



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월01일

(11) 등록번호 10-1507623

(24) 등록일자 2015년03월25일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61L 15/46 (2006.01) **A61L 15/60** (2006.01)
C08J 7/14 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2009-7018806
- (22) 출원일자(국제) 2008년02월07일
 심사청구일자 2012년11월08일
- (85) 번역문제출일자 2009년09월08일
- (65) 공개번호 10-2009-0108736
- (43) 공개일자 2009년10월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2008/051505
- (87) 국제공개번호 WO 2008/095983
 국제공개일자 2008년08월14일
- (30) 우선권주장
 10 2007 007 203.3 2007년02월09일 독일(DE)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP10298442 A*
 KR1020020059661 A*
 JP2005186016 A*
 KR1020000074591 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
에보니크 대구사 게엠베하
 독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎄 1-11
- (72) 발명자
하렌, 외르크
 독일, 47807 크레펠트, 임 지드레르가르텐 32
람로우, 슈테판
 독일, 47807 크레펠트, 필립-라이스-스트라쎄 24
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이훈재

(54) 발명의 명칭 **우수한 암모니아-결합능을 갖는 물-흡수성 중합체 구조**

(57) 요약

본 발명은 물-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 상기 제조 단계는,

- i) 최대 70 몰%의 중화 정도를 지닌 비처리된 물-흡수성 중합체 구조를 제공하는 단계;
- ii) 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조를 산성 성분과 접촉시키는 단계를 포함한다.

본 발명은 또한 상기 방법에 의해 얻을 수 있는 물-흡수성 중합체 구조, 물-흡수성 중합체 구조, 조성물, 조성물의 제조방법, 상기 방법에 의해 얻을 수 있는 조성물, 폼(foam), 성형품(shaped articles), 섬유(fibres), 포일(foils), 필름(films), 케이블(cables), 실링제(sealing materials), 액체-흡수 위생 용품(liquid-absorbing hygiene articles), 식물 및 진균 성장-조절제용 캐리어(carriers for plant and fungal growth-regulating agents), 포장재(packaging material), 토양 첨가제(soil additives) 또는 건축자재(building materials), 및 물-흡수성 중합체 구조의 용도에 관한 것이다.

(72) 발명자

부쉬, 악셀

독일, 47805 크레펠트, 뤼어초우스트라쎄 48

푸르노, 프랑크

독일, 40545 뒤셀도르프, 란커 스트라쎄 38

명세서

청구범위

청구항 1

물-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법으로서, 상기 제조 방법은

i) 최대 70 몰%의 중화 정도를 갖는 비처리된(untreated) 물-흡수성 중합체 구조를 제공하는 단계, 여기서 상기 i) 제조 단계에서 제공된 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조는 표면 위에서 후-가교 되고;

ii) 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조를 산성 성분(component)과 접촉시키는 단계를 포함하며,

여기서 상기 물-흡수성 중합체 구조는 상기 ii) 제조 단계의 상기 산성 성분과 다른 무기 성분과 추가적으로 접촉되고, 상기 ii) 제조 단계에서 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조는 상기 i) 제조 단계에서 제공된 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조의 중량을 기준으로 0.001 내지 5 중량%의 무기 성분과 접촉하며, 상기 ii) 제조 단계에서 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조는 상기 i) 제조 단계에서 제공된 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조의 중량을 기준으로 0.1 내지 20중량%의 산성 성분과 접촉하고, 상기 ii) 제조 단계에서 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조는 상기 i) 제조 단계에서 제공된 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조의 중량을 기준으로 1 내지 20중량%의 물과 접촉하는 것을 특징으로 하는 물-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 i) 제조 단계에서 제공된 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조의 중화 정도는 최대 60 몰%인 것을 특징으로 하는 물-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 i) 제조 단계에서 제공된 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조의 중화 정도는 최대 55 몰%인 것을 특징으로 하는 물-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 무기 성분은 실리콘 및 산소를 포함하는 화합물인 것을 특징으로 하는 물-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 실리콘 및 산소를 포함하는 화합물은 파우더로 존재하는 것을 특징으로 하는 물-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 산성 성분은 유기산인 것을 특징으로 하는 물-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 유기산은 모노카르복실산, 디카르복실산 또는 트리카르복실산인 것을 특징으로 하는 물-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법.

청구항 10

제 8항 또는 제 9항에 있어서,

상기 유기산은 아니스산, 벤조산, 포름산, 발레르산, 시트르산, 글리옥실산, 글리콜산, 글리세롤 인산, 글루타르산, 클로로아세트산, 클로로프로피온산, 시남산, 숙신산, 아세트산, 타르타르산, 락트산, 피루브산, 푸마르산, 프로피온산, 3-하이드록실프로피온산, 말론산, 부티르산, 이소부티르산, 이미디노아세트산, 말산, 이소티온산, 메틸말레산, 아디프산, 이타콘산, 크로톤산, 옥살산, 살리실산, 글루콘산, 갈산, 소르브산 및 p-옥시벤조산으로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 물-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법.

청구항 11

제 1항에 있어서,

상기 ii) 제조 단계에서 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조는 산성 성분을 포함하는 유체 F₂와 접촉되는 것을 특징으로 하는 물-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제 1항에 따른 제조 방법에 의해 얻어질 수 있는 물-흡수성 중합체 구조로써, 내부 영역(inner region) 및 상기 내부 영역을 둘러싸는 외부 영역(outer region)을 포함하고, 여기서 상기 물-흡수성 중합체 구조의 외부 영역은 산성 성분 및 무기 미세분말(pulverulent) 성분과 접촉하며, 여기서 상기 물-흡수성 중합체 구조는 다음의 성질 중 적어도 하나를 가지는 물-흡수성 중합체 구조:

(β 1) ERT 441.2-02에 따라 결정된 적어도 27 g/g의 체류(retention);

(β 2) 적어도 140 cm³/g의 SAP 인덱스(SAPI)로, 상기 SAP 인덱스는 다음과 같이 정의되며,

$$\text{SAP 인덱스} = (\text{RET} \times \text{SFC}) / \text{pH}$$

여기서

RET= ERT 441.2-02에 따라 결정된 체류(retention),

SFC= 투과성(permeability) 및

pH= ERT 400.2-02에 따라 결정된 pH임;

(β 3) 50 g/cm³의 압력하에서 ERT 442.2-02에 따라 결정된 최대 20g/g의 흡수도(absorption);

(β 4) 적어도 98mg/g의 암모니아-결합능(ammonia-binding capacity);

(β 5) ERT 400.2-02에 따라 결정된 6.5 미만의 pH.

청구항 14

삭제

청구항 15

제 13항에 따른 물-흡수성 중합체 구조 및 기질(substrate)을 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 16

조성물을 제조하는 방법으로서, 여기서 제 13항에 따른 물-흡수성 중합체 구조 및 기질(substrate) 및 보조물질(auxiliary substance)이 서로 접촉되는 것을 특징으로 하는 조성물을 제조하는 방법.

청구항 17

제 16항에 따른 방법에 의해 얻어질 수 있는 조성물.

청구항 18

제 13항에 따른 물-흡수성 중합체 구조를 포함하는 제품.

청구항 19

제 18항에 있어서,

상기 제품은 폼(foam), 성형품(shaped articles), 섬유(fibres), 포일(foils), 필름(films), 케이블(cables), 실링제(sealing materials), 액체-흡수 위생 용품(liquid-absorbing hygiene articles), 식물 및 진균 성장-조절제용 캐리어(carriers for plant and fungal growth-regulating agents), 포장재(packaging material), 토양 첨가제(soil additives), 또는 건축자재(building materials)로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 제품.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 물-흡수성 중합체 구조(water-absorbing polymer structure)를 제조하는 방법, 상기 제조방법에 의해 얻을 수 있는 물-흡수성 중합체 구조, 물-흡수성 중합체 구조, 조성물, 조성물을 제조하는 방법, 상기 제조방법에 의해 얻을 수 있는 조성물, 폼(foam), 성형품(shaped articles), 섬유(fibres), 포일(foils), 필름(films), 케이블(cables), 실링제(sealing materials), 액체-흡수 위생 용품(liquid-absorbing hygiene articles), 식물 및 진균 성장-조절제용 캐리어(carriers for plant and fungal growth-regulating agents), 포장재(packaging material), 토양 첨가제(soil additives) 또는 건축자재(building materials), 및 물-흡수성 중합체 구조의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

초흡수제(superabsorber)는 팽창되고 하이드로겔을 형성함으로써 상당한 양의 물 및 수용액(구체적으로는 체액, 바람직하게는 뇨(urine) 또는 혈액)를 흡수하고 이를 압력하에서 보유할 수 있는 물-불용성 가교 중합체이다. 초흡수제는 바람직하게는 자체 중량의 적어도 100배의 물을 흡수할 수 있다. 초흡수제에 대한 보다 상세한 내용은 "Modern Superabsorbent Polymer technology", F. L. Buchholz, A. T. Graham, Wiley VCH, 1998에 개시되어 있다. 이와 같은 특성으로 인하여 물-흡수성 중합체는 위생 용품, 예컨대 아기 기저귀, 요실금 제품 또는 위

생 타올에 주로 삽입된다.

