

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷

C07C 69/00
 C08F 20/18
 C08G 65/28

(11) 공개번호 10-2005-0120690
 (43) 공개일자 2005년12월22일

(21) 출원번호 10-2005-7018679
 (22) 출원일자 2005년09월30일
 번역문 제출일자 2005년09월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2004/003348
 국제출원일자 2004년03월30일

(87) 국제공개번호 WO 2004/087635
 국제공개일자 2004년10월14일

(30) 우선권주장	103 15 336.5	2003년04월03일	독일(DE)
	103 15 345.4	2003년04월03일	독일(DE)
	103 15 669.0	2003년04월04일	독일(DE)
	103 19 462.2	2003년04월29일	독일(DE)
	103 58 372.6	2003년12월11일	독일(DE)
	PCT/EP03/05953	2003년06월06일	유럽특허청(EPO)(EP)
	PCT/EP03/06028	2003년06월10일	유럽특허청(EPO)(EP)
	PCT/EP03/06054	2003년06월10일	유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인
 바스프 악티엔게젤샤프트
 독일 데-67056 루드빅샤펜 칼-보쉬-스트라쎄 38

(72) 발명자
 리겔, 울리히
 독일 66849 란트스툴 카르디날-폰-베텁거-스트라쎄 6
 다니엘, 토마스
 독일 67165 발트제 요셉-하이든-스트라쎄 7
 헤르멜링, 디이터
 독일 67459 벨-이겔하임 암 바쎄르투름 19
 엘리엇, 마크
 독일 67063 루드빅샤펜 니체스트라쎄 76
 슈발름, 라인홀트
 독일 67157 바헨하임 암 휘텐빈게르트 6

(74) 대리인
 장수길
 김영

심사청구 : 없음

(54) 2개 이상의 이중 결합을 포함하는 화합물들의 혼합물 및 그의 용도

요약

본 발명은 각각 2개 이상의 이중 결합을 포함하는 2종 이상의 화합물의 혼합물에 관한 것이다. 상기 혼합물은 200 내지 600 g/mol(결합)의 WFR을 갖고, 상기 2종 이상의 화합물 각각은 이중 결합 성분으로서 2종 이상의 (메트)아크릴산 에스

테르를 함유한다. WFR은 하기 수학식 I로 나타낸다: a_i 는 상기 혼합물 중 화합물 (i)의 몰 분율에 해당하고, n 은 상기 혼합물 중 화합물의 수인 2에 해당하고, Z_i 는 화합물 (i) 중 이중 결합의 수에 해당하고, MW_i 는 화합물 (i)의 분자량에 해당한다.

<수학식 I>

$$\sum_{i=1}^n a_i \times MW_i / Z_i = WFR$$

색인어

중량-관능가 비율, 이중 결합, (메트)아크릴산 에스테르, 팽윤성 히드로겔-형성 침가 중합체

명세서

기술분야

본 발명은 각각 2개 이상의 이중 결합을 갖는 2종 이상의 화합물의 신규 혼합물에 관한 것으로서, 상기 화합물은 하기 수학식 I로 주어진 WFR이 200 내지 600 g/mol(이중 결합)이고, 상기 화합물 중 2종 이상은 각각 이중 결합 성분으로서 2종 이상의 (메트)아크릴산 에스테르를 포함하는 혼합물, 및 상기 에스테르의 단순화된 제조 방법 및 이렇게 얻어질 수 있는 반응 혼합물의 용도에 관한 것이다.

$$\sum_{i=1}^n a_i \times MW_i / Z_i = WFR$$

식 중,

$$\sum_{i=1}^n a_i = 1$$

이고,

a_i 는 상기 혼합물 중 화합물 (i)의 몰 분율과 같고,

n 은 상기 혼합물 중 화합물 (가교제 성분)의 수와 같으며 2 이상이고,

Z_i 는 상기 화합물 (i) 중 이중 결합의 수와 같고,

MW_i 는 상기 화합물 (i)의 분자량과 같다.

배경기술

초흡수성 중합체 또는 SAP로 알려져 있는 팽윤성 히드로겔-형성 침가 중합체는 종래 기술로부터 공지되어 있다. 이것은 가요성 친수성 침가 중합체의 망상체이며, 본질적으로 이온성 및 비이온성 모두일 수 있다. 이것은 히드로겔을 형성함으로써 수성 액체를 흡수하고 결합시킬 수 있으므로, 탑폰, 기저귀, 생리대, 실금 용품, 아동용 용변 연습용 팬츠, 신발 깔창, 및 체액 흡수를 위한 다른 위생 용품에 우선적으로 사용된다. 초흡수체는 또한 액체, 특히 물 또는 수용액이 흡수되는 다른 기술 분야에서 사용된다. 이러한 분야로는 예를 들어, 저장, 포장, 수송 (수분-민감성 용품용 포장재, 예를 들어 화훼류 수송, 충격 방지); 식품 분야 (어류 및 신선한 육류의 수송; 신선한 어류/육류 패에서의 물 및 혈액의 흡수); 의학 (창상용 반창고, 화상 드레싱용 또는 다른 삼출 창상용 수분-흡수재), 화장품 (제약 및 의약용 캐리어 재료, 류마티스용 반창고, 초음파용 젤, 냉각용 젤, 화장품용 증점제, 선스크린); 수중유 또는 유중수 에멀션용 증점제; 직물 (장갑, 운동복, 직물에서의 수분 조절, 신발 깔창); 화학 공정 산업 용도 (유기 반응용 촉매, 대형 관능성 분자 (효소)의 고정, 응집용 접착제, 열 저장 매질, 여과 조제, 중합체 라미네이트의 친수성 성분, 분산제, 액화제); 건축 및 건설, 설비 (분말 사출 성형, 점토-기재 초벌침, 진동-억제 매질, 수분-풍부 토지에서의 터널 굴착에 관련된 보조제, 케이블 외장); 수 처리, 폐기물 처리 (특히 액체 폐기물의 고형화), 물 제거 (제빙제, 재사용 가능한 모래 주머니); 클리닝; 농업 (관개, 해빙수 및 이슬 응결물의 보유, 퇴비용 침가제, 진균 및 곤충 침입에 대한 삼림 보호, 식물에 대한 활성 성분의 방출 지연); 화재 예방 (불뚱) (물의 열 용량이 매우 커서 발

화가 방지될 수 있으므로 집 또는 집벽을 SAP 젤로 피복시킴; 예를 들어 산불과 같은 화재의 경우에 SAP 젤을 분무함); 열가소성 중합체에서의 공압출제 (다층 필름의 친수성화); 수분을 흡수할 수 있는 필름 및 열가소성 성형물 (예를 들어, 비 및 이슬수를 저장할 수 있는 농업용 필름)의 제조; 습윤 필름으로 패킹될 수 있는 신선한 파일 및 채소 보관용 SAP-함유 필름 (SAP는 응축 액적의 형성 없이 파일 및 채소에 의해 방출되는 물을 저장하고, 부분적으로 파일 및 채소에 그물을 재방출하여, 오염과 시들이 발생하지 않도록 함; 예를 들어 육류, 어류, 가금류, 파일 및 채소 등의 식품 팩용 SAP-폴리스티렌 공압출물); 활성-성분 제제 (약물, 작물 보호제)에서의 담체 물질이 포함된다. 위생 용품에서 초흡수체는 임의적으로 가해진 액체 배설물을 즉시 저장하는 일종의 액체 저장기로서 작용하고, 흡수 코어에서 초흡수체를 향해 체액을 효율적으로 채널화하려는 다른 물질, 예를 들어 섬유 (셀룰로스 섬유)를 포함하는 흡수 코어에 일반적으로 위치한다.

기저귀 설계의 최근 경향은 셀룰로스 섬유 함량이 감소되고 히드로겔 함량이 증가된 보다 얇은 구조를 추구한다. 보다 얇은 기저귀 구조를 추구하는 경향은 수년에 걸쳐 수분-팽윤성 친수성 중합체의 요구되는 성능 프로파일을 실질적으로 변화시켜 왔다. 고흡수성 히드로겔의 개발 착수시 초기에는 매우 높은 팽윤성에만 관심이 집중되었으나, 이후에는 초흡수체의 액체 투과 및 분포 능력도 결정적으로 중요한 것으로 판단되었다. 통상의 초흡수체는 액체로 습윤화될 때 표면에서 매우 팽윤하여 입자 내부로의 액체 수송이 상당히 억제되거나 완전히 방지되는 것으로 판단되었다. 초흡수체의 이러한 특성은 젤 블로킹으로 알려져 있다. 위생 용품에서 단위 면적당 중합체의 양이 더 많더라도 팽윤된 중합체가 후속의 액체에 대한 배리어 층을 형성하지 않도록 해야 한다. 우수한 수송 특성을 갖는 제품이 위생 용품 전체의 최적 이용을 보장할 것이다. 이는 극단적인 경우 위생 용품의 누출을 유발하는 젤 블로킹 현상을 방지할 것이다. 따라서, 액체 투과 및 분포는 체액의 초기 흡수에 대해 결정적으로 중요하다.

예를 들어 팽윤된 상태에서 높은 젤 강도를 갖는 히드로겔은 우수한 수송 특성을 갖는다. 강도가 부족한 젤은 가해진 압력, 예를 들어 위생 용품 착용자의 체중에 따른 압력 하에 변형될 수 있고, SAP/셀룰로스 섬유 흡수체의 공극을 막아 액체의 연속 흡수를 방해한다. 향상된 젤 강도는 일반적으로 보다 높은 가교 정도를 통해 얻어지나, 이는 제품의 보유 성능을 감소시킨다. 젤 강도를 향상시키는 우수한 방법은 표면 후가교이다. 상기 방법에서는 평균 가교 밀도를 갖는 건조된 초흡수체가 추가의 가교 단계를 거친다. 표면 후가교가 초흡수체 입자의 외피에서 가교 밀도를 증가시킴으로써 하중 하에서의 흡수도가 보다 높은 수준으로 상승된다. 흡수 용량이 초흡수성 입자 외피에서 감소되는 반면, 코어는 이동성 중합체 쇄로 인해 (외피에 비해) 향상된 흡수 용량을 가지므로, 외피 구조는 젤 블로킹 효과의 발생 없이 액체 투과성을 향상시킨다. 초흡수체의 총 용량은 임의적이 아닌 시간 지연적으로 점유되는 것이 매우 바람직하다. 위생 용품에는 일반적으로 소변이 반복적으로 가해지기 때문에, 초흡수체의 흡수 용량은 처음 배치한 후에 현저히 고갈되지가 않아야 한다.

고팽윤성 친수성 히드로겔은 특히 (공)중합된 친수성 단량체의 중합체, 적합한 그래프팅 기재 상의 1종 이상의 친수성 단량체의 그래프트 (공)중합체, 가교된 셀룰로스 또는 전분 에테르, 가교된 카르복시메틸셀룰로스, 부분적으로 가교된 폴리알킬렌 옥시드 또는 수성 액체에서 팽윤하는 천연 생성물, 예를 들어 구아 유도체이다. 이러한 히드로겔은 수용액을 흡수하는 제품으로서 기저귀, 탐폰, 생리대 및 다른 위생 용품의 제조에 사용될 뿐만 아니라 시장 원예에서의 수분-보유제에서도 사용된다.

상기 성능 특성, 예를 들어 기저귀에서의 재습윤율 및 AUL을 향상시키기 위해서는 고팽윤성 친수성 히드로겔이 일반적으로 표면 또는 젤 후가교된다. 이러한 후가교는 당업자에게 공지되어 있으며, 바람직하게는 수성 젤 상에서 수행되거나, 또는 분쇄 및 분급된 중합체 입자의 표면 후가교로서 수행된다.

WO 제90/15830호에는 메틸렌비스아크릴아미드와 디알릴타르타르아미드의 가교제 혼합물이 기재되어 있다.

WO 제02/32964호에는 아크릴산 에스테르 글리콜과 알릴 화합물간 가교제 혼합물이 기재되어 있다.

DE 제19646484호에는 알릴 에테르 아크릴산 에스테르 글리콜과 아크릴산 에스테르 또는 알릴아민간 가교제 혼합물이 기재되어 있다.

알릴은 반응성이 보다 낮으므로 종종 중합에서 단단한 젤을 유도한다.

WO 제93/21237호에는 가교제로서 유용한 알콕실화 다가 C_2-C_{10} 탄화수소의 (메트)아크릴레이트가 개시되어 있다. 사용된 트리메틸올프로판 가교제는 SR 351, SR 454, SR 502, SR 9035 및 SR 415에 해당한다. 상기 가교제는 TMP 당 0, 3, 9, 15 또는 20개의 EO 단위체를 갖는다. WO 제93/21237호에는 TMP 당 3×2 내지 7개의 EO 단위체, 특히 TMP 당 3×4 내지 6개의 EO 단위체를 갖는 것이 유리하다고 기재되어 있다.

상기 화합물의 단점은 출발 물질 및 부산물의 적어도 부분적인 제거를 위해 고비용의 불편한 정제 작업이 필요하다는 것이고, 인용된 참고문헌에서 사용된 가교제는 0.1 중량% 미만의 아크릴산 함량을 갖는다.

여제제/억제제계의 존재 하에 및 용매, 예를 들어 벤젠, 툴루엔 또는 시클로헥산의 존재 또는 부재 하에 (메트)아크릴산과 상응하는 알콜의 산-촉매화 에스테르화에 의한 고급 (메트)아크릴산 에스테르의 제조는 흔히 알려져 있다.

(메트)아크릴산과 알콜로부터의 에스테르의 형성이 평형 반응에 기초한 것으로 알려져 있기 때문에, 상업적 전환률이 얻어질 수 있도록 하기 위해서는 한 출발 물질을 과량으로 사용하고(거나) 형성된 에스테르화 물 및(또는) 평형으로부터의 표적 에스테르를 제거하는 것이 통상적이다.

따라서, 고급 (메트)아크릴산 에스테르의 제조에서, 반응수를 제거하고 과량의 (메트)아크릴산을 사용하는 것이 통상적이다.

US 제4 187 383호에는 20 내지 80 °C의 반응 온도에서 2:1 내지 3:1의 과잉 당량을 사용하는 (메트)아크릴산과 유기 폴리올의 에스테르화 방법이 기재되어 있다.

상기 방법의 단점은 낮은 반응 온도로 인해 반응 시간이 최대 35 시간이고, 반응 혼합물 중 과량의 산이 중화 및 후속의 상분리에 의해 제거된다는 점이다.

WO 제2001/14438호 (더 웬트 (Derwent) 요약서 제2001-191644/19호) 및 WO 제2001/10920호 (화학 요약서 134:163502)에는 산 및 중합 억제제의 존재 하에서 3:1 내지 50:1의 비율로 (메트)아크릴산과 폴리알킬렌 글리콜 모노알킬 에테르를 에스테르화하는 방법, 및 산성 촉매의 불활성화 후에 (메트)아크릴산 에스테르 및 (메트)아크릴산의 잔기를 pH 1.5 내지 3.5에서 공중합시키는 방법, 및 또한 시멘트 첨가제로서의 상기 잔기의 용도가 기재되어 있다.

상기 방법의 단점은 이들이 폴리알킬렌 글리콜 모노알킬 에테르에 제한되고, 촉매가 불활성화되어야 하며, 이러한 공중합체는 관능기를 하나만 갖기 때문에 히드로겔용 가교제로서 사용될 수 없다는 점이다.

발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 중합체용, 특히 초흡수체용 유리-라디칼 가교제로서 사용될 수 있는 추가의 화합물을 제공하고, 초흡수체용 유리-라디칼 가교제로서 유용한 물질의 제조 방법을 단순화시키는 것이다. 또한, 초흡수체의 제조 과정에서, 가수분해 안정성이 높고(거나) 동시에 매우 쉽게 분할이 가능한 젤을 제조하는 가교제가 제공될 것이다. 제조 작업 및 제품 인증에서의 변화가 추가 비용 및 불편을 최소로 유발한다는 점에서 쉽게 변형가능한 특성을 갖는 가교제가 제공될 것이다.

본 발명자들은 상기 목적이, 각각 2개 이상의 이중 결합을 갖는 2종 이상의 화합물의 혼합물로서, 상기 화합물은 하기 수학식 I로 주어진 WFR이 200 내지 600 g/mol(이중 결합)이고, 상기 화합물 중 2종 이상은 각각 이중 결합 성분으로서 2종 이상의 (메트)아크릴산 에스테르를 포함하는 혼합물에 의해 달성된다는 것을 발견하였다.

<수학식 I>

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i \times MW_i / Z_i = WFR$$

식 중,

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1 \text{이고,}$$

α_i 는 상기 혼합물 중 화합물 (i)의 몰 분율과 같고,

n은 2 이상이고,

Z_i 는 상기 화합물 (i) 중 이중 결합의 수와 같고,

MW_i 는 상기 화합물 (i)의 분자량과 같다.

중량-관능가 비율인 WFR은 원하는 화합물 또는 가교제 혼합물의 이중 결합 관능가에 상응한다. 얻어진 선형계 방정식은 1개 이상의 해를 갖는 경우라면 일반적인 경우 (n개의 성분)에 대한 가우스 알고리즘에 의해 풀 수 있다. 이러한 혼합물은 혼합물 성분의 상대 분율을 변경함으로써 쉽게 최적화가 가능하다. 따라서, 가교된 폴리아크릴레이트 (예를 들어, 초흡수체)의 제조에서, 예를 들어 사용되는 혼합물의 양을 동일하게 유지하면서 혼합물의 공지되고 인증된 성분의 분율을 간단히 변경시킴으로써 혼합물의 특정한 가교제 특성도 원하는 대로 변화시킬 수 있다. 지금까지는 이러한 목적을 위해 사용량을 변화시키는 것 뿐만 아니라, 새로운 특정 가교제를 합성 및 인증하는 데 상당한 비용 및 불편함이 있었다.

특정 2성분 혼합물의 경우에는 하기 간단한 계가 유도된다:

$$\alpha_1 \times MW_1/Z_1 + \alpha_2 \times MW_2/Z_2 = WFR \quad 및 \quad \alpha_2 = 1 - \alpha_1 \quad \text{이고},$$

이는 최종적으로 $\alpha_1 = (WFR - MW_2/Z_2) / (MW_1/Z_1 - MW_2/Z_2)$ 로 정리된다.

상기 계는 $MW_1/Z_1 \neq MW_2/Z_2$ 인 경우 및 $MW_1/Z_1 < WFR < MW_2/Z_2$ 또는 $MW_2/Z_2 < WFR < MW_1/Z_1$ 인 경우에 단일 해를 갖는다.

상기 혼합물에 대해, 하한치는 210, 220, 230 또는 240이 바람직하고, 상한치는 550, 500, 450 또는 400이 바람직하며, 상기 혼합물이 240 내지 400 g/mol(이중 결합)의 WFR을 갖는 것이 바람직하다. 하한치가 250, 260, 270, 280 또는 290이고, 상한치가 390, 380, 370, 360 또는 350인 것이 특히 바람직하며, WFR이 250 내지 350 g/mol(이중 결합)인 것이 특히 바람직하다. 300 내지 330/340의 범위가 특히 바람직하다.

n 이 2, 3 또는 4, 바람직하게는 2인 상기 혼합물이 바람직하다.

두 화합물의 MW/Z 비율이 적어도 50, 60, 70, 80 또는 90 g/mol(이중 결합), 바람직하게는 적어도 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240 g/mol(이중 결합), 보다 바람직하게는 적어도 250, 260, 270, 280, 290, 300, 310, 320, 330, 340 g/mol(이중 결합), 특히 350, 360, 370, 380, 390 또는 400 g/mol(이중 결합) 차이 나는 상기 혼합물이 바람직하다.

한 화합물의 MW/Z 비율이 400 g/mol(이중 결합) 미만, 바람직하게는 300 g/mol(이중 결합) 미만, 보다 바람직하게는 200 g/mol(이중 결합) 미만, 특히 150 g/mol(이중 결합) 미만인 상기 혼합물이 바람직하다.

한 화합물의 MW/Z 비율이 400 g/mol(이중 결합) 초과 10000 g/mol(이중 결합) 미만, 바람직하게는 600 g/mol(이중 결합) 초과 1000 g/mol(이중 결합) 미만인 상기 혼합물이 바람직하다.

본 발명의 혼합물 중에 혼합물의 1 중량% 초과로 존재하는 각 화합물들의 수 n 은 바람직하게는 10 이하, 예를 들어 9, 8, 7 또는 6, 보다 바람직하게는 5 이하, 또는 4 이하, 가장 바람직하게는 3, 특히 2이다.

혼합물의 각 성분들이 각 화합물들의 가우스 분포를 형성하는 경우, 상기 설명은 각 성분들의 중간값에 우선적으로 적용된다.

1종 이상의 화합물의 Z가 2 내지 6, 바람직하게는 2, 3 또는 4이고, 특히 모두가 이 범위 내에 있는 상기 혼합물이 바람직하다.

상기 화합물이 다가알콜 A_i 와 (메트)아크릴산의 에스테르화에 의해 얻어질 수 있는 에스테르 F_i 이고, 각 다가알콜 A_i 가 Z_i 개의 히드록실기를 가지며 특히 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 상기 혼합물이 바람직하다.

사용될 수 있는 다가알콜의 분자량은 달리 명시되어 있지 않다면, 일반적으로 5000 g/mol 미만, 바람직하게는 2500 g/mol 미만, 보다 바람직하게는 1500 g/mol 미만, 가장 바람직하게는 1000 g/mol 미만, 특히 800 g/mol 미만이다.

바람직한 다가알콜 A로는 폴리올, 관능화 폴리올, 알콕실화 폴리올, 당 알콜, 부분적으로 알콕실화된 당 알콜, 폴리에테롤, 폴리에스테롤, 적어도 부분적으로 알콕실화된 폴리에스테롤 및 적어도 부분적으로 비누화된 알콕실화 폴리에스테롤이 있다.

폴리올의 예로는 트리메틸올부탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 네오펜틸글리콜, 네오펜틸글리콜 히드록시피발레이트, 펜타에리트리톨, 글리세롤, 1,2-에틸렌 글리콜, 1,2-프로필렌 글리콜, 1,3-프로필렌 글리콜, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2-에틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 히드로퀴논, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 B, 2,2-비스(4-히드록시시클로헥실)프로판, 1,1-, 1,2-, 1,3- 및 1,4-시클로헥산디메탄올, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-시클로헥산디올, 부트-2-엔-1,4-디올 및 부트-2-인-1,4-디올, 및 C4 내지 C6 쇄를 갖는 당 알콜, 예를 들어 소르비톨이 있다.

폴리올은 추가의 관능기, 예를 들어 에테르기 (-O-), 카르복실기 (-COOH) 또는 C₁-C₄-알킬옥시카르보닐기 (에스테르기), C₁-C₄-알킬 (본원에서 메틸, 에틸, 이소-프로필, n-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸을 나타냄)을 함유할 수 있다.

상기 관능화 폴리올의 예로는 디트리메틸올프로판, 디펜타에리트리톨, 디메틸올프로피온산, 디메틸올부티르산, 트리메틸올아세트산, 히드록시피발산, 및 상기 언급된 산의 2-히드록시에틸- 또는 C₁-C₄-알킬 에스테르가 있다.

바람직한 폴리올로는 하기 화학식 I의 것들이 있다.



식 중, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소, C₁-C₁₀-알킬, 바람직하게는 C₁-C₄-알킬, C₁-C₁₀-히드록시알킬, 바람직하게는 히드록시-C₁-C₄-알킬, 카르복실 또는 C₁-C₄-알킬옥시카르보닐, 바람직하게는 수소, 히드록시메틸 및 C₁-C₄-알킬, 보다 바람직하게는 히드록시메틸 및 C₁-C₄-알킬이다.

상기 알킬기는 각각 직쇄형 또는 분지형일 수 있다.

R¹ 및 R²의 예로는 수소, 메틸, 에틸, 이소-프로필, n-프로필, n-부틸, 이소-부틸, sec-부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, 히드록시메틸, 카르복실, 메톡시카르보닐, 에톡시카르보닐 또는 n-부톡시카르보닐, 바람직하게는 수소, 히드록시메틸, 메틸 및 에틸, 보다 바람직하게는 히드록시메틸, 메틸 및 에틸이 있다.

화학식 I의 특히 바람직한 다가 알콜로는 트리메틸올부탄, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 네오펜틸글리콜, 펜타에리트리톨, 2-에틸-1,3-프로판디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 디메틸올프로피온산, 메틸 디메틸올프로피오네이트, 에틸 디메틸올프로피오네이트, 디메틸올부티르산, 메틸 디메틸올부티레이트 또는 에틸 디메틸올부티레이트가 있으며, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨 및 디메틸올프로피온산이 바람직하고, 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨, 특히 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨이 보다 바람직하다.

당 알콜의 예로는 소르비톨, 만니톨, 말티톨, 이소말트, 디글리세롤, 트레이itol, 에리트리톨, 아도니톨 (리비톨), 아라비톨 (릭시톨), 크실리톨 및 둘시톨 (갈락티톨)이 있다.

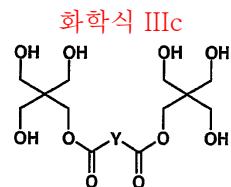
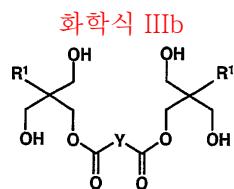
폴리에테롤의 예로는 162 내지 2000, 바람직하게는 162 내지 1458, 보다 바람직하게는 162 내지 1098, 보다 더 바람직하게는 162 내지 738, 가장 바람직하게는 162 내지 378 범위의 분자량을 갖는 폴리테트라히드로푸란, 134 내지 1178, 바람직하게는 134 내지 888, 보다 바람직하게는 134 내지 598, 가장 바람직하게는 134 내지 308 범위의 분자량을 갖는 폴리-1,3-프로판디올 및 폴리-1,2-프로판디올, 106 내지 898, 바람직하게는 106 내지 458, 보다 바람직하게는 106 내지 400, 보다 더 바람직하게는 106 내지 235 범위의 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, 가장 바람직하게는 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 테트라에틸렌 글리콜이 있다.

유용한 폴리에스테롤로는 예를 들어, 폴리카르복실산, 바람직하게는 디카르복실산과 상기 언급된 폴리올의 에스테르화에 의해 제조가능한 폴리에스테롤이 포함된다.

