

# 明 細 書

## 水解シートの製造方法

### 技術分野

この発明は、水に対して分散または溶解する水解性のシート  
5 状物に関する。

### 背景技術

従来、手を拭いたり、家庭の器物を拭いたりするために使用するウェットワイプスは周知である。また、水洗トイレ等の水中に投ずると分散または溶解してそのまま流し去ることが可能なウェットワイプスに代表される水分散性または水解性のシート状物も周知である。ここでいう水分散性と水解性とは同義であって、そのような性質を有するウェットワイプスには、湿潤状態で使用するときの高い強度と、大量の水の中へ投じたときの速やかな分散性が求められる。これら強度と分散性とを両立させるために、特開平 1 - 1 6 8 9 9 9 号公報では水不溶性のカルボキシメチルセルロースのナトリウム／カルシウム塩、または、カルボキシメチルセルロースのナトリウム塩を使用している。特公昭 4 8 - 2 7 6 0 5 号公報には、水不溶性カルボキシメチルセルロースを使用して抄造した湿紙にアルカリ金属  
15 水溶液をスプレーする製紙方法が開示されている。特開平 3 - 1 6 7 4 0 0 号公報では、水不溶性カルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩を紙料に混合して抄造している。また、特開平 5 - 2 5 7 9 2 号公報では、紙料にカルボキシメチルセルロースのアルカリ金属塩を混合して抄造した紙に多価金属イオン  
20 含有する含水有機溶媒を含浸させている。

前記従来技術においてバインダーとして使用されるカルボキシメチルセルロースとその塩は、一般に置換度（D．S．）、

pHが高くなるに伴い水不溶性から膨潤性へと変化し、さらに水溶性となる。これらカルボキシメチルセルロースやその塩をバインダーにしてシートを抄造する場合に、バインダーの膨潤性が高ければ繊維との均一な混合が難しくなり、また水溶性であれば抄造したシートに対する付着量が少量でバインダーの使用量に見合うほどシートの強度が向上しないということがある。また、抄造したシートに後からバインダーをスプレーで付着させる工程では、カルボキシメチルセルロースやその塩の膨潤性が高いと、その水溶液の粘度が高くなり、均一なスプレーが難しくなる。

そこで、この発明では、ウェットワイプス等として使用可能な水解シートの製造方法において、所要量のカルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩を効率よくシートに付着させることを課題にしている。

#### 発明の開示

前記課題を解決するために、この発明が前提とするのは、カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分散性繊維とからなる水解シートの製造方法である。

かかる前提において、この発明が特徴とするところは、置換度(D. S.) = 0.30 ~ 0.60, pH  $\geq$  5.0を有する水膨潤性ないし水不溶性カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分散性繊維とからなる混合物が抄造工程を経て前記水解シートとなる製造工程の前記抄紙工程前後いずれかにおいて前記混合物に塩基が添加されることにある。

この発明の好ましい実施態様において、前記塩基は炭酸ナトリウムである。また、この発明に係る製造方法には、前記水解

シートにウェットワイプス用薬液の含浸工程が含まれることもある。

#### 発明を実施するための最良の形態

- 5 この発明に係る製造方法において使用する原料には、カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩とともにシート化することが可能な水分散性繊維が含まれる。その繊維には、パルプ繊維を使用することが好ましいが、それに限らずリネン、ウール等の天然繊維やレーヨン繊維等の再生繊維、アセテート
- 10 等の半合成繊維、ナイロン、ポリエステル等の合成繊維を使用することもできる。これら繊維に対して、 $D.S. = 0.30 \sim 0.60$ ,  $pH \geq 5.0$ を有する低い水膨潤性ないし水不溶性のカルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩をバインダーとして使用する。かかるバインダーを高い水膨潤性ないし水溶性のものに変化させるために、バインダーに対して塩基
- 15 が添加される。その塩基には、どのようなものでも使用可能であるが、好ましくは炭酸ナトリウムを使用する。繊維とバインダーとの混合物をシート化するには、周知の抄紙技術を利用することが好ましい。その他に湿式もしくは乾式の不織布製造技術、高圧噴射水流（ウォータージェット）を利用する不織布製造
- 20 技術等を利用することもできる。バインダーに対する塩基の添加は、抄造工程の前後いずれの段階でもよい。抄造工程それ自体は、これら前後のいずれかに含まれると考えることができる。この発明を実施例に基づいて詳細に説明すると、以下のとおり
- 25 である。

#### 実施例 1 ～ 5

製紙用針葉樹パルプ（NBKP）とカルボキシメチルセルロー

スおよび／またはその塩とを水道水に混合、分散した液に所要量の炭酸ナトリウムを添加溶解して紙料とした。これを静置した後に小型試験抄造機で抄造し、得られた湿紙を回転ドラム型乾燥機を使用して110°Cで90秒間乾燥し、坪量40g/m<sup>2</sup>の乾燥シートを得た。ウェットワイプス用薬液としてプロピレングリコール／塩化カルシウム／イオン交換水=30／0.5／69.5（重量比）の混合液を、このシートにその重量の2.5倍量だけスプレーで含浸させ、さらに20°Cで24時間静置して、ウェットワイプスを得た。このウェットワイプスについて、下記測定条件下での水分散性と湿潤引張強度とを評価し、抄造過程での諸条件がそれらの特性に与える影響を確認した。評価の結果は表1のとおりである。また、一連の実施例と比較例との関係は、下記のとおりである。