- [0003] 초흡수제는 일반적으로 가교제의 존재하에서 산성기(acid groups)를 지닌 단량체들이 자유-라디칼 중합화하여 제조되며, 산성기를 지닌 단량체들은 중합화하기 전 또는 후에 적어도 부분적으로 중화된다.
- [0004] 위생 용품, 특히 성인 위생 분야에서는 불쾌한 냄새와 결합가능한 초흡수제가 요구된다. 이러한 냄새-결합 성질은 예컨대 WO 01/13841 A1에서 기술된 것처럼 사이클로텍스트린과 같은 냄새-결합 첨가제를 첨가함으로써 가능하다. 그러나 냄새-결합 첨가제를 첨가할 경우 이러한 미세분말(pulverulent) 첨가제는 대개 특히, 위생 용품 제조용 장치에 있어서 운반 도중에 물-흡수성 중합체 구조를 종종 먼지화(dusting)하는 단점을 갖는다. 위생 용품에서 냄새를 제어하는데 있어서 추가로 일어날 수 있는 일은 예컨대 WO 03/002623 A1에 기술되어 있다.
- [0005] 박테리아가 요소(urea)를 분해하여 형성되는 암모니아를 결합시키는 것은 착용감이 편안한 위생 용품에 있어서 특히 중요하다. 가교 된, 부분적으로 중화된 아크릴산의 화학적 구조로 인하여 초흡수제는 산-염기 반응에 의해 암모니아와 결합할 수 있다. 중합화되는 아크릴산의 중화 정도를 낮추고 카복실산 작용기 내의 이와 관련된 것을 증가시키면, 암모니아-결합능은 증가하게 된다. 그러나 중화 정도가 감소하면 초흡수 중합체 구조의 전체적인 성능이 저하되기 때문에 pH를 낮추는데 한계가 있다. 최신의 초흡수제는 65 내지 80 몰% 범위의 중화 정도에서 최대의 액체 흡수 성능을 갖는다.
- [0006] 50 몰%의 중화 정도까지 낮추어도 전체 성능은 여전히 허용가능하다. 중화 정도가 50 몰% 이하가 되면 중합체 네트워크의 낮은 이온화로 인하여 팽창 성질이 급격하게 감소하는 단점이 있다.
- [0007] pH를 낮추어 위생 용품 내의 냄새-결합 성질을 더욱 개선하기 위하여, US 3,794,034는 위생 용품의 섬유 물질 내에 예컨대 시트릭산과 같은 미세분말 산성 재료를 제공할 것을 제안하고 있다. 예컨대 가교된 폴리아크릴레이트에 기초한 초흡수제의 사용이 US 3,794,034에 개시되어 있지 않다.
- [0008] WO 03/35502 A1은 초흡수제를 포함하는 위생 용품의 냄새-결합 성질을 개선하기 위하여 초흡수제 이외에, 위생 용품의 흡수 코어에 젖산을 생산하는 박테리아를 첨가하여, 위생 용품이 체액과 접촉한 후에 pH가 3.5 내지 5.5 범위에 있도록 하는 것을 제안하고 있다. 상기 위생 용품의 단점은 한편으로는 위생 용품을 제조하는데 있어서 젖산을 생산하는 박테리아의 첨가라는 추가적인 제조 단계가 필요하다는 점과, 다른 한편으로는 젖산을 생산하는 박테리아가 온도에 민감하기 때문에, 상기 위생 용품의 냄새-결합 성질은 환경적 영향, 특히 고온 또는 저온에서 반대로 영향을 받을 수 있다는 데 있다.
- [0009] WO 01/32226 A1은 초흡수제를 포함하는 위생 용품의 냄새-결합 성질을 개선하기 위하여, 위생 용품의 흡수 코어 내에 초흡수제와 분리된 산성 물질, 예컨대 유기 카복실산을 제공하는 것을 제안하고 있다. 이 방법도 위생 용품을 제조하는데 있어서 흡수 코어에 산성 성분의 도입이 필요하다는 단점이 있다. 게다가 상기 위생 용품의 냄새-결합 성질이 여전히 개선될 필요가 있다.
- [0010] WO 03/002623 A1은 냄새-결합 초흡수제를 제조하는 방법을 기술하고 있으며, 여기서 5.7 미만의 pH를 갖는 부분적으로 약하게 중화된 물-흡수성 중합체 구조는 표면 위가 후-가교 된다. 그러나 이러한 종래 당 업계에 기술된 초흡수제는 암모니아-결합능이 매우 낮은 단점이 있다.
- [0011] 본 발명은 초흡수제를 포함하는 위생 용품의 냄새-결합 성질과 관련된 종래 당 업계로부터 기인한 단점을 개선하려는 목적에 기초하였다.
- [0012] 특히, 본 발명은 종래 당 업계로부터 알려진 물-흡수성 중합체 구조와 비교하여 위생 용품으로부터 불쾌한 냄새 화합물이 새는 것을 더욱 잘 저지할 수 있으면서도 만족스러운 흡수 성질을 갖는 물-흡수성 중합체 구조를 제공하려는 목적에 기초하였다.
- [0013] 또 본 발명은 종래의 중합체 구조와 비교하여 개선된 냄새-결합 성질을 지니면서도, 추가로 종래의 초흡수제와 비교하여 특히 위생 용품 제조용 장치를 운반하는데 있어서 더욱 잘 운반될 수 있는 물-흡수성 중합체 구조를 제공하려는 목적에 기초하였다.
- [0014] 또 본 발명은 상기의 이로운 물-흡수성 중합체 구조를 제조할 수 있는 방법을 제공하려는 목적에 기초하였다.
- [0015] 또 본 발명은 당 업계에 알려진 조성 물질과 비교하여 개선된 냄새-결합 성질 및 흡수 성질을 갖는 조성물을 제공하며, 추가로 종래의 조성물과 비교할 때 적은 단계로도 제조 가능한 조성물을 제공하려는 목적에 기초하였다.
- [0016] 상기 언급한 목적은 다음 단계를 포함하는 물-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법을 통해 달성된다:

- [0017] i) 최대 70 몰%, 바람직하게는 최대 65 몰%, 보다 바람직하게는 최대 60 몰%, 보다 더 바람직하게는 최대 55 몰%, 가장 바람직하게는 45 내지 55 몰% 범위의 중화 정도를 지니고, 바람직하게는 20 몰% 이상, 보다 바람직하게는 30 몰% 이상, 보다 더 바람직하게는 40 몰% 이상, 가장 바람직하게는 45 몰% 이상의 중화 정도를 갖는 비처리된(untreated) 물-흡수성 중합체 구조를 제공하는 단계;
- [0018] ii) 상기 물-흡수성 중합체 구조를 산성의, 바람직하게는 유기 성분과 접촉시키는 단계.
- [0019] 본 발명자는 놀랍게도, 약하게 중화된 물-흡수성 중합체 구조를 산성 성분과 단지 혼합함으로써 유용한 냄새-결합 성질 및 유용한 전체 성능을 동시에 갖는 물-흡수성 중합체 구조를 얻을 수 있다는 사실을 발견하였다.
- [0020] 본 발명의 내용에서 사용되는 "비처리된(untreated)"은 i) 제조 단계에서 제공된 물-흡수성 중합체 구조가 산성의, 바람직하게는 유기 성분과 접촉되지 않았음을 의미한다. 한편, 용어 "비처리된(untreated)"은 물-흡수성 중합체 구조가 다른 표면 변형 수단 예컨대, 표면 후-가교와 같은 수단에 의해 변형될 수 있다는 규칙에서 벗어나지 않는다.
- [0021] i) 제조 단계에서 제공된 바람직한 비처리된 물-흡수성 중합체 구조는 섬유, 폼 또는 입자, 바람직하게는 섬유 및 입자, 및 보다 바람직하게는 입자이다.
- [0022] 본 발명에 따른 바람직한 중합체 섬유는 삼입, 또는 직물용 안(yarn)으로써 직접적으로 직물이 될 수 있는 치수(dimensions)를 갖는다. 본 발명에 따른 바람직한 중합체 섬유의 길이는 1 내지 500 nm, 바람직하게는 2 내지 500 nm 및 보다 바람직하게는 5 내지 100 nm 범위를 가지며, 그 지름은 1 내지 200 데니어(denier), 바람직하게는 3 내지 100 데니어 및 보다 더 바람직하게는 5 내지 60 데니어의 범위를 가진다.
- [0023] 본 발명에 따른 바람직한 중합체 입자의 치수는 ERT 420.2-02에 따라 10 내지 3,000 μm , 바람직하게는 20 내지 2,000 μm 및 보다 바람직하게는 150 내지 850 μm 또는 150 내지 600 μm 범위의 평균 입자 크기를 갖는다. 이러한 맥락에서, 300 내지 600 μm 범위의 입자 크기를 가지는 중합체 입자의 비율은, 후-가교, 물-흡수성 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 적어도 30중량%, 보다 바람직하게는 40중량% 및 가장 바람직하게는 50중량%를 갖도록 하는 것이 바람직하다.
- [0024] i) 제조 단계에서 제공된 물-흡수성 중합체 구조의 바람직한 구현예에 따르면, 이는
- [0025] (a1) 20-99.999중량%, 바람직하게는 55-98.99중량% 및 보다 바람직하게는 70-98.79중량%의 산성기를 갖는 중합화된 에틸렌계 불포화 단량체, 또는 이들의 염, 또는 양성자화 또는 4급화된 질소를 포함하는 중합화된 에틸렌계 불포화 단량체, 또는 이들의 혼합물로서, 상기 혼합물은 산성기 바람직하게는 아크릴산을 포함하고, 상기 혼합물은 보다 바람직하게는 아크릴산인 적어도 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 혼합물임,
- [0026] (a2) (a1)와 공중합화될 수 있는 0-80중량%, 바람직하게는 0-44.99중량% 및 보다 바람직하게는 0.1-44.89중량%의 중합화된 모노에틸렌계 불포화 단량체,
- [0027] (a3) 0.001-5중량%, 바람직하게는 0.01-3중량% 및 보다 바람직하게는 0.01-2.5중량%의 하나 이상의 가교제,
- [0028] (a4) 0-30중량%, 바람직하게는 0-5중량% 및 보다 바람직하게는 0.1-5중량%의 수용성 중합체,
- [0029] (a5) 0-20중량%, 바람직하게는 2.5-15중량% 및 보다 바람직하게는 5-10중량%의 물(water), 및
- [0030] (a6) 0-20중량%, 바람직하게는 0-10중량% 및 보다 바람직하게는 0.1-8중량%의 하나 이상의 보조물질(auxiliary substances)이며,
- [0031] (a1) 내지 (a6)의 중량 합은 100중량 %임을 기준으로 한다.
- [0032] 이와 관련하여, i) 제조 단계에서 제공된 비처리된 물-흡수성 중합체 구조가 최대 70 몰%, 바람직하게는 최대 65 몰%, 보다 바람직하게는 최대 60 몰%, 보다 더 바람직하게는 최대 55 몰%, 가장 바람직하게는 45 내지 55 몰% 범위의 중화 정도를 지닌다는 요구조건은 각각 최대 70 몰%, 최대 65 몰%, 최대 60 몰%, 최대 55 몰%의 산성기 단량체(a1)가 탈양성자화된 카르복실기로 존재하고 있음을 의미하는 것이다.
- [0033] 또 중화(neutralization)는 중합화 후에 부분적으로 또는 전체로서 수행될 수도 있다. 중화는 추가로 알칼리 금속 하이드록사이드, 알칼리 토금속 하이드록사이드, 암모니아 및 카르보네이트 및 비카르보네이트와 함께 수행될 수 있다. 또한, 산과 수용성 염을 형성하는 추가적인 염기를 고려할 수 있다. 다양한 염기와 혼합된 중화(mixed neutralization)도 고려될 수 있다. 암모니아 및 알칼리 금속 하이드록사이드와의 중화가 바람직하며, 소듐 하이드록사이드 및 암모니아와의 중화가 보다 바람직하다.

