

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(51) 。 Int. Cl.⁷
A61L 15/18(11) 공개번호 10-2005-0036975
(43) 공개일자 2005년04월20일(21) 출원번호 10-2005-7002970
(22) 출원일자 2005년02월22일
번역문 제출일자 2005년02월22일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2003/008092
국제출원출원일자 2003년07월24일(87) 국제공개번호 WO 2004/018006
국제공개일자

(30) 우선권주장 60/405,783 2002년08월23일 미국(US)

(71) 출원인 바스프 악티엔게젤샤프트

독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자

헤르퍼트, 노버트

미국 28226-7200 노쓰 캐롤라이나주 샬로트 트레포일 드 라이브 3204

미첼, 마이클 에이.

미국 28173 노쓰 캐롤라이나주 왁스하우 스위트워터 폴 레이스 8805

아자드, 마이클 엠.

미국 28277 노쓰 캐롤라이나주 샬로트 브래독 레인 6848

우드럼, 가이 티.

미국 23435 버지니아주 서폴크 도랄 우즈 코트 5300

시양, 윌리엄 지-제이

미국 23692 버지니아주 요크타운 브리지 포인트 드라이브 130

(74) 대리인 장수길
김영

심사청구 : 없음

(54) 초흡수성 중합체 및 그의 제조 방법

명세서

기술분야

본 발명은 표면 가교결합된 초흡수성 중합체 (SAP) 및 SAP의 개선된 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 표면 가교결합 단계 중에 SAP 입자로의 점토의 혼입에 관한 것이다. 결과의 표면 가교결합된 SAP 입자는 특히 표면 가교결합된 SAP 입자 층을 통한 유체의 투과성에 대해 탁월한 유체 흡수 및 보유 특성을 나타낸다. 점토의 혼입은 또한 SAP 입자의 더욱 용이한 경제적인 제조 방법을 제공한다.

배경기술

흡수성 수지는 생리용품 및 위생용품, 닦음천, 수분 보유제, 탈수제, 슬러지 응집제, 일회용 타월 및 욕실 매트, 일회용 현관 매트, 증점제, 일회용 애완동물 깔짚 매트, 결로 방지제 및 각종 화학물질에 대한 방출 제어제에 널리 사용된다. 흡수성 수지는 치환 및 비치환된 천연 및 합성 중합체, 예를 들면 전분 아크릴로니트릴 그래프트 중합체의 가수분해 생성물, 카르복시메틸셀룰로스, 가교결합된 폴리아크릴레이트, 이소부틸렌 및 말레산 무수물의 가교결합 및 부분 중화된 공중합체, 비닐 아세테이트-아크릴산 공중합체의 비누화 생성물, 술폰화 폴리스티렌, 가수분해된 폴리아크릴아미드, 폴리비닐 알코올, 폴리 에틸렌 옥사이드, 폴리비닐피롤리돈 및 폴리아크릴로니트릴을 비롯한 각종 화학물질 형태로 이용가능하다.

이들 중합체 및 기타 물질은 초흡수성 중합체, 히드로겔, 히드로콜로이드, 및 흡수성 친수성 중합체와 같은 각종 명칭으로 당업계에 알려져 있다. 본원에 사용된 용어 "SAP"는 초흡수성 중합체를 의미하며, 총체적으로 그러한 흡수성 재료를 의미한다. 본원에 사용된 용어 "SAP 입자"는 건조 상태의 초흡수성 중합체 입자, 더욱 상세하게는 함수량이 0 내지 입자 중량 미만, 전형적으로 약 5 중량% 미만인 입자에 관한 것이다. 용어 "입자"는 과립, 섬유, 플레이크, 구, 분말, 작은 판 및 초흡수성 중합체의 분야의 숙련자에게 공지된 형태를 의미한다. 용어 "SAP 겔", "SAP 히드로겔" 또는 "히드로겔"은 수화된 상태의 초흡수성 중합체, 더욱 상세하게는 물에서 그의 중량 이상을, 일반적으로 물에서 그의 중량의 몇배를 흡수하는 입자를 의미한다. 용어 "표면 처리된 SAP 입자" 및 "표면 가교결합된 SAP 입자"는 입자의 표면에 적용된 다관능성 화합물에 의

해 표면 가교결합된 입자의 표면 부근에 그의 분자 사슬을 갖는 SAP 입자를 의미한다. 용어 "표면 가교결합"은 입자의 표면 부근의 SAP 입자에서의 관능기 가교결합도가 입자 내부의 SAP 입자에서의 관능기 가교결합도보다 일반적으로 더 높은 것을 의미한다.

SAP는 약하게 가교결합된 친수성 중합체이며, 일반적으로 각각 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제5,669,894호 및 5,559,335호에 논의되어 있다. SAP들은 그의 화학적 동일성 면에서는 상이하지만, 모든 SAP는 보통 압력하에서도 그의 자체 중량의 몇배와 동등한 양의 수성 유체를 흡수 및 보유할 수 있다. 예를 들면, SAP는 그의 자체 중량의 100배 또는 그 이상의 중류수를 흡수할 수 있다. 구속 압력하에서의 수성 유체 흡수력은 기저귀와 같은 위생용품에 사용되는 SAP에 대한 중요한 요건이다.

폴리(아크릴산)과 같은 SAP는 일반적으로 최적 흡수성을 얻기 위해 약 25 몰% 이상, 바람직하게는 약 50 몰% 이상, 일반적으로 약 70 내지 80 몰% 이상 중화된다. 단량체의 중합 전에 아크릴산 단량체를 중화시켜 중화를 실시하거나 중합 반응이 실질적으로 완결된 후에 중합체를 중화할 수 있다. 단량체의 중합 및 내부 가교결합에 이어서 부분 중화한 후에, 결과 히드로겔을 더욱 효율적인 가공을 위해 잘게 나누고, 예를 들면 조각내거나 세단하고, 그후에 건조하고 목적하는 입자 크기로 밀링한다. 그후에는, 바람직하게는 SAP 입자를 표면 처리하고 다시 건조시켜 최종 생성물을 형성한다.

겔 강도 및 재흡수력과 같은 SAP의 성능 및 특성에서 많은 개선이 이루어져 왔다. 그러나, SAP의 제조 방법의 개선은 비교적 간과되어 왔다. SAP는 기저귀와 같은 흡수성 제품에 사용되는 값비싼 소재이므로 SAP의 제조 방법의 개선은 중요하다. 따라서, 방법 개선에 의한 SAP의 비용 절감은 SAP를 포함하는 제품의 비용에 직접적인 영향을 준다. 방법의 중요한 개선은 SAP 제조 속도를 증가시키는 것이며, 그에 따라 일정 기간내에 제조되는 SAP의 양이 증가하게 된다.

SAP 입자의 생산에서 직면하는 한가지 문제점은 운반 전에 SAP 입자로부터 체질되어야 하는 미세 크기 입자의 발생이다. 이러한 미세 크기 SAP 입자, 즉 SAP 미분은 그후에 폐기되지 않도록 SAP 제조 공정에 재순환된다. 그러나, SAP 미분의 재순환은 SAP 제조 공정에 별도의 단계를 추가하며, 이는 재순환된 SAP 미분의 2번 건조 때문에 시간 및 비용 소비적이다.

SAP 제조 방법에서, SAP 히드로겔 건조 단계는 SAP의 제조 방법에서 속도 제한 단계이다. 전형적인 예에서, SAP 히드로겔이 작은 입자 크기로 세단될 때, 건조 SAP 미분의 추가에 의해 SAP 히드로겔 고형분이 증가되어, 히드로겔이 약 30 내지 32 중량%의 중합체 및 68 내지 70 중량%의 물을 함유하게 된다. 따라서, SAP 미분의 발생 및 재순환을 감소시키거나 배제한 SAP 제조 방법은 개선된 SAP 제조 방법이 된다.

그러므로, 미세 크기의 SAP 입자의 생산을 감소시키거나 또는 본질적으로 피하여 SAP의 생산 속도를 증가시키는 방법을 제공하는 것이 바람직할 것이다. 개선된 방법은 바람직하게는 SAP 미분을 SAP 히드로겔에 재도입하는 단계를 실질적으로 배제하며, SAP 히드로겔의 상당 부분의 2번째 건조를 실질적으로 배제한다. 개선된 SAP 제조 방법은 SAP 제조 시간 및 에너지 비용을 감소시킬 것이다. 개선된 방법은 또한 건조된 SAP 입자가 신속하게 유체를 흡수하고, SAP 입자로의 또한 입자를 통한 양호한 유체 투과성 및 전도성을 나타내고, 가해진 응력 또는 압력하의 SAP 변형 또는 유동을 저지하는 능력에 역효과를 나타내지 않아야 한다.

따라서, 본 발명은 표면 가교결합 단계 중에 SAP 입자에 점토를 첨가하는 것을 포함하는 SAP 입자의 개선된 제조 방법에 관한 것이다. 표면 가교결합 단계 중의 SAP 입자로의 점토의 첨가는 SAP 미분의 양을 상당히 감소시키며, 따라서 SAP 생산 속도가 증가되는 것으로 밝혀졌다.

SAP 입자의 표면 처리는 잘 알려져 있다. 표면 가교결합된 SAP 입자는 일반적으로 비교할만한 내부 가교결합도를 갖지만 표면 가교결합은 부족한 SAP 입자보다 더 높은 액체 흡수 및 보유 값을 나타낸다. 당업계에서 이해되는 바와 같이, 표면 가교결합된 SAP 입자는 내부에서보다 표면 부근에서 더 높은 가교결합도를 갖는다. 본원에 사용된 용어 "표면"은 입자의 외측 경계를 나타낸다. 다공성 SAP 입자의 경우, 노출된 내부 표면도 표면 정의에 포함된다. SAP의 표면 가교결합은 일반적으로 문헌 [F.L. Buchholz et al., ed., "Modern Superabsorbent Polymer Technology," Wiley-VCH, New York, NY, pages 97-108 (1998)]에 논의되어 있다.

표면 가교결합 이외에, SAP 성능을 개선시키기 위해 점토 및 다른 광물 제품이 SAP에 첨가되어 왔다. 예를 들면, 미분 비정질 실리카, 예를 들면 AEROSIL (등록상표) (Degussa (DE 소재)에서 시판됨), 또는 CAB-O-SIL (등록상표) (Cabot Corporation에서 시판됨), 또는 벤토나이트를 SAP 분말 및 과립 표면 상에 첨가하는 것은 공지되어 있다. 미국 특허 제 5,140,076호 및 4,734,478호는 건조 SAP 분말의 표면 가교결합 중의 실리카의 첨가를 개시한다. 미국 특허 제 4,286,082호는 위생용품에 사용하기 위한 실리카 및 SAP의 혼합물을 개시한다.

JP 65 133 028A호 및 JP 61 017 542B호는 소수성 실리카 및 흡수성 중합체의 혼합물을 개시한다. EP 0 341 951호, 미국 특허 제 4,990,338호 및 미국 특허 제 5,035,892호는 향미생물 흡수성 중합체 제조에서의 실리카의 용도를 개시한다. 미국 특허 제 4,535,098호 및 EP 0 227 666호는 SAP의 겔 강도를 증강시키기 위한 실리카 기재 콜로이드 물질의 첨가를 개시한다.

일반적으로, 건조 SAP 입자와 실리카 분말의 혼합물에서, 실리카는 SAP 입자 표면에 부착되어 SAP 입자의 표면 특성을 변화시키지만, 그의 고유 흡수 특성은 변화시키지 않는다. 예를 들면, 실리카 분말은 친수성 또는 소수성이며, 이는 주로 SAP 입자에 의한 유체 흡수 속도에 영향을 미친다.

WO 99/64515호는 올레핀계 불포화 카르복실산을 중합시키고 중합 전, 도중 및 후에 실리케이트를 첨가하여 SAP를 제조하는 방법을 개시한다. 팽윤된 중합체 입자는 개선된 기계적 안정성 및 향상된 투과성을 갖는다. 그러나, 실리케이트 구조는 전하가 부족하므로, 삼투압이 발생할 수가 없다. 이러한 중성 실리케이트 구조는 히드로겔의 삼투 팽윤압에 기여하지 않으며, 유체 흡수성은 역효과를 받는다.

WO 99/55767호는 카르복실 함유 단량체를 중합시키고 중합 전, 도중 및 후에 알루미늄에이트 이온을 첨가함으로써 얻어지는 이온 가교결합된 SAP를 개시한다. 이온 가교결합된 부위의 존재는 기계적 하중 하에 개선된 겔 안정성을 제공한다. 그러나, 이들 히드로겔의 열 안정성은 부적절하며, 높은 열 함량에서 망상 구조의 조기 붕괴가 일어난다.

SAP 입자 및 점토를 개시하는 다른 특허 및 출원으로는 건조 SAP 입자, 및 비가교결합된 셀룰로스 유도체, 전분, 특정 점토 및 광물, 및 그의 혼합물로부터 선택된 중량제 재료 1 내지 75 % (블렌드 중량 기준)를 블렌딩하여 제조한 건조, 고체 수팽윤성 흡수성 조성물을 개시하는 GB 2,082,614호가 있다.

미국 특허 제4,500,670호는 수팽윤성 SAP 및 무기 분말, 바람직하게는 점토를 함유하는 흡수성 조성물을 개시한다. 조성물은 SAP의 중합 및 가교결합 후에 무기 분말 및 SAP 입자를 물리적으로 블렌딩하여 제조한다.

미국 특허 제4,735,987호는 역상 현탁 중합 방법을 통해 부분 중화된 아크릴산을 중합하고, 그와 동시에 가교결합제 및 무기 재료, 예를 들면 점토를 중합체 비드 현탁액에 첨가하고, 이어서 공비 탈수시키는 것을 개시한다. 가교결합은 탈수 단계 중에 점토 존재하에 일어난다. 결과 생성물은 염수 용액에서의 팽윤 후에 높은 용적 팽창을 나타낸다.

미국 특허 제4,914,066호는 SAP 및 벤토나이트 점토를 물의 존재하에 혼합하고, 그 블렌드를 오리피스를 통해 압축하고 압출시켜 펄트를 형성하고, 이어서 건조시켜 제조한, 0.5 내지 15 중량%의 SAP 및 85 내지 99.5 중량%의 벤토나이트 점토를 함유하는 펄트를 개시한다.

