ、3つ又は4つの異なるモノマーから形成されても良い。本発明のコポリマーは、カチオンモノマーと少なくとも1つの疎水性モノマーとの重合生成物である。本発明のターポリマー又はテトラポリマーは、カチオンモノマーと、少なくとも1つの疎水性モノマーと、随意的に少なくとも1つの親水性モノマー又は水溶性非イオンモノマーとの重合生成物である。

本発明のイオン感応性カチオン系ポリマーに好ましいカチオン系ポリマーは、[2-(メタクリロイロキシ)エチル]トリメチル塩化アンモニウムである。

本発明のイオン感応性カチオン系ポリマーに用いるのに適した疎水性モノマーは、この限りではないが、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、エチルアクリレート、ラウリルアクリレート、及びヘキサデシルアクリレートのようなアルキルアクリレートを含む。アルキルアクリレートのメタクリル酸塩類似体も適している。

10

#### 【0016】

本発明のイオン感応性カチオン系ポリマーに用いるのに適した親水性モノマー又は水溶性の非イオン性モノマーは、この限りではないが、アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、及びヒドロキシメチルアクリルアミドのようなアクリルアミド及びメタクリルアミドベースのモノマーと、ヒドロキシアルキルアクリレート及びヒドロキシアルキルメタクリレート、並びにヒドロキシエチルメタクリレート及びヒドロキシエチルメタクリレートなどを含むアクリレート又はメタクリレートベースのモノマーと、ポリエチレングリコールアクリレート及びポリアルコキシルメタクリレート、並びにポリエチレングリコールメタクリレート(「PEG-MA」)のようなポリアルコキシルアクリレートとを含む。本発明のイオン感応性カチオン系ポリマーに用いるのに適した他の親水性モノマー又は水溶性の非イオンモノマーは、この限りではないが、N-ビニルピロリジノン、及びN-ビニルホルムアミドを含む。

20

#### 【0017】

本発明の好ましい第4級ポリマーは、以下の4つのモノマー、すなわち、アクリルアミド、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、及び[2-(メタクリロイロキシ)エチル]塩化トリメチルアンモニウムの重合生成物である。本発明の好ましいターポリマーは、3つの異なるモノマー、すなわちブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、及び[2-(メタクリロイロキシ)エチル]塩化トリメチルアンモニウムから形成される。本発明の好ましいコポリマーは、[2-(メタクリロイロキシ)エチル]塩化トリメチルアンモニウムと、ブチルアクリレート又は2-エチルヘキシルアクリレートとの重合生成物である。本発明の特に好ましいターポリマーは、[2-(メタクリロイロキシ)エチル]塩化トリメチルアンモニウムと、ブチルアクリレートと、2-エチルヘキシルアクリレートとの重合生成物である。アクリルアミド、[2-(メタクリロイロキシ)エチル]塩化トリメチルアンモニウム、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートの全ては、ウィスコンシン州ミルウォーキー所在の Aldrich Chemical 社から入手可能である。

30

#### 【0018】

アクリルアミド、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、[2-(メタクリロイロキシ)エチル]塩化トリメチルアンモニウムから形成されたイオン感応性第4級ポリマーにおいては、第4級ポリマー中のモノマーのモルパーセントは、以下の通りである。アクリルアミドが約35から約80モルパーセントより少なく、ブチルアクリレートが0より多く約45モルパーセントまでであり、2-エチルヘキシルアクリレートが0より多く約65モルパーセントまでであり、[2-(メタクリロイロキシ)エチル]塩化トリメチルアンモニウムが0より多く約20モルパーセントまでである。より特定的には、第4級ポリマー中のモノマーのモルパーセントは、アクリルアミドが約50から約67モルパーセントまでであり、ブチルアクリレートが約15から約28モルパーセントまでであり、2-エチルヘキシルアクリレートが約7から約15モルパーセントまでであり、[2-(メタクリロイロキシ)エチル]塩化トリメチルアンモニウムが0より多く約10

40

50

モルパーセントまでである。最も特定的には、第4級ポリマー中のモノマーのモルパーセントは、アクリルアミドが約57から約66モルパーセントまでであり、ブチルアクリレートが約15から約28モルパーセントまでであり、2-エチルヘキシルアクリレートが約7から約13モルパーセントまでであり、[2-(メタクリロイロキシ)エチル]塩化トリメチルアンモニウムが約1から約6モルパーセントまでである。

ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、[2-(メタクリロイロキシ)エチル]塩化トリメチルアンモニウムから形成されたイオン感応性コポリマー及びターポリマーにおいては、ターポリマー中のモノマーのモル濃度は以下の通りである。ブチルアクリレートが0から約90モルパーセントまでであり、2-エチルヘキシルアクリレートが0から約75モルパーセントまでであり、[2-(メタクリロイロキシ)エチル]塩化トリメチルアンモニウムが5から約60モルパーセントまでである。

10

#### 【0019】

本発明のイオン感応性ターポリマー及び第4級ポリマーは、ポリマーの最終的な使用に応じて変化する平均分子量をもち得る。本発明の第4級ポリマーは、約10,000から約5,000,000までの範囲の重量平均分子量をもつ。より特定的には、本発明の第4級ポリマーは、約25,000から約2,000,000まで、もっと特定的には約200,000から約1,000,000までの範囲の重量平均分子量をもつ。本発明のターポリマーは、約10,000から約5,000,000までの範囲の重量平均分子量をもつ。より特定的には、本発明のターポリマーは、約25,000から約2,000,000まで、もっと特定的には約200,000から約1,000,000までの範囲の重量

20

平均分子量をもつ。本発明のイオン感応性のターポリマー及び第4級ポリマーは、種々の重合方法、望ましくは溶液重合方法に従って調製されてもよい。重合方法に適した溶媒は、この限りではないが、メタノール、エタノール及びプロパノールのような低級アルコール、水と上記の1つ又はそれ以上の低級アルコールとの混合溶媒、及び水とアセトン又はメチルエチルケトンのような1つ又はそれ以上の低級ケトンの混合溶媒を含む。

#### 【0020】

本発明の重合方法においては、フリーラジカル重合開始剤のいずれかを用いても良い。特定の開始剤の選択は、この限りではないが、重合温度、溶媒、及び使用するモノマーを含む因子の数に依存しうる。本発明に用いるのに適した重合開始剤は、この限りではないが、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス(N,N'-ジメチレンイソブチルアミジン)、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、及び過酸化水素水を含む。重合開始剤の量は、望ましくは、存在するモノマーの総重量に基づき約0.01から5重量パーセントまでの範囲とされ得る。

30

重合温度は、使用される重合溶媒、モノマー及び開始剤に応じて変えてもよいが、一般に、約20 から約90 までの範囲である。重合時間は通常約2から約8時間までの範囲に及ぶ。

#### 【0021】

本発明の別の実施形態においては、上述のイオン感応性カチオン系ポリマー配合物は、水に流すことができ、及び/又は水に流すことはできない製品のバインダ材料として用いられる。米国内で水に流すことができる製品のバインダ材料として有効なものとするために、本発明のイオン感応性ポリマー配合物は、乾燥するか又は比較的高濃度の一価イオンの存在下では安定なまま残ってそれらの一体性を維持するが、約200ppm又はそれ以上の二価イオン、特にカルシウム及びマグネシウムを含有する水に溶けるようにされる。望ましくは、本発明のイオン感応性カチオン系ポリマー配合物は、一価及び/又は二価イオンを含む1つ又はそれ以上の無機塩及び/又は有機塩を少なくとも約2重量パーセント含有する塩溶液に溶けない。より望ましくは、本発明のイオン感応性カチオン系ポリマー配合物は、一価及び/又は多価イオンを含む1つ又はそれ以上の無機塩及び/又は有機塩を

40

50

約2重量パーセントから約5重量パーセントまで含有する塩溶液に溶けない。さらに望ましくは、本発明のイオン感応性ポリマー配合物は、一価及び/又は多価イオンを含む1つ又はそれ以上の無機塩及び/又は有機塩を約2重量パーセントから約4重量パーセントまで含有する塩溶液に溶けない。適当な一価イオンは、この限りではないが、 $\text{Na}^+$ イオン、 $\text{K}^+$ イオン、 $\text{Li}^+$ イオン、 $\text{NH}_4^+$ イオン、低分子量第4級アンモニウム化合物(例えば側基のいずれかに5つより少ない炭素を有するもの)、並びにこれらの組合せを含む。適当な多価イオンは、この限りではないが $\text{Zn}^{2+}$ 及び $\text{Ca}^{2+}$ を含む。

#### 【0022】

米国化学協会によって行われた現在の研究によれば、米国にわたる水の硬度は大きく変動し、 $\text{CaCO}_3$ の濃度は、軟水のゼロ付近から非常に硬い水の約500ppm $\text{CaCO}_3$ ( $\text{Ca}^{2+}$ イオンは約200ppm)までの範囲に及ぶ。米国(及び全世界)にわたるポリマー配合物の分散性を保証するために、本発明のイオン感応性カチオン系ポリマー配合物は、望ましくは約50ppmまでの $\text{Ca}^{2+}$ 及び/又は $\text{Mg}^{2+}$ イオンを含有する水に溶ける。より望ましくは、本発明のイオン感応性カチオン系ポリマー配合物は、約100ppmまでの $\text{Ca}^{2+}$ 及び/又は $\text{Mg}^{2+}$ イオンを含有する水に溶ける。さらに望ましくは、本発明のイオン感応性カチオン系ポリマー配合物は、約150ppmまでの $\text{Ca}^{2+}$ 及び/又は $\text{Mg}^{2+}$ イオンを含有する水に溶ける。さらにもっと望ましくは、本発明のイオン感応性カチオン系ポリマー配合物は、約200ppmまでの $\text{Ca}^{2+}$ 及び/又は $\text{Mg}^{2+}$ イオンを含有する水に溶ける。

#### 【0023】

イオン特異性カチオン系ポリマー組成物

湿潤拭取り材のような織成又は不織基体のバインダとして用いられたときに、上述のイオン感応性ポリマー組成物は、イオンのトリガ可能性により乾燥状態の又は湿潤状態の強度を維持する助けとなる。高濃度の塩は、バインダを不溶化してウェブ用の接着剤として機能させる。この作用は「塩析」と呼ばれる。上記の開示は、有用なイオン感応性ポリマー組成物と有用なポリマー/塩の組合せを特定し、これは使用中及び貯蔵条件下での高い強度を可能にするが、塩濃度が臨界レベルを下回ったときにウェブがトイレでばらばらになるようにする。本発明の一部として、広範囲のポリマー組成物がこうしたトリガ可能な用途に有用となり得ることが見出されてきたが、これらの組成物がトリガ可能にされる機構は、塩濃度及び種類によって変化する。したがって、カチオン系ポリマー、塩のカチオン種、及び塩のアニオン種の性質に依存するイオン特異性トリガシステムが見出されてきた。さらに、強度/分散性は、両方のイオンの種類によって緊密に調整されることが見出されてきた。これらの新しいカチオン系ポリマーバインダ/塩の組合せは、pHに依存しないだけでなく水の硬度に対して比較的敏感でないが、従来のシステムよりかなり低い塩の添加レベルで機能するイオン特異性トリガシステムをもたらすのに使用可能である。ここで用いられる本発明のイオン感応性ポリマー及びイオン特異性ポリマーの両方は、トリガ可能なポリマーと呼ばれる。

#### 【0024】

本発明のイオン特異性カチオン系ポリマーは、1)カチオンモノマー、2)少なくとも1つの水溶性の疎水性モノマー、及び随意的に3)親水性及び/又は水溶性非イオン性モノマーからなる。本発明に有用なカチオンモノマーは、この限りではないが、[2-(メタクリロイロキシ)エチル]塩化トリメチルアンモニウム、(3-アクリルアミドプロピル)塩化トリメチルアンモニウム、N,N-ジアリルジメチル塩化アンモニウム、アクリロキシエチルトリメチル塩化アンモニウム、アクリロキシエチルジメチルベンジル塩化アンモニウム、メタクリロキシエチルジメチル塩化アンモニウム、メタクリロキシエチルトリメチルベンジル塩化アンモニウム及び第4級ビニルピリジンから選択される第4級アンモニウムモノマーを含む。二価金属錯体アニオンの存在下で水に溶けない疎水性モノマーと共重合体化されたときにイオノマーを形成する他のビニル官能モノマーも、本発明に有用である。

#### 【0025】

本発明に有用な水に溶けない疎水性モノマーは、*n*-ブチルアクリレート及び2-エチルヘキシルアクリレートを含む。他の*n*-アルキル又は分岐アルキル、アクリルアミド、アクリルエステル、及び二価金属錯体アニオンの存在下でカチオンモノマーと共重合体化されたときにイオノマー又はイオノマー状の構造を形成する他のビニル官能モノマーも、本発明に有用である。

本発明に有用な親水性及び/又は水溶性非イオンモノマーは、(メチル)-アクリルアミド、ジアセトンアクリルアミドのような置換(メチル)-アクリルアミド、ヒドロキシアルキル(メチル)-アクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート又はヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)のようなヒドロキシアルキルアクリレート、ポリエチレングリコールアクリレート、ポリエチレングリコールメタクリレート、及びビニルピロリドンを含む。二価金属錯体アニオンの存在下で水に溶けない疎水性モノマー及びカチオンモノマーと共重合体化されたときにイオノマーを形成する他のビニル官能モノマーも、本発明に有用である。

10

20

30

40

50

#### 【0026】

好結果をもたらすイオン特異性カチオン系ポリマーバインダを開発する鍵は、種々のポリマー組成物の注意深い研究を通じて親水性モノマーと疎水性モノマーとのバランスを制御することである。また、後述する実施例に示すような特定のカチオン及びアニオンタイプをもつバインダの性能の試験及び観測は、提案された機構の進歩につながる。如何なる方法においても提案された機構によって限定されることを意味するのではなく、本出願人は、本発明のイオン特異性ポリマー組成物は以下のように作用すると考えている。後で示すこれらの結果は、従来のシステムに見られる「塩析」作用ではなく「イオン特異性」相互作用を示す。イオン強度は、影響を及ぼし得るが、ここに提示されたデータは、疎水性会合とイオン特異性相互作用に基づく新しいタイプのトリガ機構を明白に示す。この機構の性質は、最近まであまり理解されていなかった。 $Zn^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 及び $Mg^{2+}$ のような或る種の二価金属イオンは、溶液中で $(ZnCl_4)^{2-}$ のようなハロゲンアニオンと錯イオンを形成すると考えられる(F. Albert Cotton及びGeoffrey W. L. Gillmanの「Advanced Inorganic Chemistry」、John Wiley and Sons, 1980年)。これらの錯イオンは、第4級アンモニウムイオンのような大きなカチオンの塩として分離される。さらに、これらの相互作用は、低い誘電率の媒体中で強くなりうる。 $Ca^{2+}$ 及び $Mg^{2+}$ は、通常は水中で錯体を形成しないが、低級ケトン及びアルコール中(すなわち低い誘電率)では錯体を形成する。

#### 【0027】

したがって、二価金属イオンに依存する機構は、カチオンコポリマー及びターポリマーの第4級アンモニウム基の存在下で錯体アニオンを形成し得ると考えられる。これらの錯イオンは、同じポリマー分子か又は他の分子の第4級アンモニウム基に「橋かけ」して、ブセド-架橋構造をもたらすと考えられる。さらに、これらの錯イオン群は、イオノマー又はイオノマー状のドメインにまとめられ、全体的形態を与え、それにより比較的低い塩濃度で良好なウェブ強度をもたらす。錯体アニオンの形成は、金属及び対イオンの濃度に非常に依存するので、硬水において見られるように他のイオンの濃度が比較的高くても、他のイオンを含み得る水で希釈されるとウェブは再び分散可能になる。

#### 【0028】

カチオンモノマーと水に溶けない疎水性モノマーから作られたイオン特異性コポリマーにおいては、コポリマー中のモノマーのモルパーセントは、以下の通りである。カチオンモノマーは、約10から約50モルパーセントより少ない量までであり、水に溶けない疎水性モノマーは、50より多く約90モルパーセントまでである。より特定的には、コポリマー中のモノマーのモルパーセントは、カチオンモノマーが約15から約25モルパーセントまでであり、水に溶けない疎水性モノマーが約70から約85モルパーセントまでである。より特定的には、コポリマー中のモノマーのモルパーセントは、カチオンモノマーが約20モルパーセントであり、水に溶けない疎水性モノマーが約80モルパーセントで

ある。

【0029】

カチオン系ポリマーと、水に溶けない疎水性モノマーと、水溶性の又は親水性のモノマーとから作られたイオン特異性ターポリマーにおいては、ターポリマー中のモノマーのモルパーセントは、以下の通りである。カチオンモノマーは約5から50モルパーセントより少ない量までであり、水に溶けない疎水性モノマーは約30から約90モルパーセントまでであり、水溶性の又は親水性のモノマーは約10から約60モルパーセントまでである。

本発明のイオン特異性コポリマー及びターポリマーは、ポリマーの最終的な使用に応じて変化する平均分子量をもち得る。本発明のコポリマー及びターポリマーは、約10,000から約5,000,000までの範囲の重量平均分子量をもつ。より特定的には、本発明のコポリマー及びターポリマーは、約25,000から約2,000,000まで、もっと特定的には約200,000から約1,000,000までの範囲の重量平均分子量をもつ。

本発明のイオン特異性コポリマー及びターポリマーは、イオン感応性カチオン系ポリマーについて上記で説明されたのと同じフリーラジカル重合方法によって調製されても良い。

【0030】

上述のように、イオン特異性カチオン系ポリマーの機構は、湿潤溶液中でのポリマーカチオンの相互作用と、量及びアニオンの特定の形式に依存する。アニオンは、錯体アニオンを形成する二価金属イオンでなければならないことが本発明の一部として見出されている。さらに、二価金属イオンの対イオンも、本発明の実施性に影響を及ぼすように見える。本発明に有用な二価金属イオンは、 $Zn^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 及び $Mg^{2+}$ を含む。本発明に有用な二価金属イオンの対イオンは、ハロゲンイオン、特に $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、及び $I^-$ を含む。したがって、本発明に有用な塩は、 $ZnCl_2$ 、 $MgCl_2$ 、及び $CaCl_2$ を含む。カチオン系ポリマーの第4級アンモニウム基の存在下で錯体アニオンを形成する他の二価金属塩も、本発明に有用である。

【0031】

同様に、提案された機構に制限されることを望むのではないが、 $Zn^{2+}$ のような或る種の二価イオンは、溶液中で $(ZnCl_4)^{2-}$ のようなハロゲンアニオンと錯イオンを形成し得ると思われる(F. Albert Cotton及びGeoffrey Williamの「Advanced Inorganic Chemistry」、John Wiley and Sons, 1980年)。これらの錯イオンは、第4級アンモニウムイオンのような大きなカチオンの塩として分離される。さらに、これらの相互作用は、低い誘電率の媒体中で強くなりうる。 $Ca^{2+}$ 及び $Mg^{2+}$ は、通常は水中で錯体を形成しないが、低級ケトン及びアルコール中(すなわち低い誘電率)では錯形成する。

【0032】

したがって、この機構は、コポリマー及びターポリマーの第4級アンモニウム基の存在下で錯体アニオンを形成する二価金属イオンに関係すると考えられる。これらの錯イオンは、同じポリマー分子か又は他の分子の第4級アンモニウム基に「橋かけ」して、プセドージャ橋構造をもたらすと考えられる。さらに、これらの錯イオン群は、イオノマー又はイオノマー状のドメインにまとめられ、全体的形態を与え、それにより特定の量及びタイプの塩を含有する溶液中での良好なウェブ強度が得られる。錯体アニオンの形成は、金属及び対イオンの濃度に非常に依存するので、臨界的な量のこれらの錯体アニオンを含有しないが硬水又は軟水において見られるような他の一価又は二価イオンを含有し得る水で希釈されるとウェブは再び分散可能になる。

【0033】

本発明の別の実施形態においては、上述のイオン特異性カチオン系ポリマー配合物は、水に流すことができる及び/又は水に流すことはできない製品のバインダ材料として用いられる。米国内で水に流すことができる製品のバインダ材料として有効なものとするために、本発明のイオン特異性カチオン系ポリマー配合物は、乾燥するか又は比較的高濃度のイ

10

20

30

40

50

オンの存在下では安定なまま残ってそれらの一体性を維持するが、約200ppm又はそれ以上の二価イオン、特にカルシウム、マグネシウム及びスルホン酸イオンを含有する水に溶けるようにされる。望ましくは、本発明のイオン特異性カチオン系ポリマー配合物は、錯体アニオンを形成することができる1つ又はそれ以上の二価金属塩を少なくとも約0.5重量パーセント含有する溶液に溶けない。より望ましくは、本発明のイオン特異性カチオン系ポリマー配合物は、錯体アニオンを形成することができる1つ又はそれ以上の二価金属塩を約1重量パーセントから約5重量パーセントまで含有する溶液に溶けない。さらに望ましくは、本発明のイオン特異性カチオン系ポリマー配合物は、錯体アニオンを形成することができる1つ又はそれ以上の二価金属塩を約2重量パーセントから約4重量パーセントまで含有する溶液に溶けない。

10

## 【0034】

米国（及び全世界）にわたるポリマー配合物の分散性を保証するために、本発明のイオン特異性カチオン系ポリマー配合物は、望ましくは約50ppmまでの $Ca^{2+}$ 及び/又は $Mg^{2+}$ イオンを含有する水に溶ける。より望ましくは、本発明のイオン特異性カチオン系ポリマー配合物は、約100ppmまでの $Ca^{2+}$ 及び/又は $Mg^{2+}$ イオンを含有する水に溶ける。さらに望ましくは、本発明のイオン特異性カチオン系ポリマー配合物は、約150ppmまでの $Ca^{2+}$ 及び/又は $Mg^{2+}$ イオンを含有する水に溶ける。さらにもっと望ましくは、本発明のイオン特異性カチオン系ポリマー配合物は、約200ppmまでの $Ca^{2+}$ 及び/又は $Mg^{2+}$ イオンを含有する水に溶ける。

## 【0035】

20

## コバインダポリマー

上述のように、本発明のカチオン系ポリマー配合物は、単一のトリガ可能なポリマーか、或いは、少なくとも1つのポリマーはトリガ可能なポリマーである1つ又はそれ以上の異なるポリマーの組合せから形成される。第2のポリマーを、コバインダポリマーとしても良い。コバインダポリマーは、トリガ可能なポリマーと組み合わせられたときに、コバインダポリマーが望ましくはトリガ可能なポリマー中で大きく分散する、すなわちトリガ可能なポリマーが望ましくは連続相となり、コバインダポリマーが望ましくは不連続相となるようなタイプ及び量である。コバインダポリマーも、幾つかの付加的な基準を満たせることが望ましい。例えば、コバインダポリマーは、トリガ可能なポリマーのガラス転移温度より低いガラス転移温度、すなわち $T_g$ をもつことができる。さらに又は或いは、コバインダポリマーは、水に溶けないものとすることができる、すなわちトリガ可能なポリマーの剪断粘度を減らすことができる。コバインダは、トリガ可能なポリマーの固体質量に対して約45%又はそれ以下、特定的には約30%又はそれ以下、より特定的には約20%又はそれ以下、もっと特定的には約15%又はそれ以下、最も特定的には約10%又はそれ以下のレベルで存在することができる、例示的な範囲は、約1%から約45%までか又は約25%から約35%まで、並びに約1%から約20%までか又は約5%から約25%までである。存在するコバインダの量は、水に溶けない結合部又はフィルムを形成する可能性をもつコバインダにおいては、コバインダが十分な架橋すなわち溶けない結合を形成して処理された基体の分散性を脅かすことができない不連続相のまま残るようにするのに十分低いものとすべきである。一実施形態においては、本発明のポリマー配合物は、約75重量パーセントのトリガ可能なポリマーと約25重量パーセントのコバインダから構成することができる。

30

40

## 【0036】

必ずしもそうである必要はないが、コバインダポリマーは、トリガ可能なポリマーと組み合わせられたときに、トリガ可能なポリマーの剪断粘度を、トリガ可能なポリマーとコバインダポリマーとが組み合わせられたものが噴射可能となる程度まで減少させることが望ましい。噴射可能とは、ポリマーを噴射することによって不織繊維性基体に適用可能であることを意味し、基体にわたるポリマーの分布と基体の中へのポリマーの透過は、ポリマー配合物が基体に均一に適用されるようなものにされる。

コバインダポリマーは、エマルジョンラテックスの形態とすることができる。こうしたラ

50

テックスエマルジョンに用いられる界面活性剤システムは、トリガ可能なポリマーの分散性に対して実質的に影響を及ぼさないようなものにするべきである。

【0037】

幾つかの実施形態においては、トリガ可能なポリマーとコバインダポリマーとの組合せは、トリガ可能なポリマーのみを有する物品に比べて、それらを適用した物品の剛性を減らす。湿潤拭取り材を形成するためにトリガ可能なポリマーが木材パルプの空気堆積層のような不織基体に適用されたときには、不織シートは、乾燥した基体の脆性が実行性に悪影響を及ぼし得るときに、乾燥した製品の感触や、処理の間の乾燥したウェブの取り扱い性を悪くする望ましくない量の剛性をもちうるが見出される。トリガ可能なポリマーとコバインダポリマーとを組み合わせることによって、こうした物品の剛性を減らすことができる。

10

【0038】

本発明のコバインダポリマーは、ポリマーの最終的な使用に応じて変化する平均分子量をもち得る。コバインダポリマーは、約500,000から約200,000,000までの範囲の重量平均分子量をもつ。より望ましくは、コバインダポリマーは、約500,000から約100,000,000までの範囲の重量平均分子量をもつ。

上記の基準の多く又は全てを満たすことができるコバインダポリマーは、この限りではないが、ポリ(エチレン-ビニルアセテート)、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(スチレン-アクリル)、ビニルアクリルターポリマー、ネオプレン、ポリエステルラテックス、アクリルエマルジョンラテックス、ポリ塩化ビニル、エチレン塩化ビニルコポリマー、カルボキシレート化酢酸ビニルラテックス等を含み、これら全ては架橋しない(例えばN-メチロールアクリルアミド又は他の架橋剤でないもの)、架橋する、又は架橋しうる(すなわち存在する架橋剤と共に調製される)が、最終生成物においては実質的に架橋しないものとすることができる。

20

特に好ましい非架橋ポリ(エチレン酢酸ビニル)は、ニュージャージー州ブリッジウォーター所在のナショナル・スターチ・アンド・ケミカル社から入手可能なDur-O-Set(登録商標)RBである。特に好ましい非架橋ポリ(スチレン-ブタジエン)は、ノースカロライナ州シャーロット所在のMallard Creek Polymers社から入手可能なRovene(登録商標)4817である。特に好ましい非架橋ポリ(スチレン-アクリル)は、ペンシルベニア州フィラデルフィア所在のRohm and Haas社から入手可能なRhoplex(登録商標)NM1715Kである。

30

【0039】

ラテックスコバインダ又は架橋可能となり得るコバインダのいずれかが用いられるときには、ラテックスは、繊維性基体を互いに結合して物品の分散性に影響を及ぼす実質的に水に溶けない結合を形成することが防止されるべきである。したがって、ラテックスは、NMAのような架橋剤なしとするか、又は架橋剤のための触媒なしとするか、或いはこの両方とすることができる。或いは、架橋剤か又は触媒を妨害して、物品が通常架橋温度まで加熱されても架橋が妨げられるように、抑制剤を添加しても良い。こうした抑制剤は、フリーラジカル・スカベンジャー、メチルヒドロキノン、t-ブチルカテコール、水酸化カリウムのようなpH制御剤等を含むことができる。N-メチロール-アクリルアミド(NMA)のような或るラテックス架橋剤においては、例えば、8か又はそれより高いpHのような上昇されたpHは、通常架橋温度(例えば約130又はそれより高い温度)において架橋を妨害し得る。或いはまた、ラテックスコバインダを含む物品は、架橋が起こる温度範囲を下回る温度に維持して、架橋剤の存在が架橋を招かないようにするか、又は物品の分散性が脅かされない程度に架橋度を十分に低く維持することができる。或いはまた、架橋可能なラテックスの量を閾値レベルより低く保って、架橋を有するときであっても物品が分散可能なままであるようにすることができる。例えば、イオン感応性バインダ中に個別の粒子として分散された少量の架橋可能なラテックスは、十分に架橋されたときであっても分散することが可能である。後の実施形態においては、ラテックスの量は、イオン感応性バインダに対して約20重量パーセントを下回り、より特定的には約15重

40

50

量パーセントを下回るものとすることができる。

【0040】

ラテックス組成物は、架橋可能であるかどうかにかかわらず、コバインダである必要はない。その中に分散された有用な非架橋ラテックスエマルジョンを含有する好結果が得られるイオン感応性バインダフィルムの特微鏡写真は、ラテックスコバインダ粒子がイオン感応性バインダ内に個別の実体として残り、恐らくはフィラー材料としてある程度働けることを示している。随意的には添加された界面活性剤/分散剤からなるトリガ可能なバインダ中に分散された鋳物又は粒子フィラーを含む他の材料は、同様の役割を果たせると考えられる。例えば、1つの想定される実施形態においては、Presperse, Inc. 社(ニュージャージー州ピスカタウェイ所在)の自由に流動するGanzpearl PS-8F粒子、約0.4ミクロンの粒子を含むスチレン/ジビニルベンゼンコポリマーを、トリガ可能なバインダ中に約2から10重量パーセントまでのレベルで分散させて、トリガ可能なバインダの機械的特性、触覚特性、及び光学特性を変えることができる。他のフィラー状の手法は、金属、ガラス、炭素、鋳物、石英、及び/又はアクリル性又はフェノール性のようなプラスチックの微粒子、ミクロスフェア、又はマイクロビーズと、それらの内部にシールされた不活性ガス雰囲気をもつ中空の粒子を含み得る。その例は、スウェーデンのExpancel社からの加熱されると実質的に膨張するEXPANCELフェノール性ミクロスフェアか、又はペンシルバニア州のPQ社から入手可能なPM6545として知られているアクリル性ミクロスフェアを含む。トリガ可能なバインダ中に溶解されたCO<sub>2</sub>を含む発泡剤も、トリガ可能なバインダのマトリックス内の気泡として、有用な不連続性をもたらすことができ、トリガ可能なバインダ内の分散された気相をコバインダとして働くようにする。一般に、製品の水分散性に影響を及ぼすように繊維を結合する多くの共有結合を与える状態でもたらされるものでなければ、バインダ、特に接着剤と混和しない適合可能な材料のいずれか、又はそれ自体の結合特性を、コバインダとして用いることができる。しかしながら、付加的な噴射粘度の減少といった利点ももたらすこれらの材料は、特に好ましいものとなり得る。架橋剤を含有しないか又は減少された量の架橋剤を含有するラテックスのような接着剤コバインダは、上昇された温度での乾燥を含む広範囲の処理条件において良好な結果をもたらすのに特に有用と見出されている。

10

20

30

【0041】

上述のように、コバインダポリマーのT<sub>g</sub>は、トリガ可能なポリマーのT<sub>g</sub>より低くすることができ、これは、特に乾燥状態の処理された基体の可撓性を改善すると考えられる。以下に示された表1は、本発明に有用な幾つかの好ましいポリマーのガラス転移温度の比較である。

表1 選択されたポリマーのガラス転移温度

ポリマー	ガラス転移温度-T <sub>g</sub>
後述の実施例2からのカチオンサンプル#1	15 °C
後述の実施例2からのカチオンサンプル#6	24 °C
Rhoplex NW 1715K(乾燥)	-6 °C
Rovene 4817(乾燥)	-4 °C
Elite 33(乾燥)	-10 °C
Elite 22(乾燥)	-15 °C

40

【0042】

別の実施形態においては、本発明のトリガ可能なポリマー配合物は、約55から約95重量パーセントまでのトリガ可能なポリマーと、約5から約45重量パーセントまでのポリ

50



(エチレン - 酢酸ビニル) からなる。より望ましくは、本発明のトリガ可能なポリマー配合物は、約 75 重量パーセントのトリガ可能なポリマーと、約 25 重量パーセントのポリ(エチレン - 酢酸ビニル) からなる。

**【0043】**

上述のように、有用なコバインダポリマーは、Rovene (登録商標) シリーズ (ノースカロライナ州シャーロット所在の Mallard Creek Polymers 社から入手可能なスチレンブタジエン格子)、Rohm and Haas Company 社の Rhoplex (登録商標) 格子、及びナショナル・スターチ社の Elite (登録商標) 格子から選択されたものを含む種々の市販のラテックスエマルジョンを含み得る。ポリマーエマルジョン又は分散剤は、通常は、典型的には球形状である架橋可能なエチレン酢酸ビニルコポリマーのような小さいポリマー粒子を含み、水に分散され低分子量の乳化剤か又は高分子量の保護コロイドのような界面活性剤と共に安定化される。適正なエマルジョンシステムの選択は、エマルジョンがカチオンバインダと相互作用してトリガ特性を阻害しないように注意して行わなければならない。

10

**【0044】**

これらの液体バインダは、噴射又は泡適用、浸水ニップ含浸、カーテン・コーティング等の後に乾燥させることを含む不織ウェブのバインダ処理の分野において知られている方法によって、空気堆積ウェブか又は他の基体に適用可能である。一般に、Union Oil Chemicals Divisions 社の 76 RES 7800、National Starch and Chemical Corporation からの Duroset RB (登録商標)、Resyn (登録商標) 25 - 1103、Resyn (登録商標) 25 - 1109、Resyn (登録商標) 25 - 1119、及び Resyn (登録商標) 25 - 1189 のような酢酸ビニルコポリマー格子、Air Products and Chemicals Inc. からの Airflex (登録商標) エチレン - 酢酸ビニルのようなエチレン - 酢酸ビニルコポリマーエマルジョン、Rohm and Haas Company からの Rhoplex (登録商標) AR - 74 のようなアクリル - 酢酸ビニルコポリマーエマルジョンと、Reichhold Chemicals Inc. からの Synthemul (登録商標) 97 - 726、National Starch and Chemical Corporation からの Resyn (登録商標) 25 - 1140、25 - 1141、25 - 1142 及び Resyn - 6820、Union Oil Chemicals Divisions 社からの 76 RES 3103 のようなビニルアクリルターポリマー格子、National Starch and Chemical Corporation からの Resyn (登録商標) 251110、Rohm and Haas Company からの Rhoplex (登録商標) B - 15J、Rhoplex (登録商標) P - 376、Rhoplex (登録商標) TR - 407、Rhoplex (登録商標) E - 940、Rhoplex (登録商標) TR934、Rhoplex (登録商標) TR - 520、Rhoplex (登録商標) HA - 24、Rhoplex (登録商標) NW1825 のようなアクリルエマルジョンラテックスと、B.F. Goodrich Chemical Group からの Hycar (登録商標) 2600X322、Hycar (登録商標) 2671、Hycar (登録商標) 2679、Hycar (登録商標) 26120、及び Hycar (登録商標) 2600X347 と、Union Oil Chemicals Divisions 社から入手可能な 76 RES 4100 及び 76 RES 8100 のようなスチレン - ブタジエン格子と、Reichhold Chemical Inc. から入手可能な Tylac (登録商標) 樹脂エマルジョン 68 - 412、Tylac (登録商標) 樹脂エマルジョン 68 - 067、68 - 319、68 - 413、68 - 500、68 - 501、Dow Chemical Company から入手可能な DL6672A、DL6663A、DL6638A、DL6626A、DL6620A、DL615A、DL617A、DL620A、DL640A、DL650A と、Serva Biochemicals 社から入手可能なネオプレンのようなゴム格子と、Eastman Chemical Company から入手可能

20

30

40

50

なEastman AQ29Dのようなポリエステル格子と、B.F. Goodrich Chemical GroupからのGeon(登録商標)352のような塩化ビニル格子と、Air Products and Chemicals社からのAirflex(登録商標)エチレン-塩化ビニルのようなエチレン-塩化ビニルコポリマーエマルジョンと、Air Products and Chemicals社からのVinac(登録商標)のようなポリビニル酢酸ホモポリマーエマルジョンと、Reichhold Chemical Inc.からのSynthemul(登録商標)合成樹脂エマルジョン40-502、40-503、及び97-664のようなカルボキシレート化酢酸ビニルエマルジョン樹脂と、Rohm and Haas CompanyからのPolycob(登録商標)2149、2150、及び2171を含む多種多様なラテックス・コンパウンドその他の樹脂又はエマルジョンを考慮に入れることができる。シリコンエマルジョン及びバインダも考慮に入れることができる。

10

20

30

40

50

#### 【0045】

コバインダポリマーは、バインダ混合物を適用した後に基体の湿潤性を向上させる界面活性化合物を含むことができる。トリガ可能なポリマー配合物で処理された乾燥した基体の湿潤性は、トリガ可能なポリマー配合物の疎水性部分が乾燥の間に気相に向かって選択的に配向されて、湿潤組成物に界面活性剤が添加されない限り、後で湿潤組成物が適用されたときに濡れるのを困難にする疎水性表面を形成することになるので、或る実施形態においては問題となりうる。コバインダポリマー中の界面活性剤又は他の表面活性成分は、トリガ可能なポリマー配合物で処理された乾燥した基体の湿潤性を向上させることができる。コバインダポリマー中の界面活性剤は、トリガ可能なポリマー配合物に対して大きな影響を及ぼさないものであるべきである。したがって、バインダは、界面活性剤を含む予め湿らされた拭取り材の良好な一体性及び触覚特性を維持するべきである。

一実施形態においては、有効なコバインダポリマーは、トリガ可能なポリマー配合物の一部を置き換え、所与の引っ張り強度を達成するのに十分なレベルのトリガ可能なポリマー配合物を含みコバインダポリマーを含有しないこと以外は同一である予め湿らされた拭取り材に対して低い剛性、良好な触覚特性(例えば潤滑性又は滑らかさ)、又はコストの減少の少なくとも1つをもつ予め湿らされた拭取り材が、所与の強度レベルを達成できるようにする。

#### 【0046】

他のコバインダポリマー

VINNEK(登録商標)バインダシステムのようなWacker Polymer Systems社(ドイツBurghausen所在)の乾燥エマルジョン粉末(DEP)バインダを、本発明の或る実施形態において適用することができる。これらは、液体エマルジョンから形成された再び分散可能な自由に流動するバインダ粉末である。分散剤からの小さいポリマー粒子は、粉末粒子の形態で水溶性の保護コロイドの保護マトリックスに与えられる。粉末粒子の表面は、鉱物結晶の小板によるケーキングに対して保護される。その結果として、液状分散液中にあったポリマー粒子を、自由に流動する乾燥粉末の形状で入手可能となり、これは次いで、水の中に再び分散させるか又は膨潤させて、水分を加えることによって粘性のある粒子にすることができる。これらの粒子は、空気体積工程の間にそれらを繊維と共に堆積し、次いで後で10%から30%までの水分を加えて粒子を膨潤させて繊維に付着させることによって、ハイロフト不織材に適用可能である。これは「チューインガム効果」と呼ぶことができ、ウェブの乾燥した粘性のない繊維を、湿らされるとチューインガム状の粘着性にすることを意味する。極性のある表面その他の表面に対する良好な付着が得られる。これらのバインダは、乾燥状態での凝集を防ぐために乾燥され薬剤で処理されたラテックスエマルジョンから形成される自由流動粒子として入手可能である。これらは、空気堆積工程の間に空気中に連行して繊維に堆積させることもできるし、静電的手段、直接接触、重力送り装置、その他の手段によって基体に適用することもできる。これらはバインダとは別にして、バインダが乾燥する前か又は乾燥した後のいずれかで適用可能である。液体としてか又は蒸気としての水分との接触は、ラテックス粒