- [0034] 산성기를 포함하는 바람직한 에틸렌계 불포화 단량체(a1)는 바람직하게는 WO 2004/037903A2의 산성기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체(a1)로 언급된 화합물로, 이는 참조문헌으로 본 명세서에 삽입되며, 따라서 본 개시물의 일부를 형성한다. 산성기를 포함하는 보다 바람직한 에틸렌계 불포화 단량체(a1)는 아크릴산 및 메타크릴산이며, 가장 바람직하게는 아크릴산이다.
- [0035] 본 발명에 따른 방법의 일 구현예에 따르면, (a1)와 공중합화될 수 있는 모노에틸렌계 불포화 단량체(a2)는 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 비닐아미드인 비처리된 물-흡수성 중합체 구조가 사용될 수 있다.
- [0036] 아크릴아미드 및 메타크릴아미드 이외의 바람직한 (메트)아크릴아미드에는 알킬-치환 (메트)아크릴아미드, 또는 N-메틸올(메트)아크릴아미드, N, N-디메틸아미노(메트)아크릴아미드, 디메틸(메트)아크릴아미드 또는 디에틸(메트)아크릴아미드와 같은 (메트)아크릴아미드의 아미노알킬-치환 유도체가 있다. 가능한 비닐아미드에는 예컨대, N-비닐아미드, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐-N-메틸아세트아미드, N-비닐-N-메틸포름아미드 및 비닐피롤리돈이 있다. 상기 단량체 중에서, 아크릴아미드가 보다 바람직하다.
- [0037] 본 발명에 따른 방법의 다른 구현예에 따르면, (a1)과 공중합화될 수 있는 모노에틸렌계 불포화 단량체(a2)로는 수용성 단량체인 물-흡수성 중합체 구조를 사용할 수 있다. 이와 관련하여, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트와 같은 알콕시폴리아릴렌옥사이드(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0038] 또 물-분산성(water-dispersible) 단량체는 바람직하게는 모노에틸렌계 불포화 단량체(a2)로써 단량체(a1)와 공중합화될 수 있다. 바람직한 물-분산성 단량체에는 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트 또는 부틸(메트)아크릴레이트와 같은 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르가 있다.
- [0039] 또 (a1)와 공중합화될 수 있는 모노에틸렌계 불포화 단량체(a2)에는 메틸폴리에틸렌글리콜알릴에테르, 비닐아세테이트, 스티렌 및 이소부틸렌을 포함할 수 있다.
- [0040] 바람직하게는 WO 2004/037903 A2에서 가교제(a3)로 언급된 화합물이 가교제(a3)로 사용된다. 상기 가교제 중에서, 수용성 가교제가 보다 바람직하다. 이러한 맥락에서, 아크릴산 1 몰당 에틸렌옥시드 9 몰로 제조된 알릴 노나에틸렌글리콜아크릴레이트, N, N'-메틸렌비스아크릴아미드, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리알릴메틸암모늄클로라이드 및 테트라알릴암모늄클로라이드가 가장 바람직하다.
- [0041] 상기 중합체 구조에는 수용성 중합체(a4)로써 중합화된 형태가 바람직하며, 부분적 또는 전체가 비누화된 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 전분 또는 전분 유도체, 폴리글리콜 또는 폴리아클릴산과 같은 수용성 중합체를 포함할 수 있다. 상기 중합체의 분자량은 이들이 수용성인 이상 중요하지 않다. 바람직한 수용성 중합체에는 전분 또는 전분 유도체 또는 폴리비닐 알코올이 있다. 수용성 중합체, 바람직하게는 폴리비닐 알코올과 같은 합성 중합체가 중합화되는 단량체에 있어서 그래프트 베이스(graft base)로 제공될 수도 있다.
- [0042] 중합체 구조에 포함되는 보조물질(auxiliaries)(a6)에는 바람직하게는 중합체 구조를 제조하는데 사용될 수 있는 표준제(standardizing agents), 냄새-결합제(odour-binding agents), 표면-활성제(surface-active agents) 또는 항산화제(antioxidants)가 있으며, 상기 첨가제들은 중합체 구조를 제조하는데 사용될 수 있다(개시자 등.).
- [0043] i) 제조 단계에서 제공된 물-흡수성 중합체 구조의 특정 구현예에 따르면, 이들은 카르복실산기 또는 카르복실레이트기를 갖는 단량체에서 적어도 50중량%, 바람직하게는 적어도 70중량% 및 보다 더 바람직하게는 적어도 90중량%까지 염기화된다.
- [0044] 비처리된 물-흡수성 중합체 구조는 상기 언급된 단량체, 공중합체, 가교제, 수용성 중합체 및 보조물질로부터 다양한 중합화 방법을 통해 제조될 수 있다. 예를 들면, 이와 관련하여 바람직하게는 압출기와 같은 혼련 반응기(kneading reactors)에서 실행되는 벌크 중합화(bulk polymerization), 용액 중합화(solution polymerization), 스프레이 중합화(spray polymerization), 역 에멀전 중합화(inverse emulsion polymerization) 및 역 현탁 중합화(inverse suspension polymerization)가 언급될 수 있다.
- [0045] 용액 중합화는 바람직하게는 용매가 물인 곳에서 수행된다. 용액 중합화는 연속 또는 비연속적으로 수행될 수 있다. 개시자 및 반응 용액의 온도, 성질 및 양과 같은 반응 환경과 연관된 광범위한 스펙트럼이 변형 가능하다는 것을 당 업계로부터 알 수 있다. 전형적인 방법은 다음의 특허 명세서에 설명되어 있다: US 4,286,082, DE 2706135A1, US 4,076,663, DE 3503458A1, DE 4020780C1, DE 4244548A1, DE 4333056A1 및 DE 4418818A1. 상기 개시물은 참조문헌으로 본 명세서에 삽입되며, 따라서 본 개시물의 일부를 구성한다.
- [0046] 중합화는 일반적으로 종래의 방법과 같이 개시자로부터 개시된다. 중합화를 개시하는데 사용될 수 있는 개시자

에는 중합화 조건하에서 자유 라디칼을 형성하고 통상적으로 초흡수제를 제조하는데 사용될 수 있는 모든 개시자일 수 있다. 또 중합가능한 수성 혼합물 상에서 전자빔의 활동에 의해 중합화를 개시하는 것도 가능하다. 그럼에도, 중합화는 상기 언급된 유형의 개시자가 없어도 광개시자의 존재하에서 고-에너지 방사선 활동에 의해 개시될 수도 있다. 중합화 개시자는 본 발명에 따른 단량체 용액 내에서 용해된 형태 또는 분산된 형태로 포함될 수 있다. 사용가능한 개시자는 자유 라디칼과는 관련이 없는, 당 업계에 기술을 가진 자에게 알려진 모든 화합물일 수 있다. 이들에는 특히 WO 2004/037903A2에 사용가능한 개시자로 이미 언급된 개시자를 포함한다.