WO 91/12029호 및 WO 91/12031호는 결합제에 의해 냄새 조절제, 바람직하게는 제올라이트와 배합된 SAP를 함유하는 조성물을 개시한다. SAP 입자는 유동층 코팅 장치에서 결합제 존재하에 제올라이트로 코팅되거나, 또는 건조 SAP 입자 및 물과 혼합되고, 그 혼합물은 가열에 의해 건조된다.

미국 특허 제5,419,956호는 SAP 미분과, 실리카 또는 점토와 같은 무기 분말의 혼합물을 개시한다.

미국 특허 제5,733,576호는 (a) 수팽윤성 합성 중합체 또는 공중합체, 및 (b) 표준 온도에서 부을 수 있는 분말이고 부분적으로 수용성이거나 수불용성인 천연 또는 합성 중합체 화합물을 함유하는 흡수제의 제조 방법을 개시한다. 흡수제는 중성 충전제로서 점토를 함유할 수 있다.

EP 0 799 861호는 SAP 수지 입자 내에 분산된 SAP 및 분말 제올라이트를 함유하는 입상 방취 조성물을 개시한다. 조성물은 흡수성 수지 및 제올라이트 분말을 물 존재하에 혼련시키고, 이어서 건조 및 분쇄시켜 제조한다.

미국 특허 제6,124,391호는 개선된 응결 방지 특성을 갖는 무기 분말, 예를 들면 점토를 0.2 내지 10 중량% 함유하며, 입자의 60 중량% 이상이 300 μm 를 넘는 SAP 입자를 개시한다. 점토는 표면 가교결합 단계 전에, 도중에 또는 후에 첨가된다.

WO 00/72958호는 개인 위생 제품에 사용하기 위한 망상 중합체/점토 합금의 제조 방법을 개시한다. 그 방법은

- (a) 적어도 단량체, 점토 입자, 가교결합제, 및 혼합 유체를 용기에서 혼합하여 단량체/점토 혼합물을 제조하는 단계;
- (b) 단량체/점토 혼합물을 중합 개시제에 노출시키는 단계; 및
- (c) 단량체/점토 혼합물을 중합시켜 망상 중합체/점토 합금을 형성하는 단계를 포함한다.

WO 01/13965호는 냄새 조절을 위한 실리슘 풍부 제올라이트를 함유하는 흡수성 중합체를 개시한다. 실리슘 풍부 제올라이트는 단량체 용액에, SAP 겔에 또는 표면 가교결합 단계에서 첨가될 수 있다.

WO 01/32117호는 중합체의 관능기의 30% 이상이 유리산 형태인 부분 중화된 SAP, 및 이중 층상 수산화 음이온 점토, 예를 들면 히드로탈사이트 점토를 함유하는 SAP 조성물을 개시한다. 실시예에서, 이 복합체는 분말/분말 혼합에 의해 제조되었다.

WO 01/68156호는 알루미늄실리케이트를 함유하고 향상된 투과성 및 개선된 냄새 조절 특성을 갖는 친수성 팽윤성 히드로겔 형성 중합체를 개시한다. 알루미늄실리케이트는 중합 전에, 도중에 또는 후에 첨가될 수 있다.

그러나, SAP 미분의 발생, 및 그에 따른 SAP 미분을 재순환시키는데 관련된 비용 및 시간 소비적인 단계를 감소시키거나 또는 본질적으로 배제하는 SAP 제조 방법을 여전히 필요로 하고 있다. 결과의 SAP 입자는 또한 흡수성 제품에 포함된 SAP 입자에 필요한 유체 흡수 및 보유 특성을 가져야 한다. SAP 및 무기 재료, 예를 들면 점토를 함유하는 상기 조성물은 이러한 요구를 충족시키지 못하였다.

따라서, 본 발명은 표면 가교결합 단계 중에 SAP 입자에 점토를 도입하여 SAP 입자를 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다. 표면 가교결합 중의 SAP 입자로의 점토 첨가는 (a) SAP 입자에 의한 유체 흡수 및 보유, 및 (b) 유체 흡수 속도 및 유체 팽윤된 SAP 입자를 통한 유체 투과성에 대한 SAP 성능에 역효과를 나타내지 않고 SAP 미분의 발생을 상당히 감소시킨다.

발명의 요약

본 발명은 표면 가교결합된 SAP 입자 및 그러한 SAP 입자의 제조 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게는, 본 발명은 흡수성 수지 및 점토를 포함하는 SAP 입자, 및 점토가 표면 가교결합 단계 중에 SAP 입자에 첨가되는, 상기 SAP 입자의 제조 방법에 관한 것이다. 점토는 SAP 입자의 표면 부근에 존재한다.

그러므로, 본 발명의 한 면은 중화된, 중화되지 않은 또는 그의 조합인 (즉, 0 내지 100, 바람직하게는 약 50 내지 약 80의 DN (중화도)), 아크릴산과 같은 α, β -불포화 카르복실산을 함유하는 수성 단량체 혼합물을 중합시켜 SAP 히드로겔을 형성하는 단계, SAP 히드로겔을 목적하는 입자 크기로 미분쇄하고, 필요시에 또는 원한다면 SAP 히드로겔을 중화시키는 단계; 및 SAP 히드로겔 입자를 건조시켜 SAP 입자를 제공하는 단계를 포함하는 SAP 입자의 제조 방법을 제공하는 것이다. 다음에, SAP 입자는 점토 존재하에 표면 가교결합제에 의한 처리에 의해 표면 가교결합 단계를 거친다. 이 방법에서는 점토를 SAP 입자의 표면 부근에 위치시킨다.

본 발명의 다른 면은 (a) (i) SAP를 제공할 수 있는 하나 이상의 단량체, 예를 들면 아크릴산과 같은 α, β -불포화 카르복실산, (ii) 내부 가교성 단량체로서의 폴리에틸렌계 불포화 중합성 단량체, 및 (iii) 산화환원 촉매계 및(또는) 열 유리 라디칼 개시제를 포함하는 수성 단량체 용액을 형성하고; (b) 충분한량의 단량체 용액 중의 단량체들을 중합하여 1000 ppm (백만분율) 미만의 유리 단량체 함량을 가진 SAP 히드로겔을 형성하고; (c) SAP 히드로겔을 미분쇄하여, 예를 들면 압출 또는 겔 세단하여 목적하는 입자 크기의 SAP 히드로겔 입자를 제공하고; (d) SAP 히드로겔 입자를 건조시켜 SAP 입자를 제공하고; (e) SAP 입자를 점토 존재하에 표면 가교결합시키는 것을 포함하는 용액 중합법에 의한 SAP 입자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 면은 표면 가교결합 단계 중에 충분한량의 점토를 SAP 입자에 첨가하여 SAP 미분의 발생 및 재순환을 감소시키거나 본질적으로 배제하는 것을 포함하는 SAP 입자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 면은 점토를 표면 가교결합 단계 중에 SAP 입자에 혼입하여 SAP 입자를 제조하기 위한 단위 처리 시간 및 작업 비용을 실질적으로 감소시키는 SAP 입자의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 면은 SAP 입자의 표면에 적용되어 적어도 SAP 입자의 표면 부근에 존재하는 분자 사슬을 가교결합시키고 적어도 SAP 입자의 표면 부근에서 점토를 SAP 입자로 혼입시키는, SAP 입자의 중량 기준으로 약 0.001 내지 약 5 중량%의 표면 가교결합제 및 약 12 내지 약 30 중량%의 점토를 포함하는 표면 처리된 SAP 입자를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 면은 SAP 미분, 즉 약 200 μm 미만의 직경을 가진 SAP 입자의 발생을 감소시키거나 본질적으로 배제하는 SAP 입자의 제조 방법을 제공하는 것이다. 이러한 중요한 특징은 SAP로부터 SAP 미분을 체질할 필요성을 배제시키며, SAP 히드로겔 내의 SAP 미분의 재순환 및 재 건조를 감소시키거나 본질적으로 배제시킨다.

본 발명의 또다른 면은 흡수성 수지, SAP 입자 전체에 분포된 무기 망상구조 형성제, 예를 들면 실리케이트 25 중량% 이하 및 SAP 입자의 표면 부근에 분포된 점토 약 12 내지 약 35 중량%를 포함하는, 우수한 유체 흡수, 보유 및 투과성 특성을 나타내는 표면 가교결합된 SAP 입자를 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 면은 SAP 및 입자의 표면 부근에 분포된 점토를 함유하는 SAP 입자를 제공하는 것이다. 입자는 수성 유체에 대한 높은 흡수 및 보유 특성, 신속한 유체 수집 속도 및 팽윤된 상태에서의 우수한 유체 투과성을 가지며, 상당한 액체 흡수 후에 "건조감"을 유지한다.

본 발명의 또다른 면은 점토가 (a) 팽윤성 점토, (b) 비팽윤성 점토 및 (c) 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되며, 점토가 표면 가교결합 단계 중에 SAP 입자에 혼입되는, 표면 부근에 점토를 갖는 SAP 입자를 포함하는 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 바람직한 실시태양에서, SAP 입자는 25% 이상 내지 100% 이하의 중화된 카르복실기 또는 아미노기를 함유하는 부분 중화된 SAP, 예를 들면 폴리(아크릴산) (PAA) 또는 폴리(비닐아민) (PVAm), 및 비팽윤성 점토를 포함한다.

본 발명의 또다른 면은 본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자를 함유하는 제품, 예를 들면 기저귀, 생리용품, 여성 위생 용품, 성인 실금용 용품, 일반적인 목적의 와이프 및 천, 및 유사한 흡수성 제품을 제공하는 것이다.

본 발명의 또다른 면 및 이점은 다음의 바람직한 실시태양의 상세한 설명과 실시예 및 첨부된 청구의 범위로부터 당업계의 숙련자에게 자명하게 될 것이다.

발명의 상세한 설명

본 발명은 (a) 표면 가교결합된 SAP 및 (b) 점토를 포함하는 흡수성 입자에 관한 것이다. SAP 및 점토는 분리 SAP 입자 및 분리 점토 입자의 혼합물과 대조적으로 단일 입자내에 존재한다. 점토는 SAP 입자의 표면 가교결합 중에 SAP 입자에 도입되며, SAP 입자의 표면 부근에 존재하게 된다.

본 발명의 중요한 특징에 따라서, SAP 입자는 약 50 내지 약 88 중량%, 바람직하게는 약 55 내지 약 85 중량%의 표면 가교결합된 SAP를 함유한다. 본 발명의 충분한 이점을 얻기 위하여, 입자는 약 60 내지 약 85 중량%의 표면 가교결합된 SAP를 함유한다. SAP 입자는 약 12 내지 약 35 중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 25 중량%의 점토를 함유한다. 본 발명의 충분한 이점을 얻기 위하여, 조성물은 약 15 내지 약 20 중량%의 점토를 함유한다. 표면 가교결합된 SAP 입자는 임의로 약 25 중량% 이하의 실리케이트, 예를 들면 규산 나트륨과 같은 무기 망상구조 형성제를 함유할 수 있다.

본 발명의 SAP 입자의 흡수성 수지 성분은 공지된 연속 및 불연속 방법에 의해 제조된다. SAP 입자의 흡수성 수지 성분을 포함하는 단량체는 일반적으로 수용액에서 중합되어 SAP 히드로겔을 형성한다. 그러나, 본 발명의 입자의 흡수성 수지 성분은 역상 현탁 중합과 같은 당 업계의 숙련자에게 공지된 임의의 다른 방법에 의해 제조될 수도 있다.

SAP의 단량체는 카르복실산 치환기 또는 카르복실산 치환기에 대한 전구체를 갖는 에틸렌계 단량체, 예를 들면 α,β -불포화 카르복실산 또는 그의 무수물, 일반적으로 아크릴산, 또는 아크릴로니트릴 또는 (메트)아크릴아미드, 또는 아민 치환기 또는 아민 치환기에 대한 전구체를 갖는 에틸렌계 단량체, 예를 들면 N-비닐 아세트아미드를 포함한다. 중합에 사용되는 단량체는 중화되거나 되지 않으며, 즉 0 내지 100%의, 각각 유리산 또는 유리 염기 형태의 카르복실 또는 아미노기를 함유한다. 중합 생성물은 SAP 히드로겔이다. 일반적으로, SAP 히드로겔은 기계적 미분쇄되며, 즉 예를 들어 세단에 의해 SAP 히드로겔의 입자 크기가 감소된다. 다음에, SAP 히드로겔 입자는 건조되어 물이 제거되어 건조 SAP 입자를 제공하게 된다. 그후에, 건조 SAP 입자는 세단, 분쇄 및 체질을 포함한 입자 크기 감소 및 분류를 위한 추가의 기계적 수단을 거칠 수 있다. 표면 가교결합체는 건조된 SAP 입자에 적용된다. 일반적으로, 표면 가교결합체의 적용 후에, SAP 입자는 표면 가교결합체가 SAP의 카르복실 또는 아미노기의 일부분과 반응하여 SAP 입자의 표면을 가교결합시키는 상태에 놓이게 된다.

SAP 입자를 제조하는 한가지 방법에서, 중화되거나 되지 않은, α,β -불포화 카르복실산을 포함한 단량체는 비교반식 수직 반응기에 수용액으로서 첨가된다. 수성 단량체 용액은 임의의 성분을 더 포함할 수 있으며, 전형적으로 겔과 중합체를 수 불용성으로 만드는 내부 가교결합체를 포함한다. 적당한 반응 조건 하의 적당한 개시체의 첨가는 단량체 및 내부 가교결합체의 중합을 유도하여 SAP 히드로겔을 형성한다. 그러한 절차에서, 수성 단량체 용액은 일반적으로 중합체의 고체 입자가 형성될 때까지 단일상 시스템으로서 유지된다.

용액 중합으로부터 형성된 SAP 히드로겔은 일반적으로 약 26 중량%의 중합체를 함유하는 굳은 겔이다. SAP 히드로겔의 나머지 부분은 본질적으로 완전히 물이다. 그후에, SAP 히드로겔은 미분쇄 단계를 거쳐서 SAP 히드로겔이 세단 또는 압출되어 목적하는 입자 크기 분포의 SAP 히드로겔을 제공하게 된다. 일반적으로, 겔 세단 단계 중에, 건조 SAP 미분은 SAP 히드로겔로 재순환되어 건조 단계 전의 SAP 히드로겔 내의 중합체의 양을 약 30 내지 32 중량%로 증가시킨다. 필요시에 또는 원한다면, SAP 히드로겔은 겔 세단 단계 중에 일정한 중화도로 중화될 수 있다. 겔 세단 단계 후에, SAP 히드로겔은 건조 SAP 입자를 제공하기 위해 건조 단계에서 제거되어야 하는 약 68 내지 70 중량%의 물을 함유한다. 그후에, 건조 SAP 입자는 표면 가교결합된다.