상기 폴리에스테롤을 위한 출발 물질은 당업자에게 공지되어 있다. 바람직하게 사용될 수 있는 폴리카르복실산으로는 옥실산, 말레산, 푸마르산, 숙신산, 글루타르산, 아디프산, 세박산, 도데칸디산, o-프탈산, 이소프탈산, 테레프탈산, 트리멜리트산, 아젤라인산, 1,4-시클로헥산디카르복실산 또는 테트라히드로프탈산, 이들의 이성질체 및 수소화 생성물 및 또한 에스테르가능한 유도체, 예를 들어 무수물 또는 디알킬 에스테르, 예를 들어 C_1-C_4 -알킬 에스테르, 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 n-부틸 에스테르가 있다.

유용한 히드록실-함유 카르복실산 또는 락톤으로는 4-히드록시벤조산, 6-히드록시-2-나프토산, 피발로락톤 또는 \square -카프로락톤이 포함된다. 유용한 폴리올로는 상기 언급된 다관능성 알콜, 바람직하게는 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리트리톨, 디메틸올프로피온산 또는 디메틸올부티르산이 포함된다.

상기 폴리에스테롤의 바람직한 예로는 하기 화학식 IIIa 내지 IIIc의 폴리에스테롤이 있다.



식 중,

R^1 및 R^2 는 각각 상기 정의된 바와 같고,

Y는 직쇄형 또는 분지형이고, 2 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 알킬렌기 또는 6 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 임의로 치환된 시클로알킬렌 또는 아릴렌, 또는 단일 결합이다.

Y의 예로는 단일 결합, 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,3-프로필렌, 1,4-부틸렌, 1,6-헥실렌, 1,7-헵틸렌, 1,8-옥틸렌, 시스-1,2-에테닐렌, 트랜스-1,2-에테닐렌, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-페닐렌, 1,2-시클로헥스-1-에닐렌, 1,2-, 1,3- 또는 1,4-시클로헥실렌, 4-카르복시-1,2-페닐렌, 2-카르복시-1,4-페닐렌 또는 1-카르복시-2,4-페닐렌이 있다.

바람직한 Y기는 1,2-에틸렌, 1,4-부틸렌 및 1,2-, 1,3- 또는 1,4-페닐렌이다.

본 발명의 제조 방법에 의해 일반적으로 저차 및 고차 올리고머를 더 포함할 수 있는 혼합물이 제조된다는 것을 이해할 것이다.

다른 바람직한 실시양태에서는 에스테르 F의 제조를 위해 다가알콜 A로서 적어도 부분적으로 가수분해된 폴리에스테롤의 반응 혼합물이 사용된다.

이를 위해, 예를 들어 상기 기재된 폴리에스테를은 적합한 염기로 적어도 부분적으로 가수분해되고, 이어서 임의로 반응 혼합물 중에 남아 있는 염기성 성분이 제거된 후에 카르복실산 B로 에스테르화된다.

유용한 염기로는 예를 들어, 고체, 용액 또는 혼탁액, 바람직하게는 10-50 중량% 용액, 보다 바람직하게는 20-40 중량% 수용액 형태의 예를 들어 NaOH, KOH, Ca(OH)₂, 석회유, Na₂CO₃ 또는 K₂CO₃이 포함된다.

폴리에스테를 중의 에스테르기가 가수분해 (즉, 분해)되는 정도는 (출발 화합물 중의 에스테르기를 기준으로) 예를 들어, 10% 이상, 바람직하게는 25% 이상, 보다 바람직하게는 50% 이상, 보다 더 바람직하게는 75% 이상, 가장 바람직하게는 90% 이상이다.

염기성 성분, 예를 들어 카르복실산의 염기성 염이 반응 혼합물로부터 제거되는 경우, 이는 예를 들어 이온 교환제, 예를 들어 산성 또는 강산성 이온 교환제를 통해 수행될 수 있다.

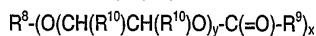
이어서, 반응 혼합물은 산성화되고, 상기 기재된 카르복실산 B로 에스테르화된다.

폴리에스테르 (메트)아크릴레이트는 (메트)아크릴산, 폴리카르복실산 및 폴리올로부터 예를 들어 EP-A 제279 303호에 기재된 바와 같이 다단계 또는 1단계로 제조될 수 있다.

유용한 다가알콜로는 폴리올 또는 폴리에스테를과 1종 이상의 알킬렌 옥시드의 반응에 의해 얻어질 수 있는 알콕실화 폴리올 및 폴리에스테를이 더 포함된다.

본 발명은 하기 화학식 VII의 화합물의 반응 혼합물을 더 제공한다.

화학식 VII



식 중,

R⁸은 다가 칙체형 또는 분지형 C₂-C₁₀-알킬기이고,

R⁹는 각 경우에서 독립적으로 칙체형 또는 분지형 C₂-C₁₀-알케닐기이고,

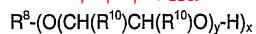
R¹⁰은 각 경우에서 독립적으로 수소 또는 메틸이고,

x는 각 경우에서 독립적으로 2 이상의 양의 정수이고,

y는 각 경우에서 독립적으로 x = 2인 경우에는 3 내지 8의 수이고, x = 3 이상인 경우에는 2 내지 7의 수이다.

에스테르화될 기재 알콜은 하기 화학식 VIIa를 갖는다.

화학식 VIIa



식 중, R⁸, R¹⁰, x 및 y는 각각 상기 기재된 바와 같다.

화학식 VII의 화합물은 일반적으로 히드록실기 1개당 2 내지 8개의 알킬렌 옥시드 단위체로 알콕실화되었으며 각 알킬렌 옥시드 쇄의 말단 히드록실기가 C₂-C₁₀ 불포화 카르복실산 또는 에스테르로 에스테르화된 C₂-C₁₀ 다가 알콜 VIIa이다. 출발 알콜로는 바람직하게는 2 내지 4개의 히드록실기를 갖는 C₃-C₆ 다가 알콜이 바람직하다. 출발 알콜로는 트리메틸올프로판, 글리세롤, 펜타에리트리톨, 1,3-프로판디올, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올 또는 부틸렌 글리콜이 보다 바람직하다. 출발 알콜로는 트리메틸올프로판, 글리세롤 및 펜타에리트리톨이 가장 바람직하다.

유용한 알킬렌 옥시드로는 예를 들어, 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드, 이소-부틸렌 옥시드, 비닐옥시란 및(또는) 스티렌 옥시드가 포함된다.

알킬렌 옥시드 쇄는 바람직하게는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 및(또는) 부틸렌 옥시드 단위체로 구성될 수 있다. 이러한 쇄는 1종의 알킬렌 옥시드 또는 알킬렌 옥시드들의 혼합물로 구성될 수 있다. 혼합물이 사용되는 경우에는 상이한 알킬렌 옥시드 단위체가 랜덤 패턴으로, 또는 블록 또는 각 종의 블록으로서 배열될 수 있다. 알킬렌 옥시드로는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 또는 이들의 혼합물이 바람직하고, 에틸렌 옥시드 또는 프로필렌 옥시드가 보다 바람직하고, 에틸렌 옥시드가 가장 바람직하다. 예를 들어, 알킬렌 옥시드 단위체 1개당 한 R^9 기 하나는 수소이고 다른 하나는 메틸 또는 수소인 것이 바람직하고, R^9 기 모두가 수소인 것이 보다 바람직하다.

각 쇄에서의 알킬렌 옥시드 단위체의 바람직한 수는 쇄의 수에 좌우된다.

에스테르화제는 C_2-C_{10} 직쇄형 또는 분지쇄형 에틸렌계 불포화 카르복실산 또는 에스테르, 바람직하게는 C_2-C_4 , 보다 바람직하게는 C_2-C_3 에틸렌계 불포화 카르복실산, 보다 더 바람직하게는 아크릴산, 메타크릴산 또는 에스테르, 가장 바람직하게는 아크릴산이다.

화학식 VII의 화합물은 종종 이 화학식으로 기재된 화합물과 제조 공정으로부터 생성된 부산물의 혼합물로서 존재한다.

이들 화학식 VII의 화합물 중에서 히드록실기 1개당 6개 이하, 보다 바람직하게는 4개 이하, 가장 바람직하게는 4개의 에틸렌 옥시드 단위체와 반응한 (이하에서 화학식 VIIb의 화합물로 지칭되는) 화합물이 특히 바람직하다. 이러한 화학식 VIIb의 화합물은 향상된 가수분해 안정성을 갖는다.

이와 유사하게,

- $x = 2$ 인 경우에는 히드록실기 1개당 8개 초과, 보다 바람직하게는 10개 초과, 보다 더 바람직하게는 12개 초과, 특히 15개 이상의 에틸렌 옥시드 단위체, 또는

- $x = 3$ 이상인 경우에는 히드록실기 1개당 7개 초과, 보다 바람직하게는 9개 초과, 보다 더 바람직하게는 12개 초과, 가장 바람직하게는 15개 이상의 에틸렌 옥시드 단위체

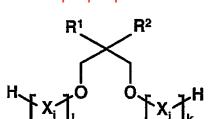
와 반응한 (이하에서 화학식 VIIc의 화합물로 지칭되는) 화학식 VII의 화합물이 바람직한데, 그 이유는 이러한 화학식 VIIc의 화합물이 일반적으로 향상된 수용해도를 갖기 때문이다.

$x = 2$ 인 경우 y 가 0, 1 또는 2이고, $x = 3$ 인 경우 y 가 0 또는 1인 화학식 VII의 화합물도 고려될 수 있다.

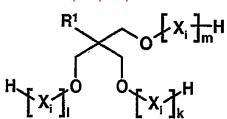
화학식 VIIb 및 VIIc의 화합물의 혼합물, 예를 들어 VIIb:VIIc 중량비를 10:90 내지 90:10, 바람직하게는 20:80 내지 80:20, 보다 바람직하게는 30:70 내지 70:30, 가장 바람직하게는 40:60 내지 60:40 범위로 갖는 혼합물이 특히 유리하다. 그러나, 상기 혼합비는 중합체의 목적하는 최종 생성물 특성에 의해 우선적으로 결정된다.

상기 알콕실화 폴리올의 바람직한 예로는 화학식 I의 폴리올의 알콕실화 생성물 IIa, IIb 또는 IIc가 있다.

화학식 IIa



화학식 IIb





식 중,

R^1 및 R^2 는 각각 상기 정의된 바와 같고,

k , l , m 및 q 는 독립적으로 1 내지 10, 바람직하게는 1 내지 5, 보다 바람직하게는 3 내지 5, 가장 바람직하게는 4의 정수이고,

$i = 1$ 내지 k , 1 내지 1, 1 내지 m 및 1 내지 q 인 경우에서의 각 X_i 는 독립적으로 $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ 및 $-CHPh-CH_2-O-$ 로 구성된 군, 바람직하게는 $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 및 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ 로 구성된 군, 보다 바람직하게는 $-CH_2-CH_2-O-$ 로부터 선택될 수 있다 (여기서, Ph는 폐닐이고, Vin은 비닐임).

해당 화합물은 바람직하게는 단일 내지 5-중, 보다 바람직하게는 3-중 내지 5-중, 가장 바람직하게는 4-중 에톡실화, 프로폭실화, 또는 혼합적 에톡실화 및 프로폭실화, 특히 단일 에톡실화 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 또는 웨타에리트리톨이다.

이들 중에서 화학식 IIb의 다가 알콜이 특히 바람직하다.

이와 유사하게, 단일 내지 20-중, 바람직하게는 단일 내지 10-중, 보다 바람직하게는 2-중 내지 10-중, 보다 더 바람직하게는 2-중 내지 5-중, 특히 3-중 내지 5-중, 특별히 3-중 내지 4-중 알콕실화, 바람직하게는 에톡실화, 프로폭실화, 또는 혼합적 에톡실화/프로폭실화, 보다 바람직하게는 에톡실화 글리세롤이 바람직하다 (여기서 예외적으로 글리세롤 1몰당 알콕시기의 몰수로 나타냄).

제시된 알콕실화도는 각각 평균 알콕실화도를 기준으로 한다.

알콕실화 폴리올의 수 평균 분자량 M_n 은 바람직하게는 1000 g/mol 이하, 보다 바람직하게는 800 g/mol 이하, 가장 바람직하게는 550 g/mol 이하이다.

본원에서 수 평균 분자량 M_n 및 중량 평균 분자량 M_w 에 관한 설명은 표준물질로서의 폴리스티렌 및 이동상으로서의 테트라하이드로푸란을 사용하는 겔 투과 크로마토그래피 측정법을 토대로 한다. 상기 방법은 문헌 [Analytiker Taschenbuch Vol. 4, pages 433 to 442, Berlin 1984]에 기재되어 있다.

알콕실화 당 알콜의 예로는 당 알콜, 예를 들어 상기 인용된 당 알콜로부터 예를 들어 상기 인용된 알킬렌 옥시드, 바람직하게는 에틸렌 옥시드 및(또는) 프로필렌 옥시드, 가장 바람직하게는 에틸렌 옥시드와의 알콕실화에 의해 얻어질 수 있는 화합물이 있다.

그 예로는

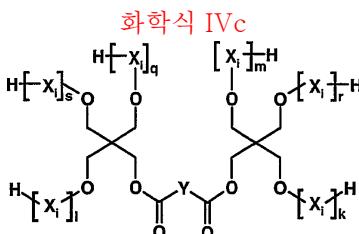
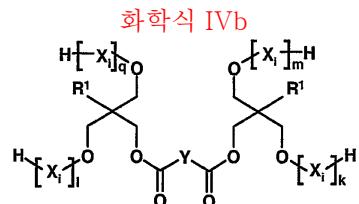
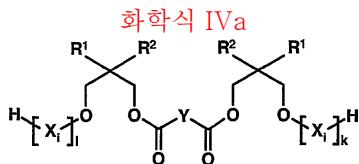
- 평균적으로 당 알콜 1 몰당 2 내지 30개, 바람직하게는 2 내지 20개, 보다 바람직하게는 3 내지 10개, 특히 3, 4, 5, 6, 7 또는 8개의 알킬렌 옥시드 단위체로 알콕실화된 상기 인용된 테트롤,

- 평균적으로 당 알콜 1 몰당 3 내지 35개, 바람직하게는 3 내지 28개, 보다 바람직하게는 4 내지 20개, 특히 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10개의 알킬렌 옥시드 단위체로 알콕실화된 상기 인용된 펜톨,

- 평균적으로 당 알콜 1 몰당 4 내지 50개, 바람직하게는 6 내지 40개, 보다 바람직하게는 7 내지 30개, 보다 더 바람직하게는 8 내지 20개, 가장 바람직하게는 10 내지 15개의 알킬렌 옥시드 단위체로 알콕실화된 고급 당 알콜이 있다.

바람직한 알콕실화 당 알콜은 당 알콜의 히드록실기 중 1개 이상이 알콕실화되지 않은 알콕실화 당 알콜이다.

알콕실화 폴리에스테롤의 바람직한 예로는 하기 화학식 IVa 내지 IVc의 알콕실화 폴리에스테롤이 있다.



식 중,

R^1 , R^2 및 Y 는 각각 상기 정의된 바와 같고,

k , l , m , q , r 및 s 는 독립적으로 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 20, 보다 바람직하게는 1 내지 10, 가장 바람직하게는 1 내지 5의 정수이고,

$i = 1$ 내지 k , 1 내지 1, 1 내지 m , 1 내지 q , 1 내지 r 및 1 내지 s 인 경우에서의 각 X_i 는 독립적으로 $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$, $-CH(CH_3)-CH_2-O-$, $-CH_2-C(CH_3)_2-O-$, $-C(CH_3)_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CHVin-O-$, $-CHVin-CH_2-O-$, $-CH_2-CHPh-O-$ 및 $-CHPh-CH_2-O-$ 로 구성된 군, 바람직하게는 $-CH_2-CH_2-O-$, $-CH_2-CH(CH_3)-O-$ 및 $-CH(CH_3)-CH_2-O-$ 로 구성된 군, 보다 바람직하게는 $-CH_2-CH_2-O-$ 로부터 선택될 수 있다 (여기서, Ph는 폐닐이고, Vin은 비닐임).

해당 화합물은 네오펜틸글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄 또는 펜타에리트리톨과 아디프산, 프탈산, 테레프탈산 또는 이소프탈산의 바람직하게는 비알콕실화 또는 단일 내지 10-중, 보다 바람직하게는 2-중 내지 5-중 에톡실화, 프로폭실화 또는 혼합적 에톡실화 및 프로폭실화 에스테르화 생성물이다.

알콜과 알킬렌 옥시드의 반응은 당업자에게 공지되어 있다. 가능한 방법은 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4th edition, 1979, Thieme Verlag Stuttgart, ed. Heinz Kropf, Volume 6/1a, Part 1, pages 373 to 385]에서 찾아볼 수 있다.

혼합적 알콕실화 알콜이 사용되는 경우에는 그에 포함된 상이한 알콕시기들이 서로에 대해 예를 들어 0.05 내지 20:1, 바람직하게는 0.1 내지 10:1, 보다 바람직하게는 0.2 내지 5:1의 몰비로 분포될 수 있다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 다가알콜의 점도에는 이들이 약 80 °C까지 쉽게 펌프가능해야 하고, 바람직하게는 이들이 1000 mPas 미만, 바람직하게는 800 mPas 미만, 가장 바람직하게는 500 mPas 미만의 점도를 가져야 한다는 어떠한 특정 요건이 없다.

에스테르화에 사용되는 다가알콜이 3개 이상의 히드록실기를 갖는 경우에는 이것이 라디칼 가교제로서 본 발명에 따라 사용되기 위해서는 단지 부분적으로만 에스테르화되는 것이 현명할 수 있다. 다시 말하면, n가 다가알콜의 경우에는 n개 중 2개 이상의 히드록실기만 카르복실산 B로 에스테르화된다.

에스테르화도는 n = 3인 경우에는 2 이상이고, n = 4인 경우에는 2 이상, 바람직하게는 2.5 이상, 보다 바람직하게는 3 이상이고, n = 5 이상인 경우에는 2 이상, 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 4 이상이다.

상기 경우에서, 카르복실산 B의 목적하는 화학량론적 과량은 목적하는 에스테르화도에 좌우되므로, 예를 들어 n가 다가알콜의 경우에 에스테르화도 2에 대하여 상기 명시된 과잉 몰의 2/n배가 된다. 또한, 원하는 에스테르화도에 도달하면 예를 들어 냉각 또는 희석에 의해 에스테르화가 중단될 수 있음을 알 것이다.

본 발명에 유용한 에틸렌계 불포화 카르복실산 B로는 1개 이상, 바람직하게는 1개의 카르복실기 (-COOH), 및 1개 이상, 바람직하게는 1개의 에틸렌계 불포화 기를 갖는 화합물이 포함된다.

본 발명에 유용한 카르복실산은 지방족, 지환족 또는 방향족, 바람직하게는 지방족 또는 지환족, 가장 바람직하게는 지방족이고, 직쇄형 또는 분지형이며, 임의로 관능기로 치환될 수 있다.

카르복실산은 일반적으로 3 내지 10개, 바람직하게는 3 내지 5개, 보다 바람직하게는 3 또는 4개의 탄소 원자를 갖는다.

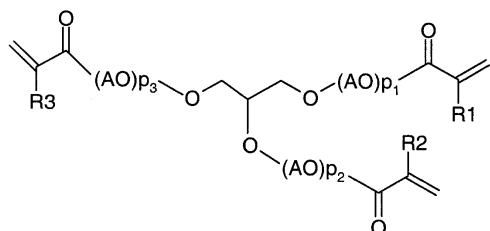
에틸렌계 불포화 카르복실산 B의 예로는 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 비닐아세트산, 알릴아세트산 및 크로톤산이 있다.

바람직한 카르복실산 B는 α, β -불포화 카르복실산이다.

본원에서 (메트)아크릴산으로 지칭되는 메타크릴산 및 아크릴산이 특히 바람직하고, 아크릴산이 가장 바람직하다.

또한, 다가알콜의 바람직한 에스테르가 하기에 제시되어 있다.

화학식 Ia



식 중,

AO는 각 경우에서 독립적으로 EO 또는 PO (여기서, EO는 O-CH₂-CH₂-이고, PO는 각 경우에서 독립적으로 O-CH₂-CH(CH₃)- 또는 O-CH(CH₃)-CH₂-임)이고,

p₁ + p₂ + p₃은 0 내지 5, 바람직하게는 0 또는 3, 4 또는 5의 정수이고,

R₁, R₂ 및 R₃은 독립적으로 H 또는 CH₃이다.

상기 EO 및 PO 단위체는 페옥시드가 아닌 폴리에테르가 형성되는 방식으로 도입되었다.

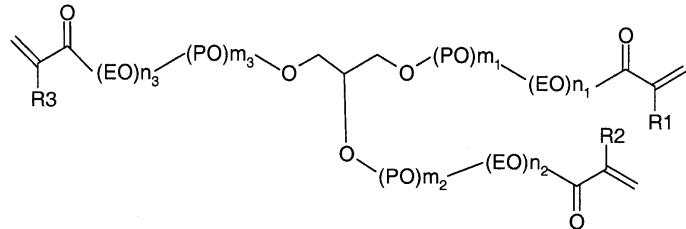
AO가 EO 또는 PO, 특히 EO인 상기 에스테르 F가 바람직하다.

p₁ + p₂ + p₃ = 3 또는 p₁ = p₂ = p₃ = 0인 에스테르 F가 특히 바람직하다.

1개 이상의 AO가 PO이고, 1개 이상의 추가의 AO가 EO인 상기 에스테르 F도 바람직하다.

본 발명자들은 상기 목적이 하기 화학식 Ib의 에스테르 F 또는 하기 화학식 Ic의 에스테르 F에 의해서도 달성된다는 것을 발견하였다.

화학식 Ib



식 중,

EO는 $O-CH_2-CH_2-$ 이고,

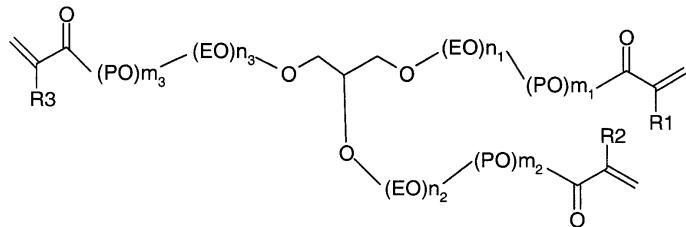
PO는 각 경우에서 독립적으로 $O-CH_2-CH(CH_3)-$ 또는 $O-CH(CH_3)-CH_2-$ 이고,

$m_1 + m_2 + m_3 + n_1 + n_2 + n_3$ 은 3, 4 또는 5이고,

$m_1 + m_2 + m_3$ 은 1, 2, 3 또는 4이고,

R1, R2 및 R3은 독립적으로 H 또는 CH_3 이다.

화학식 Ic



식 중,

EO는 $O-CH_2-CH_2-$ 이고,

PO는 각 경우에서 독립적으로 $O-CH_2-CH(CH_3)-$ 또는 $O-CH(CH_3)-CH_2-$ 이고,

$m_1 + m_2 + m_3 + n_1 + n_2 + n_3$ 은 3, 4 또는 5이고,

$m_1 + m_2 + m_3$ 은 1, 2, 3 또는 4이고,

R1, R2 및 R3은 독립적으로 H 또는 CH_3 이다.

상기 에스테르 중에서 $m_1 + m_2 + m_3 + n_1 + n_2 + n_3$ 또는 $p_1 + p_2 + p_3$ 이 3인 에스테르 F가 바람직하다.

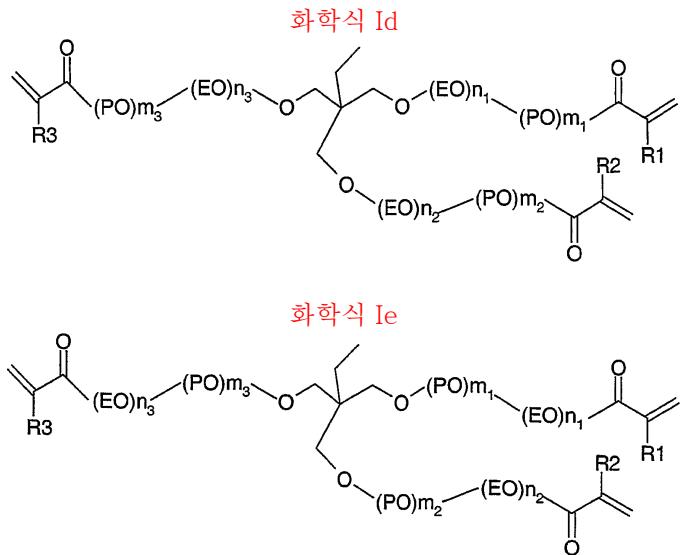
상기 에스테르 중에서 $m_1 + m_2 + m_3 + n_1 + n_2 + n_3$ 또는 $p_1 + p_2 + p_3$ 이 5인 에스테르 F가 바람직하다.

총 3개의 PO 단위체가 존재하는 에스테르 F가 특히 바람직하다.

글리세롤의 3개의 알콕시 쇄 각각에 1개 이상의 PO가 존재하는 에스테르 F가 매우 특히 바람직하다.

R1, R2 및 R3이 동일하고, 특히 R1, R2 및 R3이 H인 에스테르 F가 매우 특히 바람직하다.

또한, 화학식 Id 또는 Ie의 에스테르가 바람직하다.



식 중,

화학식 Id 및 Ie의 화합물 모두에서의 EO는 $O-CH_2-CH_2-$ 이고,

PO는 각 경우에서 독립적으로 $O-CH_2-CH(CH_3)-$ 또는 $O-CH(CH_3)-CH_2-$ 이고,

$n_1 + n_2 + n_3$ 은 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59 또는 60이고,

$m_1 + m_2 + m_3$ 은 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 또는 13이고,

R1, R2 및 R3은 독립적으로 H 또는 CH_3 이다.

상기 EO 및 PO 단위체는 페옥시드가 아닌 폴리에테르가 형성되는 방식으로 도입되었다.

n_1, n_2, n_3 이 독립적으로 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20인 상기 정의된 에스테르 F가 특히 바람직하다.

n_1, n_2, n_3 이 독립적으로 9, 10 또는 11인 상기 정의된 에스테르 F가 특히 바람직하다.

n_1, n_2, n_3 이 독립적으로 15, 16, 17, 18, 19 또는 20인 상기 정의된 에스테르 F가 특히 바람직하다.

$n_1 + n_2 + n_3$ 이 28, 29, 30, 31 또는 32인 상기 정의된 에스테르 F가 바람직하다.

$n_1 + n_2 + n_3$ 이 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59 또는 60인 상기 정의된 에스테르 F가 바람직하다.

$n_1 + n_2 + n_3 \leq 30$ 인 상기 정의된 에스테르 F가 특히 바람직하다.