[0047] 과산화수소, 소듐 퍼옥소디설페이트 및 아스코르산을 포함하는 산화환원반응 시스템이 물-흡수성 중합체 구조를 제조하는데 특히 바람직하게 사용된다.

[0048] 또 역현탁 중합화 및 에멀전 중합화도 중합체 구조를 제조하는데 사용될 수 있다. 본 방법에 따르면, 단량체(a1) 및 (a2), 선택적으로 포함하는 물-수용성 중합체(a4) 및 보조물질(a5)로 이루어진 수성의 부분 중화된 용액은 보호콜로이드 및/또는 에멀전화제의 도움으로 소수성 유기용액 내에서 분산되고, 자유 라디칼 개시자에 의해 중합화가 개시된다. 가교제(a3)는 단량체 용액에 용해되고, 이와 함께 계량되거나, 또는 중합화하는 동안에 분리 및 선택적으로 첨가된다. 그래프트 베이스로써 물-수용성 중합체(a4)를 첨가하는 것은 단량체 용액을 경유해 선택적으로 수행되거나, 직접 오일상(oily phase)에 초기 삽입함으로써 수행된다. 이후 물이 상기 혼합물로부터 공비(azeotropically) 제거되고, 중합체는 여과된다.

[0049] 또 용액 중합화 경우 및, 역현탁 및 에멀전 중합화 경우 모두 가교는 다 기능성 가교제(a3)가 용해된 단량체 용액에서 중합화를 통해 수행되거나 및/또는 적절한 가교제 및 중합체의 작용기를 중합화 과정 동안에 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 상기 방법은 예컨대, 간행물 US 4,340,706, DE 3713601A1, DE 2840010A1 및 WO 96/05234A1에 기술되어 있으며, 그 해당 개시 물은 참조문헌으로써 본 명세서에 삽입된다.

[0050] 용액 중합화 또는 역현탁 및 에멀전 중합화에서 중합화 후에 얻어진 하이드로겔은 추가적인 제조 단계에서 건조된다.

[0051] 그러나 특히 용액 중합화하는 경우에 건조하기 전에 우선 하이드로겔을 분쇄하는 것이 바람직하다. 상기 분쇄는 당 업계에 기술을 가진 자에게 알려진 분쇄 기기, 예컨대 미트 초퍼(meat chopper)에 의해 수행된다.

[0052] 하이드로겔의 건조는 바람직하게는 적당한 건조기 또는 오븐에서 수행된다. 이러한 방법으로 언급된 예로는 회전식 튜브 오븐, 유동층 건조기, 판 건조기, 패들 건조기 또는 적외선 건조기를 들 수 있다. 본 발명에 따르면, 하이드로겔을 건조하는 것은 물 성분이 0.5 내지 25중량%, 바람직하게는 1 내지 10중량%까지 낮아지도록 수행함이 바람직하며, 통상적인 건조 온도는 100 내지 200°C의 범위에 있다.

[0053] 건조한 후에 얻어진 물-흡수성 중합체 구조는, 특히 용액 중합을 통해 얻어진 경우라면, 추가적인 제조 단계에서 다시 연삭될 수 있으며 상기 언급된 원하는 결정크기로 체질 된다. 상기 건조된 물-흡수성 중합체 구조는 바람직하게는 예컨대 볼 밀(ball mill)과 같은 적당한 분쇄 기기로 연삭된다.

[0054] 본 발명에 따른 방법의 보다 바람직한 구현예에 따르면, i) 제조 단계에서 제공된 비처리된 물-흡수성 중합체 구조는 표면 위에서 후-가교 된다. 표면 위에서 후-가교 된 물-흡수성 중합체 구조는 코어-셸(core-shell) 구조로써, 코어 영역보다 셸 영역에서 높은 가교 정도를 지닌 중합체 구조이다.

[0055] 표면 후-가교 하는 동안에 건조된 중합체 구조 또는 비록 건조되지는 않았으나 바람직하게는 이미 분쇄된 하이드로겔은 바람직하게는 유기 화학적 표면 후-가교제와 접촉한다. 이러한 맥락에서, 후-가교제는 특히 후-가교제가 후-가교 조건하에서 액체가 아니라면, 후-가교제 및 용매를 포함하는 유체(fluid) F₁ 형태의 하이드로겔 또는 중합체 입자와 접촉함이 바람직하다. 물 이외의 적당한 용매로는 바람직하게는 물-혼화성(water-miscible) 유기 용매(예컨대, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 1, 2-프로판에디올, 1, 3-프로판에디올, 1-부탄올, 2-부탄올, tert-부탄올 또는 이소-부탄올), 또는 상기 유기 용매의 하나 이상과 물의 혼합물이며, 가장 바람직한 용매는 물이다. 또한, 유체 내의 후-가교제의 양은 유체 F₁의 총중량을 기준으로 바람직하게는 5 내지 75중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 50중량% 및 가장 바람직하게는 15 내지 40중량%를 포함한다.

[0056] 본 발명에 따른 제조 방법에서 중합체 구조 또는 분쇄 하이드로겔은 바람직하게는 후-가교제를 포함하는 유체 F₁을 중합체 구조와 완전히 혼합함으로써 유체 F₁과 접촉된다. 상기 유체 F₁에 있어서 적당한 혼합 도구에는 예컨대, Patterson-Kelley 믹서기, DRAIS 더블런스 믹서기, Lodige 믹서기, Ruberg 믹서기, 스크루 믹서기, 판 믹서기 및 유동층믹서기 외에도 연속식 작동 수직 믹서기가 있으며, 여기서 중합체 구조는 빠른 빈도의 회전 블레

이드로 혼합된다(Schugi 믹서기).

- [0057] 후-가교 하는 동안, 물-흡수성 중합체 구조는 물-흡수성 중합체 구조의 중량을 기준으로 각각의 경우에 최대 20 중량%, 바람직하게는 최대 15중량%, 보다 바람직하게는 최대 10중량%, 보다 더 바람직하게는 최대 5중량%의 용매, 바람직하게는 물과 접촉한다.
- [0058] 중합체 구조가 구형 입자 형태인 경우, 본 발명에 따르면 미립자 중합체 구조의 내부 영역이 아닌, 오직 외부 영역만이 유체 F₁ 및 이에 따른 후-가교제와 접촉하는 방식으로 성분들(components)이 접촉하도록 함이 바람직하다.
- [0059] 본 발명에 따른 제조방법에서 사용될 수 있는 후-가교제로 축합 반응(=농축 가교제), 첨가반응 또는 고리-열림 반응에서 중합체 구조의 작용기와 반응할 수 있는 적어도 2개의 작용기를 갖는 화합물이 바람직하다. WO 2004/037903A2의 가교제 클래스II 중 가교제로 언급되는 후-가교제가 본 발명에 따른 방법에서 후-가교제로 바람직하다.
- [0060] 이러한 화합물 중에서, 보다 바람직한 후-가교제에는 에폭시(예컨대, 에틸렌글리콜, 디글리시딜 에테르 또는 디에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르), 에틸렌 글리콜(예컨대 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜), 글리세롤, 폴리글리세롤, 프로필렌글리콜(예컨대, 디프로필렌글리콜, 트리프로필렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜), 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 폴리옥시프로필렌, 옥시에틸렌-옥시프로필렌 블록 공중합체, 소르비탄 지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산에스테르, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 폴리비닐알코올, 소르비톨, 1, 3-디옥솔란-2-온(에틸렌카르보네이트), 4-메틸-1, 3-디옥솔란-2-온(프로필렌카르보네이트), 4, 5-디메틸-1, 3-디옥솔란-2-온, 4, 4-디메틸-1, 3-디옥솔란-2-온, 4-에틸-1, 3-디옥솔란-2-온, 4-하이드록시메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,3-디옥산-2-온, 4-메틸-1,3-디옥산-2-온, 4,6-디메틸-1,3-디옥산-2-온 및 1,3-디옥산-2-온과 같은 축합 가교제가 있다.
- [0061] 중합체 구조 또는 하이드로겔이 후-가교제 또는 후-가교제를 포함하는 유체 F₁과 접촉한 뒤에, 50 내지 300°C, 바람직하게는 75 내지 275°C 및 보다 바람직하게는 150 내지 250°C의 범위의 온도까지 가열되며, 그 결과 바람직하게는 중합체 구조의 외부 영역이 내부 영역(=후-가교)과 비교할 때보다 많이 가교 된다. 상기 중합체 구조의 성질 중 원하는 프로파일이 열 활동의 결과 파괴되는 위험으로 인하여 열처리 지속(duration)은 제한된다.
- [0062] 상기 기술된 표면 후-가교는 방금 기술한 바와 같이 ii) 제조 단계 전에 수행될 뿐만 아니라, 원칙상 ii) 제조 단계 동안 또는 후에 표면 후-가교를 수행할 수 있음을 고려하여야 한다.
- [0063] 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 i) 제조 단계에서 제공된 비처리된 물-흡수성 중합체 구조는 다음의 성질 중 적어도 하나를 가진다(ERT=EDANA recommended test):
- [0064] (A) 0.9중량% 강 NaCl 용액의 ERT 440.2-02에 따른 최대 흡수도는 적어도 10 내지 1,000 g/g, 바람직하게는 20 내지 500 g/g 및 보다 바람직하게는 50 내지 250 g/g의 범위에 있음(입자의 경우, 총 입자크기 분획에 대하여 결정됨),
- [0065] (B) ERT 470.2-02에 따른 16시간 후의 추출가능한 성분은 각각의 경우 비처리된 물-흡수성 중합체 구조를 기준으로 30중량% 미만, 바람직하게는 20중량% 미만 및 보다 바람직하게는 15중량% 미만임(입자의 경우, 총 입자크기 분획에 대하여 결정됨),
- [0066] (C) ERT 460.2-02에 따른 벌크 밀도(bulk density)는 300 내지 1,000 g/l의 범위, 바람직하게는 400 내지 900 g/l의 범위 및 보다 바람직하게는 500 내지 800 g/l의 범위임(입자의 경우, 총 입자크기 분획에 대하여 결정됨),
- [0067] (D) 물 1ℓ 내의 비처리된 물-흡수성 중합체 구조 1g의 ERT 400.2-02에 따른 pH는 6.5 미만, 바람직하게는 6.0 미만, 보다 바람직하게는 5.5 미만 및 가장 바람직하게는 5.2 미만이며, 상기 pH는 바람직하게는 1.0 이상, 보다 바람직하게는 2.0 이상, 보다 더 바람직하게는 3.0 이상 및 가장 바람직하게는 4.5 이상임(입자의 경우, 총 입자크기 분획에 대하여 결정됨),
- [0068] (E) ERT 442.2-02에 따라 결정된 50 g/cm² 압력에 대한 흡수도는 10 내지 26 g/g의 범위, 보다 바람직하게는 13 내지 25 g/g의 범위 및 가장 바람직하게는 15 내지 24 g/g의 범위에 있음(입자의 경우, 총 입자 분획에 대한 것임),
- [0069] (F) ERT 442.2-02에 따라 결정된 체류(retention) 및 소위 CRC는 20 내지 50 g/g의 범위, 바람직하게는 25 내