SAP 입자의 세단 및 분쇄는 약 20 내지 약 25%의 SAP 미분, 즉 200 μm 미만의 직경을 가진 SAP 입자를 발생시킨다. 그러한 SAP 미분은 흡수성 제품에 사용하기에는 부적합하지만, 폐기하기에는 비용이 너무 많이 든다. 그러므로, SAP 미분은 상기 논의된 바와 같이 소량으로 SAP 히드로겔로 재순환된다. 그러나, 각 SAP 배치는 추가의 SAP 미분을 제공하므로 문제점은 계속된다.

SAP 미분의 문제점은 SAP 입자의 체질, 한번 건조된 SAP 미분의 SAP 히드로겔로의 재도입 및 SAP의 일부분의 두번째 건조를 포함한 재순환 단계들을 SAP 제조에 추가시킨다는 면에서 비용이 많이 들게 한다. 건조 단계가 SAP 제조에서 속도 제한 단계이고, 한번 건조된 SAP 미분의 재순환이 SAP 입자의 일부분의 두번째 건조를 필요로 하므로, SAP 미분의 발생은 SAP의 생산 속도에 역효과를 나타낸다.

따라서, SAP 미분의 발생을 감소시키거나 본질적으로 배제하는 SAP의 제조 방법은 당업계에서 실질적인 진전일 것이다. 본 발명은 그러한 방법에 관한 것이다.

더욱 상세하게는, 표면 가교결합 중의 SAP 입자로의 점토의 첨가는 SAP 미분의 발생을 감소시키거나 본질적으로 제거하며, 따라서 SAP 미분 재순환 단계가 배제되거나 재순환 단계의 범위가 적어도 실질적으로 감소되는 것으로 밝혀졌다. 표면 가교결합 단계 중의 점토의 첨가는 SAP 성능에 역효과를 나타내지 않고 SAP 입자의 유체 투과성과 같은 각종 특성을 개선시킨다.

표면 가교결합 단계는 일반적으로 SAP 입자가 합성되고, 적절한 함수량으로 건조되고 크기 분류된 직후에 수행된다. 본 발명의 중요한 특징에 따라서, 점토는 표면 가교결합 단계 중에 SAP 입자에 혼입된다. SAP 입자 상에 혼입된 점토의 양은 SAP 입자의 중량 기준으로 약 12 내지 약 35 중량%이다. SAP 입자 표면 상으로의 점토의 혼입은 SAP 미분의 양을 약 70 내지 약 95% 정도, 일반적으로 약 75 내지 약 90% 정도 감소시키는 것으로 입증되었다.

본 발명에 따라서, 단량체 중합으로부터 형성된, SAP 미분을 포함한 SAP 입자는 일반적으로 수성 점토 슬러리로서의 점토 존재하에 표면 가교결합된다. 본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자는 SAP 입자 표면 부근에 분포된 점토를 갖는다. 표면 가교결합된 SAP 입자는 예를 들어, SAP를 제공할 수 있는 하나 이상의 비닐 단량체, 예를 들면 중화되고(되거나) 중화되지 않은 형태의 α,β -불포화 카르복실산을 중합하여 SAP 히드로겔을 형성하는 단계, SAP 히드로겔을 건조시켜 SAP 입자를 형성하는 단계, 점토 및 표면 가교결합체를 포함하는 혼합물을 SAP 입자의 표면에 적용하는 단계 및 표면 처리된 SAP 입자를 가열시켜 표면 가교결합을 제공하고 SAP 입자의 표면 부근에 점토를 위치시키는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다.

명세서의 나머지는 특히 아크릴산계 SAP에 관한 것이다. 그러나, 다른 비닐 단량체 (예를 들면, 비닐 아민 및 그의 전구체) 및 기타 α,β -불포화 카르복실산, 무수물 및 카르복실산 전구체가 그의 중량의 수배의 수성 액체 흡수력을 가지며 본 발명의 흡수성 입자에 유용한 SAP를 제조하는데 이용될 수 있다. 특히, 본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자, 및 그의 제조 방법은 SAP를 제조하는데 사용되는 비닐 단량체 및(또는) α,β -불포화 카르복실산의 동일성과 상관없이 SAP 미분의 발생, 및 그에 따른 SAP 미분의 재순환과 관련된 시간 및 비용을 감소시키거나 본질적으로 배제한다. 본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자는 또한 유체 팽윤된 입자를 통한 개선된 유체 투과성을 나타내고, 유체 팽윤된 입자의 개선된 건조감을 나타낸다.

사용시에, 본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자는 흡수성 제품, 예를 들면 기저귀, 생리용품 및 성인 실금자 용품에 사용될 수 있다. 입자는 소변, 생리혈 및 혈액과 같은 전해질 함유 유체를 흡수하는데 특히 유용하다.

본 발명의 각종 실시태양 및 본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자의 성분의 비제한적 설명이 이어진다.

초흡수성 중합체 (SAP)

본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자에 사용되는 SAP는 SAP가 그의 중량의 수배의 수성 유체를 흡수하고 팽윤되어 히드로겔을 형성할 수 있다는 점에서만 제한된다. SAP는 산성 흡수성 수지 또는 염기성 흡수성 수지일 수 있다. SAP의 제조에 유용한 단량체는 각각 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제5,149,750호 및 WO 01/68156호에 개시되어 있다. 본 발명의 SAP 입자의 SAP 성분은 약 25% 내지 약 100% 중화된 산성 또는 염기성 흡수성 수지를 포함하며, 즉 약 25 내지 약 100의 중화도 (DN)를 갖는다.

SAP는 본질적으로 음이온성 (산성 흡수성 수지) 또는 양이온성 (염기성 흡수성 수지)일 수 있다. 음이온성 SAP는 산성 흡수성 수지를 기재로 한다. 강산성 또는 약산성인 음이온성 SAP는 그의 중화된 형태로 SAP 입자로서 작용하는 임의의 수지일 수 있다. 산성 수지는 일반적으로 다수의 카르복실산, 술폰산, 포스포산, 인산 및(또는) 황산 잔기를 함유한다.

바람직한 SAP는 25% 내지 100% 중화된 산성 흡수성 수지이다. 산성 흡수성 수지는 단일 수지 또는 수지 혼합물일 수 있다. 산성 수지는 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 산성 흡수성 수지의 동일성은, 수지가 중화된 형태일 때 수중에서 그의 중량의 10배 이상을 팽윤하고 흡수할 수 있다면 제한되지 않는다.

산성 흡수성 수지는 일반적으로 약하게 가교결합된 폴리(아크릴산)과 같은 약하게 가교결합된 아크릴이다. 약하게 가교결합된 산성 수지는 일반적으로 내부 가교성 단량체, 즉 다관능성 유기 화합물의 존재하에 아실 잔기를 함유하는 산성 단량체, 예를 들면 아크릴산, 또는 산 기를 제공할 수 있는 잔기를 함유하는 단량체, 예를 들면, (메트)아크릴아미드, 알킬 (메트)아크릴레이트 또는 아크릴로니트릴을 중합시킴으로써 제조된다. 산성 수지는 중합체가 실질적으로, 즉 10% 이상, 바람직하게는 25% 이상 산성 단량체 단위를 함유한다면, 당업계에 공지된 다른 공중합성 단위, 즉 다른 모노에틸렌계 불포화 공단량체를 함유할 수 있다. 본 발명의 충분한 이점을 얻기 위하여, 산성 수지는 50% 이상, 더욱 바람직하게는 75% 이상 내지 100% 이하의 산성 단량체 단위를 함유한다.

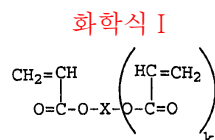
산성 흡수성 수지에 유용한 에틸렌계 불포화 카르복실산 및 카르복실산 무수물 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, α -클로로아크릴산, α -시아노아크릴산, β -메틸아크릴산 (크로톤산), α -페닐아크릴산, β -아크릴옥시-프로피온산, 소르브산, α -클로로소르브산, 안젤산, 신남산, p-클로로신남산, β -스테아릴아크릴산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 클루타콘산, 아코니틴산, 말레산, 푸마르산, 트리카르복시에틸렌 및 말레산 무수물을 포함한다. 아크릴산은 SAP를 제조하는데 가장 바람직한 에틸렌계 불포화 카르복실산이다.

에틸렌계 불포화 술폰산 단량체는 지방족 및 방향족 비닐 술폰산, 예를 들면 비닐 술폰산, 알릴 술폰산, 비닐 톨루엔 술폰산, 스티렌 술폰산, 아크릴 및 메타크릴 술폰산, 예를 들면 술포에틸 아크릴레이트, 술포에틸 메타크릴레이트, 술포프로필 아크릴레이트, 술포프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시-3-메타크릴옥시프로필 술폰산 및 2-아크릴아미드-2-메틸프로판 술폰산을 포함한다. 포스페이트 함유 산성 수지는 인산 잔기를 함유하는 에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들면 메타크릴옥시 에틸 포스페이트를 단독중합 또는 공중합시킴으로써 제조된다. 적합한 SAP-형성 단량체의 광범위한 예는 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제4,076,663호에 기재되어 있다.

음이온성 SAP는 예를 들면, 폴리(아크릴산), 가수분해된 전분-아크릴로니트릴 그래프트 공중합체, 전분-아크릴산 그래프트 공중합체, 비누화 비닐 아세테이트-아크릴산 에스테르 공중합체, 가수분해된 아크릴로니트릴 공중합체, 가수분해된 아크릴아미드 공중합체, 에틸렌-말레산 무수물 공중합체, 이소부틸렌-말레산 무수물 공중합체, 폴리(비닐술폰산), 폴리(비닐-포스포산), 폴리(비닐인산), 폴리(비닐황산), 술포화 폴리스티렌 및 그의 혼합물일 수 있다. 바람직한 음이온성 SAP는 폴리(아크릴산)이다.

산성 단량체, 및 존재한다면 공중합성 단량체의 중합은 가장 일반적으로 다관능성 내부 가교성 단량체의 존재하에 유리 라디칼 방법에 의해 수행된다. 산성 수지는 중합체가 수불용성이 되기에 충분한 정도로 가교결합된다. 가교결합으로 인해 산성 수지는 실질적으로 수불용성이 되며, 부분적으로 수지의 흡수 용량을 결정하는데 작용을 한다. 흡수 용도에 사용하기 위해, 산성 수지는 약하게 가교결합되며, 즉 약 20% 미만, 바람직하게는 약 10% 미만, 가장 바람직하게는 약 0.01% 내지 약 7%의 가교결합 밀도를 갖는다.

내부 가교성 단량체는 가장 바람직하게는 단량체의 총 중량을 기준으로, 약 7 중량% 미만, 전형적으로 약 0.1 내지 약 5 중량%의 양으로 사용된다. 내부 가교성 단량체의 예는, 제한되는 것은 아니지만 하기 화학식 I로 표시되는 폴리(메트)아크릴산 에스테르



(상기 식에서, x는 에틸렌, 프로필렌, 트리메틸렌, 시클로헥실, 헥사메틸렌, 2-히드록시프로필렌, -
 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2-$, 또는 $-(\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-\text{O})_m\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{CH}}}-$ 이고,

n 및 m은 독립적으로 5 내지 40의 정수이고, k는 1 또는 2임); 및

하기 화학식 II로 표시되는 비스아크릴아미드를 포함한다.



(상기 식에서, l은 2 또는 3임)

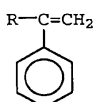
화학식 I의 화합물은 폴리올, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 트리메틸올프로판, 1,6-헥산디올, 글리세린, 펜타에리트리톨, 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜과, 아크릴산 또는 메타크릴산을 반응시킴으로써 제조된다. 화학식 II의 화합물은 폴리알킬렌 폴리아민, 예를 들면 디에틸렌테트라민 및 트리에틸렌테트라민과 아크릴산을 반응시킴으로써 얻어진다. 특정 가교성 단량체는 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제6,222,091호에 개시되어 있다. 특히 바람직한 가교결합제는 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, N,N'-메틸렌비스메타크릴아미드, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트이다.

산성 수지와 마찬가지로, 본 발명의 SAP 입자에 유용한 염기성 흡수성 수지, 즉 양이온성 SAP는 강 또는 약 염기성 흡수성 수지일 수 있다. 그러므로, 강 또는 약 염기성인 염기성 수지는 그의 하전된 형태로 SAP로서 작용하는 임의의 수지일 수 있다. 염기성 흡수성 수지는 단일 수지 또는 수지 혼합물일 수 있다. 염기성 수지는 단독중합체 또는 공중합체일 수 있다. 염기성 수지의 동일성은, 염기성 수지가 하전된 형태일 때 수중에서 그의 중량의 10배 이상을 팽윤하고 흡수할 수 있다면 제한되지 않는다. 약 염기성 수지는 바람직하게는 그의 양이온 형태로 존재하며, 즉 약 25% 내지 100%의 염기성 잔기, 예를 들면 아미노기가 하전된 형태로 존재한다. 강 염기성 수지는 일반적으로 수산화물 (OH) 또는 중탄산염 (HCO₃) 형태로 존재한다.

염기성 흡수성 수지는 일반적으로 약하게 가교결합된 수지, 예를 들면 폴리(비닐아민) 또는 폴리(디아لك아미노알킬 (메트)아크릴아미드)이다. 염기성 수지는, 예를 들면 약하게 가교결합된 폴리에틸렌아민, 폴리(알릴아민), 폴리(알릴구아니딘), 폴리(디메틸디아릴암모늄 히드록시드), 4차화 폴리스티렌 유도체, 구아니딘-변성 폴리스티렌, 4차화 폴리((메트)아크릴아미드) 또는 에스테르 유사체일 수 있다. 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제6,235,965호를 참조한다. 약하게 가교결합된 염기성 흡수성 수지는 산성 흡수성 수지에 대해 상기한 바와 같이 다른 공중합성 단위를 함유할 수 있으며, 다관능성 유기 화합물을 사용하여 가교결합된다. 바람직한 염기성 수지는 폴리(비닐아민), 폴리에틸렌아민, 폴리(비닐구아니딘), 폴리(디메틸아미노에틸 아크릴아미드)(폴리(DAEA)) 및 폴리(디메틸아미노프로필 메타크릴아미드)(폴리(DMAPMA))를 포함한다.