子を再び水和させ、それらを膨潤させて繊維に付着させる。乾燥させること、及び高い温度（例えば160を上回る温度）まで加熱することによって、バインダ粒子が架橋されて耐水性になるが、低い温度（例えば110か又はそれ以下の温度）で乾燥させることによって、フィルムが形成され、予め湿らされる拭取り材の水分散性を著しく損ねない程度の繊維の結合が得られる。したがって、著しく架橋しない程度の結合をもたらすために、乾燥時間及び温度の制限といったコバインダポリマーのキュアリングを制御することによって、架橋剤の量を減らすことなく市販の製品を用いることができると考えられる。

【0047】

Dr. Klaus Kohlhammerによって、「New Airlaid Binders」、Nonwovens Report International、1999年9月、第342刊、p20-22、28-31において指摘されたように、乾燥エマルジョンバインダ粉末は、材料を既存の基体に適用することとは対照的に、ウェブの形成の間に不織又は空気堆積ウェブに簡単に組み入れることができるという利点を有し、コバインダポリマーの配置にわたる制御の改善を可能にする。したがって、不織又は空気堆積ウェブは、その中に乾燥エマルジョンバインダをもつ既に形成し、その後に、イオン感応性ポリマー配合物溶液が適用されたときに湿らすことができ、そのとき乾燥エマルジョンパウダーは、粘着性になって基体の結合に寄与する。或いは、乾燥エマルジョンパウダーは、基体がトリガ可能なバインダで処理され乾燥された後に、ろ過機構によって基体の中に捕捉することができ、そのとき乾燥エマルジョンパウダーは、粘着性になって湿潤組成物が適用される。

別の実施形態においては、乾燥エマルジョンパウダーは、トリガ可能なポリマー配合物溶液がウェブに噴射される際の粉末の適用か、又は乾燥エマルジョンパウダー粒子をトリガ可能なポリマー配合物溶液中に添加し及び分散させ、その後に、噴射することによって、発泡適用方法によって、又は他の当該技術分野で知られた技術によって、混合物をウェブに適用することによりトリガ可能なポリマー配合物溶液中に分散される。

【0048】

バインダ配合物及びこれを含む布

本発明のトリガ可能なポリマー配合物は、バインダとして用いても良い。本発明のトリガ可能なバインダ配合物は、どんな繊維性基体に適用しても良い。バインダは、水分散性の製品に用いるのに特に適している。適当な繊維性基体は、これに限定する意味ではないが、不織及び織布を含む。多くの実施形態、特にパーソナルケア製品においては、好ましい基体は不織布である。ここで用いられる「不織布」という用語は、マット状に不規則に配置された個々の繊維又はフィラメントの構造をもつ布のことをいう（紙を含む）。不織布は、この限りではないが、空気堆積工程、湿式堆積工程、水圧交絡工程、ステーブル繊維のカーディング及びボンディング、並びに溶液紡糸を含む種々の工程から形成することができる。

【0049】

トリガ可能なバインダ組成物は、公知の適用方法のいずれかによって繊維性基体に適用しても良い。バインダ材料を適用するのに適した工程は、この限りではないが、印刷すること、噴射すること、静電的に噴射すること、コーティングすること、浸水ニップ、計量プレスロール、含浸すること又はその他の技術を含む。バインダ組成物の量は、計量し、繊維性基体内に均一に分散させても良いし、繊維性基体内に不均一に分散させても良い。バインダ組成物は、繊維性基体全体に分散されても良いし、多数の小さい緊密に配置された領域に分散されても良い。殆どの実施形態においては、バインダ組成物の均一な分散が望ましい。

【0050】

繊維性基体への適用を容易にするために、トリガ可能なバインダは、水に又は、メタノール、アセトンなどのような非水性溶媒に溶かしてもよく、水は好ましい溶媒である。溶媒に溶かされたバインダの量は、使用されるポリマー及び布の用途に応じて変えてもよい。望ましくは、バインダ溶液は、約50重量パーセントまでのバインダ組成物固形分を含む

10

20

30

40

50

する。より望ましくは、バインダ溶液は、約10から30重量パーセントまでのバインダ組成物固形分、特に約15 - 25重量パーセントのバインダ組成物固形分を含有する。可塑剤、香料、着色剤、消泡剤、殺菌剤、防腐剤、表面活性剤、増粘剤、フィラー、乳白剤、粘着付与剤、粘着防止剤、及びこれに類する添加剤を、必要に応じてバインダ組成物の溶液に組み入れることができる。

#### 【0051】

トリガ可能なバインダ組成物が基体に適用されると、基体は、通常の手段のいずれかによって乾燥される。乾燥されると、凝集性の繊維性基体は、処理されていない湿式堆積又は乾式堆積基体の引っ張り強度と比べたときに、改善された引っ張り強度を呈し、迅速に「ばらばらになる」すなわち、比較的高い多価イオン濃度を有する軟水又は硬水に入れられ攪拌されたときに崩壊する能力さえも有する。例えば、繊維性基体の乾燥引っ張り強度は、バインダを含んでいない未処理の基体の乾燥引っ張り強度に比べて、少なくとも25パーセント上昇されうる。より特定的には、繊維性基体の乾燥引っ張り強度は、バインダを含んでいない未処理の基体の乾燥引っ張り強度に比べて、少なくとも100パーセント上昇されうる。さらに特定的には、繊維性基体の乾燥引っ張り強度は、バインダを含んでいない未処理の基体の乾燥引っ張り強度に比べて、少なくとも500パーセント上昇されうる。

10

#### 【0052】

本発明の望ましい特徴は、結果として得られる繊維性基体に存在するバインダ組成物の量である「付加量」が、基体全体の重量をほんの僅かに占めることを表わす場合に、引っ張り強度の改善がもたらされることである。「付加量」は、特定の用途に対して変えることができるが、しかしながら、「付加量」の最適な量によって、使用の間に一体性をもち、なおかつ水中で攪拌されたときに迅速に分散する繊維性基体得られる。例えば、バインダ組成物は、典型的には、基体の総重量の約5から約65重量パーセントまでである。より特定的には、バインダ組成物は、基体の総重量の約10から約35重量パーセントまでとされても良い。さらに特定的には、バインダ組成物は、基体の総重量の約17から約22重量パーセントまでとされても良い。

20

#### 【0053】

本発明の不織布は、良好な使用中の引っ張り強度とイオンのトリガ性を有する。望ましくは、本発明の不織布は、耐摩耗性であり、上記で開示された特定の量及びタイプのイオンを含有する水性溶液中で大きな引っ張り強度を保つ。この後者の特性により、本発明の不織布は、生理用ナプキン、おむつ、成人失禁用製品、並びに乾燥した及び予め湿らされた拭取り材（湿潤拭取り材）のような使い捨て製品に非常に適しており、これらは世界のどこかの地域で使用された後に水洗トイレに流すことができる。

30

#### 【0054】

上記の布を形成する繊維は、天然繊維、合成繊維及びこれらの組合せを含む種々の材料から形成することができる。繊維の選択は、例えば、完成された布の意図されている最終用途と繊維コストに依存する。例えば、適切な繊維性基体は、この限りではないが、綿、亜麻、ジュート、ヘンプ、ウール、木材パルプ等のような天然繊維を含み得る。同様に、ビスコースレーヨン及び銅アンモニアレーヨンのような再生セルロース繊維、酢酸セルロースのような修飾されたセルロース繊維、又はポリプロピレン、ポリエチレン、ポリオレフィン、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリル系等のような合成繊維を、単独で又は互いに組み合わせて同様に用いても良い。また、必要であれば上記の繊維の1つ又はそれ以上のブレンドを用いても良い。木材パルプ繊維の中で、軟木及び硬木繊維を含む公知の製紙繊維のいずれかを用いても良い。繊維は、例えば化学的にパルプ化された又は機械的にパルプ化された、漂白された又は漂白されていない、バージンの又はリサイクルの、高収率又は低収率のもの等とされても良い。マーセル法で処理され化学的に硬化されるか又は架橋された繊維を用いても良い。

40

#### 【0055】

合成セルロース繊維の種類は、全ての形式のレーヨンと、ビスコースか又はLyocell

50

1のような再生セルロース及び溶媒紡糸セルロースを含む化学的に修飾されたセルロースから誘導されたその他の繊維を含む。マーセル法で処理された繊維、化学的に硬化された又は架橋された繊維、或いはスルホン化された繊維のような化学的に処理された天然セルロース繊維を用いることができる。リサイクル繊維及びバージン繊維を用いることができる。微生物によって産生されたセルロースその他のセルロース誘導体を用いることができる。ここで用いられる「セルロース性」という用語は、主成分としてセルロースを有し、特に重量の少なくとも50%がセルロース又はセルロース誘導体からなる材料のいずれをも含むことを意味する。したがって、この用語は、典型的には木材パルプである綿、非木材セルロース性繊維、酢酸セルロース、三酢酸セルロース、レーヨン、サーモメカニカル木材パルプ、化学的木材パルプ、デボンデッド化学木材パルプ、トウワタ、又はバクテリア・セルロースを含む。

10

#### 【0056】

本発明のトリガ可能なバインダは、他の繊維又は粒子に適用しても良い。本発明のトリガ可能なバインダで処理してもよい他の繊維は、カルボキシメチルセルロース、キチン、及びキトサンから作られた繊維のようなものである。本発明のトリガ可能なバインダは、ナトリウムポリアクリレート超吸収体粒子のような粒子に適用されても良い。超吸収体粒子は、パーソナルケア物品、特に不織布に用いられる繊維性基体の上に又は中に頻繁に組み入れられる。

繊維長は、本発明の布を製造するのに重要である。水に流すことができる製品のようなある実施形態においては、繊維長は、さらに重要である。繊維の最小長さは、繊維性基体を形成するために選択される方法に依存する。例えば、繊維性基体がカーディングによって形成される場合には、繊維長さは、均一性を保証するために普通は少なくとも約42mmとするべきである。

20

繊維性基体が空気堆積又は湿式堆積工程によって形成される場合には、繊維長さは、約0.2から6mmまでとされることが望ましい。50mmより大きい長さを有する繊維は、本発明の範囲内に包含されるが、約15mmより大きい長さを有する相当量の繊維が水に流すことができる繊維に入れられるときには、繊維は水中で分散し分離するが、それらの長さは繊維の「ロープ」を形成する傾向があり、これは家庭のトイレに流すときに望ましくないことが突き止められている。したがって、これらの製品においては、繊維長は、トイレに流されたときに繊維が「ロープ」を形成する傾向をもたないように約15mmか又はそれ以下とされることが望ましい。本発明においては種々の長さの繊維が適用可能であるが、繊維は、水と接触したときに互いから簡単に分散するように約15mmより小さい長さのものであることが望ましい。繊維、特に合成繊維は、捲縮させることもできる。

30

#### 【0057】

本発明の布は、単一の層又は多数の層から形成されても良い。多数の層の場合においては、層は、通常は並列関係すなわち表面对表面の関係で配置され、層の全体又は一部を隣接する層に結合させても良い。本発明の不織ウェブは、複数の別個の不織ウェブから形成されても良く、この別個の不織ウェブは、単一の又は多数の層から形成されても良い。これらの例においては、不織ウェブが多数の層を含む場合には、不織ウェブの厚さ全体にバインダを適用するか、又は個々の層の各々にバインダを別々に適用し、次いで他の層と並列関係で組み合わせて、完成された不織ウェブを形成してもよい。

40

#### 【0058】

一実施形態においては、本発明の布基体は、生理用ナプキン、おむつ、成人失禁用製品、外科用被覆材、ティッシュ、湿潤拭取り材等のような洗浄及び体液吸収製品に組み入れてもよい。これらの製品は、吸収体繊維性材料の1つ又はそれ以上の層からなる吸収体コアを含むことができる。コアはまた、繊維性ティッシュ、ガーゼ、プラスチックネット等のような流体透過性要素の1つ又はそれ以上の層を含んでも良い。これらは通常、コアの構成材を互いに保持する被覆材料として有用である。さらに、コアは、コアの中及び製品の外表面上の流体の通過を防ぐ流体不透性要素か又は障壁手段を備えてもよい。障壁手段も水分散性であることが望ましい。上述の水分散性バインダと実質的に同じ組成をもつポ

50

リマーフィルムは、この目的に特に適している。本発明によれば、ポリマー組成物は、吸収体コア、流体透過性要素、被覆材料、及び流体不透過性要素又は障壁手段の層を含む上述の製品の構成材の各々を形成するのに有用である。

#### 【0059】

本発明のトリガ可能なバインダ配合物は、空気堆積不織布の繊維を結合するのに特に有用である。これらの空気堆積材料は、種々の水分散性パーソナルケア製品の身体側ライナ、流体分散材料、サージ材料のような流体取り込み材料、吸収体ラップシート、及びカバーストックに有用である。空気堆積材料は、予め湿らされた拭取り材（湿潤拭取り材）として用いるのに特に有用である。空気堆積不織布の坪量は、約20から約200グラム毎平方メートル（「gsm」）までの範囲に及ぶことができ、約0.5 - 10デニール及び約6 - 15ミリメートルの長さをもつステープル繊維を有する。サージ、すなわち取り込み材料は、良好な弾力性と高い嵩高性を必要とし、そのため約6デニール又はそれ以上を有するステープル繊維が、これらの製品を形成するのに用いられる。サージすなわち取り込み材料に望ましい最終密度は、約0.025グラム毎立方センチメートル（「g/cc」）から約10g/ccまでの間である。流体分散材料は、低デニールの繊維を用いる約0.10から約0.20g/ccまでの所望の範囲内の高い密度をもつてもよく、最も望ましい繊維は、約1.5より小さいデニールを有する。拭取り材は、通常は、約0.025g/ccから約0.2g/ccまでの繊維密度と、約20gsmから約150gsmまで、特に約30gsmから約90gsmまで、最も特定的には約60gsmから約65gsmまでの坪量とを有することができる。

10

20

#### 【0060】

本発明の不織布は、生理用ナプキン、おむつ、外科用被覆材、ティッシュ等のような体液吸収製品に組み入れても良い。一実施形態においては、トリガ可能なバインダは、体液中の一価イオンの濃度が、溶解に必要とされるレベルを超える、すなわち2重量%より多いので、体液と接触したときに溶けないようなものにされる。不織布は、構造、柔軟性、を保ち、実際の使用を満足させる堅牢性を呈する。しかしながら、約200ppmまでか又はそれ以上の $Ca^{2+}$ 及び $Mg^{2+}$ イオンのような多価イオンの濃度を有する水と接触されたときには、バインダが分散する。不織布構造は、その後簡単に壊れて、水の中で分散される。

30

#### 【0061】

本発明の一実施形態においては、不織布の使用中の引っ張り強度は、本発明のトリガ可能なポリマー配合物からなるバインダ材料を有する不織布を形成し、その後1つ又はそれ以上の一価及び/又は多価塩のいずれか、あるいは錯体アニオンを形成する二価金属イオンの塩を不織布に適用することによって改善される。塩は、この限りではないが、固体粉末を布の上に適用すること、塩溶液を布の上に噴射することを含む当業者には公知の方法のいずれかによって不織布に適用することができる。塩の量は、特定の用途に応じて変えることができる。しかしながら、布に適用される塩の量は、布の総重量に基づき典型的には約0.5重量パーセントから約10重量パーセントまでの塩固形分である。本発明の塩を含有する布は、この限りではないが、婦人用パッド、外科用被覆材、及びおむつを含む種々の布の用途に用いることができる。

40

#### 【0062】

当業者であれば、本発明のバインダ配合物及び繊維性基体は、この限りではないが、体液と接触するように設計されたパーソナルケア吸収製品を含む多種多様な製品の製造に有利に用いることができることがすぐに理解するであろう。こうした製品は、単一層の繊維性基体のみから構成されてもよいし、上述のような要素の組合せから構成されてもよい。本発明のバインダ配合物及び繊維性基体はパーソナルケア製品に特に適しているが、バインダ配合物及び繊維性基体は、多種多様な消費者製品に有利に用いることができる。

#### 【0063】

当該技術分野で知られている他のバインダシステムとは異なり、本発明のトリガ可能なポリマー配合物は、温度を高める必要なしにバインダとして活性化することができる。乾燥

50

させること、すなわち水の除去は、繊維性ウェブ中のバインダの良好な分散を達成するのに有用であるが、バインダは、バインダとして働くために架橋又は高い活性化エネルギーをもつ他の化学反応を必要としないので、上昇された温度自体は必要不可欠なものではない。むしろ、典型的には塩である溶解性の不溶化化合物との相互作用は、バインダを溶けなくする、すなわち「塩析」させるか又はポリマーのカチオンと塩からの二価金属錯体アニオンとの間の相互作用によって活性化させるのに十分なものである。したがって、必要であれば、乾燥ステップをなくすか、もしくは室温乾燥又は凍結乾燥のような低温の水除去工程に代えることができる。上昇された温度は、通常は乾燥を助けるが、乾燥は、架橋反応を起こすのに通常必要とされる温度を下回る温度で行うことができる。したがって、基体が曝されるか又は基体がおかれるピーク温度は、以下の温度、すなわち 180、160、140、120、110、105、100、90、75、及び 60 のいずれかより低いものとしてでき、ウェブのピーク温度の例示的な範囲は、約 50 から約 110 までか又は約 70 から約 140 までである。もちろん、より高い温度を用いることもできるが、ほとんどの実施形態においては必ずしもそうである必要はない。市販のラテックスエマルジョンのようなポリマーシステムも、160 又はそれ以上の温度で反応するのに適した架橋剤を含有することができるが、そうでなければ予め湿らされた拭取り材の水分散性を妨害しうるポリマーの過剰な強度が発達するのを防ぐのに有用となる低いピーク温度を維持する。

#### 【0064】

湿潤拭取り材の湿潤組成物及びこれを含む湿潤拭取り材  
本発明の特に関心ある実施形態の 1 つは、上述のトリガ可能なバインダ組成物及び繊維性材料からの予め湿らされた拭取り材、すなわち湿潤拭取り材の製造である。拭取り材においては、繊維性材料は、織布か又は不織布の形態とされてもよいが、不織布がより望ましい。不織布は、木材パルプ繊維のような比較的短い繊維から形成されることが望ましい。繊維の最小長さは、不織布を形成するために選択された方法に依存する。不織布が湿式又は乾式の方法によって形成される場合には、繊維長さは、約 0.1 ミリメートルから 15 ミリメートルまでであることが望ましい。本発明の不織布は、接着剤か又はバインダ材料によって互いに結合されていないときに比較的低い湿潤凝集強度を有することが望ましい。こうした不織布が、水道水及び下水中でその結合強度を失うバインダ組成物によって互いに結合されるときには、布は、流され下水管を通して移動することによってもたらされる攪拌により、すぐに分解する。

#### 【0065】

完成された拭取り材は、望ましくは折り畳まれた状態で防湿包囲体の中に個々に包装するか、又は拭取り材に適用される湿潤組成物を収容する防水パッケージの中のどんな所望の数のシートをも保持する容器の中に包装することができる。完成された拭取り材はまた、拭取り材に適用される湿潤組成物を含有するロールのどんな所望の数のシートをも保持する容器の中に包装することができる別個のシートのロールとして防湿容器の中にパッケージされてもよい。ロールは、芯無し、及び中空又は中実のいずれかとして行うことができる。中空の中心をもつすなわち固体の中心をもたないロールを含む芯無しロールを、SRP Industry, Inc. (カリフォルニア州サンジョーズ所在) 及び島津製作所 (日本) のものと、Gietman の 1987 年 5 月 26 日付けの米国特許第 4,667,890 号に開示されている装置を含む公知の芯無しロール・ワインダによって製造することができる。固体巻き芯無しロールは、与えられた体積のより多くの製品をもたらすことができ、多種多様なディスペンサに適用可能である。

#### 【0066】

乾燥した布の重量に対して、拭取り材は、望ましくは約 10 パーセントから約 400 パーセントまでの湿潤組成物、より望ましくは約 100 パーセントから約 300 パーセントまでの湿潤組成物、もっと望ましくは約 180 パーセントから約 240 パーセントまでの湿潤組成物を含有する。拭取り材は、入庫、輸送、小売陳列、及び消費者による保管の期間にわたって所望の特性を維持する。したがって、保管寿命は、2 ヶ月から 2 年までの範囲

に及び得る。

種々の形態の不透過性の包囲体、並びに拭取り材及びタオル等のような湿潤包装された材料を収容するための貯蔵手段は、当該技術分野において良く知られている。これらのいずれかを、本発明の予め湿らされた拭取り材を包装するのに用いても良い。

【0067】

望ましくは、本発明の予め湿らされた拭取り材は、1つ又はそれ以上の以下の特性をもつ水性湿潤組成物で濡らされる。

- (1) 本発明の上述のトリガ可能なバインダ組成物と相溶性であること、
  - (2) 予め湿らされた拭取り材が、加工、貯蔵、及び使用（供給を含む）の間の湿潤強度、及び便器の中での分散性を維持すること、
  - (3) 皮膚の刺激を起こさないこと、
  - (4) 拭取り材の粘着性を減少させ、肌すべり及び「ローション状の感触」のような独特の触覚特性をもたらすこと、
  - (5) 「うるおいのある洗浄」その他の皮膚の健康上の利点を与える伝達手段として働くこと、
- である。

【0068】

湿潤組成物は、バインダの溶媒として働くべきではなく、通常は水以外の溶媒を含まず、特に有機溶媒を含まないが、湿潤組成物の香料及び塩濃度に応じてポリソルベート20のような少量（< 1%）の香料可溶化剤が存在しても良い。望ましくは、湿潤組成物は、湿潤組成物の総重量に基づき、プロピレングリコールか又は他のグリコール、ポリヒドロキシアルコール等のような約10重量パーセントより少ない有機溶媒を含有する。より望ましくは、湿潤組成物は、約4重量パーセントより少ない有機溶媒を含有する。さらに望ましくは、湿潤組成物は、約1重量パーセントより少ない有機溶媒を含有する。湿潤組成物は、実質的に有機溶媒を含有しないものとする事ができる。実質的に含有しないとは、ほんの僅かな又は取るに足らない量しか含有しないか又は製品のトリガ特性に影響を及ぼさないような量しか含有しないことを意味する。

【0069】

本発明の1つの態様は、不溶化剤が水で希釈されて水分散性のバインダの強度が減少するまで水分散性のバインダの強度を維持する不溶化剤を含有する湿潤組成物である。水分散性のバインダは、本発明のトリガ可能なバインダ組成物のいずれか、又はその他のトリガ可能なバインダ組成物とすることができる。湿潤組成物中の不溶化剤は、種々のトリガ可能なポリマーについて開示されたもののような、水分散性のバインダ組成物に使用中及び貯蔵強度をもたらす塩、一価及び多価イオンの両方を有する塩のブレンド、或いはその他の化合物とすることができる。水に希釈して、バインダポリマーのトリガとして基体の分散を可能にすることができる、より弱い状態への。望ましくは、湿潤組成物は、イオン感応性ポリマーに対して湿潤組成物の総重量に基づき約2重量パーセントより多い不溶化剤を含有し、イオン特異性ポリマーに対して湿潤組成物の総重量に基づき約0.5重量パーセントより多い不溶化剤を含有する。特定的には、湿潤組成物は、約0.5重量パーセントから約20重量パーセントまでの不溶化剤を含有することができる。さらに特定的には、湿潤組成物は、約1重量パーセントから約5重量パーセントまでの不溶化剤を含有することができる。より厳密には、湿潤組成物は、約2重量パーセントから約4重量パーセントまでの不溶化剤を含有することができる。塩の好ましいブレンドは、NaCl及びZnCl<sub>2</sub>である。

【0070】

本発明の湿潤組成物はさらに、拭取り材の強度及び分散性機能が脅かされないような不溶化剤及び水分散性のバインダと相溶性の種々の添加剤を含むことができる。湿潤組成物に適した添加剤は、この限りではないが、以下の添加剤を含む。スキンケア添加剤、芳香制御剤、バインダの粘着性を減らすための粘着防止剤、粒子、抗菌剤、防腐剤、及び、洗剤、界面活性剤、幾つかのシリコンのような湿潤剤及び洗浄剤、軟化薬、皮膚に対する改善

10

20

30

40

50



された触感のための表面感触改良剤（例えば潤滑性）、香料、香料安定化剤、乳白剤、蛍光増白剤、UV吸収剤、薬剤、及びリンゴ酸か又は水酸化カリウムのようなpH調整剤を含む。

#### 【0071】

##### スキンケア添加剤

ここで用いられる「スキンケア添加剤」という用語は、糞便の酵素によって生じるおむつかぶれ及び/又は皮膚の損傷が起こる可能性を減らすことといった1つ又はそれ以上の利点を使用者にもたらず添加剤を表わす。これらの酵素、特にトリプシン、キモトリプシン及びエラスターゼは、食物を消化するために胃腸管内で産生される蛋白分解酵素である。幼児においては、例えば、便は水様となる傾向があり、その他の物質の中でもバクテリアと幾らかの量の劣化していない消化酵素を含有する。これらの酵素は、適当な時間にわたって皮膚に接触したまま維持される場合には、それ自体快適ではない刺激を生じることが見出されており、皮膚を微生物による影響を受けやすくする。対応策として、スキンケア添加剤は、この限りではないが、後述する酵素阻害剤及び金属イオン封鎖剤を含む。湿潤組成物は、湿潤組成物の総重量に基づき約5重量パーセントより少ないスキンケア添加剤を含むことができる。より特定的には、湿潤組成物は、約0.01重量パーセントから約2重量パーセントまでのスキンケア添加剤を含むことができる。さらに特定的には、湿潤組成物は、約0.01重量パーセントから約0.05重量パーセントまでのスキンケア添加剤を含むことができる。

10

#### 【0072】

種々のスキンケア添加剤を、湿潤組成物及び本発明の予め湿らされた拭取り材に添加するか又はその中に含めることができる。本発明の一実施形態においては、粒子の形態のスキンケア添加剤を、糞便酵素阻害剤として働いて、糞便酵素によって引き起こされるおむつかぶれ及び皮膚の損傷を低減させる潜在的利点をもたらすように添加する。その全体が引用によりここに組み入れられるSchulz他の2000年4月18日付の米国特許第6,051,749号は、糞便酵素を阻害するのに有用であると言われる織成ウェブ又は不織ウェブにおける有機親和性クレイを開示している。長鎖第4級アンモニウム有機化合物と、以下のクレイ、すなわち、モンモリロナイト、ベントナイト、バイデライト、ヘクトライト、サポナイト、及びステペンサイトの1つ又はそれ以上との反応生成物を含む材料を本発明に用いることができる。

20

30

#### 【0073】

トリプシンその他の消化又は糞便酵素を阻害するもの、及びウレアーゼの阻害剤を含む他の公知の酵素阻害剤及び金属イオン封鎖剤を、本発明の湿潤組成物のスキンケア添加剤として用いることができる。例えば、体液の臭気の発生を防ぐために、酵素阻害剤及び抗菌剤を用いても良い。例えば、臭気の吸収の役割も果たすウレアーゼ阻害剤は、T. Trinhの1998年6月25日付の「Absorbent Articles with Odor Control System」と題する国際特許出願第98/26808号に開示されており、該特許出願の全体は引用によりここに組み入れられる。こうした阻害剤は、湿潤組成物及び本発明の予め湿らされる拭取り材に組み入れることができ、銀、銅、亜鉛、鉄、及びアルミニウム塩のような遷移金属イオン及びその溶解性の塩を含む。ホウ酸塩、フィチン酸塩等のようなアニオンも、ウレアーゼに対する阻害性を与えることができる。潜在的な価値をもつ化合物は、この限りではないが、塩素酸銀、硝酸銀、酢酸水銀、塩素水銀、硝酸水銀、メタホウ酸銅、臭素酸銅、臭化銅、塩化銅、重クロム酸銅、硝酸銅、サリチル酸銅、硫酸銅、酢酸亜鉛、ホウ酸亜鉛、フィチン酸亜鉛、臭素酸亜鉛、臭化亜鉛、塩素酸亜鉛、塩素亜鉛、硫酸亜鉛、酢酸カドミウム、ホウ酸カドミウム、臭化カドミウム、塩素酸カドミウム、塩化カドミウム、蟻酸カドミウム、ヨウ素酸カドミウム、ヨウ化カドミウム、過マンガン酸カドミウム、硝酸カドミウム、硫酸カドミウム、及び塩化金を含む。

40

#### 【0074】

ウレアーゼ阻害特性をもつと開示されている他の塩は、鉄及びアルミニウム塩、特にその

50

硝酸塩及びビスマス塩を含む。他のウレアーゼ阻害剤は、T r i n hによって開示されており、ヒドロキサム酸及びその誘導体と、チオ尿素と、ヒドロキシルアミンと、フィチン酸塩と、種々のタンニン、例えばイナゴマメタンニンを含む種々の植物種の抽出物、並びにクロロゲン酸誘導体のようなそれらの誘導体と、アスコルビン酸、クエン酸及びそれらの塩のような天然由来の酸と、フェニルホスホロジアミデート/ジアミノリン酸フェニルエステルと、置換されたホスホロジアミデート化合物を含む金属アリルホスホラミデート錯体、窒素置換されていないホスホラミデートと、特にホウ砂及び/又は有機ホウ素酸化合物を含むホウ酸及び/又はその塩と、ヨーロッパ特許出願第408,199号に開示された化合物と、ナトリウム、銅、マンガン及び/又は亜鉛ジチオカルバメートと、キノンと、フェノールと、チウラムと、置換されたローダミン酢酸と、アルキレート化ベンゾキノンと、ホルマニジンスルフィドと、1:3-ジケトン無水マレイン酸と、コハク酸アミドと、無水フタル酸と、石炭酸と、N,N-ジハロ-2-イミダゾリジノンと、N-ハロ-2-オキサゾリジノンと、チオ-及び/又はアシル-ホスホリルアミド ( p h o s p h o r y l t n a m i d e ) 及び/又はそれらの置換誘導体と、チオピリジン-N-オキシドと、チオピリジン及びチオピリイミジンと、ジアミノホスフィニル ( d i a m i n o p h o s p h i n y l ) 化合物の酸化硫黄誘導体と、オキシムのオルト-ジアミノホスフィニル誘導体と、プロモ-ニトロ化合物と、S-アリル及び/又はアルキルジアミドホスホロチオレートと、ジアミノホスフィニル誘導体と、モノ-及び/又はポリホスホロジアミドと、5-置換ベンゾオキサチオール-2オンと、N(ジアミノホスフィニル)アリルカルボキサミドと、アルコキシ-1,2-ベンゾタイジン化合物等を含む。

10

20

#### 【0075】

限定的な意味ではないが、サンブロック剤及びUV吸収剤、アクネ処置剤、薬剤、ふくらし粉(カプセルに閉じ込められた形態を含む)、ビタミンA又はEのようなビタミン及びそれらの誘導体、ウィッチヘーゼル抽出物及びアロエベラのような植物、アラントイン、軟化薬、消毒薬、皺の調整又はアンチエイジング効果のためのヒドロキシ酸、サンスクリーン、日焼け促進剤、皮膚の色を明るくするもの、デオドラント、及び制汗剤、皮膚の利益その他の用途のためのセラミド、収斂剤、保湿剤、除光液、虫除け剤、抗酸化剤、防腐剤、抗炎症剤等を含む多くの他のスキンケア添加剤を、該添加剤がそれらに関連するイオン感応性バイнда組成物、特に本発明のイオン感応性バイнда組成物と相溶性である(すなわち水の中で分散可能としながら、水の中で希釈される前の予め湿らされた拭取り材の濡れた状態における強度を著しく損ねない)ならば、湿潤組成物及び本発明の予め湿らされた拭取り材に組み入れることができる。

30

スキンケアに有用な材料とその他の利点は、M c C u t c h e o n、1999年、第2巻、機能性材料、M C P u b l i s h i n g C o m p a n y , G l e n R o c k , N J に列挙されている。スキンケアのための多くの有用な利点は、テキサス州ルイスビル所在のA c t i v e O r g a n i c s 社によって提供される。

#### 【0076】

##### 臭気制御添加剤

湿潤組成物及び本発明の予め湿らされた拭取り材に用いるのに適した臭気制御添加剤は、この限りではないが、亜鉛塩、タルク粉末、包み込まれた香料(マイクロカプセル、マクロカプセル、及びリポソーム、ベシクル ( v e s s i c l e )、又はマイクロエマルジョンを含む)、エチレンジアミン四酢酸のようなキレート、ゼオライト、活性シリカ、活性炭の粒又は繊維、活性シリカ粒子、クエン酸のようなポリカルボン酸、シクロデキストリン及びシクロデキストリン誘導体、キトサン又はキチン及びその誘導体、酸化剤、銀担持ゼオライト(例えば、マサチューセッツ州ビバリー所在のB F T e c h n o l o g i e s 社のH E A L T H S H I E L D (登録商標)という商標名で市販されているもの)を含む抗菌剤、トリクロサン、珪藻土、及びこれらの混合物を含む。身体又は身体排出物からの臭気を制御することに加えて、臭気制御方法は、処理された基体の臭気をマスクするか又は制御するのに用いることができる。望ましくは、湿潤配合物は、湿潤配合物の総重量に基づき約5重量パーセントより少ない臭気制御添加剤を含有する。より望ましくは、湿

40

50

潤配合物は、約0.01重量パーセントから約2重量パーセントまでの臭気制御添加剤を含有する。もっと望ましくは、湿潤配合物は、約0.03重量パーセントから約1重量パーセントまでの臭気制御添加剤を含有する。

#### 【0077】

本発明の一実施形態においては、湿潤組成物及び/又は予め湿らされた拭取り材は、拭取った後に皮膚の上に残って臭気吸収層を与える溶液状態のヒドロキシプロピルベータシクロデキストリンのような誘導体化されたシクロデキストリンを含む。他の実施形態においては、臭気源は、一般に臭気を産生する多くのプロテアーゼその他の酵素が機能するのに必要とされる金属群と結合するキレートの作用によって例示される臭気制御添加剤の適用によって除去されるか又は中和される。金属基のキレートは、酵素の作用を妨害し、製品の悪臭のリスクを減少させる。

10

不織ウェブ及びセルロース繊維に対するキトサン又はキチン誘導体の適用の原理は、S. Lee他の「Antimicrobial and Blood Repellent Finishes for Cotton and Nonwoven Fabrics Based on Chitosan and Fluoropolymers」、Textile Research Journal、69(2)、p104-112、1999年2月によって説明される。

#### 【0078】

粘着防止剤

上昇された塩濃度は、トリガ可能なバインダの粘着性を減少させることができるが、粘着性を減少させる他の手段が望ましい場合が多い。したがって、トリガ可能なバインダの、もしあるとすれば粘着性を減少させるために、湿潤組成物に粘着防止剤を用いてもよい。適切な粘着防止剤は、接着剤状のポリマーか又は皮膚の上での接着剤状ポリマーの粘着感を減らすことができる物質で処理された2つの隣接する繊維シートの間粘着性を減らすために当該技術分野で知られている物質のいずれかを含む。粘着防止剤は、乾燥した形態の固体粒子として、懸濁物として、又は粒子のスラリーとして適用可能である。堆積は、噴射、コーティング、静電的堆積、衝突、ろ過（すなわち圧力差によって粒子を抱え込んだ気相が基体を通して移動し、ろ過機構によって粒子が堆積されること）等によるものとすることができ、基体の1つ又はそれ以上の表面上に均一に適用するか又は表面の一部又は基体の表面上にパターン（例えば繰り返し又は不規則パターン）状に適用することができる。粘着防止剤は、基体の厚さにわたって存在することができるが、一方又は両方の表面に集中させても良く、基体の一方又は両方の表面にのみ存在させても良い。

20

30

#### 【0079】

特定の粘着防止材は、この限りではないが、タルク粉末、炭酸カルシウム、マイカのような粉末と、コーンスターチのようなでんぷんと、石松子粉末と、二酸化チタンのような鉱物フィラーと、シリカ粉末と、アルミナと、一般的な金属酸化物と、ベーキングパウダーと、珪藻土等を含む。多種多様なフッ化ポリマー、シリコン添加剤、ポリオレフィン及び熱可塑性プラスチック、ワックス、16個又はそれ以上の炭素を有するもののようなアルキル側鎖をもつ化合物を含む製紙産業において知られている剥離剤等を含む低い表面エネルギーを有するポリマーその他の添加剤を用いることもできる。モールド及びキャンドル製造のための離型剤として用いられる化合物、及び乾燥滑剤、並びにフッ化離型剤も考慮に入れられる。

40

#### 【0080】

一実施形態においては、粘着防止剤は、噴射製品としてMiller-Stephenson（コネチカット州ダンベリー所在）によって市販されているPTFE離型乾燥滑剤MS-122DFに用いられるPTFEテロマー（KRYTOX（登録商標）DF）化合物のようなポリテトラフルオロエチレン（PTFE）を含む。例えば、PTFE粒子は、予め湿らされた拭取り材が巻かれる前に、噴射によって基体の片側に適用しても良い。一実施形態においては、粘着防止剤は、ロール状に巻かれる前に基体の片面にのみ適用される。

50

湿潤組成物は、望ましくは、湿潤組成物の総重量に基づき約25重量パーセントより少ない粘着防止剤を含有する。より望ましくは、湿潤組成物は、約0.01重量パーセントから約10重量パーセントまで、より特定のには約5%又はそれ以下の粘着防止剤を含有する。さらに特定のには、湿潤組成物は、約0.05重量パーセントから約2重量パーセントまでの粘着防止剤を含有する。

#### 【0081】

粘着防止剤として作用することに加えて、でんぷん化合物は、予め湿らされた拭取り材の強度特性も改善することができる。例えば、親水性のタピオカでんぷんのようなゲル化していないでんぷん粒子は、湿潤組成物の重量に対して約1%か又はそれより多い重さのレベルで存在するときに、予め湿らされた拭取り材がでんぷんの存在なしで可能なものより低い塩濃度でそれと同じ強度を維持できるようにすることが見出されている。したがって、例えば、所与の強度は、でんぷん無しの際に必要とされる4%の塩レベルに比べて、湿潤組成物中に2%の塩が存在するときに達成することができる。でんぷんは、湿潤組成物中のでんぷんの分散性を向上させるために、でんぷんをラポナイトの懸濁液に添加することによって適用することができる。

10

#### 【0082】

##### ミクロ粒子

本発明の湿潤組成物は、固体微粒子すなわちミクロ粒子を添加することによってさらに改良される。適切な微粒子は、この限りではないが、マイカ、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、及びゼオライトを含む。微粒子は、必要に応じて、バインダシステムへの微粒子の引き寄せ又は橋かけを改善するために、ステアリン酸か又は他の添加剤で処理することができる。また、製紙産業において保持助剤として通常用いられる二成分ミクロ粒子システムを用いても良い。こうした二成分ミクロ粒子システムは、通常は、シリカ粒子、及び粒子を形成されるウェブの繊維に橋かけするための水溶性カチオン系ポリマーのようなコロイド粒子相を含む。湿潤組成物中の微粒子の存在は、(1) 予め湿らされた拭取り材の不透明性を増加させること、(2) レオロジーを変更する、すなわち予め湿らされた拭取り材の粘着性を低下させること、(3) 拭取り材の触覚特性を改善すること、又は(4) 多孔性キャリアか又はマイクロカプセルのような微粒子キャリアを介して所望の薬剤を皮膚に送達すること、といった1つ又はそれ以上の有用な機能として働く。湿潤組成物は、湿潤組成物の総重量に基づき約25重量パーセントより少ない微粒子を含有することが望ましい。より望ましくは、湿潤組成物は、約0.05重量パーセントから約10重量パーセントまでのミクロ粒子を含有する。さらに特定のには、湿潤組成物は、約0.1重量パーセントから約5重量パーセントまでのミクロ粒子を含有する。