지 40 g/g의 범위 및 가장 바람직하게는 27 내지 35 g/g의 범위에 있음(입자의 경우, 총 입자 분획에 대한 것임).

[0070] 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구현예에 따르면, 다음의 성질 또는 성질들의 조합에 의해 특징지어지는 중합체 구조가 i) 제조 단계에 제공된다:
(A), (B), (C), (D), (E), (F), (A)(B), (A)(C), (A)(D), (A)(E), (A)(F), (B)(C), (B)(D), (B)(E), (B)(F), (C)(D), (C)(E), (C)(F), (D)(E), (D)(F), (E)(F) 및 (A)(B)(C)(D)(E)(F)이며, (D)가 가장 바람직하다.

[0071] 본 발명에 따른 방법 중 ii) 제조 단계에서, i) 제조 단계에서 제공된 비처리된 물-흡수성 중합체 구조는 산성 성분과 접촉하며, 산성 성분으로 유기산이 바람직하다. 또 용어 "산성 성분(acidic component)"은 원칙적으로 물의 존재 하에서만 산성 화합물을 형성할 수 있는 화합물, 예컨대 산성 무수물을 포함한다.

[0072] 바람직한 유기산에는 모노카르복실산, 디카르복실산, 트리카르복실산, 카르복실산하이드라이드 또는 이들 산의 적어도 2개의 혼합물이다.

[0073] 상기 언급된 유기산 중에서보다 바람직한 것에는 아세트 무수물, 말레산 무수물, 푸마르 무수물, 벤조산, 포름산, 발레르산, 시트르산, 글리옥실산, 글리콜산, 글리세롤 인산, 글루타르산, 클로로아세트산, 클로로프로피온산, 시남산, 숙신산, 아세트산, 타르타르산, 락트산, 피루브산, 푸마르산, 프로피온산, 3-하이드록시프로피온산, 말론산, 부티르산, 이소부티르산, 이미디노아세트산, 말산, 이소티온산, 메틸말레산, 아디프산, 이타콘산, 크로톤산, 옥살산, 살리실산, 글루콘산, 갈산, 소르브산 및 p-옥시벤조산이며, 보다 바람직하게는 시트르산 및 타르타르산이며, 가장 바람직하게는 시트르산이다. 원칙상 산성 성분으로 유기산을 사용하는 것이 바람직하지만, ii) 제조단계에서 산성 성분으로써 무기산 또는 산성 무수물(예컨대 P₂O₅, SO₂, N₂O, H₂SO₄ 또는 HCl)을 사용하는 것을 고려할 수 있다.

[0074] 본 발명에 따른 제조 방법 중 ii) 제조 단계에서, 산성 성분은 바람직하게는 상기 2개의 성분을 혼합함으로써 비처리된 물-흡수성 중합체 구조와 접촉된다. 적당한 혼합 도구에는 예컨대, Patterson-Kelley 믹서기, DRAIS 더블런스 믹서기, Lodige 믹서기, Ruberg 믹서기, 스크루 믹서기, 판 믹서기 및 유동층믹서기 또는 연속식 작동 수직 믹서기가 있으며, 여기서 중합체 구조는 빠른 빈도의 회전 블레이드로 혼합된다(Schugi 믹서기).

[0075] 산성 성분은 용매 및 상기 용매 내에 용해 또는 분산된 산성 성분을 포함하는 유체 F₂의 형태, 또는 파우더와 같은 건조된 형태로 비처리된 물-흡수성 중합체 구조와 추가로 접촉할 수 있으며, 산성 성분은 보다 바람직하게는 유체 F₂의 형태로 접촉된다. 물 이외의 적당한 용매로는 수-혼화성(water-miscible) 유기 용매(예컨대, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 1,2-프로판에디올, 1,3-프로판에디올, 1-부탄올, 2-부탄올, 터트-부탄올 또는 이소-부탄올), 또는 유기 용매 또는 물과 상기 유기 용매 중 하나 이상과의 혼합물이며, 용매로서 가장 바람직하게는 물이다. 비처리된 물-흡수성 중합체 구조가 용매 및 산성 성분을 포함하는 유체 F₂와 접촉할 경우, 상기 유체 F₂는 유체 F₂의 총 중량을 기준으로 각각의 경우에 산성 성분을 0.1 내지 75중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 65중량% 및 가장 바람직하게는 30 내지 60중량%의 양을 포함하도록 함이 바람직하다.

[0076] 본 발명에 따른 방법의 보다 바람직한 구현예에 따르면, ii) 제조 단계에서 비처리된 물-흡수성 중합체 구조는 최대 20중량%, 보다 바람직하게는 최대 15중량%, 보다 더 바람직하게는 최대 10중량% 및 보다 바람직하게는 최대 5중량%의 용매와 접촉하나, 적어도 1중량%, 보다 바람직하게는 적어도 2중량%, 보다 더 바람직하게는 적어도 3중량% 및 가장 바람직하게는 적어도 4중량%의 용매, 바람직하게는 물과 접촉하며, 여기서 상기 언급된 중량%는 비처리된 물-흡수성 중합체 구조의 중량을 기준으로 한 데이터를 말한다.

[0077] 또 본 발명에 따르면, 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조는 ii) 제조 단계에서 i) 제조 단계에서 제공된 비처리된 물-흡수성 중합체 구조의 중량을 기준으로 각각의 경우에 0.1 내지 20중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 15중량%, 보다 더 바람직하게는 1 내지 10중량% 및 가장 바람직하게는 2.5 내지 7.5중량 %의 산성 성분과 접촉한다.

[0078] 또 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조를 ii) 제조 단계의 산성 성분과 30 내지 210℃ 범위, 보다 바람직하게는 40 내지 150℃ 범위 및 가장 바람직하게는 50 내지 100℃ 범위의 온도에서 접촉하는 것이 유용할 수 있다. 또 상기 비처리된 물-흡수성 중합체 구조는 낮은 온도, 예컨대 실온에서 산성 성분과 접촉할 수 있고, 이러한 방법에 의해 얻어진 혼합물만이 이후 상기 언급된 온도까지 가열될 수 있음을 고려하여야 한다.

[0079] 본 발명에 따른 방법의 보다 바람직한 구현예에 따르면, ii) 제조 단계에 비처리된 물-흡수성 중합체 구조는 또

산성 성분 이외에, 산성 성분과는 다른 유기 성분, 무기 성분과 추가로 접촉하는 것이 바람직하다. 상기 무기 성분은 바람직하게는 실리콘 및 산소를 포함하는 무기 성분이고, 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구현예에 따르면 이는 파우더의 형태로 존재한다.

[0080] 실리콘 및 산소를 포함하는 바람직한 무기 성분에는 모노-오쏘실릭산 및 실리케이트의 중축합을 통해 얻어질 수 있는 화합물을 포함한다. 보다 바람직한 폴리실릭산은 DE 10249821에서 기술된 것과 같은 실리카 줄이며, 이는 참조문헌으로써 본 명세서에 삽입되고, 실리카 줄과 관련된 개시된 부분은 본 발명 개시의 일부분을 이룬다. 실리케이트 중에서, 제올라이트와 같은 삼차원 실리케이트, 또는 수용성 실리카 용액 또는 실리카 줄을 건조함으로써 얻어지는 바람직하게는 5 내지 50 nm 범위의, 보다 바람직하게는 8 내지 20 nm 범위의 입자 크기를 지닌 실리케이트(예컨대, Aerosil[®]의 이름으로 알려진 상업적으로 구입가능한 발열 실리카(pyrogenic silicas))가 특히 바람직하다.