본 발명의 SAP 입자에 사용되는 염기성 흡수성 수지는 일반적으로 아미노 또는 구아니디노기를 함유한다. 따라서, 수용성 염기성 수지는 또한 비가교결합된 염기성 수지를 수성 또는 알코올성 매질에 현탁 또는 용해시키고, 그후에 염기성 수지의 아미노기와 반응에 의해 염기성 수지를 가교결합시킬 수 있는 이관능성 또는 다관능성 화합물을 첨가함으로써 용액에서 가교결합될 수 있다. 그러한 가교결합제는 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제6,235,956호에 개시되어 있다. 가교결합제는 또한 본원에 참고로 인용된 핀쉬미트, 주니어 (Pinschmidt, Jr.) 등의 미국 특허 제5,085,787호, 및 EP 450 923호에 개시되어 있다. 바람직한 가교결합제는 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (EGDGE), 수용성 디글리시딜 에테르 및 디브로모알칸, 알코올-용해성 화합물이다.

산성 수지 또는 염기성 수지에 도입하기 위한 공중합성 단량체는, 제한되는 것은 아니지만 에틸렌, 프로필렌, 이소부틸렌, C₁₋₄알킬 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 비닐 아세테이트, 메틸 비닐 에테르, 및 하기 화학식의 스티렌계 화합물을 포함한다:



상기 식에서, R은 수소 또는 C₁₋₆알킬기를 나타내고, 여기서 페닐 고리는 임의로 1 내지 4개의 C₁₋₄알킬 또는 히드록시기로 치환된다.

적합한 C₁₋₄알킬 아크릴레이트는, 제한되는 것은 아니지만 메틸 아크릴레이트, 에틸 아크릴레이트, 이소프로필 아크릴레이트, n-프로필 아크릴레이트, n-부틸 아크릴레이트 등 및 그의 혼합물을 포함한다. 적합한 C₁₋₄알킬 메타크릴레이트는, 제한되는 것은 아니지만 메틸 메타크릴레이트, 에틸 메타크릴레이트, 이소프로필 메타크릴레이트, n-프로필 메타크릴레이트

이트, n-부틸 메타크릴레이트 등, 및 그의 혼합물 또는 C₁₋₄알킬 아크릴레이트와의 혼합물을 포함한다. 적합한 스티렌계 화합물은, 제한되는 것은 아니지만 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, t-부틸 스티렌 등, 및 그의 혼합물 또는 C₁₋₄알킬 아크릴레이트 및(또는) 메타크릴레이트와의 혼합물을 포함한다.

또한, 본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자는 제한되는 것은 아니지만, 규산 나트륨과 같은 실리케이트, 알루미늄 나트륨과 같은 알루미늄에이트, 또는 알루미늄실리케이트를 포함한 무기 망상구조 형성체를 0 내지 약 25 중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 20 중량% 함유할 수 있다. 알루미늄실리케이트의 설명에 대해서는 본원에 참고로 인용된 WO 01/68156호를 참조한다.

SAP를 제조하는데 사용하기 위해 공지된 임의의 중합 개시제가 사용될 수 있다. 유용한 개시제의 예는 산화환원 및 열 개시제, 예를 들면 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제6,359,049호에 개시된 것이다. 산화환원 및 열 개시제는 단독으로 또는 적당한 조합으로 사용될 수 있다. 이들 중에서, 특히 바람직한 개시제는 과황산 암모늄 및 아황산 수소 나트륨을 포함하는 산화환원 개시제, 및 아조비스이소부티로니트릴 및 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디-히드로클로라이드 (Wako Chemicals U.S.A., Inc. (Richmond, Virginia 소재)로부터 상품명 V-50으로 시판됨)와 같은 아조 개시제이다. 개시제는 일반적으로 아크릴산 단량체의 중량 기준으로, 고형분으로 계산된 약 0.1% 내지 약 10%, 바람직하게는 단량체의 중량 기준으로 약 0.5% 내지 약 5%의 양으로 사용된다. 개시제의 양 및 종류에 따라서, 개시제는 임의로 이소프로필 알코올, 알킬 메르캅탄, 또는 폴리(아크릴산)의 분자량을 조절하기 위한 기타 사슬 전달제와 함께 사용될 수 있다.

자외선 (UV) 광이 아크릴산의 중합을 실시하는데 사용될 수도 있다. UV 광은 산화환원 개시제 및(또는) 자유 라디칼 개시제와 함께 사용될 수 있다. UV 광을 중합 단계에 사용할 때, 광개시제가 또한 당 업계의 숙련자에게 공지된 양으로 반응 혼합물에 첨가된다. 적당한 광개시제는, 제한되는 것은 아니지만 2-히드록시-1-[4-(히드록시에톡시)페닐]-2-메틸-1-프로판은 (Ciba Additives (Hawthorne, New York 소재)로부터 IRGACURE (등록상표) 2959로서 시판됨), 및 2-히드록시-2-메틸-1-페닐-1-프로판은 (역시 Ciba Additives로부터 DAROCUR (등록상표) 1173으로서 시판됨)을 포함한다.

표면 가교결합된 SAP 입자의 SAP를 제조하는데 유용한 산업적 방법은, 예를 들어 문헌 [Chapter 3 of "Modern Superabsorbent Polymer Technology," F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH (1998)]에 기재된 바와 같이 SAP를 합성하는데 통상적으로 사용되는 모든 방법을 포함한다. 아크릴산의 적당한 중합 방법은 아크릴산 및 중합 개시제를 함유하는 수용액에서 메틸렌비스아크릴아미드와 같은 내부 가교결합제의 첨가에 의한 중합 반응 및 가교결합 반응이 일어나는 수용액 중합이다.

이미 언급된 바와 같이, 중합 반응은 예를 들어, 연속 이동 콘베이어 벨트와 같은 편평한 표면 상에 압출되는 고점성의 히드로겔을 생산하도록 신속하게 진행된다. 그후에, SAP 히드로겔은 미분쇄되고, 필요시에 탄산 나트륨과 같은 적당한 염기로 중화되어 약 25 내지 약 100%, 바람직하게는 약 50 내지 약 85%, 더욱 바람직하게는 약 65 내지 약 80%의 중화도 (DN)를 갖는 SAP 히드로겔 입자를 제공한다.

중화 후에, 점성 SAP 히드로겔 입자는 탈수 (즉, 건조)되어 고체 또는 분말 형태의 SAP 입자를 얻게 된다. 탈수 단계는 예를 들어, 점성 SAP 히드로겔 입자를 강제 공기 순환 오븐에서 약 120 °C의 온도로 약 1 내지 약 2시간 동안 가열시키거나 또는 점성 히드로겔을 약 60 °C의 온도에서 밤새 가열시킴으로써 수행될 수 있다. 건조된 SAP 입자는 그후에 하기하는 바와 같은 점토의 존재하에 표면 가교결합제로 표면 가교결합된다.

바람직한 SAP는 중화된 폴리(아크릴산), 즉 PAA이다. 한가지 비제한적인 SAP 입자의 제조 방법은 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제6,187,828호에 개시되어 있다. 적합한 PAA는 다음과 같이 제조될 수 있다. 이러한 개시는 주로 폴리(아크릴산) (즉, PAA)의 제조에 관한 것이지만, 기타 산성 및 염기성 흡수성 수지가 동일한 또는 유사한 방법에 의해 제조될 수 있다.

실시예

실시예 1

일반적으로, PAA는 약 10 내지 약 40 중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 35 중량%, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 약 30 중량%, 가장 바람직하게는 약 25 내지 약 28 중량%의 아크릴산과, 적당량의 내부 가교성 단량체를 함유하는 수용액으로부터 제조될 수 있다. 그렇게 얻어진 PAA는, 탄산 나트륨, 탄산 칼륨, 탄산 암모늄, 수산화 나트륨 또는 그의 혼합물에 의해 DN=60-95로 중화된다.

특히, 25 중량%의 아크릴산, 0.07 몰%의 메틸렌비스아크릴아미드, 18 °C의 개시제 온도에서 적당한 수준의 개시제 (2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드 및 과황산 나트륨)을 함유하는 용액은 히드로겔을 생산하며, 그것은 탄산 나트륨 분말로 DN=75%로 중화되고, 그후에 건조되고, 밀링되고, 크기 분류되고 표면 가교결합에 의해 후-변형될 때, 41.2 gm/gm의 평균 겔 용적, 34.1 gm/gm (0.28 psi 하중) 및 27.1 gm/gm (0.7 psi 하중)의 하중 흡수 (AUL), 7.7 중량%의 추출가능 물질 및 140 ppm의 잔류 아크릴산 함량을 가진 PAA를 생산하였다.

본 발명의 중요한 특징에 따라서, 점토 존재하의 표면 가교결합이 SAP로부터의 SAP 미분을 감소시키거나 본질적으로 제거하므로 건조 밀링된 SAP 입자로부터 SAP 미분을 체질할 필요가 없다. 필요시에 또는 원한다면, 큰 입자 크기의, 예를 들면 직경이 800 μm를 초과하는 SAP 입자는 건조 밀링된 SAP 입자로부터 체질될 수 있다.

표면 가교결합제

본 발명의 SAP 입자는 표면 가교결합된다. 표면 가교결합은 SAP 입자를 표면 가교결합제 용액과 접촉시켜 SAP 입자의 외표면 만을 주로 습윤시킴으로써 이루어진다. 그후에, 바람직하게는 적어도 SAP 입자의 습윤 표면을 가열시킴으로써 SAP 입자의 표면 가교결합 및 건조가 수행된다.

일반적으로, SAP 입자는 표면 가교결합제 용액으로 표면 처리된다. 용액은 적합한 용매, 예를 들면 물 또는 알코올 중의 표면 가교결합제를 약 0.01 내지 약 4 중량%, 바람직하게는 약 0.4 내지 약 2 중량% 함유한다. 용액은 SAP 입자 대 표면 가교결합제 용액을 약 1:0.01 내지 약 1:0.5 중량부의 비로 하여 자유롭게 텀블링하는 SAP 입자의 표면 상에 미세 분무액으로서 적용될 수 있다. 목적하는 흡수 특성을 얻기 위해, 표면 가교결합제는 SAP 입자의 표면 상에 골고루 분포된다. 이러한 목적을 위하여, 혼합은 적합한 믹서, 예를 들면 유동층 믹서, 패들 믹서, 회전 원판 믹서, 리본 믹서, 스크류 믹서, 밀링 롤 또는 트윈-웜 (twin-worm) 믹서에서 수행된다.

표면 가교결합제는 표면 가교결합된 SAP 입자의 0.001 내지 약 5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 약 2 중량%의 양으로 존재한다. 본 발명의 충분한 이점을 얻기 위하여, 표면 가교결합제는 표면 가교결합된 SAP 입자의 약 0.05 내지 약 1 중량%의 양으로 존재한다.

표면 처리된 SAP 입자의 가교결합 반응 및 건조는 표면 처리된 SAP 입자를 적당한 온도, 예를 들면 약 25 내지 약 250 °C, 바람직하게는 약 105 내지 약 200 °C의 온도에서 약 60 내지 약 180 분, 바람직하게는 약 60 내지 약 150분 동안 가열시킴으로써 이루어진다. 그러나, SAP 입자의 표면 가교결합을 얻기 위한 임의의 다른 가교결합제 반응 방법, 및 마이크로웨이브 에너지와 같은 임의의 다른 SAP 입자 건조 방법이 사용될 수 있다.

표면 가교결합제에 의한 표면 처리, 및 이후 또는 동시의 가열은 SAP 입자의 표면 부근에 추가의 중합체 가교결합을 제공한다. SAP 입자의 표면에서 내부로의 가교결합의 점차적 이행, 즉 가교결합 밀도의 비등방성은 깊이 및 프로파일 둘다에서 변화될 수 있다. 따라서, 예를 들어 표면 가교결합의 깊이는 높은 가교결합도에서 낮은 가교결합도로 비교적 예리하게 전이되는 경우 알 수 있다. 다르게는, 표면 가교결합의 깊이는 더 넓은 전이의 경우 SAP 입자의 크기의 상당한 부분일 수 있다.

표면 가교결합은 일반적으로 SAP 입자의 최종 경계가 (예를 들면, 분쇄, 압출 또는 발포에 의해) 본질적으로 형성된 후에 수행된다. 그러나, 최종 경계의 형성과 동시에 표면 가교결합을 실시할 수도 있다. 또한, SAP 입자 경계의 약간의 추가의 변화는 표면 가교결합이 도입된 후에도 일어날 수 있다.

적합한 표면 가교결합제는, 제한되는 것은 아니지만 디- 또는 폴리글리시딜 화합물, 예를 들면 디글리시딜 포스포네이트, 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 및 폴리알킬렌 글리콜의 비스클로로히드린 에테르; 알콕시실릴 화합물; 폴리에테르 또는 치환 탄화수소계 폴리아지리딘, 예를 들면 비스-N-아지리디노메탄; 폴리아민 또는 폴리아미도아민 및 그의 에피클로로히드린과의 반응 생성물; 폴리올, 예를 들면 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 1,4-부탄디올, 글리세롤, 메틸트리글리콜, 폴리에틸렌 글리콜 (200-10,000의 평균 분자량 M_w 을 가짐), 디- 및 폴리글리세롤, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 이들 폴리올의 에톡실레이트 및 그의 카르복실산 또는 탄산과의 에스테르, 예를 들면 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트; 탄산 유도체, 예를 들면 우레아, 티오우레아, 구아니딘, 디시안디아미드, 2-옥사졸리딘 및 그의 유도체, 비스옥사졸린, 폴리옥사졸린, 디- 및 폴리이소시아네이트; 디- 및 폴리-N-메틸올 화합물, 예를 들면 메틸렌비스(N-메틸올메타크릴아미드) 또는 멜라민-포름알데히드 수지; 2개 이상의 봉쇄 이소시아네이트기를 갖는 화합물, 예를 들면 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-온으로 봉쇄된 트리메틸헥사메틸렌 디이소시아네이트를 포함한다.

특히 적합한 표면 가교결합제는 디- 또는 폴리글리시딜 화합물, 예를 들면 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르이다. 음이온성 및 양이온성 SAP에 대한 추가의 표면 가교결합제, 및 SAP 입자의 표면 가교결합 및 어닐링 방법에 대해서는 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제6,159,591호를 참조한다.