$n_1 + n_2 + n_3 \leq 50$ 인 상기 정의된 에스테르 F가 특히 바람직하다.

$n_1 = n_2 = n_3 = 10$ 인 상기 정의된 에스테르 F가 특히 바람직하다.

$n_1 = n_2 = 17$ 이고, $n_3 = 16$ 인 상기 정의된 에스테르 F가 특히 바람직하다.

$m_1, m_2, m_3 \leq 1$ 독립적으로 1, 2, 3, 4 또는 5인 상기 정의된 에스테르 F도 바람직하다.

$m_1, m_2, m_3 \leq 2$ 독립적으로 1, 2 또는 3인 상기 정의된 에스테르 F가 특히 바람직하다.

$m_1, m_2, m_3 \leq 3$ 독립적으로 2, 3, 4 또는 5인 상기 정의된 에스테르 F가 특히 바람직하다.

$m_1 + m_2 + m_3 \leq 4, 5$ 또는 6인 상기 정의된 에스테르 F가 바람직하다.

$m_1 + m_2 + m_3 \leq 7, 8, 9, 10, 11, 12$ 또는 13인 상기 정의된 에스테르 F가 바람직하다.

$m_1 + m_2 + m_3 \leq 5$ 인 상기 정의된 에스테르 F가 특히 바람직하다.

$m_1 + m_2 + m_3 \leq 10$ 인 상기 정의된 에스테르 F가 특히 바람직하다.

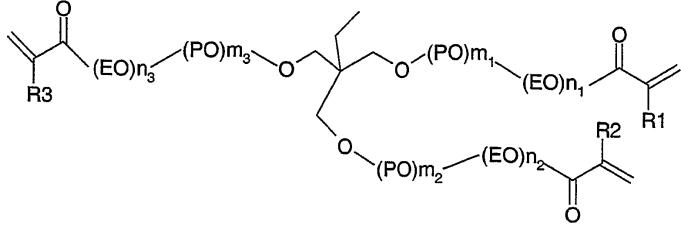
$m_i = m_k = 3$ 이고, $m_l = 4$ (여기서, i, k 및 l은 모두 상이하고, 1, 2 및 3으로 구성된 군으로부터 선택됨)인 상기 정의된 에스테르 F가 특히 바람직하다.

$m_i = m_k = 2$ 이고, $m_l = 1$ (여기서, i, k 및 l은 모두 상이하고, 1, 2 및 3으로 구성된 군으로부터 선택됨)인 상기 정의된 에스테르 F가 특히 바람직하다.

R1, R2 및 R3이 동일하고, 특히 R1, R2 및 R3이 H인 에스테르 F가 매우 특히 바람직하다.

또한, 하기 에스테르가 바람직하다.

<화학식 Ie>



식 중,

EO는 $O-CH_2-CH_2-$ 이고,

PO는 각 경우에서 독립적으로 $O-CH_2-CH(CH_3)-$ 또는 $O-CH(CH_3)-CH_2-$ 이고,

n_1, n_2, n_3 은 독립적으로 4, 5 또는 6이고,

$n_1 + n_2 + n_3$ 은 14, 15 또는 16이고,

m1, m2, m3은 독립적으로 1, 2 또는 3이고,

m1 + m2 + m3은 4, 5 또는 6이고,

R1, R2 및 R3은 독립적으로 H 또는 CH₃이다.

상기 EO 및 PO 단위체는 퍼옥시드가 아닌 폴리에테르가 형성되는 방식으로 도입되었다.

n1 + n2 + n3이 15인 상기 정의된 에스테르 F가 바람직하다.

n1 = n2 = n3 = 5인 상기 정의된 에스테르 F가 특히 바람직하다.

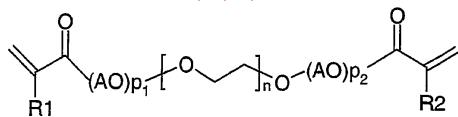
m1 + m2 + m3이 5인 상기 정의된 에스테르 F도 바람직하다.

m1 = m2 = 2이고, m3 = 1인 상기 정의된 에스테르 F도 특히 바람직하다.

R1, R2 및 R3이 동일하고, 특히 R1, R2 및 R3이 H인 에스테르 F가 매우 특히 바람직하다.

또한, 하기 에스테르가 바람직하다.

화학식 If



식 중,

AO는 각 경우에서 독립적으로 $-O-CHR_3-CHR_4-$ 또는 $-CHR_3-CHR_4-O-$ (여기서, R3 및 R4는 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C1-C8-알킬이고,

p1은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 또는 35이고,

p2는 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 또는 35이고,

n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99 또는 100이고,

R1 및 R2는 독립적으로 H 또는 CH₃이고,

(AO)^{p1} 중 1개 이상의 AO 및 또한 (AO)^{p2} 중 1개 이상의 AO (여기서, R3 및 R4 모두는 동시에 H가 아님)이 존재한다.

상기 AO 단위체는 퍼옥시드가 아닌 폴리에테르가 형성되는 방식으로 도입되었다.

모든 AO에서 R3 및 R4이 독립적으로 동일한 의미를 갖는 (즉, 예를 들어 R3 및 R4이 에틸렌 클리콜 또는 폴리에틸렌 클리콜을 오직 1개의 알킬렌 옥시드, 예를 들어 프로필렌 옥시드로 알콕실화시킴으로써 얻어질 수 있는) 상기 정의된 에스테르 F가 바람직하다.

R3 또는 R4가 H인 상기 정의된 에스테르 F가 바람직하다.

R3 또는 R4가 독립적으로 CH_3 , CH_2CH_3 , $(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ 또는 $(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$, 바람직하게는 CH_3 인 상기 정의된 에스테르 F가 바람직하다.

p1이 1, 2, 3, 4 또는 5, 보다 바람직하게는 1, 2 또는 3, 특히 1이거나 또는 14 내지 27의 수인 상기 정의된 에스테르 F가 바람직하다.

p2가 1, 2, 3, 4 또는 5, 보다 바람직하게는 1, 2 또는 3, 특히 1이거나 또는 14 내지 27의 수인 상기 정의된 에스테르 F가 바람직하다.

n이 2 내지 50, 바람직하게는 5 내지 30, 특히 10 내지 26의 수인 상기 정의된 에스테르 F가 바람직하다.

디올 성분 $(\text{AO})\text{p}_1\text{-}[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n\text{-O-}(\text{AO})\text{p}_2$ 가 300 내지 500, 특히 약 400의 평균 분자량을 갖는 상기 정의된 에스테르 F가 바람직하다.

디올 성분 $(\text{AO})\text{p}_1\text{-}[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n\text{-O-}(\text{AO})\text{p}_2$ 가 2000 내지 4000, 보다 바람직하게는 2500 내지 3500의 평균 분자량을 갖는 상기 정의된 에스테르 F가 바람직하다.

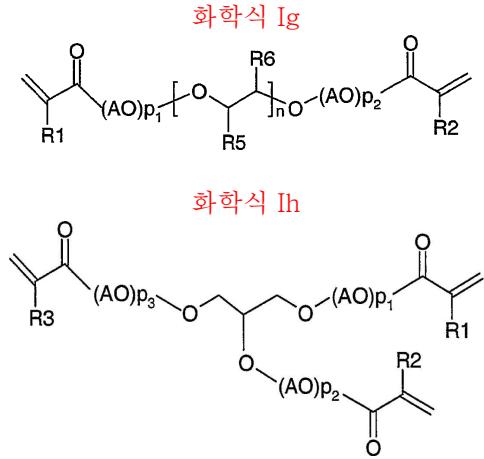
상기 에스테르 F 중 디올 성분이 $(\text{AO})\text{p}_1$ 과 $(\text{AO})\text{p}_2$ 가 서로 대칭형 구조를 갖는 것이 바람직하다. 대칭형이란 p_1 과 p_2 가 실질적으로 동일함 (즉, p_1 과 p_2 의 절대량 차이가 3 이하, 바람직하게는 2 이하, 보다 바람직하게는 1 이하, 특히 0임)을 의미한다.

상기 에스테르 F 중 디올 성분이 $(\text{AO})\text{p}_1$ 과 $(\text{AO})\text{p}_2$ 가 서로 구조적으로 유사한 구조를 갖는 것이 보다 바람직하다. "구조적으로 유사한"이란 $(\text{AO})\text{p}_1$ 과 $(\text{AO})\text{p}_2$ 성분 각각이 (폴리)에틸렌 글리콜 상에서의 동시 합성에 의해 제조되는데, 예를 들어 상이한 알콕시드 (랜덤 (AO)p 성분)의 혼합물로부터 또는 순차 합성 (블록 (AO)p 성분)으로부터 얻어질 수 있음을 의미한다. 모든 AO가 동일한 의미를 갖고, 바람직하게는 프로필렌 옥시드로부터 형성된 디올 성분이 특히 바람직하다.

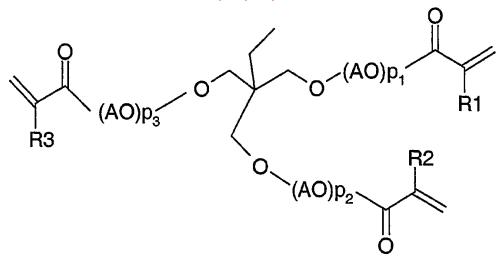
R1과 R2가 동일하고, 바람직하게는 H인 상기 정의된 에스테르 F가 바람직하다.

본 발명에 따르면, 상기 설명된 의미를 갖는 상기 언급된 화학식의 에스테르 F는 특히 내부 가교체로서 수성 액체를 흡수 할 수 있는 히드로겔-형성 중합체의 제조에 사용될 수 있다. 또한, 바람직한 내부 가교체로는 디(메트)아크릴레이트, 특히 2, 3, 4 또는 5개, 특히 2 또는 3개의 프로필렌 글리콜 단위체를 갖는 폴리프로필렌 글리콜의 디아크릴레이트가 있다.

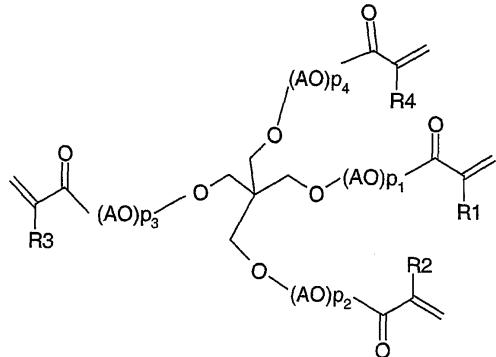
상기 혼합물 중 한 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 Ig, Ih, Ii 또는 Ij 중 하나로 표시될 수 있다.



화학식 II



화학식 Ij



식 중,

AO는 각 경우에서 독립적으로 $-O-CHR7-CHR8-$ 또는 $-CHR7-CHR8-O-$ (여기서, R7 및 R8은 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C_1-C_8 -알킬임)이고,

R5 및 R6은 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C_1-C_8 -알킬이고,

n은 1, 2 또는 3이고,

p1은 0, 1 또는 2이고,

p2는 0, 1 또는 2이고,

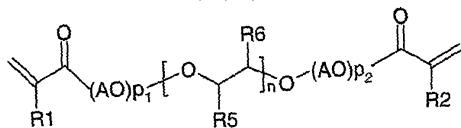
p3은 0, 1 또는 2이고,

p4는 0, 1 또는 2이고,

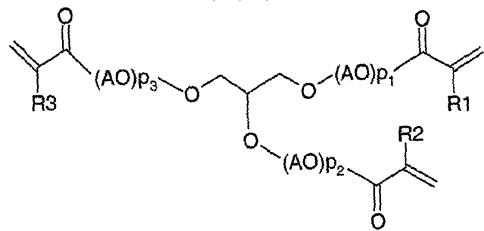
R1, R2, R3 및 R4는 독립적으로 H 또는 CH_3 이다.

이와 유사하게, 상기 혼합물 중의 에스테르는 바람직하게는 하기 화학식 IIk, IIl, IIm 또는 IIo 중 하나로 표시될 수 있다.

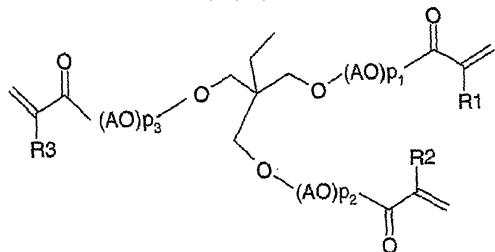
화학식 IIk



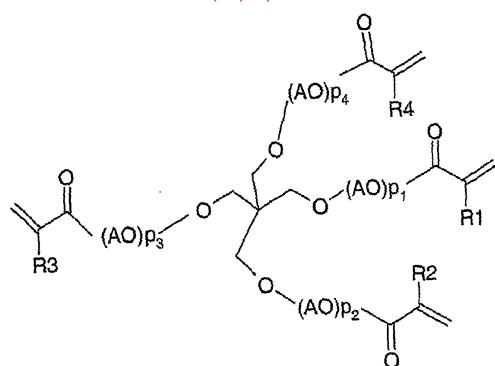
화학식 II



화학식 Im



화학식 In



식 중,

AO는 각 경우에서 독립적으로 $-O-CHR7-CHR8-$ 또는 $-CHR7-CHR8-O-$ (여기서, R7 및 R8은 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C_1-C_8 -알킬임)이고,

R5 및 R6은 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C_1-C_8 -알킬이고,

n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20이고,

p1은 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20이고,

p2는 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20이고,

p3은 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20이고,

p4는 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20이고,

R1, R2, R3 및 R4는 독립적으로 H 또는 CH_3 이다.

AO가 각 경우에서 독립적으로 EO 또는 PO (여기서, EO는 $O-CH_2-CH_2-$ 이고, PO는 각 경우에서 독립적으로 $O-CH_2-CH(CH_3)-$ 또는 $O-CH(CH_3)-CH_2-$ 임)이고, R5 및 R6이 독립적으로 H 또는 CH_3 인 혼합물이 특히 바람직하다. AO가 EO 및 PO로부터의 블록 공중합체를 나타내고, PO 단위체가 밀단 위치에 있고 아크릴산으로 에스테르화된 것들이 특히 바람직하다.

화학식 Ig, Ih, Ii 또는 Ij로 표시되는 군으로부터 선택되는 에스테르와 화학식 Ik, Il, Im 또는 In으로 표시되는 군으로부터 선택되는 것의 혼합물이 특히 바람직하다.

또한, 상기 혼합물의 한 성분으로서 사용하기 위한 하기 에스테르가 바람직하다: 부탄디올 디아크릴레이트, 부탄디올-1EO-디아크릴레이트, 부탄디올-2EO-디아크릴레이트, 부탄디올-1EO-1PO-디아크릴레이트, 부탄디올-2PO-디아크릴레이트, 부탄디올-3EO-디아크릴레이트, 부탄디올-2EO-1PO-디아크릴레이트, 부탄디올-1EO-2PO-디아크릴레이트, 부탄디올-3PO-디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판-3EO-트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판-3EO-디아크릴레이트, 트리메틸올프로판-2EO-1PO-트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판-1EO-2PO-트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판-1EO-2PO-디아크릴레이트, 트리메틸올프로판-3PO-트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판-3PO-디아크릴레이트, 트리메틸올프로판-4EO-트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판-4EO-디아크릴레이트, 트리메틸올프로판-1PO-3EO-트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판-1PO-3EO-디아크릴레이트, 트리메틸올프로판-4PO-트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판-4PO-디아크릴레이트, 글리세롤 트리아크릴레이트, 글리세롤 디아크릴레이트, 글리세롤-3EO-트리아크릴레이트, 글리세롤-3EO-디아크릴레이트, 글리세롤-2EO-1PO-트리아크릴레이트, 글리세롤-2EO-1PO-디아크릴레이트, 글리세롤-1EO-2PO-트리아크릴레이트, 글리세롤-1EO-2PO-디아크릴레이트, 글리세롤-3PO-트리아크릴레이트, 글리세롤-3PO-디아크릴레이트, 글리세롤-4EO-트리아크릴레이트, 글리세롤-4EO-디아크릴레이트, 글리세롤-1PO-3EO-트리아크릴레이트, 글리세롤-1PO-3EO-디아크릴레이트, 글리세롤-2EO-2PO-트리아크릴레이트, 글리세롤-2EO-2PO-디아크릴레이트, 글리세롤-1EO-2PO-트리아크릴레이트, 글리세롤-1EO-3PO-디아크릴레이트, 글리세롤-4PO-트리아크릴레이트, 글리세롤-4PO-디아크릴레이트, 웬타에리트리톨 트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨 디아크릴레이트, 웬타에리트리톨-3EO-트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨-3EO-디아크릴레이트, 웬타에리트리톨-2EO-1PO-트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨-2EO-1PO-디아크릴레이트, 웬타에리트리톨-1EO-2PO-트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨-1EO-2PO-디아크릴레이트, 웬타에리트리톨-3PO-트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨-3PO-디아크릴레이트, 웬타에리트리톨-4EO-트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨-4EO-디아크릴레이트, 웬타에리트리톨-1PO-3EO-트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨-1PO-3EO-디아크릴레이트, 웬타에리트리톨-2EO-2PO-트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨-2EO-2PO-디아크릴레이트, 웬타에리트리톨-1EO-2PO-트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨-1EO-3PO-디아크릴레이트, 웬타에리트리톨-4PO-트리아크릴레이트, 웬타에리트리톨-4PO-디아크릴레이트, 웬타에리트리톨 테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨-5EO-테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨-3EO-테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨-4EO-1PO-테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨-2EO-1PO-테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨-3EO-2PO-테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨-1EO-2PO-테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨-3PO-2EO-테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨-3PO-迪아크릴레이트, 웬타에리트리톨-4EO-테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨-1EO-4PO-테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨-5PO-테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨-1PO-3EO-테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨-2EO-2PO-테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨-1EO-3PO-테트라아크릴레이트, 웬타에리트리톨-4PO-테트라아크릴레이트.

한 성분이 하기 화합물 중 하나로 표시되는 에스테르 혼합물이 특히 바람직하다: 글리세롤-3EO-트리아크릴레이트 (G3EOTA), 글리세롤-3PO-트리아크릴레이트 (G3POTA), 글리세롤 트리아크릴레이트 (GTA), 트리메틸올프로판-3EO-트리아크릴레이트 (TMP3EOTA), 트리메틸올프로판-3PO-트리아크릴레이트 (TMP3POTA) 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 (TMPTA). 다른 성분으로는 우선 5PO로 알콕실화된 후에 30EO로 알콕실화된 다음, 아크릴산으로 완전 에스테르화된 트리메틸프로판 (TMP5PO30EOTA) 및 또한 우선 5PO로 알콕실화된 후에 30EO로 알콕실화된 다음, 아크릴산으로 완전 에스테르화된 트리메틸프로판 (TMP30EO5POTA)이 바람직하다.

하기 혼합물이 매우 특히 바람직하다: G3EOTA와 TMP30EO5POTA의 혼합물, G3POTA와 TMP30EO5POTA의 혼합물, GTA와 TMP30EO5POTA의 혼합물.

상기 가교체는 화학식 Im의 것들과 배합되는 것이 특히 바람직하다. 추가로, 다가알콜로부터의 각 에스테르의 제조뿐만 아니라 다가알콜의 혼합물로부터의 에스테르 혼합물의 제조에도 적용된다. 하기 언급된 에스테르 F가 대표적이다.

본 발명자들은 상기 목적이 또한,

- a) 1종 이상의 에스테르화 촉매 C, 1종 이상의 중합 억제제 D 및 임의로 또한 물-공비 용매 E의 존재하에 다가알콜 A를 (메트)아크릴산과 반응시켜 에스테르 F를 형성하는 단계,
- b) 임의로, 단계 a) 도중 및(또는) 이후에, 단계 a)에서 형성된 물의 적어도 일부를 반응 혼합물로부터 제거하는 단계,
- f) 임의로, 상기 반응 혼합물을 중화시키는 단계,
- h) 용매 E가 사용되는 경우에 임의로 상기 용매를 종류에 의해 제거하는 단계, 및(또는)
- i) 반응 조건 하에 불활성 기체로 스트리핑하는 단계

를 포함하는, 다가알콜 A와 (메트)아크릴산의 에스테르 F의 제조 방법에 의해 달성된다는 것을 발견하였다.

바람직한 실시양태에서,

- 상기 다가알콜 A (A 중 에스테르화될 히드록실기 1개당)에 대한 (메트)아크릴산의 몰 과량은 1.05:1 이상이고,
- 상기 반응 혼합물 중에 포함된 임의로 중화된 (메트)아크릴산이 상기 최종 단계 이후 상기 반응 혼합물에 상당량 남아 있다.

본 발명에서의 (메트)아크릴산이란 메타크릴산, 아크릴산, 또는 메타크릴산과 아크릴산의 혼합물을 포함하는 것이다. 아크릴산이 바람직하다.

에스테르 F를 순수한 형태로 원하는 경우, 이것은 공지된 분리 방법에 의해 정제될 수 있다.

다가알콜 A (A 중 에스테르화될 히드록실기 1개당)에 대한 (메트)아크릴산의 몰 과량은 1.05:1 이상, 바람직하게는 1.1:1 이상, 보다 바람직하게는 1.25:1 이상, 보다 더 바람직하게는 1.5:1, 특히 2.5:1 이상이다.

바람직한 실시양태에서, (메트)아크릴산은 예를 들어 10:1 초과, 바람직하게는 20:1 초과, 보다 바람직하게는 40:1 초과, 보다 더 바람직하게는 100:1 초과, 특히 150:1 초과, 특별히 200:1 초과의 과량으로 사용된다.

이렇게 얻어질 수 있는 에스테르화 생성물은 실질적으로는 추가의 정제 없이, 구체적으로는 과량의 (메트)아크릴산 및 에스테르화 촉매 C의 실질적인 제거 없이 히드로겔에서 라디칼 가교제로서 사용될 수 있다.

달리 언급되어 있지 않다면, 본원에서 이용된 가교는 라디칼 가교 (겔 가교; 내부 가교; 선형 또는 약간 가교된 중합체와 함께 가교)를 의미하는 것으로 이해된다. 상기 가교는 유리-라디칼 또는 양이온성 중합 메카니즘 또는 다른 메카니즘, 예를 들어 마이클 (Michael) 첨가, 에스테르화 또는 에스테르 교환 메카니즘을 통해 수행될 수 있으나, 유리-라디칼 중합에 의해 수행되는 것이 바람직하다.

수성 액체를 흡수할 수 있는 히드로겔-형성 중합체는 그 자체 중량 이상, 바람직하게는 그 자체 중량의 10배, 보다 바람직하게는 그 자체 중량의 20배의 종류수를 흡수할 수 있는 것이 바람직하고, 심지어 0.7 psi의 압력 하에 상기 흡수를 달성할 수 있는 것이 바람직하다.

본 발명에 유용한 다가알콜 A는 2개 이상, 바람직하게는 3개 이상, 보다 바람직하게는 3 내지 10개, 보다 더 바람직하게는 3 내지 6개, 특히 3 내지 4개의 히드록실기 (-OH)를 갖는 화합물이다.

상기 다가알콜은 지방족, 지환족 또는 방향족, 바람직하게는 지방족 또는 지환족, 가장 바람직하게는 지방족이고, 직쇄형 또는 분지형이며, 임의로 관능기로 치환될 수 있다.

상기 다가알콜 중 탄소 원자의 수는 일반적으로 2 내지 50, 바람직하게는 3 내지 40이다.

다가알콜과 알킬렌 옥시드의 반응은 당업자에게 공지되어 있다. 본 발명자들은 문헌 [Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4th edition, 1979, Thieme Verlag Stuttgart, editor Heinz Kropf, volume 6/1a, part 1, pages 373 to 385]에서 상기 반응을 수행할 수 있는 방법을 찾아 냈다.

다가알콜 A의 제조 방법의 예로는 (원하는 폴리에틸렌 폴리올을 얻기 위해) 우선 폴리올을 EO와 반응시킨 후에 PO와 반응시키는 방법이 있다.

이는 예를 들어 (폴리올의 예로) 글리콜 약 72 g 또는 이에 상응하는 양의 폴리에틸렌 글리콜을 KOH 0.5 g (물 중 45%)과 함께 초기 충전물로서 오토클레이브에 넣고, 초기 충전물을 80 °C 및 감압 (약 20 mbar)에서 탈수시킴으로써 달성될 수 있다. 이후, 적당량의 프로필렌 옥시드를 145 내지 155 °C에서 첨가하고, 이 온도에서 승압 하에 반응시켰다. 압력 변화가 더 이상 관찰되지 않을 때 반응을 종료하였다. 이후, 반응 혼합물을 추가의 30 분간 약 150 °C에서 교반하였다. 이어서, 적당량의 프로필렌 옥시드를 120 내지 130 °C에서 더 오랜 시간에 걸쳐 첨가하고, 위와 마찬가지로 반응시켰다. 불활성 기체로 페징하고, 60 °C로 냉각시킨 후, 피로인산나트륨을 첨가하고 후속적으로 여과함으로써 촉매를 분리 제거하였다.

그러나, 시판되는 알콕실화 글리콜, 예를 들어 디- 및 트리프로필렌 글리콜 및 PO-EO-PO형 트리블록 중합체, 예를 들어 1720, 1740, 2035, 2510, 2520, 2525 또는 3110형 플루로닉 (Pluronic) (등록상표) RPE 중합체를 사용하는 것도 가능하다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 다가알콜의 점도에는 이들이 약 80 °C까지 쉽게 펌프가능해야 하고, 바람직하게는 이들이 1000 mPas 미만, 바람직하게는 800 mPas 미만, 가장 바람직하게는 500 mPas 미만의 점도를 가져야 한다는 어떠한 특정 요건이 없다.

본 발명에 유용한 에스테르화 촉매 C로는 황산, 아릴 또는 알킬 술폰산 또는 이들의 혼합물이 있다. 아릴 술폰산의 예로는 벤젠술폰산, 파라-톨루엔술폰산 및 도데실벤젠술폰산이 있고, 알킬 술폰산의 예로는 메탄술폰산, 에탄술폰산 및 트리플루오로메탄술폰산이 있다. 이와 유사하게, 강산성 이온 교환제 또는 제올라이트가 에스테르화 촉매로서 유용하다. 황산 및 이온 교환제가 바람직하다.