（1）実施例1と比較例1

カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩の乾燥重量に対する炭酸ナトリウムの添加量（重量％）の影響を示す。

（2）実施例2と比較例2

カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩の置換度（D.S.）とpHの影響を示す。

（3）実施例3と比較例3

紙料中のパルプとカルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩との合計量（重量％）の影響を示す。

（4）実施例4と比較例4

炭酸ナトリウム添加後の静置時間の影響を示す。

（5）実施例5と比較例5

パルプとカルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩との混合比の影響を示す。

### 水分散性の評価

10 cm × 10 cm のウェットワイプス試片を、イオン交換水 300 ml を入れた 300 ml ガラスビーカーに投入してマグネチックスタラーで攪拌（回転数 600 rpm）し、ウェットワイプスの分散状態を経時的に観察した。観察結果は次のように評価した。

A : 試片が 100 秒以内に細分化する。

B : 試片が 200 秒以内に細分化する。

C : 試片が 200 秒以内では細分化しない。

### 10 湿潤引張強度の評価

幅 25 mm × 長さ 150 mm のウェットワイプス試片をチャック間隔 100 mm、引張速度 100 mm/min で引っ張ったときの破断強度を測定した。破断強度が少なくとも 300 g あれば、ウェットワイプスは実用上強度不足になることがなかった。

実施例と比較例の評価結果から次のようにいうことができる。

- (1) カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩は D、  
S、= 0.30 ~ 0.60、pH ≥ 5.0 であることが好ましく（実施例 2）、(2) 炭酸ナトリウムの量は、カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩の重量の 10 ~ 400 %  
20 であることが好ましく（実施例 1）、(3) パルプとカルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩との重量比は、98 : 2 ~ 55 : 45 の範囲にあることが好ましく、(4) パルプとカルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩とが占める  
25 紙料中の濃度は 0.5 ~ 5 重量% であることが好ましく、また、  
(5) 炭酸ナトリウムを添加後の静置時間は 30 分以上であることが好ましい。

【表 1】

| 試験No.  | パルプ/CMC<br>配合比 | CMC  |     | 紙料中の<br>パルプ/<br>CMC濃度<br>(%) | 炭酸ナトリウ<br>ム量 (対CMC<br>重量%) | 紙料の管理<br>時間 (時間) | 評価結果 |                   | 備考               |
|--------|----------------|------|-----|------------------------------|----------------------------|------------------|------|-------------------|------------------|
|        |                | D.S. | pH  |                              |                            |                  | 水分散性 | 引張強度<br>(g/25mm幅) |                  |
| 実施例1の1 | 87.5/12.5      | 0.43 | 6.1 | 1                            | 80                         | 2                | B    | 466               |                  |
| 実施例1の2 | 87.5/12.5      | 0.43 | 6.1 | 1                            | 160                        | 2                | A    | 704               |                  |
| 実施例1の3 | 87.5/12.5      | 0.43 | 6.1 | 1                            | 400                        | 2                | B    | 737               |                  |
| 比較例1の1 | 87.5/12.5      | 0.43 | 6.1 | 1                            | 2                          | 2                | C    | 448               |                  |
| 比較例1の2 | 87.5/12.5      | 0.43 | 6.1 | 1                            | 0                          | 2                | C    | 326               |                  |
| 実施例2の1 | 87.5/12.5      | 0.58 | 6.0 | 1                            | 80                         | 2                | A    | 517               |                  |
| 比較例2の1 | 87.5/12.5      | 0.43 | 4.7 | 1                            | 80                         | 2                | B    | 195               |                  |
| 比較例2の2 | 87.5/12.5      | 0.88 | 6.9 | 1                            | 80                         | 2                | A    | 253               |                  |
| 実施例3の1 | 87.5/12.5      | 0.43 | 6.1 | 3                            | 160                        | 2                | A    | 589               |                  |
| 比較例3の1 | 87.5/12.5      | 0.43 | 6.1 | 0.04                         | 160                        | 2                | A    | 271               |                  |
| 比較例3の2 | 87.5/12.5      | 0.43 | 6.1 | 10                           | 160                        | 2                | -    | -                 | 抄造不能             |
| 実施例4の1 | 87.5/12.5      | 0.43 | 6.1 | 2                            | 160                        | 1                | B    | 466               |                  |
| 比較例4の1 | 87.5/12.5      | 0.43 | 6.1 | 2                            | 160                        | 0.15             | C    | 428               |                  |
| 実施例5の1 | 95/5           | 0.43 | 6.1 | 2                            | 80                         | 2                | A    | 320               |                  |
| 比較例5の1 | 99.5/0.5       | 0.43 | 6.1 | 2                            | 80                         | 2                | A    | 63                |                  |
| 比較例5の2 | 50/50          | 0.43 | 6.1 | 2                            | 80                         | 2                | -    | -                 | ドライヤーからの<br>影響不能 |