[0081] 또 침전된 실리카(precipitated silicas), 특히 Sipernat[®]의 이름으로 알려진 침전된 실리카가 가능하다. 바람직한 실리케이트에는 추가로 "Holleman and Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie[Textbook of Inorganic Chemistry], Walter de Gruyter-Verlag, 91st-100th edition, 1985"의 페이지 750 내지 783에서 실리케이트로 개시된 모든 천연 또는 합성 실리케이트이다. 상기 교재의 상기 언급된 부분은 참조문헌으로 본 명세서에 삽입되고, 본 발명의 개시 물의 일부분을 이룬다.

[0082] 특히 바람직한 제올라이트는 나트롤라이트 그룹(natrolite group), 하르모톱 그룹(harmotome group), 모르데나이트 그룹(mordenite group), 차바사이트 그룹(chabasite group), 포자사이트 그룹(faujasite group)(소다라이트 그룹(sodalite group)) 또는 아날사이트 그룹(analcite group)으로 부터의 천연 제올라이트이다. 천연 제올라이트의 예로는 아날심(analcime), 류사이트(leucite), 폴루사이트(pollucites), 와이라카이트(wairakites), 벨베르자이트(bellbergites), 비키타이트(bikitaites), 보그사이트(boggsites), 브레우스테라이트(brewsterites), 차바사이트(chabacite), 윌헨데르소나이트(willhendersonites), 코우레사이트(cowlesites), 다치아르다이트(dachiardites), 에딩토나이트(edingtonite), 에피스틸바이트(epistilbite), 에리오나이트(erionite), 포자사이트(faujasite), 페리에라이트(ferrierites), 아미사이트(amicites), 가로나이트(garronites), 기스몬딘(gismondines), 고빈산이트(gobbinsites), 그메리나이트(gmelinite), 고나르다이트(gonnardites), 구세크리카이트(goosecreekite), 하르모톱(harmotome), 필립사이트(phillipsite), 웰사이트(wellsites), 클리노프틸로라이트(clinoptilolite), 홀란다이트(heulandite), 라우몬타이트(laumontite), 레빈(levynes), 마자이트(mazzites), 메르리노이트(merlinoites), 몬테숨마이트(montesommaites), 모르데나이트(mordenite), 메소라이트(mesolite), 나트롤라이트(natrolite), 스콜레사이트(scolcite), 오프레타이트(offretites), 파라나트롤라이트(paranatrolites), 파울링가이트(paulingites), 페르리알라이트(perlialites), 바레라이트(barrerites), 스틸바이트(stilbite), 스틸레라이트(stellerite), 톰소나이트(thomsonite), 트체르니차이트(tschernichites) 또는 유가와라라이트(yugawaralites)가 있다. 바람직한 합성 제올라이트에는 제올라이트 A, 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 제올라이트 P 또는 생산물 ABSCENTS가 있다.

[0083] 그러나 실리콘 및 산소를 포함하는 무기 성분 중에서는 예컨대 Aerosil[®]의 상표명 하에서 얻을 수 있는 발열 실리카(pyrogenic silicas), 예컨대 Levasill[®]의 상표명 하에서 얻을 수 있는 실리카 줄, 또는 예컨대 Sipernat[®]의 상표명 하에서 얻을 수 있는 침전 실리카가 바람직하다.

[0084] 본 발명에 따른 방법의 특정 구현 예와 관련하여, 비처리된 물-흡수성 중합체 구조를 ii) 제조 단계에서 i) 제조 단계에서 제공된 비처리된 물-흡수성 중합체 구조의 중량을 기준으로 각각의 경우 0.001 내지 5중량%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 2.5중량% 및 가장 바람직하게는 0.1 내지 1중량%의 무기 성분과 접촉시키는 것이 바람직하다.

[0085] 비처리된 물-흡수성 중합체 구조가 ii)제조 단계에서 산성 성분, 바람직하게는 유기 성분 이외에, 추가로 무기 성분, 바람직하게는 미세분말 성분(pulverulent component)과 접촉할 경우, 이와 관련하여 접촉에 있어 다양한 가능성이 고려될 수 있다:

[0086] - 제 1 변형에 따르면, 표면상에 선택적으로 이미 후-가교 된 비처리된 물-흡수성 중합체 구조가 먼저 파우더 형태 또는 유체 F₂의 형태, 바람직하게는 유체 F₂의 형태의 산성 성분과 접촉되고, 상기 방법에 의해 얻어진 혼합물은 이후 무기, 바람직하게는 미세분말 성분과 접촉한다;

[0087] - 제 2 및 보다 바람직한 변형에 따르면, 표면 위에 선택적으로 이미 후-가교 된 비처리된 물-흡수성 중합체 구

조가 먼저 미세분말 무기 성분과 접촉되고, 상기 방법에 의해 얻어진 혼합물은 이후 파우더 형태 또는 유체 F₂의 형태, 바람직하게는 유체 F₂의 형태의 산성 성분과 접촉된다;

[0088] - 제 3 변형에 따르면, 표면 위에 선택적으로 이미 후-가교 된 비치리된 물-흡수성 중합체 구조가 바람직한 미세분말 무기 성분 및, 파우더 형태 또는 유체 F₂의 형태, 바람직하게는 유체 F₂의 형태의 산성 성분과 동시에 접촉된다. 이러한 경우 상기 바람직한 미세분말 무기 성분 및 바람직한 유체 F₂의 형태의 산성 성분은 비치리된 물-흡수성 중합체 구조와 분리되어 첨가될 수 있다. 그러나 원칙적으로 상기 바람직한 미세분말 무기 성분을 먼저 상기 바람직한 유체 F₂의 형태의 산성 성분과 접촉시키고, 이후 상기 방법에 의해 얻어진 혼합물을 상기 비치리된 물-흡수성 중합체 구조와 접촉시킴을 고려할 수도 있다.

[0089] 만약 본 발명에 따른 방법에서, 특히 ii) 제조 단계에서 물-흡수성 중합체 구조를 산성 성분뿐만 아니라 추가로 무기 성분과 접촉시킬 경우, 산성 성분이 앞에서 기술된 유체 F₂의 형태로 적용하는 것이 바람직하고, 이 경우 물-흡수성 중합체 구조는 적어도 1중량%, 바람직하게는 적어도 2중량%, 보다 바람직하게는 적어도 3중량% 및 가장 바람직하게는 적어도 4중량%의 용매와 접촉하며, 산성 성분은 용해 또는 분산된다.

[0090] 본 발명에 따른 ii) 제조 단계 다음에는 또한 추가로 다음의 iii) 제조단계가 따라올 수 있다.

[0091] iii) ii) 제조 단계에서 얻어진 물-흡수성 중합체 구조의 추가적인 표면 변형.

[0092] 표면 위에 후-가교 되지 않은 물-흡수성 중합체 구조가 i) 제조 단계에 사용된다면, 이러한 추가적인 표면 변형이 표면 후-가교화될 수 있다. 고려할 수 있는 추가적인 표면 변형으로는 ii) 제조단계에서 얻어진 물-흡수성 중합체 구조를 투과성-증진제(permeability increasing agent), 바람직하게는 염(salt)과 추가로 접촉시키는 것이다. 바람직한 염에는 포스페이트 또는 다가 양이온, 바람직하게는 3가 양이온을 포함하는 염이 있다. 상기 염 중에서 보다 바람직한 염은 클로라이드 음이온, 이오디디 음이온, 브로미드 음이온, 니트레이트 음이온, 니트리트 음이온, 설퍼트 음이온, 설파이트 음이온, 설페이트 음이온, 카보네이트 음이온, 비카보네이트 음이온, 하이도록사이드 음이온 또는 유기 음이온(예컨대 아세테이트 음이온 또는 옥살레이트 음이온)을 포함하는 것들이다. 3가 양이온을 포함하는 보다 바람직한 염에는 알루미늄 클로라이드, 폴리알루미늄 클로라이드, 알루미늄 설페이트, 알루미늄 니트레이트, 알루미늄 포타슘 비스-설페이트, 알루미늄 소듐 비스-설페이트, 알루미늄 락테이트, 알루미늄 옥살레이트, 알루미늄 시트레이트, 알루미늄 글리옥살레이트, 알루미늄 숙시네이트, 알루미늄 이타코네이트, 알루미늄 크로토네이트, 알루미늄 부티레이트, 알루미늄 소르베이트, 알루미늄 말로네이트, 알루미늄 벤조네이트, 알루미늄 타르트레이트, 알루미늄 피루베이트, 알루미늄 발레레이트, 알루미늄 포르메이트, 알루미늄 글루타레이트, 알루미늄 프로파노에이트 및 알루미늄 아세테이트가 있으며, 가장 바람직하게는 AlCl₃ x 6H₂O, NaAl(SO₄)₂ x 12 H₂O, Al(NO₃)₃ x 9H₂O, KAl(SO₄)₂ x 12H₂O 또는 Al₂(SO₄)₃ x 14-18 H₂O 및 상응 무수물 염, Na₂SO₄ 또는 이들의 하이드레이트, MgSO₄ x 10 H₂O 또는 무수 마그네슘 설페이트가 있다.

[0093] 또 상기 추가적인 표면 변형은 ii) 제조 단계에서 얻어진 물-흡수성 중합체 구조를 먼지(dust) 형성을 감소시킬 수 있는 화합물(예컨대 폴리비닐 알코올), 또는 냄새와 결합할 수 있는 화합물(예컨대 사이클로텍스트린 또는 제올라이트)과 접촉하는 것일 수 있다.