20

30

#### 【0083】

##### マイクロカプセルその他の送達媒体

マイクロカプセルその他の送達媒体も、スキンケア剤、薬物、ユーカリのような快適性促進剤、芳香剤、スキンケア剤、臭気制御添加剤、ビタミン、パウダー、その他の使用者の皮膚への添加剤を与えるために、本発明の湿潤組成物に用いることができる。特定のには、湿潤組成物は、湿潤組成物の総重量に基づき約25重量パーセントまでのマイクロカプセル又は他の送達媒体を含有することが望ましい。より特定のには、湿潤組成物は、約0.05重量パーセントから約10重量パーセントまでのマイクロカプセル又は他の送達媒体を含有する。さらに特定のには、湿潤組成物は、約0.2重量パーセントから約5.0重量パーセントまでのマイクロカプセル又は他の送達媒体を含有する。

40

#### 【0084】

マイクロカプセルその他の送達媒体は、当該技術分野においては良く知られている。例えば、POLY-ROPE (登録商標) E200 (イリノイ州アーリントンハイツ所在の Chemdial Corp.) は、送達媒体の重量の10倍を上回る添加剤を含有することができる柔軟な中空の球体からなる送達剤である。POLY-ROPE (登録商標) E200 に使用されることが報告されている公知の添加剤は、この限りではないが、過酸化ベンゾイル、サリチル酸、レチノール、レチニルパルミテート、オクチルメトキシシン

50

ナマート、トコフェロール、シリコン化合物（DC435）、及び鉱物油を含む。別の有用な送達媒体は、POLY-ROPE（登録商標）L200として市販されているスポンジ状の材料であり、これは、シリコン（DC435）及び鉱物油に用いられることが報告されている。他の公知の送達システムは、シクロデキストリン及びその誘導体、リポソーム、ポリマー性スポンジ、及び噴射乾燥されたでんぷんを含む。

マイクロカプセル中に存在する添加剤は、拭取り材が皮膚に適用されマイクロカプセルが壊れてそれらの担持物が皮膚又は他の表面に送達されるまで、環境及び湿潤組成物中のその他の薬剤から分離される。

#### 【0085】

##### 防腐剤及び抗菌剤

本発明の湿潤組成物は、防腐剤及び/又は抗菌剤も含有することができる。Mackstata H66（イリノイ州シカゴ所在のMcIntyre Group）のような幾つかの防腐剤及び/又は抗菌剤は、バクテリア及びカビの成長を防ぐのに優れた結果をもたらすことが見出されている。他の適切な防腐剤及び抗菌剤は、この限りではないが、DMDMヒダントイン（ニュージャージー州フェアローン所在のLonza, Inc.社のGlydant Plus（登録商標））、ヨードプロピニル・ブチルカルバメート、Kathon（ペンシルベニア州フィラデルフィア所在のRohm and Haas社）、メチルパラベン、プロピルパラベン、2-プロモ-2-ニトロプロパン-1,3-ジオール、安息香酸等を含む。湿潤組成物は、湿潤組成物の総重量に基づき活性基準で約2重量パーセントより少ない防腐剤及び/又は抗菌剤を含有することが望ましい。より望ましくは、湿潤組成物は、約0.01重量パーセントから約1重量パーセントまでの防腐剤及び/又は抗菌剤を含有する。さらに望ましくは、湿潤組成物は、約0.01重量パーセントから約0.5重量パーセントまでの防腐剤及び/又は抗菌剤を含有する。

#### 【0086】

##### 湿潤剤及び洗浄剤

本発明の湿潤組成物に種々の湿潤剤及び/又は洗浄剤を用いることができる。適切な湿潤剤及び/又は洗浄剤は、この限りではないが、洗剤及び非イオン性、両性、及び陰イオン性界面活性剤、特にアミノ酸ベースの界面活性剤を含む。アミノ酸L-グルタミン酸その他の天然脂肪酸から誘導されたアミノ酸ベースの界面活性剤システムは、他の陰イオン性界面活性剤と比べて比較的安全で改善された触覚及び潤い特性をもたらしながらも、人間の皮膚へのpH適合性と良好な洗浄力を与える。界面活性剤の機能の1つは、湿潤組成物を有する乾燥した基体の湿潤性を改善することである。界面活性剤の他の機能は、予め湿らされた拭取り材が汚れた領域に接触するとき浴室の汚れを分散させることと、基体の中へのそれらの吸収性を改善することとされ得る。界面活性剤はさらに、化粧落とし、一般的な人の洗浄、ハード表面洗浄、臭気制御等を助けることができる。

#### 【0087】

アミノ酸ベースの界面活性剤の他の市販例は、日本東京の味の素社によってアミソフトという名称で市販されているアシルグルタメートである。湿潤組成物は、湿潤組成物の総重量に基づき約3重量パーセントより少ない湿潤剤及び/又は洗浄剤を含有することが望ましい。より望ましくは、湿潤組成物は、約0.01重量パーセントから約2重量パーセントまでの湿潤剤及び/又は洗浄剤を含有する。さらに望ましくは、湿潤組成物は、約0.1重量パーセントから約0.5重量パーセントまでの湿潤剤及び/又は洗浄剤を含有する。

#### 【0088】

アミノ酸ベースの界面活性剤は、本発明の湿潤組成物に特に有用であるが、多種多様な界面活性剤を本発明に用いることができる。適切な非イオン性界面活性剤は、この限りではないが、プロピレンオキシドとプロピレングリコールとの縮合によって形成された疎水性（親油性）ポリオキシアルキレンベースとエチレンオキシドとの縮合生成物を含む。これらの化合物の疎水性部分は、水に溶けなくするのに十分なだけ高い分子量を有することが望ましい。この疎水性部分へのポリオキシエチレン部分の付加は、分子の水溶性を全体と

10

20

30

40

50

して上昇させ、生成物の液体特性は、ポリオキシエチレン含量が縮合生成物の総重量の約50%となる程度まで保持される。この種の化合物の例は、市販のPluronic界面活性剤(BASF Wyandotte Corp.)、特にポリオキシプロピレンエーテルが約1500-3000の分子量をもち、ポリオキシエチレン含量が分子重量の約35-55%であるもの、すなわちPluronic L-62を含む。

#### 【0089】

他の有用な非イオン性界面活性剤は、この限りではないが、 $C_8 - C_{22}$ アルキルアルコールとアルコール1モル当り2-50モルのエチレンオキシドとの縮合生成物を含む。この種の化合物の例は、 $C_{11} - C_{15}$ 第二級アルキルアルコールとアルコール1モル当り3-50モルのエチレンオキシドとの縮合生成物を含み、これは、Olin ChemicalsからのPoly-Tergent SLFシリーズか又はユニオンカーバイド社からのTERGITOL(登録商標)シリーズ、すなわち、約7モルのエチレンオキシドと $C_{12} - C_{15}$ アルカノールとの縮合によって形成されたTERGITOL(登録商標)25-L-7として市販されている。

10

本発明の湿潤組成物として使用可能な他の非イオン性界面活性剤は、(ノニルフェノキシ)ポリオキシエチレンエーテルのような $C_6 - C_{12}$ アルキルフェノールのエチレンオキシドエステルを含む。特に有用なのは、約8-12モルのエチレンオキシドと、ノニルフェノールとの縮合によって調製されたエステルすなわちIGEPAL(登録商標)COシリーズ(GAF社)である。さらに、非イオン性表面活性剤は、この限りではないが、ブドウ糖(D-グルコース)と直鎖又は分岐鎖アルコールとの縮合生成物として誘導されたアルキルポリグリコシド(APG)を含む。界面活性剤のグリコシド部分は、高いヒドロキシル密度を有する親水性物質を与え、これは水に対する溶解性を向上させる。さらに、グリコシドのアセタール・リンケージの固有の安定性は、アルカリ系における化学的安定性を与える。さらに、幾つかの非イオン性表面活性剤とは異なり、アルキルポリグリコシドは曇り点をもたず、ヒドロトロープなしで形成可能にし、これらは非常にマイルドであり、すぐに生分解される非イオン性界面活性剤である。この類の界面活性剤は、APG-300、APG-350、及びAPG-500という商標名でHorizon Chemical社から入手可能である。

20

#### 【0090】

シリコンは、純粋な形態で、すなわちマイクロエマルジョン、マクロエマルジョン等として入手可能な湿潤剤の別のクラスである。例示的な非イオン性界面活性剤群の1つは、シリコン-グリコールコポリマーである。これらの界面活性剤は、ジメチルポリシロキサノールの自由なヒドロキシル基に、ポリ(低級)アルキレノキシ鎖を付加することによって調製され、Dow Corning CorpからDow Corning 190及び193界面活性剤(CTFAという名称のジメチルシリコンコポリオール)として入手可能である。溶媒として用いられる揮発性シリコンを含有する又は含有しないこれらの界面活性剤は、他の界面活性剤によってもたらされる発泡を制御し、なおかつ金属、セラミック、及びガラス表面に光沢を与えるように機能する。

30

#### 【0091】

陰イオン性界面活性剤も、本発明の湿潤組成物に用いることができる。水溶性の高級脂肪酸アルカリ金属石鹸、例えばミリスチン酸ナトリウム及びパルミチン酸ナトリウムのような8から22個までの炭素原子のアルキル置換基を有する陰イオン洗剤塩を含む陰イオン性界面活性剤は、それらの高い洗浄力から有用である。好ましい類の陰イオン性界面活性剤は、高級アルキルモノ又はアルキル基に約1から16までの炭素原子を有する多核アシルスルホン酸塩のような疎水性の高級アルキル部分(典型的には約8から22までの炭素原子を含有する)を有する水溶性の硫酸化及びスルホン化陰イオン性アルカリ金属及びアルカリ土類金属洗剤塩を包含し、例えばBio-Softシリーズ、すなわちBio-Soft D-40(Stepan Chemical Co.)として入手可能である。

40

#### 【0092】

他の有用な類の陰イオン性界面活性剤は、この限りではないが、アルキルナフタレンスル

50

ホン酸（ペトロケミカル社の Petro A A であるメチルナフタレンスルホン酸ナトリウム）アルカリ金属塩、ココア油脂肪酸の硫酸化モノグリセリドのナトリウム塩、及び獣脂脂肪酸の硫酸化モノグリセリドのカリウム塩のような硫酸化高級脂肪酸モノグリセリド、約 10 から約 18 までの炭素原子を含有する硫酸化脂肪アルコールのアルカリ金属塩（例えばラウリル硫酸ナトリウム及びステアリル硫酸ナトリウム）、Bio-Terge シリーズ（Stepan Chemical Co.）のような C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> アルファオレフィンスルホン酸ナトリウム、硫酸化エチレンオキシド脂肪アルコールのアルカリ金属塩（約 3 モルのエチレンオキシドと C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>n-アルカノールとの縮合生成物の硫酸ナトリウム又はアンモニウム、すなわち Shell Chemical Co. の Neodol エトキシ硫酸塩）、低分子量アルキロールスルホン酸の高級脂肪エステルアルカリ金属塩、

10

例えばイソチオン酸のナトリウム塩の脂肪酸エステル、脂肪エタノールアミド硫酸塩、アミノアルキルスルホン酸の脂肪酸アミド、例えばタウリンのラウリン酸アミド、及びキシレンスルホン酸ナトリウム、ナフタレンスルホン酸ナトリウム、トルエンスルホン酸ナトリウム及びこれらの混合物のような多くの他の陰イオン性有機表面活性剤を含む。さらに有用な類の陰イオン性界面活性剤は、8-(4-n-アルキル-2-シクロヘキセニル)-オクタン酸を含み、シクロヘキセニル環は、付加的なカルボン酸基で置換される。これらの化合物又はそれらのカリウム塩は、Westvaco Corporation から Diacid 1550 又は H-240 として市販されている。一般に、これらの陰イオン性表面活性剤は、それらのアルカリ金属塩、アンモニウム又はアルカリ土類金属塩の形態で用いることができる。

20

#### 【0093】

シリコン粒子のマクロエマルジョン及びマイクロエマルジョン

湿潤配合物はさらに、シリコン粒子の水性マイクロエマルジョンを含む。例えば、2000年3月14日付けの「Process for the Preparation of Aqueous Emulsions of Silicone Oils and/or Gums and/or Resins」と題する米国特許第6,037,407号は、水性マイクロエマルジョン中の有機ポリシロキサンを開示している。湿潤組成物は、湿潤組成物の総重量に基づき約5重量パーセントより少ないシリコン粒子のマイクロエマルジョンを含有することが望ましい。より望ましくは、湿潤組成物は、約0.02重量パーセントから約3重量パーセントまでのシリコン粒子のマイクロエマルジョンを含有

30

#### 【0094】

シリコンエマルジョンは一般に、公知のコーティング方法のいずれかによって予め湿らされた拭取り材に適用することができる。例えば、予め湿らされた拭取り材は、湿潤組成物中の不溶化化合物と適合する水分散性の又は水混和性のシリコンベースの成分を含む水性組成物で湿らせることができる。さらに、拭取り材は、水分散性のバインダを有する不織繊維ウェブから構成することができ、該ウェブは、シリコンベースのスルホスクシナート含有するローションで湿らされる。シリコンベースのスルホスクシナートは、高レベルの界面活性剤なしで優しく効果的な洗浄をもたらす。さらに、シリコンベースのスルホスクシナートは、香料成分、ビタミン抽出物、植物抽出物、及び精油のような油溶性成分の沈殿を防ぐ可溶化機能をもたらす。

40

#### 【0095】

本発明の一実施形態においては、湿潤組成物は、ジメチコンコポリオールスルホスクシナート二ナトリウム及びジメチコンコポリオールスルホスクシナート二アンモニウムのようなシリコンコポリオールスルホスクシナートを含む。望ましくは、湿潤組成物は、湿潤組成物の総重量に基づき約2重量パーセントより少ないシリコンベースのスルホスクシナートを含有し、より望ましくは約0.05重量パーセントから約0.30重量パーセントまでのシリコンベースのスルホスクシナートを含有する。

シリコンエマルジョンを含む生成物の別の実施形態においては、Dow Corning

50

9506 粉末は、ジメチコン/ビニルジメチコンクロスポリマーを含むと考えられ、球形粉末であり、皮脂を制御するのに有用であると言われている(「New Chemical Perspectives」、Soap and Cosmetics、Vol. 76、No. 3、2000年3月、p12を参照されたい。)したがって、皮脂を制御するのに有効なパウダーを送達する水分散性の拭取り材も、本発明の範囲内に含まれる。シリコンエマルジョンを調製する原理は、1997年3月20日付けのWO97/10100に開示されている。

#### 【0096】

##### エモリエント

本発明の湿潤組成物は、1つ又はそれ以上のエモリエントも含むことができる。適切なエモリエントは、この限りではないが、PEG75ラノリン、メチルグルセス20ベンゾエート、C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>アルキルベンゾエート、エトキシレート化セチルステアリルアルコール、LambentワックスWS-L、LambentWD-F、Cetiol HE(ヘンケル社)、Glucam P20(Amerchol)、Polyox WSR N-10(ユニオンカーバイド社)、Polyox WSR N-3000(ユニオンカーバイド社)、Luviquat(BASF社)、Finsolv SLB101(Finetex社)ミンクオイル、アラントイン、ステアリルアルコール、Estol1517(Unichema)、及びFinsolv SLB201(Finetex社)を含む。エモリエントはまた、湿潤組成物で湿らされる前に又は湿らされた後に物品の表面に適用することができる。こうしたエモリエントは、湿潤組成物中に溶けないものとされても良く、力がかけられたとき以外は動かないものとすることができる。例えば、ペトロラタムベースのエモリエントを一方の表面にパターン状に適用し、その後他方の表面を濡らして拭取り材を飽和させることができる。こうした製品は、洗浄面と、反対側の皮膚トリートメント面とを与えることができる。

#### 【0097】

こうした製品及び本発明のその他の製品のエモリエント組成物は、1つ又はそれ以上の液体炭化水素(例えばペトロラタム)、鉱物油等、植物性及び動物性脂肪(例えばラノリン、リン脂質、及びそれらの誘導体)、及び/又は、Osborn、III他の1999年4月6日付の米国特許第5,891,126号に開示されているポリシロキサンエモリエントを含む1つ又はそれ以上のアルキル置換されたポリシロキサンポリマーのようなシリコン材料といったプラスチック又は流体エモリエントを含むことができる。随意的に、親水性の界面活性剤をプラスチックエモリエントと組み合わせ、被覆面の湿潤性を改善することができる。本発明の或る実施形態においては、液体炭化水素エモリエント及び/又はアルキル置換されたポリシロキサンポリマーを、脂肪酸か又は脂肪アルコールから誘導された1つ又はそれ以上の脂肪酸エステルエモリエントとブレンドするか又は組み合わせることができる。

#### 【0098】

本発明の一実施形態においては、エモリエント材料は、エモリエントブレンドの形態である。望ましくは、エモリエントブレンドは、液体炭化水素(例えばペトロラタム)、鉱物油等、植物性及び動物性脂肪(例えばラノリン、リン脂質、及びそれらの誘導体)の1つ又はそれ以上と、1つ又はそれ以上のアルキル置換されたポリシロキサンポリマーのようなシリコン材料との組合せからなる。より望ましくは、エモリエントブレンドは、液体炭化水素(例えばペトロラタム)とジメチコンか又はジメチコンと他のアルキル置換されたポリシロキサンポリマーとの組合せからなる。本発明のある実施形態においては、液体炭化水素エモリエント及び/又はアルキル置換されたポリシロキサンポリマーのブレンドは、脂肪酸か又は脂肪アルコールから誘導された1つ又はそれ以上の脂肪酸エステルエモリエントとブレンドできることが考慮に入れられる。Standamul HE(ニュージャージー州ホーボーケン所在のヘンケル社)として入手可能なPEG-7グリセリルココエートも考慮に入れることができる。

#### 【0099】

10

20

30

40

50



本発明の湿潤組成物に有用な水溶性の自己乳化するエモリエント油は、Smith他の1987年9月1日付けの米国特許第4,690,821号に開示されるようなポリオキシアルコキシレート化ラノリン及びポリオキシアルコキシレート化脂肪アルコールを含む。ポリオキシアルコキシ鎖は、プロピレンオキシユニットとエチレンオキシユニットが混合されたものを含むことが望ましい。ラノリン誘導体は、典型的には約20-70のこうした低級アルコキシユニットを含み、一方C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub>脂肪アルコールは、約8-15の低級アルキルユニットによって誘導される。こうした有用なラノリン誘導体の1つは、Lane xol AWS (ニューヨーク州ニューヨーク所在のCroda, Inc.のPPG-12-PEG-50)である。有用なポリ(15-20)C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-アルコキシレートは、Procetyl AWS (Croda, Inc.)として知られるPPG-5-Ceteth-20である。 10

#### 【0100】

本発明の一実施形態によれば、エモリエント材料は、湿潤組成物の、もしあるなら望ましくない触覚特性を低減させる。例えば、ジメチコンを含むエモリエント材料は、湿潤組成物のイオン感応性バインダが又は他の成分によって生じる粘着性レベルを低下させることができ、それにより粘着防止剤として働く。

湿潤組成物は、湿潤組成物の総重量に基づき約25重量パーセントより少ないエモリエントを含有することが望ましい。より望ましくは、湿潤組成物は、約5重量パーセントより少ないエモリエントを含有し、最も望ましくは約2重量パーセントより少ないエモリエントを含有することができる。より望ましくは、湿潤組成物は、約0.01重量パーセントから約8重量パーセントまでのエモリエントを含有することができる。もっと望ましくは、湿潤組成物は、約0.2重量パーセントから約2重量パーセントまでのエモリエントを含有することができる。 20

一実施形態においては、本発明の湿潤組成物及び/又は予め湿らされた拭取り材は、その全体が引用によりここに組み入れられるスミス他の1985年12月17日付けの米国特許第4,559,157号に開示されるような少なくとも1つのエモリエント油を含有する油相を有する水中油型エマルジョンを含み、少なくとも1つのエモリエントワックス安定化剤は、少なくとも1つの多価アルコール・エモリエントと少なくとも1つの有機水溶性洗剤とを含有する水相に分散される。

#### 【0101】

##### 表面感触改良剤

表面感触改良剤は、製品の使用中の皮膚の触感(例えば潤滑性)を改善するのに用いられる。適切な表面感触改良剤は、この限りではないが、市販の剥離剤、脂肪酸側鎖基をもつ第4級アンモニウム化合物を含むティッシュ製造分野において用いられる軟化剤のような軟化剤、シリコン、ワックス等を含む。軟化剤としての有用性をもつ例示的な第4級アンモニウム化合物は、1971年1月12日付けのHervey他の米国特許第3,554,862号、1979年3月13日付けのEmanuelson他の米国特許第4,144,122号、1996年11月12日付けのAmpulski他の米国特許第5,573,637号、及び1984年10月9日付けのHellssten他の米国特許第4,476,323号に開示されており、これらの全体は引用によりここに組み入れられる。湿潤組成物は、湿潤組成物の総重量に基づき約2重量パーセントより少ない表面感触改良剤を含有することが望ましい。より望ましくは、湿潤組成物は、約0.01重量パーセントから約1重量パーセントまでの表面感触改良剤を含有する。もっと望ましくは、湿潤組成物は、約0.01重量パーセントから約0.05重量パーセントまでの表面感触改良剤を含有する。 40

#### 【0102】

##### 香料

種々の香料を本発明の湿潤組成物に用いることができる。湿潤組成物は、湿潤組成物の総重量に基づき約2重量パーセントより少ない香料を含有することが望ましい。より望ましくは、湿潤組成物は、約0.01重量パーセントから約1重量パーセントまでの香料を含 50

有する。もっと望ましくは、湿潤組成物は、約 0.01 重量パーセントから約 0.05 重量パーセントまでの香料を含有する。

#### 【0103】

##### 香料可溶化剤

さらに、種々の香料可溶化剤を本発明の湿潤組成物に用いることができる。適切な香料可溶化剤は、この限りではないが、ポリソルベート 20、プロピレングリコール、エタノール、イソプロパノール、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコール、ジエチルフタレート、トリエチルクエン酸塩、Ameroxol OE-2 (Amerscol Corp.)、Brij 78 及び Brij 98 (ICI Surfactants)、Arlasolve 200 (ICI Surfactants)、Calfax 16L-35 (パイロットケミカル社)、Capmul POE-S (Abitec Corp.)、Finsolv SUBSTANTIAL (Finetex) 等を含む。湿潤組成物は、湿潤組成物の総重量に基づき約 2 重量パーセントより少ない香料可溶化剤を含有することが望ましい。より望ましくは、湿潤組成物は、約 0.01 重量パーセントから約 1 重量パーセントまでの香料可溶化剤を含有する。もっと望ましくは、湿潤組成物は、約 0.01 重量パーセントから約 0.05 重量パーセントまでの香料可溶化剤を含有する。

10

#### 【0104】

##### 乳白剤

適切な乳白剤は、この限りではないが、二酸化チタンか又は他の鉱物或いは顔料、及び REACTOPAQUE (登録商標) 粒子 (サウスカロライナ州チェスター所在の Sequa Chemicals, Inc. から入手可能) のような合成乳白剤を含む。湿潤組成物は、湿潤組成物の総重量に基づき約 2 重量パーセントより少ない乳白剤を含有することが望ましい。より望ましくは、湿潤組成物は、約 0.01 重量パーセントから約 1 重量パーセントまでの乳白剤を含有する。もっと望ましくは、湿潤組成物は、約 0.01 重量パーセントから約 0.05 重量パーセントまでの乳白剤を含有する。

20

#### 【0105】

##### pH 調整剤

本発明の湿潤組成物に用いるのに適した pH 調整剤は、この限りではないが、塩酸、酢酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を含む。適切な pH 範囲は、皮膚に対する湿潤組成物から結果として得られる皮膚の刺激の程度を最小にする。湿潤組成物の pH 範囲は、約 3.5 から約 6.5 までであることが望ましい。より望ましくは、湿潤組成物の pH 範囲は、約 4 から約 6 までである。望ましくは、湿潤拭取り材製品、すなわち布部分と湿潤溶液部分とを含む完成した湿潤拭取り材製品の全体的な pH は、約 3.9 - 4.5 であり、好ましくは約 4.2 である。湿潤組成物は、湿潤組成物の総重量に基づき約 2 重量パーセントより少ない pH 調整剤を含有することが望ましい。より望ましくは、湿潤組成物は、約 0.01 重量パーセントから約 1 重量パーセントまでの pH 調整剤を含有する。もっと望ましくは、湿潤組成物は、約 0.01 重量パーセントから約 0.05 重量パーセントまでの pH 調整剤を含有する。

30

#### 【0106】

上述の成分の 1 つ又はそれ以上から形成された種々の湿潤組成物は、本発明の湿潤拭取り材に用いることができ、一実施形態においては、湿潤組成物は、以下の表 2 に示すように、湿潤組成物の重量パーセントで与えられた以下の成分を含有する。

40

表2 湿潤組成物成分

湿潤組成物成分	重量パーセント
脱イオン水	約86から約98まで
不溶化化合物	約2から約20まで
防腐剤	約2まで
界面活性剤	約2まで
シリコン・エマルジョン	約1まで
皮膚軟化剤	約1まで
芳香剤	約0.3まで
溶解補助剤	約0.5まで
pH調整剤	約0.2まで

10

## 【0107】

本発明の別の実施形態においては、湿潤組成物は、以下の表3に示すように、湿潤組成物の重量パーセントで与えられた以下の成分を含有する。

表3 湿潤組成物成分

湿潤組成物成分の分類	特定の湿潤組成物成分	成分名	重量パーセント
媒体	脱イオン水		約86から約98まで
不溶化化合物	塩化ナトリウム (ウィスコンシン州ミルウォーキーのMillport社)		約2から約20まで
防腐剤	グリセリン、IPBC、及びDMDMヒダントイン	Mackstat H-66 (イリノイ州シカゴのMcIntyreグループ)	約2まで
界面活性剤	グルタミン酸アシル	CS22 (日本、東京の味の素)	約2まで
シリコン・エマルジョン (粘着防止剤/スキンフイーラー剤)	ジメチコノル及びTEAドデシルベンゼン・スルホン酸塩	DC1785 (ミシガン州ミッドランドのDow Corning)	約1まで
皮膚軟化剤	PEG-75 Lanolin	Solulan L-575 (ニュージャージー州、ミドルセックスのAme rchol)	約1まで
芳香剤	芳香剤	Dragoco 0/708768 (ミネソタ州、ローズビルのDoragoco)	約0.3まで
溶解補助剤	ポリソルベート20	Glennsurf L20 (ミネソタ州、セントポールのグレン社)	約0.5まで
pH調整剤	pH5までのリンゴ酸 (ニュージャージー州、TetrboroのHaarman& Reimer)		約0.2まで

20

30

40

## 【0108】

本発明の別の実施形態においては、湿潤組成物は、以下の表4に示すように、湿潤組成物の重量パーセントで与えられた以下の成分を含有する。

表4 例示的な湿潤組成物

湿潤組成物成分の分類	特定の湿潤組成物成分	成分名	重量パーセント
媒体	脱イオン水		約93
不溶化化合物	塩化亜鉛		約1
防腐剤	グリセリン、IPBC、及びDMDMヒダントイン	Mackstat H-66	約1
界面活性剤	グルタミン酸アシル	CS22/ECS 22P	約1
シリコーン・エマルジョン	ジメチコノル及びTEAドデシルベンゼン・スルホン酸塩	DC1784/ DC1785	約0.5
皮膚軟化剤	PEG-75 Lanolin	Solulan L-575	約0.25
芳香剤	芳香剤	Dragoco Fragrance 0/708768	約0.25
溶解補助剤	ポリソルベート20	Glennsurf	約0.25
pH調整剤	pH5までのリンゴ酸		約0.07

10

## 【0109】

20

本発明の上記の湿潤組成物は、上記の本発明のトリガ可能なバインダ組成物の1つ又はそれ以上と共に用いることができることに注意されたい。さらに、本発明の上記の湿潤組成物は、通常のバインダ組成物を含むその他のバインダ組成物か、或いは分散性であるか又は分散性でないかにかかわらずに公知の繊維性又は吸収性基体と共に用いることができる。

## 【0110】

## 強度特性

本発明の一実施形態においては、湿潤拭取り材は、上記の表3の湿潤組成物と、約80重量パーセントの漂白クラフト繊維と20重量パーセントの上記の本発明のイオン特異性バインダ組成物のいずれかからなる空気堆積繊維性材料とを用いて生産され、重量パーセントは、乾燥した不織布の総重量に基づいている。本発明の別の実施形態においては、湿潤拭取り材は、上記の表2の湿潤組成物と、90重量パーセントの軟木繊維と10重量パーセントの本発明のイオン感応性バインダからなる空気堆積繊維性材料とを用いて生産される。それらの実施形態における乾燥した不織布の重量に対する、不織布に適用される湿潤組成物の量は、望ましくは約180重量パーセントから約240重量パーセントまでである。

30

## 【0111】

望ましくは、本発明の湿潤拭取り材は、少なくとも約100g/インチの使用中の湿潤引っ張り強度であるクロスデッケル湿潤引張(CDWT)と、約50ppmのCa<sup>2+</sup>及び/又はMg<sup>2+</sup>イオンの濃度を有する水に約1時間にわたって浸された後に約30g/インチより小さい引っ張り強度を有する。より望ましくは、湿潤拭取り材は、少なくとも約300g/インチの使用中の湿潤引っ張り強度(CDWT)と、約50ppmのCa<sup>2+</sup>及び/又はMg<sup>2+</sup>イオンの濃度を有する水に約1時間にわたって浸された後に約20g/インチより小さい引っ張り強度を有する。別の実施形態においては、湿潤拭取り材は、少なくとも約100g/インチの使用中の湿潤引っ張り強度(CDWT)と、約200ppmのCa<sup>2+</sup>及び/又はMg<sup>2+</sup>イオンの濃度を有する水に約1時間にわたって浸された後に約30g/インチより小さい引っ張り強度を有する。さらに望ましくは、湿潤拭取り材は、少なくとも約300g/インチの使用中の湿潤引っ張り強度(CDWT)と、約200ppmのCa<sup>2+</sup>及び/又はMg<sup>2+</sup>イオンの濃度を有する水に約1時間にわたって浸された後に約20g/インチより小さい引っ張り強度を有する。

40

50

## 【0112】

望ましくは、本発明のバインダ材料で処理された湿潤拭取り材は、機械横方向に1インチの幅のサンプルにおいては、2重量%より多い濃度の一価イオン(NaCl)を含有する10重量%から400重量%までの湿潤拭取り材溶液に浸されたときに少なくとも100g/インチの使用中の湿潤引っ張り強度と、脱イオン水に約1時間にわたって浸された後に約30g/インチより少ない引っ張り強度を有する。より望ましくは、本発明のバインダ材料で処理された湿潤拭取り材は、機械横方向に1インチの幅のサンプルにおいては、2重量%より多い濃度の一価イオン(NaCl)を含有する10重量%から400重量%までの湿潤拭取り材溶液に浸されたときに少なくとも200g/インチの使用中の湿潤引っ張り強度と、脱イオン水に約1時間にわたって浸された後に約30g/インチより少ない引っ張り強度を有する。より望ましくは、本発明のバインダ材料で処理された湿潤拭取り材は、機械横方向に1インチの幅のサンプルにおいては、2重量%より多い濃度の一価イオン(NaCl)を含有する10重量%から400重量%までの湿潤拭取り材溶液に浸されたときに少なくとも300g/インチの使用中の湿潤引っ張り強度と、脱イオン水に約1時間にわたって浸された後に約20g/インチより少ない引っ張り強度を有する。

10

## 【0113】

望ましくは、本発明のバインダ材料で処理された湿潤拭取り材は、機械横方向に1インチの幅のサンプルにおいては、0.5重量%より多いZnCl<sub>2</sub>を含有する10重量%から400重量%までの湿潤拭取り材溶液に浸されたときに少なくとも100g/インチの使用中の湿潤引っ張り強度と、脱イオン水に約1時間にわたって浸された後に約30g/インチより少ない引っ張り強度を有する。より望ましくは、本発明のバインダ材料で処理された湿潤拭取り材は、機械横方向に1インチの幅のサンプルにおいては、0.5重量%より多いZnCl<sub>2</sub>を含有する10重量%から400重量%までの湿潤拭取り材溶液に浸されたときに少なくとも200g/インチの使用中の湿潤引っ張り強度と、脱イオン水に約1時間にわたって浸された後に約30g/インチより少ない引っ張り強度を有する。もっと望ましくは、本発明のバインダ材料で処理された湿潤拭取り材は、機械横方向に1インチの幅のサンプルにおいては、0.5重量%より多いZnCl<sub>2</sub>を含有する10重量%から400重量%までの湿潤拭取り材溶液に浸されたときに少なくとも300g/インチの使用中の湿潤引っ張り強度と、脱イオン水に約1時間にわたって浸された後に約20g/インチより少ない引っ張り強度を有する。

20

30

## 【0114】

水に流すことができる湿潤拭取り材より高い坪量又は湿潤強度をもつ製品は、比較的高い湿潤引っ張り強度をもつことができる。例えば、予め湿らされたタオル又はハード表面洗浄拭取り材のような製品は、80gsmから150gsmといった70gsmを上回る坪量をもつことができる。こうした製品は、500g/インチか又はそれより大きいCDWT値と、約150g/インチか又はそれより小さい、より特定のには約100g/インチか又はそれより小さい、最も特定のには約50g/インチか又はそれより小さい浸漬後の値とをもつことができる。

## 【0115】

湿潤拭取り材の製造方法

40

本発明の予め湿らされた拭取り材は、幾つかの方法で形成することができる。一実施形態においては、トリガ可能なポリマー組成物は、水性溶液又は懸濁液の一部として繊維性基体に適用され、その後の乾燥は、水を除去し繊維の結合を促進するのに必要とされる。具体的には、乾燥の間に、バインダは繊維の交差点に移動して、これらの領域においてバインダとして活性化され、したがって、基体に許容可能な強度がもたらされる。例えば、以下のステップを適用することができる。

1. 高度に結合されていない吸収性基体(例えば非結合空気堆積物、ティッシュウェブ、カーデッドウェブ、フラフパルプ等)を与えること。
2. 通常は液体、懸濁物又は発泡体の形態であるトリガ可能なポリマー組成物を基体に適用すること。

50

3. 基体を乾燥して基体の結合を促進すること。基体は、ピーク基体温度が約100 から220 までを超えないようにして乾燥される。一実施形態においては、基体温度は、60 から80 までを超えない。

5. 基体に湿潤組成物を適用すること。

6. ロール形状の又はスタック状の濡れた基体を入れ、製品を包装すること。

#### 【0116】

基体へのトリガ可能なポリマー組成物の適用は、噴射を用いること、発泡体適用すること、浴の中に浸すこと、カーテンコーティングすること、及びワイヤ巻きロッドで計量すること、基体を浸水ニップを通して通過させること、予め計量され濡らされたバインダ溶液で被覆されたロールに接触させること、スポンジか又はフェルトのようなトリガ可能なポリマー組成物を含有する変形可能なキャリアに対して基体を押し付けて基体の中に送達させること、グラビア、インクジェット、又はフレキソ印刷といった印刷をすること、及び当該技術分野において公知であるその他の手段を用いること、とすることができる。

#### 【0117】

バインダ又はコバインダポリマーを適用するための発泡体の使用においては、混合物は、典型的には発泡剤で泡立てられ、基体の上に様に広がり、その後真空が適用されて基体を通して泡がひっばれる。Wietzmaの1977年4月19日付けの「Process for the Impregnation of a Wet Fiber Web with a Heat Sensitized Foamed Latex Binder」と題する米国特許第4,018,647号を含む公知の発泡体適用方法のいずれかを用いることができ、該特許の全体は引用によりここに組み入れられる。Wietzmaは、発泡されたラテックスを、シロキサンオキシアルキレンブロッコポリマーと有機ポリシロキサンを含む官能性シロキサン化合物のような感熱剤の添加によって感熱性にする方法を開示している。ラテックスの感熱性のための適用可能な感熱剤及びそれらの使用法の特定の例は、米国特許第3,255,140号、第3,255,141号、第3,483,240号、及び第3,484,394号に説明されており、これらの全ては引用によりここに組み入れられる。感熱剤の使用は、発泡されたラテックスバインダを適用する従来の方法に比べて、非常に柔軟でテキスタイル状の手触りをもつ製品が得られると言われている。

#### 【0118】

添加される感熱剤の量は、特に、使用されるラテックスのタイプ、所望の凝固温度、機械速度及び機械の乾燥区分の温度に依存し、通常は、重量の約0.05から約3%までの範囲であり、ラテックスの乾燥重量に対する乾燥物として計算されるが、これより多いか又は少ない量も使用可能である。感熱剤は、ラテックスが水の沸点よりかなり低い温度で、例えば35 から95 までか又は約35 から65 までの範囲の温度で凝集するような量で添加することができる。

理論によって縛らうとするものではないが、トリガ可能なバインダ溶液を適用した後の、及び湿潤組成物を適用する前の乾燥段階は、水分が運ばれていく際にバインダを繊維の交差点に運ぶことによって繊維性基体の結合を向上させ、それによりバインダの有効な使用を促進すると考えられる。しかしながら、代替的方法においては、上記に挙げられた乾燥段階は飛ばされ、トリガ可能なポリマー組成物が基体に適用され、その後目立った介在する乾燥なしに湿潤組成物が適用される。この方法の1つの態様においては、トリガ可能なポリマー組成物は、繊維に選択的に付着して、基体からのバインダの著しい損失なしに、随意的な処理段階において過剰な水が除去されるようにする。別の態様においては、湿潤組成物の適用前に目立った水の除去は起こらない。さらに別の代替的方法においては、トリガ可能なポリマー組成物と湿潤組成物は同時に適用され、随意的にはその後塩か又は他の不溶化合物が適用されて、バインダがさらに不溶化される。

#### 【0119】

本発明は、いかなる方法においても本発明の範囲を制限するように解釈されるものではない以下の実施例によってさらに説明される。それに対して、ここでの詳細な説明を読んだ

10

20

30

40

50

後に、報告は、種々の他の実施形態、修正及びその均等物をもち得ることが明白に理解され、本発明の精神及び/又は請求項の範囲から逸脱することなく、それを当業者に提案することができる。

#### 【0120】

ここで用いられるウェブの「厚さ」は、Mitutoyo Digimatic Indicator (日本東京108港区芝5丁目31-19所在のミットヨ社)のスピンドルに接続され、計測するサンプルに0.05 psiのネット荷重を与える3インチのアクリルプラスチックディスクで計測される。Mitutoyo Digimatic Indicatorは、ディスクが平坦な表面上にのせられたときにゼロに合わせられる。少なくともアクリルディスクと同じ位の寸法をもつサンプルがディスクの下におかれたときに、インジケータのデジタル読出しから厚さの読取り値を得ることができる。本発明の水分散性の基体は、約0.1 mmから5 mmまでといったどんな適切な厚さをもつこともできる。湿潤拭取り材においては、厚さは、0.2 mmから約1 mmまで、より特定的には約0.3 mmから約0.7 mmまでの範囲とすることができる。厚さは、例えばウェブ形成中の又は形成後のコンパクション・ロールの適用によって、バインダ又は湿潤組成物が適用された後に押し付けることによって、或いはロールの形成が良好であるときに巻き取りの張力を制御することによって、制御することができる。