산성 또는 염기성 흡수성 수지에 대하여, 적합한 표면 가교결합제는 산 잔기 또는 아미노기와 반응하고 수지를 가교결합시킬 수 있다. 바람직하게는, 표면 가교결합제는 알코올 용해성 또는 수용성이며, 조절된 방식으로, 바람직하게는 약 25 내지 약 180 °C의 온도에서 가교결합이 일어나도록 수지와 충분한 반응성을 갖는다.

산성 수지에 대한 적당한 표면 가교결합제의 비제한적 예는 다음을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다:

- (a) 폴리히드록시 화합물, 예를 들면 글리콜 및 글리세롤;
- (b) 금속 염;
- (c) 4차 암모늄 화합물;
- (d) 다관능성 에폭시 화합물;
- (e) 알킬렌 카보네이트, 예를 들면 에틸렌 카보네이트 또는 프로필렌 카보네이트;
- (f) 폴리아지리딘, 예를 들면 2,2-비스히드록시메틸부탄올 트리스[3-(1-아지리딘 프로피오네이트)];
- (g) 할로에폭시, 예를 들면 에피클로로히드린;
- (h) 폴리아민, 예를 들면 에틸렌 디아민;

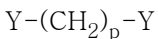
(i) 폴리아소시아네이트, 예를 들면 2,4-톨루엔 디이소시아네이트;

(j) 히드록시알킬아미드, 히드록시알킬아민 및 옥사졸리늄 이온 (미국 특허 제6,376,618호, 미국 특허 제6,391,451호, 및 WO 01/8959호에 개시됨), 예를 들면 PRIMIDTM XL-552 (EMS-CHEMIE (Dornet, Switzerland 소재) 제품)로서 시판되는 비스[N,N-디(β-히드록시에틸)]아디파미드, 비스[N,N-디(β-히드록시프로필)]숙신아미드, 비스[N,N-디(β-히드록시에틸)]아젤라미드, 비스[N,N-디(β-히드록시프로필)]아디파미드, 비스[N-메틸-N-(β-히드록시에틸)]옥사미드 및 PRIMIDTM QM-1260;

(k) 당업계의 숙련자에게 공지된 산성 흡수성 수지에 대한 기타 가교결합제.

염기성 수지에 대한 적당한 표면 가교결합제의 비제한적 예는 다음을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다:

(a) 디할리드 및 디술폰산 에스테르, 예를 들면 하기 화학식의 화합물



상기 식에서, p는 2 내지 12의 수, Y는 독립적으로 할로 (바람직하게는 브로모), 토실레이트, 메실레이트 또는 기타 알킬, 또는 아릴 술폰산 에스테르;

(b) 다관능성 아지리딘;

(c) 다관능성 알데히드, 예를 들면 글루타르알데히드, 트리옥산, 파라포름알데히드, 테레프탈알데히드, 말론알데히드, 및 글리옥살, 및 그의 아세탈 및 중아황산염;

(d) 할로히드린, 예를 들면 에피클로로히드린;

(e) 다관능성 에폭시 화합물, 예를 들면 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 비스페놀 A 디글리시딜 에테르 및 비스페놀 F 디글리시딜 에테르;

(f) 다관능성 카르복실산 및 그로부터 유래된 에스테르, 산 염화물 및 무수물, 예를 들면 탄소 원자수 2 내지 12의 디- 및 폴리카르복실산, 및 그로부터 유래된 메틸 및 에틸 에스테르, 산 염화물 및 무수물, 예를 들면 옥살산, 아디프산, 숙신산, 도데칸산, 말론산 및 글루타르산, 및 그로부터 유래된 에스테르, 무수물 및 산 염화물;

(g) 유기 티타네이트, 예를 들면 TYZOR (등록상표) AA (E.I. DuPont de Nemours (Wilmington, DE 소재)로부터 시판됨);

(h) 멜라민 수지, 예를 들면 CYMEL (등록상표) 수지 (Cytec Industries (Wayne, NJ 소재)로부터 시판됨);

(i) 히드록시메틸 우레아, 예를 들면 N,N'-디히드록시메틸-4,5-디히드록시에틸렌 우레아;

(j) 다관능성 이소시아네이트, 예를 들면 톨루엔 디이소시아네이트, 이소포론 디이소시아네이트, 메틸렌 디이소시아네이트; 및

(k) 당업계의 숙련자에게 공지된 염기성 흡수성 수지에 대한 기타 가교결합제.

다음 실시예는 SAP 입자의 표면 가교결합을 예시한다. 다음 실시예에서, SAP 입자는 수산화 나트륨으로 약 75 내지 약 80% 중화된, 약하게 가교결합된 PAA이다.

실시예 2

1 내지 5 중량%의 PRIMIDTM XL-552 및 0 내지 37.5 중량%의 프로필렌 글리콜을 함유하는 수용액을 SAP 입자 100 g 당 약 4 내지 약 10 g의 속도로 SAP 입자의 표면에 적용하였다. 그후에, 표면 처리된 SAP 입자를 약 150 내지 약 170 °C에서 약 60 내지 약 120분 동안 열 처리하였다. SAP 입자 100 g 당 용액 약 7 g으로 적용된 3.5% PRIMIDTM XL-552/25% 프로필렌 글리콜 용액을 사용하고 그후에 160 °C에서 약 120분 동안 열 처리하여 우수한 결과를 얻었다.

점토

본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자에 유용한 점토는 팽윤 또는 비팽윤성 점토일 수 있다. 팽윤성 점토는 물 흡수력을 가지며, 팽윤성 충상 유기 물질이다. 적합한 팽윤성 점토는, 제한되는 것은 아니지만 몬모릴로나이트, 사포나이트, 논트로나이트, 라포나이트, 베이델라이트, 헥토라이트, 사우코나이트, 스티븐사이트, 질석(버미큘라이트), 볼콘스코이트, 마가다이트, 메드몬타이트, 케냐아이트 및 그의 혼합물을 포함한다.

바람직하게는, 팽윤성 점토는 스멕타이트 또는 질석 점토이다. 더욱 바람직하게는, 점토는 스멕타이트 점토이다. 적합한 스멕타이트의 예는, 제한되는 것은 아니지만 몬모릴로나이트 (종종 벤토나이트로서 칭함), 베이델라이트, 논트로나이트, 헥토라이트, 사포나이트, 사우코나이트 및 라포나이트를 포함한다. 벤토나이트는 몬모릴로나이트가 풍부하며 다른 스멕타이트 및 비점토 광물 구성성분을 포함하는, 점토 입자의 천연 조합물이다.

적합한 비팽윤성 점토는, 제한되는 것은 아니지만 카올린 광물 (카올리나이트, 디카이트 및 나크라이트 포함), 사문석 광물, 운모 광물 (일라이트 포함), 클로라이트 광물, 세포라이트, 팔리고르스카이트, 보오크사이트 및 그의 혼합물을 포함한다.

점토는 또한 친유기성 점토일 수 있다. 여기에 또한 이후에 사용되는 용어 "친유기성"은 그의 자체 중량 이상의, 바람직하게는 그의 자체 중량의 몇배의 수-불혼화성 유기 화합물을 흡수하는 화합물의 특성으로서 정의된다. 친유기성 화합물은 임의로 물 또는 수-혼화성 화합물을 흡수할 수 있다.

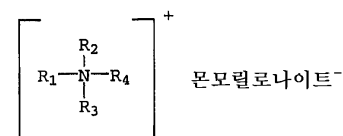
용어 "친유기성 점토" 및 "유기점토"는 본원에서 점토 층간에 존재하는 금속 양이온 (예를 들면, 나트륨 및(또는) 칼륨) 대신 치환된 유기암모늄 이온을 갖는 각종 유형의 점토, 예를 들면 스멕타이트를 의미하는 것으로 상호교환적으로 사용된다. 용어 "유기암모늄 이온"은 하나 이상의 수소 원자가 지방족 또는 방향족 유기 기로 대체된 치환된 암모늄 이온을 의미한다. 그러므로, 유기점토는 무기 성분 및 유기 성분을 갖는 고체 화합물이다.

친유기성 점토의 바람직한 점토 기질은 스멕타이트형 점토, 특히 점토 100 g 당 75 밀리당량 이상의 양이온 교환 용량을 갖는 스멕타이트형 점토이다. 유용한 점토 기질은, 제한되는 것은 아니지만 천연 와이오밍 종류의 벤토나이트 및 유사한 점토, 및 마그네슘-리튬 실리케이트 점토인 헥토라이트를 포함한다. 점토는 바람직하게는 먼저 그들이 이미 이러한 형태가 아닌 경우 나트륨 형태로 전환된다. 이러한 전환은 당 업계에 공지된 방법에 의해 가용성 나트륨 화합물을 사용하여 양이온 교환 반응에 의해 실시될 수 있다. 합성적으로 제조된 스멕타이트형 점토, 예를 들면 몬모릴로나이트, 벤토나이트, 베이델라이트, 헥토라이트, 사포나이트 및 스티븐사이트가 또한 이용될 수 있다. 다른 유용한 점토 기질은 논트로나이트, 일라이트, 아타풀자이트 및 홀러스 어스를 포함한다.

본 발명에 유용한 유기점토는 또한 본원에 참고로 인용된 하우스저 (Hauser)의 미국 특허 제2,531,427호에 기재된 것을 포함한다. 이러한 유기점토는 미처리된 점토가 물에서 나타내는 일부 특성, 예를 들면, 유기 액체에서 팽윤하고 안정한 겔 및 콜로이드 분산액을 형성하는 능력을 무기 액체에서 나타내는 변성 점토이다.

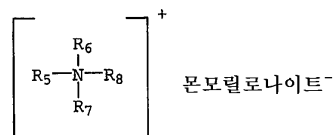
일반적으로, 점토 기질 상에 치환된 유기암모늄 이온은 탄소원자수 1 내지 24의 지방족 탄화수소 잔기 내지 페닐 고리 상에 치환된 각종 기를 가질 수 있는 벤질기와 같은 방향족 유기 잔기인 유기 기를 갖는다. 암모늄 이온 상에 치환된 지방족 탄화수소 잔기에 대한 벤질의 수는 지방족 잔기 당 3 내지 0의 방향족 잔기로 가변적일 수 있다 (즉, 디메틸 디옥타데실 0:2, 메틸 벤질 디옥타데실 1:2, 디벤질 디옥타데실 2:2, 트리벤질 옥타데실 3:1 및 메틸 디벤질 옥타데실 2:1). 점토 기질 상에 치환된 유기암모늄 이온의 양은 일반적으로 친유기성 점토의 약 0.5 내지 약 50 중량%이다.

바람직한 유기점토는 다음 유형의 유기암모늄 양이온 변성 몬모릴로나이트 점토 중 하나 이상을 포함한다:



상기 식에서, R_1 은 탄소 원자수 20 이상, 및 예를 들면 24 이하의, 바람직하게는 탄소 원자수 12 내지 18의 사슬 길이를 갖는 알킬기이고; R_2 는 수소, 벤질, 또는 탄소 원자수 10 이상, 및 예를 들면 24 이하의, 바람직하게는 탄소 원자수 12 내지 18의 알킬기이고; R_3 및 R_4 는 독립적으로 저급 알킬기, 즉 탄소 원자수 1 내지 4의 사슬을 갖는 알킬기, 바람직하게는 메틸기이다.

다른 유용한 유기점토는 벤질 유기점토, 예를 들면 디메틸 벤질 (수소화 수지) 암모늄 벤토나이트; 메틸 벤질 디(수소화 수지) 암모늄 벤토나이트; 및 더욱 일반적으로 하기 화학식으로 표시되는 유기암모늄-양이온 변성 몬모릴로나이트 점토를 포함한다:



상기 식에서, R_5 는 CH_3 또는 $C_6H_5CH_2$ 이고; R_6 은 $C_6H_5CH_2$ 이고; R_7 및 R_8 은 독립적으로 탄소 원자수 14 내지 22의 장쇄 알킬 라디칼을 함유하는, 가장 바람직하게는 상기 장쇄 알킬 라디칼의 20% 내지 35%가 16개의 탄소 원자를 함유하고 상기 장쇄 알킬 라디칼의 60% 내지 75%가 18개의 탄소 원자를 함유하는 알킬기이다.

그렇게 변형될 수 있는 몬모릴로나이트 점토는 벤토나이트 암석의 주요 구성성분이며, 예를 들어 문헌 [Berry & Mason, "Mineralogy," pp. 508-509 (1959)]에 기재된 화학 조성 및 특징을 갖는다. 이러한 유형 (즉, 유기점토)의 변성 몬모릴로

나이트 점토는 서던 클레이 프로덕츠, 인크. (Southern Clay Products, Inc.; Gonzales, Texas)로부터 CLAYTONE (등록상표) 34 및 40과 같은 상품명으로 또한 엔엘 인더스트리스, 인크. (NL Industries, Inc.; New York, NY)로부터 BENTONE (등록상표) 27, 34 및 38과 같은 상품명으로 시판된다. 본 발명에 유용한 기타 유기점토는 고급 디알킬 디메틸 암모늄 유기점토, 예를 들면 디메틸 디(수소화 수지(tallow)) 암모늄 벤토나이트; 벤질 암모늄 유기점토, 예를 들면 디메틸 벤질(수소화 수지) 암모늄 벤토나이트; 및 에틸히드록시 암모늄 유기점토, 예를 들면 메틸 비스(2-히드록시에틸) 옥타데 실 암모늄 벤토나이트이다. 비광용 친유기성 점토의 예는 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 아민, 예를 들면 프로필아민, 부틸아민 또는 옥틸아민으로 처리된 벤토나이트 점토이다.

기타 시판되는 점토는 엔겔하드 코퍼레이션 (Engelhard Corporation; Iselin, NJ)으로부터 판매되는 ULTRAGLOSS (등록상표) 점토(수화 카올린); 나노코르 테크놀로지스 (Nanacor Technologies; Arlington Heights, IL)로부터 판매되는 정제된 점토; 및 후버 (Huber; Atlanta, GA)로부터 판매되는 HYDROGLOSS (등록상표)를 포함한다.

점토는 다량의 수성 유체의 흡수 및 보유에 대하여 SAP와 유사하게 기능하지 않는다. 점토는 일반적으로 SAP의 하나 이상의 특성을 개선시키기 위한 SAP 입자에 대한 희석제를 의미하거나 희석제로서 간주된다. 또한, 다른 SAP 특성은 SAP를 점토로 희석시킴으로써 역효과를 받을 것으로 예상된다. 그러나, 표면 가교결합 단계 중에 SAP 입자에 약 12 내지 약 35 중량%의 점토를 첨가한 후에 SAP와 관련된 유익한 특성이 감소되지 않는 반면, SAP 미분과 관련된 문제점은 개선되거나 극복되는 것으로 밝혀졌다.