[0094] 또 상기 언급된 목적은 상기 기술된 방법에 의해 얻어질 수 있는 물-흡수성 중합체 구조에 의해 달성될 수 있다. 상기 물-흡수성 중합체 구조는 바람직하게는 내부 영역 및 내부 영역을 둘러싸는 외부 영역을 포함하며, 물-흡수성 중합체 구조의 외부 영역은 상기 기술된 산성 성분 및 선택적으로 상기 기술된 무기 성분, 바람직하게는 미세분말 성분과 접촉한다. 이러한 맥락에서, 본 발명에 따라 얻어질 수 있는 물-흡수성 중합체 구조는 중화 정도와 관련하여 비균질하다는 점에서 특히 특징지워진다. 이러한 맥락에서 "중화 정도와 관련하여 비균질"은 물-흡수성 중합체 구조의 외부 영역이 내부 영역보다 바람직하게는 적어도 1 %, 보다 바람직하게는 적어도 2.5 %, 보다 더 바람직하게는 적어도 5% 및 가장 바람직하게는 적어도 10%까지 중화 정도가 낮음을 의미한다. 예를 들면, 만약 내부 영역이 60 몰%의 중화 정도를 가진다면, 외부 영역에서의 중화 정도는 바람직하게는 최대 59 몰%, 보다 바람직하게는 최대 57.5 몰%, 보다 더 바람직하게는 최대 55 몰% 및 가장 바람직하게는 최대 50 몰%이다.

[0095] 이러한 맥락에서, 상기 기술된 방법에 의해 얻어질 수 있는 물-흡수성 중합체 구조는 다음의 성질 중 적어도 하나 바람직하게는 모두를 가진다:

[0096] (β 1) ERT 441.2-02에 따라 결정된 총 입자 분획(fraction)에 대하여 적어도 27 g/g, 보다 바람직하게는 적어도

29 g/g, 보다 더 바람직하게는 적어도 31 g/g 및 가장 바람직하게는 적어도 33 g/g의 체류(retention)로, 상기 체류는 바람직하게는 50 g/g, 보다 바람직하게는 45 g/g 및 가장 바람직하게는 40 g/g을 초과하지 않음;

[0097] (β2) 적어도 140 cm²/g, 바람직하게는 적어도 160 cm²/g, 보다 바람직하게는 적어도 180 cm²/g 및 가장 바람직하게는 적어도 200 cm²/g의 SAP 인덱스(SAPI)로, 상기 SAP 인덱스는 다음과 같이 정의되며,

[0098]
$$\text{SAP 인덱스} = (\text{RET} \times \text{SFC}) / \text{pH}$$

[0099] 여기서

[0100] RET= 총 입자 분획에 대하여 ERT 441.2-02에 따라 결정된 체류(retention);

[0101] SFC= 총 입자 분획에 대하여 본 명세서에서 기술된 시험 방법에 따라 결정된 투과성(permeability) 및

[0102] pH= 총 입자 분획에 대하여 ERT 400.2-02에 따라 결정된 pH임.

[0103] (β3) 50 g/cm³의 압력하에서 ERT 442.2-02에 따라 결정된 최대 20 g/g, 보다 바람직하게는 최대 19 g/g 및 가장 바람직하게는 최대 18 g/g의 흡수도(absorption)로, 상기 흡수도는 50 g/cm³의 압력하에서 5 g/g 이상, 보다 바람직하게는 10 g/g 이상 및 가장 바람직하게는 15 g/g 이상임;

[0104] (β4) 본 명세서에서 기술된 시험 방법에 따라 결정된 적어도 98 mg/g, 바람직하게는 적어도 99 mg/g 및 가장 바람직하게는 적어도 100 mg/g의 암모니아-결합능(ammonia-binding capacity)으로, 상기 암모니아-결합능은 바람직하게는 130 mg/g, 보다 바람직하게는 120 mg/g 및 가장 바람직하게는 110 mg/g을 초과하지 않음;

[0105] (β5) ERT 400.2-02에 따라 결정된 6.5 미만, 바람직하게는 6.0 미만, 보다 바람직하게는 5.5 미만 및 가장 바람직하게는 5 미만의 pH로, 상기 pH는 바람직하게는 1.0, 보다 바람직하게는 2.0, 보다 더 바람직하게는 3.0 및 가장 바람직하게는 4.0 이상임(입자의 경우, 총 입자 크기 분획에 대하여 결정됨).

[0106] 본 발명에 따른 방법에 의해 얻을 수 있는 바람직한 물-흡수성 중합체 구조는 다음의 성질 또는 성질들의 조합에 의해 특징지어진다: (β1), (β2), (β1)(β2), (β1)(β2)(β3), (β1)(β2)(β4), (β1)(β2)(β5) 및 (β1)(β2)(β3)(β4)(β5), 조합 (β1)(β2)(β5)이며, 특히 적어도 27 g/g의 체류(retention) 및 5.5 미만의 pH를 가지는 것이 가장 바람직하다.

[0107] 또 상기 언급된 목적은 내부 영역 및 내부 영역을 둘러싸는 외부 영역을 포함하는 물-흡수성 중합체 구조에 의해서도 달성될 수 있으며, 여기서 물-흡수성 중합체 구조의 외부 영역은 상기 기술된 산성 성분 및 선택적으로 상기 기술된 무기 성분, 바람직하게는 미세분말 성분과 접촉하며, 상기 물-흡수성 중합체 구조는 다음의 성질 중 적어도 하나, 바람직하게는 모두를 가진다:

[0108] (β1) ERT 441.2-02에 따라 결정된 적어도 27 g/g, 보다 바람직하게는 적어도 29 g/g, 보다 더 바람직하게는 적어도 31 g/g 및 가장 바람직하게는 적어도 33 g/g의 체류(retention)로, 상기 체류는 바람직하게는 50 g/g, 보다 바람직하게는 45 g/g 및 가장 바람직하게는 40 g/g을 초과하지 않음;

[0109] (β2) 적어도 140 cm²/g, 바람직하게는 적어도 160 cm²/g, 보다 바람직하게는 적어도 180 cm²/g 및 가장 바람직하게는 적어도 200 cm²/g의 SAP 인덱스(SAPI)로, 상기 SAP 인덱스는 다음과 같이 정의되며,

[0110]
$$\text{SAP 인덱스} = (\text{RET} \times \text{SFC}) / \text{pH}$$

[0111] 여기서

[0112] RET= 총 입자 분획에 대하여 ERT 441.2-02에 따라 결정된 체류(retention);

[0113] SFC= 총 입자 분획에 대하여 본 명세서에서 기술된 시험 방법에 따라 결정된 투과성(permeability) 및

[0114] pH= 총 입자 분획에 대하여 ERT 400.2-02에 따라 결정된 pH임.

[0115] (β3) 50 g/cm³의 압력하에서 ERT 442.2-02에 따라 결정된 최대 20 g/g, 보다 바람직하게는 최대 19 g/g 및 가장 바람직하게는 최대 18 g/g의 흡수도(absorption)로, 상기 흡수도는 50 g/cm³의 압력하에서 5 g/g 이상, 보다 바람직하게는 10 g/g 이상 및 가장 바람직하게는 15 g/g 이상임;

[0116] (β4) 본 명세서에서 기술된 시험 방법에 따라 결정된 적어도 98 mg/g, 바람직하게는 적어도 99 mg/g 및 가장 바람직하게는 적어도 100 mg/g의 암모니아-결합능(ammonia-binding capacity)으로, 상기 암모니아-결합능은 바람직하게는 130 mg/g, 보다 바람직하게는 120 mg/g 및 가장 바람직하게는 110 mg/g을 초과하지 않음;