厚さを測定するためのプラテン方法の使用は、巨視的なレベルでの平均厚さを与える。局所的な厚さは、特に製品がエンボス加工されるか又はその他の方法で三次元的テキスチャーが与えられる場合に変えることができる。

#### 【0121】

##### (実施例1)

ポリマーは、次のモノマー、すなわちアクリル酸、アクリルアミド、アクリル酸ブチル、2-エチルヘキシルアクリレート、[2-(メタクリロイロキシ)エチル]トリメチル塩化アンモニウム(「MQUAT」)の様々な組み合わせのフリーラジカル重合によって合成された。各々の重合は、メタノールの中で行われた。典型的な手順を以下に述べる。

アクリルアミド(39.1 g、0.55モル)、アクリル酸ブチル(32.0 g、0.25モル)、2-エチルヘキシルアクリレート(18.4 g、0.10モル)、及びMQUAT(75重量%溶液の27.6 g、0.10モル)を、50 gのメタノールの中に溶解させた。フリーラジカル開始剤、2,2'-アゾビスイソブチロニトル(「AIBN」)(0.66 g、4.0 × 10<sup>-1</sup>モル)を、20 mlのメタノールの中に溶解させた。モノマー溶液は、N<sub>2</sub>を該溶液の中に通して20分間泡立てることによって、酸素除去された。凝縮器、2つの追加漏斗及び磁気攪拌器を備えた1000 mlの丸底3つ口フラスコに、125 gのメタノールを加えた。溶媒を、窒素の存在下でゆるやかに還流するように加熱した。モノマー及び開始剤を追加漏斗から2時間にわたって同時に加えた。重合をさらに2時間進行させ、その終了時に、メタノールを除去するために追加漏斗及び凝縮器を蒸留ヘッド及び機械的攪拌ロッドに取り換えた。蒸留中、N<sub>2</sub>の安定した流れが保たれた。蒸留が終了すると(約3時間)、400 gの脱イオン水がポリマー溶液に加えられた。熱を取り除き、溶液を一晩中攪拌させた。

#### 【0122】

代わりに、モノマー及び開始剤を反応フラスコに一度に加え、4時間反応させることによって、ポリマーを作ることができる。この合成方法を、次のセクションにおいて「ワンポット」合成と呼ぶ。合計8つのポリマーが合成され、これらの組成が、下の表5に要約される。

表5 ポリマー組成

サンプル	%MQUAT	%AM	%AA	%BA	%EHA
1	10	0	55	25	10
2	10	55	0	25	10
3	60	0	0	20	20
4	45	0	0	35	20
5	35	0	0	35	30
6	30	0	0	35	35
7	20	0	0	40	40
8	15	0	0	45	40

10

## 【0123】

## サンプルの準備

B F F レーヨン繊維 ( 1 . 5 d × 2 5 m m ) からなる水分散性の湿式堆積不織布が、試験のためのベースシートとして使用された。各々のベースシートは、およそ 5 . 5 インチ ( C D ) × 9 インチ ( M D ) の大きさにカットされた。ベースシートに続いて、1枚の剥離紙をメモ用紙上に置いた。単一のスコッチテープ ( 登録商標 ) を用いて両方の小片をノート用紙にテープで留めた。20番の溝付き巻き線型ロッドを、サンプルの上部を横切るように置いた。試験されることになるポリマー溶液のストリップをロッドに沿って注いだ。次に、ロッドを、穏やかな圧力を加えながらサンプルの全長にわたって回転させた。余分なポリマーを剥離紙の底部から取り去り、サンプルを少なくとも10分間60の通風オープンに入れた。ロッドは、必要に応じて各サンプルの間に清掃した。サンプルが乾燥すると、該サンプルをオープンから取り出した。各々のサンプルの上部をカッターで除去した。次に、各々のサンプルを剥離紙から剥がし、余分なポリマーの膜をサンプルの縁からそっと除去した。各々のサンプル片は、10個の1インチ ( C D ) × 4 インチ ( M D ) ストリップにカットされた。

20

## 【0124】

## 引張試験

全てのサンプル試験のために、Testworks 3.03バージョンのソフトウェアを備えるSinTech社の1/D引張試験機が使用された。全ての試験は、50ポンドのロードセル及び空気式のゴム引きグリップを用いて、機械方向に行われた。ゲージの長さは3インチに設定され、クロスヘッド速度は12インチ/分であった。湿潤サンプルをグリップに固定し、破損するまで引き伸ばした。各々のサンプルのピーク荷重は、関心あるデータとして記録された。データは、100%の付加レベルまで正規化されなかった。サンプルが分散されたと判断されるピーク荷重について「0」の値が入力された。構造的一体性がなくなることによって個々のストリップを塩溶液から無傷のまま取り出すことができない場合に、サンプルが分散されたとみなされた。

30

## 【0125】

各々のサンプルの使用中の強度は、引張サンプルを様々な塩溶液に浸すことによって模擬された。塩溶液の濃度は、0.34Mに相当する2重量%のNaCl溶液に基づいて選択された。0.68M及び1.36MのNaCl溶液は、それぞれ4重量%及び8重量%に対応する。重量パーセントは、塩化ナトリウム溶液に相当する必要はないが、試験された他の塩の各々について同じモル濃度を選択した。試験された塩溶液には、0.34MのNaCl、0.68MのNaCl、1.36MのNaCl、0.34MのCaCl<sub>2</sub>、0.68MのCaCl<sub>2</sub>、1.36MのCaCl<sub>2</sub>、0.34MのNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.68MのNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、1.36MのNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、0.17MのZnCl<sub>2</sub>、0.34MのZnCl<sub>2</sub>、0.51MのZnCl<sub>2</sub>、0.34MのZnSO<sub>4</sub>、0.17MのZnCl<sub>2</sub>、+0.17MのNaCl、0.34MのLiCl、0.34MのKCl、0.34MのNa<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>、及び0.34MのMgCl<sub>2</sub>が含まれていた。

40

50



## 【0126】

24個の引張サンプルが、試験されることになる塩溶液の中に入れ、一晩中浸した。サンプルが互にくっつかないようにするために、ストリップを塩溶液に一度に加えた。平均浸漬時間は、約17時間であり、浸漬溶液の体積は、約500mLで一定に保持された。一晩浸した後に、ピーク荷重を求めるために8つのサンプルを直接試験した。この試験は、貯蔵と使用中の強度を模擬した。8つのサンプルを1時間200ppmのCa<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>の中に入れ、8つのサンプルを3時間200ppmのCa<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>の中に入れた。サンプルのピーク荷重を、浸漬時間の後に測定した。この試験は、合衆国において見出された最も硬い硬水の処理を模擬した。

## 【0127】

## トリガ特性

ポリマー1は、塩化ナトリウムの幾つかの溶液において塩の感応性と大きな強度を示した。しかしながら、以下の表6に示されるように、ポリマーは、200ppmのCa<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>において、分散させることはできなかった。

表6 アクリル酸ベースのポリマーの引張強度 (g/インチ)

塩濃度	一晩浸漬	硬水に1時間	硬水に3時間
0.34M	565	606	648
0.68M	639	649	634
1.36M	722	600	608

## 【0128】

ポリマーの正電荷は、カルボン酸基の解離を促進し、カルボン酸陰イオンを生成すると思われる。カルボン酸陰イオンとCa<sup>2+</sup>との間の錯体形成が架橋をもたらし、硬水における分散を防止する。硬水の分散性を得るために、アクリル酸は、水溶性モノマーであるアクリルアミドと置き換えられた。以下の図7に要約されるように、アクリルアミド・ポリマー(サンプル2)は、幾つかの塩溶液においてトリガ挙動を示した。

表7 様々な塩溶液におけるアクリルアミドベースのポリマーの引張強度(g/インチ)

塩濃度	一晩浸漬	硬水に1時間	硬水に3時間
0.34M NaCl	311	0	0
0.68M NaCl	317	0	0
1.36M NaCl	429	0	0
0.34M CaCl <sub>2</sub>	664	636	656
0.68M CaCl <sub>2</sub>	635	662	666
1.36M CaCl <sub>2</sub>	603	616	596
0.34M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	289	0	0
0.68M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	486	160	0
1.36M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	897	265	181
0.17M ZnCl <sub>2</sub>	345	0	0
0.34M ZnCl <sub>2</sub>	519	0	0
1.36M ZnCl <sub>2</sub>	661	0	0

## 【0129】

塩溶液の濃度の上昇によって、ポリマーバインダの使用中的強度が上昇するという一般的な傾向が示された。ポリマーの性能は、塩に特異的なものである。ポリマーは、NaClにおける適度な強度と良好な分散性を示した。ポリマーの強度は、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>濃度の上昇に伴ってほとんど直線的に上昇した。分散性は、反対方向に進んだ。ポリマーは、ZnCl

10

20

30

40

50

1<sub>2</sub>において優れた強度と良好な分散性を示した。CaCl<sub>2</sub>においては、ポリマーは、調査の範囲内の塩濃度に依存せずに良好な強度を示したが、硬水に入れられたときに強度の損失は観測されなかった。両方の結果は、ポリマーの架橋はCa<sup>2+</sup>によって引き起こされるものであることを示した。アクリルアミドは、一般に塩に対して敏感ではないと言われており、そのCa<sup>2+</sup>との相互作用は知られていない。ポリマーは、ZnCl<sub>2</sub>及びNaClのような他の塩に浸されたときに硬水中で良好に分散されるという事実に基づけば、Ca<sup>2+</sup>の或る濃度以上では遅延のみが起こることが分かる。

#### 【0130】

アクリルアミドベースのポリマーについての1つの関心事は、ポリマー溶液中の残留アクリルアミドモノマーの毒性である。安全性の懸念を回避するために、アクリルアミドは組成物から除去された。サンプル3-8は、3つのモノマーのみ、すなわちMQUAT、BA及びEHAで作成された。表8は、それらのトリガ挙動をまとめたものである。

表8 MQUAT、BA及びEHAのポリマーの溶解特性

サンプル	3	4	5	6	7	8
溶解性	溶解	溶解	分散	分散	トリガ	不溶

#### 【0131】

それらは、組成物における小さな変更が溶液中のポリマーの挙動に対して大きな影響をもつので、塩の感応性が大きく異なる。一般に、それらの溶解性は、MQUAT含有量の減少に伴い減少した。サンプル3及び4は、非常に高い塩濃度であっても水溶性であった。サンプル5及び6は、水溶性であり、高い塩レベルにおいて沈殿したが、強度を示さなかった。サンプル8は、高い疎水性に起因して水に対して不溶性であった。サンプル7は、疎水性モノマーと親水性モノマーとの間のデリケートなバランスのために最も良好なトリガ特性を有した。種々の塩溶液中でのポリマーの挙動を、以下の表9に示す。

表9 種々の塩溶液におけるポリマー7の性能 (g/インチ)

塩濃度	食塩水に一晩浸漬	硬水に1時間浸漬	硬水に3時間浸漬
0.34M LiCl	65	0	0
0.34M NaCl	66	0	0
0.34M KCl	81	0	0
0.34M MgCl <sub>2</sub>	96	0	0
0.34M CaCl <sub>2</sub>	183	0	0
0.34M ZnCl <sub>2</sub>	861	33	25
0.17M ZnCl <sub>2</sub> +0.17M NaCl	819	27	12
0.065M ZnCl <sub>2</sub> +0.15M NaCl	370	0	0
0.34M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0
0.34M Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	895	736	699

#### 【0132】

ポリマーは、一価塩、すなわちLiCl、NaCl及びKClにおけるトリガ特性を示したが、目立った強度はなく、使用中の強度の300g/インチの最小目標にはほど遠かった。二価カチオンの性能は、非常に選択的であった。ポリマーは、MgCl<sub>2</sub>及びCaCl<sub>2</sub>においては目立たない強度を示したが、ZnCl<sub>2</sub>においては800g/インチを上回る優れた強度を示した。ポリマーはまた、0.17MのZnCl<sub>2</sub>と0.17MのNaClとの混合塩において優れたトリガ性を有した。ZnCl<sub>2</sub>濃度が0.065Mまで減少されたときには、強度が減少した。ポリマーは、これら全ての塩からの良好な硬水分散性を示した。

#### 【0133】

トリガ特性に対するアニオン、特に多価アニオンの影響を試験した。NaClにおけるポリマーの強度は、目立たないものであるが、分散性は良好である。ポリマーは、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>においてゼロ強度を有した。この発見に従って、Zn<sup>2+</sup>イオンにおけるポリマーの例外的な強度を、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>イオンにおける完全に強度のない状態と比較するために、ポリマーをZnSO<sub>4</sub>においても試験した。ポリマーは、ZnSO<sub>4</sub>溶液中では強度ゼロを示した。ポリマーは、リン酸塩イオンと、数時間後であっても分散しないような非分散性錯体を脱イオン水中で形成する。幸運にも、リン酸塩イオンは、排水の流れにおいて非常に希薄であり、それ故、製品に適用されたポリマーの分散性に対する問題を起こさない。

#### 【0134】

20%のMQUATと、40%のBAと、40%のEHAを含有する「ワンポット」ポリマーは、一晩中の浸漬の後に896.6g/インチの優れた強度を示した。しかしながら、「ワンポット」ポリマーの分散性は、硬水中で1時間後に依然として138.7g/インチの強度を示し、3時間の浸漬後に90.2g/インチの強度を示すようなモデルポリマーほど良好ではなかった。全体として、「ワンポット」ポリマーは、良好なトリガ特性を示した。「ワンポット」を用いる結果は所望の結果を下回るものであったが、「ワンポット」ポリマーは、ポリマー設計の最適化によって作られ得る許容可能な強度特性をもつと考えられ、したがって、本発明の範囲内に含まれると考えられる。

#### 【0135】

(実施例2)

重合

上記と同じ方法でフリーラジカル重合によってポリマーを合成した。MQUAT、n-ブチルアクリレート(BA)、及び2-エチルヘキシルアクリレート(EHA)を、表10に示された比で用いた。

ポリマー重合は、<sup>13</sup>C NMRによって特徴付けられ、各サンプルの組成は、表11に示されている。ほとんどのケースにおいては、ポリマー組成物は、数パーセントのポイント内の供給比と一致している。これは、全てのモノマーが同様の反応性をもつ均一溶液重合に期待される。

#### 【0136】

表10 ポリマーの供給比

サンプル	NB#	mole% Feed MQUAT	mole% Feed BA	mole% Feed EHA
#1 (028)	7421-028	20.0	40.0	40.0
#2 (041)	7421-041	15.8	42.1	42.1
#3 (046)	7421-045	24.3	43.2	32.4
#4 (064)	7421-064	21.7	39.1	39.1
#5 (075)	7421-075	12.6	58.9	28.5
#6 (083)	7421-083	20.0	80.0	0.0
#7 (094)	7421-094	17.9	41.1	41.0
#8 (100)	7421-100	14.5	42.8	42.7
#9 (130)	7421-130	27.3	30.4	36.3

表11 ポリマー組成物

サンプル	mole% QUAT Found	mole% BA Found	mole% EHA Found
#1 (028)	19.5	43.4	37.1
#2 (041)	18.1	46.4	35.5
#3 (045)	25.7	43.3	31.0
#4 (064)	22.8	40.3	36.8
#5 (075)	12.1	59.4	28.5
#6 (083)	20.2	79.8	0.0
#7 (094)	18.3	46.2	35.5
#8 (100)	13.3	47.6	39.1
#9 (130)	25.6	40.5	33.9

10

## 【0137】

## サンプルの用意

2つのベースシート材料を用いてカチオン系バインダを評価した。1つは、BFFレーヨン繊維(1.5d×25mm)からなる水分散性の湿式堆積不織材であった。各々のベースシートは、およそ5.5インチ(CD)×9インチ(MD)の大きさにカットされた。ベースシートに続いて、1枚の剥離紙をメモ用紙上に置いた。単一のスコッチテープ(登録商標)を用いて両方の小片をノート用紙にテープで留めた。20番の溝付き巻き線型ロッドを、サンプルの上部を横切るように置いた。試験されることになるポリマー溶液のストリップをロッドに沿って注いだ。次に、ロッドを、穏やかな圧力を加えながらサンプルの全長にわたって回転させた。余分なポリマーを剥離紙の底部から取り去り、サンプルを少なくとも10分間60の通風オープンに入れた。ロッドは、必要に応じて各サンプルの間に清掃した。

20

サンプルが乾燥すると、該サンプルをオープンから取り出した。各々のサンプルの上部をペーパーカッターで除去した。次に、各々のサンプルを剥離紙から剥がし、余分なポリマーの膜をサンプルの縁からそっと除去した。各々のサンプル片は、10個の1インチ(CD)×4インチ(MD)ストリップにカットされた。これらのサンプルに対する付加量は100%の範囲内であった。

30

## 【0138】

使用した2つめの材料は、以下の手法で形成された非クレーブ加工通気乾燥(UCTAD)ティッシュベースシートであった。単一プライのブレンドされた非クレーブ加工通気乾燥ティッシュベースシートは、通常は、Farrington他の1997年3月4日付けの米国特許第5,607,551号にしたがって形成した(この特許の開示内容は引用によりここに組み入れられる)。より具体的には、65ポンド(オープン乾燥に基づく)のユーカリ硬木クラフト繊維と、35ポンド(オープン乾燥に基づく)の北方軟木クラフト(NSWK)繊維とを、25分間、3%の濃度でパルパー中に分散させ、機械チェストに移す前に精製し、1%の濃度まで希釈した。形成する前に、およそ0.1%の濃度になるまでストックをさらに希釈し、65%のユーカリと35%のNSWKからなるブレンドされたシートがもたらされるような方法で単一層のヘッドボックスに移した。形成されたウェブは、圧力をかけて脱水されたものではなく、形成布より約25パーセント遅い速度で移動する移動布に急いで移された。ウェブは次いで、通気乾燥布に移され、乾燥された。結果として得られたシートの総坪量は、2880ft<sup>2</sup>当り18.5ポンドであった。加圧チャンバから噴射することによってバインダを適用し、通気乾燥オープン中で165で2分間乾燥させた。おおよそのバインダ付加量は、全てのUCTADサンプルにおいて20%であった。次いでサンプルを上記のようにカットした。

40

## 【0139】

## 引張試験

50

全てのサンプル試験において、Testworks 3.03バージョンのソフトウェアを備えたSinTech 1/D引張試験機を用いた。試験は、60ポンドのロードセルと、空気式ゴム引きグリップを用いて行われた。ゲージ長は、2インチに設定され、クロスヘッド速度は12インチ/分であった。湿潤サンプルをグリップに固定し、破れるまで伸ばした。各サンプルのピーク荷重を関心あるデータとして記録した。サンプルが分散されたと判断されるピーク荷重のときに値「0」が入力された。構造的な一体性がなくなることによって個々のストリップを塩溶液から無傷のまま取り出すことができない場合に、サンプルが分散されたとみなされた。

#### 【0140】

各サンプルの使用中の強度は、後述する種々の塩溶液に引張サンプルを浸すことによってシミュレートされた。使い捨て強度又は分散性は、塩溶液中に最小12時間浸されたサンプルを、脱イオン水か又は擬似硬水( $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ )の中に移すことによって推定された。 $\text{NaCl}$  (4%)を用いるだけでなく幾つかの二価金属塩も用いた。種々のレベルの $\text{ZnCl}_2$ 、及び $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $\text{ZnSO}_4$ 及び $\text{MgSO}_4$ を使用した。特に指定のない限り、試験方法は、実施例1において開示されたものと同じであった。

10

#### 【0141】

##### トリガ特性

この研究におけるコポリマー及びターポリマーのトリガ特性を示すデータを、表12から表20までに示す。表12及び表13は、濃縮された $\text{NaCl}$ 及び $\text{ZnCl}_2$ 溶液におけるクロス-デッケル湿潤強度(ピーク荷重、g/インチ)、CDTWを示す。サンプルのオーダーは、それらの上昇する親水性のオーダーに書き換えられた。

20

#### 【0142】

表12  $\text{NaCl}$ 湿潤溶液(BFFレーヨン)のときの湿潤引張値(g/インチ)

サンプル	%MQUAT	5.2% NaCl	4% NaCl	DI 水	硬水
#5 (075)	12.1		826.5	494.3	572.2
#8 (100)	13.3		1238.6	844.6	908.0
#2 (041)	18.1		241.1	158.7	114.5
#7 (094)	18.3		736.9	28.0	173.1
#1 (028)	19.5		174.3	14.4	12.1
#6 (083)	20.2	60.8	56.2	2.4	0.0
#4 (064)	22.8	28.2	41.1	0.9	1.9
#9 (130)	25.6		9.1	0.0	0.0
#3 (045)	25.1		7.4	0.0	0.0

30

#### 【0143】

$\text{NaCl}$ におけるトリガ挙動は、有用な組成物の範囲が比較的狭いことを示す。18%MQUATのレベル及びそれ以下においては、バインダは、良好なウェブ強度を示すが、DI水又は硬水中に再び分散することはない。MQUATモノマーの適度な組み入れ(~19-22%)においては、4%の $\text{NaCl}$ のときに或る有用なウェブ強度が示される。レーヨンウェブはその後、DI及び硬水中で事実上それらの全ての強度を失う。MQUATの比較的高い組み入れ(>25%)においては、ウェブ強度は、4%の $\text{NaCl}$ において目標値を下回る。最適なトリガ組成物は、およそ20%のMQUATを含有するように見える。サンプル番号6は、20/80のMQUAT/BAコポリマーであり、一方、サンプル番号1は、ほぼ等しい量のBAとEHAを有することに注意されたい。

40

#### 【0144】

表13 4%ZnCl<sub>2</sub>湿潤溶液(BFFレーヨン)のときの湿潤引張値(g/インチ)

サンプル	%MQUAT	4% ZnCl <sub>2</sub>	DI 水	硬水
#5 (075)	12.1	1019.2	445.5	403.5
#8 (100)	13.3	1189.9	1180.2	658.1
#2 (041)	18.1	546.6	110.4	85.1
#7 (094)	18.3	1107.8	159.6	658.1
#1 (028)	19.5	743.3	26.5	29.2
#6 (083)	20.2	679.1	4.2	0.3
#4 (064)	22.8	981.2	5.0	4.9
#9 (130)	25.6	726.7	9.2	8.9
#3 (045)	25.7	776.4	1.5	0.0

10

## 【0145】

4%のZnCl<sub>2</sub>溶液におけるサンプルのときに、非常に広範囲の有用なトリガ組成物が明らかになる。~19から26%までのMQUATを含有するサンプルは、塩溶液中で非常に良好なウェブ強度を示すが、DI水か又は硬水に移されたときには完全に強度を失う。およそ18%か又はそれより少ないMQUATを含有するバインダは、脱イオン(DI)水か又は硬水に移されたときに、依然として分散することはない。NaCl及びZnCl<sub>2</sub>における異なる挙動の1つの説明は、イオン強度である。4%ZnCl<sub>2</sub>のときのイオン強度(I)の値は0.88であり、それに対して、4%NaClのときのイオン強度(I)の値は0.68である。二価のZn<sup>2+</sup>イオンは、イオン強度に対して大きな影響をもち、それにより2つの値は、同一の重量パーセントにおいて同等ではない。しかしながら、イオン強度のみの影響は、観測された挙動の差異の原因とはならないことを示すことができる。表12は、5.2%のNaClにおけるサンプル番号4及び6の湿潤強度値(I=0.89)を示し、これは4%のZnCl<sub>2</sub>と殆ど同じIを有する。バインダは、5.2%のNaClにおいてさえも、依然として有用な強度特性を生み出すことはない。実際に、4%のZnCl<sub>2</sub>における湿潤引張値は、依然として高い。

20

## 【0146】

バインダの特性に対するZnCl<sub>2</sub>の影響をより体系的に試験するために、4, 3, 2及び1%の塩を用いる研究を行った。これらのデータは、以下の表14-17に見られる。4%及び3%のZnCl<sub>2</sub>においては、サンプル1, 6, 4, 9, 及び3は、良好なトリガ特性を示した。サンプル番号7は、良好なウェブ強度を示すが、DI及び硬水中で完全に分散することはない。サンプル2, 8, 及び5は、トリガ特性を示すのに疎水性であり過ぎる。2%のZnCl<sub>2</sub>においては、サンプル番号1のみが良好なウェブ強度と分散性を示す。より親水性のサンプルは、十分なウェブ強度を示すことはなく、一方、より疎水性のものは、十分に分散しない。

30

## 【0147】

表 1 4

4% ZnCl<sub>2</sub> 湿潤溶液 (BFFレーヨン) のときの湿潤引張値 (g/インチ) のレポート

サンプル	4% ZnCl <sub>2</sub>	DI 水	硬水
#5 (075)	658.2	252.5	255.2
#8 (100)	709.9	337.5	352.2
#2 (041)	n/a	n/a	n/a
#7 (094)	675.1	50.9	70.4
#1 (028)	622.0	18.2	19.2
#6 (083)	561.6	3.3	2.4
#4 (064)	512.4	8.1	15.9
#9 (130)	574.1	0.0	0.0
#3 (046)	590.2	5.5	8.8

10

## 【 0 1 4 8 】

表 1 5 3% ZnCl<sub>2</sub> 湿潤溶液 (BFFレーヨン) のときの湿潤引張値 (g/インチ)

サンプル	3% ZnCl <sub>2</sub>	DI 水	硬水
#5 (075)	729.1	268.4	281.5
#8 (1100)	671.3	281.7	318.7
#2 (041)	n/a	n/a	n/a
#7 (094)	676.9	43.3	63.5
#1 (028)	535.0	6.9	13.4
#6 (083)	324.5	0.0	0.0
#4 (064)	516.0	4.6	10.4
#9 (130)	288.5	0.0	0.0
#3 (046)	497.4	2.1	7.8

20

30

## 【 0 1 4 9 】

1% の ZnCl<sub>2</sub> においては、サンプル番号 1 は、或るトリガ特性を示すが、出現する強度レベルは、好ましいレベルを下回る。興味深いことに、この低い塩レベルにおいては、サンプル番号 7 は、或る有用なトリガ特性を示す。強度は、低い範囲内にあり、分散性は所望のものより僅かに低い、その効果は明らかである。

## 【 0 1 5 0 】

表 1 6 2% ZnCl<sub>2</sub> 湿潤溶液 (BFFレーヨン) のときの湿潤引張値 (g/インチ)

サンプル	2% ZnCl <sub>2</sub>	DI 水	硬水
#5 (075)	615.9	177.9	253.3
#8 (100)	651.6	322.9	347.6
#2 (041)	n/a	n/a	n/a
#7 (094)	552.0	34.5	71.5
#1 (028)	385.8	6.0	8.9
#6 (083)	0.0	0.0	0.0
#4 (064)	89.9	0.0	4.5
#9 (130)	0.0	0.0	0.0
#3 (045)	12.4	0.0	0.0

40

50

## 【 0 1 5 1 】

表 1 7 1%ZnCl<sub>2</sub> 湿潤溶液(BFFレーヨン)のときの湿潤引張値(g/インチ)

サンプル	1% ZnCl <sub>2</sub>	DI 水	硬水
#5 (075)	474.09	293.02	279.90
#8 (100)	482.82	258.83	298.85
#2 (041)	n/a	n/a	n/a
#7 (094)	200.91	9.36	24.90
#1 (028)	48.42	0.00	0.00
#6 (083)	0.00	0.00	0.00
#4 (064)	0.00	0.00	0.00
#9 (130)	0.00	0.00	0.00
#3 (045)	0.00	0.00	0.00

10

## 【 0 1 5 2 】

必要とされるトリガ範囲及び塩レベルは非常に幅広いにもかかわらず、疎水性/親水性バランスは、これらのカチオン系バインダにおいては非常に重要であることが明らかである。この効果をさらに説明するために、0.50及び20モル%のBAを含有するMQUATポリマーを合成し、試験した。これらのデータは、表9に見られる。MQUATホモポリマーと50/50BAコポリマーは、ウェブにおいて十分な強度を示すことはなかった。20/80のMQUAT/BAコポリマーは、4%のZnCl<sub>2</sub>において良好な強度と分散性を示す。疎水性レベルが、これらのバインダの接着剤特性において役割を果たすことは明らかである。

20

## 【 0 1 5 3 】

表 1 8 湿潤引張に対するBAモノマーの影響 (BFFレーヨン)

サンプル	NB#	mole% Feed MQUAT	mole% Feed BA	CDWT (g/in.) ZnCl <sub>2</sub>	CDWT (g/in.) DI water	CDWT (g/in.) Hard water
#10	6787-34	20	80	560.3	0	0
#12	6787-54	50	50	0	0	0
#11	6787-38	100	0	0	0	0

30

## 【 0 1 5 4 】

UCTADティッシュ基体も、~20%の付加量の20/80のMQUAT/BAコポリマー(ナンバー6)を用いて試験した。ZnCl<sub>2</sub>溶液のパーセントの関数としてのCDWTは、表19に示されている。一般に、レーヨンベースシートにおいて見られるのと同じ傾向があらわれる。しかしながら、4%及び3%のZnCl<sub>2</sub>のときの分散性は、UCTADベースシートにおいて良くないように見える。2%のZnCl<sub>2</sub>においては、システムは、実際に、強度と再分散性の良好なバランスを示すように見える。強度は、1%のZnCl<sub>2</sub>が用いられるときに許容可能なレベルを下回る。

40

## 【 0 1 5 5 】



表19 UCTADティッシュにサンプル#6を用いたときの%ZnCl<sub>2</sub>の影響

% ZnCl <sub>2</sub>	食塩水	DI 水	硬水
4	396.7	n/a	36.4
3	522.3	18.4	34
2	296.2	2.2	11.7
1	55.9	0.1	0.2

## 【0156】

他の二価イオンの影響及び異なる対イオンの影響を、表20に示す。後述するように、良好な強度は4%のZnCl<sub>2</sub>において現れる。また、MgCl<sub>2</sub>及びCaCl<sub>2</sub>のような二価イオンの他の塩は、許容可能な強度レベルにおけるトリガ特性を与えることができる。しかしながら、これらのイオンの硫酸塩が用いられるときには、不十分な強度又はトリガ特性がもたらされる。これらのシステムにおけるトリガ挙動は、使用される塩のカチオンとアニオンとの両方によって仲介される。

10

## 【0157】

表20 UCTADティッシュにサンプル#6を用いたときのCDWTに対する二価イオン及び対イオンの影響

塩のタイプ	4% 溶液	DI 水	硬水
ZnCl <sub>2</sub>	364.2	37.6	49.4
MgCl <sub>2</sub>	133.9	6.6	8.6
CaCl <sub>2</sub>	93.3	3.9	7.4
ZnSO <sub>4</sub>	9.8	7.9	13.3
MgSO <sub>4</sub>	15.6	8.8	15.4

20

## 【0158】

これらの結果は、以前のシステムにおいて見られる「塩析」作用ではなく「イオン特異性」相互作用を示すように見える。ここではイオン強度は関与することができるが、ここに示されたデータは、疎水性会合とイオン特異性相互作用に基づく新しいタイプのトリガ機構を明らかに示す。

30

## 【0159】

(実施例3)

重合

上記と同じ方法でフリーラジカル重合によってカチオン系トリガ可能ポリマーを合成した。MQUAT、n-ブチルアクリレート(BA)、及び2-エチルヘキシルアクリレート(EHA)を、以下の比率、すなわちMQUAT 20モルパーセント、BA 40モルパーセント、及びEHA 40モルパーセントで用いた。4重量パーセントのZnCl<sub>2</sub>といった高濃度の塩溶液においては安定であり、塩濃度が0.5重量パーセントといった或るレベルより低く降下すると水に溶ける。ポリマーが担持する電荷グループの性質により、その分散性は、200ppmまでのCa<sup>2+</sup>及びMg<sup>2+</sup>のような二価カチオンの存在による影響をほとんど受けず、それによりポリマーは、米国の家庭において見られる最も硬い水の中でさえも良好に機能する。

40

## 【0160】

湿潤拭取り材のサンプルの用意

湿潤拭取り材製品を製造するために、イオン感応性カチオン系ポリマーが、水溶液の状態ですべてに噴射することによって適用された。基体は、BFFレーヨン繊維(1.5d×25mm)からなる水分散性の湿式堆積不織材であった。2つの異なるバインダ溶液を調製した。一方の溶液は、イオン感応性ポリマーの水溶液であった。他方の溶液は、イオン感応性ポリマー(75重量パーセント)と、エマルジョンポリマーの形態のコバインダ(

50

25重量パーセント)との水性溶液であった。コバインダは、良好な噴射適用性のためのレオロジーの改善、より高い強度のための良好なバインダ透過性、粘着性の減少及びコスト削減を含む幾つかの利点をポリマーシステムに与える。

【0161】

コバインダのエマルジョンシステムの選択は重要である。コバインダのエマルジョンシステムは、トリガ特性を妨害するようにイオン感応性カチオン系ポリマーと相互作用してはならない。3つのエマルジョンベースのポリマーを試験した。Rovene 4817 スチレンブタジエンコポリマーは、ノースカロライナ州シャーロット所在の Mallard Creek Polymers 社によって製造されたものであり、Rhoplex P-376 スチレンアクリレートコポリマーは、ペンシルベニア州フィラデルフィア所在の Rohm and Haas 社によって製造されたものであった。カチオン系ポリマーと、Rovene 4817 と、Rhoplex P-376 とが組み合わされたものは、水性溶液からバインダを分離する沈殿を生じた。Rovene 4817 及び Rhoplex P-376 に用いられたアニオン性界面活性剤エマルジョンは、静電力によってカチオン帯電したポリマーとの相互作用をもち、その結果として懸濁液からバインダが沈殿することになるのではないかと思われる。したがって、これらのエマルジョンポリマーは、本発明のカチオン系イオン感応性ポリマーに用いるのに適さないものであったことが突き止められた。

【0162】

検討された第3のエマルジョンポリマーは、National Starch and Chemical Company によって製造された Duroset RB (登録商標) であった。Duroset RB (登録商標) は、エチレンビニルアセテートコポリマーである。Duroset RB (登録商標) がカチオン系ポリマーと組み合わされたときには、観測された沈殿の量はほんの僅かであり、バインダシステムのトリガ特性に影響しなかった。

【0163】

2つの異なるサンプルを調製した。一方の基体のサンプルは、カチオン系ポリマーのみから作られたバインダを含み、他方の基体は、75重量パーセントのカチオン系ポリマーと25重量パーセントの Duroset RB (登録商標) から作られたバインダを含むものであった。サンプルは、キンバリー・クラーク社に譲渡された同時係属出願の米国特許出願第09/564,939号と同じ手法で調製された(その開示内容は引用によりここに組み入れられる)。

サンプルを、4重量パーセントの  $ZnCl_2$  を含有する水性溶液に浸した。次いで、サンプルを200ppmの  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  を含有する水に浸した。次いで、サンプルを引張強度について試験した。この試験の結果を以下の表21に示す。

【0164】

表21 カチオン系バインダのトリガ特性

サンプル	4% $ZnCl_2$	硬水に1時間浸漬	硬水に3時間浸漬
100% バインダ	861	33	25
75% バインダ/25% Duroset RB (登録商標)	714	11	0

【0165】

上記の試験結果は、25%の Duroset RB (登録商標) の添加によって引張強度が約20%減少されたことを示す。両方のサンプルは、4%の  $ZnCl_2$  溶液において許容可能な湿潤強度を示した。200ppmの  $Ca^{2+}/Mg^{2+}$  溶液に1時間浸した後に、ピーク荷重は著しく減少した。強度はほぼゼロであった。3時間浸した後に、Duroset RB (登録商標) を含有するサンプルは、かき混ぜなくても十分に分散した。

ほんの僅かな量のアニオン性界面活性剤を用いるか又は弱いアニオン性界面活性剤を用いるエマルジョンポリマーは、ポリマーエマルジョンのトリガ特性に影響を及ぼすような量の沈殿を生じさせない限りは、本発明のコバインダとして使用可能であると考えられる。特に、非イオン性又はカチオン性界面活性剤システムを用いる他のエマルジョンポリマーも、本発明のコバインダとして使用可能であると考えられる。

もちろん、上記は、本発明の或る開示された実施形態にのみ関するものであって、特許請求範囲の請求項に示されるような本発明の精神及び範囲から逸脱することなく、それに多くの修正又は変更を行うことができる。

## 【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
3 October 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/077048 A2(51) International Patent Classification: C08F 220/34,  
D21H 19/20, B05D 7/24, D21H 17/45, D04H 1/64, C11D  
17/04

(21) International Application Number: PCT/US02/04943

(22) International Filing Date: 19 February 2002 (19.02.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:  
09/815,261 22 March 2001 (22.03.2001) US(71) Applicant: KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE,  
INC. [US/US]; 401 N. Lake Street, Neenah, WI 54956  
(US).(72) Inventors: BRANHAM, Kelly, D., 6661 Cross Road,  
Winneconne, WI 54986 (US); CHANG, Yihua, 14300  
N.W. Greenwood Drive, Portland, OR 97229 (US);  
LANG, Frederick, J., 1541 Whitetail Drive, Neenah,  
WI 54956 (US); MCBRIDE, Erin, 333 Twelfth Street,  
Neenah, WI 54956 (US); BUNYARD, Clay, 1665 Delta  
Drive, Neenah, WI 54956 (US).(74) Agents: RICHARDS, Robert, E., Kilpatrick Stockton  
L.P., Suite 2800, 1100 Peachtree Street, Atlanta, GA 30309  
et al. (US).(81) Designated States (national): AE, AG, AI, AM, AT, AU,  
AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH,  
GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC,  
LK, LR, LS, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW,  
MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG,  
SI, SK, SL, TL, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SI, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),  
European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR,  
GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SI, TR), OAPI patent  
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR,  
NE, SN, TD, TG).

## Declarations under Rule 4.17:

- as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(i)) for all designations
- as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(ii)) for all designations

## Published:

- without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 02/077048 A2

(54) Title: WATER-DISPERSIBLE, CATIONIC POLYMERS, A METHOD OF MAKING SAME AND ITEMS USING SAME

(57) Abstract: The present invention is directed to triggerable, water-dispersible cationic polymers. The present invention is also directed to a method of making triggerable, water-dispersible cationic polymers and their applicability as binder compositions. The present invention is further directed to fiber-containing fabrics and webs comprising triggerable, water-dispersible binder compositions and their applicability in water-dispersible personal care products, such as wet wipes.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

WATER-DISPERSIBLE, CATIONIC POLYMERS, A METHOD OF MAKING SAME  
AND ITEMS USING SAME

## 5 FIELD OF THE INVENTION

The present invention is directed to ion-sensitive or triggerable, water-dispersible or water-soluble cationic polymers and polymer formulations. The present invention is also directed to a method of making ion-sensitive or triggerable, water-dispersible or water-soluble cationic polymers and polymer formulations and their applicability as binder compositions for disposable items. The present invention is further directed to disposable items, such as wet-wipes comprising ion-sensitive or triggerable, water-dispersible binder compositions including cationic polymer or polymer formulations.