본 발명에 유용한 중합 억제제로는 예를 들어, 폐놀, 예를 들어 알킬페놀, 예를 들어, o-, m- 또는 p-크레졸 (메틸페놀), 2-tert-부틸-4-메틸페놀, 6-tert-부틸-2,4-디메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 2-tert-부틸페놀, 4-tert-부틸페놀, 2,4-디-tert-부틸페놀, 2-메틸-4-tert-부틸페놀, 4-tert-부틸-2,6-디메틸페놀, 또는 2,2'-메틸렌비스(6-tert-부틸-4-메틸페놀), 4,4'-옥시디페닐, 3,4-(메틸렌디옥시)디페놀 (세사몰), 3,4-디메틸페놀, 히드로퀴논, 피로카테콜 (1,2-디히드록시벤젠), 2-(1'-메틸시클로헥스-1'-일)-4,6-디메틸페놀, 2- 또는 4-(1'-페닐에트-1'-일)페놀, 2-tert-부틸-6-메틸페놀, 2,4,6-트리스-tert-부틸페놀, 2,6-디-tert-부틸페놀, 2,4-디-tert-부틸페놀, 4-tert-부틸페놀, 노닐페놀 [11066-49-2], 옥틸페놀 [140-66-9], 2,6-디메틸페놀, 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 B, 비스페놀 C, 비스페놀 S, 3,3',5,5'-테트라브로모비스페놀 A, 2,6-디-tert-부틸-p-크레졸, 바스프 아케사 (BASF AG)로부터의 코레신 (Koresin) (등록상표), 메틸 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤조에이트, 4-tert-부틸피로카테콜, 2-히드록시벤질 알콜, 2-메톡시-4-메틸페놀, 2,3,6-트리메틸페놀, 2,4,5-트리메틸페놀, 2,4,6-트리메틸페놀, 2-이소프로필페놀, 4-이소프로필페놀, 6-이소프로필-m-크레졸, n-옥타데실 β-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-tert-부틸페닐)부탄, 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)벤젠, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시벤질)이소시안우레이트, 1,3,5-트리스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오닐옥시에틸 이소시안우레이트, 1,3,5-트리스(2,6-디메틸-3-히드록시-4-tert-부틸벤질)이소시안우레이트 또는 펜타에리트리톨 테트라카이스[β-(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트], 2,6-디-tert-부틸-4-디메틸아미노메틸페놀, 6-sec-부틸-2,4-디니트로페놀, 시바 스페치알리태넨케미사 (Ciba Spezialitaetenchemie)로부터의 이르가녹스 (Irganox) (등록상표) 565, 1141, 1192, 1222 및 1425, 옥타데실 3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트, 헥사데실 3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트, 옥틸 3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트, 3-티아-1,5-펜탄디올 비스[(3',5'-디-tert-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트], 4,8-디옥사-1,11-운데칸디올 비스[(3',5'-디-tert-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트], 4,8-디옥사-1,11-운데칸디올 비스[(3'-tert-부틸-4'-히드록시-5'-메틸페닐)프로피오네이트], 1,9-노난디올 비스[(3',5'-디-tert-부틸-4'-히드록시페닐)프로피오네이트], 1,7-헵탄디아민비스[3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-히드록시페닐)프로피온아미드], 1,1-메탄디아민비스[3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-히드록시페닐)프로피온아미드], 3-(3',5'-디-tert-부틸-4'-히드록시페닐)프로피온산 히드라지드, 3-(3',5'-디-메틸-4'-히드록시페닐)프로피온산 히드라지드, 비스(3-tert-부틸-5-에틸-2-히드록시펜-1-일)메탄, 비스(3,5-디-tert-부틸-4-히드록시펜-1-일)메탄, 비스[3-(1'-메틸시클로헥스-1'-일)-5-메틸-2-히드록시펜-1-일]메탄, 비스(3-tert-부틸-2-히드록시-5-메틸펜-1-일)메탄, 비스(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸펜-1-

일)에탄, 비스(5-tert-부틸-4-히드록시-2-메틸펜-1-일)술피드, 비스(3-tert-부틸-2-히드록시-5-메틸펜-1-일)술피드, 1,1-비스(3,4-디메틸-2-히드록시펜-1-일)-2-메틸프로판, 1,1-비스(5-tert-부틸-3-메틸-2-히드록시펜-1-일)부탄, 1,3,5-트리스[1'-(3",5"-디-tert-부틸-4"-히드록시펜-1"-일)메트-1'-일]-2,4,6-트리메틸벤젠, 1,1,4-트리스(5'-tert-부틸-4'-히드록시-2'-메틸펜-1'-일)부탄, 아미노페놀, 예를 들어 파라-아미노페놀, 니트로소페놀, 예를 들어 파라-니트로소페놀, p-니트로소-o-크레졸, 알콕시페놀, 예를 들어 2-메톡시페놀(구아자콜, 피로카테콜 모노메틸 에테르), 2-에톡시페놀, 2-이소프로록시페놀, 4-메톡시페놀(히드로퀴논 모노메틸 에테르), 모노- 또는 디-tert-부틸-4-메톡시페놀, 3,5-디-tert-부틸-4-히드록시아나솔, 3-히드록시-4-메톡시벤질 알콜, 2,5-디메톡시-4-히드록시벤질 알콜(시링가 알콜), 4-히드록시-3-메톡시벤즈알데히드(바닐린), 4-히드록시-3-에톡시벤즈알데히드(에틸바닐린), 3-히드록시-4-메톡시벤즈알데히드(이소바닐린), 1-(4-히드록시-3-메톡시페닐)에탄온(아세토바닐론), 유제놀, 디히드로유제놀, 이소유제놀, 토코페롤, 예를 들어 α -, β -, γ -, δ - 및 ε -토코페롤, 토콜, α -토코페롤히드로퀴논, 및 또한 2,3-디히드로-2,2-디메틸-7-히드록시벤조푸란(2,2-디메틸-7-히드록시쿠마란), 퀴논 및 히드로퀴논, 예를 들어 히드로퀴논 또는 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 2,5-디-tert-부틸히드로퀴논, 2-메틸-p-히드로퀴논, 2,3-디메틸히드로퀴논, 트리메틸히드로퀴논, 4-메틸피로카테콜, tert-부틸히드로퀴논, 3-메틸피로카테콜, 벤조퀴논, 2-메틸-p-히드로퀴논, 2,3-디메틸히드로퀴논, 트리메틸히드로퀴논, 3-메틸피로카테콜, 4-메틸피로카테콜, tert-부틸히드로퀴논, 4-에톡시페놀, 4-부톡시페놀, 히드로퀴논 모노벤질 에테르, p-페녹시페놀, 2-메틸히드로퀴논, 2,5-디-tert-부틸히드로퀴논, 테트라메틸-p-벤조퀴논, 디에틸 1,4-시클로헥산디온-2,5-디카르복실레이트, 페닐-p-벤조퀴논, 2,5-디메틸-3-벤질-p-벤조퀴논, 2-이소프로필-5-메틸-p-벤조퀴논(티모퀴논), 2,6-디이소프로필-p-벤조퀴논, 2,5-디메틸-3-히드록시-p-벤조퀴논, 2,5-디히드록시-p-벤조퀴논, 엠밸린, 테트라히드록시-p-벤조퀴논, 2,5-디메톡시-1,4-벤조퀴논, 2-아미노-5-메틸-p-벤조퀴논, 2,5-비스페닐아미노-1,4-벤조퀴논, 5,8-디히드록시-1,4-나프토퀴논, 2-아닐리노-1,4-나프토퀴논, 안트라퀴논, N,N-디메틸인도아닐린, N,N-디페닐-p-벤조퀴논디이민, 1,4-벤조퀴논 디옥심, 코에룰리그논, 3,3'-디-tert-부틸-5,5'-디메틸디페노퀴논, p-로졸산(아우린), 2,6-디-tert-부틸-4-벤질리텐벤조퀴논, 2,5-디-tert-아밀히드로퀴논, 니트록시드 유리라디칼, 예를 들어 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시 유리 라디칼, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시 유리 라디칼, 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시 유리 라디칼, 2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시 유리 라디칼, 4,4',4"-트리스(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시)포스파이트, 3-옥소-2,2,5,5-테트라메틸피롤리디닐옥시 유리 라디칼, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-메톡시피페리딘, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-트리메틸실릴옥시피페리딘, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 2-에틸헥사노에이트, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 스테아레이트, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일 벤조에이트, 1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일(4-tert-부틸)벤조에이트, 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)숙시네이트, 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-4-일)아디페이트, 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)1,10-데칸디오에이트, 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)n-부틸말로네이트, 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)프탈레이트, 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)이소프탈레이트, 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)테레프탈레이트, 비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)헥사히드로테레프탈레이트, N,N'-비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)아디프아미드, N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)카프로락탐, N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)도데실숙신이미드, 2,4,6-트리스[N-부틸-N-(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)]트리아진, N,N'-비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-4-피페리디닐)-N,N'-비스포르밀-1,6-디아미노헥산, 4,4'-에틸렌비스(1-옥실-2,2,6,6-테트라메틸-3-피페라지논), 방향족 아민, 예를 들어 페닐렌디아민, N,N-디페닐아민, N-니트로소디페닐아민, 니트로소디에틸아닐린, N,N'-디알킬-파라-페닐렌디아민(여기서, 알킬기들은 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, 직쇄형 또는 분지형일 수 있음), 예를 들어 N,N'-디-이소-부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-디-이소-프로필-p-페닐렌디아민, 시바 스페치알리태넨케미사로부터의 이르가녹스 5057, N,N'-디-이소-부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-디-이소-프로필-p-페닐렌디아민, p-페닐렌디아민, N-페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, N-이소프로필-N-페닐-p-페닐렌디아민, N,N'-디-sec-부틸-p-페닐렌디아민(巴斯프 아게사로부터의 케로비트(Kerobit)(등록상표) BPD), N-페닐-N'-이소프로필-p-페닐렌디아민(바이엘 아게사(Bayer AG)로부터의 볼카녹스(Vulkanox)(등록상표) 4010), N-(1,3-디메틸부틸)-N'-페닐-p-페닐렌디아민, N-페닐-2-나프틸아민, 이미노디벤질, N,N'-디페닐벤자린, N-페닐테트라아닐린, 아크리돈, 3-히드록시디페닐아민, 4-히드록시디페닐아민, 히드록실아민, 예를 들어 N,N'-디에틸히드록실아민, 우레아 유도체, 예를 들어 우레아 또는 티오우레아, 인화합물, 예를 들어 트리페닐포스핀, 트리페닐 포스파이트, 차아인산 또는 트리에틸 포스파이트, 황화합물, 예를 들어 디페닐술피드, 페노티아진 또는 금속 염, 예를 들어 구리 클로라이드, 구리 디티오카르바메이트, 구리 술페이트, 구리 살리실레이트, 구리 아세테이트, 망간 클로라이드, 망간 디티오카르바메이트, 망간 술페이트, 망간 살리실레이트, 망간 아세테이트, 세륨 클로라이드, 세륨 디티오카르바메이트, 세륨 술페이트, 세륨 살리실레이트, 세륨 아세테이트, 니켈 클로라이드, 니켈 디티오카르바메이트, 니켈 술페이트, 니켈 살리실레이트, 니켈 아세테이트, 크롬 클로라이드, 크롬 디티오카르바메이트, 크롬 술페이트, 크롬 살리실레이트, 크롬 아세테이트 또는 이들의 혼합물이 포함된다. 상기 언급된 폐놀 및 퀴논이 바

람직하고, 히드로퀴논, 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 2-tert-부틸-4-메틸페놀, 6-tert-부틸-2,4-디메틸페놀, 2,6-디-tert-부틸-4-메틸페놀, 2,4-디-tert-부틸페놀, 트리페닐 포스파이트, 차아인산, CuCl₂ 및 구아자콜이 특히 바람직하고, 히드로퀴논 및 히드로퀴논 모노메틸 에테르가 매우 특히 바람직하다.

임의로 트리페닐 포스파이트 및(또는) 차아인산과의 조합 형태의 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 히드로퀴논 및 알킬페놀이 특히 바람직하다.

임의로 트리페닐 포스파이트 및(또는) 차아인산과의 조합 형태의 α -토코페롤 (비타민 E), β -토코페롤, γ -토코페롤 또는 δ -토코페롤이 매우 특히 바람직하다.

에스테르화 반응 도중 동일한 최종 생성물 산가에 대해 히드로퀴논 모노메틸 에테르에 비해 덜 진한 생성물 혼합물을 형성하는 안정화제로서 입체 장애 페놀을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다. 이러한 가장 바람직한 안정화제의 예로는 α -토코페롤이 있다.

산소-함유 기체, 바람직하게는 공기 또는 공기와 질소의 혼합물 (회박 공기)의 존재 하에 안정화가 더 촉진될 수 있다.

상기 인용된 안정화제 중에서 호기성인 것들, 즉 그의 억제 효과를 최대로 높이는 데 산소가 요구되는 것들이 바람직하다.

본 발명에 유용한 용매 E는 특히 반응수, 원하는 경우 특히 지방족, 지환족 및 방향족 탄화수소 또는 이들의 혼합물의 공비제거에 적합한 용매이다.

n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 벤젠, 툴루엔 또는 크릴렌이 바람직하다. 시클로헥산, 메틸시클로헥산 및 툴루엔이 특히 바람직하다.

에스테르화는 다가 알콜을 사용하는 통상적인 제법 및(또는) 후처리 방법, 예를 들어 명세서 초반부에 언급된 방법 또는 DE-A 제199 41 136호, DE-A 제38 43 843호, DE-A 제38 43 854호, DE-A 제199 37 911호, DE-A 제199 29 258호, EP-A 제331 845호, EP 제554 651호 또는 US 제4 187 383호에 기재된 방법에 의해 수행될 수 있다.

일반적으로, 에스테르화는 다음과 같이 수행될 수 있다:

에스테르화 장치는 교반식 반응기, 바람직하게는 순환식 증발기, 및 응축기와 상 분리 용기를 갖춘 추가의 종류 장치를 갖춘 반응기를 포함한다.

상기 반응기는 예를 들어, 재킷 가열 및(또는) 내부 가열 코일을 갖춘 반응기일 수 있다. 외부 열 교환기를 갖는 자연 또는 강제 순환식 반응기 (즉, 펌프를 사용함)를 사용하는 것이 바람직하고, 기계적인 도움 없이 순환이 달성되는 자연 순환식 반응기가 보다 바람직하다.

반응이 또한 다수의 반응 구역, 예를 들어 2 내지 4개, 바람직하게는 2 또는 3개의 반응기를 갖는 반응기 장치에서 수행될 수 있다는 것을 이해할 것이다.

적합한 순환식 증발기는 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 문헌 [R. Billet, Verdampfertechnik, HTB-Verlag, Bibliographisches Institut Mannheim, 1965, 53]에 기재되어 있다. 순환식 증발기의 예로는 판다발형 열 교환기, 판형 열 교환기 등이 있다.

순환계가 또한 다수의 열 교환기를 포함할 수 있다는 것을 이해할 것이다.

상기 종류 장치는 통상적인 설계에 의한 것이다. 이것은 적합한 경우에 스플래시 가드가 장착된 단순한 종류 장치일 수 있거나, 또는 정류 칼럼일 수 있다. 적합한 칼럼 내부 장치로는 원칙적으로 통상의 내부 장치, 예를 들어 트레이, 구조 패킹 및(또는) 덤프 패킹이 포함된다. 바람직한 트레이로는 베블 트레이, 체 트레이, 벨브 트레이, 토르만 (Thormann) 트레이 및(또는) 2중 유동 트레이가 포함되고, 바람직한 덤프 패킹으로는 링, 코일, 새들 또는 브레이드의 것들이 있다.

일반적으로, 5 내지 20개의 이론단이 충분하다.

상기 응축기 및 분리 용기는 통상적인 설계에 의한 것이다.

상기 에스테르화 단계 a)에서는 일반적으로 (메트)아크릴산 및 알콕실화 글리콜이 상기 기재된 바와 같은 과잉 몰로 사용된다. 사용된 과량은 원하는 경우 약 3000:1까지일 수 있다.

유용한 에스테르화 촉매 C로는 상기 인용된 것들이 포함된다.

이들은 일반적으로 에스테르화 혼합물을 기준으로 0.1 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 4 중량%, 가장 바람직하게는 2 내지 4중량%의 양으로 사용된다.

필요하다면, 이온 교환제를 사용하여 반응 혼합물로부터 에스테르화 촉매를 제거할 수 있다. 이온 교환제는 반응 혼합물에 직접 첨가된 후에 여과 제거될 수 있거나, 또는 반응 혼합물을 이온 교환제층에 통과시킬 수 있다.

에스테르화 촉매가 반응 혼합물 중에 남는 것이 바람직하다. 그러나, 촉매가 이온 교환제인 경우에는 이온 교환제가 예를 들어 여과에 의해 제거되는 것이 바람직하다.

산소-함유 기체, 바람직하게는 공기 또는 공기와 질소의 혼합물 (희박 공기)의 존재 하에 안정화가 더 촉진될 수 있다.

상기 산소-함유 기체가 칼럼의 저부 영역 및(또는) 순환식 증발기로 계량 투입되고(거나) 반응 혼합물을 통과하고(거나) 반응 혼합물 위로 통과하는 것이 바람직하다.

(상기 기재된 바와 같은) 중합 억제제 (혼합물) D는 에스테르화 혼합물을 기준으로 0.01 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 0.8 중량%, 보다 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량%의 총량으로 사용된다.

중합 억제제 (혼합물) D는 예를 들어, 수용액 또는 용액으로서 반응물 또는 생성물 중에 사용될 수 있다.

b) 반응 과정에서 형성된 반응수는 에스테르화 단계 a) 도중 또는 이후에 종류 제거될 수 있으며, 이 경우 상기 작업은 물과 공비혼합물을 형성하는 용매에 의해 촉진될 수 있다.

원하는 경우, 반응수의 공비 제거에 유용한 용매 E의 예로는 상기 언급된 화합물들이 포함된다.

에스테르화는 용매의 존재 하에 수행되는 것이 바람직하다.

사용되는 용매의 양은 알콕실화 글리콜과 (메트)아크릴산의 총 합을 기준으로 10 내지 200 중량%, 바람직하게는 20 내지 100 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 100 중량%이다.

그러나, 예를 들어 DE-A1 제38 43 854호에서와는 다르게 상기 언급된 안정화제를 사용한다는 것을 제외하고는, 상기 인용된 문헌의 제2칼럼 제18행 내지 제4칼럼 제45행에 기재된 바와 같이 공류제가 없는 작업도 고려될 수 있다.

반응 혼합물 중의 물이 공비혼합물-형성 용매를 통해 제거되지 않는 경우, 이것은 예를 들어 DE-A 제38 43 843호에 기재된 것과 같이 불활성 기체, 바람직하게는 산소-함유 기체, 보다 바람직하게는 공기 또는 희박 공기로 스트리핑함으로써 제거될 수 있다.

에스테르화 단계 a)의 반응 온도는 일반적으로 40 내지 160 °C, 바람직하게는 60 내지 140 °C, 보다 바람직하게는 80 내지 120 °C의 범위이다. 온도는 반응 과정에서 일정하게 유지되거나 높아질 수 있고, 반응 과정에서 높아지는 것이 바람직하다. 상기 경우에서, 에스테르화의 최종 온도는 초기 온도보다 5 내지 30 °C가 높다. 에스테르화 온도는 DE-A 제199 41 136호 및 독일 출원 파일 정리번호 제100 63 175.4호에 기재된 바와 같이 반응 혼합물 중의 용매 농도를 변화시킴으로써 결정 및 제어될 수 있다.

용매가 사용되는 경우, 용매는 반응기의 상부에 추가된 종류 장치를 통해 반응 혼합물로부터 종류 제거될 수 있다.

증류액은 선택적으로 제거되거나, 또는 축합 후에 상 분리 장치로 공급될 수 있다. 이렇게 얻어진 수성상은 일반적으로 계로부터 제거되나, 유기상은 환류액으로서 증류 장치로 공급되고(거나) 반응 구역을 직접 통과하고(거나) 순환식 증발기로 공급될 수 있으며, 이는 독일 특허 출원 파일 정리번호 제100 63 175.4호에 기재되어 있다.

유기상이 환류액으로 사용되는 경우, 유기상은 DE-A 제199 41 136호에 기재된 바와 같이 에스테르화에서의 온도의 제어를 위해 사용될 수 있다.

에스테르화 단계 a)는 가압하지 않거나, 초대기압 또는 감압에서 수행될 수 있고, 대기압에서 수행되는 것이 바람직하다.

반응 시간은 일반적으로 2 내지 20 시간, 바람직하게는 4 내지 15 시간, 보다 바람직하게는 7 내지 12 시간의 범위이다.

각 반응 성분이 첨가되는 순서는 본 발명에서 중요하지가 않다. 모든 성분은 혼합된 초기 충전물로서 도입된 후에 가열되거나, 또는 1종 이상의 성분은 초기 충전물에서 생략되거나 부분적으로만 초기 충전물에 포함되어 초기 충전물이 가열된 후에만 첨가될 수 있다.

사용될 수 있는 (메트)아크릴산은 그의 조성이 제한적이지 않으며, 예를 들어 하기 성분을 포함할 수 있다.

(메트)아크릴산 90 - 99.9 중량%

아세트산 0.05 - 3 중량%

프로피온산 0.01 - 1 중량%

디아크릴산 0.01 - 5 중량%

물 0.05 - 5 중량%

카르보닐계 0.01 - 0.3 중량%

엑제제 0.01 - 0.1 중량%

말레산 또는 무수물 0.001 - 0.5 중량%

사용된 조질의 (메트)아크릴산은 일반적으로 200 내지 600 ppm의 페노티아진 또는 필적할 만하게 안정화시킬 수 있는 양의 다른 안정화제로 안정화된다. 본원에서 카르보닐계는 예를 들어, 아세톤 및 저급 알데히드, 예를 들어 포름알데히드, 아세트알데히드, 크로뮴알데히드, 아크릴레이인, 2-푸르푸랄, 3-푸르푸랄 및 벤즈알데히드를 나타낸다.

본원에서 조질의 (메트)아크릴산은 흡수체 중에서의 프로판/프로펜/아크릴레이인의 반응 기체의 흡수 또는 이소부탄/이소부텐/메타크릴레이인의 산화 및 후속의 흡수체 제거 후에 얻어진 (메트)아크릴산 혼합물, 또는 반응 기체의 분별 응축에 의해 얻어진 (메트)아크릴산 혼합물을 나타낸다.

예를 들어, 하기 순도의 순수한 (메트)아크릴산을 사용하는 것도 명백히 가능하다.

(메트)아크릴산 99.7 - 99.99 중량%

아세트산 50 - 1000 중량ppm

프로피온산 10 - 500 중량ppm

디아크릴산 10 - 500 중량ppm

물 50 - 1000 중량ppm

카르보닐계 1 - 500 중량ppm

액제제 1 - 300 중량ppm

말레산 또는 무수물 1 - 200 중량ppm

사용된 순수한 (메트)아크릴산은 일반적으로 100 내지 300 ppm의 히드로퀴논 모노메틸 에테르 또는 필적할 만하게 안정화시킬 수 있는 양의 다른 저장 안정화제로 안정화된다. 예를 들어, 순수한 (메트)아크릴산은 비타민 E 또는 다른 입체장애 폐놀로도 안정화될 수 있다.

순수하거나 사전 정제된 (메트)아크릴산은 일반적으로 순도가 99.5 중량% 이상이며, 알데히드계, 다른 카르보닐계 및 고비점 성분이 실질적으로 없는 (메트)아크릴산을 나타낸다.

에스테르화 도중 증류 제거된 수성상, 즉 추가 칼럼 (존재하는 경우)을 통해 제거된 응축물의 수성상은 일반적으로 0.1 내지 10 중량%의 (메트)아크릴산을 포함할 수 있고, 계로부터 분리되어 제거된다. 이것이 포함하는 (메트)아크릴산은 바람직하게는 추출제, 바람직하게는 에스테르화에 사용되는 임의의 용매, 예를 들어 시클로헥산으로 10 내지 40 °C에서 1:5 내지 30, 바람직하게는 1:10 내지 20의 수성상 : 추출제로 추출되어 에스테르화 단계로 반환될 수 있다.

불활성 기체, 바람직하게는 산소-함유 기체, 보다 바람직하게는 공기 또는 공기와 질소의 혼합물 (회박 공기)을 예를 들어 반응 혼합물의 부피를 기준으로 0.1 내지 1 m^3/m^3h , 바람직하게는 0.2 내지 0.8 m^3/m^3h , 보다 바람직하게는 0.3 내지 0.7 m^3/m^3h 의 속도로 순환 내로 통과시키거나, 또는 반응 혼합물로 통과시키거나 또는 반응 혼합물 위로 통과시킴으로써 순환이 더 촉진될 수 있다.

에스테르화 단계 a) 과정은 물의 수행량 및(또는) 반응기 중의 카르복실산 농도의 감소량을 모니터링 함으로써 모니터링될 수 있다.

예를 들어, 물의 이론적 예상량의 90%, 바람직하게는 95% 이상, 보다 바람직하게는 98% 이상이 용매에 의해 수행되자마자 반응이 종료될 수 있다.

반응의 종료는 예를 들어 반응수가 실질적으로 공류제를 통해 더이상 제거되지 않는다는 사실로부터 탐지될 수 있다. (메트)아크릴산이 반응수와 함께 수행되는 경우, 그의 분율은 예를 들어 분취량의 수성상을 역적정함으로써 결정될 수 있다.

예를 들어, (메트)아크릴산이 예를 들어 3:1 이상, 바람직하게는 5:1 이상, 가장 바람직하게는 10:1 이상의 높은 화학량론적 과량으로 사용되는 경우에는 반응수의 제거를 생략할 수 있다. 이러한 경우에는 형성된 물의 양의 상당 부분이 반응 혼합물 중에 남을 것이다. 반응 도중 또는 이후에 물의 일부만이 반응 혼합물로부터 제거되며 이는 이용된 온도에서의 휘발도에 의해 결정되는데, 그 이후로는 생성된 반응수의 제거 공정이 전혀 수행되지 않는다. 예를 들어, 생성된 반응수는 10 중량% 이상, 바람직하게는 20 중량% 이상, 보다 바람직하게는 30 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 40 중량% 이상, 가장 바람직하게는 50 중량% 이상이 반응 혼합물에 존재할 수 있다.

c) 에스테르화가 종료된 후, 반응 혼합물은 통상적으로 10 내지 30 °C로 냉각될 수 있는데, 임의로 물의 공비 제거에 임의로 사용되는 용매와 동일할 수 있는 용매 또는 임의의 표적 에스테르 농도로 조정된 상이한 용매를 첨가함으로써 냉각될 수 있다.

다른 실시양태에서, 반응은 적합한 희석제 G로 중지되어, 예를 들어 점도를 감소시키기 위해 예를 들어 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 20 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 20 내지 60 중량%, 보다 더 바람직하게는 30 내지 50 중량%, 가장 바람직하게는 약 40 중량%의 농도로 희석될 수 있다.