(注) CMC：カルボキシメチルセルロースおよび/またはその塩

## 実施例 6 および 7

製紙用針葉樹パルプ (NBKP) とカルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩とを水道水に混合、分散して得られる液を原料として小型試験抄造機で抄造し、得られた湿シートに  
5 カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩の 2.4 ～ 8 重量％に相当する炭酸ナトリウムを含有する水溶液を湿シート乾燥重量の 2.5 倍量スプレーで含浸させた。その後、回転ドラム型乾燥機を使用して 110°C で 90 秒間乾燥し、坪量 40 g/m<sup>2</sup> の乾燥したシートを得た。ウェットワイプス用薬  
10 液としてプロピレングリコール／塩化カルシウム／イオン交換水 = 30 / 0.5 / 69.5 (重量比) の混合液をこのシートにその重量の 2.5 倍量スプレーで含浸させ、さらに 20°C で 24 時間静置して、ウェットワイプスを得た。このウェットワイプスについて、前記測定条件下での水分散性と湿潤引張強度とを評価し、抄造過程の諸条件がそれらの特性に与える影響  
15 を確認した。実施例と比較例との関係は、下記のとおりである。

## (1) 実施例 6 と比較例 6

カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩の乾燥重量に対する炭酸ナトリウムの添加量 (重量％) の影響を示す。

## 20 (2) 実施例 7 と比較例 7

カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩の置換度 (D.S.) と pH の影響を示す。

実施例と比較例の評価結果は、表 2 のとおりである。

## 【表 2】

| 試験No.  | パルプ/<br>CMC混合<br>比 | CMC     |     | 炭酸ナトリウムの<br>量 (対CMC重量%) | 評価結果 |                |
|--------|--------------------|---------|-----|-------------------------|------|----------------|
|        |                    | D.S.    | pH  |                         | 水分散性 | 引張強度 (g/25mm幅) |
| 実施例6の1 | 87.5/12.5          | * 0.50  | 7.3 | 2.4                     | A    | 475            |
| 実施例6の2 | 87.5/12.5          | * 0.50  | 7.3 | 4.0                     | A    | 416            |
| 実施例6の3 | 87.5/12.5          | * 0.50  | 7.3 | 8.0                     | A    | 380            |
| 比較例6の1 | 87.5/12.5          | * 0.50  | 7.3 | 0.0                     | C    | 438            |
| 実施例7の1 | 87.5/12.5          | * 0.43  | 6.1 | 8.0                     | A    | 401            |
| 実施例7の2 | 87.5/12.5          | * 0.50  | 7.3 | 8.0                     | A    | 380            |
| 比較例7の1 | 87.5/12.5          | ** 0.64 | 3.9 | 8.0                     | A    | 133            |
| 比較例7の2 | 87.5/12.5          | * 0.88  | 6.9 | 8.0                     | A    | 83             |

1 CMC: カルボキシメチルセルロースおよび/またはその塩

2 \*: カルボキシメチルセルロースナトリウム

3 \*\*: 酸型カルボキシメチルセルロース

### 産業上の利用可能性

この発明に係る水解シートの製造方法においては、低い膨潤性または水不溶性のカルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩をバインダーとして水分散性繊維と混合するから、それらの混合物から得られるシートに多量のバインダーを付着させることが容易である。かかるバインダーは、塩基の添加によって水膨潤性ないし水溶性のものに変化して、水解シートの湿潤強度の向上に寄与し、かつ、使用後の水解紙が大量の水の中へ投入されたときには速やかに溶解また膨潤して、水解シート  
10 の迅速な分散を可能にする。

15

20

25

## 請 求 の 範 囲

1. カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分  
散性繊維とからなる水解シートの製造方法において、  
5 置換度 = 0.30 ~ 0.60 および pH  $\geq$  5.0 を有する水  
膨潤性ないし水不溶性カルボキシメチルセルロースおよび／ま  
たはその塩と水分散性繊維とからなる混合物が抄造工程を経て  
前記水解シートとなる製造工程の前記抄造工程前後いずれかに  
10 おいて前記混合物に塩基が添加されることを特徴とする前記製  
造方法。
2. 前記塩基が炭酸ナトリウムである請求項 1 記載の製造方法。
3. 前記水解シートに対するウェットワイプス用薬液の含浸工  
15 程が含まれる請求項 1 または 2 記載の製造方法。
4. カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分  
散性繊維とからなる水解シートの製造方法において、  
置換度 = 0.30 ~ 0.60 および pH  $\geq$  5.0 を有する水  
20 膨潤性ないし水不溶性カルボキシメチルセルロースおよび／ま  
たはその塩と、水分散性繊維と、塩基とからなる混合物をシー  
ト化して前記水解シートを得ることを特徴とする前記製造方法。
5. 前記塩基が炭酸ナトリウムである請求項 4 記載の製造方法。
- 25 6. 前記水解シートにウェットワイプス用薬液を含浸させる工  
程が含まれる請求項 4 または 5 記載の製造方法。



7. カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分散性繊維とからなる水解シートの製造方法において、

置換度 = 0.30 ~ 0.60 および  $pH \geq 5.0$  を有する水膨潤性ないし水不溶性カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分散性繊維とからなる混合物から製造したシートに塩基を添加して前記水解シートを得ることを特徴とする前記製造方法。

8. 前記塩基が炭酸ナトリウムである請求項7記載の製造方法。

10

9. 前記水解シートに対するウェットワイプス用薬液の含浸工程が含まれる請求項7または8記載の製造方法。

15

20

25



\* C L M S \*

## S P E C I F I C A T I O N

### PROCESS FOR MANUFACTURING A WATER-DISINTEGRABLE SHEET

#### FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to a process for manufacturing a water-disintegrable sheet adapted to be dispersed or dissolved in water.

#### BACKGROUND ART

Wet wipes for cleaning use in household etc. are well known. Water-dispersible or water-disintegrable sheet-like articles typically as wet wipes are also well known, which are rapidly dispersed or disintegrated in water so that they can be directly thrown away into water, for example, in a flush toilet, and flushed down a drain. It should be understood that terms used herein "water-dispersible" and "water-disintegrable" are synonymous with each other. Generally, wet wipes having such characteristics are required to have a high strength exhibited while they are used in a wet condition and also a rapid integration when they are thrown away into a large quantity of water. To assure that these strength and integration should be compatible with each

other, Japanese Laid-open Patent Application No. Hei1-168999 discloses use of water-insoluble sodium/calcium salt of carboxymethyl cellulose or sodium salt of carboxymethyl cellulose. Japanese Patent Publication No. Sho48-27605 discloses a process for paper making wherein a wet paper sheet obtained from water-insoluble carboxymethyl cellulose is sprayed with aqueous solution of alkaline metal. Japanese Laid-Open Patent Application No. Hei3-167400 discloses a process for paper making including a step of mixing a water dispersion of paper making stuff with water-insoluble alkaline salt of carboxymethyl cellulose. Furthermore, Japanese Laid-Open Patent Application No. Hei5-25792 discloses a process for paper making wherein a paper sheet obtained from a mixture of water dispersion of paper making stuff and alkaline salt of carboxymethyl cellulose is impregnated with hydrated organic solvent containing multivalent metal ion.

Carboxymethyl cellulose and/or salt thereof conventionally used by the above-mentioned prior arts generally lose their initial water-insolubility, then show a tendency to swell and finally become water-soluble as degree of substitution (D.S.) and pH thereof increase. When these carboxymethyl cellulose and/or salt thereof are used as

binders for paper making, the tendency to swell of the binders will make it difficult to get a uniform mixture of the binders with fibers dispersed in water. On the other hand, the binders having become water-soluble will be prohibited from being deposited on a sheet as an intermediate product, strength of the sheet will be not so improved as expected from an actual quantity of the binders mixed in a water dispersion of paper making stuff. Although an aqueous solution of the binders could be sprayed to a sheet obtained from paper making stuff, swollen carboxymethyl cellulose makes an aqueous solution thereof too viscous to be sprayed in a uniform condition.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

In view of problems as has have been described above, it is a principal object of the invention to provide an improved manufacturing process for making a disintegrable sheet for wet wipes or the like to be used for cleaning sheet materials in household etc. wherein a good quantity of carboxymethyl cellulose and/or salt thereof can be efficiently deposited on the sheet.

The object set forth above is achieved, according to the invention, by a process for manufacturing a water-

disintegrable sheet from carboxymethyl cellulose and/or salt thereof and water-dispersible fibers, said process being characterized in that a mixture of water-swelling or water-insoluble carboxymethyl cellulose and/or salt thereof having a degree of substitution (D.S.) = 0.30 - 0.60 and  $\text{pH} \geq 5.0$  and water-dispersible fibers is subjected to a step of foliating to obtain said water-disintegrable sheet and, before or after said step of foliating of said process, said mixture is added with a base.

Said base is preferably sodium carbonate. The process according to the invention may further comprise a step of impregnating said water-disintegrable sheet with aqueous solution to obtain a wet wipe from said sheet.