그러므로, 본 발명은 표면 가교결합 단계 중에 충분한량의 점토를 SAP 입자에 도입하여 SAP를 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다. 개선점은 SAP 미분의 발생 및 재순환을 감소시키거나 본질적으로 배제하는 것이다. 그러므로, SAP 생산이 증가되고 비용이 절감된다.

다음 실시예는 본 발명의 2가지 비제한적 실시태양을 예시한다.

실시예 3

이 실시예에서는, SAP 미분을 포함한 SAP 입자를 카올린 점토 슬러리의 존재하에 표면 가교결합시켰다. 특히, 체질되지 않은 PAA (DN=73) (1000 g)을 로디지 (Lodige) 모델 M5B 코팅기에서 물 (21 g), 프로필렌 글리콜 (21 g), 카올린 점토 슬러리 (286 g, 70% 활성) 및 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (2 g)를 함유하는 혼합물로 분무시켰다.

표면 처리된 SAP 입자는 20% boaa (아크릴산 중량 기준) 카올린 점토, 및 0.2% boaa 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르를 함유하였다. 코팅기는 표면 처리된 SAP 입자를 가열시키기 위한 재킷을 갖추도록 구성된다. 코팅 시간은 약 1분이었다. SAP 입자 및 혼합물 둘다의 온도는 25 °C였다. 혼합물의 완전한 첨가 후에, 표면 처리된 SAP 입자를 30분에 걸쳐 120 °C로 가열하였다. 120 °C에 도달한 후에, 표면 처리된 SAP 입자를 추가로 1시간 동안 가열하여 표면 가교결합을 실시하였다. 결과의 표면 가교결합된 SAP 입자는 SAP 입자 표면 부근에 위치된 점토를 갖는다.

이 실시예에서, 출발 PAA는 약 20 중량%의 SAP 미분 (즉, <200 미크론 직경)을 함유하였다. 일반적인 제조 공정에서는, 추가의 5 중량%의 SAP 미분이 표면 가교결합 후에 생성물로부터 제거된다 (즉, 총 25 중량%의 SAP 미분이 제거된다). 상기 실시예 3에서는, 4 중량% 만의 SAP 미분이 최종 생성물로부터 제거되었다. 그 결과 일반적으로 SAP 제조 공정으로 재순환될 SAP 미분의 약 80 내지 85%가 제거/감소된다.

실시예 3은 25% SAP 미분을 발생시키는 본 발명의 SAP 제조 공정이 표면 가교결합 단계 중에 SAP 입자에 점토를 첨가함으로써 SAP 처리 및 공정 경제성 면에서 실질적으로 개선될 수 있음을 나타낸다. SAP 미분의 양의 감소 또는 본질적인 제거는 SAP 생산 용량을 증가시키는데, 그 이유는 2번째 건조되어야 하는 재순환 SAP 미분이 소량 뿐이기 때문이다. 또한, SAP 미분을 제거하기 위한 SAP 입자의 체질, SAP 미분의 재순환 및 재순환 공정의 제어와 관련된 실질적인 비용이 절감되거나 배제된다.

다음 실시예는 성능 이점이 또한 점토 존재하에 SAP 미분이 없는 SAP 입자를 표면 가교결합시킴으로써 얻어짐을 나타낸다.

실시예 4

이 실시예에서는, 80 중량% PAA (DN=73), 20 중량% 규산 나트륨을 함유하고 SAP 미분을 포함하지 않는 SAP를 다음과 같이 점토 존재하에 표면 가교결합시켰다. 처음에, 다음 혼합물을 제조하였다: 물 (21 g), 프로필렌 글리콜 (21 g), 실시예 3에서와 같은 카올린 점토 슬러리 (143 g (10% boaa), 246 g (20% boaa) 또는 429 g (30% boaa)) 및 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (2 g (0.2% boaa) 및 3 g (0.3% boaa)).

그후에, 혼합물을 SAP에 적용하여 0.2 중량% 또는 0.3 중량%의 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (boaa)로 표면 가교결합되고 SAP 입자 표면 부근에 10 중량%, 20 중량% 또는 30 중량%의 카올린 점토 (boaa)를 함유하는 SAP 입자를 제공하였다. 표면 처리 및 표면 가교결합은 실시예 3에서와 같이 실시하였다.

결과의 표면 가교결합된 SAP 입자는 AUL 및 CRC와 같은 전형적으로 측정되는 특성에 대해서, 점토가 존재하지 않는 동일한 표면 가교결합된 SAP 입자에 비해 10%의 성능 개선을 나타내었다. 본 발명의 표면 가교결합된 입자는 또한 SFC의 실질적인 증가, 즉 약 20×10^7 cm²/sec/g에서 약 100×10^7 cm²/sec/g으로의 증가를 나타내었다. 그러한 결과는 SAP 내의 희석제가 총 40 중량%인, 20% 규산 나트륨 및 20% 카올린 점토를 함유하는 SAP 입자에 대해서 놀라운 것이다. 그러므로, 실시예 4의 표면 처리된 SAP 입자는 높은 비율의 희석제를 함유하므로 제조하기가 더욱 경제적이면서도 놀랍게도 개선된 SAP 입자 성능을 제공한다.

다음 실시예 및 데이터는 표면 가교결합 중의 SAP로의 점토 첨가가 SAP 입자의 흡수 특성에 미치는 효과를 예시한다. 본원에 기재된 시험 결과에서는, 표면 가교결합된 SAP를 1시간 후에 0.9 psi 및 0.7 psi에서의 하중 흡수 (AUL (0.9 psi) 및 AUL (0.7 psi))에 대해 시험하였다. 하중 흡수 (AUL)는 가압하의 SAP의 유체 흡수력의 척도이다. AUL은 다음 방법에 의해 결정되었다.

SAP (0.160 g +/- 0.001 g)를 내경이 25 mm인 중공 플렉시글라스 실린더의 기저부에 부착된 140 미크론의 투수성 메쉬 상에 조심스럽게 산포시켰다. 샘플을 100 g 커버판으로 덮고 실린더 어셈블리를 칭량하였다. 가압력은 20 g/cm² (0.3 psi)이었다. 다르게는, 샘플을 250 g 또는 300 g 커버판으로 덮어서 51 g/cm² (0.7 psi) 또는 66 g/cm² (0.9 psi)의 가압력을 제공할 수 있다. 실린더의 채질된 기저부를 25 ml의 시험 용액 (일반적으로, 0.9% 염수)을 함유하는 100 mm 펠트리 디쉬에 놓고, 중합체를 1시간 동안 흡수되도록 하였다. 실린더 어셈블리를 재칭량하여, 흡수된 액체의 중량을 액체 접촉 전의 중합체의 건조 중량으로 나누어 AUL (일정 압력에서)를 계산하였다.

CRC (원심 보유 용량) 시험은 특정 원심력을 받은 SAP 입자 내에 보유된 염수 용액의 양을 측정하도록 설계되었다. CRC의 측정은 각각 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제6,187,828호 및 미국 특허 제5,633,316호에 개시되어 있다.

SAP 입자의 또다른 중요한 특성은 조성물 입자의 염수 유동 전도성 (SFC) 값에 의해 정의되는, 히드로겔 대역 또는 층을 형성하기 위해 액체로 팽윤될 때의 투과성이다. SFC는 조성물의 염수 유체 운반력, 예를 들면 팽윤된 조성물로부터 형성된 히드로겔 층의 체액 운반력을 측정하는 것이다. 비교적 높은 SFC 값을 가진 재료는 목재 펄프 섬유에 에어-레이드 웹이다. 전형적으로, 펄프 섬유의 에어-레이드 웹 (예를 들면, 0.15 g/cc의 밀도를 가짐)은 약 200×10^{-7} cm²sec/g의 SFC 값을 나타낸다. 대조적으로, 전형적인 히드로겔 형성 SAP는 1×10^{-7} cm²sec/g 이하의 SFC 값을 나타낸다. SAP 입자의 SFC 값을 결정하는 방법은 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제5,599,335호에 개시되어 있다.

가압 하의 수집 시간/재흡수 시험은 실험용 패드를 사용하여 실시하였다. 이 실험용 패드를 제조하기 위해, 11.2 g의 셀룰로스 플러프 및 13.0 g의 SAP 입자를 에어 박스에서 크기가 12 x 26 cm인 금형에 약한 진공을 가하여 균일하게 유동화하였다. 그후에, 이 조성물을 티슈지에 감싸고 200 bar의 압력하에 각각 15초 동안 2회 압축하였다. 결과의 실험용 패드를 수평 표면에 부착시켰다. 패드의 중량을 확인하고 표시하였다. 염수 용액 (0.9 중량% NaCl)을 중앙에 고리 (고리의 내경: 6.0 cm, 높이: 4.0 cm)가 있는 플라스틱 판을 통해 적용하였다. 플라스틱 판을 패드 상의 총 하중이 13.6 g/cm²가 되도록 추가의 주로 하중을 가하였다. 플라스틱 판을 패드의 중앙이 도포 고리의 중앙이 되도록 패드 상에 놓았다. 염수 용액 (80 ml)을 3회 적용하였다. 염수 용액을 측정 실린더에서 측정하고 판에 있는 고리를 통해 패드에 한번에 적용하였다. 동시에, 용액이 패드 내로 완전히 침투될 때까지 시간을 측정하였다. 측정된 시간을 수집 시간 1로서 기록하였다. 그후에, 패드를 판과 함께 20분 동안 칭량하였으며, 그 하중은 13.6 g/cm²에서 더 유지되었다. 그 후, 판을 제거하고, 필터지 (Schleicher & Schuell, 1450 CV)(10 g±0.5 g)를 중앙점 상에 놓고 주 (면적 10 cm x 10 cm, 중량 3.5 kg)로 15초 동안 하중을 가하였다. 이 기간 후에, 주를 제거하고 필터지를 재칭량하였다. 중량 차이는 재흡수 1로서 언급된다. 그후에, 도포 고리를 가진 플라스틱 판을 다시 패드 상에 놓고 염수를 두번째 적용하였다. 측정된 시간을 수집 시간 2로서 기록하였다. 절차를 기재된 바와 같이 반복하였지만, 45 g ± 0.5 g 필터지를 재흡수 시험에 사용하였다. 재흡수 2를 측정하였다. 동일한 방법을 이용하여 수집 시간 3을 확인하였다. 50 g ± 0.5 g 필터지를 사용하여 재흡수 3을 확인하였다.

놀랍게도, SAP 입자의 흡수 및 보유 특성이 SAP 입자의 표면 가교결합 중에 SAP 입자에 점토를 첨가함으로써 개선될 수 있는 것으로 밝혀졌다. SAP 입자의 표면 부근에 점토를 함유하는 결과의 표면 가교결합된 SAP 입자는 개선된 유체 수집 속도, 및 유체 팽윤된 SAP 히드로겔 입자를 통한 개선된 유체 투과성 (즉, SFC)을 나타낸다.

또한, SAP 입자의 표면 부근의 점토의 존재는 SAP 미분의 발생 및 재순환을 실질적으로 감소시켜, SAP 히드로겔 입자의 제조, 특히 건조를 용이하게 하고 흡수성 제품의 생산 중에 취급하기가 더욱 쉬운 SAP 입자를 제공한다. 추가의 이점으로서, 건조된 SAP 입자의 표면 상에 존재하는 점토가 가공 조제로서 작용하여 흡수성 제품의 제조시에, 특히 습한 환경에서 SAP 입자의 취급을 용이하게 한다. 이들 특징은 단위 시간 당 SAP의 생산량을 상응하게 개선시키며 SAP 입자의 제조 시간 및 비용을 감소시킨다.

본원에서 기초하지는 않지만, 표면 가교결합 단계 중에 SAP 입자에 점토를 첨가하면 SAP 미분이 응집되며 SAP 히드로겔로의 첨가에 의한 SAP 미분의 재순환이 감소되거나 본질적으로 배제되는 것으로 이론화된다. 본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자는 또한 개선된 유체 수집 속도, 투과성 및 유체 흡수 후의 건조감을 나타낸다.

다음 실시예 및 시험 결과는 표면 가교결합 단계 중의 SAP 입자 표면 상의 점토의 혼입에 의해 얻어진 예상치 못한 새로운 결과를 예시한다. 다음 실시예 및 시험에 예시된 바와 같이, 본 발명은 개선된 유체 수집 속도 및 팽윤된 SAP 입자를 통한 개선된 유체 투과성을 갖는 SAP 입자를 제공한다.