희석 후에 실질적으로 균일한 용액이 형성된다는 것이 중요하다.

이는 히드로겔의 제조에 사용되기 직전에만, 예를 들어 24 시간 이하, 바람직하게는 20 시간 이하, 보다 바람직하게는 12 시간 이하, 보다 더 바람직하게는 6 시간 이하, 가장 바람직하게는 3 시간 이하 전에 달성되는 것이 바람직하다.

희석제 G는 물, 임의의 분율로 물에 용해된 1종 이상의 유기 용매와 물의 혼합물, 및 1종 이상의 1가 또는 다가 알콜, 예를 들어 메탄올 또는 글리세롤과 물의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된다. 알콜이 1, 2 또는 3개의 히드록실기를 함유하는 것이 바람직하며, 바람직하게는 1 내지 10개, 특히 4개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 1급 및 2급 알콜이 바람직하다.

바람직한 알콜로는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 1,2-프로판디올 및 1,3-프로판디올이 있다.

d) 필요하다면, 반응 혼합물은 예를 들어 활성탄 또는 금속 산화물, 예를 들어 알루미나, 실리카, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 산화붕소 또는 이들의 혼합물을 예를 들어 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.5% 내지 25 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 양으로 예를 들어 10 내지 100 °C, 바람직하게는 20 내지 80 °C, 보다 바람직하게는 30 내지 60 °C의 온도에서 처리함으로써 탈색될 수 있다.

이는 분말 또는 과립 탈색제를 반응 혼합물에 첨가한 후에 여과함으로써, 또는 반응 혼합물을 임의의 적합한 성형물 형태의 탈색제의 층에 통과시킴으로써 수행될 수 있다.

반응 혼합물의 탈색은 후처리 공정 중 임의의 원하는 단계, 예를 들어 조질의 반응 혼합물의 단계에서 또는 임의의 예비 세척, 중화, 세척 또는 용매의 제거 단계 이후에 수행될 수 있다.

반응 혼합물은 예비 세척 단계 e) 및(또는) 중화 단계 f) 및(또는) 후세척 단계 g), 바람직하게는 오직 중화 단계 f)만을 더 거칠 수 있다. 원하는 경우, 중화 단계 f) 및 예비 세척 단계 e)의 순서가 바뀔 수 있다.

(메트)아크릴산 및(또는) 촉매 C는 세척 단계 e) 및 g) 및(또는) 중화 단계 f)의 수성상으로부터 산성화 및 용매에 의한 추출에 의해 적어도 부분적으로 회수되어 재사용될 수 있다.

예비 세척 단계 e) 또는 후세척 단계 g)의 경우, 반응 혼합물은 세척 장치에서 세척액, 예를 들어 물 또는 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 15 중량%의 염화나트륨, 염화칼륨, 염화암모늄, 황산나트륨 또는 황산암모늄 용액, 바람직하게는 물 또는 염화나트륨 용액으로 처리된다.

반응 혼합물 대 세척액의 비율은 일반적으로 1:0.1 내지 1:1, 바람직하게는 1:0.2 내지 1:0.8, 보다 바람직하게는 1:0.3 내지 1:0.7의 범위이다.

세척 또는 중화는 예를 들어 교반 용기 또는 다른 통상의 장치, 예를 들어 칼럼 또는 혼합기-침강기 장치에서 수행될 수 있다.

공정 공학의 측면에서, 본 발명에 따른 공정 중 임의의 세척 또는 중화는 통상의 추출 및 세척 방법 및 장치, 예를 들어 문헌 [Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th ed, 1999 Electronic Release, Chapter: Liquid-Liquid Extraction-Apparatus]에 기재된 것들을 이용하여 수행될 수 있다. 예를 들어, 1단계 또는 다단계, 바람직하게는 1단계 추출, 및 또한 병류 또는 역류 방식, 바람직하게는 역류 방식의 것들이 선택될 수 있다.

체 트레이 칼럼, 정렬 또는 랜덤 충진 칼럼, 교반 용기 또는 혼합기-침강기 장치 및 또한 펄스 칼럼 또는 회전 내부 장치를 갖는 칼럼을 사용하는 것이 바람직하다.

금속 염, 바람직하게는 구리 또는 구리 염이 (동시에) 억제제로서 사용되는 경우마다 예비 세척 단계 e)가 수행되는 것이 바람직하다.

후세척 단계 g)에서는 단계 f)에서 중화된 반응 혼합물로부터의 미량의 염기 또는 염 잔류물을 제거하는 것이 바람직할 수 있다.

중화 단계 f)에서는, 임의로 예비 세척될 수 있으며 소량의 촉매 및 대부분의 과잉 (메트)아크릴산을 여전히 포함할 수 있는 반응 혼합물이 염기, 예를 들어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 산화물, 수산화물, 탄산염 또는 중탄산염의 5 내지 25 중량%, 바람직하게는 5 내지 20 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 15 중량% 수용액, 바람직하게는 수산화나트륨 수용액, 수산화칼륨 수용액, 중탄산나트륨, 탄산나트륨, 중탄산칼륨, 수산화칼슘, 석회유, 암모니아 기체, 암모니아수 또는 탄산칼륨 (상기 용액에는 5 내지 15 중량%의 염화나트륨, 염화칼륨, 염화암모늄 또는 황산암모늄이 임의로 첨가될 수 있음), 보다 바람직하게는 수산화나트륨 수용액 또는 수산화나트륨-염화나트륨 수용액으로 중화될 수 있다. 중화도가 산-관능성

단량체를 기준으로 5 내지 60 몰%, 바람직하게는 10 내지 40 몰%, 보다 바람직하게는 20 내지 30 몰% 범위인 것이 바람직하다. 상기 중화는 중합 이전 및(또는) 도중, 바람직하게는 중합 이전에 수행될 수 있다. 다른 바람직한 중화도는 50 내지 100 몰%, 보다 바람직하게는 55 내지 80 몰%, 특히 60 내지 75 몰%의 범위이다. 순수한 아크릴산 중의 가교제 용액을 중합 직전에 아크릴레이트 용액과 함께 혼합하여 중화도를 설정하는 것이 바람직하다.

장치의 온도가 60 °C 초과로 상승하지 않으며, 바람직하게는 20 내지 35 °C의 범위이고, pH가 4 내지 13, 바람직하게는 4.5 내지 10인 방식으로 염기를 첨가한다. 내부 냉각 코일에 의해 또는 재킷 냉각을 통해 용기를 냉각시킴으로써 중화열이 제거되는 것이 바람직하다.

반응 혼합물 대 중화액의 비율은 일반적으로 1:0.1 내지 1:1, 바람직하게는 1:0.2 내지 1:0.8, 보다 바람직하게는 1:0.3 내지 1:0.7의 범위이다.

상기 장치에 관해서는 상기 설명이 적용된다.

h) 반응 혼합물이 용매를 포함하는 경우, 용매는 실질적으로 중류에 의해 제거될 수 있다. 바람직하게는, 존재하는 임의의 용매가 세척 및(또는) 중화 단계 이후에 반응 혼합물로부터 제거되나, 원하는 경우 이는 세척 또는 중화 단계 이전에도 수행될 수 있다.

상기 경우에서, 반응 혼합물은 소정량의 저장 안정화제, 바람직하게는 히드로퀴논 모노메틸 에테르와 혼합되고, 용매가 제거된 후에는 그의 100 내지 500 ppm, 바람직하게는 200 내지 500 ppm, 보다 바람직하게는 200 내지 400 ppm이 표적 에스테르 (잔류물)에 포함된다. 그러나, 히드로퀴논 모노메틸 에테르 대신에 상기 기재된 입체 장애 폐놀을 바람직하게는 단독으로 또는 다른 안정화제와 혼합하여 사용하는 것도 가능하다.

예를 들어 가열 재킷 및(또는) 내부 가열 코일을 갖춘 교반 탱크에서 감압 하에, 예를 들어 20 내지 700 mbar, 바람직하게는 30 내지 500 mbar, 보다 바람직하게는 50 내지 150 mbar 및 40 내지 80 °C에서 대부분의 용매가 중류 제거된다.

중류가 경막 또는 박막 증발기에서도 달성될 수 있다는 것을 이해할 것이다. 이 경우, 반응 혼합물은 상기 장치를 통해 감압 하에, 예를 들어 20 내지 700 mbar, 바람직하게는 30 내지 500 mbar, 보다 바람직하게는 50 내지 150 mbar 및 40 내지 80 °C에서 바람직하게는 2회 이상 재순환된다.

바람직하게는, 불활성 기체, 바람직하게는 산소-함유 기체, 보다 바람직하게는 공기 또는 공기와 질소의 혼합물 (희박 공기)이 중류 장치로 반응 혼합물의 부피를 기준으로 예를 들어 0.1 내지 1 m³/m³h, 바람직하게는 0.2 내지 0.8 m³/m³h, 보다 바람직하게는 0.3 내지 0.7 m³/m³h로 도입될 수 있다.

중류후 잔류물의 잔류 용매 함량은 일반적으로 5 중량% 미만, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 1 내지 3 중량%이다.

제거된 용매는 응축되어 바람직하게는 재사용된다.

필요하다면, 중류에 더하여 또는 중류 대신에 용매 스트리핑 작업 i)이 수행될 수 있다.

상기 경우에서, 여전히 소량의 용매를 포함하는 표적 에스테르가 50 내지 90 °C, 바람직하게는 80 내지 90 °C로 가열되고, 잔여량의 용매가 적합한 장치에서 적합한 기체로 제거된다. 원하는 경우, 진공이 예비적으로 적용될 수 있는 환경이 존재한다.

유용한 장치의 예로는 통상의 내부 장치, 예를 들어 트레이, 덤프 패킹 또는 구조 패킹, 바람직하게는 덤프 패킹을 함유하는 통상적인 설계의 칼럼이 포함된다. 유용한 칼럼 내부 장치로는 원칙적으로 모든 통상의 내부 장치, 예를 들어 트레이, 정렬 패킹 및(또는) 랜덤 패킹이 포함된다. 바람직한 트레이로는 베블 트레이, 채 트레이, 밸브 트레이, 토르만 트레이 및(또는) 2중 유동 트레이가 포함되고, 바람직한 덤프 패킹으로는 링, 코일, 새들, 라시히 (Raschig), 인토스 (Intos) 또는 팔 (Pall) 링, 배럴 또는 인탈록스 (Intalox) 새들, 탑-팩 (Top-Pak) 등 또는 브레이드의 것들이 있다.

예를 들어 데미스터로 스플래시 가드될 수 있는 경막, 박막 또는 와이프-막 증발기, 예를 들어 루와 (Luwa), 로타필름 (Rotafilm) 또는 샘베이 (Sambay) 증발기도 가능하다.

유용한 기체로는 스트리핑 조건 하에 불활성인 기체, 바람직하게는 산소-함유 기체, 보다 바람직하게는 공기 또는 공기와 질소의 혼합물(회박 공기) 또는 수증기, 특히 50 내지 100 °C로 예열된 상기 기체가 포함된다.

스트리핑 기체 속도는 반응 혼합물의 부피를 기준으로 예를 들어, 5 내지 20 m³/m³h, 보다 바람직하게는 10 내지 20 m³/m³h, 가장 바람직하게는 10 내지 15 m³/m³h의 범위이다.

필요하다면, 에스테르는 침전된 미량의 염 및 존재하는 임의의 탈색제가 제거될 수 있도록 후처리 공정 중 임의의 단계에서, 바람직하게는 세척/중화 단계 및 임의의 용매 제거 단계 이후에 여과 단계 j)를 거칠 수 있다.

가능한 실시양태에서, 1종 이상의 에스테르화 촉매 C 및 1종 이상의 중합 억제제 D의 존재 하에서의 알콕실화 글리콜과 (메트)아크릴산의 에스테르화 단계 a)는 물과 공비혼합물을 형성할 수 있는 용매 없이 상기 기재된 바와 같은 10:1 이상의 과잉 몰로 수행된다.

바람직한 실시양태에서, 과량의 (메트)아크릴산은 실질적으로 제거되지가 않는 것이 바람직하며, 즉 (메트)아크릴산의 일부만이 반응 혼합물로부터 제거되며 이는 이용된 온도에서의 휘발도에 의해 결정되는데, 그 이후로는 카르복실산의 제거 공정이 전혀 수행되지 않는다(예를 들어, 증류, 정류, 추출(예를 들어, 세척), 흡수(예를 들어, 활성탄 또는 이온 교환제를 통과시킴) 및(또는) 화학적 단계, 예를 들어 에폭시드를 사용한 카르복실산의 스캐빈징)이 전혀 수행되지 않음).

반응 혼합물 중의 (메트)아크릴산이 반응 혼합물로부터 제거되는 정도는 반응이 종료된 후의 반응 혼합물 중의 (메트)아크릴산을 기준으로 바람직하게는 75 중량% 이하, 보다 바람직하게는 50 중량% 이하, 보다 더 바람직하게는 25 중량% 이하, 특히 10 중량% 이하, 가장 바람직하게는 5 중량% 이하이다. 특히 바람직한 실시양태에서는 반응수 및 (메트)아크릴산의 일부만이 반응 혼합물로부터 제거되도록 (이는 이용된 온도에서의 휘발도에 의해 결정됨) 단계 b)가 생략될 수 있다. 이는 바람직하게는 실질적인 완전 응축에 의해 방지될 수 있다.

또한, 사용된 에스테르화 촉매 C도 마찬가지로 사실상 반응 혼합물 중에 남는다.

이렇게 얻어질 수 있는 반응 혼합물의 DIN EN 3682 산가는 반응 혼합물 1 g당 바람직하게는 25 mg KOH 이상, 보다 바람직하게는 35 mg KOH 이상, 보다 더 바람직하게는 45 mg KOH 이상이다. 산가는 보다 바람직하게는 25 내지 80 mg KOH/g, 가장 바람직하게는 35 내지 50 mg KOH/g이다.

임의의 예비 세척 단계 e) 또는 후세척 단계 g)는 생략되는 것이 바람직하고, 오직 여과 단계 j)만 중요할 수 있다.

이어서, 반응 혼합물은 단계 c)에서 희석될 수 있으며, 이 경우 바람직하게는 6 시간, 보다 바람직하게는 3 시간 이내에 히드로겔로 전환된다. 이것은 바람직하게는 단계 f)에서 중화될 수 있다.

단계 c), j) 및 f)의 순서는 임의적이다.

또한, 본 발명은

- 상기 기재된 에스테르화 방법 중 하나에 의해 얻어질 수 있는 1종 이상의 에스테르 F,
- (메트)아크릴산 및
- 희석제 G

를 포함하는 조성물을 제공한다.

본 발명의 조성물은

- 양성자화 또는 비양성자화 형태의 에스테르화 촉매 C,
- 중합 억제제 D 및 또한

- 임의로, 용매 E (에스테르화에 사용되는 경우)

를 더 포함할 수 있다.

상기 조성물은 임의로 중화되어 단계 f)에서의 상기 인용된 pH를 가질 수 있다.

조성물이 중화되는 경우에는 적어도 일부의 (메트)아크릴산이 그의 수용성 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 암모늄 염으로 전환되었다.

바람직한 조성물은

- 0.1 내지 40 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 20 중량%, 보다 더 바람직하게는 1 내지 10 중량%, 특히 2 내지 5 중량%, 특별히 2 내지 4 중량% 분율의 에스테르 F,

- 0.5 내지 99.9 중량%, 보다 바람직하게는 0.5 내지 50 중량%, 보다 더 바람직하게는 1 내지 25 중량%, 특히 2 내지 15 중량%, 특별히 3 내지 8 중량% 또는 4 내지 6 중량%의 단량체 M,

- 0 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0.02 내지 5 중량%, 보다 더 바람직하게는 0.05 내지 2.5 중량%, 특히 0.1 내지 1 중량%의 에스테르화 촉매 C,

- 0 내지 5 중량%, 보다 바람직하게는 0.01 내지 1.0 중량%, 보다 더 바람직하게는 0.02 내지 0.75 중량%, 특히 0.05 내지 0.5 중량%, 특별히 0.075 내지 0.25 중량%의 중합 억제제 D,

- 0 내지 10 중량%, 보다 바람직하게는 0 내지 5 중량%, 보다 더 바람직하게는 0.05 내지 1.5 중량%, 특히 0.1 내지 0.5 중량%의 용매 E (단, 총 합이 항상 100 중량%임), 및 또한

- 임의로, 100 중량%가 되도록 하는 희석제 G

를 포함한다.

상기 방법에 의해 얻어질 수 있는 반응 혼합물 및 본 발명에 따른 조성물은

- 수분-흡수성 히드로겔의 유리-라디칼 가교제,
- 중합체 분산액 제조용 출발 물질,
- 폴리아크릴레이트 제조용 출발 물질 (히드로겔 제외),
- 폐인트 원료 또는
- 시멘트 첨가제

로서 사용될 수 있다.

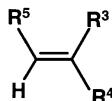
수분-흡수성 히드로겔의 라디칼 가교제로서 특히 유용한 본 발명에 따른 조성물은 25 °C의 증류수에 대해 0.5 중량% 이상, 바람직하게는 1 중량% 이상, 보다 바람직하게는 2 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 5 중량% 이상, 특히 바람직하게는 10 중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 20 중량% 이상, 특히 30 중량% 이상의 용해도를 갖는다.

k) 수행되는 경우, 후처리 단계를 포함하는 에스테르화로부터의 반응 혼합물, 예를 들어 단계 f)로부터의 반응 혼합물, 또는 단계 f)가 생략되는 경우에는 단계 b)로부터의 반응 혼합물, 또는 단계 b)가 생략되는 경우에는 단계 a)로부터의 반응 혼합물을 산기를 함유하지 않으나 친수성 단량체 M과 공중합이 가능한 추가의 모노에틸렌계 불포화 화합물 N과 임의로 혼합할 수 있고, 이후 1종 이상의 라디칼 개시제 K 및 임의로 1종 이상의 그레프팅 기재 L의 존재 하에 중합시켜 수분-흡수성 히드로겔을 제조할 수 있다.

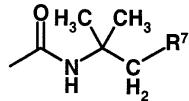
I) 단계 k)의 반응 혼합물을 후가교시키는 것이 바람직할 수 있다.

상기 고광윤성 친수성 히드로겔 (단계 k))의 제조에 유용한 친수성 단량체 M으로는 예를 들어, 첨가 중합이 가능한 산, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산, α -클로로아크릴산, 크로톤산, 말레산, 말레산 무수물, 비닐술폰산, 비닐포스폰산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 아코니트산, 알릴술폰산, 술포에틸 아크릴레이트, 술포메타크릴레이트, 술포프로필 아크릴레이트, 술포프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시-3-아크릴로일옥시프로필술폰산, 2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로필술폰산, 알릴포스폰산, 스티렌술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산 및 또한 이들의 아미드, 히드록시알킬 에스테르 및 아미노- 또는 암모니오-함유 에스테르 및 아미드가 포함된다. 이들 단량체는 단독으로 사용되거나, 또는 서로 혼합될 수 있다. 또한, 수용성 N-비닐아미드 및 또한 디알릴디메틸암모늄 클로라이드가 있다. 바람직한 친수성 단량체는 하기 화학식 V의 화합물이다.

화학식 V



화학식 VI



식 중,

R^3 은 수소, 메틸 또는 에틸이고,

R^4 는 $-\text{COOR}^6$, 술포닐기, 포스포닐기, (C_1-C_4) -알칸올-에스테르화된 포스포닐기 또는 상기 화학식 VI의 기이고,

R^5 는 수소, 메틸, 에틸 또는 카르복실기이고,

R^6 은 수소, 아미노 또는 히드록시- (C_1-C_4) -알킬이고,

R^7 은 술포닐기, 포스포닐기 또는 카르복실기이다.

(C_1-C_4) -알칸올의 예로는 메탄올, 에탄올, n-프로판올 및 n-부탄올이 있다.

특히 바람직한 친수성 단량체로는 아크릴산 및 메타크릴산, 특히 아크릴산이 있다.

특성을 최적화하기 위해서는, 산기를 함유하지 않으나 산기-함유 단량체와 공중합이 가능한 추가의 모노에틸계 불포화 화합물 N을 사용하는 것이 현명할 수 있다. 이러한 화합물로는 예를 들어, 모노에틸계 불포화 카르복실산의 아미드 및 니트릴, 예를 들어 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-메틸비닐아세트아미드, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴이 포함된다. 추가의 적합한 화합물의 예로는 예를 들어, 포화 C_1 -내지 C_4 -카르복실산의 비닐 에스테르, 예를 들어 비닐 포르메이트, 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트, 알킬기에 2개 이상의 탄소원자를 갖는 알킬 비닐 에테르, 예를 들어 에틸 비닐 에테르 또는 부틸 비닐 에테르, 모노에틸계 불포화 C_3 -내지 C_6 -카르복실산의 에스테르, 예를 들어 1가 C_1 -내지 C_{18} -알콜 및 아크릴산, 메타크릴산 또는 말레산의 에스테르, 말레산의 모노에스테르, 예를 들어 메틸 수소 말레이트, N-비닐락탐, 예를 들어 N-비닐피롤리돈 또는 N-비닐카프로락탐, 알콕실화 1가 포화 알콜, 예를 들어 10 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 알콜의 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르 (알콜 1 몰당 에틸렌

옥시드 및(또는) 프로필렌 옥시드 2 내지 200 몰과 반응됨), 및 또한 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜의 모노아크릴산 에스테르 및 모노메타크릴산 에스테르 (예를 들어 폴리알킬렌 글리콜의 분자량 (M_n)은 2000 이하임)가 있다. 추가의 적합한 단량체로는 스티렌 및 알킬-치환 스티렌, 예를 들어 에틸스티렌 또는 tert-부틸스티렌이 있다.

산기가 없는 단량체가 또한 다른 단량체와의 혼합물, 예를 들어 비닐 아세테이트와 2-히드록시에틸 아크릴레이트의 혼합물로 임의의 분율로 사용될 수 있다. 산기가 없는 단량체는 0 내지 50 중량%의 범위 이내, 바람직하게는 20 중량% 미만의 양으로 반응 혼합물에 첨가된다.

가교된 (공)중합체는 중합 이전 또는 이후에 그의 알칼리 금속 또는 암모늄 염으로 임의로 전환된 산-관능성 모노에틸렌계 불포화 단량체 0 내지 40 중량% (산기를 함유하지 않은 모노에틸렌계 불포화 단량체의 총 중량을 기준으로 함)로 구성되는 것이 바람직하다.

(메트)아크릴산 (공)중합체, 폴리아크릴산 및 초흡수체의 제조, 시험 및 용도는 이미 광범위하게 기재되어 있어 잘 알려져 있다 (예를 들어, 문헌 ["Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L. Buchholz and A.T. Graham, Wiley-VCH, 1998 or Markus Frank "Superabsorbents" in Ullmann's Handbuch der technischen Chemie, Volume 35, 2003] 참조).

산-관능성 모노에틸계 불포화 단량체 M 또는 그의 염을 가교 첨가 중합 또는 공중합시킴으로써 얻어지는 히드로겔이 바람직하다.

상기 얻어질 수 있는 중합체는 증가된 비누화 지수 (VSI)에 대해 주목할 만하다.

후가교 공정에서, 출발 중합체는 후가교제로 처리되는데, 처리 도중 또는 이후에 후가교되어 온도 상승에 의해 건조되는 것이 바람직하고, 가교제가 불활성 용매 중에 포함되는 것이 바람직하다. 불활성 용매는 출발 중합체 또는 후가교제와 실질적으로 반응하지 않는 용매이다. 출발 중합체 또는 후가교제와 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 보다 바람직하게는 99% 초과, 특히 99.5% 초과까지 화학 반응하지 않는 용매가 바람직하다.

후가교 단계 1) 및 건조 단계 m)은 30 내지 250 °C, 특히 50 내지 200 °C, 가장 바람직하게는 100 내지 180 °C에서 수행되는 것이 바람직하다. 적합한 분무 혼합기로 중합체를 분무함으로써 표면 후가교 용액이 가해지는 것이 바람직하다. 분무된 후, 중합체 분말은 열 건조되고, 가교 반응은 건조 작업 이전 뿐만 아니라 도중에도 수행될 수 있다. 반응 혼합기 또는 혼합 및 건조 장치, 예를 들어 레디게 (Loedige) 혼합기, 베펙스 (BEPEX) 혼합기, 나우타 (NAUTA) 혼합기, 슈기 (SHUGGI) 혼합기 또는 프로세煞 (PROCESSALL)로 가교제의 용액을 분무하는 것이 바람직하다. 또한, 유동층 건조기도 사용할 수 있다.

웰을 가열하거나 또는 뜨거운 공기로 송풍함으로써 혼합기 자체에서 건조 작업이 수행될 수 있다. 하향식 건조기, 예를 들어 선반식 건조기, 회전식 튜브 오븐 또는 가열용 스크류도 적합하다. 그러나, 건조 기술로서 예를 들어, 공비 증류도 이용할 수 있다. 반응 혼합기 또는 건조기에서 이러한 온도에서의 바람직한 체류 시간은 60 분 미만, 보다 바람직하게는 30 분 미만이다.

출발 중합체가 중합체 아크릴산 또는 폴리아크릴레이트, 특히 다관능성 에틸렌계 불포화 라디칼 가교제를 사용하는 유리-라디칼 중합에 의해 얻어지는 중합체 아크릴산 또는 폴리아크릴레이트인 상기 방법이 바람직하다.

라디칼 가교제, 즉 에스테르 F 및 희석제 G를 출발 중합체의 질량을 기준으로 0.1 내지 20 중량%, 특히 0.5 내지 10 중량%의 비율로 포함하는 조성물이 사용되는 상기 방법이 바람직하다.

라디칼 가교제가 출발 중합체를 기준으로 0.01 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 3.0 중량%, 보다 바람직하게는 0.03 내지 2.5 중량%, 특히 0.05 내지 1.0 중량%, 특별히 0.1 내지 0.75 중량%의 용량으로 사용되는 상기 방법이 바람직하다.

본 발명은 또한 상기 언급된 방법 중 하나에 의해 제조된 중합체, 및 위생 용품, 포장재 및 부직물에서의 용도 및 또한 가교된 중합체 또는 열 가교가능한 중합체를 제조하기 위한 상기 언급된 조성물의 특히 페인트 및 니스에서의 용도를 제공한다.