#### DESCRIPTION OF PREFERRED EMBODIMENTS

Materials used in a manufacturing process of the present invention include water-dispersible fibers which can be foliated in the presence of carboxymethyl cellulose and/or salt thereof. While it is preferred to use pulp fiber, it is also possible to use natural fibers such as wool, regenerated fiber such as rayon fiber, semi-synthetic fiber such as acetate, or synthetic fiber such as nylon, polyester etc. For such fibers, low water-swelling or water-insoluble

carboxymethyl cellulose and/or salt thereof having D.S. = 0.30 - 0.60 and  $\text{pH} \geq 5.0$  is used as binders. In order to provide such binders with a high water-swelling property or a high water-solubility, a base is added to the binders before or after a foliating step of a sheet making process. The base can be added during the foliating step if needed. While any appropriate base and combination of bases can be applied, it is preferred to use sodium carbonate for the present invention. Preferably, well known paper making techniques are used to foliate a mixture of fibers and binders. It is also possible to use a so-called wet or dry method for manufacturing nonwoven fabric or a method for manufacturing nonwoven fabric using water jet streams. The invention will be described more in detail.

#### Examples 1 - 5

Coniferous pulp for paper making (NBKP) and carboxymethyl cellulose and/or salt thereof were mixed together and dispersed in city water followed by adding a necessary quantity of sodium carbonate to the water dispersion for preparation of a paper making stuff. After the stuff had been settled for a time, it was subjected to a small-sized paper machine used exclusively for testing to

obtain a wet paper sheet which was then dried at a temperature of 110°C for 90 seconds using a dryer of rotary drum type to obtain a dried sheet having a basis weight of 40g/m<sup>2</sup>. Then, the dried sheet was sprayed and impregnated with aqueous solution of propylene glycol/calcium chloride/deionized water mixed together at a ratio of 30/0.5/69.5 (by weight) so as to obtain a quantity corresponding to 2.5 times a weight of the dried sheets. The impregnated sheet was settled for 24 hours at a temperature of 20°C to obtain a wet wipe. Water-dispersibility and wet tensile strength of the wet wipe were tested under measuring conditions which will be described below. Test results for evaluating wet wipe examples prepared in accordance with the present invention (Example) and wet wipes for control (Control) are summarized in Table 1. Relationships between a series of Examples and a series of Controls are as follows:

(1) Example 1 and Control 1

The test results of Example 1 and Control 1 show effects of sodium carbonate (% by weight) added to carboxymethyl cellulose and/or salt thereof as measured in a dried state during a paper making process.

(2) Example 2 and Control 2

The test results of Example 2 and Control 2 show

effects of a degree of substitution (D.S.) as well as pH of carboxymethyl cellulose and/or salt thereof.

(3) Example 3 and Control 3

The test results of Example 3 and Control 3 show effects of a total quantity (% by weight) of pulp and carboxymethyl cellulose and/or salt thereof.

(4) Example 4 and Control 4

The test results of Example 4 and Control 4 show effects of a period for which a water dispersion of pulp and carboxymethyl cellulose and/or salt thereof should be settled after an addition of sodium carbonate during a paper making process.

(5) Example 5 and Control 5

The test results of Example 5 and Control 5 show effects of a mixture ratio of pulp and carboxymethyl cellulose and/or salt thereof.

Evaluation of water-dispersion

A 10cm X 10cm sample sheet of wet wipe was immersed in 300ml of deionized water contained in a 300ml glass beaker followed by stirring by means of a magnetic stirrer(at 600rpm) and an extent of dispersion of the sample was observed. Observation results were classified as follows:

A: A sample sheet was disintegrated within 100 seconds.

B: A sample sheet was disintegrated within 200 seconds.

C: A sample sheet was not disintegrated within 200 seconds.

#### Evaluation of wet tensile strength

A sample sheet of wet wipe of 25mm wide and 150mm long was elongated at a chucking distance of 100m and at an elongation rate of 100mm/min to get tensile strength. It was found that tensile strength of a wet wipe of at least 300g is sufficient for its practical use.

Results of the evaluations for Examples and Controls are shown by TABLE 1. From the results it is concluded that: (1) carboxymethyl cellulose and/or salt thereof should present D.S. = 0.30 - 0.60 and  $\text{pH} \geq 5.0$  (Example 2); (2) a quantity of sodium carbonate should correspond to 10 - 400% by weight of carboxymethyl cellulose and/or salt thereof (Example 1); (3) a weight ratio of pulp : carboxymethyl cellulose and/or salt thereof should range from 98 : 2 to 55 : 45; (4) concentration of pulp and carboxymethyl cellulose and/or salt thereof in a paper making stuff should range from 0.5 to 5% by weight; and (5) a settling period after addition of sodium carbonate should be 30 minutes or longer.