실시예 5

발포성 중합체 재료로 절연된 10 L 용량 폴리에틸렌 용기에, 탈이온수 3400 g 및 아크릴산 1400 g을 넣었다. 그후에, 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르 (12.6 g) 및 폴리아미도아민-에피클로르하이드린 부가물의 15% 수용액 (75 g) (Hercules에서 시판되는 RETEN (등록상표) 204 LS)를 내부 가교성 단량체로서 첨가하였다. 10 °C의 온도에서, 탈이온수 25 g에 용해된 2,2'-아조비스아미디노프로판 디히드로클로라이드 2.2 g, 및 탈이온수 150 g에 용해된 과산화이황산 칼륨 4 g을 연속하여 교반시키며 반응 혼합물에 첨가하였다. 그후에, 질소 스트림을 용액에 30분 동안 버블링시켜 결과 용액을 탈산소화하고, 이어서 탈이온수 25 g에 용해된 아스코르브산 0.4 g을 첨가하였다. 그후에, 반응 용액을 교반시키지 않고 그대로 두고, 중합 온도를 약 95 °C로 상승시켰다. 고체 SAP 히드로겔을 얻고, 이후에 기계적 미분쇄하고, 50% 수산화 나트륨 용액을 첨가하여 pH 6.0으로 조정하였다. 그후에, 히드로겔을 건조시키고, 분쇄하고 <850 μm의 입자 크기 분포로 분류하였다. <150 μm인 SAP 입자의 양은 18 중량%였다. 그후에, SAP 입자 (1 kg)를 보습 (plowshare) 혼합기에서 1,2-프로필렌 글리콜 (25 g), 중류수 (25 g), 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (2.0 g), 및 각종 양의 점토 슬러리 (70 중량% 점토를 함유하는, 앵겔하드 인더스트리스로부터의 ULTRA WHITE (등록상표) 90 점토 슬러리)를 함유하는 용액으로 분무하고, 이어서 140 °C에서 2시간 동안 가열하였다. 표면 가교결합된 SAP 입자의 흡수 특성 및 입자 크기 분포는 다음과 같다:

건조 분말 기준의 점토의 양 (중량%)	CRC* (g/g)	AUL 0.9 psi* (g/g)	SFC* (cm ³ sec/g)	입자 <200 μ m (중량%)	입자 >800 μ m (중량%)
0	20.5	19.6	50 x 10 ⁻⁷	21	0.6
5	20.4	19.8	55 x 10 ⁻⁷	20	1.2
10	20.7	19.2	60 x 10 ⁻⁷	16	0.9
15	20.3	19.5	110 x 10 ⁻⁷	4.5	1.6
20	20.8	19.5	155 x 10 ⁻⁷	2.7	1.2
25	19.9	18.9	185 x 10 ⁻⁷	1.7	2.0
30	18.2	17.8	220 x 10 ⁻⁷	1.5	4.4
35	17.4	16.9	250 x 10 ⁻⁷	1.2	7.8
* 150-800 μ m까지 분류한 후에 측정된 특성					

비교예 1

SAP 히드로겔을 건조시키고, 분쇄하고 150-850 μ m의 입자 크기 분포로 분류한 것을 제외하고는 실시예 5를 반복하였다. SAP 입자 (1 kg)를 보습 혼합기에서 1,2-프로필렌 글리콜 (25 g), 증류수 (25 g), 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 (2.0 g)을 함유하는 용액으로 분무하고, 이어서 140 °C에서 2시간 동안 가열하였다. 표면 가교결합 단계 중에 SAP 히드로겔에 점토를 첨가하지 않았다. 표면 가교결합된 SAP 입자의 흡수 특성은 다음과 같다:

CRC = 20.3 g/g

AUL (0.9 psi) = 19.8 g/g

SFC = 75 x 10⁻⁷ cm³sec/g.

실시예 5 및 비교예 1은 표면 가교결합 단계 중의 SAP 입자로의 점토의 첨가가 SAP의 유체 흡수 및 보유 특성에 역효과를 나타내지 않고 SAP 미분 (즉, <200 μ m 직경)의 양을 실질적으로 감소시킴을 나타낸다.

실시예 6

25 중량% 아크릴산, 아크릴산 기준 (boaa)의 0.6 중량% 에톡실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 boaa, 0.28 중량% 과황산 나트륨 boaa, 0.075 중량% DAROCURE (등록상표) 1173 boaa 및 0.025 중량% IRGACURE (등록상표) 651을 함유하는 수성 단량체 혼합물을 제조하여 12 °C로 냉각하였다. 그후에, 결과의 단량체 혼합물을 UV 광 (UV 강도 = 20 mW/cm²) 하에 12.5분 동안 중합하였다. 형성된 PAA 히드로겔을 육분쇄기가 부착된 키친에이드 모델 K5SS 혼합기를 통해 압출시켰다. 그후에, 탄산 나트륨을 히드로겔에 첨가하여 아크릴산 기를 75 몰%로 중화하고, 이어서 추가로 2회 압출시켰다. 히드로겔을 150 °C에서 1시간 동안 건조시키고, 그후에 밀링시키고 <800 μ m로 크기 분류하였다. 직경이 <200 μ m인 SAP 입자의 양은 21 중량%였다. 그후에, 분말 기준의 0.1 중량% 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 분말 기준의 1.65 중량% 프로필렌 글리콜, 분말 기준의 증류수 3.33 중량% 및 각종 양의 점토 슬러리 (70 중량% 점토를 함유하는 ULTRA WHITE (등록상표) 90 점토 슬러리)를 함유하는 용액을 SAP 입자 상에 분무하고, 이어서 150 °C에서 1시간 동안 가열하여 건조 SAP 입자를 표면 가교결합시켰다. 결과의 표면 가교결합된 SAP 입자의 흡수 특성은 다음과 같다:

건조 분말 기준의 점토의 양 (중량%)	CRC* (g/g)	AUL 0.7 psi* (g/g)	AUL 0.7 psi* (g/g)	입자 <200 μ m (중량%)	입자 >800 μ m (중량%)
0	29.2	29.9	23.4	26	1.3
5	28.9	29.5	23.2	24	1.2
10	28.5	29.3	22.8	20	1.5
15	28.1	29.0	22.4	5	1.6
20	27.1	28.7	22.0	3	1.8
25	26.8	28.3	21.5	2	2.0
30	25.1	26.9	20.1	2	3.5
35	23.4	24.1	17.8	2	5.8
* 200-800 μ m까지 분류한 후에 측정된 특성					

SAP 미분의 양은, 표면 가교결합 단계 중에 점토를 첨가함으로써 SAP 성능에 역효과를 나타내지 않고 실질적으로 감소되었다.

표면 가교결합된 SAP 입자를 200-800 μ m로 분류한 후에 (즉, SAP 미분은 SAP 입자로부터 체질됨) 또한 가압 하의 수집 시간/채움은 시험법을 이용하여 시험하였다.

건조 입자 기준의 점토의 양 (중량%)	수집시간 1 (초)	수집시간 2 (초)	수집시간 3 (초)	재습윤 1 (g)	재습윤 2 (g)	재습윤 3 (g)
0	28	89	143	<0.1	0.6	3.0
5	29	86	139	<0.1	0.6	2.9
10	27	79	132	<0.1	0.7	3.2
15	24	65	118	<0.1	0.6	2.9
20	21	59	98	<0.1	0.7	3.3
25	18	55	85	0.1	0.9	3.1
30	17	52	80	0.3	1.3	4.4
35	19	58	78	0.6	1.8	7.5

상기 표는 본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자가 SAP 미분의 문제점을 본질적으로 해소하는 것 외에 다량의 점토 존재 하에서도 잘 기능함을 나타낸다.

상기 시험 결과는 본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자를 사용하여 수성 액체를 흡수할 수 있음을 나타낸다. 유체는 채액, 산업 폐기물, 또는 흡수하고자 하는 임의의 다른 유체일 수 있다. 흡수된 유체는 임의의 흡수 유체일 수 있으며, 전형적으로 전해질, 예를 들면 소변, 혈액, 염수, 생리혈 및 유사 액체를 함유한다.

SAP 입자는 흡수성 제품, 예를 들면 기저귀, 성인 실금자 용품, 탐폰 및 생리대에 특히 유용하다. 그러므로, 본 발명의 SAP 입자는 다음 성분들을 포함하는 개인 위생 용품에 유용하다:

(A) 유체 투과성 상면시트;

(B) 유체 불투과성 배면시트;

(C) (C1) 본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자 약 10 내지 100 중량% 및 (C2) 섬유 재료 0 내지 약 90 중량%를 포함하는, (A)와 (B) 사이에 위치한 코어;

(D) 임의로 상기 코어 (C)의 바로 위 및(또는) 아래에 위치한 하나 이상의 티슈 층; 및

(E) 임의로 (A)와 (C) 사이에 위치한 수집 층.

유체 투과성 상면시트 (A)는 착용자의 피부와 직접 접촉하는 층이다. 상면시트 (A)는 일반적으로 합성 또는 셀룰로스 섬유 또는 필름, 즉 폴리에스테르, 폴리올레핀, 레이온 또는 천연 섬유, 예를 들면 면을 포함한다. 부직포의 경우에, 섬유는 일반적으로 폴리아크릴레이트와 같은 결합제에 의해 함께 접합된다. 바람직한 재료는 폴리에스테르, 레이온 및 그의 블렌드, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이다. 유체 불투과성 층 (B)는 일반적으로 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌의 시트이다.

코어 (C)는 본 발명의 SAP 입자 (C1)을 포함하며 또한 섬유 재료 (C2)를 포함할 수 있다. 섬유 재료 (C2)는 전형적으로 친수성이며, 즉 수성 유체가 섬유에 신속하게 분포된다. 섬유 재료는 전형적으로 셀룰로스, 변성 셀룰로스, 레이온 또는 폴리에스테르, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트이다. 바람직한 섬유는 필프와 같은 셀룰로스 섬유이다. 섬유는 일반적으로 약 1 내지 약 200 μm , 바람직하게는 약 10 내지 약 100 μm 의 직경 및 약 1 mm의 최소 길이를 갖는다.

코어의 총 중량을 기준으로 한 섬유 재료 (C2)의 양은 전형적으로 (C1) 및 (C2)의 총 중량 기준으로 약 20 내지 약 80 중량%, 바람직하게는 약 40 내지 약 70 중량%이다. 코어 (C)는 또한 전형적으로 고부하된 코어 (예를 들면, 60-95 중량% SAP 입자/5-40 중량% 필러프)일 수 있다.

SAP 입자는 종종 입자, 및 임의로 플러프 및(또는) 부직 섬유를 함유하는 압축 시트로서 코어 (C)에 존재한다. 본 발명의 SAP 입자를 함유하는 단일 흡수 층 또는 시트는 코어 (C)의 흡수 성분으로서 사용될 수 있다. 바람직하게는, 다수의 흡수 층 또는 시트가, 더욱 바람직하게는 흡수 층 또는 시트 사이의 흡수층 (예를 들면, 티슈층)과 함께 코어 (C)에 사용되어 흡수 시트 사이에 또한 그를 통한 유체의 흡수를 개선시킨다. 더욱 바람직한 실시태양에서, 코어 (C) 내의 하나 이상의 흡수 층 또는 시트는 부직 섬유를 함유하여 흡수성 코어의 습윤 강도를 개선시키고 흡수를 돕는다.

바람직한 코어 (C)는 2 내지 5개의 흡수 층 또는 시트를 함유한다. 더 두꺼운 단일 흡수 층 또는 시트와 대조적으로, 얇은 흡수 층 또는 시트의 라미네이트를 이용함으로써, 코어의 수평 팽창이 감소되고 수직 팽창이 촉진된다. 이러한 특징은 코어를 통한 우수한 유체 운반을 제공하고, 초기 인선틀 후에 더 잘 맞는 기저귀를 제공하며 기저귀가 제2 및 추가의 인선틀에 의해 재습윤될 때 누출을 피하게 한다. 더욱 바람직한 실시태양에서, 코어 (C)는 흡수층이 각 흡수 층 또는 시트 사이에, 또한 라미네이트의 상부에 또한 저부에 위치한, SAP 입자의 2개 이상의 흡수 층 또는 시트의 라미네이트를 함유한다.

본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자를 함유하는 흡수 층 또는 시트, 또는 그러한 층 또는 시트를 포함하는 라미네이트가 흡수성 코어에 존재하여 약 50 내지 약 800 gsm (g/m^2), 바람직하게는 약 150 내지 약 600 gsm의 목적하는 기초 중량 (즉, 코어 내의 SAP의 중량)을 제공한다. 본 발명의 충분한 이점을 얻기 위한 기초 중량은 약 300 내지 약 550 gsm이다. 코어의 목적하는 기초 중량은 코어의 사용 목적과 관련이 있다. 예를 들면, 신생아용 기저귀는 걸음마하는 유아를 위한 중간 기초 중량 및 야간용 기저귀를 위한 높은 기초 중량과 대조적으로 낮은 기초 중량을 갖는다.

바람직한 실시태양에서, 본 발명의 기저귀 코어는 본질적으로 상면시트 (A), 코어 (C) 및 배면시트 (B)를 포함하며, 즉 수집 층은 존재하지 않는다. 상면시트 (A)의 예는 약 1.5 데니어를 갖는 스테이플 길이 폴리프로필렌 섬유, 예를 들면 헤르쿨

레스, 인크. (Hercules, Inc.; Wilmington, DE)에 의해 판매되는 헤르쿨레스형 151 폴리프로필렌이다. 본원에 사용된 용어 "스테이플 길이 섬유"는 약 15.9 mm (0.62 inch) 이상의 길이를 갖는 섬유를 의미한다. 배면시트(B)는 액체에 대해 불투과성이며, 전형적으로 박막 플라스틱으로부터 제조되지만, 기타 연질 액체 불투과성 재료가 사용될 수도 있다. 배면시트는 흡수성 코어(C)에 흡수되고 함유된 분비물이 제품, 예를 들면 기저귀와 접촉하는 침대 시트 및 속옷을 젖게 하는 것을 방지한다.

"플러프" 성분을 함유하는 코어(C)를 갖는 흡수성 제품의 경우, "플러프"는 웹 또는 매트릭스 형태의 섬유상 재료를 포함한다. 섬유는 천연 섬유(변성 또는 비변성)를 포함한다. 적당한 비변성/변성 천연 섬유의 예는 면, 에스파르토 그라스, 사탕수수 깎지, 캄프, 아마, 견, 모, 목재 펄프, 화학적으로 변형된 목재 펄프 및 황마를 포함한다. 흡수성 시트 제품에 사용하기 위한 "플러프" 성분의 충분한 논의를 위해, 각각 본원에 참고로 인용된 WO 98/37149호 및 미국 특허 제5,859,074호를 참조한다.

코어는 또한 임의의 부직 섬유, 예를 들면 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 비스코스 및 그의 혼합물을 포함할 수 있다. 또한, 부직 섬유의 오픈 메쉬 섬유, 예를 들면 셀룰로스 아세테이트 섬유가 사용될 수 있다. 부직 섬유는 드라이레이드 써모본디드, 카디드 에어-쓰루 본디드, 스펠본드 또는 스펠-멜트블로운-스핀 공정에 의해 제조될 수 있다. 부직 섬유는 시트 재료 m² 당 약 10 내지 약 20 g (gsm)의 양으로 사용될 때 흡수 층 또는 시트에 추가의 습윤 강도를 부여한다.

적합한 섬유, 및 섬유 메쉬는 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리아크릴, 예를 들면 ORLON (등록상표), 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸비닐 아세테이트, 불용성 또는 가용성 폴리비닐 알코올, 폴리올레핀, 예를 들면 폴리에틸렌 (예를 들면, PULPEX (등록상표)) 및 폴리프로필렌, 폴리아미드 (예를 들면, 나일론), 폴리에스테르 (예를 들면, DACRON (등록상표) 및 KODEL (등록상표)), 폴리우레탄, 폴리스티렌 등으로부터 제조될 수 있다.