사용되는 고팽윤성 친수성 히드로겔 (출발 중합체)은 특히 (공)중합된 친수성 단량체 M의 중합체, 적합한 그래프트 기재 L상에서의 1종 이상의 친수성 단량체 M의 그래프트 (공)중합체, 가교된 셀룰로스 또는 전분 에테르 또는 수성 액체에서 팽윤성일 수 있는 천연 생성물, 예를 들어 구아 유도체이다. 상기 히드로겔은 당업자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 US-제4 286 082호, DE-C-제27 06 135호, US-제4 340 706호, DE-C-제37 13 601호, DE-C-제28 40 010호, DE-A-제43 44 548호, DE-A-제40 20 780호, DE-A-제40 15 085호, DE-A-제39 17 846호, DE-A-제38 07 289호, DE-A-제35 33 337호, DE-A-제35 03 458호, DE-A-제42 44 548호, DE-A-제42 19 607호, DE-A-제40 21 847호, DE-A-제38 31 261호, DE-A-제35 11 086호, DE-A-31 18 172호, DE-A-제30 28 043호, DE-A-제44 18 881호, EP-A-제0 801 483호, EP-A-제0 455 985호, EP-A-제0 467 073호, EP-A-제0 312 952호, EP-A-제0 205 874호, EP-A-제0 499 774호, DE-A-제26 12 846호, DE-A-제40 20 780호, EP-A-제0 205 674호, US-제5 145 906호, EP-A-제0 530 438호, EP-A-제0 670 073호, US-제4 057 521호, US-제4 062 817호, US-제4 525 527호, US-제4 295 987호, US-제5 011 892호, US-제4 076 663호 또는 US-제4 931 497호에 기재되어 있다. 또한, WO 제01/38402호에 기재된 제조 작업으로부터의 고팽윤성 히드로겔 및 또한 DE 제198 54 575호에 기재된 고팽윤성 무기/유기 하이브리드 히드로겔이 특히 적합하다. 상기 언급된 특허 문헌의 내용, 특히 상기 방법에 의해 얻어진 히드로겔은 본원에서 참고로 포함된다.

올레핀계 불포화 산의 그래프트 공중합에 의해 얻어질 수 있는 친수성 히드로겔에 적합한 그래프팅 기재 L은 천연산 또는 합성산일 수 있다. 그 예로는 전분, 셀룰로스, 셀룰로스 유도체 및 또한 다른 다당 및 올리고당, 폴리알킬렌 옥시드, 특히 폴리에틸렌 옥시드 및 폴리프로필렌 옥시드, 및 또한 친수성 폴리에스테르가 있다.

수분-흡수성 중합체는 아크릴산 또는 아크릴레이트를 수용성 중합체 매트릭스 상으로 유리-라디칼 그래프트 공중합시킴으로써 얻어질 수 있다. 적합한 수용성 중합체 매트릭스의 비제한적 예로는 알기네이트, 폴리비닐 알콜 및 다당, 예를 들어 전분이 있다. 본 발명의 목적을 위한 그래프트 공중합에서는 다관능성 에틸렌계 불포화 라디칼 가교제가 사용된다.

수분-흡수성 중합체는 한편으로는 중합체 아크릴산 또는 폴리아크릴레이트로부터, 다른 한편으로는 실리케이트, 알루미네이트 또는 알루미노실리케이트로부터 형성된 유기/무기 혼성 중합체일 수 있다. 보다 특히는, 사용되는 중합체 아크릴산 또는 폴리아크릴레이트는 다관능성 에틸렌계 불포화 라디칼 가교제를 사용하는 유리-라디칼 중합에 의해 얻어지고, 수용성 실리케이트 또는 가용성 알루미네이트 또는 이들의 혼합물을 사용하여 형성될 수 있다.

바람직한 히드로겔은 특히 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 및 또한 US-제4 931 497호, US-제5 011 892호 및 US-제5 041 496호의 그래프트 중합체이다. 매우 특히 바람직한 히드로겔은 WO 제01/38402호에 기재된 혼련기 중합체 및 DE 제198 545 75호에 기재된 폴리아크릴레이트계 유기/무기 하이브리드 히드로겔이다.

히드로겔에서 라디칼 가교제로서 유용한 본 발명에 따라 제조된 물질은 단독으로 또는 다른 가교제, 예를 들어 내부 또는 표면 가교제, 예를 들어 하기의 것과의 조합으로 사용될 수 있다.

추가의 적합한 가교제로는 특히 메틸렌비스아크릴아미드, 메틸렌비스메타크릴아미드, 불포화 모노- 또는 폴리카르복실산과 폴리올의 에스테르, 예를 들어 디아크릴레이트, 트리아크릴레이트 또는 테트라아크릴레이트, 예를 들어 부탄디올 디아크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 및 또한 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 또는 글리세롤 디아크릴레이트 및 글리세롤 트리아크릴레이트 또는 웨타에리트리톨 테트라아크릴레이트 및 알릴 화합물, 예를 들어 알릴(메트)아크릴레이트, 트리알릴 시안우레이트, 디알릴 말레에이트, 폴리알릴 에스테르, 테트라알릴옥시에탄, 트리알릴아민, 테트라알릴에틸렌디아민, 인산의 알릴 에스테르 및 또한 예를 들어 EP-A-제0 343 427호에 기재된 비닐포스폰산 유도체가 있다. 그러나, 폴리알릴 에테르를 추가의 가교제로서 사용하고 아크릴산의 산성 단독중합에 의해 제조된 히드로겔을 본 발명의 방법에서 사용하는 것이 특히 바람직하다. 적합한 가교제로는 웨타에리트리톨 트리알릴 에테르, 웨타에리트리톨 테트라알릴 에테르, 트리메틸올 프로판 디알릴 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디알릴 에테르, 모노에틸렌 글리콜 디알릴 에테르, 글리세롤 디알릴 에테르, 글리세롤 트리알릴 에테르, 소르비톨을 기재로 하는 폴리알릴 에테르 및 또한 이들의 에톡실화 변형체가 있다. 또한, 특히 바람직한 가교제로는 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트의 에톡실화 유도체, 예를 들어 사르토머 (Sartomer) SR 9035, 및 또한 글리세롤 디아크릴레이트 및 글리세롤 트리아크릴레이트의 에톡실화 유도체가 포함된다. 상기 가교제의 혼합물을 사용하는 것도 명백히 가능하다.

추가의 가교제가 본 발명의 가교제 F 중에 분산될 수 있는 가교제의 조합물이 특히 바람직하다. 이러한 가교제 조합물의 예로는 본 발명의 가교제 F와 디- 또는 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 및 프로포실화 글리세롤 트리아크릴레이트의 조합물이 있다. 상기 가교제 조합물의 다른 예로는 본 발명의 가교제와 부탄디올 디아크릴레이트 또는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 또는 웨타에리트리톨 트리알릴에테르의 조합물이 있다.

라디칼 가교제로서 본 발명에 따라 제조된 에스테르 F를 사용하여 제조된 히드로겔이 매우 특히 바람직하다.

수분-흡수성 중합체로는 중합체 아크릴산 또는 폴리아크릴레이트가 바람직하다. 상기 수분-흡수성 중합체는 문현으로부터 공지된 방법에 의해 제조될 수 있다. 가교성 공단량체 (0.001 내지 10 몰%)를 포함하는 중합체가 바람직하고, 유리-라디칼 중합에 의해 얻어지고 다관능성 에틸렌계 불포화 라디칼 가교제가 사용되는 중합체가 매우 특히 바람직하다. 본 발명의 에스테르 혼합물에서 각 에스테르 성분 F_i가 단량체의 총량을 기준으로 2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량%로 사용될 수 있는 것이 바람직하다. 모든 에스테르 성분의 총 합이 2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만인 것이 특히 바람직하다.

고팽윤성 친수성 히드로겔은 공지된 첨가 중합 방법에 의해 제조될 수 있다. 첨가 중합이 수용액 중에서 겔 중합으로 수행되는 것이 바람직하다. 상기 기재된 바와 같이, 이것은 1종 이상의 친수성 단량체의 묽은 용액, 바람직하게는 수용액, 보다 바람직하게는 15 내지 50 중량%의 수용액 및 임의로 바람직하게는 기계적 혼합 없이 트롬스도르프-노리쉬 효과 (Trommsdorff-Norrish effect) [Makromol. Chem. 1, 169 (1947)]를 이용함으로써 유리-라디칼 개시제의 존재 하에 중합되는 적합한 그레프팅 기재 L의 묽은 용액, 바람직하게는 수용액, 보다 바람직하게는 15 내지 50 중량%의 수용액을 포함한다. 0 °C 내지 150 °C, 바람직하게는 10 °C 내지 100 °C에서 대기압 뿐만 아니라 초대기압 또는 감압에서도 중합 반응이 수행될 수 있다. 통상적으로, 중합은 보호 기체 분위기, 바람직하게는 질소 하에서도 수행될 수 있다. 첨가 중합은 고에너지 전자기선 또는 통상의 화학적 중합 개시제 K, 예를 들어 유기 페옥시드, 예를 들어 벤조일 페옥시드, tert-부틸 히드로페옥시드, 메틸 에틸 케톤 페옥시드, 쿠멘 히드로페옥시드, 아조 화합물, 예를 들어 아조비스이소부티로니트릴 및 또한 무기 페옥시 화합물, 예를 들어 (NH₄)₂S₂O₈, K₂S₂O₈ 또는 H₂O₂를 사용함으로써 유도될 수 있다.

이들은 임의로 환원제, 예를 들어 아스코르브산, 아황산수소나트륨 및 황산철 (II), 또는 포함되는 환원 성분이 지방족 및 방향족 술핀산, 예를 들어 벤젠술핀산 및 톨루엔술핀산 또는 이들의 유도체 (예를 들어, DE-C-1 제301 566호에 기재된 바와 같은 술핀산, 알데히드 및 아미노 화합물의 만니히 (Mannich) 첨가생성물)인 산화환원계와의 조합물로 사용될 수 있다. 중합체의 성능 특성은 중합체 겔을 50 내지 130 °C, 바람직하게는 70 내지 100 °C의 온도 범위에서 수시간 동안 후가 열합으로써 더 향상될 수 있다.

얻어진 겔은 사용된 단량체를 기준으로 0 내지 100 몰%, 바람직하게는 25 내지 100 몰%, 보다 바람직하게는 50 내지 85 몰% 정도로 중화되며, 이 경우 통상의 중화제, 바람직하게는 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 산화물 또는 상응하는 알칼리 금속 탄산염, 보다 바람직하게는 수산화나트륨, 탄산나트륨 및 중탄산나트륨이 사용될 수 있다. 수산화나트륨이 사용되는 경우에는 막 전기분해에 의해 얻어질 수 있는 등급의 것을 사용하는 것이 특히 바람직하다.

중화는 통상적으로 중화제를 수용액으로서 또는 바람직하게는 고체로서 겔에 혼합시킴으로써 달성된다. 이 경우, 예를 들어 육류 분쇄기에 의해 겔을 기계적으로 분쇄하고, 중화제를 분무하거나, 살포하거나 또는 부은 후에 조심스럽게 혼합한다. 이후, 얻어진 겔 덩어리를 균질화시키기 위해 육류 분쇄기에 반복적으로 통과시킬 수 있다. 이후, 중화된 겔 덩어리를 잔류 수분 함량이 바람직하게는 10 중량% 미만, 특히 5 중량% 미만이 될 때까지 벨트 또는 통 건조기로 건조시킨다.

이와 같은 첨가 중합은 문현에 기재된 임의의 다른 방법에 의해서도 수행될 수 있다. 더욱 특히, 상기 단계 f)에 기재된 바와 같이 아크릴산의 중화가 중합 이전에도 수행될 수 있다. 중합 이전에, 도중에 또는 이후에 중화가 수행되는 것에 관계 없이, 2000 ppm 미만, 보다 바람직하게는 1000 ppm 미만, 가장 바람직하게는 500 ppm 미만의 이량체 함량을 갖는 아크릴산을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 막 전기분해로부터의 수산화나트륨을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다. 이는 다른 방법에 비해 순도가 높다는 것 (예를 들어, 염화물 함량이 낮고 수은 잔류물이 없음)에 대해 주목할 만하다. 물론, 아밀감 또는 격막 방법으로부터의 수산화나트륨을 사용하는 것도 가능하다. 이후, 중합이 통상의 벨트 반응기 또는 혼련 반응기에서 연속식 또는 배치식으로 수행될 수 있다. 벨트 반응기에서 중합이 수행되는 경우에는 전자기 방사선, 바람직하게는 UV 방사선에 의한 개시 또는 별법으로 산화환원 개시제계에 의한 개시가 특히 바람직하다. 또한, 상기 두 개시 방법의 조합 (전자기 방사선과 동시에 화학적 산화환원 개시제계)이 매우 특히 바람직하다.

n) 이후, 건조된 히드로겔은 분쇄되어 체질되는데, 이 경우 분쇄를 위해 롤 밀, 핀 밀 또는 체 밀을 사용하는 것이 통상적이다. 체질된 히드로겔의 바람직한 입자 크기는 바람직하게는 45 내지 1000 μm , 보다 바람직하게는 45 내지 850 μm , 보다 더 바람직하게는 200 내지 850 μm , 가장 바람직하게는 300 내지 850 μm 의 범위이다. 특히 바람직한 또다른 범위는 150 내지 850 μm , 특히 150 내지 700 μm , 보다 바람직하게는 200 내지 600 μm , 가장 바람직하게는 150 내지 550 μm 이다. 또다른 특별한 범위는 200 내지 800 μm 이고, 특히 바람직한 범위는 250 내지 650 μm 이고, 매우 특히 바람직한 범위는 300 내지 600

μm 이다. 특히 바람직한 범위는 200 내지 500 μm , 100 내지 450 μm 및 또한 150 내지 400 μm 이다. 상기 범위가 80 중량%의 입자, 특히 90 중량%의 입자를 포함하는 것이 바람직하다. 상기 크기 분포는 확립된 체질 방법 또는 바람직하게는 광학적 방법(사진)을 이용하여 결정될 수 있다.

본 발명은 또한 공중합 형태의 1종 이상의 친수성 단량체 M을 포함하는, 폴리올파(메트)아크릴산의 에스테르 F를 사용하여 가교된 히드로겔을 제공한다. 상기 에스테르는 본 발명에 따른 방법 또는 선행 기술의 방법으로 제조될 수 있고, 본 발명에 따른 방법으로 제조되는 것이 바람직하다.

유용한 에스테르 F로는 상기 기재된 화합물이 포함된다.

본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체의 CRC값 [g/g]은 발명의 상세한 설명에 기재된 방법에 의해 측정될 수 있고, 바람직하게는 10 초과, 특히 11, 12, 13, 14, 15, 16, 18, 20, 22, 24 또는 그 초과, 보다 바람직하게는 25, 특히 26, 27, 28, 29, 보다 더 바람직하게는 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45 또는 그 초과이다.

본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체의 AUL 0.7 psi값 [g/g]은 발명의 상세한 설명 부분에 기재된 방법에 의해 측정될 수 있고, 바람직하게는 8 초과, 특히 9, 10, 11, 12, 13, 14 또는 그 초과, 보다 바람직하게는 15, 특히 16, 17, 18, 19 또는 그 초과, 보다 더 바람직하게는 20 초과, 특히 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 또는 그 초과이다.

본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체의 AUL 0.5 psi값 [g/g]은 발명의 상세한 설명 부분에 기재된 방법에 의해 측정될 수 있고, 바람직하게는 8 초과, 특히 9, 10, 11, 12, 13, 14 또는 그 초과, 보다 바람직하게는 15, 특히 16, 17, 18, 19 또는 그 초과, 보다 더 바람직하게는 20 초과, 특히 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28 또는 그 초과이다.

본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체의 비누화 지수 VSI는 발명의 상세한 설명 부분에 기재된 방법에 의해 측정될 수 있고, 바람직하게는 10 미만, 특히 9.5, 9 또는 8.5 또는 그 미만, 보다 바람직하게는 8 미만, 특히 7.5, 7, 6.5, 6, 5.5 또는 그 미만, 보다 더 바람직하게는 5 미만, 특히 4.5, 4, 3.5 또는 그 미만이다.

본 발명의 히드로겔-형성 중합체의 잔류 가교제 함량은 발명의 상세한 설명 부분에 기재된 방법에 의해 측정될 수 있고, 바람직하게는 30 ppm 미만, 보다 바람직하게는 20 ppm 미만, 가장 바람직하게는 10 ppm 미만, 특히 9.5, 9 또는 8.5 ppm 또는 그 미만, 보다 바람직하게는 8 ppm 미만, 특히 7.5, 7, 6.5, 6, 5.5 ppm 또는 그 미만, 보다 더 바람직하게는 5 ppm 미만, 특히 4.5 ppm, 4 ppm, 3.5 ppm 또는 그 미만이다. 혼합물 중에 다수의 가교제가 사용되는 경우, 상기 최대값은 혼합물 중의 각 개별 가교제에 관한 것이다.

본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체의 활용 및 용도

본 발명은 또한,

(P) 액체-투과성 탑시트

(Q) 실질적으로 액체-불투과성인 백시트

(R) 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체 10 내지 100 중량%, 친수성 섬유 물질 0 내지 90 중량%, 바람직하게는 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체 20 내지 100 중량%, 친수성 섬유 물질 0 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체 30 내지 100 중량%, 친수성 섬유 물질 0 내지 70 중량%, 보다 더 바람직하게는 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체 40 내지 100 중량%, 친수성 섬유 물질 0 내지 60 중량%, 보다 더욱더 바람직하게는 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체 50 내지 100 중량%, 친수성 섬유 물질 0 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체 60 내지 100 중량%, 친수성 섬유 물질 0 내지 40 중량%, 특별히 바람직하게는 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체 70 내지 100 중량%, 친수성 섬유 물질 0 내지 30 중량%, 극히 바람직하게는 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체 80 내지 100 중량%, 친수성 섬유 물질 0 내지 20 중량%, 가장 바람직하게는 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체 90 내지 100 중량%, 친수성 섬유 물질 0 내지 10 중량%를 포함하는, (P)와 (Q) 사이에 위치한 코어,

(S) 임의로, 상기 코어 (R) 위에 및 아래에 바로 위치한 티슈 층, 및

(T) 임의로, (P)와 (R) 사이에 위치한 수집층

을 포함하는, 위생 용품에서의 히드로겔-형성 중합체의 용도에 관한 것이다.

상기 분율은 10 내지 100 중량%의 경우에 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체 11 중량%, 12 중량%, 13 중량%, 14 중량%, 15 중량%, 16 중량%, 17 중량%, 18 중량%, 19 중량% 내지 각 경우 100 중량% 및 모든 중간 분율(예를 들어, 12.2 중량%)가 가능하고, 이에 상응하게 친수성 섬유 물질 0 중량% 내지 각 경우 89 중량%, 88 중량%, 87 중량%, 86 중량%, 85 중량%, 83 중량%, 82 중량% 및 중간 분율(예를 들어, 87.8 중량%)이 가능함을 이해해야 한다. 추가의 물질이 코어 중에 존재하는 경우에는 중합체 및 섬유의 분율이 그에 따라 감소한다. 동일한 것이 바람직한 범위에 적용되며, 예를 들어 극히 바람직한 경우 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체 81 중량%, 82 중량%, 83 중량%, 84 중량%, 85 중량%, 86 중량%, 87 중량%, 88 중량%, 89 중량% 및 이에 상응하게 섬유 물질 19 중량%, 18 중량%, 17 중량%, 16 중량%, 15 중량%, 14 중량%, 13 중량%, 12 중량%, 11 중량%가 존재할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체가 20 중량%, 21 중량%, 22 중량%, 23 중량%, 24 중량%, 25 중량%, 26 중량%, 27 중량%, 28 중량%, 29 중량% 내지 100 중량%의 바람직한 범위로 존재할 수 있고, 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체가 30 중량%, 31 중량%, 32 중량%, 33 중량%, 34 중량%, 35 중량%, 36 중량%, 37 중량%, 38 중량%, 39 중량% 내지 100 중량%의 보다 바람직한 범위로 존재할 수 있고, 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체가 40 중량%, 41 중량%, 42 중량%, 43 중량%, 44 중량%, 45 중량%, 46 중량%, 47 중량%, 48 중량%, 49 중량% 내지 100 중량%의 보다 바람직한 범위로 존재할 수 있고, 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체가 50 중량%, 51 중량%, 52 중량%, 53 중량%, 54 중량%, 55 중량%, 56 중량%, 57 중량%, 58 중량%, 59 중량% 내지 100 중량%의 보다 더욱더 바람직한 범위로 존재할 수 있고, 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체가 60 중량%, 61 중량%, 62 중량%, 63 중량%, 64 중량%, 65 중량%, 66 중량%, 67 중량%, 68 중량%, 69 중량% 내지 100 중량%의 특히 바람직한 범위로 존재할 수 있고, 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체가 70 중량%, 71 중량%, 72 중량%, 73 중량%, 74 중량%, 75 중량%, 76 중량%, 77 중량%, 78 중량%, 79 중량% 내지 100 중량%의 특별히 바람직한 범위로 존재할 수 있고, 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체가 90 중량%, 91 중량%, 92 중량%, 93 중량%, 94 중량%, 95 중량%, 96 중량%, 97 중량%, 98 중량%, 99 중량% 또는 100 중량%의 가장 바람직한 범위로 존재할 수 있다.

본 발명의 목적을 위한 위생 용품으로는 성인용 실금 패드 및 실금 브리프 및 또한 유아용 기저귀를 포함한다.

액체-침투성 탑시트 (P)는 착용자의 피부에 직접 접촉하는 층이다. 그의 재료는 폴리에스테르, 폴리올레핀, 레이온의 통상적인 합성 또는 인조 섬유 또는 필름, 또는 면과 같은 천연 섬유를 포함한다. 부직물의 경우, 상기 섬유는 일반적으로 결합제, 예를 들어 폴리아크릴레이트에 의해 함께 결합된다. 바람직한 재료로는 폴리에스테르, 레이온 및 이들의 블렌드, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이 있다. 액체-침투성 층의 예는 WO 제99/57355 A1호, EP 제102 388 3 A2호에 기재되어 있다.

액체-불투과성 층 (Q)는 일반적으로 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌 시트이다. 그러나, 액체-불투과성 시트로 가공될 수 있는 임의의 다른 물질을 사용할 수 있다. 이와 관련하여, 액체-불투과성이란 응축액에 대한 불투과성을 의미한다. 그러나, 동시에 상기 시트는 상기 액체의 증기에 대한 투과성을 나타낼 수 있고, 최신의 기저귀 구조에서는 종종 높은 증기 투과성과 일반적으로 물 또는 소변인 기재 응축액에 대한 최대 불투과성이 조합된다.

코어 (R)은 본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체 뿐만 아니라 친수성 섬유 물질을 포함한다. 친수성이란 수성 액체가 섬유에 빠르게 퍼지는 것을 의미한다. 상기 섬유 물질로는 일반적으로 셀룰로스, 개질 셀룰로스, 레이온, 폴리에스테르, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트가 있다. 셀룰로스 섬유, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트가 있다. 상기 섬유는 일반적으로 1 내지 200 μm , 바람직하게는 10 내지 100 μm 의 직경을 갖고, 또한 최소 길이가 1 mm이다.

기저귀의 구조 및 형태는 흔히 알려져 있으며, 예를 들어 WO 제95/26 209호의 제66면 제34행 내지 제69면 제11행, DE 제196 04 601 A1호, EP-A-제0 316 518호 및 EP-A-제0 202 127호에 기재되어 있다. 기저귀 및 다른 위생 용품은 일반적으로 WO 제00/65084호, 특히 제6면 내지 제15면, WO 제00/65348호, 특히 제4면 내지 제17면, WO 제00/35502호, 특히 제3면 내지 제9면, DE 제19737434호, WO 제98/8439호에도 기재되어 있다. 여성 관리용 위생 용품은 하기 참고문헌에 기재되어 있다. 하기 참고문헌에서는 수성 액체를 흡수할 수 있는 소재인 히드로겔-형성 중합체가 사용될 수 있다. 여성 관리에 관한 참고문헌: WO 제95/24173호: 악취 제어를 위한 흡수 용품, WO 제91/11977호: 체액 악취 제어, EP 제389023호: 흡수성 위생 용품, WO 제94/25077호: 냄새 제어 물질, WO 제97/01317호: 흡수성 위생 용품, WO 제99/18905호, EP 제834297호, US 제5,762,644호, US 제5,895,381호, WO 제98/57609호, WO 제2000/065083호, WO 제2000/069485호, WO 제2000/069484호, WO 제2000/069481호, US 제6,123,693호, EP 제1104666호, WO 제2001/024755호, WO 제2001/000115호, EP 제105373호, WO 제2001/041692호, EP 제1074233호. 탐폰은 하기 참고문헌에 기재되어 있다: WO 제98/48753호, WO 제98/41179호, WO 제97/09022호, WO 제98/46182호, WO 제98/46181호, WO 제2001/043679호, WO 제2001/043680호, WO 제2000/061052호, EP 제1108408호, WO 제2001/033962호, DE 제

200020662호, WO 제2001/001910호, WO 제2001/001908호, WO 제2001/001909호, WO 제2001/001906호, WO 제2001/001905호, WO 제2001/24729호. 실금 용품은 하기 참고문헌에 기재되어 있다: 실금 환자용 1회용 흡수 용품: EP 제311344호의 명세서 제3면 내지 제9면; 1회용 흡수 용품: EP 제850623호; 흡수 용품: WO 제95/26207호; 흡수 용품: EP 제894502호; 건식 섬유 구조: EP 제850 616호; WO 제98/22063호; WO 제97/49365호; EP 제903134호; EP 제887060호; EP 제887059호; EP 제887058호; EP 제887057호; EP 제887056호; EP 제931530호; WO 제99/25284호; WO 제98/48753호. 여성 관리 및 실금 용품은 하기 참고문헌에 기재되어 있다: 월경 장치: WO 제93/22998호의 명세서 제26면 내지 제33면; 체액 흡수용 부재: WO 제95/26209호 명세서 제36면 내지 제69면; 1회용 흡수 용품: WO 제98/20916호의 명세서 제13면 내지 제24면; 향상된 복합 흡수 구조: EP 제306262호의 명세서 제3면 내지 제14면; 체분비물 흡수 용품: WO 제99/45973호. 이로써 상기 참고문헌 및 이들에서의 참고문헌은 본원에 명백히 포함된다.