## BACKGROUND OF THE INVENTION

15 For many years, the problem of disposability has plagued industries which provide disposable items, such as, diapers, wet wipes, incontinent garments and feminine care products. While much headway has been made in addressing this problem, one of the weak links has been the inability to create an economical coherent fibrous web, which will readily dissolve or disintegrate in water, but still have sufficient in-use strength. See, for example, U.K. patent disclosure 2,241,373 and U.S. Pat. No. 4,186,233. Without such a product, the ability of the user to dispose of the product by flushing it down the toilet is greatly reduced, if not eliminated. Furthermore, the ability of the product to disintegrate in a landfill is quite limited because a large portion of the product components, which may well be biodegradable or photodegradable, are encapsulated in or bound together by plastic which degrades over a long period of time, if at all. Accordingly, if the plastic disintegrated in the presence of water, the internal components could degrade as a result of the rupture of the plastic encapsulation or binding.

20 Disposable products, such as diapers, feminine care products and adult incontinent care products may be made to be disposed by flushing down toilets. Usually such products comprise a body side liner which must rapidly pass fluids, such as urine or menses, so that the fluid may be absorbed by an absorbent core of the product. Typically, the body side liner may be a coherent fibrous web, which desirably possesses a number of characteristics, such as softness and flexibility. The fibrous web of the body side liner material may be typically formed by wet or dry (air) laying a generally random plurality of fibers and joining them together to form a coherent web with a binder compositions. Past binder compositions have preformed this function well. However, fibrous webs comprising these compositions tended to be non-dispersible and present problems in typical household sanitation systems.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

Recent binder compositions have been developed which can be more dispersible and are more environmentally responsible than past binder compositions. One class of binder compositions includes polymeric materials having inverse solubility in water. These binder compositions are insoluble in warm water, but are soluble in cold water, such as found in a toilet. It is well known that a number of polymers exhibit cloud points or inverse solubility properties in aqueous media. These polymers have been cited in several publications for various applications, including (1) as evaporation retarders (JP 6207162); (2) as temperature sensitive compositions, which are useful as temperature indicators due to a sharp color change associated with a corresponding temperature change (JP 6192527); (3) as heat sensitive materials that are opaque at a specific temperature and become transparent when cooled to below the specific temperature (JP 51003248 and JP 81035703); (4) as wound dressings with good absorbing characteristics and easy removal (JP 6233809); and (5) as materials in flushable personal care products (U.S. Pat. No. 5,509,913, issued to Richard S. Yeo on April 23, 1996 and assigned to Kimberly-Clark Corporation).

Other recent binders of interest include a class of binders, which are ion-sensitive. Several U.S. and European patents assigned to Lion Corporation of Tokyo, Japan, disclose ion-sensitive polymers comprising acrylic acid and alkyl or aryl acrylates. See U.S. Pat. Nos. 5,312,883, 5,317,063 and 5,384,189, the disclosures of which are incorporated herein by reference, as well as, European Pat. No. 608460A1. In U.S. Pat. No. 5,312,883, terpolymers are disclosed as suitable binders for flushable nonwoven webs. The disclosed acrylic acid-based terpolymers, which comprise partially neutralized acrylic acid, butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate, are suitable binders for use in flushable nonwoven webs in some parts of the world. However, because of the presence of a small amount of sodium acrylate in the partially neutralized terpolymer, these binders fail to disperse in water containing more than about 15 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$ . When placed in water containing more than about 15 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$  ions, nonwoven webs using the above-described binders maintain a tensile strength greater than 30 g/in, which negatively affects the "dispersibility" of the web. The proposed mechanism for the failure is that each calcium ion binds with two carboxylate groups either intramolecularly or intermolecularly. Intramolecular association causes the polymer chain to coil up, which eventually leads to polymer precipitation. Intermolecular association yields crosslinking. Whether intramolecular or intermolecular associations are taking place, the terpolymer is not soluble in water containing more than about 15 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$ . Due to the strong interaction between calcium ions and the carboxylate groups of the terpolymer, dissociation of the complex is highly unlikely because this association is irreversible. Therefore, the above-described polymer that has been exposed to a high  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$  concentration solution will not disperse in water even if the calcium concentration decreases. This limits the application of the polymer as a flushable binder material because

WO 02/077048

PCT/US02/04943

most areas across the U.S. have hard water, which contains more than 15 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$ .

5 In a co-pending application assigned to Kimberly Clark; *i.e.*, U.S. patent application Serial No. 09/223,999, filed December 31, 1998, the disclosure of which is incorporated herein by reference, there is disclosed a modification of the acrylic acid terpolymers of the above-referenced patents to Lion Corporation. Specifically, U.S. patent application Serial No. 09/223,999 discloses a sulfonate anion modified acrylic acid terpolymers which has improved dispersibility in relatively hard water; *e.g.*, up to 200 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$ , compared to the unmodified Lion polymers. The wetted sheet is flexible and soft. However, the Lion Corporation ion-sensitive polymers of the above-referenced patents and the sulfonate anion modified acrylic acid terpolymers of the co-pending application, when used as binders for personal care products, such as wet wipes, typically have reduced initial sheet wettability, increased dry sheet stiffness, increased sheet stickiness, reduced binder sprayability and relatively high product cost.

10 Another approach to dispersible personal care products is disclosed in U.S. Pat. No. 5,281,306 to Kao Corporation of Tokyo, Japan. This patent discloses a water-disintegratable cleansing sheet; *i.e.*, wet wipe, comprising water-dispersible fibers treated with a water-soluble binder having a carboxyl group. The cleansing sheet is treated with a cleansing agent containing 5%-95% of a water-compatible organic solvent, a salt and 95%-5% water. A preferred organic solvent is propylene glycol. The cleansing sheet retains wet strength and does not disperse in the organic solvent-based cleansing agent, but disperses in water. However, because of the high viscosity of carboxymethylcellulose, which makes it difficult to apply to fibrous webs, the presence of an organic solvent, and the sensitivity to hard water, the composition of this patent has little commercial applicability.

15 Although many patents disclose various ion and temperature sensitive compositions for water-dispersible or flushable materials, there exists a need for dispersible products possessing softness, flexibility, three dimensionality, and resiliency; wicking and structural integrity in the presence of body fluids (including feces) at body temperature; and true fiber dispersion after toilet flushing so that product does not become entangled with tree roots or at bends in sewer pipes. Moreover, there is a need in the art for flushable products having water-dispersibility in all areas of the world, including soft and hard water areas. Furthermore, there is a need for water-dispersible binders that do not reduce wettability of product with which they are used and are sprayable for relatively easy and uniform application to and penetration into products. Finally, there is a need for water-dispersible, flushable wet wipes that are stable during storage and retain a desired level of wet strength during use and are wetted with a wetting composition that is relatively free, or is substantially free, of organic solvents. Such a product is needed at a reasonable cost

WO 02/077048

PCT/US02/04943

without compromising product safety and environmental concerns, something that past products have failed to do.

## SUMMARY OF THE INVENTION

5           The present invention is directed to ion-sensitive cationic polymers and polymer formulations and to triggerable cationic polymers and polymer formulations, which have been developed to address the above-described problems associated with currently available, ion-sensitive polymers and other polymers described in literature. The ion-sensitive polymer formulations of the present invention have a "trigger property," such that the polymers are insoluble in a wetting composition comprising an insolubilizing agent of a particular type and concentration, such as monovalent salt solutions at concentrations above about 2%, but are soluble when diluted with water including hard water with up to 200 ppm (parts per million) calcium and magnesium ions. Unlike some ion-sensitive polymer formulations, which lose dispersibility in hard water because of ion cross-linking by calcium ions, the ion-sensitive cationic polymer formulations of the present invention are insensitive to calcium and/or magnesium ions at concentrations of a few hundred ppm and are insensitive to pH variations. The ion specific cationic polymers and polymer formulations of the present invention have a "trigger property," such that the polymers are insoluble in a wetting composition comprising an insolubilizing agent of a particular type and concentration, such as a divalent metal salt capable of forming complex anion in solution at concentrations above about 0.5%, but are soluble when diluted with water including other ions, such as divalent salt solutions as found in hard water with up to 200 ppm (parts per million) calcium and magnesium ions. Consequently, flushable products containing the polymer formulations of the present invention maintain dispersibility in hard water or soft water.

          The polymer formulations of the present invention are useful as binders and structural components for air-laid and wet-laid nonwoven fabrics for applications, such as body-side liners, fluid distribution materials, fluid in-take materials (surge) or cover stock in various personal care products. The polymer formulations of the present invention are particularly useful as a binder material for flushable personal care products, particularly wet wipes for personal use, such as cleaning or treating skin, make-up removal, nail polish removal, medical care, and also wipes for use in hard surface cleaning, automotive care, including wipes comprising cleaning agents, disinfectants, and the like. The flushable products maintain integrity or wet strength during storage and use, and break apart or disperse after disposal in the toilet when the salt or ion concentration falls below a critical level. Suitable substrates for treatment include tissue, such as creped or uncreped tissue, coform products, hydroentangled webs, airlaid mats, fluff pulp, nonwoven webs, and composites thereof. Methods for producing uncreped tissues and molded three-dimensional tissue webs of use in the present invention can be found in commonly owned



WO 02/077048

PCT/US02/04943

U.S. patent application, Serial Number 08/912,906, "Wet Resilient Webs and Disposable Articles Made Therewith," by F.-J. Chen et al., filed Aug. 15, 1997; U.S. Pat. No. 5,429,686, issued to Chiu et al. on July 4, 1995; U.S. Pat. No. 5,399,412, issued to S.J. Sudall and S.A. Engel on March 21, 1995; U.S. Pat. No. 5,672,248, issued to Wendt et al. on Sept. 30, 1997; and U.S. Pat. No. 5,607,551, issued to Farrington et al. on March 4, 1997; all of which are incorporated herein by reference in their entirety. The molded tissue structures of the above patents can be especially helpful in providing good cleaning in a wet wipe. Good cleaning can also be promoted by providing a degree of texture in other substrates as well by embossing, molding, wetting and through-air drying on a textured fabric, and the like. The cationic polymers and polymer formulations of the present invention are particularly useful as a binder for fibrous materials because the polymers and polymer formulations are substantive to the fibers.

Airlaid material can be formed by metering an airflow containing the fibers and other optional materials, in substantially dry condition, onto a typically horizontally moving wire forming screen. Suitable systems and apparatus for air-laying mixtures of fibers and thermoplastic material are disclosed in, for example, U.S. Pat. No. 4,157,724 (Persson), issued Jun. 12, 1979, and reissued Dec. 25, 1984 as Re. U.S. Pat. No. 31,775; U.S. Pat. No. 4,278,113 (Persson), issued Jul. 14, 1981; U.S. Pat. No. 4,264,289 (Day), issued Apr. 28, 1981; U.S. Pat. No. 4,352,649 (Jacobsen et al.), issued Oct. 5, 1982; U.S. Pat. No. 4,353,687 (Hosler, et al.), issued Oct. 12, 1982; U.S. Pat. No. 4,494,278 (Kroyer, et al.), issued Jan. 22, 1985; U.S. Pat. No. 4,627,806 (Johnson), issued Dec. 9, 1986; U.S. Pat. No. 4,650,409 (Nistri, et al.), issued Mar. 17, 1987; and U.S. Pat. No. 4,724,980 (Farley), issued Feb. 16, 1988; and U.S. Pat. No. 4,640,810 (Laursen et al.), issued Feb. 3, 1987, the disclosures of which are all incorporated herein by reference.

The present invention also discloses how to make water-dispersible nonwovens, including cover stock (liner), intake (surge) materials and wet wipes, which are stable in fluids having a first ionic composition, such as monovalent ions or divalent metal complex anions at a particular concentration substantially greater than is found in typical hard water or soft water, using the above-described unique polymer formulations as binder compositions. The resultant nonwovens are flushable and water-dispersible due to the tailored ion sensitivity, which can be triggered regardless of the hardness of water found in toilets throughout the United States and the world.

The present invention further discloses an improved wetting composition for wet wipes. Wet wipes employing the polymer formulations of the present invention are stable during storage and retain a desired level of wet strength during use and are wetted with a wetting composition or cleaning agent that can be relatively free, or is substantially free, of organic solvents.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

These and other objects, features and advantages of the present invention will become apparent after a review of the following detailed description of the disclosed embodiments and the appended claims.

5 DETAILED DESCRIPTION OF THE DISCLOSED EMBODIMENTS

The present invention can be practiced using two different triggerable cationic polymers or polymer compositions. One triggerable, cationic polymer composition is an ion-sensitive cationic polymer composition and the other is an ion-specific cationic polymer and polymer composition. These two systems will be discussed  
10 further below. Each of these cationic polymer compositions may also optionally include a co-binder, which may be used to alter one or more of the physical properties of the cationic polymer composition.

In order to be an effective ion-sensitive or triggerable cationic polymer or cationic polymer formulation suitable for use in flushable or water-dispersible personal  
15 care products, the formulations should desirably be (1) functional; *i.e.*, maintain wet strength under controlled conditions and dissolve or disperse rapidly in soft or hard water, such as found in toilets and sinks around the world; (2) safe (not toxic); and (3) relatively economical. In addition to the foregoing factors, the ion-sensitive or triggerable formulations when used as a binder composition for a non-woven substrate, such as a wet  
20 wipe, desirably should be (4) processable on a commercial basis; *i.e.*, may be applied relatively quickly on a large scale basis, such as by spraying (which thereby requires that the binder composition have a relatively low viscosity at high shear); and (5) provide acceptable levels of sheet or substrate wettability. The wetting composition with which the wet wipes of the present invention are treated can provide some of the foregoing  
25 advantages, and, in addition, can provide one or more of (6) improved skin care, such as reduced skin irritation or other benefits, (7) improved tactile properties, and (8) promote good cleaning by providing a balance in use between friction and lubricity on the skin (skin glide). The ion-sensitive or triggerable cationic polymers and polymer formulations of the present invention and articles made therewith, especially wet wipes comprising particular  
30 wetting compositions set forth below, can meet many or all of the above criteria. Of course, it is not necessary for all of the advantages of the preferred embodiments of the present invention to be met to fall within the scope of the present invention.

*Ion-sensitive Cationic Polymer Compositions*

35 The ion-sensitive cationic polymers of the present invention may be formed from two, three or four different monomers. The copolymers of the present invention are the polymerization product of a cationic monomer and at least one hydrophobic monomer. The terpolymers or tetrapolymers of the present invention are the polymerization products

WO 02/077048

PCT/US02/04943

of a cationic monomer, at least one hydrophobic monomer and optionally at least one hydrophilic monomer or water-soluble nonionic monomer.

The preferred cationic polymer in the ion-sensitive cationic polymers of the present invention is [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride.

5 Suitable hydrophobic monomers for use in the ion-sensitive cationic polymers of the present invention include, but are not limited to, alkyl acrylates, such as, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, ethyl acrylate, lauryl acrylate, and hexadecyl acrylate. Methacrylate analogs of alkyl acrylates are also suitable.

10 Suitable hydrophilic monomers or water-soluble nonionic monomers for use in the ion-sensitive cationic polymers of the present invention include, but are not limited to, acrylamide and methacrylamide based monomers, such as acrylamide, N,N-dimethyl acrylamide, N-ethyl acrylamide, N-isopropyl acrylamide, and hydroxymethyl acrylamide; and acrylate or methacrylate based monomers include, such as, hydroxyalkyl acrylates and hydroxyalkyl methacrylates, such as hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl acrylate; 15 polyalkoxyl acrylates, such as polyethyleneglycol acrylates and polyalkoxyl methacrylates, such as polyethyleneglycol methacrylates ("PEG-MA"). Other suitable hydrophilic monomers or water-soluble nonionic monomers for use in the ion-sensitive cationic polymers of the present invention include, but are not limited to, N-vinylpyrrolidone; and N-vinylformamide.

20 A preferred quaternary polymer of the present invention is the polymerization product of the following four monomers: acrylamide, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate and [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride. A preferred terpolymer of the present invention is formed from three different monomers: butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate and [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium 25 chloride. A preferred copolymer of the present invention is the polymerization product of [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride and butyl acrylate or 2-ethylhexyl acrylate. An especially preferred terpolymer of the present invention is the polymerization product of [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride and butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate. Acrylamide, [2-(methacryloyloxy)ethyl] 30 trimethyl ammonium chloride, butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate are all commercially available from Aldrich Chemical, Milwaukee, Wisconsin.

For the ion-sensitive quaternary polymer made from acrylamide, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate and [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride, the mole percent of monomer in the quaternary polymer is as follows: about 35 to 35 less than 80 mole percent acrylamide; greater than 0 to about 45 mole percent butyl acrylate; greater than 0 to about 65 mole percent 2-ethylhexyl acrylate; and greater than 0 to about 20 mole percent [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride. More specifically, the mole percent of monomers in the quaternary polymer is from about 50 to about 67 mole percent acrylamide; from about 15 to about 28 mole percent butyl acrylate;

WO 02/077048

PCT/US02/04943

from about 7 to about 15 mole percent 2-ethylhexyl acrylate; and from greater than 0 to about 10 mole percent [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride. Most specifically, the mole percent of monomers in the quaternary polymer is from about 57 to about 66 mole percent acrylamide; from about 15 to about 28 mole percent butyl acrylate; from about 7 to about 13 mole percent 2-ethylhexyl acrylate; and about 1 to about 6 mole percent [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride.

For the ion-sensitive co- and terpolymer made from butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate and [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride, the mole percent of monomer in the terpolymer is as follows: from 0 to about 90 mole percent butyl acrylate; from 0 to about 75 mole percent 2-ethylhexyl acrylate; and from 5 to about 60 mole percent [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride.

The ion-sensitive terpolymers and quaternary polymers of the present invention may have an average molecular weight, which varies depending on the ultimate use of the polymer. The quaternary polymers of the present invention have a weight average molecular weight ranging from about 10,000 to about 5,000,000. More specifically, the quaternary polymers of the present invention have a weight average molecular weight ranging from about 25,000 to about 2,000,000, or, more specifically still, from about 200,000 to about 1,000,000. The terpolymers of the present invention have a weight average molecular weight ranging from about 10,000 to about 5,000,000. More specifically, the terpolymers of the present invention have a weight average molecular weight ranging from about 25,000 to about 2,000,000, or, more specifically still, from about 200,000 to about 1,000,000.

The ion-sensitive terpolymers and quaternary polymers of the present invention may be prepared according to a variety of polymerization methods, desirably a solution polymerization method. Suitable solvents for the polymerization method include, but are not limited to, lower alcohols such as methanol, ethanol and propanol; a mixed solvent of water and one or more lower alcohols mentioned above; and a mixed solvent of water and one or more lower ketones such as acetone or methyl ethyl ketone.

In the polymerization methods of the present invention, any free radical polymerization initiator may be used. Selection of a particular initiator may depend on a number of factors including, but not limited to, the polymerization temperature, the solvent, and the monomers used. Suitable polymerization initiators for use in the present invention include, but are not limited to, 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis(2-methylbutyronitrile), 2,2'-azobis(2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobis(2-amidinopropane)dihydrochloride, 2,2'-azobis(N,N'-dimethyleisobutylamidine), potassium persulfate, ammonium persulfate, and aqueous hydrogen peroxide. The amount of polymerization initiator may desirably range from about 0.01 to 5 weight percent based on the total weight of monomer present.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

The polymerization temperature may vary depending on the polymerization solvent, monomers, and initiator used, but in general, ranges from about 20° C. to about 90° C. Polymerization time generally ranges from about 2 to about 8 hours.

In a further embodiment of the present invention, the above-described ion-sensitive cationic polymer formulations are used as binder materials for flushable and/or non-flushable products. In order to be effective as a binder material in flushable products throughout the United States, the ion-sensitive polymer formulations of the present invention remain stable and maintain their integrity while dry or in relatively high concentrations of monovalent ions, but become soluble in water containing up to about 200 ppm or more divalent ions, especially calcium and magnesium. Desirably, the ion-sensitive cationic polymer formulations of the present invention are insoluble in a salt solution containing at least about 2 weight percent of one or more inorganic and/or organic salts containing monovalent and/or multivalent ions. More desirably, the ion-sensitive cationic polymer formulations of the present invention are insoluble in a salt solution containing from about 2 weight percent to about 5 weight percent of one or more inorganic and/or organic salts containing monovalent and/or multivalent ions. Even more desirably, the ion-sensitive polymer formulations of the present invention are insoluble in salt solutions containing from about 2 weight percent to about 4 weight percent of one or more inorganic and/or organic salts containing monovalent and/or multivalent ions. Suitable monovalent ions include, but are not limited to, Na<sup>+</sup> ions, K<sup>+</sup> ions, Li<sup>+</sup> ions, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ions, low molecular weight quaternary ammonium compounds (*e.g.*, those having fewer than 5 carbons on any side group), and a combination thereof. Suitable multivalent ions include, but are not limited to, Zn<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup>.

Based on a recent study conducted by the American Chemical Society, water hardness across the United States varies greatly, with CaCO<sub>3</sub> concentration ranging from near zero for soft water to about 500 ppm CaCO<sub>3</sub> (about 200 ppm Ca<sup>2+</sup> ion) for very hard water. To ensure polymer formulation dispersibility across the country (and throughout the whole world), the ion-sensitive cationic polymer formulations of the present invention are desirably soluble in water containing up to about 50 ppm Ca<sup>2+</sup> and/or Mg<sup>2+</sup> ions. More desirably, the ion-sensitive cationic polymer formulations of the present invention are soluble in water containing up to about 100 ppm Ca<sup>2+</sup> and/or Mg<sup>2+</sup> ions. Even more desirably, the ion-sensitive cationic polymer formulations of the present invention are soluble in water containing up to about 150 ppm Ca<sup>2+</sup> and/or Mg<sup>2+</sup> ions. Even more desirably, the ion-sensitive cationic polymer formulations of the present invention are soluble in water containing up to about 200 ppm Ca<sup>2+</sup> and/or Mg<sup>2+</sup> ions.

#### *Ion-Specific Cationic Polymer Compositions*

The above-described ion-sensitive polymer compositions when used as a binder for woven or nonwoven substrates, such as wet wipes, helps maintain strength in the

WO 02/077048

PCT/US02/04943

dry state, or in the wet state by ion triggerability. A high concentration of salt insolubilizes the binders and allows it to function as an adhesive for the web. This effect is referred to as "salting out." The above disclosures identify useful ion-sensitive polymer compositions as well as useful polymer/salt combinations, which allow for high strength in-use and under storage conditions, but allow the web to break apart in the toilet when the salt concentration falls below the critical level. As a part of the present invention, it has been discovered that a broader range of polymer composition may be useful in such triggerable applications, but the mechanism by which those compositions are rendered triggerable is mediated by the salt concentration and type. Thus, ion-specific trigger systems have been discovered that depend on the nature of the cationic polymer, the cationic species of the salt and the anionic species of the salt. In addition, it has been discovered that strength/dispersibility are closely mediated by both ion types. These new cationic polymer binder/salt combinations can be used to provide ion-specific trigger systems that are not only pH independent and relatively insensitive to water hardness, but function at much lower levels of added salt than the previous systems. As used herein, the ion-sensitive polymers and ion-specific polymers of the present invention will both be referred to as triggerable polymers.

The ion-specific cationic polymers of the present invention comprise 1) a cationic monomer, 2) at least one water insoluble, hydrophobic monomer, and optionally, 3) a hydrophilic and/or water-soluble nonionic monomer. The cationic monomers useful in the present invention include quaternary ammonium monomers, including, but not limited to, cationic monomer is selected from [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride, (3-acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride, N,N-diallyldimethylammonium chloride, acryloxyethyltrimethyl ammonium chloride, acryloxyethyl dimethylbenzyl ammonium chloride, methacryloxyethyl dimethyl ammonium chloride, methacryloxyethyl trimethylbenzyl ammonium chloride and quaternized vinyl pyridine. Other vinyl functional monomers which when copolymerized with a water insoluble hydrophobic monomer form ionomers in the presence of divalent metal complex anions are also useful in the present invention.

The water insoluble hydrophobic monomers useful in the present invention include n-butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate. Other n-alkyl or branched alkyl, acrylamido, acrylic esters and other vinyl functional monomers which when copolymerized with the cationic monomer form ionomers or ionomer-like structures in the presence of divalent metal complex anions are also useful in the present invention.

The hydrophilic and/or water-soluble nonionic monomer useful in the present invention include (meth)acrylamide, substituted (meth)acrylamides, such as diacetone acrylamide, hydroxyalkyl (meth)acrylate, hydroxyalkyl acrylates, such as hydroxyethyl acrylate or hydroxyethyl methacrylate (HEMA); polyethyleneglycol acrylates, polyethyleneglycol methacrylates, and vinyl pyrrolidone. Other vinyl functional

WO 02/077048

PCT/US02/04943

monomers which when copolymerized with the water insoluble hydrophobic monomer and the cationic monomer form ionomers in the presence of divalent metal complex anions are also useful in the present invention.

5 The key to developing a successful ion-specific cationic polymer binder is to control the balance of the hydrophilic and hydrophobic monomers through a careful study of varying polymer compositions. Also, examination and observation of the binder's performance with specific cation and anion types as shown in the examples below has lead to the development of a proposed mechanism. Without wanting to be limited in any way by the proposed mechanism, applicants believe that the ion-specific polymer compositions of the present invention operate as follows. These results shown below indicate "ion specific" interactions rather than the "salting-out" effect seen in previous systems. Although ionic strength may play a role, the data presented here clearly indicates a new type of trigger mechanism based on hydrophobic associations and ion-specific interactions. The nature of this mechanism has been poorly understood until recently. It is believed that 15 certain divalent metal ions, such as  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$ , form complex ions in solution with halogen anions, such as  $(ZnCl_4)^{2-}$  (F. Albert Cotton and Geoffrey William, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons, 1980). These complex ions have been isolated as the salts of large cations, such as quaternary ammonium ions. In addition, these interactions may become stronger in media of low dielectric constants.  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$ , do not typically form complexes in water, but do so in lower ketones and alcohols (*i.e.*, at 20 lower dielectric constant).

Therefore, it is believed the mechanism relies upon divalent metal ions that may form complex anions in the presence of the quaternary ammonium groups of the cationic co- and terpolymers. It is believed that these complex ions may "bridge" 25 quaternary ammonium groups on the same polymer molecule or on other molecules and lead to a pseudo-crosslinked structure. Additionally, it is believed that these complex ion clusters organize into ionomer or ionomer-like domains, giving an overall morphology that results in good web strength in relatively low salt concentrations. Since the formation of the complex anions is highly dependant on the metal and counterion concentrations, the web become re-dispersible upon dilution with water that may contain other ions, even 30 relatively high concentrations of other ions, such as found in hard water.

For the ion-specific copolymer made from a cationic monomer and a water insoluble, hydrophobic monomer, the mole percent of monomer in the copolymer is as follows: about 10 to less than 50 mole percent cationic monomer; and greater than 50 to 35 about 90 mole percent water insoluble, hydrophobic monomer. More specifically, the mole percent of monomers in the copolymer is from about 15 to about 25 mole percent cationic monomer; and from about 70 to about 85 mole percent water insoluble, hydrophobic monomer. Most specifically, the mole percent of monomers in the copolymer

WO 02/077048

PCT/US02/04943

is from about 20 mole percent cationic monomer; and about 80 mole percent water insoluble, hydrophobic monomer.

For the ion-specific terpolymer made from a cationic polymer, a water insoluble hydrophobic monomer and a water soluble or hydrophilic monomer, the mole percent of monomer in the terpolymer is as follows: about 5 to less than 50 mole percent cationic monomer; from about 30 to about 90 mole percent water insoluble hydrophobic monomer; and from about 10 to about 60 mole percent water soluble or hydrophilic monomer.

The ion-specific copolymers and terpolymers of the present invention may have an average molecular weight, which varies depending on the ultimate use of the polymer. The copolymers and terpolymers of the present invention have a weight average molecular weight ranging from about 10,000 to about 5,000,000. More specifically, the copolymers and terpolymers of the present invention have a weight average molecular weight ranging from about 25,000 to about 2,000,000, or, more specifically still, from about 200,000 to about 1,000,000.

The ion-specific copolymers and terpolymers of the present invention may be prepared according to the same free radical polymerization methods described above for the ion-sensitive cationic polymer.

As stated above, the mechanism of the ion-specific cationic polymer relies upon the interaction of the polymer cation and the amount and specific type of anion in a wetting solution. It has been discovered as a part of the present invention that the anion must be a divalent metal ion that forms a complex anion. Furthermore, the counterion of the divalent metal ion also seems to play a role in the operability of the present invention. The divalent metal ions that are useful in the present invention include  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$ . The counter ion for the divalent metal ion that are useful in the present invention include halogen ion, particularly Cl, Br and I. Thus, salts that are useful in the present invention include  $ZnCl_2$ ,  $MgCl_2$ , and  $CaCl_2$ . Other divalent metal salts that form complex anions in the presence of the quaternary ammonium group of the cationic polymer are also useful in the present invention.

Again, without wishing to be bound by a proposed mechanism, it appears that certain divalent ions, such as  $Zn^{2+}$ , may form complex ions in solution with halogen anions, such as  $(ZnCl_4)^{2-}$  (F. Albert Cotton and Geoffrey William, *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons. 1980). These complex ions have been isolated as the salts of large cations, such as quaternary ammonium ions. In addition, these interactions may become stronger in media of low dielectric constants.  $Ca^{2+}$  and  $Mg^{2+}$ , do not typically form complexes in water, but do so in lower ketones and alcohols (*i.e.*, at lower dielectric constant).

Therefore, the mechanism is believed to involve divalent metal ions that form complex anions in the presence of the quaternary ammonium groups of the co- and



WO 02/077048

PCT/US02/04943

terpolymers. It is believed that these complex ions "bridge" quaternary ammonium groups on the same polymer molecule or on other molecules and lead to a pseudo-crosslinked structure. Additionally, it is believed that these complex ion clusters organized into ionomers, giving an overall morphology that results in good web strength in solutions containing specific amounts and types of salts. Since the formation of the complex anions is highly dependant on the metal and counterion concentrations, the web become re-dispersible upon dilution with water that does not contain the critical amount of these complex anions, but may contain other mono or divalent ions, such as found in hard or soft water.

10 In a further embodiment of the present invention, the above-described ion-specific cationic polymer formulations are used as binder materials for flushable and/or non-flushable products. In order to be effective as a binder material in flushable products throughout the United States, the ion-specific cationic polymer formulations of the present invention remain stable and maintain their integrity while dry or in relatively high concentrations of ions, but become soluble in water containing up to about 200 ppm or more divalent ions, especially calcium, magnesium and sulfonate ions. Desirably, the ion-specific cationic polymer formulations of the present invention are insoluble in a solution containing at least about 0.5 weight percent of one or more divalent metal salts capable of forming complex anions. More desirably, the ion-specific cationic polymer formulations of the present invention are insoluble in a solution containing from about 1 weight percent to about 5 weight percent of one or more divalent metal salts capable of forming complex anions. Even more desirably, the ion-specific cationic polymer formulations of the present invention are insoluble in solutions containing from about 2 weight percent to about 4 weight percent of one or more divalent metal salts capable of forming complex anions.

25 To ensure polymer formulation dispersibility across the country (and throughout the whole world), the ion-specific cationic polymer formulations of the present invention are desirably soluble in water containing up to about 50 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$  ions. More desirably, the ion-specific cationic polymer formulations of the present invention are soluble in water containing up to about 100 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$  ions. 30 Even more desirably, the ion-specific cationic polymer formulations of the present invention are soluble in water containing up to about 150 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$  ions. Even more desirably, the ion-specific cationic polymer formulations of the present invention are soluble in water containing up to about 200 ppm  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$  ions.

#### 35 *Co-binder Polymers*

As stated above, the cationic polymer formulations of the present invention are formed from a single triggerable polymer or a combination of two or more different polymers, wherein at least one polymer is a triggerable polymer. The second polymer may be a co-binder polymer. A co-binder polymer is of a type and in an amount such that when

WO 02/077048

PCT/US02/04943

combined with the triggerable polymer, the co-binder polymer desirably is largely dispersed in the triggerable polymer; *i.e.*, the triggerable polymer is desirably the continuous phase and the co-binder polymer is desirably the discontinuous phase. Desirably, the co-binder polymer can also meet several additional criteria. For example, 5 the co-binder polymer can have a glass transition temperature; *i.e.*,  $T_g$ , that is lower than the glass transition temperature of the triggerable polymer. Furthermore or alternatively, the co-binder polymer can be insoluble in water, or can reduce the shear viscosity of the triggerable polymer. The co-binder can be present at a level relative to the solids mass of the triggerable polymer of about 45% or less, specifically about 30% or less, more 10 specifically about 20% or less, more specifically still about 15% or less, and most specifically about 10% or less, with exemplary ranges of from about 1% to about 45% or from about 25% to about 35%, as well as from about 1% to about 20% or from about 5% to about 25%. The amount of co-binder present should be low enough, for co-binders with 15 the potential to form water insoluble bonds or films, that the co-binder remains a discontinuous phase unable to create enough crosslinked, or insoluble bonds, to jeopardize the dispersibility of the treated substrate. In one embodiment, the polymer formulation of the present invention can comprise about 75 weight percent triggerable polymer and about 25 weight percent co-binder.

Desirably, but not necessarily, the co-binder polymer when combined with 20 the triggerable polymer will reduce the shear viscosity of the triggerable polymer to such an extent that the combination of the triggerable polymer and the co-binder polymer is sprayable. By sprayable is meant that the polymer can be applied to a nonwoven fibrous substrate by spraying and the distribution of the polymer across the substrate and the penetration of the polymer into the substrate are such that the polymer formulation is 25 uniformly applied to the substrate.

The co-binder polymer can be in the form of an emulsion latex. The surfactant system used in such a latex emulsion should be such that it does not substantially interfere with the dispersibility of the triggerable polymer.

In some embodiments, the combination of the triggerable polymer and the 30 co-binder polymer reduces the stiffness of the article to which it is applied compared to the article with just the triggerable polymer. It has been found that when the triggerable polymer is applied to a nonwoven substrate, such as an air laid layer of wood pulp, for the purpose of forming a wet wipe, the nonwoven sheet can have an undesirable amount of stiffness that is detrimental to the dry product feel or to the handling of the dry web during 35 processing, when the brittleness of the dry substrate can harm runnability. By combining the triggerable polymer and the co-binder polymer, the stiffness of such articles can be reduced.

The co-binder polymer of the present invention can have an average molecular weight, which varies depending on the ultimate use of the polymer. Desirably,

WO 02/077048

PCT/US02/04943

the co-binder polymer has a weight average molecular weight ranging from about 500,000 to about 200,000,000. More desirably, the co-binder polymer has a weight average molecular weight ranging from about 500,000 to about 100,000,000.

5 Co-binder polymers that can meet many or all of the foregoing criteria include, but are not limited to, poly(ethylene-vinyl acetate), poly(styrene-butadiene), poly(styrene-acrylic), a vinyl acrylic terpolymer, neoprene, a polyester latex, an acrylic emulsion latex, poly vinyl chloride, ethylene-vinyl chloride copolymer, a carboxylated vinyl acetate latex, and the like, all of which can be non-crosslinking (*e.g.*, devoid of N-methylol acrylamide or other crosslinkers), crosslinking, or potentially crosslinking (*i.e.*,  
10 prepared with a crosslinker present) but not substantially crosslinked in the final product.

A particularly preferred non-crosslinking poly(ethylene-vinyl acetate) is Dur-O-Set® RB available from National Starch and Chemical Co., Bridgewater, NJ. A particularly preferred non-crosslinking poly(styrene-butadiene) is Rovene® 4817 available from Mallard Creek Polymers, Charlotte, NC. A particularly preferred non-crosslinking  
15 poly(styrene-acrylic) is Rhoplex® NM 1715K available from Rohm and Haas, Philadelphia, PA.

When a latex co-binder, or any potentially crosslinkable co-binder is used, the latex should be prevented from forming substantial water-insoluble bonds that bind the fibrous substrate together and interfere with the dispersibility of the article. Thus, the latex  
20 can be free of crosslinking agents, such as NMA, or free of catalyst for the crosslinker, or both. Alternatively, an inhibitor can be added that interferes with the crosslinker or with the catalyst such that crosslinking is impaired even when the article is heated to normal crosslinking temperatures. Such inhibitors can include free radical scavengers, methyl hydroquinone, t-butylcatechol, pH control agents such as potassium hydroxide, and the  
25 like. For some latex crosslinkers, such as N-methylol-acrylamide (NMA), for example, elevated pH such as a pH of 8 or higher can interfere with crosslinking at normal crosslinking temperatures (*e.g.*, about 130° C or higher). Also alternatively, an article comprising a latex co-binder can be maintained at temperatures below the temperature range at which crosslinking takes place, such that the presence of a crosslinker does not  
30 lead to crosslinking, or such that the degree of crosslinking remains sufficiently low that the dispersibility of the article is not jeopardized. Also alternatively, the amount of crosslinkable latex can be kept below a threshold level such that even with crosslinking, the article remains dispersible. For example, a small quantity of crosslinkable latex dispersed as discrete particles in an ion-sensitive binder can permit dispersibility even  
35 when fully crosslinked. For the later embodiment, the amount of latex can be below about 20 weight percent, and, more specifically, below about 15 weight percent relative to the ion-sensitive binder.

Latex compounds, whether crosslinkable or not, need not be the co-binder. SEM micrography of successful ion-sensitive binder films with useful non-crosslinking

WO 02/077048

PCT/US02/04943

latex emulsions dispersed therein has shown that the latex co-binder particles can remain as discrete entities in the ion-sensitive binder, possibly serving in part as filler material. It is believed that other materials could serve a similar role, including a dispersed mineral or particulate filler in the triggerable binder, optionally comprising added surfactants/dispersants. For example, in one envisioned embodiment, freeflowing Ganzpearl PS-8F particles from Presperse, Inc. (Piscataway, NJ), a styrene/divinylbenzene copolymer with about 0.4 micron particles, can be dispersed in a triggerable binder at a level of about 2 to 10 weight percent to modify the mechanical, tactile, and optical properties of the triggerable binder. Other filler-like approaches may include microparticles, microspheres, or microbeads of metal, glass, carbon, mineral, quartz, and/or plastic, such as acrylic or phenolic, and hollow particles having inert gaseous atmospheres sealed within their interiors. Examples include EXPANCEL phenolic microspheres from Expancel of Sweden, which expand substantially when heated, or the acrylic microspheres known as PM 6545 available from PQ Corporation of Pennsylvania. Foaming agents, including CO<sub>2</sub> dissolved in the triggerable binder, could also provide helpful discontinuities as gas bubbles in the matrix of an triggerable binder, allowing the dispersed gas phase in the triggerable binder to serve as the co-binder. In general, any compatible material that is not miscible with the binder, especially one with adhesive or binding properties of its own, can be used as the co-binder, if it is not provided in a state that imparts substantial covalent bonds joining fibers in a way that interferes with the water-dispersibility of the product. However, those materials that also provide additional benefits, such as reduced spray viscosity, can be especially preferred. Adhesive co-binders, such as latex that do not contain crosslinkers or contain reduced amounts of crosslinkers, have been found to be especially helpful in providing good results over a wide range of processing conditions, including drying at elevated temperatures.

As stated above, the T<sub>g</sub> of the co-binder polymer can be lower than the T<sub>g</sub> of the triggerable polymer, which is believed to improve the flexibility of the treated substrate, especially in the dry state. In Table 1 shown below is a comparison of the glass transition temperature of some of the preferred polymers useful in the present invention.