[TABLE 1]

| Test No.      | Mix. ratio<br>pulp/CMC | CMC  |     | Pulp/CMC<br>Concentration<br>in stuff<br>(%) | Quantity of<br>Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>(% by weight<br>of CMC) | Settling<br>period for<br>stuff<br>(h) | Result of evaluation  |                                          | Remarks                |
|---------------|------------------------|------|-----|----------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|-----------------------|------------------------------------------|------------------------|
|               |                        | D.S. | pH  |                                              |                                                                           |                                        | Water -<br>dispersion | Tensile<br>strength<br>(g/25mm<br>width) |                        |
| Ex.1 (1)      | 87.5/12.5              | 0.43 | 6.1 | 1                                            | 80                                                                        | 2                                      | B                     | 466                                      |                        |
| Ex.1 (2)      | 87.5/12.5              | 0.43 | 6.1 | 1                                            | 160                                                                       | 2                                      | A                     | 704                                      |                        |
| Ex.1 (3)      | 87.5/12.5              | 0.43 | 6.1 | 1                                            | 400                                                                       | 2                                      | B                     | 737                                      |                        |
| Control 1 (1) | 87.5/12.5              | 0.43 | 6.1 | 1                                            | 2                                                                         | 2                                      | C                     | 448                                      |                        |
| Control 1 (2) | 87.5/12.5              | 0.43 | 6.1 | 1                                            | 0                                                                         | 2                                      | C                     | 326                                      |                        |
| Ex.2 (1)      | 87.5/12.5              | 0.58 | 6.0 | 1                                            | 80                                                                        | 2                                      | A                     | 517                                      |                        |
| Control 2 (1) | 87.5/12.5              | 0.43 | 4.7 | 1                                            | 80                                                                        | 2                                      | B                     | 195                                      |                        |
| Control 2 (2) | 87.5/12.5              | 0.88 | 6.9 | 1                                            | 80                                                                        | 2                                      | A                     | 253                                      |                        |
| Ex.3 (1)      | 87.5/12.5              | 0.43 | 6.1 | 3                                            | 160                                                                       | 2                                      | A                     | 589                                      |                        |
| Control 3 (1) | 87.5/12.5              | 0.43 | 6.1 | 0.04                                         | 160                                                                       | 2                                      | A                     | 271                                      |                        |
| Control 3 (2) | 87.5/12.5              | 0.43 | 6.1 | 10                                           | 160                                                                       | 2                                      | -                     | -                                        | impossible to foliate  |
| Ex.4 (1)      | 87.5/12.5              | 0.43 | 6.1 | 2                                            | 160                                                                       | 1                                      | B                     | 466                                      |                        |
| Control 4 (1) | 87.5/12.5              | 0.43 | 6.1 | 2                                            | 160                                                                       | 0.15                                   | C                     | 428                                      |                        |
| Ex.5 (1)      | 95/5                   | 0.43 | 6.1 | 2                                            | 80                                                                        | 2                                      | A                     | 320                                      |                        |
| Control 5 (1) | 99.5/0.5               | 0.43 | 6.1 | 2                                            | 80                                                                        | 2                                      | A                     | 63                                       |                        |
| Control 5 (2) | 50/50                  | 0.43 | 6.1 | 2                                            | 80                                                                        | 2                                      | -                     | -                                        | inseparable from dryer |

(Note) CMC: carboxymethyl cellulose and/or salt thereof

Examples 6 - 7

Coniferous pulp for paper making (NBKP) and carboxymethyl cellulose and/or salt thereof were mixed together and dispersed in city water to obtain a paper making stuff which was foliated by a small-sized paper machine used exclusively for testing. A wet sheet thus obtained was sprayed and impregnated with a quantity of aqueous solution of sodium carbonate corresponding to 2.4 - 8% by weight of carboxymethyl cellulose and/or salt thereof wherein said quantity of aqueous solution corresponded to 2.5 times a weight of the sheet as measured in its dry condition. Then, the sheet was dried at a temperature of 110°C for 90 seconds using a rotary drum type dryer and thereby a dried sheet having a basis weight of 40g/m<sup>2</sup> was obtained. The dried sheet was sprayed and impregnated with aqueous liquid consisting of propylene glycol/calcium chloride/deionized water mixed together at a ratio of 30/0.5/69.5(by weight). The impregnated sheet was settled for 24 hours at a temperature of 20°C to obtain a wet wipe. Extent of water-dispersion as well as wet tensile strength of the wet wipe were evaluated under the same condition as Examples 1 - 5. Relationships between Examples and Controls are as follows:

(1) Example 6 and Control 6

The test results of Example 6 and Control 6 show effects of a quantity of sodium carbonate (% by weight) added to carboxymethyl cellulose and/or salt thereof as measured in a dried state during a paper making process.

(2) Example 7 and Control 7

The test results of Example 7 and Control 7 show effects of degree of substitution (D.S.) as well as pH of carboxymethyl cellulose and/or salt thereof.

Result of the evaluations for the respective Examples and Controls are shown by TABLE 2.