- [0117] (β5) ERT 400.2-02에 따라 결정된 6.5 미만, 바람직하게는 6.0 미만, 보다 바람직하게는 5.5 미만 및 가장 바람직하게는 5 미만의 pH로, 상기 pH는 바람직하게는 1.0, 보다 바람직하게는 2.0, 보다 더 바람직하게는 3.0 및 가장 바람직하게는 4.0 이상임(입자의 경우, 총 입자 크기 분획에 대하여 결정됨).
- [0118] 본 발명에 따른 바람직한 물-흡수성 중합체 구조는 다음의 성질 또는 성질들의 조합에 의해 특징지어진다: (β1), (β2), (β1)(β2), (β1)(β2)(β3), (β1)(β2)(β4), (β1)(β2)(β5) 및 (β1)(β2)(β3)(β4)(β5), 조합 (β1)(β2)(β5)이며, 특히 적어도 27 g/g의 체류(retention) 및 5.5 미만의 pH를 가지는 것이 가장 바람직하다.
- [0119] 또 상기 기술된 목적은 본 발명에 따른 물-흡수성 중합체 구조 또는 본 발명에 따른 방법에 의해 얻어질 수 있는 물-흡수성 중합체 구조(이하 본 발명에 따른 물-흡수성 중합체 구조라 함) 및 기질(substrate)을 포함하는 조성물에 의해 달성된다. 이러한 맥락에서, 본 발명에 따른 물-흡수성 중합체 구조 및 기질은 서로 단단히 결합하는 것이 바람직하다. 바람직한 기질에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리아미드와 같은 중합체 필름, 금속, 부직포, 플러프, 티슈(tissue), 직물, 천연 또는 합성 섬유, 또는 다른 폼(foam)이 있다. 본 발명에 따른 조성물은 본 발명에 따른 물-흡수성 중합체 구조의 양을 조성물의 총 중량을 기준으로, 약 15 내지 100중량% 범위, 바람직하게는 약 30 내지 100중량% 범위, 보다 바람직하게는 약 50 내지 99.99중량% 범위 및 보다 더 바람직하게는 약 70 내지 99중량% 범위를 포함하는 적어도 하나의 영역을 포함하는 것이 바람직하며, 상기 영역은 바람직하게는 적어도 0.01 cm² 이상, 바람직하게는 적어도 0.1 cm² 이상 및 가장 바람직하게는 적어도 0.5 cm² 이상을 가진다.
- [0120] 본 발명에 따른 조성물의 보다 바람직한 구현예에 따르면, 이는 WO 02/056812A1에서 "흡수성 물질(adsorbent material)"로 개시된 것과 같은 시트-유사(sheet-like) 조성물이다. 특히 조성물의 정밀구조, 그 성분의 단위면적당 질량 및 그 두께와 관련하여, 상기 WO 02/056812A1의 개시된 성분은 본 명세서에서 참조문헌으로 삽입되며, 본 발명 개시 물의 일부를 이룬다.
- [0121] 상기 언급된 목적은 조성물을 제조하기 위한 방법에 의해 달성될 수 있으며, 여기서, 본 발명에 따른 물-흡수성 중합체 구조, 기질 및 선택적인 첨가제는 서로 접촉한다. 사용되는 기질은 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물과 관련하여 위에서 이미 언급된 기질이다.
- [0122] 또 상기 언급된 목적은 상기 기술된 제조방법에 의해 얻을 수 있는 조성물에 의해 달성될 수도 있으며, 상기 조성물은 바람직하게는 상기 설명된 본 발명에 따른 조성물과 동일한 성질을 갖는다.
- [0123] 또 상기 언급된 목적은 본 발명에 따른 중합체 구조 또는 본 발명에 따른 조성물을 포함하는 화학 제품에 의해 달성될 수 있다. 바람직한 화학 제품에는 특히 폼(foam), 성형품(shaped articles), 섬유(fibres), 포일(foils), 필름(films), 케이블(cables), 실링제(sealing materials), 액체-흡수 위생 용품(liquid-absorbing hygiene articles)(특히 기저귀 및 위생 타올), 식물 또는 진균 성장-조절제용(plant and fungal growth-regulating agents) 또는 식물 보호 활성화합물용(plant protection active compounds) 캐리어(carrier), 건축 자재(building materials)용, 포장재(packaging material)용 또는 토양 첨가제(soil additives)용 첨가제(additives)가 있다.
- [0124] 또 본 발명에 따른 중합체 구조의 용도 또는 본 발명에 따른 조성물의 화학 제품, 바람직하게는 앞서 언급된 화학 제품, 특히 기저귀 또는 위생 타올과 같은 위생 용품에서의 용도, 및 식물 또는 진균 성장-조절제용 또는 식물 보호 활성화합물용 캐리어로써 초흡수제 입자의 용도는 앞서 언급한 목적을 달성하는데 기여한다. 식물 또는 진균 성장-조절제용 또는 식물 보호 활성화합물용 캐리어로써 사용되는 경우, 상기 식물 또는 진균 성장-조절제 또는 식물 보호 활성 화합물은 바람직하게는 캐리어에 의해 조절되는 일정한 시간 동안에 방출될 수 있어야한다.
- [0125] 이하 시험 방법 및 비-제한적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0126] **시험방법**

[0127] SFC 값의 결정

[0128] SFC 값은 WO 95/26209A1에 기술된 시험 방법에 따라 수행하였다.

[0129]

암모니아-결합능의 결정

[0130]

먼저 0.9중량 % 강 소듐 클로라이드 용액 85 ml을 유리 마개로 막을 수 있는 200 ml의 삼각플라스크에 주입하고 마그네틱 교반기로 교반하였다. 카보네이트가 없는 0.1 molar NaOH 용액 15 ml을 뷰렛을 이용하여 상기 용액에 첨가하였다. 분석할 약 200 mg의 초흡수체의 중량을 정확하게 측정된 후, 삼각 플라스크 내의 용액에 부었다. 삼각 플라스크를 유리 마개로 닫고, 상기 방법으로 얻어진 조성물을 60분 동안 분당 500 회전수로 교반하였다.

[0131]

이후 상기 조성물을 여과종이(Schleicher & Schull사의 Schwarzban)로 여과시키고, 상기 방법으로 얻어진 여과 물을 이후 티트로프로세서상(titroprocessor, Metrohm GmbH & Co. 의 Metrohm 670)에서 0.1 molar HCl 용액으로 제 1 종말 점까지 적정하였다. 초흡수체가 없는 대조 용액(0.9중량% 강 NaCl 용액 85ml + 0.1 molar NaOH 용액 15 ml)을 대조 값으로 하였다.

[0132]

암모니아-결합능은 다음과 같이 결정된다:

$$w [mg/g] = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times F \times M}{m}$$

[0133]

[0134]

w 암모니아-결합능,

[0135]

V₁ 대조 값에 대하여 ml로 측정된 HCl 용액의 소비,

[0136]

V₂ 초흡수체를 지닌 용액에 대하여 ml로 측정된 HCl 용액의 소비,

[0137]

c HCl 용액의 농도(0.1 몰/l),

[0138]

M 암모니아의 molar 중량(17.03 g/mol),

[0139]

F 100 ml/50 ml의 비율로부터 계산된 요소 2, 및

[0140]

m 사용된 초흡수체의 양(g)

[0141]

각각의 경우, 6번 측정하였으며, 암모니아-결합능은 상기 측정의 평균으로 기술되었다.

[0142]

실시예

[0143]

1. 비처리된 물-흡수성 중합체 구조의 제조 (i)제조단계)

[0144]

2,400 g 아크릴산, 1,332.2 g의 NaOH(50% 강), 4,057.4 g의 탈이온수, 2.14 g 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(78.4중량%의 활성 기질 성분을 가짐), 6.92 g 모노알릴폴리에틸렌글리콜 450 모노아크릴산 에스테르(72.8중량%의 활성 기질 성분을 가짐) 및 65.36 g의 폴리에틸렌 글리콜 750 모노메타크릴산 에스테르 메틸에테르(73.4 중량%의 활성 기질 성분을 가짐)로 이루어진 단량체 용액을 질소로 세정하여 용해된 산소를 제거하고, 4℃의 출발 온도까지 냉각하였다. 출발 온도에 도달되면, 초기 용액(77.6 g H₂O 내의 2.7 g의 소듐 퍼옥시디설피드, 15.44 g H₂O 내의 0.59 g 30% 강 하이드로젠 퍼옥사이드 용액 및 39.88 g H₂O 내의 0.12 g 아스코빅산)을 첨가 하였다. 약 100℃의 최종 온도에 도달하였을 때, 미트 민서(meat mincer)를 가지고 형성된 겔을 분쇄하고, 건조 캐비닛에서 150℃에서 2시간 동안 건조시켰다. 건조된 중합체를 거칠게 파쇄하고, 2 mm의 체(sieve)를 갖는 커팅 밀 SM 10(cutting mill SM 10)으로 연삭한 뒤, 체질을 하여 150 내지 850 μm의 입자 크기를 갖는 파우더를 얻었다(=파우더 A).

[0145]

2. 표면 후-가교 (i)제조 단계)

[0146]

파우더 A를 에틸렌 카보네이트(파우더 A를 기준으로 1중량%) 및 물(파우더 A를 기준으로 3중량%)로 이루어진 수용액과 함께 실험실 믹서기에서 혼합하고, 이후 혼합물을 오븐에서 150℃에서 30분간 가열하였다(=파우더 B).

[0147]

3. 본 발명에 따른 파우더의 코팅

[0148]

다음의 표에 기술된 Aerosil[®] 200의 양, 표에 기술된 시트르산 및 용매로 표에 기술된 물의 양을 파우더 B에 첨가하였다(모든 중량% 데이터는 물-흡수성 중합체 구조를 기준으로 함). 주사기 및 0.9 mm의 캐놀러(cannula)를 1분당 750 회전속도로 이용하여 50중량%의 강 시트르산 형태의 상기 시트르산을 파우더 B에 첨가하였다. Aerosil[®] 200 및 시트르산 용액 모두가 첨가되면, Aerosil[®] 200을 먼저 건조된 상태로 파우더 B에 교반하고, 이후 상기 혼합물을 롤러 벤치(roller bench) 상에서 균질화하며, 이후 상기 기술된 것처럼 주사기를 이용하여 시트르산 용액을 첨가하였다.

[0149]

	파우더 B (n.i. ¹⁾)	파우더 C (n.i. ¹⁾)	파우더 D (i. ²⁾)	파우더 E (i. ²⁾)	파우더 F (i. ²⁾)
Aerosil [®] 200	0	0.5	0	0.5	1.0
시트르산	0	0	5.0	5.0	5.0
물	0	5.0	5.0	5.0	5.0
pH	5.30	5.36	5.11	5.15	4.93
체류[g/g]	29.8	30.8	29.0	29.0	29.7
SAP 인덱스	5.6	40.2	141.0	180.0	174.0
암모니아- 결합능[mg/g]	95.1	83.3	100.3	100.5	99.7

[0150]

(n.i.¹) = 본 발명에 따르지 않음

[0151]

(i.²) = 본 발명에 따름