Table 1. Glass Transition Temperatures For Select Polymers

Polymer	Glass Transition Temperature - T <sub>g</sub>
Cationic Sample #1 from Example 2 below	15° C.
Cationic Sample #6 from Example 2 below	24° C.
Rhoplex NW 1715K (dry)	-6° C.
Rovens 4817 (dry)	-4° C.
Elite 33 (dry)	-10° C.
Elite 22 (dry)	-15° C.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

In an alternate embodiment, the triggerable polymer formulations of the present invention comprises about 55 to about 95 weight percent triggerable polymer and about 5 to about 45 weight percent poly(ethylene-vinyl acetate). More desirably, the triggerable polymer formulations of the present invention comprises about 75 weight percent triggerable polymer and about 25 weight percent poly(ethylene-vinyl acetate).

As stated above, useful co-binder polymers can include a variety of commercial latex emulsions, including those selected from the Rovene<sup>®</sup> series (styrene butadiene lattices available from Mallard Creek Polymers of Charlotte, N.C.), the Rhoplex<sup>®</sup> lattices of Rohm and Haas Company, and the Elite<sup>®</sup> lattices of National Starch. Polymer emulsions or dispersions generally comprise small polymer particles, such as crosslinkable ethylene vinyl acetate copolymers, typically in spherical form, dispersed in water and stabilized with surface active ingredients, such as low molecular weight emulsifiers or high molecular weight protective colloids. Care must be taken in selecting the proper emulsion system so that the emulsion will not interact with the cationic binder to interfere with the trigger property.

These liquid binders can be applied to airlaid webs or other substrates by methods known in the art of binder treatment for nonwoven webs, including spray or foam application, flooded nip impregnation, curtain coating, etc., followed by drying. In general, a wide variety of latex compounds and other resins or emulsions can be considered, including vinyl acetate copolymer lattices, such as 76 RES 7800 from Union Oil Chemicals Divisions and Duroset RB<sup>®</sup>, Resyn<sup>®</sup> 25-1103, Resyn<sup>®</sup> 25-1109, Resyn<sup>®</sup> 25-1119, and Resyn<sup>®</sup> 25-1189 from National Starch and Chemical Corporation, ethylene-vinyl acetate copolymer emulsions, such as Airflex<sup>®</sup> ethylene-vinylacetate from Air Products and Chemicals Inc., acrylic-vinyl acetate copolymer emulsions, such as Rhoplex<sup>®</sup> AR-74 from Rohm and Haas Company, Synthemul<sup>®</sup> 97-726 from Reichhold Chemicals Inc., Resyn<sup>®</sup> 25-1140, 25-1141, 25-1142, and Resyn-6820 from National Starch and Chemical Corporation, vinyl acrylic terpolymer lattices, such as 76 RES 3103 from Union Oil Chemical Division, and Resyn<sup>®</sup> 251110 from National Starch and Chemical Corporation, acrylic emulsion lattices, such as Rhoplex<sup>®</sup> B-15J, Rhoplex<sup>®</sup> P-376, Rhoplex<sup>®</sup> TR-407, Rhoplex<sup>®</sup> E-940, Rhoplex<sup>®</sup> TR934, Rhoplex<sup>®</sup> TR-520, Rhoplex<sup>®</sup> HA-24, and Rhoplex<sup>®</sup> NW1825 from Rohm and Haas Company, and Hycar<sup>®</sup> 2600 X 322, Hycar<sup>®</sup> 2671, Hycar<sup>®</sup> 2679, Hycar<sup>®</sup> 26120, and Hycar<sup>®</sup> 2600 X347 from B. F. Goodrich Chemical Group, styrene-butadiene lattices, such as 76 RES 4100 and 76 RES 8100 available from Union Oil Chemicals Division, Tylac<sup>®</sup> resin emulsion 68-412, Tylac<sup>®</sup> resin emulsion 68-067, 68-319, 68-413, 68-500, 68-501, available from Reichhold Chemical Inc., and DL6672A, DL6663A, DL6638A, DL6626A, DL6620A, DL615A, DL617A, DL620A, DL640A, DL650A available from Dow Chemical Company; and rubber lattices, such as neoprene available from Serva Biochemicals; polyester lattices, such as Eastman AQ 29D available

WO 02/077048

PCT/US02/04943

from Eastman Chemical Company; vinyl chloride latices, such as Geon<sup>®</sup> 352 from B. F. Goodrich Chemical Group; ethylene-vinyl chloride copolymer emulsions, such as Airflex<sup>®</sup> ethylene-vinyl chloride from Air Products and Chemicals; polyvinyl acetate homopolymer emulsions, such as Vinac<sup>®</sup> from Air Products and Chemicals; carboxylated vinyl acetate emulsion resins, such as Synthemul<sup>®</sup> synthetic resin emulsions 40-502, 40-503, and 97-664 from Reichhold Chemicals Inc. and Polyco<sup>®</sup> 2149, 2150, and 2171 from Rohm and Haas Company. Silicone emulsions and binders can also be considered.

The co-binder polymer can comprise surface active compounds that improve the wettability of the substrate after application of the binder mixture. Wettability of a dry substrate that has been treated with a triggerable polymer formulation can be a problem in some embodiments, because the hydrophobic portions of the triggerable polymer formulation can become selectively oriented toward the air phase during drying, creating a hydrophobic surface that can be difficult to wet when the wetting composition is later applied unless surfactants are added to the wetting composition. Surfactants, or other surface active ingredients, in co-binder polymers can improve the wettability of the dried substrate that has been treated with a triggerable polymer formulation. Surfactants in the co-binder polymer should not significantly interfere with the triggerable polymer formulation. Thus, the binder should maintain good integrity and tactile properties in the pre-moistened wipes with the surfactant present.

In one embodiment, an effective co-binder polymer replaces a portion of the triggerable polymer formulation and permits a given strength level to be achieved in a pre-moistened wipe with at least one of lower stiffness, better tactile properties (e.g., lubricity or smoothness), or reduced cost, relative to an otherwise identical pre-moistened wipe lacking the co-binder polymer and comprising the triggerable polymer formulation at a level sufficient to achieve the given tensile strength.

#### *Other Co-binder polymers*

The Dry Emulsion Powder (DEP) binders of Wacker Polymer Systems (Burghausen, Germany) such as the VINNEK<sup>®</sup> system of binders, can be applied in some embodiments of the present invention. These are redispersible, free flowing binder powders formed from liquid emulsions. Small polymer particles from a dispersion are provided in a protective matrix of water soluble protective colloids in the form of a powder particle. The surface of the powder particle is protected against caking by platelets of mineral crystals. As a result, polymer particles that once were in a liquid dispersion are now available in a free flowing, dry powder form that can be redispersed in water or turned into swollen, tacky particles by the addition of moisture. These particles can be applied in highloft nonwovens by depositing them with the fibers during the airlaid process, and then later adding 10% to 30% moisture to cause the particles to swell and adhere to the fibers. This can be called the "chewing gum effect," meaning that the dry, non-tacky fibers in the

WO 02/077048

PCT/US02/04943

web become sticky like chewing gum once moistened. Good adhesion to polar surfaces and other surfaces is obtained. These binders are available as free flowing particles formed from latex emulsions that have been dried and treated with agents to prevent cohesion in the dry state. They can be entrained in air and deposited with fibers during the airlaid process, or can be applied to a substrate by electrostatic means, by direct contact, by gravity feed devices, and other means. They can be applied apart from the binder, either before or after the binder has been dried. Contact with moisture, either as liquid or steam, rehydrates the latex particles and causes them to swell and to adhere to the fibers. Drying and heating to elevated temperatures (e.g., above 160° C.) causes the binder particles to become crosslinked and water resistant, but drying at lower temperatures (e.g., at 110° C. or less) can result in film formation and a degree of fiber binding without seriously impairing the water dispersibility of the pre-moistened wipes. Thus, it is believed that the commercial product can be used without reducing the amount of crosslinker by controlling the curing of the co-binder polymer, such as limiting the time and temperature of drying to provide a degree of bonding without significant crosslinking.

As pointed out by Dr. Klaus Kohlhammer in "New Airlaid Binders," *Nonwovens Report International*, Sept. 1999, issue 342, pp. 20-22, 28-31, dry emulsion binder powders have the advantage that they can easily be incorporated into a nonwoven or airlaid web during formation of the web, as opposed to applying the material to an existing substrate, permitting increased control over placement of the co-binder polymer. Thus, a nonwoven or airlaid web can be prepared already having dry emulsion binders therein, followed by moistening when the ion-sensitive polymer formulation solution is applied, whereupon the dry emulsion powder becomes tacky and contributes to binding of the substrate. Alternatively, the dry emulsion powder can be entrapped in the substrate by a filtration mechanism after the substrate has been treated with triggerable binder and dried, whereupon the dry emulsion powder is rendered tacky upon application of the wetting composition.

In another embodiment, the dry emulsion powder is dispersed into the triggerable polymer formulation solution either by application of the powder as the triggerable polymer formulation solution is being sprayed onto the web or by adding and dispersing the dry emulsion powder particles into the triggerable polymer formulation solution, after which the mixture is applied to a web by spraying, by foam application methods, or by other techniques known in the art.

#### 35 *Binder Formulations and Fabrics Containing the Same*

The triggerable polymer formulations of the present invention may be used as binders. The triggerable binder formulations of the present invention may be applied to any fibrous substrate. The binders are particularly suitable for use in water-dispersible products. Suitable fibrous substrates include, but are not limited to, nonwoven and woven

WO 02/077048

PCT/US02/04943

fabrics. In many embodiments, particularly personal care products, preferred substrates are nonwoven fabrics. As used herein, the term "nonwoven fabric" refers to a fabric that has a structure of individual fibers or filaments randomly arranged in a mat-like fashion (including papers). Nonwoven fabrics can be made from a variety of processes including, but not limited to, air-laid processes, wet-laid processes, hydroentangling processes, staple fiber carding and bonding, and solution spinning.

The triggerable binder composition may be applied to the fibrous substrate by any known process of application. Suitable processes for applying the binder material include, but are not limited to, printing, spraying, electrostatic spraying, coating, flooded nips, metered press rolls, impregnating or by any other technique. The amount of binder composition may be metered and distributed uniformly within the fibrous substrate or may be non-uniformly distributed within the fibrous substrate. The binder composition may be distributed throughout the entire fibrous substrate or it may be distributed within a multiplicity of small closely spaced areas. In most embodiments, uniform distribution of binder composition is desired.

For ease of application to the fibrous substrate, the triggerable binder may be dissolved in water, or in a non-aqueous solvent, such as methanol, ethanol, acetone, or the like, with water being the preferred solvent. The amount of binder dissolved in the solvent may vary depending on the polymer used and the fabric application. Desirably, the binder solution contains up to about 50 percent by weight of binder composition solids. More desirably, the binder solution contains from about 10 to 30 percent by weight of binder composition solids, especially about 15-25 percent by weight binder composition solids. Plasticizers, perfumes, coloring agents, antifoams, bactericides, preservative, surface active agents, thickening agents, fillers, opacifiers, tackifiers, detackifiers, and similar additives can be incorporated into the solution of binder components, if so desired.

Once the triggerable binder composition is applied to the substrate, the substrate is dried by any conventional means. Once dry, the coherent fibrous substrate exhibits improved tensile strength when compared to the tensile strength of the untreated wet-laid or dry-laid substrates, and yet has the ability to rapidly "fall apart", or disintegrate when placed in soft or hard water having a relatively high multivalent ionic concentration and agitated. For example, the dry tensile strength of the fibrous substrate may be increased by at least 25 percent as compared to the dry tensile strength of the untreated substrate not containing the binder. More particularly, the dry tensile strength of the fibrous substrate may be increase by at least 100 percent as compared to the dry tensile strength of the untreated substrate not containing the binder. Even more particularly, the dry tensile strength of the fibrous substrate may be increased by at least 500 percent as compared to the dry tensile strength of the untreated substrate not containing the binder.

A desirable feature of the present invention is that the improvement in tensile strength is effected where the amount of binder composition present, "add-on", in



WO 02/077048

PCT/US02/04943

the resultant fibrous substrate represents only a small portion by weight of the entire substrate. The amount of "add-on" can vary for a particular application; however, the optimum amount of "add-on" results in a fibrous substrate which has integrity while in use and also quickly disperses when agitated in water. For example, the binder components typically are from about 5 to about 65 percent, by weight, of the total weight of the substrate. More particularly, the binder components may be from about 10 to about 35 percent, by weight, of the total weight of the substrate. Even more particularly, the binder components may be from about 17 to about 22 percent by weight of the total weight of the substrate.

The nonwoven fabrics of the present invention have good in-use tensile strength, as well as, ion triggerability. Desirably, the nonwoven fabrics of the present invention are abrasion resistant and retain significant tensile strength in aqueous solutions containing the specific amount and type of ions disclosed above. Because of this latter property, nonwoven fabrics of the present invention are well suited for disposable products, such as sanitary napkins, diapers, adult incontinence products, and dry and premoistened wipes (wet wipes), which can be thrown in a flush toilet after use in any part of the world.

The fibers forming the fabrics above can be made from a variety of materials including natural fibers, synthetic fibers, and combinations thereof. The choice of fibers depends upon, for example, the intended end use of the finished fabric and fiber cost. For instance, suitable fibrous substrates may include, but are not limited to, natural fibers such as cotton, linen, jute, hemp, wool, wood pulp, etc. Similarly, regenerated cellulosic fibers, such as viscose rayon and cuprammonium rayon, modified cellulosic fibers, such as cellulose acetate, or synthetic fibers, such as those derived from polypropylenes, polyethylenes, polyolefins, polyesters, polyamides, polyacrylics, etc., alone or in combination with one another, may likewise be used. Blends of one or more of the above fibers may also be used, if so desired. Among wood pulp fibers, any known papermaking fibers may be used, including softwood and hardwood fibers. Fibers, for example, may be chemically pulped or mechanically pulped, bleached or unbleached, virgin or recycled, high yield or low yield, and the like. Mercerized, chemically stiffened or crosslinked fibers may also be used.

Synthetic cellulose fiber types include rayon in all its varieties and other fibers derived from viscose or chemically modified cellulose, including regenerated cellulose and solvent-spun cellulose, such as Lyocell. Chemically treated natural cellulosic fibers can be used, such as mercerized pulps, chemically stiffened or crosslinked fibers, or sulfonated fibers. Recycled fibers, as well as virgin fibers, can be used. Cellulose produced by microbes and other cellulosic derivatives can be used. As used herein, the term "cellulosic" is meant to include any material having cellulose as a major constituent, and, specifically, comprising at least 50 percent by weight cellulose or a cellulose derivative. Thus, the term includes cotton, typical wood pulps, non-woody cellulosic

WO 02/077048

PCT/US02/04943

fibers, cellulose acetate, cellulose triacetate, rayon, thermomechanical wood pulp, chemical wood pulp, debonded chemical wood pulp, milkweed, or bacterial cellulose.

5 The triggerable binder of the present invention may also be applied to other fibers or particles. Other fibers that may be treated with the triggerable binder of the present invention such as fibers made from carboxymethyl cellulose, chitin, and chitosan. The triggerable binder of the present invention may also be applied to particles, such as sodium polyacrylate super absorbent particles. Super absorbent particles are frequently incorporated on or into fibrous substrates used for personal care items, especially nonwoven fabrics.

10 The fiber length is important in producing the fabrics of the present invention. In some embodiments, such as flushable products, fiber length is of more importance. The minimum length of the fibers depends on the method selected for forming the fibrous substrate. For example, where the fibrous substrate is formed by carding, the length of the fiber should usually be at least about 42 mm in order to insure uniformity.

15 Where the fibrous substrate is formed by air-laid or wet-laid processes, the fiber length may desirably be about 0.2 to 6 mm. Although fibers having a length of greater than 50 mm are within the scope of the present invention, it has been determined that when a substantial quantity of fibers having a length greater than about 15 mm is placed in a flushable fabric, though the fibers will disperse and separate in water, their length tends to form "ropes" of fibers, which are undesirable when flushing in home toilets. Therefore, for these products, it is desired that the fiber length be about 15 mm or less so that the fibers will not have a tendency to "rope" when they are flushed through a toilet. Although fibers of various lengths are applicable in the present invention, desirably fibers are of a length less than about 15 mm so that the fibers disperse easily from one another

20

25 when in contact with water. The fibers, particularly synthetic fibers, can also be crimped.

The fabrics of the present invention may be formed from a single layer or multiple layers. In the case of multiple layers, the layers are generally positioned in a juxtaposed or surface-to-surface relationship and all or a portion of the layers may be bound to adjacent layers. Nonwoven webs of the present invention may also be formed from a plurality of separate nonwoven webs wherein the separate nonwoven webs may be formed from single or multiple layers. In those instances where the nonwoven web includes multiple layers, the entire thickness of the nonwoven web may be subjected to a binder application or each individual layer may be separately subjected to a binder application and then combined with other layers in a juxtaposed relationship to form the finished nonwoven web.

30

35

In one embodiment, the fabric substrates of the present invention may be incorporated into cleansing and body fluid absorbent products, such as sanitary napkins, diapers, adult incontinence products, surgical dressings, tissues, wet wipes, and the like. These products may include an absorbent core, comprising one or more layers of an

WO 02/077048

PCT/US02/04943

absorbent fibrous material. The core may also comprise one or more layers of a fluid-pervious element, such as fibrous tissue, gauze, plastic netting, etc. These are generally useful as wrapping materials to hold the components of the core together. Additionally, the core may comprise a fluid-impervious element or barrier means to preclude the passage of fluid through the core and on the outer surfaces of the product. Desirably, the barrier means also is water-dispersible. A film of a polymer having substantially the same composition as the aforesaid water-dispersible binder is particularly well-suited for this purpose. In accordance with the present invention, the polymer compositions are useful for forming each of the above-mentioned product components including the layers of absorbent core, the fluid-pervious element, the wrapping materials, and the fluid-impervious element or barrier means.

The triggerable binder formulations of the present invention are particularly useful for binding fibers of air-laid nonwoven fabrics. These air-laid materials are useful for body-side liners, fluid distribution materials, fluid in-take materials, such as a surge material, absorbent wrap sheet and cover stock for various water-dispersible personal care products. Air-laid materials are particularly useful for use as a pre-moistened wipe (wet wipe). The basis weights for air-laid non-woven fabrics may range from about 20 to about 200 grams per square meter ("gsm") with staple fibers having a denier of about 0.5-1.0 and a length of about 6-15 millimeters. Surge, or in-take, materials need better resiliency and higher loft so staple fibers having about 6 denier or greater are used to make these products. A desirable final density for the surge, or in-take, materials is between about 0.025 grams per cubic centimeter ("g/cc") to about 0.10 g/cc. Fluid distribution materials may have a higher density, in the desired range of about 0.10 to about 0.20 g/cc using fibers of lower denier, most desirable fibers have a denier of less than about 1.5. Wipes generally can have a fiber density of about 0.025 g/cc to about 0.2 g/cc and a basis weight of about 20 gsm to about 150 gsm; specifically from about 30 to about 90 gsm, and most specifically from about 60 gsm to about 65 gsm.

The nonwoven fabrics of the present invention may also be incorporated into such body fluid absorbing products as sanitary napkins, diapers, surgical dressings, tissues and the like. In one embodiment, the triggerable binder is such that it will not dissolve when contacted by body fluids since the concentration of monovalent ions in the body fluids is above the level needed for dissolution; *i.e.*, greater than 2% by weight. The nonwoven fabric retains its structure, softness and exhibits a toughness satisfactory for practical use. However, when brought into contact with water having a concentration of multivalent ions, such as  $\text{Ca}^{2+}$  and  $\text{Mg}^{2+}$  ions, of up to about 200 ppm or more, the binder disperses. The nonwoven fabric structure is then easily broken and dispersed in the water.

In one embodiment of the present invention, the in-use tensile strength of a nonwoven fabric is enhanced by forming the nonwoven fabric with a binder material comprising the triggerable polymer formulation of the present invention and subsequently

WO 02/077048

PCT/US02/04943

applying either one or more monovalent and/or multivalent salts to the nonwoven fabric or salts of divalent metal ions that form complex anions. The salt may be applied to the nonwoven fabric by any method known to those of ordinary skill in the art including, but not limited to, applying a solid powder onto the fabric and spraying a salt solution onto the fabric. The amount of salt may vary depending on a particular application. However, the amount of salt applied to the fabric is typically from about 0.5 weight percent to about 10 weight percent salt solids based on the total weight of the fabric. The salt-containing fabrics of the present invention may be used in a variety of fabric applications including, but not limited to, feminine pads, surgical dressings, and diapers.

Those skilled in the art will readily understand that the binder formulations and fibrous substrates of the present invention may be advantageously employed in the preparation of a wide variety of products, including but not limited to, absorbent personal care products designed to be contacted with body fluids. Such products may only comprise a single layer of the fibrous substrate, or may comprise a combination of elements, as described above. Although the binder formulations and fibrous substrates of the present invention are particularly suited for personal care products, the binder formulations and fibrous substrates may be advantageously employed in a wide variety of consumer products.

Unlike other binder systems known in the art, the triggerable polymer formulations of the present invention can be activated as binders without the need for elevated temperature. While drying or water removal is useful in achieving a good distribution of the binder in a fibrous web, elevated temperature, per se, is not essential because the binder does not require crosslinking or other chemical reactions with high activation energy to serve as a binder. Rather, the interaction with a soluble insolubilizing compound, typically a salt, is sufficient to cause the binder to become insoluble; *i.e.*, "salted out" or activated by interaction between the cation of the polymer and the divalent metal complex anion from the salt. Thus, a drying step can be avoided, if desired, or replaced with low-temperature water removal operations such as room-temperature drying or freeze drying. Elevated temperature is generally helpful for drying, but the drying can be done at temperatures below what is normally needed to drive crosslinking reactions. Thus, the peak temperature to which the substrate is exposed or to which the substrate is brought can be below any of the following: 180° C., 160° C., 140° C., 120° C., 110° C., 105° C., 100° C., 90° C., 75° C., and 60° C., with an exemplary range for peak web temperature of from about 50° C. to about 110° C., or from about 70° C. to about 140° C. Of course, higher temperatures can be used, but are not necessary in most embodiments. While polymer systems, such as commercial latex emulsions, may also comprise crosslinkers suited for reaction at temperatures of 160° C. or higher, maintaining a lower peak temperature can be beneficial in preventing development of excessive strength in the polymer that might otherwise hinder the water dispersibility of the pre-moistened wipe.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

*Wet Wipe Wetting Composition and Wet Wipes Containing the Same*

One particularly interesting embodiment of the present invention is the production of pre-moistened wipes, or wet wipes, from the above-described triggerable binder compositions and fibrous materials. For wipes, the fibrous material may be in the form of a woven or nonwoven fabric; however, nonwoven fabrics are more desirable. The nonwoven fabric is desirably formed from relatively short fibers, such as wood pulp fibers. The minimum length of the fibers depends on the method selected for forming the nonwoven fabric. Where the nonwoven fabric is formed by a wet or dry method, the fiber length is desirably from about 0.1 millimeters to 15 millimeters. Desirably, the nonwoven fabric of the present invention has a relatively low wet cohesive strength when it is not bonded together by an adhesive or binder material. When such nonwoven fabrics are bonded together by a binder composition, which loses its bonding strength in tap water and in sewer water, the fabric will break up readily by the agitation provided by flushing and moving through the sewer pipes.

The finished wipes may be individually packaged, desirably in a folded condition, in a moisture proof envelope or packaged in containers holding any desired number of sheets in a water-tight package with a wetting composition applied to the wipe. The finished wipes may also be packaged as a roll of separable sheets in a moisture-proof container holding any desired number of sheets on the roll with a wetting composition applied to the wipes. The roll can be coreless and either hollow or solid. Coreless rolls, including rolls with a hollow center or without a solid center, can be produced with known coreless roll winders, including those of SRP Industry, Inc. (San Jose, CA); Shimizu Manufacturing (Japan), and the devices disclosed in U.S. Pat. No. 4,667,890, issued May 26, 1987 to Gietman. Solid-wound coreless rolls can offer more product for a given volume and can be adapted for a wide variety of dispensers.

Relative to the weight of the dry fabric, the wipe may desirably contain from about 10 percent to about 400 percent of the wetting composition, more desirably from about 100 percent to about 300 percent of the wetting composition, and even more desirably from about 180 percent to about 240 percent of the wetting composition. The wipe maintains its desired characteristics over the time periods involved in warehousing, transportation, retail display and storage by the consumer. Accordingly, shelf life may range from two months to two years.

Various forms of impermeable envelopes and storage means for containing wet-packaged materials, such as wipes and towelettes and the like, are well known in the art. Any of these may be employed in packaging the pre-moistened wipes of the present invention.

Desirably, the pre-moistened wipes of the present invention are wetted with an aqueous wetting composition, which has one or more of the following properties:

WO 02/077048

PCT/US02/04943

- (1) is compatible with the above-described triggerable binder compositions of the present invention;
- (2) enables the pre-moistened wipe to maintain its wet strength during converting, storage and usage (including dispensing), as well as, dispersibility in a toilet bowl;
- (3) does not cause skin irritation;
- (4) reduces tackiness of the wipe, and provides unique tactile properties, such as skin glide and a "lotion-like feel"; and
- (5) acts as a vehicle to deliver "moist cleansing" and other skin health benefits.

The wetting composition should not act as a solvent for the binder and generally does not contain solvents other than water, and particularly does not contain organic solvents, though a small quantity (<1%) of a fragrance solubilizer, such as polysorbate 20, may be present, depending on the fragrance and the salt concentration of the wetting composition. Desirably, the wetting composition contains less than about 10 weight percent of organic solvents, such as propylene glycol or other glycols, polyhydroxy alcohols, and the like, based on the total weight of the wetting composition. More desirably, the wetting composition contains less than about 4 weight percent of organic solvents. Even more desirably, the wetting composition contains less than about 1 weight percent of organic solvents. The wetting composition can be substantially free of organic solvents. By substantially free is meant containing only a trivial or inconsequential amount, or an amount such that it has no effect on the triggerable property of the product.

One aspect of the present invention is a wetting composition, which contains an insolubilizing agent that maintains the strength of a water-dispersible binder until the insolubilizing agent is diluted with water, whereupon the strength of the water-dispersible binder begins to decay. The water-dispersible binder may be any of the triggerable binder compositions of the present invention or any other triggerable binder composition. The insolubilizing agent in the wetting composition can be a salt, such as those disclosed for the various triggerable polymers, a blend of salts having both monovalent and multivalent ions, or any other compound, which provides in-use and storage strength to the water-dispersible binder composition, and can be diluted in water to permit dispersion of the substrate as the binder polymer triggers to a weaker state. Desirably, the wetting composition contains more than about 2 weight percent of an insolubilizing agent based on the total weight of the wetting composition for ion-sensitive polymers and more than about 0.5 weight percent of an insolubilizing agent based on the total weight of the wetting composition for ion-specific polymers. Specifically, the wetting composition may contain from about 0.5 weight percent to about 20 weight percent of an insolubilizing agent insolubilizing agent. Even more specifically, the wetting composition may contain from about 1 weight percent to about 5 weight percent of an insolubilizing

WO 02/077048

PCT/US02/04943

agent. More precisely, the wetting composition may contain from about 2 weight percent to about 4 weight percent of an insolubilizing agent. A preferred blend of salts is NaCl and ZnCl<sub>2</sub>.

5 The wetting composition of the present invention may further comprise a variety of additives compatible with the insolubilizing agent and the water-dispersible binder, such that the strength and dispersibility functions of the wipe are not jeopardized. Suitable additives in the wetting composition include, but are not limited to, the following additives: skin-care additives; odor control agents; detackifying agents to reduce the tackiness of the binder; particulates; antimicrobial agents; preservatives; wetting agents and cleaning agents, such as detergents, surfactants, some silicones; emollients; surface  
10 feel modifiers for improved tactile sensation (e.g., lubricity) on the skin; fragrance; fragrance solubilizers; opacifiers; fluorescent whitening agents; UV absorbers; pharmaceuticals; and pH control agents, such as malic acid or potassium hydroxide.

15 *Skin-Care Additives*

As used herein, the term "skin-care additives" represents additives, which provide one or more benefits to the user, such as a reduction in the probability of having diaper rash and/or other skin damage caused by fecal enzymes. These enzymes, particularly trypsin, chymotrypsin and elastase, are proteolytic enzymes produced in the  
20 gastrointestinal tract to digest food. In infants, for example, the feces tend to be watery and contain, among other materials, bacteria, and some amounts of undegraded digestive enzymes. These enzymes, if they remain in contact with the skin for any appreciable period of time, have been found to cause an irritation that is uncomfortable in itself and can predispose the skin to infection by microorganisms. As a countermeasure, skin-care  
25 additives include, but are not limited to, the enzyme inhibitors and sequestrants set forth hereafter. The wetting composition may contain less than about 5 weight percent of skin-care additives based on the total weight of the wetting composition. More specifically, the wetting composition may contain from about 0.01 weight percent to about 2 weight percent of skin-care additives. Even more specifically, the wetting composition may contain from  
30 about 0.01 weight percent to about 0.05 weight percent of skin-care additives.

A variety of skin-care additives may be added to the wetting composition and the pre-moistened wipes of the present invention or included therein. In one embodiment of the present invention, skin-care additives in the form of particles are added to serve as fecal enzyme inhibitors, offering potential benefits in the reduction of diaper  
35 rash and skin damage caused by fecal enzymes. U.S. Pat. No. 6,051,749, issued April 18, 2000 to Schulz et al., the entirety of which is herein incorporated by reference, discloses organophilic clays in a woven or nonwoven web, said to be useful for inhibiting fecal enzymes. Such materials may be used in the present invention, including reaction products

WO 02/077048

PCT/US02/04943

of a long chain organic quaternary ammonium compound with one or more of the following clays: montmorillonite, bentonite, beidellite, hectorite, saponite, and stevensite.

Other known enzyme inhibitors and sequestrants may be used as skin-care additives in the wetting composition of the present invention, including those that inhibit trypsin and other digestive or fecal enzymes, and inhibitors for urease. For example, enzyme inhibitors and anti-microbial agents may be used to prevent the formation of odors in body fluids. For example, urease inhibitors, which are also said to play a role in odor absorption, are disclosed by T. Trinh in World Patent Application No. 98/26808, "Absorbent Articles with Odor Control System," published June 25, 1998, the entirety of which is herein incorporated by reference. Such inhibitors may be incorporated into the wetting composition and the pre-moistened wipes of the present invention and include transition metal ions and their soluble salts, such as silver, copper, zinc, ferric, and aluminum salts. The anion may also provide urease inhibition, such as borate, phytate, etc. Compounds of potential value include, but are not limited to, silver chlorate, silver nitrate, mercury acetate, mercury chloride, mercury nitrate, copper metaborate, copper bromate, copper bromide, copper chloride, copper dichromate, copper nitrate, copper salicylate, copper sulfate, zinc acetate, zinc borate, zinc phytate, zinc bromate, zinc bromide, zinc chlorate, zinc chloride, zinc sulfate, cadmium acetate, cadmium borate, cadmium bromide, cadmium chloride, cadmium chloride, cadmium formate, cadmium iodate, cadmium iodide, cadmium permanganate, cadmium nitrate, cadmium sulfate, and gold chloride.

Other salts that have been disclosed as having urease inhibition properties include ferric and aluminum salts, especially the nitrates, and bismuth salts. Other urease inhibitors are disclosed by Trinh, including hydroxamic acid and its derivatives; thiourea; hydroxylamine; salts of phytic acid; extracts of plants of various species, including various tannins, e.g. carob tannin, and their derivatives such as chlorogenic acid derivatives; naturally occurring acids such as ascorbic acid, citric acid, and their salts; phenyl phosphoro diamidate/diamino phosphoric acid phenyl ester; metal aryl phosphoramidate complexes, including substituted phosphorodiamidate compounds; phosphoramidates without substitution on the nitrogen; boric acid and/or its salts, including especially, borax, and/or organic boron acid compounds; the compounds disclosed in European Patent Application 408,199; sodium, copper, manganese, and/or zinc dithiocarbamate; quinones; phenols; thiurams; substituted rhodanine acetic acids; alkylated benzoquinones; formarnidine disulphide; 1:3-diketones maleic anhydride; succinamide; phthalic anhydride; pehenic acid; /N,N-dihalo-2-imidazolidinones; N-halo2-oxazolidinones; thio- and/or acyl-phosphorylthamide and/or substituted derivatives thereof; thiopyridine-N-oxides, thiopyridines, and thiopyrimidines; oxidized sulfur derivatives of diaminophosphinyl compounds; cyclotriphosphazatriene derivatives; ortho-diaminophosphinyl derivatives of oximes; bromo-nitro compounds; S-aryl and/or alkyl diamidophosphorothiolates; diaminophosphinyl derivatives; mono- and/or polyphosphorodiamide; 5-substituted-



WO 02/077048

PCT/US02/04943

benzoxathiol-2-ones; N(diaminophosphinyl)arylcarboxamides; alkoxy-1,2-benzothiazin compounds; etc.

Many other skin-care additives may be incorporated into the wetting composition and pre-moistened wipes of the present invention, including, but not limited to, sun blocking agents and UV absorbers, acne treatments, pharmaceuticals, baking soda (including encapsulated forms thereof), vitamins and their derivatives such as Vitamins A or E, botanicals such as witch hazel extract and aloe vera, allantoin, emollients, disinfectants, hydroxy acids for wrinkle control or anti-aging effects, sunscreens, tanning promoters, skin lighteners, deodorants and anti-perspirants, ceramides for skin benefits and other uses, astringents, moisturizers, nail polish removers, insect repellants, antioxidants, antiseptics, anti-inflammatory agents and the like, provided that the additives are compatible with an ion-sensitive binder composition associated therewith, and especially the ion-sensitive binder compositions of the present invention (*i.e.*, they do not cause a substantial loss of strength in the wet state of the pre-moistened wipes, prior to dilution in water, while permitting dispersibility in water).

Useful materials for skin care and other benefits are listed in *McCutcheon's 1999*, Vol. 2: Functional Materials, MC Publishing Company, Glen Rock, NJ. Many useful botanicals for skin care are provided by Active Organics, Lewisville, Texas.

20

#### *Odor Control Additives*

Suitable odor control additives for use in the wetting composition and pre-moistened wipes of the present invention include, but are not limited to, zinc salts; talc powder; encapsulated perfumes (including microcapsules, macrocapsules, and perfume encapsulated in liposomes, vesicles, or microemulsions); chelants, such as ethylenediamine tetra-acetic acid; zeolites; activated silica, activated carbon granules or fibers; activated silica particulates; polycarboxylic acids, such as citric acid; cyclodextrins and cyclodextrin derivatives; chitosan or chitin and derivatives thereof; oxidizing agents; antimicrobial agents, including silver-loaded zeolites (*e.g.*, those of BF Technologies, located in Beverly, Massachusetts, sold under the trademark HEALTHSHIELD™); triclosan; kieselguhr; and mixtures thereof. In addition to controlling odor from the body or body wastes, odor control strategies can also be employed to mask or control any odor of the treated substrate. Desirably, the wetting composition contains less than about 5 weight percent of odor control additives based on the total weight of the wetting composition. More desirably, the wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 2 weight percent of odor control additives. Even more desirably, the wetting composition contains from about 0.03 weight percent to about 1 weight percent of odor control additives.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

In one embodiment of the present invention, the wetting composition and/or pre-moistened wipes comprise derivatized cyclodextrins, such as hydroxypropyl beta-cyclodextrin in solution, which remain on the skin after wiping and provide an odor-absorbing layer. In other embodiments, the odor source is removed or neutralized by application of an odor-control additive, exemplified by the action of a chelant that binds metal groups necessary for the function of many proteases and other enzymes that commonly produce an odor. Chelating the metal group interferes with the enzyme's action and decreases the risk of malodor in the product.

Principles for the application of chitosan or chitin derivatives to nonwoven webs and cellulosic fibers are described by S. Lee et al. in "Antimicrobial and Blood Repellent Finishes for Cotton and Nonwoven Fabrics Based on Chitosan and Fluoropolymers," Textile Research Journal, 69(2); 104-112, Feb. 1999.

#### *Detackifying Agents*

While elevated salt concentrations may reduce the tack of the triggerable binder, other means of tack reduction are often desirable. Thus, detackifying agents may be used in the wetting composition to reduce the tackiness, if any, of the triggerable binder. Suitable detackifiers include any substance known in the art to reduce tack between two adjacent fibrous sheets treated with an adhesive-like polymer or any substance capable of reducing the tacky feel of an adhesive-like polymer on the skin. Detackifiers may be applied as solid particles in dry form, as a suspension or as a slurry of particles. Deposition may be by spray, coating, electrostatic deposition, impingement, filtration (*i.e.*, a pressure differential drives a particle-laden gas phase through the substrate, depositing particles by a filtration mechanism), and the like, and may be applied uniformly on one or more surfaces of the substrate or may be applied in a pattern (*e.g.*, repeating or random patterns) over a portion of the surface or surfaces of the substrate. The detackifier may be present throughout the thickness of the substrate, but may be concentrated at one or both surfaces, and may be substantially only present on one or both surfaces of the substrate.

Specific detackifiers include, but are not limited to, powders, such as talc powder, calcium carbonate, mica; starches, such as corn starch; lycopodium powder; mineral fillers, such as titanium dioxide; silica powder; alumina; metal oxides in general; baking powder; kieselsguhr; and the like. Polymers and other additives having low surface energy may also be used, including a wide variety of fluorinated polymers, silicone additives, polyolefins and thermoplastics, waxes, debonding agents known in the paper industry including compounds having alkyl side chains such as those having 16 or more carbons, and the like. Compounds used as release agents for molds and candle making may also be considered, as well as, dry lubricants and fluorinated release agents.

In one embodiment, the detackifier comprises polytetrafluorethylene (PTFE), such as PTFE telomer (KRYTOX<sup>®</sup> DF) compound, used in the PTFE release

WO 02/077048

PCT/US02/04943

agent dry lubricant MS-122DF, marketed by Miller-Stephenson (Danbury, CT) as a spray product. For example, PTFE particles may be applied by spray to one side of the substrate prior to winding of the pre-moistened wipes. In one embodiment, a detackifying agent is applied to only one surface of the substrate prior to winding into a roll.

5 The wetting composition desirably contains less than about 25 weight percent of detackifying agents based on the total weight of the wetting composition. More desirably, the wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 10 weight percent of detackifying agents, more specifically about 5% or less. Even more specifically, the wetting composition contains from about 0.05 weight percent to about 2

10 weight percent of detackifying agents.

In addition to acting as a detackifying agent, starch compounds may also improve the strength properties of the pre-moistened wipes. For example, it has been found that ungelled starch particles, such as hydrophilic tapioca starch, when present at a level of about 1% or higher by weight relative to the weight of the wetting composition, can permit the pre-moistened wipe to maintain the same strength at a lower salt concentration than is possible without the presence of starch. Thus, for example, a given strength can be achieved with 2% salt in the wetting composition in the presence of salt compared to a level of 4% salt being needed without starch. Starch may be applied by adding the starch to a suspension of laponite to improve the dispersion of the starch within

20 the wetting composition.

#### *Microparticulates*

The wetting composition of the present invention may be further modified by the addition of solid particulates or microparticulates. Suitable particulates include, but are not limited to, mica, silica, alumina, calcium carbonate, kaolin, talc, and zeolites. The particulates may be treated with stearic acid or other additives to enhance the attraction or bridging of the particulates to the binder system, if desired. Also, two-component microparticulate systems, commonly used as retention aids in the papermaking industry, may also be used. Such two-component microparticulate systems generally comprise a colloidal particle phase, such as silica particles, and a water-soluble cationic polymer for bridging the particles to the fibers of the web to be formed. The presence of particulates in the wetting composition can serve one or more useful functions, such as (1) increasing the opacity of the pre-moistened wipes; (2) modifying the rheology or reducing the tackiness of the pre-moistened wipe; (3) improving the tactile properties of the wipe; or (4) delivering desired agents to the skin via a particulate carrier, such as a porous carrier or a microcapsule. Desirably, the wetting composition contains less than about 25 weight percent of particulate based on the total weight of the wetting composition. More specifically, the wetting composition may contain from about 0.05 weight percent to about

WO 02/077048

PCT/US02/04943

10 weight percent of microparticulate. Even more specifically, the wetting composition may contain from about 0.1 weight percent to about 5 weight percent of microparticulate.