[TABLE 2]

| Test No.      | Mix. ratio<br>pulp / CMC | CMC      |     | Quantity of Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>(% by weight of<br>CMC) | Result of evaluation  |                                    |
|---------------|--------------------------|----------|-----|------------------------------------------------------------------------|-----------------------|------------------------------------|
|               |                          | D.S.     | pH  |                                                                        | Water -<br>dispersion | Tensile strength<br>(g/25mm width) |
| EX.1 (1)      | 87.5/12.5                | * 0.50   | 7.3 | 2.4                                                                    | A                     | 475                                |
| Ex.1 (2)      | 87.5/12.5                | * 0.50   | 7.3 | 4.0                                                                    | A                     | 416                                |
| Ex.1 (3)      | 87.5/12.5                | * 0.50   | 7.3 | 8.0                                                                    | A                     | 380                                |
| Control 1 (1) | 87.5/12.5                | * 0.50   | 7.3 | 0.0                                                                    | C                     | 438                                |
| Ex.2 (1)      | 87.5/12.5                | * 0.43   | 6.1 | 8.0                                                                    | A                     | 401                                |
| Ex.2 (2)      | 87.5/12.5                | * 0.50   | 7.3 | 8.0                                                                    | A                     | 380                                |
| Control 2 (1) | 87.5/12.5                | * * 0.64 | 3.9 | 8.0                                                                    | A                     | 133                                |
| Control 2 (2) | 87.5/12.5                | * 0.88   | 6.9 | 8.0                                                                    | A                     | 83                                 |

(Note) 1. CMC : carboxymethyl cellulose and/or salt thereof  
2. \* : sodium carboxymethyl cellulose  
3. \* \* : acid type carboxymethyl cellulose

#### Effect of the Invention

According to the process of the present invention, water-dispersible fibers are mixed with binders comprising carboxymethyl cellulose and/or salt thereof having low swelling tendency or water-insolubility so that a large quantity of binders can be deposited on a sheet obtained from the mixture of the fibers and the binders. Such binders are denaturalized by addition of a base to water-swelling or water-soluble ones. These binders contribute to improvement of tensile strength of the sheet. And the sheet is thrown away into a large quantity of water after use, the binders can be rapidly dissolved in the water, allowing the sheet to be rapidly disintegrated and dispersed in the water.

WHAT IS CLAIMED IS:

1. A process for manufacturing a water-disintegrable sheet from carboxymethyl cellulose and/or salt thereof and water-dispersible fibers, said process being characterized in that:

a mixture of water-swelling or water-insoluble carboxymethyl cellulose and/or salt thereof having a degree of substitution = 0.30 - 0.60 and  $\text{pH} \geq 5.0$  and water-dispersible fibers is subjected to a foliating step to obtain said water-disintegrable sheet and, before or after said foliating step of the process, said mixture is added with a base.

2. The process according to Claim 1, wherein said base is sodium carbonate.

3. The process according to Claim 1 or 2, further comprising a step of impregnating said water-disintegrable sheet with an aqueous solution to obtain a wet wipe from said sheet.

4. The process for manufacturing a water-disintegrable sheet from carboxymethyl cellulose and/or salt thereof, said



process being characterized by that:

a mixture of water-swelling or water-insoluble carboxymethyl cellulose and/or salt thereof having a degree of substitution = 0.3 - 0.60 and  $\text{pH} \geq 5.0$ , water-dispersible fibers and a base is foliated to obtain said water-disintegrable sheet.

5. The process according to Claim 4, wherein said base is sodium carbonate.

6. The process according to Claim 4 or 5, further comprising a step of impregnating said water-disintegrable sheet with an aqueous solution to obtain a wet wipe from said sheet.

7. The process for making a water-disintegrable sheet from carboxymethyl cellulose and/or salt thereof and water-dispersible fibers, said process being characterized in that:

a sheet foliated from a mixture of water-swelling or water-insoluble carboxymethyl cellulose and/or salt thereof having a degree of substitution = 0.30 - 0.60 and  $\text{pH} \geq 5.0$  and water-dispersible fibers is added with a base to obtain said water-disintegrable sheet.



8. The process according to Claim 7, wherein said base is sodium carbonate.

9. The process according to Claim 7 or 8, further comprising a step of impregnating said water-disintegrable sheet with an aqueous solution to obtain a wet wipe from said sheet.



A B S T R A C T

The invention relates to a process to improve wet tensile strength as well as water-swelling property of a water-disintegrable sheet to be used as a wet wipe for cleaning in household.

A mixture of water-swelling or water-insoluble carboxymethyl cellulose and/or salt thereof having a degree of substitution = 0.30 - 0.60 and  $\text{pH} \geq 5.0$  and water-dispersible fibers is subjected to a foliating step of a process to obtain the water-disintegrable sheet and, before or after the foliating step of the process, the mixture is added with a base.