본 발명에 따른 히드로겔-형성 중합체는 물 및 수성 액체에 대한 흡수체로서 매우 유용하여, 이들을 시장 원예에서의 수분 보유제, 여과 조제 및 특히 위생 용품, 예를 들어 기저귀, 탬폰 또는 생리대의 흡수 성분으로서 유리하게 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 고팽윤성 히드로겔의 도입 및 고정

본 발명의 흡수체 조성물은 상기 기재된 고팽윤성 히드로겔 이외에도 고팽윤성 히드로겔을 포함하거나 또는 이들이 고정되는 구조물을 포함한다. 고팽윤성 히드로겔을 수용할 수 있고 흡수층으로 일체화시킬 수 있는 임의의 구조물이 적합하다. 다수의 상기 조성물은 이미 공지되어 있으며 문헌에 상세히 기재되어 있다. 고팽윤성 히드로겔의 도입을 위한 구조물은 예를 들어, 셀룰로스 섬유 혼합물로 구성된 섬유 매트릭스 (에어-레이드 (air-laid) 웹, 웨트 레이드 (wet laid) 웹) 또는 합성 중합체 섬유 (멜트블로운 (meltblown) 웹, 스펀본드 (spunbonded) 웹), 또는 셀룰로스 섬유와 합성 섬유의 섬유 블렌드일 수 있다. 가능한 섬유 물질은 다음 장에 기재되어 있다. 상기의 에어-레이드 웹 방법은 예를 들어 WO 제98/28478호에 기재되어 있다. 또한, 개방-기포형 발포체 등은 고팽윤성 히드로겔을 도입시키는 데 사용될 수 있다.

별법으로, 상기 구조물은 고팽윤성 히드로겔을 포함하는, 1개 또는 우수하게는 다수의 챔버를 형성하는 2개의 개별 층을 융합시킨 결과물일 수 있다. 이러한 챔버 시스템은 EP 제0 615 736 A1호의 제7면 제26행 이하에 상세히 기재되어 있다.

상기 경우에는 2개의 층 중 1개 이상이 수분-투과성이어야 한다. 제2 층은 수분-투과성 또는 수분-불투과성일 수 있다. 사용되는 층 물질은 티슈 또는 다른 직물, 폐쇄-기포형 또는 개방-기포형 발포체, 천공 필름, 엘라스토머 또는 섬유재로 구성된 직물일 수 있다. 흡수체 조성물이 층 구조물로 구성되는 경우, 상기 층 물질은 고팽윤성 히드로겔 입자를 보유하기에 충분하도록 공극 치수가 작은 공극 구조를 가져야 한다. 흡수체 조성물의 구조물의 상기 예로는 2개 이상의 층 (그 사이에 고팽윤성 히드로겔이 도입되어 고정됨)으로 구성된 라미네이트도 포함된다.

일반적으로, 히드로겔 입자를 흡수 코어 내에 고정시켜 건조 및 습윤 보전성을 향상시킬 수 있다. 건조 및 습윤 보전성이란 흡수체 조성물이 습윤 상태 뿐만 아니라 건조한 상태에서도 외부 힘을 견디고, 고팽윤성 중합체가 이탈하거나 유출되지 않도록 고팽윤성 히드로겔을 흡수체 조성물로 도입시키는 능력을 나타낸다. 상기 언급된 힘은 특히 위생 용품을 착용하고 이동하는 과정에서 발생하는 기계적 응력, 또는 특히 실금의 경우 위생 용품에 대한 중량 압력이다. 고정에 관해서는 당업자가 다수의 가능성을 인식하고 있다. 열 처리, 접착제, 열가소성 수지, 결합재의 침가에 의한 고정 등의 예가 WO 제95/26209호의 제37면 제36행 내지 제41면 제14행에 기재되어 있다. 따라서, 상기 인용된 부분은 본 발명의 일부이다. 또한, 습윤 강도를 향상시키기 위한 방법은 WO 제2000/36216 A1호에서 찾아볼 수 있다.

또한, 흡수체 조성물은 기재 물질, 예를 들어 그 위에 고팽윤성 히드로겔 입자가 고정된 중합체 필름을 포함할 수 있다. 한면 뿐만 아니라 양 면에서 고정이 수행될 수 있다. 상기 기재 물질은 수분-투과성 또는 수분-불투과성일 수 있다.

흡수체 조성물의 상기 구조물은 고팽윤성 히드로겔을 구조물과 고팽윤성 히드로겔의 층 중량을 기준으로 10 내지 100 중량%, 바람직하게는 20 내지 100 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 100 중량%, 보다 더 바람직하게는 40 내지 100 중량%, 보다 더욱더 바람직하게는 50 내지 100 중량%, 특히 바람직하게는 60 내지 100 중량%, 특별히 바람직하게는 70 내지 100 중량%, 극히 바람직하게는 80 내지 100 중량%, 가장 바람직하게는 90 내지 100 중량%의 중량 분율로 포함된다.

흡수체 조성물의 섬유 물질

본 발명에 따른 본 흡수체 조성물의 구조물은 섬유 망상체 또는 매트릭스로서 사용되는 다양한 섬유 물질을 기재로 할 수 있다. 본 발명은 천연산 (개질 또는 비개질) 섬유 뿐만 아니라 합성 섬유도 포함한다.

본 발명에서 사용될 수 있는 섬유의 예에 대한 상세한 개요는 WO 제95/26209호의 제28면 제9행 내지 제36면 제8행에 기재되어 있다. 따라서, 상기 인용된 부분은 본 발명의 일부이다.

셀룰로스 섬유의 예로는 흡수 제품에서 통상적으로 사용되는 셀룰로스 섬유, 예를 들어 플러프 (fluff) 펄프 및 면 형태의 셀룰로스가 포함된다. 재료 (연복 또는 경복), 제조 공정, 예를 들어 화학적 펄프, 반화학적 펄프, 화학열역학적 펄프 (CTMP) 및 표백 공정은 특별히 제한되지는 않는다. 예를 들어, 천연 셀룰로스 섬유, 예를 들어 면, 아마, 실크, 울, 황마, 에틸셀룰로스 및 셀룰로스 아세테이트가 사용된다.

적합한 합성 섬유는 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리아크릴계 화합물, 예를 들어 오를론 (ORLON) (등록상표), 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸 비닐 아세테이트, 가용성 또는 불용성 폴리비닐 알콜로부터 제조된다. 합성 섬유의 예로는 열가소성 폴리올레핀 섬유, 예를 들어 폴리에틸렌 섬유 (풀펙스 (PULPEX) (등록상표)), 폴리프로필렌 섬유 및 폴리에틸렌-폴리프로필렌 2성분 섬유, 폴리에스테르 섬유, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유 (다크론 (DACRON) (등록상표) 또는 코델 (KODEL) (등록상표)), 코폴리에스테르, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸 비닐 아세테이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리아크릴계, 폴리아미드, 코폴리아미드, 폴리스티렌 및 상기 언급된 중합체들의 공중합체 및 또한 폴리에틸렌 테레프탈레이트-폴리에틸렌-이소프탈레이트 공중합체로 구성된 2성분 섬유, 폴리에틸 비닐 아세테이트/폴리프로필렌, 폴리에틸렌/폴리에스테르, 폴리프로필렌/폴리에스테르, 코폴리에스테르/폴리에스테르, 폴리아미드 섬유 (나일론), 폴리우레탄 섬유, 폴리스티렌 섬유 및 폴리아크릴로니트릴 섬유가 포함된다. 폴리올레핀 섬유, 폴리에스테르 섬유 및 이들의 2성분 섬유가 바람직하다. 또한, 액체 흡수 이후의 그의 탁월한 치수 안정성으로 인해 코어-외피 (core-sheath) 형태 및 사이드-바이-사이드 (side-by-side) 형태의 폴리올레핀으로 구성된 열 접착성 2성분 섬유가 바람직하다.

상기 언급된 합성 섬유는 열가소성 섬유와의 조합으로 사용되는 것이 바람직하다. 열 처리 과정에서, 열가소성 섬유는 존재하는 섬유 물질의 매트릭스로 어느 정도 이동하여, 결합 부위를 구성하여 냉각시 강화 요소를 회복시킨다. 또한, 열가소성 섬유의 첨가는 존재하는 공극의 치수가 열 처리 수행 후에 증가됨을 나타낸다. 이로써 흡수층을 형성하는 도중에 열가소성 섬유를 연속적으로 첨가함으로써 열가소성 섬유의 분획물이 탑시트 방향으로 연속적으로 증가되어, 공극 크기는 그와 유사하게 연속적으로 증가하게 된다. 열가소성 섬유는 190 °C 미만, 바람직하게는 75 내지 175 °C의 융점을 갖는 다수의 열가소성 중합체로부터 형성될 수 있다. 상기 온도는 매우 낮아 셀룰로스 섬유가 쉽게 손상된다.

상기 기재된 합성 섬유의 길이 및 직경은 특별히 제한되지는 않으며, 일반적으로 길이 1 내지 200 mm, 직경 0.1 내지 100 데니어 (9000 m당 g)를 갖는 임의의 섬유가 바람직하게 사용될 수 있다. 바람직한 열가소성 섬유는 길이가 3 내지 50 mm이고, 특히 바람직한 열가소성 섬유는 길이가 6 내지 12 mm이다. 열가소성 섬유의 바람직한 직경은 1.4 내지 10 데시텍스의 범위이고, 1.7 내지 3.3 데시텍스 (10000 m당 g) 범위가 특히 바람직하다. 섬유의 형태는 다양할 수 있으며, 그 예로는 직물 형태, 좁은 실린더 형태, 컷/스플릿사 형태, 스테이플 섬유 형태 및 연속 필라멘트 섬유 형태가 포함된다.

본 발명의 흡수체 조성물 중의 섬유는 친수성 및(또는) 소수성일 수 있다. 1964년 미국 화학회 간행물 "접촉각, 습윤성 및 접착성"에서 로버트 (Robert F. Gould)의 정의에 따르면, 액체와 섬유 (또는 섬유 표면)간 접촉각이 90°미만인 경우나 액체가 동일 표면 상에서 자발적으로 퍼지려는 경향이 있는 경우에 그 섬유는 친수성이라 한다. 상기 두 과정이 일반적으로 공존한다. 반대로, 90°초과의 접촉각이 형성되어 퍼짐이 없는 것으로 관찰되는 경우에 그 섬유를 소수성이라 한다.

친수성 섬유 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 본체측에서는 약친수성이고 고팽윤성 히드로겔을 둘러싼 영역에서는 가장 친수성인 섬유 물질을 사용하는 것이 특히 바람직하다. 제조 과정에서는 액체가 히드로겔로 침투하는 (최종적으로는 흡수되는) 통로를 갖는 구배를 형성하는 데 상이한 친수성을 갖는 층들이 사용된다.

본 발명의 흡수체 조성물에서 사용하기에 적합한 친수성 섬유로는 예를 들어, 셀룰로스 섬유, 개질 셀룰로스 섬유, 레이온, 폴리에스테르 섬유, 예를 들어 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (다크론 (등록상표)), 및 친수성 나일론 (히드로필 (HYDROFIL) (등록상표))이 포함된다. 또한, 적합한 친수성 섬유는 소수성 섬유를 친수화시킴으로써, 예를 들어 폴리올레핀으로부터 얻어진 열가소성 섬유 (예를 들어, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄 등)를 계면활성제 또는 실리카로 처리함으로써 얻어질 수 있다. 그러나, 비용상 이유 및 입수 용이성으로 인해 셀룰로스계 섬유가 바람직하다.

고팽윤성 히드로겔 입자는 섬유 물질 내로 매입된다. 이는 다양한 방법, 예를 들어 히드로겔 물질 및 섬유를 함께 사용하여 매트릭스 형태의 흡수층을 형성함으로써, 또는 고팽윤성 히드로겔을 섬유 혼합물 층으로 도입시킴으로써 (여기서, 이들은 접착제 또는 층의 라미네이팅에 의해 최종적으로 고정됨) 수행될 수 있다.

액체-수집 및 액체-분배 섬유 매트릭스는 합성 섬유 또는 셀룰로스계 섬유 또는 합성 섬유와 셀룰로스계 섬유의 혼합물을 포함할 수 있으며, 이 경우 혼합비는 (100 내지 0) 합성 섬유 : (0 내지 100) 셀룰로스계 섬유의 범위이다. 위생 용품의 치수 안정성을 증가시키기 위해 사용되는 셀룰로스계 섬유는 화학적으로 더 강화시킬 수 있다.

셀룰로스계 섬유의 화학적 강화는 여러 방법으로 제공될 수 있다. 섬유 강화를 제공하는 첫번째 방법은 섬유 물질에 적합한 코팅을 첨가하는 것이다. 이러한 첨가제로는 예를 들어, 폴리아미드-에피클로로히드린 코팅 (미국 엘라웨어주 월밍تون에 소재하는 헐리스, 인크.사 (Hercules, Inc.)의 키멘 (Kymene) (등록상표) 557 H), 폴리아크릴아미드 코팅 (US-A-제3,556,932호에 기재되어 있는 것 또는 미국 코네티컷주 스템포드에 소재하는 아메리칸 시안아미드사 (American Cyanamid Co.)로부터의 파레즈 (Parez) (등록상표) 631 NC 시판품), 멜라민-포름알데히드 코팅 및 폴리에틸렌이민 코팅이 포함된다.

또한, 셀룰로스계 섬유는 화학 반응에 의해 화학적으로 강화될 수 있다. 예를 들어, 섬유 내에서 가교가 수행되기에 적합한 가교제 물질이 첨가될 수 있다. 적합한 가교제 물질은 가교 단량체에 사용되는 통상적인 물질, 예를 들어 산 관능기를 갖는 C_2-C_8 -디알데히드, C_2-C_8 -모노알데히드 및 특히 C_2-C_9 -폴리카르복실산이 포함되나 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 계열로부터의 특정 물질은 예를 들어, 글루타르알데히드, 글리옥살, 글리옥살산, 포름알데히드 및 시트르산이 있다. 상기 물질은 임의의 한 셀룰로스 쇄 내에서 또는 임의의 한 셀룰로스 섬유 내의 2개의 인접 셀룰로스 쇄 사이에서 2개 이상의 히드록실기와 반응한다. 상기 가교는 섬유를 강화시키며, 이 처리의 결과로 보다 우수한 치수 안정성이 부여된다. 상기 섬유는 그의 친수성 이외에도 균일한 조합의 강성 및 탄성을 보인다. 이러한 물리적 특성으로써 심지어 액체 및 압축력과의 동시 접촉하에서도 모세관 구조가 유지되어 조기 붕괴가 방지될 수 있다.

화학적으로 가교된 셀룰로스 섬유는 공지되어 있으며, WO 제91/11162호, US 제3,224,926호, US 제3,440,135호, US 제3,932,209호, US 제4,035,147호, US 제4,822,453호, US 제4,888,093호, US 제4,898,642호 및 US 제5,137,537호에 기재되어 있다. 화학적 가교는 섬유 물질에 강성을 부여하고, 이는 대체적으로 위생 용품의 치수 안정성 향상에 최종적으로 반영된다. 상기 개별 층은 당업자에게 공지된 방법, 예를 들어 열 처리에 의한 상호 용융, 열-용융 접착제의 첨가, 라텍스 결합제 등에 의해 서로 결합된다.

흡수체 조성물의 제조 방법

흡수체 조성물은 고팽윤성 히드로겔을 포함하는 구조물 및 상기 구조물에 존재하거나 그에 고정된 고팽윤성 히드로겔로 구성된다.

예를 들어 한 면 또는 양 면에 고팽윤성 히드로겔이 부착된 기재 물질을 포함하는 흡수체 조성물을 얻는 방법의 예는 공지되어 있으며, 본 발명에 포함되나 이에 제한되는 것은 아니다.

예를 들어 고팽윤성 히드로겔 (c)에 매립된 합성 섬유 (a) 및 셀룰로스계 섬유 (b)의 섬유 물질 블렌드 (블렌드 비율은 (100 내지 0) 합성 섬유 : (0 내지 100) 셀룰로스계 섬유의 범위임)를 포함하는 흡수체 조성물을 얻는 방법의 예로는 (1) (a), (b) 및 (c)를 동시에 한꺼번에 혼합하는 방법, (2) (a)와 (b)의 혼합물을 (c)에 혼합하는 방법, (3) (b)와 (c)의 혼합물을 (a)와 혼합하는 방법, (4) (a)와 (c)의 혼합물을 (b)에 혼합하는 방법, (5) (b)와 (c)를 혼합하고, (a)를 연속적으로 계량 투입하는 방법, (6) (a)와 (c)를 혼합하고, (b)를 연속적으로 계량 투입하는 방법, 및 (7) (b) 및 (c)를 개별적으로 (a)에 혼합하는 방법이 포함한다. 상기 예 중에서 방법 (1) 및 (5)가 바람직하다. 이러한 방법에서 사용되는 장치는 특별히 제한되지는 않으며, 당업자에게 공지된 임의의 통상적인 장치가 사용될 수 있다.

상기 방법으로 얻어진 흡수체 조성물은 습윤 상태에서 우수한 치수 안정성을 갖는 흡수층이 얹어지도록 임의로 열 처리될 수 있다. 열 처리 방법은 특별히 제한되지는 않는다. 그 예로는 뜨거운 공기의 공급 또는 적외선 조사에 의한 열 처리가 포함된다. 열 처리 온도는 60 내지 230 °C, 바람직하게는 100 내지 200 °C, 특히 바람직하게는 100 내지 180 °C의 범위이다.

열 처리 지속 시간은 합성 섬유의 유형, 그의 양 및 위생 용품 생산률에 좌우된다. 일반적으로 열 처리 지속 시간은 0.5 초 내지 3 분, 바람직하게는 1 초 내지 1 분의 범위이다.

흡수체 조성물은 일반적으로 예를 들어 액체-투과성 탑시트 및 액체-불투과성 백시트를 갖는다. 또한, 위생 용품의 완성을 위해 다리 커프 (leg cuff) 및 접착 템이 부착된다. 투과성 탑시트 및 불투과성 백시트의 재료와 유형, 및 다리 커프 및 접착 템의 물질과 유형은 당업자에게 공지되어 있으며, 특별히 제한되지는 않는다. 그의 예는 WO 제95/26209호에서 찾아 볼 수 있다.

본 발명은 가교제로서 유용한 에스테르 F가 형성된 이후에 정제될 필요가 없다는 점에서, 특히 (메트)아크릴산, 바람직하게는 아크릴산이 일반적으로 히드로겔 형성을 위한 단량체이기 때문에 제거될 필요가 없다는 점에서 유리하다.

실험 단계

달리 명시되어 있지 않다면, 백만분율 및 백분율은 중량ppm 또는 중량%이다.

하기 실시예는 본 발명의 방법을 예시한다.

실시예

SAP-가교제로서 유용한 조질의 아크릴레이트 에스테르의 제조

본 실시예에서는 폴리올 또는 폴리올 혼합물을 아크릴산으로 에스테르화시킴으로써 SAP-가교제를 제조하였다 (이때, 공비 증류에 의해 물이 제거됨). 실시예의 에스테르화 촉매는 황산이었다. 실시예에서, 반응물을 히드로퀴는 모노메틸 에테르, 트리페닐 포스파이트 및 차아인산으로 구성된 안정화제 혼합물과 함께 메틸시클로헥산 공류제에 초기 충전물로서 도입하였다. 이후, 공비 증류가 시작될 때까지 반응 혼합물을 약 98 °C로 가열하였다. 공비 증류 도중에 반응 혼합물의 온도가 상승하였다. 제거된 물의 양을 결정하였다. 적어도 이론량의 물이 제거되었을 때 증류를 중단하였다. 이어서, 공류제를 진공 증류로 제거하였다. 생성물을 냉각시켜, SAP 제조에서 가교제로 사용하였다.

에스테르화 단계에서 제거된 물이 또한 아크릴산을 포함하고, 공류제의 진공 증류 도중에도 아크릴산이 제거되었기 때문에 반응의 전환률과 수율이 정확히 측정되지가 않았다. 이와 유사하게, 조질의 에스테르는 촉매와 함께 적정되는 유리 아크릴산을 여전히 포함하였다 (산가).

달리 명시되어 있지 않다면, 부는 중량부이다.

에스테르의 제조

DIN EN 3682에 따라 산가를 결정하였다.

실시예 1: 에스테르 F를 위한 기재로서의 알콕실화 글리콜의 제조

a) 트리메틸올프로판-30EO-5PO

트리메틸올프로판 77 g을 KOH 0.5 g (물 중 45%)과 함께 초기 충전물로서 오토클레이브에 넣고, 80 °C 및 감압 (약 20 mbar)에서 함께 탈수시켰다. 이후, 에틸렌 옥시드 759 g을 145 내지 155 °C에서 첨가하고, 이 온도에서 승압 하에 반응시켰다. 압력 변화가 더이상 관찰되지 않을 때 반응을 종료하였다. 이후, 반응 혼합물을 추가의 30 분간 약 150 °C에서 교반하였다. 이어서, 프로필렌 옥시드 167 g을 120 내지 130 °C에서 승압 하에 더 오랜 시간에 걸쳐 첨가하고, 위와 마찬가지로 반응시켰다. 불활성 기체로 퍼징하고, 60 °C로 냉각시킨 후, 피로인산나트륨을 첨가하고 후속적으로 여과함으로써 촉매를 분리 제거하였다.

b) TMP-15-EO를 유사 방식으로 제조하였다.

c) 트리프로필렌 글리콜은 시판되는 디올 성분이다.

d) 글리세롤-3EO를 실시예 1a)와 유사하게 제조하였다.

e) 트리메틸올프로판-3EO를 실시예 1a)와 유사하게 제조하였다.

f) 트리메틸올프로판-1PO-3EO를 실시예 1a)와 유사하게 제조하였으나, 우선 프로필렌 옥시드를 120 내지 130 °C에서 첨가한 후 145 내지 155 °C에서만 에틸렌 옥시드를 첨가하였다.

g) 글리세롤-30EO-5PO를 실시예 1a)와 유사하게 제조하였다.

h) 부탄디올은 시판중이다.

실시예 2: 아크릴산 에스테르의 제조

a) 트리메틸올프로판-30EO-5PO-트리아크릴레이트 (TMP30EO5POTA)

대략 30-중 에톡실화 및 5-중 프로록실화 트리메틸올프로판 (실시예 1a에 따름) 1427 부를 메틸시클로헥산 345 부 중의 아크릴산 216 부 및 횡산 5 부로 에스테르화시켰다. 첨가된 보조제는 히드로퀴논 모노메틸 에테르 2 부 및 α -토코페롤 2 부이었다. 물 44 부를 분리 제거한 후, 공류제를 진공 증류에 의해 제거하였다. 생성물을 K300 여과기를 통해 정제하였다. 산가를 결정하였다. 아크릴산 96 부를 첨가하여 점도를 조정하였다. 거의 무색의 생성물 (요오드가 0 내지 1)의 점도는 약 330 mPas이었다.

b) TMP-15-EO-트리아크릴레이트 (TMP15EOTA)를 유사 방식으로 제조하였다.

c) 트리프로필렌 글리콜 디아크릴레이트 (TPGDA)는 라로머 (Laromer) TPGDA (巴斯프 아케사)로 시판중이다. 그러나, 이것은 또한 상기 실시예와 완전히 유사한 방식으로 제조될 수 있다.

d) 글리세롤-3EO-트리아크릴레이트 (G3EOTA)를 유사 방식으로 제조하였다.

e) 트리메틸올프로판-3EO-트리아크릴레이트 (TMP3EOTA)를 유사 방식으로 제조하였다.

f) 트리메틸올프로판-1PO-3EO-트리아크릴레이트 (TMP1PO3EOTA)를 유사 방식으로 제조하였다.

g) 글리세롤-30EO-5PO-트리아크릴레이트 (G30EO5POTA)를 유사 방식으로 제조하였다.

h) 부탄디올 디아크릴레이트 (BDDA)는 시판중이다 (巴斯프 아케사).

하기 실시예에서 사용되는 가교제 혼합물은 사전-제조된 아크릴레이트 에스테르를 명시된 중량비로 간단히 혼합함으로써 제조될 수 있다. 별법으로, 기재 폴리에테르를 상기 기재된 바와 같이 혼합하여 함께 에스테르화시킬 수 있다.

히드로겔의 제조

표면 가교의 품질을 결정하기 위해서는 하기 표준 방법을 이용하여 건조된 히드로겔을 조사할 수 있다.

시험 방법

a) 원심분리 보유 용량 (CRC)

이 방법은 티백에서의 히드로겔의 유리 팽윤성을 측정한다. 건조된 히드로겔 (입자 크기 106 내지 850 μm) 0.2000 +/- 0.0050 g을 60 x 85 mm 크기의 티백에 계량 투입한 후에 밀봉하였다. 티백을 과량의 0.9 중량% 염화나트륨 용액 (중합체 분말 1 g당 염화나트륨 용액 0.83 l 이상) 중에 30 분간 방치하였다. 이후, 티백을 3 분간 250 g로 원심분리하였다. 원심분리된 티백을 역청량하여 액체의 양을 결정하였다.

b) 하중 하에서의 흡수도 (AUL) (0.7 psi)

AUL 0.7 psi 측정용 측정셀은 플렉시글래스 (Plexiglass) 실린더 (내부 직경 60 mm 및 높이 50 mm)이었다. 그의 안쪽에 메시 크기 36 μm 의 스테인레스 스틸 체 바닥을 단단히 부착시켰다. 측정셀은 직경 59 mm의 플라스틱 플레이트 및 플라스틱 플레이트와 함께 측정셀 내에 놓일 수 있는 분동을 더 포함한다. 플라스틱 플레이트 및 분동의 중량은 함께 1345 g이

다. 빈 플렉시글래스 실린더 및 플라스틱 플레이트의 중량을 측정하고, 이것을 W_0 로서 기록함으로써 AUL 0.7 psi를 결정하였다. 이후, 히드로겔-형성 중합체 (입자 크기 분포 150 내지 800 μm) 0.900 +/- 0.005 g을 플렉시글래스 실린더에 계량 투입하고, 스테인레스 스틸 체 바닥에 매우 균일하게 분포시켰다. 이후, 플라스틱 플레이트를 플렉시글래스 실린더 내에 조심스럽게 놓고, 장치 전체의 중량을 청량하고, 그 중량을 W_a 로서 기록하였다. 이후, 분동을 플렉시글래스 실린더 내의 플라스틱 플레이트 상에 놓았다. 이후, 세라믹 필터 플레이트 (직경 120 mm, 높이 10 mm, 공극률 0) (쇼트사 (Schott)로부터의 두란 (Duran))를 페트리 (Petri) 접시 (직경 200 mm, 높이 30 mm)의 중앙에 놓고, 여과 플레이트의 표면이 습윤화되지 않고서 액체 표면과 여과 플레이트 표면이 동일 높이가 되도록 충분량의 0.9 중량% 염화나트륨 용액을 도입시켰다. 이어서, 원형 여과지 (직경 90 mm, 공극 크기 20 μm 미만) (쉬라이히 운트 체사 (Schleicher & Schuell)로부터의 S&S 589 슈바르츠반트 (Schwarzband))를 세라믹 플레이트에 놓았다. 이후, 히드로겔-형성 중합체를 포함하는 플렉시글래스 실린더를 플라스틱 플레이트 및 분동과 함께 여과지 위에 놓고, 60 분간 방치하였다. 이 시간 중 말엽에 완료된 장치를 여과지 및 페트리 접시로부터 제거하고, 이어서 분동을 플렉시글래스 실린더로부터 제거하였다. 팽윤된 히드로겔을 함유하는 플렉시글래스 실린더를 플라스틱 플레이트와 함께 청량하고, 그 중량을 W_b 로서 기록하였다.