친수성 섬유가 바람직하며, 레이온, 폴리에스테르 섬유, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (예를 들면, DACRON (등록상표)), 친수성 나일론 (예를 들면, HYDROFIL (등록상표)) 등을 포함한다. 적합한 친수성 섬유는 또한 소수성 섬유, 예를 들면 폴리올레핀, 예를 들면 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 폴리아크릴, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄 등으로부터 유도된 계면활성제-처리 또는 실리카-처리된 열가소성 섬유를 친수화함으로써 얻어질 수도 있다.

본 발명의 표면 가교결합된 SAP 입자를 함유하는 코어에 의해 입증되는 개선된 결과는 코어의 두께가 감소되도록 한다. 전형적으로, 코어는 50% 이상의 플러프 또는 펄프를 함유하여 겔 블록킹과 같은 문제점을 피하면서 신속한 액체 흡수를 나타낸다. SAP 입자를 함유하는 본 발명의 코어는 겔 블록킹과 같은 문제점을 피하기에 충분히 빠르게 액체를 수집하며, 따라서 코어 내의 플러프 또는 펄프의 양이 감소되거나 제거될 수 있다. 저밀도 플러프의 양의 감소는 더 얇은 코어 및 그에 따른 더 얇은 기저귀를 만들게 한다. 그러므로, 본 발명의 코어는 50% 이상의 SAP 입자, 바람직하게는 60% 이상 내지 80% 이하의 SAP 입자를 함유할 수 있다. 각종 실시태양에서, 플러프의 존재는 더 이상 필요하거나 요구되지 않는다.

이제까지 설명된 바와 같은 본 발명의 많은 변형 및 변화가 본 발명의 취지 및 영역에서 벗어나지 않고 이루어질 수 있으며, 따라서 첨부된 청구의 범위에 의해 나타난 바와 같이 그러한 제한 만이 가해져야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 초흡수성 중합체를 제공할 수 있는 하나 이상의 단량체를 내부 가교성 단량체의 존재하에 중합시켜 초흡수성 중합체 히드로겔을 형성하는 단계;

(b) 초흡수성 중합체 히드로겔을 미분쇄하여 초흡수성 중합체 히드로겔 입자를 형성하는 단계;

(c) 단계 (b)의 초흡수성 중합체 히드로겔 입자를 건조시켜 건조 초흡수성 입자를 제공하는 단계;

(d) 표면 가교결합제 및 점토의 혼합물을 단계 (c)의 초흡수성 입자의 표면에 적용하여 표면 처리된 초흡수성 중합체 입자를 제공하는 단계; 및

(f) 표면 처리된 초흡수성 중합체 입자를 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 가열하여 표면 가교결합시키고 표면 가교결합된 초흡수성 입자의 표면 부근에 점토를 위치시키는 단계

를 포함하는 방법에 의해 제조되는,

(i) 약 0.001 내지 약 5 중량%의 표면 가교결합제를 포함하는 초흡수성 중합체 약 50 내지 약 88 중량%;

(ii) 초흡수성 입자의 표면 부근에 존재하는 점토 약 12 내지 약 35 중량%; 및

(iii) 무기 망상구조 형성제 0 내지 약 25 중량%

를 포함하는 표면 가교결합된 초흡수성 입자.

청구항 2.

제1항에 있어서, 초흡수성 중합체가 약 55 내지 약 85 중량%의 양으로 존재하고, 점토가 약 15 내지 약 25 중량%의 양으로 존재하는 입자.

청구항 3.

제1항 또는 2항에 있어서, 무기 망상구조 형성제가 약 5 내지 약 20 중량%의 양으로 존재하는 입자.

청구항 4.

제1항 내지 3항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 망상구조 형성제가 실리케이트, 알루미늄네이트 및 알루미늄노실리케이트로 이루어진 군에서 선택된 것인 입자.

청구항 5.

제1항 내지 4항 중 어느 한 항에 있어서, 무기 망상구조 형성제가 규산 나트륨, 알루미늄산 나트륨 또는 그의 혼합물을 포함하는 것인 입자.

청구항 6.

제1항 내지 5항 중 어느 한 항에 있어서, 입자의 5 중량% 미만이 200 μM 이하의 직경을 갖는 입자.

청구항 7.

제1항 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서, 초흡수성 중합체가 중합된 α, β -불포화 카르복실산, 또는 그의 염 또는 무수물을 포함하는 것인 입자.

청구항 8.

제1항 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서, 단량체가 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, α -클로로아크릴산, α -시아노아크릴산, β -메틸아크릴산, α -페닐아크릴산, β -아크릴옥시프로피온산, 소르브산, α -클로로소르브산, 안젤산, 신남산, p-클로로신남산, β -스테아릴아크릴산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 아코니틴산, 말레산, 푸마르산, 트리카르복시 에틸렌, 말레산 무수물, 비닐 술폰산, 알릴 술폰산, 비닐 톨루엔 술폰산, 스티렌 술폰산, 술포에틸 아크릴레이트, 술포에틸 메타크릴레이트, 술포프로필 아크릴레이트, 술포프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시-3-메타크릴옥시프로필 술폰산, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판 술폰산, 메타크릴옥시 에틸 포스페이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 것인 입자.

청구항 9.

제1항 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서, 초흡수성 중합체가 폴리(아크릴산), 가수분해된 전분-아크릴로니트릴 그래프트 공중합체, 전분-아크릴산 그래프트 공중합체, 비누화 비닐 아세테이트-아크릴산 에스테르 공중합체, 가수분해된 아크릴로니트릴 공중합체, 가수분해된 아크릴아미드 공중합체, 에틸렌-말레산 무수물 공중합체, 이소부틸렌-말레산 무수물 공중합체, 폴리(비닐술폰산), 폴리(비닐포스폰산), 폴리(비닐인산), 폴리(비닐황산), 술폰화 폴리스티렌, 및 그의 염 및 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 것인 입자.

청구항 10.

제1항 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서, 초흡수성 중합체가 폴리(비닐아민), 폴리(디알킬아미노알킬 (메트)아크릴아미드), 폴리에틸렌아민, 폴리(알릴아민), 폴리(알릴구아니딘), 폴리(디메틸디알릴암모늄 히드록시드), 4차화 폴리스티렌 유도체, 구아니딘-변성 폴리스티렌, 4차화 폴리((메트)아크릴아미드) 또는 에스테르 유사체, 폴리(비닐구아니딘), 및 그의 염 및 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 것인 입자.

청구항 11.

제1항 내지 6항 중 어느 한 항에 있어서, 초흡수성 중합체가 약 25% 내지 100% 중화된 폴리아크릴산을 포함하는 것인 입자.

청구항 12.

제1항 내지 11항 중 어느 한 항에 있어서, 점토가 몬모릴로나이트, 사포나이트, 논트로나이트, 라포나이트, 베이델라이트, 헥토라이트, 사우코나이트, 스티븐사이트, 질석, 볼콘스코이트, 마가다이트, 메드몬타이트, 케냐아이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 팽윤성 점토인 입자.

청구항 13.

제1항 내지 11항 중 어느 한 항에 있어서, 점토가 카올린 광물, 사문석 광물, 운모 광물, 클로라이트 광물, 세포라이트, 팔리고르스카이트, 보오크사이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 비팽윤성 점토인 입자.

청구항 14.

제13항에 있어서, 비팽윤성 점토가 카올리나이트를 포함하는 것인 입자.

청구항 15.

제1항 내지 11항 중 어느 한 항에 있어서, 점토가 유기 성분 및 무기 성분을 갖는 친유기성 점토인 입자.

청구항 16.

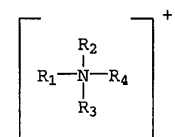
제15항에 있어서, 친유기성 점토의 무기 성분이 스멕타이트, 벤토나이트, 헥토라이트, 몬모릴로나이트, 베이델라이트, 사포나이트, 스티븐사이트, 논트로나이트, 일라이트, 아타폴자이트, 제올라이트, 홀러스 어스 및 그의 혼합물을 포함하는 것인 입자.

청구항 17.

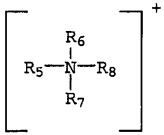
제15항 또는 16항에 있어서, 친유기성 점토의 무기 성분이 몬모릴로나이트를 포함하는 것인 입자.

청구항 18.

제15항 내지 17항 중 어느 한 항에 있어서, 친유기성 점토의 유기 성분이



(상기 식에서, R₁은 탄소 원자수 20 이상의 알킬기이고; R₂는 수소, 벤질, 또는 탄소 원자수 10 이상의 알킬기이고; R₃ 및 R₄는 독립적으로 저급 알킬기임);



(상기 식에서, R₅는 CH₃ 또는 C₆H₅CH₂이고; R₆은 C₆H₅CH₂이고; R₇ 및 R₈은 독립적으로 탄소 원자수 14 내지 22의 장쇄 알킬 라디칼을 함유하는 알킬기임);

또는 이들의 혼합을 포함하는 것인 입자.

청구항 19.

제15항 내지 18항 중 어느 한 항에 있어서, 친유기성 점토가 디메틸 벤질 (수소화 수지(tallow)) 암모늄 벤토나이트, 메틸 벤질 디(수소화 수지) 암모늄 벤토나이트, 디메틸 디(수소화 수지) 암모늄 벤토나이트, 메틸 비스(2-히드록시에틸) 옥타데실 암모늄 벤토나이트, 3 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 아민으로 처리된 벤토나이트 점토 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 것인 입자.

청구항 20.

제1항 내지 19항 중 어느 한 항의 초흡수성 입자와 매질을 접촉시키는 것을 포함하는 수성 매질의 흡수 방법.

청구항 21.

제20항에 있어서, 수성 매질이 전해질을 함유하는 것인 방법.

청구항 22.

제21항에 있어서, 전해질 함유 수성 매질이 소변, 염수, 생리혈 및 혈액으로 이루어진 군에서 선택된 것인 방법.

청구항 23.

제1항 내지 19항 중 어느 한 항의 초흡수성 입자를 포함하는 흡수성 제품.

청구항 24.

제23항에 있어서, 제품이 기저귀 또는 생리용품인 제품.

청구항 25.

제1항 내지 19항 중 어느 한 항의 초흡수성 중합체를 10 중량% 이상 포함하는 코어를 갖는 기저귀.

청구항 26.

제25항에 있어서, 코어의 제1 표면과 접촉하는 상면시트, 및 상기 제1 코어 표면과 반대인 제2 코어 표면과 접촉하는 배면시트를 더 포함하는 기저귀.

청구항 27.

제26항에 있어서, 상면시트와 코어 사이에 배치된 수집층을 더 포함하는 기저귀.

청구항 28.

- (a) (i) 초흡수성 중합체를 형성할 수 있는 하나 이상의 단량체, (ii) 내부 가교결합제 및 (iii) 중합 촉매를 포함하는 수성 단량체 혼합물을 형성하는 단계;
- (b) 수성 혼합물 중의 단량체를 중합시켜 초흡수성 중합체 히드로겔을 형성하는 단계;
- (c) 초흡수성 중합체 히드로겔을 미분쇄하여 초흡수성 중합체 입자를 제공하는 단계;
- (d) 초흡수성 중합체 히드로겔 입자를 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 건조시켜 건조 초흡수성 중합체 입자를 제공하는 단계;
- (e) 점토 및 표면 가교결합제의 혼합물을 건조 초흡수성 중합체 입자의 표면에 적용하여 표면 처리된 초흡수성 중합체 입자를 제공하는 단계; 및
- (f) 표면 처리된 초흡수성 중합체 입자를 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 가열하여 표면 가교결합시키고 입자의 표면 부근에 점토를 위치시키는 단계
- 를 포함하는, 입자 표면 부근에 위치한 점토를 갖는 표면 가교결합된 초흡수성 중합체 입자의 제조 방법.

청구항 29.

제28항에 있어서, 초흡수성 중합체를 형성할 수 있는 단량체가 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, α -클로로아크릴산, α -시아노아크릴산, β -메틸아크릴산, α -페닐아크릴산, β -아크릴옥시프로피온산, 소르브산, α -클로로소르브산, 안젤산, 신남산, p-클로로신남산, β -스테아릴아크릴산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 아코니틴산, 말레산, 푸마르산, 트리카르복시에틸렌, 말레산 무수물, 비닐 술폰산, 알릴 술폰산, 비닐 톨루엔 술폰산, 스티렌 술폰산, 술포에틸 아크릴레이트, 술포에틸 메타크릴레이트, 술포프로필 아크릴레이트, 술포프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시-3-메타크릴옥시프로필 술폰산, 2-아크릴아미드-2-메틸프로판 술폰산, 메타크릴옥시 에틸 포스페이트 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 것인 방법.

청구항 30.

제28항에 있어서, 초흡수성 중합체가 폴리(아크릴산), 가수분해된 전분-아크릴로니트릴 그래프트 공중합체, 전분-아크릴산 그래프트 공중합체, 비누화 비닐 아세테이트-아크릴산 에스테르 공중합체, 가수분해된 아크릴로니트릴 공중합체, 가수분해된 아크릴아미드 공중합체, 에틸렌-말레산 무수물 공중합체, 이소부틸렌-말레산 무수물 공중합체, 폴리(비닐술폰산), 폴리(비닐포스폰산), 폴리(비닐인산), 폴리(비닐황산), 술포화 폴리스티렌, 폴리(비닐아민), 폴리(디알킬아미노알킬 (메트)아크릴아미드), 약하게 가교결합된 폴리에틸렌이민, 폴리(알릴아민), 폴리(알릴구아니딘), 폴리(디메틸디알릴암모늄 히드록시드), 4차화 폴리스티렌 유도체, 구아니딘-변성 폴리스티렌, 4차화 폴리((메트)아크릴아미드) 또는 에스테르 유사체, 및 그의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 것인 방법.

요약

초흡수성 중합체 (SAP) 입자의 표면 부근에 점토를 갖는 표면 가교결합된 SAP 입자가 개시되어 있다. 점토를 표면 가교결합 중에 SAP 입자에 첨가하여 SAP 미분의 발생 및 재순환을 실질적으로 감소시키고, 개선된 유체 수집 속도 및 팽윤된 SAP 입자를 통한 개선된 유체 투과성을 갖는 SAP 입자를 제공한다. 표면 가교결합된 SAP 입자를 함유하는 기저귀 코어 및 흡수성 제품이 또한 개시되어 있다.

색인어

초흡수성 중합체 (SAP), 점토, 히드로겔, 표면 가교결합, 기저귀, 코어, 흡수성 제품