*Microcapsules and Other Delivery Vehicles*

5 Microcapsules and other delivery vehicles may also be used in the wetting composition of the present invention to provide skin-care agents; medications; comfort promoting agents, such as eucalyptus; perfumes; skin care agents; odor control additives; vitamins; powders; and other additives to the skin of the user. Specifically, the wetting composition may contain up to about 25 weight percent of microcapsules or other delivery  
10 vehicles based on the total weight of the wetting composition. More specifically, the wetting composition may contain from about 0.05 weight percent to about 10 weight percent of microcapsules or other delivery vehicles. Even more specifically, the wetting composition may contain from about 0.2 weight percent to about 5.0 weight percent of microcapsules or other delivery vehicles.

15 Microcapsules and other delivery vehicles are well known in the art. For example, POLY-PORE® E200 (Chemdal Corp., Arlington Heights, IL), is a delivery agent comprising soft, hollow spheres that can contain an additive at over 10 times the weight of the delivery vehicle. Known additives reported to have been used with POLY-PORE® E200 include, but are not limited to, benzoyl peroxide, salicylic acid, retinol, retinyl  
20 palmitate, octyl methoxycinnamate, tocopherol, silicone compounds (DC 435), and mineral oil. Another useful delivery vehicle is a sponge-like material marketed as POLY-PORE® L200, which is reported to have been used with silicone (DC 435) and mineral oil. Other known delivery systems include cyclodextrins and their derivatives, liposomes, polymeric sponges, and spray-dried starch.

25 Additives present in microcapsules are isolated from the environment and the other agents in the wetting composition until the wipe is applied to the skin, whereupon the microcapsules break and deliver their load to the skin or other surfaces.

*Preservatives and Anti-Microbial Agents*

30 The wetting composition of the present invention may also contain preservatives and/or anti-microbial agents. Several preservatives and/or anti-microbial agents, such as Mackstat H 66 (available from McIntyre Group, Chicago, IL), have been found to give excellent results in preventing bacteria and mold growth. Other suitable preservatives and anti-microbial agents include, but are not limited to DMDM hydantoin  
35 (e.g., Glydant Plus™, Lonza, Inc., Fair Lawn, NJ), iodopropynyl butylcarbamate, Kathon (Rohm and Hass, Philadelphia, PA), methylparaben, propylparaben, 2-bromo-2-nitropropane-1,3-diol, benzoic acid, and the like. Desirably, the wetting composition contains less than about 2 weight percent on an active basis of preservatives and/or anti-microbial agents based on the total weight of the wetting composition. More desirably, the

WO 02/077048

PCT/US02/04943

wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 1 weight percent of preservatives and/or anti-microbial agents. Even more desirably, the wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 0.5 weight percent of preservatives and/or anti-microbial agents.

5

*Wetting Agents and Cleaning Agents*

A variety of wetting agents and/or cleaning agents may be used in the wetting composition of the present invention. Suitable wetting agents and/or cleaning agents include, but are not limited to, detergents and nonionic, amphoteric, and anionic surfactants, especially amino acid-based surfactants. Amino acid-based surfactant systems, such as those derived from amino acids L-glutamic acid and other natural fatty acids, offer pH compatibility to human skin and good cleansing power, while being relatively safe and providing improved tactile and moisturization properties compared to other anionic surfactants. One function of the surfactant is to improve wetting of the dry substrate with the wetting composition. Another function of the surfactant can be to disperse bathroom soils when the pre-moistened wipe contacts a soiled area and to enhance their absorption into the substrate. The surfactant can further assist in make-up removal, general personal cleansing, hard surface cleansing, odor control, and the like.

One commercial example of an amino-acid based surfactant is acylglutamate, marketed under the Anisoft name by Ajinomoto Corp., Tokyo, Japan. Desirably, the wetting composition contains less than about 3 weight percent of wetting agents and/or cleaning agents based on the total weight of the wetting composition. More desirably, the wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 2 weight percent of wetting agents and/or cleaning agents. Even more desirably, the wetting composition contains from about 0.1 weight percent to about 0.5 weight percent of wetting agents and/or cleaning agents.

Although amino-acid based surfactants are particularly useful in the wetting compositions of the present invention, a wide variety of surfactants may be used in the present invention. Suitable non-ionic surfactants include, but are not limited to, the condensation products of ethylene oxide with a hydrophobic (oleophilic) polyoxyalkylene base formed by the condensation of propylene oxide with propylene glycol. The hydrophobic portion of these compounds desirably has a molecular weight sufficiently high so as to render it water-insoluble. The addition of polyoxyethylene moieties to this hydrophobic portion increases the water-solubility of the molecule as a whole, and the liquid character of the product is retained up to the point where the polyoxyethylene content is about 50% of the total weight of the condensation product. Examples of compounds of this type include commercially-available Pluronic surfactants (BASF Wyandotte Corp.), especially those in which the polyoxypropylene ether has a molecular

WO 02/077048

PCT/US02/04943

weight of about 1500-3000 and the polyoxyethylene content is about 35-55% of the molecule by weight, i.e. Pluronic L-62.

5 Other useful nonionic surfactants include, but are not limited to, the condensation products of C<sub>5</sub>-C<sub>22</sub> alkyl alcohols with 2-50 moles of ethylene oxide per mole of alcohol. Examples of compounds of this type include the condensation products of C<sub>11</sub>-C<sub>15</sub> secondary alkyl alcohols with 3-50 moles of ethylene oxide per mole of alcohol, which are commercially-available as the Poly-Tergent SLF series from Olin Chemicals or the TERGITOL<sup>®</sup> series from Union Carbide; i.e., TERGITOL<sup>®</sup> 25-L-7, which is formed by condensing about 7 moles of ethylene oxide with a C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> alkanol.

10 Other nonionic surfactants, which may be employed in the wetting composition of the present invention, include the ethylene oxide esters of C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> alkyl phenols such as (nonylphenoxy)polyoxyethylene ether. Particularly useful are the esters prepared by condensing about 8-12 moles of ethylene oxide with nonylphenol, i.e. the IGEPAL<sup>®</sup> CO series (GAF Corp.). Further non-ionic surface active agents include, but are not limited to, alkyl polyglycosides (APG), derived as a condensation product of dextrose (D-glucose) and a straight or branched chain alcohol. The glycoside portion of the surfactant provides a hydrophile having high hydroxyl density, which enhances water solubility. Additionally, the inherent stability of the acetal linkage of the glycoside provides chemical stability in alkaline systems. Furthermore, unlike some non-ionic surface active agents, alkyl polyglycosides have no cloud point, allowing one to formulate without a hydrotrope, and these are very mild, as well as readily biodegradable non-ionic surfactants. This class of surfactants is available from Horizon Chemical under the trade names of APG-300, APG-350, APG-500, and APG-500.

20 Silicones are another class of wetting agents available in pure form, or as microemulsions, macroemulsions, and the like. One exemplary non-ionic surfactant group is the silicone-glycol copolymers. These surfactants are prepared by adding poly(lower)alkylenoxy chains to the free hydroxyl groups of dimethylpolysiloxanols and are available from the Dow Corning Corp as Dow Corning 190 and 193 surfactants (CTFA name: dimethicone copolyol). These surfactants function, with or without any volatile silicones used as solvents, to control foaming produced by the other surfactants, and also impart a shine to metallic, ceramic, and glass surfaces.

25 Anionic surfactants may also be used in the wetting compositions of the present invention. Anionic surfactants are useful due to their high detergency include anionic detergent salts having alkyl substituents of 8 to 22 carbon atoms such as the water-soluble higher fatty acid alkali metal soaps, e.g., sodium myristate and sodium palmitate. A preferred class of anionic surfactants encompasses the water-soluble sulfated and sulfonated anionic alkali metal and alkaline earth metal detergent salts containing a hydrophobic higher alkyl moiety (typically containing from about 8 to 22 carbon atoms) such as salts of higher alkyl mono or polynuclear aryl sulfonates having from about 1 to 16

WO 02/077048

PCT/US02/04943

carbon atoms in the alkyl group, with examples available as the Bio-Soft series, i.e. Bio-Soft D-40 (Stepan Chemical Co.).

Other useful classes of anionic surfactants include, but are not limited to, the alkali metal salts of alkyl naphthalene sulfonic acids (methyl naphthalene sodium sulfonate, Petro AA, Petrochemical Corporation); sulfated higher fatty acid monoglycerides such as the sodium salt of the sulfated monoglyceride of cocoa oil fatty acids and the potassium salt of the sulfated monoglyceride of tallow fatty acids; alkali metal salts of sulfated fatty alcohols containing from about 10 to 18 carbon atoms (e.g., sodium lauryl sulfate and sodium stearyl sulfate); sodium C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> -alphaolefin sulfonates such as the Bio-Terge series (Stepan Chemical Co.); alkali metal salts of sulfated ethyleneoxy fatty alcohols (the sodium or ammonium sulfates of the condensation products of about 3 moles of ethylene oxide with a C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> n-alkanol; i.e., the Neodol ethoxysulfates, Shell Chemical Co.); alkali metal salts of higher fatty esters of low molecular weight alkylol sulfonic acids, e.g. fatty acid esters of the sodium salt of isothionic acid, the fatty ethanolamide sulfates; the fatty acid amides of amino alkyl sulfonic acids; e.g., lauric acid amide of taurine; as well as numerous other anionic organic surface active agents such as sodium xylene sulfonate, sodium naphthalene sulfonate, sodium toluene sulfonate and mixtures thereof.

A further useful class of anionic surfactants includes the 8-(4-n-alkyl-2-cyclohexenyl)-octanoic acids, wherein the cyclohexenyl ring is substituted with an additional carboxylic acid group. These compounds or their potassium salts, are commercially-available from Westvaco Corporation as Diacid 1550 or H-240. In general, these anionic surface active agents can be employed in the form of their alkali metal salts, ammonium or alkaline earth metal salts.

#### *Macroemulsions and Microemulsion of Silicone Particles*

The wetting composition may further comprise an aqueous microemulsion of siliconic particles. For example, U.S. Pat. No. 6,037,407, "Process for the Preparation of Aqueous Emulsions of Silicone Oils and/or Gums and/or Resins" issued March 14, 2000, discloses organopolysiloxanes in an aqueous microemulsion. Desirably, the wetting composition contains less than about 5 weight percent of a microemulsion of silicone particles based on the total weight of the wetting composition. More desirably, the wetting composition contains from about 0.02 weight percent to about 3 weight percent of a microemulsion of silicone particles. Even more desirably, the wetting composition contains from about 0.02 weight percent to about 0.5 weight percent of a microemulsion of silicone particles.

Silicone emulsions in general may be applied to the pre-moistened wipe by any known coating method. For example, the pre-moistened wipe may be moistened with an aqueous composition comprising a water-dispersible or water-miscible, silicone-based

WO 02/077048

PCT/US02/04943

component that is compatible with the insolubilizing compound in the wetting composition. Further, the wipe can comprise a nonwoven web of fibers having a water-dispersible binder, wherein the web is moistened with a lotion comprising a silicone-based sulfosuccinate. The silicone-based sulfosuccinate provides gentle and effective cleansing without a high level of surfactant. Additionally, the silicone-based sulfosuccinate provides a solubilization function, which prevents precipitation of oil-soluble components, such as fragrance components, vitamin extracts, plant extracts, and essential oils.

In one embodiment of the present invention, the wetting composition comprises a silicone copolyol sulfosuccinate, such as disodium dimethicone copolyol sulfosuccinate and diammonium dimethicone copolyolsulfosuccinate. Desirably, the wetting composition comprises less than about 2 percent by weight of the silicone-based sulfosuccinate, and more desirably from about 0.05 percent to about 0.30 percent by weight of the silicone-based sulfosuccinate.

In another example of a product comprising a silicone emulsions, Dow Corning 9506 powder may also be present in the wetting composition. Dow Corning 9506 powder is believed to comprise a dimethicone/vinyldimethicone cross-polymer and is a spherical powder, which is said to be useful in controlling skin oils (see "New Chemical Perspectives," *Soap and Cosmetics*, Vol. 76, No. 3, March 2000, p. 12). Thus, a water-dispersible wipe, which delivers a powder effective in controlling skin oil, is also within the scope of the present invention. Principles for preparing silicone emulsions are disclosed in WO 97/10100, published March 20, 1997.

#### *Emollients*

The wetting composition of the present invention may also contain one or more emollients. Suitable emollients include, but are not limited to, PEG 75 lanolin, methyl gluceth 20 benzoate, C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub> alkyl benzoate, ethoxylated cetyl stearyl alcohol, products marketed as Lambent wax WS - L, Lambent WD - F, Cetiol HE (Henkel Corp.), Glucam P20 (Amerchol), Polyox WSR N-10 (Union Carbide), Polyox WSR N-3000 (Union Carbide), Luviquat (BASF), Finsolv SLB 101 (Finetex Corp.), mink oil, allantoin, stearyl alcohol, Estol 1517 (Unichema), and Finsolv SLB 201 (Finetex Corp.).

An emollient can also be applied to a surface of the article prior to or after wetting with the wetting composition. Such an emollient may be insoluble in the wetting composition and can be immobile except when exposed to a force. For example, a petrolatum-based emollient can be applied to one surface in a pattern, after which the other surface is wetted to saturate the wipe. Such a product could provide a cleaning surface and an opposing skin treatment surface.

The emollient composition in such products and other products of the present invention can comprise a plastic or fluid emollient such as one or more liquid hydrocarbons (e.g., petrolatum), mineral oil and the like, vegetable and animal fats (e.g.,



WO 02/077048

PCT/US02/04943

lanolin, phospholipids and their derivatives) and/or a silicone materials such as one or more alkyl substituted polysiloxane polymers, including the polysiloxane emollients disclosed in U.S. Pat. No. 5,891,126, issued Apr. 6, 1999 to Osborn, III et al. Optionally, a hydrophilic surfactant may be combined with a plastic emollient to improve wettability of the coated surface. In some embodiments of the present invention, it is contemplated that liquid hydrocarbon emollients and/or alkyl substituted polysiloxane polymers may be blended or combined with one or more fatty acid ester emollients derived from fatty acids or fatty alcohols.

In an embodiment of the present invention, the emollient material is in the form of an emollient blend. Desirably, the emollient blend comprises a combination of one or more liquid hydrocarbons (e.g., petrolatum), mineral oil and the like, vegetable and animal fats (e.g., lanolin, phospholipids and their derivatives), with a silicone material such as one or more alkyl substituted polysiloxane polymers. More desirably, the emollient blend comprises a combination of liquid hydrocarbons (e.g., petrolatum) with dimethicone or with dimethicone and other alkyl substituted polysiloxane polymers. In some embodiments of the present invention, it is contemplated that blends of liquid hydrocarbon emollients and/or alkyl substituted polysiloxane polymers may be blended with one or more fatty acid ester emollients derived from fatty acids or fatty alcohols. PEG-7 glyceryl cocoate, available as Standamul HE (Henkel Corp., Hoboken, N.J.), can also be considered.

Water-soluble, self-emulsifying emollient oils, which are useful in the present wetting compositions, include the polyoxyalkoxylated lanolins and the polyoxyalkoxylated fatty alcohols, as disclosed in U.S. Pat. No. 4,690,821, issued Sep. 1, 1987 to Smith et al. The polyoxyalkoxy chains desirably will comprise mixed propyleneoxy and ethyleneoxy units. The lanolin derivatives will typically comprise about 20-70 such lower-alkoxy units while the C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> - fatty alcohols will be derivatized with about 8-15 lower-alkyl units. One such useful lanolin derivative is Lanexol AWS (PPG-12-PEG-50, Croda, Inc., New York, N.Y.). A useful poly(15-20)C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>-alkoxylate is PPG-5-Ceteth-20, known as Procetyl AWS (Croda, Inc.).

According to one embodiment of the present invention, the emollient material reduces undesirable tactile attributes, if any, of the wetting composition. For example, emollient materials, including dimethicone, can reduce the level of tackiness that may be caused by the ion-sensitive binder or other components in the wetting composition, thus serving as a detackifier.

Desirably, the wetting composition contains less than about 25 weight percent of emollients based on the total weight of the wetting composition. More specifically, the wetting composition may comprise less than about 5 weight percent emollient, and most specifically less than about 2% emollient. More desirably, the wetting composition may contain from about 0.01 weight percent to about 8 weight percent of

WO 02/077048

PCT/US02/04943

emollients. Even more desirably, the wetting composition may contain from about 0.2 weight percent to about 2 weight percent of emollients.

In one embodiment, the wetting composition and/or pre-moistened wipes of the present invention comprise an oil-in-water emulsion comprising an oil phase containing at least one emollient oil and at least one emollient wax stabilizer dispersed in an aqueous phase comprising at least one polyhydric alcohol emollient and at least one organic water-soluble detergent, as disclosed in U.S. Pat. No. 4,559,157, issued Dec. 17, 1985 to Smith et al., the entirety of which is herein incorporated by reference.

#### 10 *Surface Feel Modifiers*

Surface feel modifiers are used to improve the tactile sensation (e.g., lubricity) of the skin during use of the product. Suitable surface feel modifiers include, but are not limited to, commercial debonders; and softeners, such as the softeners used in the art of tissue making including quaternary ammonium compounds with fatty acid side groups, silicones, waxes, and the like. Exemplary quaternary ammonium compounds with utility as softeners are disclosed in U.S. Pat. No. 3,554,862, issued to Hervey et al. on Jan. 12, 1971; U.S. Pat. No. 4,144,122, issued to Emanuelsson et al., Mar. 13, 1979, U.S. Pat. No. 5,573,637, issued to Ampulski et al. Nov. 12, 1996; and U.S. Pat. No. 4,476,323, issued to Hellsten et al., Oct. 9, 1984, the entirety of all of which is herein incorporated by reference. Desirably, the wetting composition contains less than about 2 weight percent of surface feel modifiers based on the total weight of the wetting composition. More desirably, the wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 1 weight percent of surface feel modifiers. Even more desirably, the wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 0.05 weight percent of surface feel modifiers.

#### *Fragrances*

A variety of fragrances may be used in the wetting composition of the present invention. Desirably, the wetting composition contains less than about 2 weight percent of fragrances based on the total weight of the wetting composition. More desirably, the wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 1 weight percent of fragrances. Even more desirably, the wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 0.05 weight percent of fragrances.

#### 35 *Fragrance Solubilizers*

Further, a variety of fragrance solubilizers may be used in the wetting composition of the present invention. Suitable fragrance solubilizers include, but are not limited to, polysorbate 20, propylene glycol, ethanol, isopropanol, diethylene glycol monoethyl ether, dipropylene glycol, diethyl phthalate, triethyl citrate, Ameroxol OE-2

WO 02/077048

PCT/US02/04943

(Amerchol Corp.), Brij 78 and Brij 98 (ICI Surfactants), Arlasolve 200 (ICI Surfactants), Calfax 16L-35 (Pilot Chemical Co.), Capmul POE-S (Abitec Corp.), Finsolv SUBSTANTIAL (Finetex), and the like. Desirably, the wetting composition contains less than about 2 weight percent of fragrance solubilizers based on the total weight of the wetting composition. More desirably, the wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 1 weight percent of fragrance solubilizers. Even more desirably, the wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 0.05 weight percent of fragrance solubilizers.

10 *Opacifiers*

Suitable opacifiers include, but are not limited to, titanium dioxide or other minerals or pigments, and synthetic opacifiers, such as REACTOPAQUE® particles (available from Sequa Chemicals, Inc., Chester, South Carolina). Desirably, the wetting composition contains less than about 2 weight percent of opacifiers based on the total weight of the wetting composition. More desirably, the wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 1 weight percent of opacifiers. Even more desirably, the wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 0.05 weight percent of opacifiers.

20 *pH Control Agents*

Suitable pH control agents for use in the wetting composition of the present invention include, but are not limited to, hydrochloric acid, acetic acid, sodium hydroxide, potassium hydroxide, and the like. An appropriate pH range minimizes the amount of skin irritation resulting from the wetting composition on the skin. Desirably, the pH range of the wetting composition is from about 3.5 to about 6.5. More desirably, the pH range of the wetting composition is from about 4 to about 6. Desirably the overall pH of the wet wipe product; i.e., the complete wet wipe product including the fabric portion and the wetting solution portion, is from about 3.9-4.5; preferably, about 4.2. Desirably, the wetting composition contains less than about 2 weight percent of a pH adjuster based on the total weight of the wetting composition. More desirably, the wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 1 weight percent of a pH adjuster. Even more desirably, the wetting composition contains from about 0.01 weight percent to about 0.05 weight percent of a pH adjuster.

Although a variety of wetting compositions, formed from one or more of the above-described components, may be used with the wet wipes of the present invention, in one embodiment, the wetting composition contains the following components, given in weight percent of the wetting composition, as shown in Table 2 below:

WO 02/077048

PCT/US02/04943

Table 2. Wetting Composition Components

<i>Wetting Composition Component:</i>	<i>Weight Percent:</i>
Deionized Water	about 86 to about 98
Insolubilizing compound	about 2 to about 20
Preservative	Up to about 2
Surfactant	Up to about 2
Silicone Emulsion	Up to about 1
Emollient	Up to about 1
Fragrance	Up to about 0.3
Fragrance solubilizer	Up to about 0.5
pH adjuster	Up to about 0.2

In another embodiment of the present invention, the wetting composition  
5 comprises the following components, given in weight percent of the wetting composition,  
as shown in Table 3 below:

Table 3. Wetting Composition Components

<i>Class of Wetting Composition Component:</i>	<i>Specific Wetting Composition Component:</i>	<i>Component Name:</i>	<i>Weight Percent:</i>
Vehicle	Deionized Water		about 86 to about 98
Insolubilizing compound	Sodium Chloride (Millport Ent., Milwaukee, WI)		about 2 to about 20
Preservative	Glycerin, IPBC and DMDM Hydantoin	Mackstat H-66 (McIntyre Group, Chicago, IL)	Up to about 2
Surfactant	Acyl Glutamate	CS22 (Ajinomoto, Tokyo, Japan)	Up to about 2
Silicone Emulsion (Detackifier/Skin Feel agent)	Dimethiconol and TEA Dodecylbenzene Sulfonate	DC1785 (Dow Corning, Midland, MI)	Up to about 1
Emollient	PEG-75 Lanolin	Solulan L-575 (Amerchol, Middlesex, NJ)	Up to about 1
Fragrance	Fragrance	Dragoco 0/708768 (Dragoco, Roseville, MN)	Up to about 0.3
Fragrance solubilizer	Polysorbate 20	Glennsurf L20 (Glenn Corp., St. Paul, MN)	Up to about 0.5
pH adjuster	Malic Acid to pH 5 (Haarman & Reimer, Teterboro, NJ)		Up to about 0.2

- In another embodiment of the present invention, the wetting composition comprises the following components, given in weight percent of the wetting composition, as shown in Table 4 below:

Table 4. An Exemplary Wetting Composition

<i>Class of Wetting composition Component:</i>	<i>Specific Wetting composition Component:</i>	<i>Component Name:</i>	<i>Weight Percent:</i>
Vehicle	Deionized Water		about 93
Insolubilizing compound	Zinc Chloride		about 1
Preservative	Glycerin, IPBC and DMDM Hydantoin	Mackstat H-66	about 1
Surfactant	Acyl Glutamate	CS22/ECS 22P	about 1
Silicone Emulsion	Dimethiconol and TEA Dodecylbenzene Sulfonate	DC T784/ DC1785	about 0.5
Emollient	PEG-75 Lanolin	Solulan L- 575	about 0.25
Fragrance	Fragrance	Dragoco Fragrance 0/708768	about 0.05
Fragrance solubilizer	Polysorbate 20	Glennsurf L20	about 0.25
pH adjuster	Malic Acid to pH 5		about 0.07

It should be noted that the above-described wetting compositions of the present invention may be used with any one of the above-described triggerable binder compositions of the present invention. Further, the above-described wetting compositions of the present invention may be used with any other binder composition, including conventional binder compositions, or with any known fibrous or absorbent substrate, whether dispersible or not.

10

#### *Strength Properties*

In one embodiment of the present invention, wet wipes are produced using the above-described wetting composition in Table 3 and an air-laid fibrous material comprising about 80 weight percent of bleached kraft fibers and 20 weight percent of any of the above-described ion-specific binder compositions of the present invention, wherein the weight percentages are based on the total weight of the dry nonwoven fabric. In a

15

WO 02/077048

PCT/US02/04943

further embodiment of the present invention, wet wipes are produced using the above-described wetting composition in Table 2 and an air-laid fibrous material comprising 90 weight percent of softwood fibers and 10 weight percent of an ion-sensitive binder of the present invention. The amount of wetting composition added to the nonwoven fabric,  
5 relative to the weight of the dry nonwoven fabric in these embodiments, is desirably about 180 percent to about 240 weight percent.

Desirably, the wet wipes of the present invention possess an in-use wet tensile strength cross deckle wet tensile (CDWT) of at least about 100 g/in, and a tensile strength of less than about 30 g/in after being soaked in water having a concentration of  
10  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$  ions of about 50 ppm for about one hour. More desirably, the wet wipes possess an in-use wet tensile strength of at least about 300 g/in (CDWT), and a tensile strength of less than about 20 g/in after being soaked in water having a concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$  ions of about 50 ppm for about one hour. In a further embodiment, the wet wipes desirably possess an in-use wet tensile strength of at least about 100 g/in  
15 (CDWT), and a tensile strength of less than about 30 g/in after being soaked in water having a concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$  ions of about 200 ppm for about one hour. Even more desirably, the wet wipes possess an in-use wet tensile strength of at least about 300 g/in (CDWT), and a tensile strength of less than about 20 g/in after being soaked in water having a concentration of  $\text{Ca}^{2+}$  and/or  $\text{Mg}^{2+}$  ions of about 200 ppm for about one  
20 hour.

Desirably, the wet wipes treated with the binder material of the present invention possess an in-use wet tensile strength of at least 100 g/in for a 1 inch width sample in the cross machine direction when soaked with 10% to 400% by weight wet  
25 wipes solution containing more than 2% by weight monovalent ion (NaCl) concentration and a tensile strength of less than about 30 g/in after being soaked in deionized water for about one hour. More desirably, the wet wipes treated with the binder material of the present invention possess an in-use tensile strength of at least 200 g/in for a 1 inch width sample in the cross machine direction when soaked with 10% to 400% by weight wet  
30 wipes solution containing more than 2% by weight monovalent ion (NaCl) concentration and a tensile strength of less than about 30 g/in after being soaked in deionized water for about one hour. More desirably, the wet wipes treated with the binder material of the present invention possess an in-use tensile strength of at least 300 g/in for a 1 inch width sample in the cross machine direction when soaked with 10% to 400% by weight wet  
35 wipes solution containing more than 2% by weight monovalent ion (NaCl) concentration and a tensile strength of less than about 20 g/in after being soaked in deionized water for about one hour.

Desirably, the wet wipes treated with the binder material of the present invention possess an in-use wet tensile strength of at least 100 g/in for a 1 inch width sample in the cross machine direction when soaked with 10% to 400% by weight wet

WO 02/077048

PCT/US02/04943

wipes solution containing more than 0.5% by weight  $ZnCl_2$  and a tensile strength of less than about 30 g/in after being soaked in deionized water for about one hour. More desirably, the wet wipes treated with the binder material of the present invention possess an in-use tensile strength of at least 200 g/in for a 1 inch width sample in the cross machine direction when soaked with 10% to 400% by weight wet wipes solution containing more than 0.5% by weight  $ZnCl_2$  and a tensile strength of less than about 30 g/in after being soaked in deionized water for about one hour. More desirably, the wet wipes treated with the binder material of the present invention possess an in-use tensile strength of at least 300 g/in for a 1 inch width sample in the cross machine direction when soaked with 10% to 400% by weight wet wipes solution containing more than 0.5% by weight  $ZnCl_2$  and a tensile strength of less than about 20 g/in after being soaked in deionized water for about one hour.

Products with high basis weights or wet strengths than flushable wet wipes may have relatively higher wet tensile strength. For example, products, such as pre-moistened towels or hard-surface cleaning wipes, may have basis weights above 70 gsm, such as from 80 gsm to 150 gsm. Such products can have CDWT values of 500 g/in or greater, and after soaking values of about 150 g/in or less, more specifically about 100 g/in or less, and most specifically about 50 g/in or less.

#### 20 *Method of Making Wet Wipes*

The pre-moistened wipes of the present invention can be made in several ways. In one embodiment, the triggerable polymer composition is applied to a fibrous substrate as part of an aqueous solution or suspension, wherein subsequent drying is needed to remove the water and promote binding of the fibers. In particular, during drying, the binder migrates to the crossover points of the fibers and becomes activated as a binder in those regions, thus providing acceptable strength to the substrate. For example, the following steps can be applied:

1. Providing an absorbent substrate that is not highly bonded (e.g., an unbonded airlaid, a tissue web, a carded web, fluff pulp, etc.).
2. Applying a triggerable polymer composition to the substrate, typically in the form of a liquid, suspension, or foam.
3. Drying the substrate to promote bonding of the substrate. The substrate may be dried such that the peak substrate temperature does not exceed about 100° to 220° C. In one embodiment, the substrate temperature does not exceed 60° C to 80° C.
5. Applying a wetting composition to the substrate.
6. Placing the wetted substrate in roll form or in a stack and packaging the product.

Application of the triggerable polymer composition to the substrate can be by means of spray; by foam application; by immersion in a bath; by curtain coating; by



WO 02/077048

PCT/US02/04943

coating and metering with a wire-wound rod; by passage of the substrate through a flooded nip; by contact with a pre-metered wetted roll coated with the binder solution; by pressing the substrate against a deformable carrier containing the triggerable polymer composition such as a sponge or felt to effect transfer into the substrate; by printing such as gravure, inkjet, or flexographic printing; and any other means known in the art.

In the use of foams to apply a binder or co-binder polymer, the mixture is frothed, typically with a foaming agent, and spread uniformly on the substrate, after which vacuum is applied to pull the froth through the substrate. Any known foam application method can be used, including that of U.S. Pat. No. 4,018,647, "Process for the Impregnation of a Wet Fiber Web with a Heat Sensitized Foamed Latex Binder," issued Apr. 19, 1977 to Wietsma, the entirety of which is herein incorporated by reference. Wietsma discloses a method wherein a foamed latex is heat-sensitized by the addition of a heat-sensitizer such as functional siloxane compounds including siloxane oxyalkylene block copolymers and organopolysiloxanes. Specific examples of applicable heat-sensitizers and their use thereof for the heat sensitization of latices are described in the U.S. Pat. Nos. 3,255,140; 3,255,141; 3,483,240 and 3,484,394, all of which are incorporated herein by reference. The use of a heat-sensitizer is said to result in a product having a very soft and textile-like hand compared to prior methods of applying foamed latex binders.

The amount of heat-sensitizer to be added is dependent on, inter alia, the type of latex used, the desired coagulation temperature, the machine speed and the temperatures in the drying section of the machine, and will generally be in the range of about 0.05 to about 3% by weight, calculated as dry matter on the dry weight of the latex; but also larger or smaller amounts may be used. The heat sensitizer can be added in such an amount that the latex will coagulate far below the boiling point of water, for instance at a temperature in the range of 35° C. to 95° C., or from about 35° C. to 65° C.

Without wishing to be bound by theory, it is believed that a drying step after application of the triggerable binder solution and before application of the wetting composition enhances bonding of a fibrous substrate by driving the binder to fiber crossover points as moisture is driven off, thus promoting efficient use of the binder. However, in an alternative method, the drying step listed above is skipped, and the triggerable polymer composition is applied to the substrate followed by application of the wetting composition without significant intermediate drying. In one version of this method, the triggerable polymer composition selectively adheres to the fibers, permitting excess water to be removed in an optional pressing step without a significant loss of the binder from the substrate. In another version, no significant water removal occurs prior to application of the wetting composition. In yet another alternative method, the triggerable polymer composition and the wetting composition are applied simultaneously, optionally with subsequent addition of salt or other insolubilizing compounds to further render the binder insoluble.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

The present invention is further illustrated by the following examples, which are not to be construed in any way as imposing limitations upon the scope thereof. On the contrary, it is to be clearly understood that resort may be had to various other embodiments, modifications, and equivalents thereof which, after reading the description herein, may suggest themselves to those skilled in the art without departing from the spirit of the present invention and/or the scope of the appended claims.

As used herein, the "thickness" of a web is measured with a 3-in acrylic plastic disk connected to the spindle of a Mitutoyo Digimatic Indicator (Mitutoyo Corporation, 31-19, Shiba 5-chome, Minato-ku, Tokyo 108, Japan) and which delivers a net load of 0.05 psi to the sample being measured. The Mitutoyo Digimatic Indicator is zeroed when the disk rests on a flat surface. When a sample having a size at least as great as the acrylic disk is placed under the disk, a thickness reading can be obtained from the digital readout of the indicator. Water-dispersible substrates of the present invention can have any suitable thickness, such as from about 0.1 mm to 5 mm. For wet wipes, thicknesses can be in the range of 0.2 mm to about 1 mm, more specifically from about 0.3 mm to about 0.7 mm. Thickness can be controlled, for example, by the application of compaction rolls during or after web formation, by pressing after binder or wetting composition has been applied, or by controlling the tension of winding when forming a roll good.

The use of the platen method to measure thickness gives an average thickness at the macroscopic level. Local thickness may vary, especially if the product has been embossed or has otherwise been given a three-dimensional texture.

#### EXAMPLE 1

Polymers were synthesized by free radical polymerization of varying combinations of the following monomers: acrylic acid, acrylamide, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate and [2(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride ("MQUAT"). Each polymerization was conducted in methanol. A typical procedure is stated below.

Acrylamide (39.1 g, 0.55 mol), butyl acrylate (32.0 g, 0.25 mol), 2-ethylhexyl acrylate (18.4 g, 0.10 mol), and MQUAT (27.6 g of 75 wt% solution, 0.10 mol) were dissolved in 50 g of methanol. A free radical initiator, 2,2'-Azobisisobutyronitrile ("AIBN") (0.66 g, 4.0 x 10<sup>-3</sup> mol) was dissolved in 20 ml of methanol. The monomer solution was deoxygenated by bubbling N<sub>2</sub> through the solution for 20 minutes. To a 1000 ml round bottom, three neck flask equipped with a condenser, two addition funnels and a magnetic stirrer was added 125 g of methanol. The solvent was heated to gentle reflux under nitrogen. Monomers and initiator were added simultaneously from the addition funnels over a period of two hours. Polymerization was allowed to proceed for an additional two hours, at the end of which the addition funnels and condenser were replaced

WO 02/077048

PCT/US02/04943

with a distillation head and a mechanical stir rod to remove methanol. A steady stream of N<sub>2</sub> was maintained during distillation. When the distillation was completed (about 3 hours), 400 g of deionized water was added to the polymer solution. The heat was removed and the solution was allowed to stir overnight.

- 5 Alternatively, the polymers can be made by adding the monomers and initiator to the reaction flask all at once and reacting for four hours. This synthesis method is referred as "one pot" synthesis in the subsequent section. A total of eight polymers were synthesized and their compositions are summarized in Table 5 below.

10

Table 5. Polymer Composition

Sample	%MQUAT	%AM	%AA	%BA	%EHA
1	10	0	55	25	10
2	10	55	0	25	10
3	60	0	0	20	20
4	45	0	0	35	20
5	35	0	0	35	30
6	30	0	0	35	35
7	20	0	0	40	40
8	15	0	0	45	40

*Sample preparation:*

- A water-dispersible, wet-laid nonwoven composed of BFF rayon fibers (1.5 d x 25 mm) was utilized as the base sheet for testing. Each base sheet was cut to an approximate size of 5.5 in (CD) x 9 in (MD). A piece of release paper was placed onto a notepad, followed by a base sheet. Both pieces were taped to the notepad with a single piece of Scotch tape. A #20 grooved, wire-wound rod was laid across the top of the sample. A strip of the polymer solution to be tested was poured along the rod. The rod was then rolled down the length of the sample, with gentle pressure applied. Excess polymer was wiped off the bottom of the release paper, and the sample was placed into a forced air oven at 60° C. for at least 10 minutes. The rod was cleaned between each sample as necessary. Once the samples were dry, they were removed from the oven. The top part of each sample was removed with a paper cutter. Each sample was then peeled from the release paper and the excess polymer film was gently pulled from the edges of the sample.
- 25 Each sample sheet was then cut into ten 1 in (CD) x 4 in (MD) strips.

*Tensile testing:*

The SinTech 1/D tensile tester with Testworks 3.03 version software was utilized for all sample testing. All testing was conducted in the machine direction using a

WO 02/077048

PCT/US02/04943

50 pound load cell and pneumatic, rubberized grips. The gage length was set at 3 in, and the crosshead speed was 12 in/min. The wet samples were secured in the grips and stretched to failure. The peak load of each sample was recorded as the data of interest. The data was not normalized to a 100% add-on level. A value of "0" was entered for the peak load if the sample was determined to be dispersed. Samples were considered dispersed if individual strips could not be removed from the salt solution intact due to lack of structural integrity.

The in-use strength of each sample was simulated by soaking the tensile samples in various salt solutions. The concentrations of the salt solutions were chosen based upon a 2 wt% NaCl solution, which is equivalent to 0.34 M. The 0.68 M and 1.36 M NaCl solutions correspond to 4 wt% and 8 wt%, respectively. The same molarities were chosen for each of the other salts tested, though the weight percents are not necessarily equivalent to the sodium chloride solutions. Salt solutions tested included 0.34 M NaCl, 0.68 M NaCl, 1.36 M NaCl, 0.34 M CaCl<sub>2</sub>, 0.68 M CaCl<sub>2</sub>, 1.36 M CaCl<sub>2</sub>, 0.34 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.68 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.36 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0.17 M ZnCl<sub>2</sub>, 0.34 M ZnCl<sub>2</sub>, 0.51 M ZnCl<sub>2</sub>, 0.34 M ZnSO<sub>4</sub>, 0.17 M ZnCl<sub>2</sub> + 0.17 M NaCl, 0.34 M LiCl, 0.34 M KCl, 0.34 M Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, and 0.34 M MgCl<sub>2</sub>.

Twenty-four tensile samples were placed into the salt solution to be tested and allowed to soak overnight. Strips were added to the salt solution one at a time in order to avoid sticking the samples together. Average soaking time was approximately 17 hours, and volume of soaking solution was held constant at approximately 500 mL. Following the overnight soak, eight samples were tested directly to determine the peak load. This test simulated storage and in-use strength. Eight samples were placed into 200 ppm Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> for 1 hour, and eight samples were placed into 200 ppm Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> for 3 hours. The peak load of the samples was measured following the soaking times. This test simulated disposal in the hardest water found in the United States.

*Trigger property:*

Polymer 1 showed salt sensitivity and significant strength in several solutions of sodium chloride. However, the polymer failed to disperse in 200 ppm Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>, as shown in Table 6 below.