하기 수학식 II에 따라 AUL을 계산하였다.

$$\text{AUL } 0.7 \text{ psi } [\text{g/g}] = [W_b - W_a] / [W_a - W_0]$$

유사 방식으로 보다 낮은 압력에서 AUL 0.5 psi를 측정하였다.

c) 16 시간 동안의 추출물의 양을 EP-A1 제811 636호의 제13면 제1행 내지 제19행의 기재와 유사하게 결정하였다.

실시예 3: 실시예 2로부터의 아크릴산 에스테르 및 그의 혼합물을 사용하는 초흡수체의 제조

실시예 A (비교예)

뢰디게 VT 5R-MK 보습 혼련기 (51 부피)에 탈염수 180 g, 아크릴산 220 g, 37.3 중량% 나트륨 아크릴레이트 용액 (100 몰% 중화됨) 2201 g 및 또한 가교제 트리메틸올프로판-15EO-트리아크릴레이트 5.1 g (= 아크릴산 단량체를 기준으로 0.60 중량%)을 충전하였다. 이 초기 충전물을 20 분간 질소 버블에 통과시킴으로써 불활성화시켰다. 과황산나트륨 2.112 g, 아스코르브산 0.045 g 및 또한 과산화수소 0.126 g의 묽은 수용액을 첨가하여 약 23 °C에서 반응을 시작하였다. 반응이 시작된 후, 가열 재킷의 온도를 반응기의 반응 온도로 제어하였다. 혼련기에서 교반하고 철저히 혼합하면서 중합을 수행하였다. 이후, 얻어진 취성의 젤을 순환 공기 건조 캐비넷에서 약 3시간 동안 160 °C로 건조시켰다. 이어서, 이것을 분쇄하여 300 내지 850 마이크로미터로 분급하였다. 얻어진 젤을 최종적으로 특성 분석하였다.

하기 추가의 실시예를 실시예 3A와 유사하게 제조하였다.

[표 1]

실시예 번호	가교제 유형	사용된 양 (아크릴산 단량체를 기준으로 함)	사용된 양 (g)
A	트리메틸올프로판-15EO-트리아크릴레이트	0.60 중량%	5.1 g
B	트리메틸올프로판-15EO-트리아크릴레이트	2.00 중량%	17.0 g
C	TMP-30EO-5PO-트리아크릴레이트 (69.3 중량%) 라로마 TPGDA (30.7 중량%)	0.60 중량%	5.1 g
D	글리세롤-3EO-트리아크릴레이트 (25.2 중량%) 트리메틸올프로판-30EO-5PO-트리아크릴레이트 (74.8 중량%)	0.60 중량%	5.1 g
E	트리메틸올프로판-3EO-트리아크릴레이트 (28.8 중량%) 트리메틸올프로판-30EO-5PO-트리아크릴레이트 (71.2 중량%)	2.00 중량%	17.0 g
F	트리메틸올프로판-1PO-3EO-트리아크릴레이트 (34.0 중량%) 트리메틸올프로판-30EO-5PO-트리아크릴레이트 (66.0 중량%)	0.60 중량%	5.1 g
G	부탄디올 디아크릴레이트 (18.3 중량%) 트리메틸올프로판-30EO-5PO-트리아크릴레이트 (81.7 중량%)	0.60 중량%	5.1 g

H	글리세롤-30EO-5PO-트리아크릴레이트 (69.8 중량%) 라로머 TPGDA (30.2 중량%)	2.00 중량%	17.0 g
I	TMP-30EO-5PO-트리아크릴레이트 (7.7 중량%) 라로머 TPGDA (92.3 중량%)	0.30 중량%	2.6 g

상기 히드로겔의 특성이 하기 표 2에 요약되어 있다.

[표 2]

실시예	CRC [g/g]	추출물 (16 시간) [중량%]	AUL 0.3 psi	
			[g/g]	
A TMP15EOTA 0.6	35.8	9.5%	16.6	
B TMP15EOTA 2.0	26.4	5.1%	25.0	
C TMP30EO5POTA TPGDA 0.6	36.0	10.1%	16.7	
D TMP30EO5POTA G3EOTA 0.6	36.7	8.6%	17.0	
E TMP30EO5POTA TMP3EOTA 2.0	27.0	4.3%	25.3	
F TMP30EO5POTA TMP1PO3EOTA 0.6	37.1	8.8%	15.9	
G TMP30EO5POTA BDDA 0.6	36.6	8.6%	16.2	
H G30EO5POTA TPGDA 2.0	27.6	4.5%	24.7	
I TMP30EO5POTA TPGDA 0.3	35.0	10.0%	18.0	

표 2로부터 알 수 있는 바와 같이, 비교예의 가교제의 특성은 다수의 다른 가교제를 본 발명에 따라 계산된 양으로 사용하는 유사 방식으로 얻어질 수 있다.

또한, 실시예 3I는 혼합물 분율을 변화시킴으로써 가교제 강도가 어떻게 본 발명에 따라 조정될 수 있는지를 개시한다. 이는 성분을 적합하게 혼합하고 오직 성분비를 통해 가교 강도를 피드백 제어하여 첨가된 가교제의 총량을 일정하게 유지시킴으로써 이 업계에서 이용될 수 있다. 이는 산업적 이점을 나타내는데, 그 이유는 이러한 방식으로 일정한 유동 스트림을 사용하여 가교제를 단량체 용액에 혼합하는 것을 대규모로 최적 조정할 수 있기 때문이다.

후가교

중건성 기재 중합체 분말을 N-히드록시에틸-2-옥사졸리디논 0.12 중량%, 물 3.35 중량% 및 1,2-프로판디올 1.65 중량%의 용액으로 (교반하면서) 균일하게 분무하였다 (모든 분율은 사용된 중합체를 기준으로 함).

배치 크기는 각 경우에서 1.2 kg이었고, 2-물질 노즐을 통해 용액을 질소로 분무하였다. 뢰디게사로부터의 보습 혼합기 (5 l 작업 부피)를 사용하였다.

이후, 습윤 분말을 건조 캐비넷에서 60 분간 180 °C로 열 처리하였다. 이후, 이것을 응집물이 제거될 수 있도록 850 마이크로미터로 1회 더 체질하였다.

습윤 중합체 약 100 g만이 건조에 필요하였다.

상기 후가교된 중합체의 특성을 결정하였다.

[표 3]

실시예	기재 종합체	CRC	AUL 0.7 psi
A	3A (비교예)	29.9	24.0
A1	3B (비교예)	24.5	21.9
A2	3C	30.2	24.5
B	3E	25.0	22.4

다른 실험에서, 300 내지 850 μm 의 입자 크기를 갖는 분획물을 제조하여 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르(중합체를 기준으로 0.10 중량%)로 표면 후가교시켰다. 사용된 장치 및 모든 보조제의 양은 상기 기재된 바와 정확히 동일하다. 그러나, 상기 습윤 중합체는 순환 공기 캐비넷에서 1 시간 동안 오직 150 °C에서 건조시켰다.

일정한 조건 하에 다양한 가교제가 비교될 수 있도록 다양한 성능 데이터를 마련하였다.

[표 4]

가교제	가교제 (중량%, 아크릴산을 기준으로 함)	CRC g/g	AUL 0.3psi g/g	AUL 0.7psi g/g	추출물 (16 시간)
TMP-15EO- 트리아크릴레이트	1.0	30.0	29.0	23.0	9.0
	2.0	25.3	26.4	22.6	5.1
	3.0	23.7	25.3	21.6	3.2
TPGDA	1.0	33.8	32.3	24.3	17.3
	2.0	26.6	27.8	23.8	5.0
	3.0	24.8	26.3	22.5	4.4
TMP-30EO-5PO- 트리아크릴레이트	1.0	32.9	31.8	25.0	13.7
	2.0	32.2	30.0	22.8	11.7
	3.0	29.3	29.1	23.2	8.0
TMP-30EO-5PO- 트리아크릴레이트 (70 중량%) TPGDA (30 중량%)	0.25	31.6	30.5	23.6	11.1
	0.35	32.1	30.9	23.8	11.4
	0.50	31.2	30.8	24.5	9.1
	0.70	29.9	30.2	24.5	6.9
	1.00	28.7	29.5	23.9	5.9
	1.50	27.4	28.1	23.6	4.8
	2.00	26.6	27.7	23.4	4.4

본 발명의 2종의 가교제의 혼합물을 사용하는 것이 개별 가교제 성분을 사용하는 것보다 우수하며, 또한 유사한 WFR을 갖는 단일 유사 가교제보다 우수하다는 것이 상기 표로부터 명백하다. 예를 들어, 개별 성분의 가교제 분획물 1.0 중량% 초과 또는 심지어 2.0 중량% 초과 및 유사 개별 가교제의 약 1.0 중량% 분획물에 비해, 본 발명의 가교제 조합물은 단 0.5 중량%로 약 9의 추출물의 양이 달성된다. 가교제 조합물의 CRC 및 AUL값도 마찬가지로 동일 추출물의 양에 대해 유사 개별 가교제보다 우수하다.

본 발명이 입증될 수 있도록 다른 실험을 수행하여 6가지의 상이한 혼합물을 제조하였다. 각 경우에서, 사용된 순수한 가교제를 상기 혼합물 중 하나로 동일량으로 대체한 것을 제외하고는, 실시예 A에 기재된 바와 같이 히드로겔-형성 중합체를 제조하였다. 이후, 상기 기재된 바와 같이, 300 내지 850 μm 의 분획물을 사용하여 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르로 후가교를 수행하였다.

	혼합물	가교체	혼합물 중 증량%	관능가	M_w	M_w/F	물 분율 (a)	아크릴산을 기준으로 한 사용 수준	CRC	AUL 0.7 psi	추출물 (16 시간)
1	트리메틸올프로판-트리메타크릴레이트	21.4%	3	338	113	0.61	0.6 증량%	30.5	24.7	9.0%	
	TMP-30EO-5PO-트리아크릴레이트	78.6%	3	1906	635	0.39					
2	글리세롤 디아크릴레이트	18.6%	2	200	100	0.59	0.6 증량%	31.0	25	8.9%	
	TMP-30EO-5PO-트리아크릴레이트	81.4%	3	1906	635	0.41					
3	폴리에틸렌 글리콜 300-디아크릴레이트	47.0%	2	408	204	0.73	0.6 증량%	30.3	24.3	8.2%	
	TMP-30EO-5PO-트리아크릴레이트	53.0%	3	1906	635	0.27					
4	글리세롤-3PO-트리아크릴레이트	28.8%	3	428	143	0.64	0.6 증량%	30.1	25.2	7.9%	
	TMP-30EO-5PO-트리아크릴레이트	71.2%	3	1906	635	0.36					
5	글리세롤-3EO-트리아크릴레이트	26.6%	3	386	129	0.66	0.6 증량%	30.8	25.6	9.7%	
	TMP-40EO-TA	73.4%	3	2056	685	0.34					
6	글리세롤-3EO-트리아크릴레이트	26.2%	3	386	129	0.65	0.6 증량%	30.1	24.9	8.0%	
	글리세롤-40EO-트리아크릴레이트	73.8%	3	2014	671	0.35					

(57) 청구의 범위

청구항 1.

각각 2개 이상의 이중 결합을 갖는 2종 이상의 화합물의 혼합물로서, 상기 혼합물은 하기 수학식 I로 주어진 WFR이 200 내지 600 g/mol(이중 결합)이고, 상기 화합물 중 2종 이상은 각각 이중 결합 성분으로서 2종 이상의 (메트)아크릴산 에스테르를 포함하는 혼합물.

<수학식 I>

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i \times M_{W_i} / Z_i = WFR$$

식 중,

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i = 1$$

이고,

α_i 는 상기 혼합물 중 화합물 (i)의 몰 분율과 같고,

n 은 상기 혼합물 중 화합물의 수와 같으며 2 이상이고,

Z_i 는 상기 화합물 (i) 중 이중 결합의 수와 같고,

MW_i 는 상기 화합물 (i)의 분자량과 같다.

청구항 2.

제1항에 있어서, WFR이 240 내지 400 g/mol(이중 결합), 바람직하게는 250 내지 350 g/mol(이중 결합)인 혼합물.

청구항 3.

제1항 또는 제2항에 있어서, n 이 2, 3 또는 4, 바람직하게는 2인 혼합물.

청구항 4.

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 두 화합물의 MW/Z 비율이 50 g/mol(이중 결합) 이상, 바람직하게는 100 g/mol(이중 결합) 이상, 보다 바람직하게는 250 g/mol(이중 결합) 이상 차이나는 혼합물.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 한 화합물의 MW/Z 비율이 400 g/mol(이중 결합) 미만, 바람직하게는 300 g/mol(이중 결합) 미만, 보다 바람직하게는 200 g/mol(이중 결합) 미만, 특히 150 g/mol(이중 결합) 미만인 혼합물.

청구항 6.

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 한 화합물의 MW/Z 비율이 400 g/mol(이중 결합) 초과 10000 g/mol(이중 결합) 미만, 바람직하게는 600 g/mol(이중 결합) 초과 1000 g/mol(이중 결합) 미만인 혼합물.

청구항 7.

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 1종 이상의 화합물의 Z 가 2 내지 6, 바람직하게는 2, 3 또는 4인 혼합물.

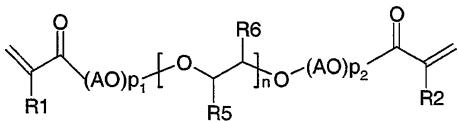
청구항 8.

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 화합물이 다가알콜 A_i 와 (메트)아크릴산의 에스테르화에 의해 얻어질 수 있는 에스테르 F_i 이고, 각 다가알콜 A_i 가 Z_i 개의 히드록실기 및 2 내지 50개의 탄소 원자를 갖는 혼합물.

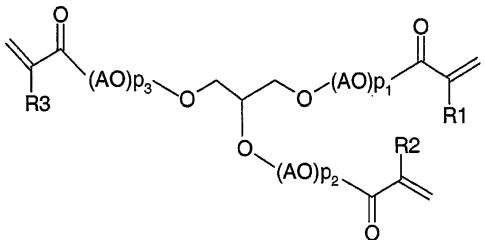
청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서, 한 화합물이 하기 화학식 Ia, Ib, Ic 또는 Id 중 하나로 표시되는 혼합물.

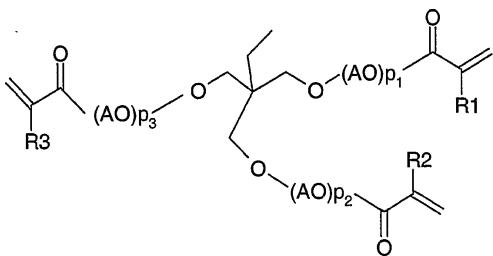
<화학식 Ia>



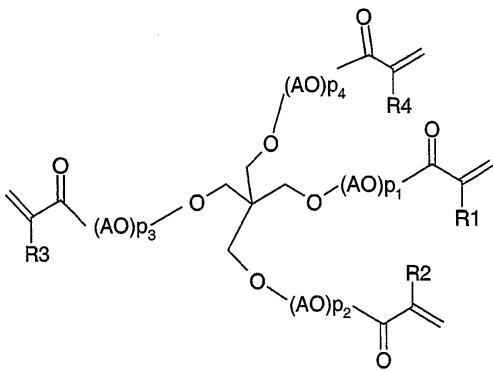
<화학식 Ib>



<화학식 Ic>



<화학식 Id>



식 중,

AO는 각 경우에서 독립적으로 $-O-CHR7-CHR8-$ 또는 $-CHR7-CHR8-O-$ (여기서, R7 및 R8은 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C_1-C_8 -알킬임)이고,

R5 및 R6은 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C_1-C_8 -알킬이고,

n은 1, 2 또는 3이고,

p1은 0, 1 또는 2이고,

p2는 0, 1 또는 2이고,

p3은 0, 1 또는 2이고,

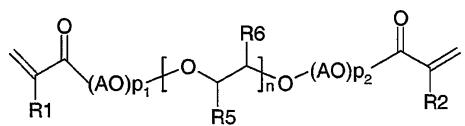
p4는 0, 1 또는 2이고,

R1, R2, R3 및 R4는 독립적으로 H 또는 CH₃이다.

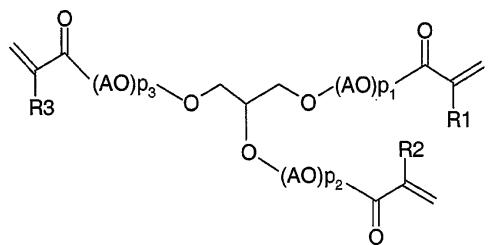
청구항 10.

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서, 한 화합물이 하기 화학식 Ia, Ib, Ic 또는 Id 중 하나로 표시되는 혼합물.

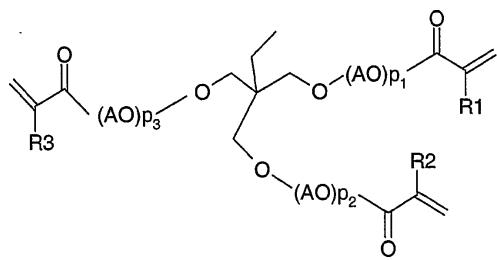
<화학식 Ia>



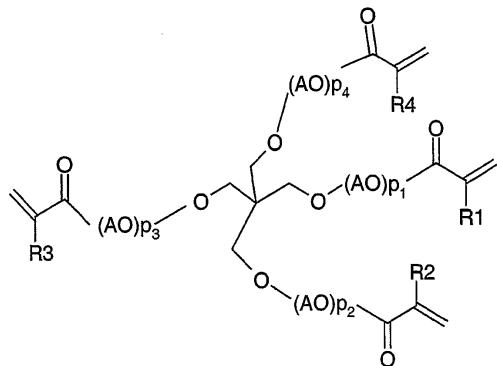
<화학식 Ib>



<화학식 Ic>



<화학식 Id>



식 중,

AO는 각 경우에서 독립적으로 $-O-CHR7-CHR8-$ 또는 $-CHR7-CHR8-O-$ (여기서, R7 및 R8은 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C_1-C_8 -알킬임)이고,

R5 및 R6은 독립적으로 H, 선형 또는 분지형 C_1-C_8 -알킬이고,

n은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20이고,

p1은 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20이고,

p2는 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20이고,

p3은 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20이고,

p4는 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 또는 20이고,

R1, R2, R3 및 R4는 독립적으로 H 또는 CH_3 이다.

청구항 11.

제9항 또는 제10항에 있어서, AO가 각 경우에서 독립적으로 EO 또는 PO (여기서, EO는 $O-CH_2-CH_2-$ 이고, PO는 독립적으로 $O-CH_2-CH(CH_3)-$ 또는 $O-CH(CH_3)-CH_2-$ 임)이고, R5 및 R6이 독립적으로 H 또는 CH_3 인 혼합물.

청구항 12.

a) 1종 이상의 에스테르화 촉매 C, 1종 이상의 중합 억제제 D 및 임의로 또한 물-공비 용매 E의 존재하에 다가알콜 A_i 를 (메트)아크릴산과 반응시켜 상기 에스테르 F_i 의 에스테르 혼합물을 형성하는 단계,

b) 임의로, 단계 a) 도중 및(또는) 이후에, 단계 a)에서 형성된 물의 일부 또는 전부를 반응 혼합물로부터 제거하는 단계,

f) 임의로, 상기 반응 혼합물을 중화시키는 단계,

h) 용매 E가 사용된 경우에는 임의로 상기 용매를 종류에 의해 제거하는 단계, 및(또는)

i) 반응 조건 하에서 불활성인 기체로 스트리핑하는 단계

를 포함하는, 상기 다가알콜 A_i 의 알콜 혼합물로부터 출발하는 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 상기 에스테르 F_i 의 에스테르 혼합물의 제조 방법.

청구항 13.

제12항에 있어서,

- 상기 다가알콜 A_i 에 대한 (메트)아크릴산의 몰 과량이 $5*Z_i$ 몰% 이상이고,

- 상기 반응 혼합물 중에 포함된 임의로 중화된 (메트)아크릴산이 상기 최종 단계 이후 상기 반응 혼합물에 상당량 남아 있는 것인 방법.

청구항 14.

제12항 또는 제13항에 있어서, (메트)아크릴산이 상기 최종 단계 이후에 얻어진 에스테르 혼합물을 포함하는 상기 반응 혼합물로부터 75 중량% 이하로 제거되는 것인 방법.

청구항 15.

제12항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 최종 단계 이후에 얻어진 에스테르 혼합물을 포함하는 상기 반응 혼합물이 25 mg KOH/g 이상의 DIN EN 3682 산가를 갖는 것인 방법.

청구항 16.

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 최종 단계 이후에 얻어진 에스테르 혼합물을 포함하는 상기 반응 혼합물이 0.5 중량% 이상의 (메트)아크릴산 함량을 갖는 것인 방법.

청구항 17.

제12항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서, 반응 단계 a)에서 (메트)아크릴산 대 알콜 혼합물 A_i 의 몰비가 $5*Z_i:1$ 이상인 것인 방법.

청구항 18.

k) 1종 이상의 유리-라디칼 개시제 K 및 임의로 1종 이상의 추가의 그래프팅 기재 L의 존재 하에 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 상기 에스테르 F_i 의 에스테르 혼합물을 임의의 추가 모노에틸렌계 불포화 화합물 N 및 임의로 또한 1종 이상의 추가의 공중합가능한 친수성 단량체 M과 중합시키는 단계,

l) 임의로, 단계 k)로부터 얻어진 반응 혼합물을 후가교시키는 단계,

m) 단계 k) 또는 l)로부터 얻어진 반응 혼합물을 건조시키는 단계, 및

n) 임의로, 단계 k), l) 또는 m)으로부터 얻어진 반응 혼합물을 분쇄 및(또는) 체질하는 단계

를 포함하는, 가교된 히드로겔의 제조 방법.

청구항 19.

제12항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 단계 a) 내지 i)를 포함하고,

k) 수행되는 경우, 1종 이상의 유리-라디칼 개시제 K 및 임의로 1종 이상의 그래프팅 기재 L의 존재 하에 단계 a) 내지 i) 중 하나로부터의 반응 혼합물을 임의의 추가 모노에틸렌계 불포화 화합물 N 및 임의로 또한 1종 이상의 추가의 공중합가능한 친수성 단량체 M과 중합시키는 단계,

- l) 임의로, 단계 k)로부터 얻어진 반응 혼합물을 후가교시키는 단계,
 m) 단계 k) 또는 l)로부터 얻어진 반응 혼합물을 건조시키는 단계, 및
 n) 임의로, 단계 k), l) 또는 m)으로부터 얻어진 반응 혼합물을 분쇄 및(또는) 체질하는 단계
 를 더 포함하는, 가교된 히드로겔의 제조 방법.

청구항 20.

제18항 또는 제19항에 따른 방법으로 얻어질 수 있는 중합체.

청구항 21.

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 상기 에스테르 F_i 의 에스테르 혼합물로 가교된 공중합체 형태의 1종 이상의 친수성 단량체 M을 포함하는 가교된 히드로겔.

청구항 22.

제12항 내지 제15항 중 어느 한 항의 방법에 따라 얻어질 수 있는, 상기 에스테르 F_i 의 에스테르 혼합물을 포함하는 반응 혼합물로 가교된 공중합체 형태의 1종 이상의 친수성 단량체 M을 포함하는 가교된 히드로겔.

청구항 23.

제20항 내지 제22항 중 어느 한 항에 따른 중합체의 위생 용품, 포장재 및 부직물에서의 용도.

청구항 24.

- 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 상기 에스테르 F_i 의 에스테르 혼합물 1종 이상 및 (메트)아크릴산 0.1 내지 40 중량%,
 - 1종 이상의 친수성 단량체 M 0.5 내지 99.9 중량%,
 - 1종 이상의 에스테르화 촉매 C 0 내지 10 중량%,
 - 1종 이상의 중합 억제제 D 0 내지 5 중량% 및
 - 1종 이상의 용매 E 0 내지 10 중량%
- (총 합은 항상 100 중량%임)
- 를 포함하는 조성물.

청구항 25.

제24항에 있어서,

- 100 중량%가 되도록 하는 희석제 G

를 더 포함하는 조성물.

청구항 26.

제24항 또는 제25항의 조성물 및 추가로

l) 임의로, 얻어진 반응 혼합물을 후가교시키는 단계,

m) 바로 얻어지거나 단계 l)로부터 얻어진 반응 혼합물을 건조시키는 단계, 및

n) 임의로, 바로 얻어지거나 단계 l) 또는 m)으로부터 얻어진 반응 혼합물을 분쇄 및(또는) 체질하는 단계

로부터 얻어질 수 있는 가교된 히드로겔.

청구항 27.

제12항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따라 얻어질 수 있는 반응 혼합물 또는 제24항 또는 제25항에 따른 조성물의

- 수분-흡수성 히드로겔의 유리-라디칼 가교제,

- 중합체 분산액 제조용 출발 물질,

- 폴리아크릴레이트 제조용 출발 물질,

- 폐인트 원료 또는

- 시멘트 첨가제

로서의 용도.

청구항 28.

10 ppm 미만, 바람직하게는 8 ppm 미만, 보다 바람직하게는 5 ppm 미만의 잔류 가교제 함량을 갖는, 제20항, 제21항, 제22항 또는 제26항 중 어느 한 항에 따른 가교된 히드로겔.

청구항 29.

수성 액체를 흡수할 수 있는 히드로겔-형성 중합체의 제조를 위한, 제1항 내지 제11항 중 어느 한 항에 따른 상기 에스테르 F_i 의 에스테르 혼합물의 용도.

청구항 30.

제29항에 있어서, 각 에스테르 성분 F_i 가 단량체의 총량을 기준으로 2 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량%로 존재하는 에스테르 혼합물의 용도.