6-75-1078

1972

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(51) 国際特許分類6<br/>D21H 17/26</p>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | <p>A1</p> | <p>(11) 国際公開番号<br/>WO97/16597</p> <p>(43) 国際公開日<br/>1997年5月9日(09.05.97)</p>                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <p>(21) 国際出願番号<br/>PCT/JP96/03213</p> <p>(22) 国際出願日<br/>1996年11月1日(01.11.96)</p> <p>(30) 優先権データ<br/>特願平7/285479 1995年11月2日(02.11.95) JP<br/>特願平7/285480 1995年11月2日(02.11.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)<br/>ユニ・チャーム株式会社(UNI-CHARM CO., LTD.)(JP/JP)<br/>〒799-01 愛媛県川之江市金生町下分182番地 Ehime, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および<br/>(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ)<br/>竹内直人(TAKEUCHI, Naohito)(JP/JP)<br/>〒799-07 愛媛県宇摩郡土居町大字土居字三月田612番地1 Ehime, (JP)<br/>物部昌徳(MONOBE, Masanori)(JP/JP)<br/>〒436 静岡県掛川市亀の甲2丁目2番11号-711 Shizuoka, (JP)<br/>奥田俊之(OKUDA, Toshiyuki)(JP/JP)<br/>〒769-16 香川県三豊郡豊浜町和田浜761番地2-705 Kagawa, (JP)</p>    |           | <p>大久保俊哉(OKUBO, Toshiya)(JP/JP)<br/>〒436 静岡県掛川市亀の甲2丁目5番2号-312 Shizuoka, (JP)</p> <p>(74) 代理人<br/>弁理士 白浜吉治(SHIRAHAMA, Yoshiharu)<br/>〒105 東京都港区新橋3丁目1番10号<br/>石井ビル Tokyo, (JP)</p> <p>(81) 指定国 CA, CN, KR, SG, US, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類<br/>国際調査報告書</p> |
| <p>(54)Title: PROCESS FOR PREPARING HYDROLYZABLE SHEET</p> <p>(54)発明の名称 水解シートの製造方法</p> <p>(57) Abstract<br/>A process for preparing a hydrolyzable sheet which is usable as wet wipes and has improved wet strength and dispersibility in water. The process comprises the step of making a hydrolyzable sheet from a mixture of lowly water-swellaable or water-insoluble carboxymethylcellulose having a degree of substitution (D.S.) of 0.30 to 0.60 and a pH of at least 5.0 and/or salts thereof with water-dispersible fibers, and chlorine is added to the mixture before or after the sheet-making step.</p> |           |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |

# (5.7) 要約

ウェットワイプスとして使用可能な水解シートの湿潤強度と水に対する分散性とを向上させるための該水解シートの製造方法である。

置換度 (D. S. ) = 0.30 ~ 0.60 および pH ≥ 5.0 を有する低い膨潤性ないし水不溶性カルボキシメチルセルロースおよび／またはその塩と水分散性繊維とからなる混合物が抄造工程を経て水解シートとなる該シートの製造工程において、抄造工程前後のいずれかに前記混合物に塩基が添加される。

## 情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

|    |            |    |             |    |          |    |            |
|----|------------|----|-------------|----|----------|----|------------|
| AL | アルバニア      | EE | エストニア       | LR | リベリア     | RU | ロシア連邦      |
| AM | アルメニア      | ES | スペイン        | LS | レソト      | RD | シアド        |
| AT | オーストリア     | FI | フィンランド      | LT | リトアニア    | SE | スウェーデン     |
| AU | オーストラリア    | FR | フランス        | LU | ルクセンブルグ  | SG | シンガポール     |
| AZ | アゼルバイジャン   | GB | イギリス        | LV | ラトヴィア    | SI | スロベニア共和国   |
| BB | バルバドス      | GE | グルジア        | MC | モナコ      | SK | スロヴァキア共和国  |
| BE | ベルギー       | GH | ガーナ         | MD | モルドバ     | SN | セネガル       |
| BG | ブルガリア      | GN | ギニア         | MG | マダガスカル   | SZ | スワジランド     |
| BJ | ベナン        | GR | ギリシャ        | MK | マケドニア    | TD | チャド        |
| BR | ブラジル       | HU | ハンガリー       | UA | ウクライナ    | TG | トゴ         |
| BY | ベラルーシ      | IE | アイルランド      | ML | マリ       | TJ | タジキスタン     |
| CA | カナダ        | IS | アイスランド      | MN | モンゴル     | TM | トルクメニスタン   |
| CC | 中中央アフリカ共和国 | IT | イタリア        | MR | モリタニア    | TR | トルコ        |
| CG | コンゴ        | JP | 日本          | MW | マラウイ     | TT | トリニダード・トバゴ |
| CH | スイス        | KE | ケニア         | MX | メキシコ     | UC | ウクライナ      |
| CI | コート・ジボワール  | KG | キルギスタン      | NE | ニジェール    | UG | ウガンダ       |
| CM | カメルーン      | KR | 朝鮮民主主義人民共和国 | NL | オランダ     | US | 米国         |
| CN | 中国         | KP | 朝鮮民主主義人民共和国 | NO | ノルウェー    | UZ | ウズベキスタン共和国 |
| CZ | チェコ共和国     | KZ | カザフスタン      | NZ | ニュージーランド | VN | ベトナム       |
| DE | ドイツ        | LI | リヒテンシュタイン   | PL | ポーランド    | YU | ユーゴスラビア    |
| DK | デンマーク      | LK | スリランカ       | PT | ポルトガル    |    |            |
|    |            |    |             | RO | ルーマニア    |    |            |