Table 6. Tensile strength of acrylic acid based polymer (g/in)

Salt Concentration	Overnight soak	1 hr. in hard water	3 hr. in hard water
0.34 M	565	606	648
0.68 M	639	649	634
1.36 M	722	600	608

35

WO 02/077048

PCT/US02/04943

It is suspected that the positive charge on the polymer promotes dissociation of carboxylic acid groups creating carboxylate anions. Complex formation between the carboxylate anion and  $\text{Ca}^{2+}$  leads to cross-linking, which prevents dispersion in hard water. In order to obtain hard water dispersibility, the acrylic acid was replaced with acrylamide, a water-soluble monomer. The acrylamide polymer (sample 2) showed trigger behavior in several salt solutions as summarized in Table 7 below.

Table 7. Tensile strength of acrylamide based polymer in various salt solutions (g/in)

10

Salt Solution	Overnight Soak	1 hr. in Hard Water	3 hr. in Hard Water
0.34M NaCl	311	0	0
0.68M NaCl	317	0	0
1.36M NaCl	429	0	0
0.34M $\text{CaCl}_2$	664	636	656
0.68M $\text{CaCl}_2$	635	662	666
1.36M $\text{CaCl}_2$	603	616	596
0.34M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	289	0	0
0.68M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	486	160	0
1.36M $\text{Na}_2\text{SO}_4$	897	265	181
0.17M $\text{ZnCl}_2$	345	0	0
0.34M $\text{ZnCl}_2$	519	0	0
1.36M $\text{ZnCl}_2$	661	0	0

General trends showed that increasing the concentration of the salt solution increased the in-use strength of the polymer binder. The performance of the polymer is salt-specific. The polymer showed moderate strength and good dispersibility in NaCl. The strength of the polymer increased almost linearly with increasing  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  concentration, but reached good strength only at higher salt level. The dispersibility went in the opposite direction. The polymer showed nice strength in  $\text{ZnCl}_2$  and good dispersibility. For  $\text{CaCl}_2$ , the polymer showed good strength, independent of salt concentration in the range of investigation, but no strength loss was observed when placed in hard water. Both results suggested the cross-linking of the polymer caused by  $\text{Ca}^{2+}$ . Acrylamide has been generally regarded as salt insensitive, and its interaction with  $\text{Ca}^{2+}$  is unknown. Based on the fact that the polymer dispersed well in hard water when soaked in other salts, such as  $\text{ZnCl}_2$  and NaCl, it is clear that retardation only occurs above certain  $\text{Ca}^{2+}$  concentrations.

15

20

WO 02/077048

PCT/US02/04943

One concern with acrylamide based polymer is the toxicity of the residual acrylamide monomer in the polymer solution. To avoid the safety concern, acrylamide was removed from the composition. Sample 3--8 were made with only three monomers: MQUAT, BA and EHA. Table 8 summarized their trigger behavior.

5

Table 8. Soluble properties of polymers of MQUAT, BA and EHA

Sample	3	4	5	6	7	8
Solubility	soluble	soluble	dispersed	dispersed	triggered	insoluble

They differ greatly in the salt sensitivity as small changes in composition can have large effects on the behavior of the polymer in solution. In general, their solubility decreases with decreasing MQUAT content. Samples 3 and 4 were soluble in water even in very high salt concentrations. Samples 5 and 6 were soluble in water and precipitated at high salt level, but showed no strength. Sample 8 is insoluble in water due to high hydrophobicity. Sample 7 had the best trigger property for its delicate balance between the hydrophobic and hydrophilic monomers. The behavior of the polymer in various salt solutions is shown in Table 9 below.

10

15

Table 9. Performance of polymer 7 in various salt solutions (g/in)

Salt Solution	Overnight Soak in Salt Solution	1 hr. Soak in Hard Water	3 hr. Soak in Hard Water
0.34M LiCl	65	0	0
0.34M NaCl	66	0	0
0.34M KCl	81	0	0
0.34M MgCl <sub>2</sub>	96	0	0
0.34M CaCl <sub>2</sub>	183	0	0
0.34M ZnCl <sub>2</sub>	861	33	25
0.17M ZnCl <sub>2</sub> + 0.17M NaCl	819	27	12
0.065M ZnCl <sub>2</sub> + 0.15M NaCl	370	0	0
0.34M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	0	0
0.34M Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	895	736	699

WO 02/077048

PCT/US02/04943

The polymer displayed trigger property in monovalent salts, namely LiCl, NaCl and KCl, but it lacked any significant strength, falling far short of the minimum goal of 300 g/in for in-use strength. The performance in divalent cations was highly selective. The polymer showed unremarkable strength in MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub>, but displayed excellent strength of over 800 g/in in ZnCl<sub>2</sub>. The polymer also had excellent triggerability in mixed salt of 0.17M ZnCl<sub>2</sub> and 0.17 M NaCl. When the ZnCl<sub>2</sub> concentration was reduced to 0.065M, the strength was reduced. The polymer showed good hard water dispersibility from all those salts.

The effect of anions, especially multivalent anions, on the trigger property was tested. The strength of the polymer in NaCl is unremarkable, though the dispersibility is good. The polymer possessed zero strength in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Following this discovery, the polymer was also tested in ZnSO<sub>4</sub>, in order to compare the exceptional strength of the polymer in Zn<sup>2+</sup> ion to its complete lack of strength in SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions. The polymer displayed zero strength in ZnSO<sub>4</sub> solution. The polymer forms a non-dispersible complex with phosphate ions, as it would not even disperse after several hours in deionized water. Fortunately, phosphate ion is extremely rare in waste water streams, and thus should pose no problem for the dispersibility of the polymer once in a product application.

The "one pot" polymer, which contains 20% MQUAT, 40% BA and 40% EHA, displayed excellent strength of 896.6 g/in following the overnight soak. However, the dispersibility of the "one pot" polymer was not as good as that of the model polymer, as it still displayed 138.7 g/in of strength after one hour in hard water, and 90.2 g/in of strength after a three hour soak. Overall, the "one pot" polymer displays good trigger property. Although the result using the "one pot" were below the desired results, it is believed that a "one pot" polymer having acceptable strength properties can be made by optimization of the polymer design and is therefore considered within the scope of the present invention.

#### EXAMPLE 2

##### *Polymerization:*

Polymers were synthesized by free radical polymerization in the same manner as described above. MQUAT, n-butyl acrylate (BA), and 2-ethylhexyl acrylate (EHA) were utilized in ratios indicated in Table 10.

Polymer composition was characterized by <sup>13</sup>C NMR and the compositions for each sample appear in Table 11. In most cases the polymer compositions agree with the feed ratios within a few percentage points. This would be expected for a homogeneous solution polymerization where all the monomers have a similar reactivity.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

Table 10. Polymer Feed Ratios

Sample	NB#	mole% Feed MQUAT	mole% Feed BA	mole% Feed EHA
#1 (028)	7421-028	20.0	40.0	40.0
#2 (041)	7421-041	15.8	42.1	42.1
#3 (046)	7421-045	24.3	43.2	32.4
#4 (064)	7421-064	21.7	39.1	39.1
#5 (075)	7421-075	12.6	58.9	28.5
#6 (083)	7421-083	20.0	80.0	0.0
#7 (094)	7421-094	17.9	41.1	41.0
#8 (100)	7421-100	14.5	42.8	42.7
#9 (130)	7421-130	27.3	30.4	36.3

Table 11. Polymer Composition

Sample	mole% MQUAT Found	mole% BA Found	mole% EHA Found
#1 (028)	19.5	43.4	37.1
#2 (041)	18.1	46.4	35.5
#3 (045)	25.7	43.3	31.0
#4 (064)	22.8	40.3	36.8
#5 (075)	12.1	59.4	28.5
#6 (083)	20.2	79.8	0.0
#7 (094)	18.3	46.2	35.5
#8 (100)	13.3	47.6	39.1
#9 (130)	25.6	40.5	33.9

*Sample preparation*

Two base sheet materials were utilized to evaluate the cationic binders. The first was a water-dispersible, wet-laid non-woven composed of BFF rayon fibers (1.5 d x 25 mm). Each base sheet was cut to an approximate size of 5.5 in (CD) x 9 in (MD). A piece of release paper was placed onto a notepad, followed by a base sheet. Both pieces were taped to the notepad with a single piece of Scotch tape. A #20 grooved, wire-wound rod was laid across the top of the sample. A strip of the polymer solution to be tested was poured along the rod. With gentle pressure applied, the rod was then rolled down the length of the sample. Excess polymer was wiped off the bottom of the release paper, and



WO 02/077048

PCT/US02/04943

the sample was placed into a forced air oven at 60° C for at least 10 minutes. The rod was cleaned between each sample as necessary.

Once the samples were dry, they were removed from the oven. The top part of each sample was removed with a paper cutter. Each sample was then peeled from the release paper and the excess polymer fill was gently pulled from the edges of the sample. Each sample sheet was then cut into ten 1 in (CD) x 4 in (MD) strips. Add-on for these samples was in the range of 100%.

The second material used was an uncreped through-air dried (UCTAD) tissue basesheet made in the following fashion. A single ply, blended, uncreped through-air dried tissue basesheet was made generally in accordance with U.S. Pat. No. 5,607,551 issued March 4, 1997 to Farrington et al. (the disclosure of which is incorporated herein by reference). More specifically, 65 pounds (oven dry basis) of eucalyptus hardwood Kraft fiber and 35 pounds (oven dried basis) of Northern Softwood Kraft (NSWK) fiber were dispersed in a pulper for 25 minutes at a consistency of 3% and refined before being transferred to a machine chest and diluted to a consistency of 1%. Prior to forming, the stock was further diluted to approximately 0.1% consistency and transferred to a single layer headbox in such a manner as to provide a blended sheet comprising 65% Eucalyptus and 35% NSWK. The formed web was non-compressively dewatered and rush transferred to a transfer fabric traveling at a speed about 25 percent slower than the forming fabric. The web was then transferred to a through drying fabric and dried. The total basis weight of the resulting sheet was 18.5 pounds per 2880 ft<sup>2</sup>.

The binders were applied via spraying from a pressurized chamber and dried in a through-air drying oven at 165° C for 2 min. Approximate binder add-on was 20% for all UCTAD samples. Samples were then cut as noted above.

#### *Tensile testing*

The SinTech 1/D tensile tester with Testworks 3.03 version software was utilized for all sample testing. The testing was conducted using the 60 pound load cell and pneumatic, rubberized grips. The gage length was set at 2 in, and the crosshead speed was 12 in/min. The wet samples were secured in the grips and stretched to failure. The peak load of each sample was recorded as the data of interest. A value of "0" was entered for the peak load if the sample was determined to be dispersed. Samples were considered dispersed if individual strips could not be removed from the salt solution intact due to lack of structural integrity.

The in-use strength of each sample was simulated by soaking the tensile samples in various salt solutions noted below. Disposal strength or dispersibility was assessed by transferring samples soaked for a minimum of 12 hours in the salt solutions into deionized water or a hard water simulant (200 ppm Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>). NaCl (4%) was utilized as well as several divalent metal salts were employed. ZnCl<sub>2</sub> at various levels was

WO 02/077048

PCT/US02/04943

employed as well as  $MgCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $ZnSO_4$ , and  $MgSO_4$ . Unless otherwise noted, the testing methods were the same as disclosed in Example 1.

*Trigger Properties*

- 5 Data demonstrating the trigger properties for the co- and terpolymers in this study are shown in Tables 12 through 20. Tables 12 and 13 show the cross-deckle wet tensile (Peak Load in g/inch), CDWT, in concentrated NaCl and ZnCl<sub>2</sub> solutions. The order of the samples has been rearranged to list them in order of increasing hydrophilicity.

10 Table 12. Wet Tensile Values (g/in.) for NaCl Wetting Solutions (BFF Rayon)

Sample	%MQUAT	5.2% NaCl	4% NaCl	DI water	Hard water
#5 (075)	12.1		826.5	494.3	572.2
#8 (100)	13.3		1238.6	844.6	908.0
#2 (041)	18.1		241.1	158.7	114.5
#7 (094)	18.3		736.9	28.0	173.1
#1 (028)	19.5		174.3	14.4	12.1
#6 (083)	20.2	60.8	56.2	2.4	0.0
#4 (064)	22.8	28.2	41.1	0.9	1.9
#9 (130)	25.6		9.1	0.0	0.0
#3 (045)	25.1		7.4	0.0	0.0

- The trigger behavior in NaCl indicates a relatively narrow range of useful compositions. At level of 18% MQUAT and below, the binders show good web strength, but fail to re-disperse in DI water or hard water. At moderate incorporation of the MQUAT monomer (~19-22%), some useful web strength is indicated in 4% NaCl. The rayon webs subsequently lose virtually all of their strength in DI and hard water. At relatively high incorporation of MQUAT (> 25%), the web strength is below target values in 4% NaCl.
- 20 The optimum trigger composition appears to contain approximately 20% MQUAT. Note that Sample #6 is a 20/80 MQUAT/BA copolymer, while Sample #1 has a roughly equivalent amounts of BA and EHA.

25

WO 02/077048

PCT/US02/04943

Table 13. Wet Tensile Values (g/in.) for 4% ZnCl<sub>2</sub> Wetting Solutions (BFF Rayon)

Sample	%MQUAT	4% ZnCl <sub>2</sub>	DI water	Hard water
#5 (075)	12.1	1019.2	445.5	403.5
#8 (100)	13.3	1189.9	1180.2	658.1
#2 (041)	18.1	546.6	110.4	85.1
#7 (094)	18.3	1107.8	159.6	658.1
#1 (028)	19.5	743.3	26.5	29.2
#6 (083)	20.2	679.1	4.2	0.3
#4 (064)	22.8	981.2	5.0	4.9
#9 (130)	25.6	726.7	9.2	8.9
#3 (045)	25.7	776.4	1.5	0.0

5 A much broader range of useful trigger compositions is evident for samples in a 4% ZnCl<sub>2</sub> solution. Samples containing ~19 to 26% MQUAT exhibit very good web strength in the salt solution, but completely loose strength when transferred to DI water or hard water. Binders with approximately 18% or less MQUAT still fail to disperse when transferred to deionized water (DI) water or hard water. One explanation for the differing behavior in NaCl and ZnCl<sub>2</sub> is ionic strength. The ionic strength (I) value for 4% ZnCl<sub>2</sub> is 0.88, as opposed to an I value of 0.68 for 4% NaCl. The divalent Zn<sup>2+</sup> ion has a larger effect on ionic strength, and, thus, the two values are not equivalent at identical weight percent.

15 It can be demonstrated, however, that ionic strength effects alone cannot account for the difference in observed behavior. Table 12 shows wet tensile values for Samples #4 and #6 in 5.2% NaCl (I = 0.89), which has an almost identical I as 4% ZnCl<sub>2</sub>. The binders still fail to develop useful strength properties even in 5.2% NaCl. In fact, the wet tensile values in 4% ZnCl<sub>2</sub> are still significantly higher.

20 To more systematically examine the effect of ZnCl<sub>2</sub> on the properties of the binders, a study using 4, 3, 2, and 1% of the salt was performed. These data appear in Tables 14—17 below. At 4% and 3% ZnCl<sub>2</sub>, Samples 1, 6, 4, 9, and 3 exhibit good trigger properties. Sample #7 exhibits good web strength, but fails to disperse completely in DI and hard water. Samples 2, 8, and 5 are too hydrophobic to exhibit trigger properties. At 2% ZnCl<sub>2</sub>, only Sample #1 exhibits good web strength and dispersibility. More hydrophilic samples fail to show sufficient web strength, while more hydrophobic ones do not fully disperse.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

Table 14. Repeat of Wet Tensile Values (g/in.) for 4% ZnCl<sub>2</sub> Wetting Solutions (BFF Rayon).

Sample	4% ZnCl <sub>2</sub>	DI water	Hard water
#5 (075)	658.2	252.5	255.2
#8 (100)	709.9	337.5	352.2
#2 (041)	n/a	n/a	n/a
#7 (094)	675.1	50.9	70.4
#1 (028)	622.0	18.2	19.2
#6 (083)	561.6	3.3	2.4
#4 (064)	512.4	8.1	15.9
#9 (130)	574.1	0.0	0.0
#3 (046)	590.2	5.5	8.8

5

Table 15. Wet Tensile Values (g/in.) for 3% ZnCl<sub>2</sub> Wetting Solutions (BFF Rayon).

Sample	3% ZnCl <sub>2</sub>	DI water	Hard water
#5 (075)	729.1	268.4	281.5
#8 (1100)	671.3	281.7	318.7
#2 (041)	n/a	n/a	n/a
#7 (094)	676.9	43.3	63.5
#1 (028)	535.0	6.9	13.4
#6 (083)	324.5	0.0	0.0
#4 (064)	516.0	4.6	10.4
#9 (130)	288.5	0.0	0.0
#3 (046)	497.4	2.1	7.8

10

In 1% ZnCl<sub>2</sub>, Sample #1 indicates some trigger property, but the level of strength developed is below preferred levels. Interestingly, at this low level of salt, Sample #7 exhibits some useful trigger properties. The strength is in the low range and the dispersibility is slightly less than desired, but the effect is clear.

15

WO 02/077048

PCT/US02/04943

Table 16. Wet Tensile Values (g/in.) for 2% ZnCl<sub>2</sub>  
Wetting Solutions (BFF Rayon),

Sample	2% ZnCl <sub>2</sub>	DI water	Hard water
#5 (075)	615.9	177.9	253.3
#8 (100)	651.6	322.9	347.6
#2 (041)	n/a	n/a	n/a
#7 (094)	552.0	34.5	71.5
#1 (028)	385.8	6.0	8.9
#6 (083)	0.0	0.0	0.0
#4 (064)	89.9	0.0	4.5
#9 (130)	0.0	0.0	0.0
#3 (045)	12.4	0.0	0.0

5

Table 17. Wet Tensile Values (g/in.) for 1% ZnCl<sub>2</sub>  
Wetting Solutions (BFF Rayon).

Sample	1% ZnCl <sub>2</sub>	DI water	Hard water
#5 (075)	474.09	293.02	279.90
#8 (100)	482.82	258.83	298.85
#2 (041)	n/a	n/a	n/a
#7 (094)	200.91	9.36	24.90
#1 (028)	48.42	0.00	0.00
#6 (083)	0.00	0.00	0.00
#4 (064)	0.00	0.00	0.00
#9 (130)	0.00	0.00	0.00
#3 (045)	0.00	0.00	0.00

- It is apparent that the hydrophobic/hydrophilic balance is very important with these cationic binders, even though the trigger range and level of salt necessary are much broader. To further demonstrate this effect, MQUAT polymers with 0, 50, and 20 mole% BA were synthesized and tested. These data appear in Table 9. The MQUAT homopolymer and the 50/50 BA copolymer fail to show sufficient strength in the web. The 20/80 MQUAT/BA copolymer exhibits good strength and dispersibility in 4% ZnCl<sub>2</sub>. Clearly, the level of hydrophobe plays a role in the adhesive properties of these binders.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

Table 18. Effect of BA Co-monomer on Wet Tensile (BFF Rayon).

Sample	NB#	mole% Feed MQUAT	mole% Feed BA	CDWT (g/in.)ZnCl <sub>2</sub>	CDWT (g/in.) DI Water	CDWT (g/in.) Hard Water
#10	6787-34	20	80	560.3	0	0
#12	6787-54	50	50	0	0	0
#11	6787-38	100	0	0	0	0

An UCTAD tissue substrate was also examined using ~20% add-on of the 20/80 MQUAT/BA copolymer (#6). CDWT as a function of percent ZnCl<sub>2</sub> solution is shown in Table 19. In general, the same trends seen with the rayon basesheets are apparent. However, the dispersibility for 4% and 3% ZnCl<sub>2</sub> seems to suffer on the UCTAD basesheet. At 2% ZnCl<sub>2</sub>, the system actually seems to show a good balance of strength and re-dispersibility. The strength falls below an acceptable level when 1% ZnCl<sub>2</sub> is employed.

Table 19. Effect of % ZnCl<sub>2</sub> on CDWT for UCTAD tissue using Sample #6

% ZnCl <sub>2</sub>	Salt solution	DI water	Hard water
4	396.7	n/a	36.4
3	522.3	18.4	34
2	296.2	2.2	11.7
1	55.9	0.1	0.2

The effect of other divalent ions, as well as the effect of different counterions is shown in Table 20. Good strength is apparent in 4% ZnCl<sub>2</sub>, as noted before. Also, other salts of divalent ions, such as MgCl<sub>2</sub> and CaCl<sub>2</sub> can provide trigger properties at acceptable strength levels. However, when the sulfate salts of these ions are employed, insufficient strength or trigger properties result. Apparently, the trigger behavior in these systems is mediated by both the cation and the anion of the salt employed.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

Table 20. Effect of divalent ions and counterions on CDWT using Sample #6 on UCTAD tissue

Salt Type	4% Solution	DI water	Hard water
ZnCl <sub>2</sub>	364.2	37.6	49.4
MgCl <sub>2</sub>	133.9	6.6	8.6
CaCl <sub>2</sub>	93.3	3.9	7.4
ZnSO <sub>4</sub>	9.8	7.9	13.3
MgSO <sub>4</sub>	15.6	8.8	15.4

- 5            These results seem to indicate "ion specific" interactions rather than the "salting-out" effect seen in previous systems. Although ionic strength may play a role here, the data presented here clearly indicates a new type of trigger mechanism based on hydrophobic associations and ion-specific interactions.

EXAMPLE 3

10 *Polymerization:*

- Cationic triggerable polymers were synthesized by free radical polymerization in the same manner as described above. MQUAT, n-butyl acrylate (BA), and 2-ethylhexyl acrylate (EHA) were utilized in the following ratios: MQUAT 20 mole percent, BA 40 mole percent and EHA 40 mole percent. It is stable in high salt solutions, such as 4 weight percent ZnCl<sub>2</sub>, and is soluble in water when the salt concentration drops below a certain level, such as 0.5 weight percent. Because of the nature of the charge groups the polymer carries, its dispersibility is virtually unaffected by the presence of divalent cations, such as Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> up to 200 ppm, and, therefore, the polymer performs well even in the hardest water found in the United States households.

20

*Wet Wipe Sample Preparation:*

- To make a wet wipe product, the ion-sensitive cationic polymer was applied in an aqueous solution to a substrate by spraying. The substrate was a water-dispersible, wet-laid non-woven composed of BFF rayon fibers (1.5 d x 25 mm). Two different binder solution were prepared. The first solution was an aqueous solution of the ion-sensitive polymer. The other solution was an aqueous solution of the ion-sensitive polymer (75 weight percent) and a co-binder (25 weight percent) in the form of an emulsion polymer. The co-binder provides several advantages to the polymer system, including rheology modification for better spray application, better binder penetration for higher strength, tack reduction and cost savings.

30

Selection of the emulsion system for the co-binder is critical. The emulsion system of the co-binder must not interact with the ion-sensitive cationic polymer such that

WO 02/077048

PCT/US02/04943

it interferes with the trigger property. Three emulsion-based polymers were tested. Rovene 4817 a styrene butadiene copolymer manufactured by Mallard Creek Polymers, Charlotte, NC, and Rhoplex P-376 a styrene acrylate copolymer manufactured by Rohm and Haas, Philadelphia, PA. The combination of the cationic polymer and the Rovene 4817 and the Rhoplex P-376 caused sever precipitation of the binder from the aqueous solution. It was suspected that the anionic emulsion surfactants used in the Rovene 4817 and the Rhoplex P-376 may have interacted with the cationically charged polymer through electrostatic forces, thus resulting in the precipitation of the binder out of suspension. It was therefore determined that these emulsion polymers were not suitable for use with the cationic ion-sensitive polymer of the present invention.

The third emulsion polymer that was investigated was Duroset RB<sup>®</sup> manufactured by National Starch and Chemical Company. Duroset RB<sup>®</sup> is an ethylene vinyl acetate copolymer. When the Duroset RB<sup>®</sup> was combined with the cationic polymer, only a small amount of precipitation was observed, and did not interfere with the trigger property of the binder system.

Two different samples were prepared. One sample of the substrate included a binder made from only the cationic polymer; the other substrate contained a binder made from 75 weight percent cationic polymer and 25 weight percent Duroset RB<sup>®</sup>. The samples were prepared in the same manner as disclosed in co-pending U.S. patent application Serial No. 09/564,939 assigned to Kimberly-Clark (the disclosure of which is incorporated herein by reference).

The samples were soaked in an aqueous solution containing 4 weight percent ZnCl<sub>2</sub>. The samples were then soaked in water containing 200 ppm Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup>. The samples were then tested for tensile strength. The results of this test are shown in Table 21 below.

Table 21. Trigger Performance of Cationic Binder

Sample	4% ZnCl <sub>2</sub>	1 hr soak in hard water	3 hr soak in hard water
100 % Binder	861	33	25
75% Binder/25% Duroset RB <sup>®</sup>	714	11	0

The foregoing test results show that the tensile strength was reduced by about 20% with the addition of 25% Duroset RB<sup>®</sup>. Both samples showed acceptable wet strength in the 4% ZnCl<sub>2</sub> solution. After one hour of soaking in 200 ppm Ca<sup>2+</sup>/Mg<sup>2+</sup> solution, the peak load decreased significantly. The strength was practically zero. After



WO 02/077048

PCT/US02/04943

three hours of soaking, the sample containing the Duroset RB<sup>®</sup> was fully dispersed without shaking.

5 It is contemplated that emulsion polymers that use only a small amount of anionic surfactant or use a weak anionic surfactant may be used as the co-binder in the present invention as long as they do not cause precipitation to such an extent that it interferes with the trigger property of the polymer composition. It is also specifically contemplated that other emulsion polymers using nonionic or cationic surfactant systems may also be used as the co-binder in the present invention.

10 It should be understood, of course, that the foregoing relates only to certain disclosed embodiments of the present invention and that numerous modifications or alterations may be made therein without departing from the spirit and scope of the invention as set forth in the appended claims.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

## CLAIMS

What is Claimed is:

- 5           1.    A polymer comprising a cationic monomer and at least one hydrophobic monomer, wherein said polymer is triggerable.
2.    A polymer comprising a cationic monomer, at least one hydrophobic monomer and at least one water-soluble or hydrophilic monomer, wherein said polymer is triggerable.
- 10           3.    A polymer comprising a quaternary ammonium monomer and at least one hydrophobic monomer, wherein said polymer is triggerable.
- 15           4.    The polymer of Claim 3 further comprising at least one water-soluble or hydrophilic monomer.
5.    A polymer comprising [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride and at least one hydrophobic monomer, wherein said polymer is triggerable.
- 20           6.    The polymer of Claim 5 further comprising at least one water-soluble or hydrophilic monomer.
- 25           7.    A polymer comprising [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride, n-butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate.
8.    A composition comprising a polymer comprising [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride, n-butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate.
- 30           9.    A binder composition for binding fibrous material into an integral web, said binder composition comprising the polymer of Claim 1.
- 35           10.   A nonwoven fabric comprising fibrous material and a binder material, said binder material comprising the polymer of Claim 1.
11.   A binder composition for binding fibrous material into an integral web, said binder composition comprising the polymer of Claim 2.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

12. A nonwoven fabric comprising fibrous material and a binder material, said binder material comprising the polymer of Claim 2.
- 5 13. A binder composition for binding fibrous material into an integral web, said binder composition comprising the polymer of Claim 3.
14. A nonwoven fabric comprising fibrous material and a binder material, said binder material comprising the polymer of Claim 3.
- 10 15. A binder composition for binding fibrous material into an integral web, said binder composition comprising the polymer of Claim 4.
- 15 16. A nonwoven fabric comprising fibrous material and a binder material, said binder material comprising the polymer of Claim 4.
17. A fibrous substrate comprising:  
fibrous material; and  
a binder composition for binding said fibrous material into an  
20 integral web, said binder composition comprising a polymer comprising a cationic monomer and at least one hydrophobic monomer.
18. The fibrous substrate of Claim 17, wherein said polymer further  
comprises at least one water-soluble or hydrophilic monomer.
- 25 19. The fibrous substrate of Claim 17, wherein said cationic monomer comprises a quaternary ammonium monomer.
20. The fibrous substrate of Claim 17, wherein said polymer further  
30 comprises at least one water-soluble or hydrophilic monomer.
21. A water-dispersible article comprising the fibrous substrate of  
Claim 18.
- 35 22. A water-dispersible article comprising the fibrous substrate of  
Claim 19.
23. A water-dispersible article comprising the fibrous substrate of  
Claim 20.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

24. A water-dispersible article comprising the fibrous substrate of Claim 23.
- 5        25. A wet wipe comprising:  
a fibrous material;  
a binder composition for binding said fibrous material into an integral web, said binder composition comprising a polymer comprising a cationic monomer and at least one hydrophobic monomer; and  
10        said fibrous material being wetted by a wetting solution containing a sufficient amount of an insolubilizing agent such that said binder composition is insoluble in said wetting solution.
- 15        26. The wet wipe of Claim 25, wherein said copolymer further comprises at least one water-soluble or hydrophilic monomer.
27. The wet wipe of Claim 25, wherein said cationic monomer comprises a quaternary ammonium monomer.
- 20        28. The wet wipe of Claim 27, wherein said polymer further comprises at least one water-soluble or hydrophilic monomer.
- 25        29. The wet wipe of Claim 25, wherein said cationic monomer comprises [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride.
30. The wet wipe of Claim 29, wherein said polymer further comprises at least one water-soluble or hydrophilic monomer.
- 30        31. The wet wipe of Claim 29, wherein said polymer comprises [2-(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride, n-butyl acrylate and 2-ethylhexyl acrylate.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

32. A method of making a wet wipe comprising:  
forming a substrate of fibrous material;  
applying to said substrate a binder composition comprising a  
copolymer comprising a cationic monomer and at least one hydrophobic  
5 monomer; and  
applying to said substrate a wetting solution containing a  
sufficient amount of an insolubilizing agent such that said binder composition is  
insoluble in said wetting solution.
- 10 33. The method of Claim 32, wherein said copolymer further  
comprises at least one water-soluble or hydrophilic monomer.
34. The method of Claim 32, wherein said cationic monomer is a  
quaternary ammonium monomer.
- 15 35. The method of Claim 32, wherein said polymer comprises [2-  
(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride, n-butyl acrylate and 2-  
ethylhexyl acrylate.
- 20 36. The method of Claim 32, wherein said insolubilizing agent is  
selected from NaCl, ZnCl<sub>2</sub>, and mixtures thereof.
37. A method comprising:  
applying to a substrate of fibrous material;  
25 a binder composition for said fibrous material comprising the  
polymerization product of a cationic monomer and at least one hydrophobic  
monomer.
38. The method of Claim 37, wherein said binder further comprises  
30 the polymerization product of at least one hydrophilic monomer.
39. The method of Claim 37, wherein said cationic monomer is a  
quaternary ammonium monomer.
- 35 40. The method of Claim 37, wherein said polymer comprises [2-  
(methacryloyloxy)ethyl] trimethyl ammonium chloride, n-butyl acrylate and 2-  
ethylhexyl acrylate.

WO 02/077048

PCT/US02/04943

41. The method of Claim 40, wherein said polymer further comprises at least one water-soluble or hydrophilic monomer.

## 【国際公開パンフレット(コレクション)】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization  
International Bureau(43) International Publication Date  
3 October 2002 (03.10.2002)

PCT

(10) International Publication Number  
WO 02/077048 A3

- (51) International Patent Classification: C08F 220/34, D21H 19/20, B05D 7/24, D21H 17/45, D04H 1/64, C11D 17/04
- (21) International Application Number: PCT/US02/04943
- (22) International Filing Date: 19 February 2002 (19.02.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 09/815,261 22 March 2001 (22.03.2001) US
- (71) Applicant: **KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE, INC.**, [US/US]; 401 N. Lake Street, Neenah, WI 54956 (US).
- (72) Inventors: **BRANHAM, Kelly, D.**; 6661 Cross Road, Winesapine, WI 54986 (US). **CHANG, Yihua**; 14300 N.W. Greenwood Drive, Portland, OR 97229 (US). **LANG, Frederick, J.**; 1541 Whitetail Drive, Neenah, WI 54956 (US). **MCBRIDE, Erin**; 333 Twelfth Street, Neenah, WI 54956 (US). **BUNYARD, Clay**; 1665 Delta Drive, Neenah, WI 54956 (US).
- (74) Agents: **RICHARDS, Robert, E.**; Kilpatrick Stockton LLP, Suite 2800, 1100 Peachtree Street, Atlanta, GA 30309 et al. (US).
- (81) Designated States (*national*): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Designated States (*regional*): ARIPO patent (GI, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Declarations under Rule 4.17:**  
— as to applicant's entitlement to apply for and be granted a patent (Rule 4.17(i)) for all designations  
— as to the applicant's entitlement to claim the priority of the earlier application (Rule 4.17(ii)) for all designations
- Published:**  
with international search report
- (88) Date of publication of the international search report: 24 April 2003
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.*



WO 02/077048 A3

(54) Title: ION-SENSITIVE CATIONIC POLYMERS AND FIBROUS ITEMS USING SAME

(57) Abstract: The present invention is directed to triggerable, water-dispersible cationic polymers. The present invention is also directed to a method of making triggerable, water-dispersible cationic polymers and their applicability as binder compositions. The present invention is further directed to fiber-containing fabrics and webs comprising triggerable, water-dispersible binder compositions and their applicability in water-dispersible personal care products, such as wet wipes.

## 【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/US 02/04943
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08F220/34 D21H19/20 B05D7/24 D21H17/45 D04H1/64 C11D17/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D C08L C08F D21H B05D D04H C11D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) PAJ, EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 04 309510 A (SUMITOMO CHEM CO LTD) 2 November 1992 (1992-11-02) the whole document	1-5,9-16
X	JP 63 270893 A (HARIMA CHEMICALS INC) 8 November 1988 (1988-11-08) table 1	1-6,9-16
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199213 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1992-102350 XP002207799 & JP 04 046915 A (HARIMA KASEI KK), 17 February 1992 (1992-02-17) abstract	1-6,9
	---	
	--- --	
<input checked="" type="checkbox"/>	Further documents are listed in the continuation of box C.	<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents:		
*A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance		*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
*E* earlier document but published on or after the international filing date		*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
*L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)		*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means		*S* document member of the same patent family
*P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed		
Date of the actual completion of the international search		Date of making of the international search report
9 January 2003		24 01 2003
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 600 NL Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Schueler, D

Form PCT/ISA210 (second sheet) (July 1992)



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.  
PCT/US 02/04943

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WP1 Section Ch. Week 199954 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A13, AN 1999-629846 XP002207800 & JP 11 279983 A (ARAKAWA CHEM IND LTD), 12 October 1999 (1999-10-12) abstract -----	1-6,9
X	EP 0 416 427 A (HOECHST AG) 13 March 1991 (1991-03-13) table 1 -----	1-3,5,9
X	EP 0 634 284 A (CANON KK ;DYNIC CORP (JP)) 18 January 1995 (1995-01-18) page 8, line 5 -----	1-3,5
X	WO 96 06119 A (STOCKHAUSEN CHEM FAB GMBH ;DAHMEN KURT (DE); MERTENS RICHARD (DE);) 29 February 1996 (1996-02-29) example 6 -----	1-3,5, 9-16
X	WO 98 52698 A (DOW CHEMICAL CO) 26 November 1998 (1998-11-26) table 5 -----	1-6
X	JP 52 128937 A (NAGOYA YUKAGAKU KOGYO KK) 28 October 1977 (1977-10-28) example 3 -----	7

3

Form PCT/ISA010 (continuation of second sheet) July 1992

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/US 02/04943

**Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)**

This International Search Report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1.  Claims Nos.:  
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.  Claims Nos.:  
because they relate to parts of the International Application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful International Search can be carried out, specifically:
3.  Claims Nos.:  
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

**Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

see additional sheet

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this International Search Report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this International Search Report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

International Application No. PCT/US 02 04943

FURTHER INFORMATION CONTINUED FROM PCT/ISA/ 210

This International Searching Authority found multiple (groups of) inventions in this international application, as follows:

1. Claims: 1-6 9-16

A polymer comprising a cationic monomer, a hydrophobic comonomer; which is triggerable; and fibrous material treated with said triggerable polymer

2. Claims: 7-8 17-41

A polymer comprising a cationic monomer, a hydrophobic comonomer; which is not triggerable; and fibrous material treated with said non-triggerable polymer

INTERNATIONAL SEARCH REPORT				International Application No. PCT/US 02/04943	
Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date		
JP 04309510	A	02-11-1992	JP	3341084 B2	05-11-2002
JP 63270893	A	08-11-1988	NONE		
JP 4046915	A	17-02-1992	NONE		
JP 11279983	A	12-10-1999	NONE		
EP 0416427	A	13-03-1991	DE	3929226 A1	07-03-1991
			DE	59004595 D1	24-03-1994
			EP	0416427 A1	13-03-1991
			ES	2050322 T3	16-05-1994
			JP	3097995 A	23-04-1991
			US	5518585 A	21-05-1996
EP 0634284	A	18-01-1995	JP	3302792 B2	15-07-2002
			JP	7017129 A	20-01-1995
			DE	69403566 D1	10-07-1997
			DE	69403566 T2	22-01-1998
			EP	0634284 A1	18-01-1995
			ES	2105432 T3	16-10-1997
			US	5518821 A	21-05-1996
WO 9606119	A	29-02-1996	DE	4430069 A1	29-02-1996
			AT	164599 T	15-04-1998
			CA	2194602 A1	29-02-1996
			DE	59501788 D1	07-05-1998
			WO	9606119 A1	29-02-1996
			EP	0777692 A1	11-06-1997
			FI	970770 A	24-02-1997
			NO	970833 A	24-02-1997
			US	5954921 A	21-09-1999
WO 9852698	A	26-11-1998	US	5997952 A	07-12-1999
			AU	7685398 A	11-12-1998
			EP	0983126 A1	08-03-2000
			JP	2002502449 T	22-01-2002
			TW	396197 B	01-07-2000
			WO	9852698 A1	26-11-1998
			US	6251485 B1	26-06-2001
JP 52128937	A	28-10-1977	NONE		

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.<sup>7</sup> F I テーマコード(参考)  
D O 4 H 1/58 A

(81) 指定国 AP(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW

(74) 代理人 100074228

弁理士 今城 俊夫

(74) 代理人 100084009

弁理士 小川 信夫

(74) 代理人 100082821

弁理士 村社 厚夫

(74) 代理人 100086771

弁理士 西島 孝喜

(74) 代理人 100084663

弁理士 箱田 篤

(72) 発明者 ブラナム ケリー ディー

アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 4 9 8 6 ウィンコン クロス ロード 6 6 6 1

(72) 発明者 チャン イーファ

アメリカ合衆国 オレゴン州 9 7 2 2 9 ポートランド ノース ウェスト グリーンウッド  
ドライブ 1 4 3 0 0

(72) 発明者 ラング フレドリック ジェイ

アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 4 9 5 6 ニーナ ホワイトテイル ドライブ 1 5 4 1

(72) 発明者 マクブライド エリン

アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 4 9 5 6 ニーナ トゥエルフス ストリート 3 3 3

(72) 発明者 バンヤード クレイ

アメリカ合衆国 ウィスコンシン州 5 4 9 5 6 ニーナ デルタ ドライブ 1 6 6 5

F ターム(参考) 3B074 AA02 AA08 AB01 AC02 BB01 BB04 CC03

4J100 AJ02P AL04P AL04Q AL05Q AL05R AL08P AL08Q AL08R AM15P BA33P

BA33Q BA33R CA04 CA05 CA06 JA11

4L047 AA08 BA12 BC07 CB10 CC16