



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월22일

(11) 등록번호 10-1452009

(24) 등록일자 2014년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

A61L 15/60 (2006.01) C08F 2/10 (2006.01)

C08F 20/06 (2006.01) C08J 3/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-7015139

(22) 출원일자(국제) 2007년12월18일

심사청구일자 2012년10월19일

(85) 번역문제출일자 2009년07월20일

(65) 공개번호 10-2009-0091824

(43) 공개일자 2009년08월28일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2007/011093

(87) 국제공개번호 WO 2008/074456

국제공개일자 2008년06월26일

(30) 우선권주장

10 2006 060 156.4 2006년12월18일 독일(DE)

(56) 선행기술조사문헌

JP2001220415 A*

KR1020060059983 A*

US20050096435 A1

WO2001074913 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

에보닉 데구사 게엠베하

독일 45128 에센 렐링하우저 스트라쎄 1-11

(72) 발명자

로에커, 프란크

독일, 크레펠트 47798, 클로스터스트라쎄 46

브레무스, 하인즈

독일, 크레펠트 47809, 이사르스트라쎄 9

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 이훈재

(54) 발명의 명칭 중합체 분산물질을 이용하여 제조한 수분-흡수성 중합체 구조

(57) 요약

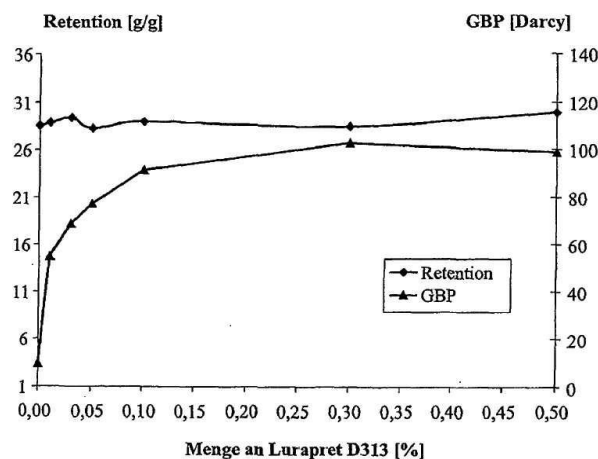
본 발명은 수분-흡수성 중합체 구조를 제조하기 위한 방법에 관한 것으로, 상기 방법은,

i) - 산성기 또는 그 염을 포함하는 중합성, 모노에틸렌계 불포화 단량체($\alpha 1$)

- 상기 단량체($\alpha 1$)와 중합될 수 있는 선택적인 모노에틸렌계 불포화 단량체($\alpha 2$), 및

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



- 선택적인 가교제(α3)를 포함하는 수성 단량체 용액을 제공하는 단계,
 - ii) 중화제 겔을 얻도록 상기 수성 단량체 용액을 라디칼 중합하는 단계,
 - iii) 상기 중합체 겔을 선택적으로 분쇄하는 단계,
 - iv) 수분-흡수성 중합체 구조를 얻도록 상기 선택적으로 분쇄한 중합체 겔을 건조시키는 단계,
 - v) 상기 수분-흡수성 중합체 구조를 선택적으로 연삭(grinding) 및 체질(sieving)하는 단계 및
 - vi) 상기 선택적으로 연삭 및 체질한 수분-흡수성 중합체 구조를 표면 후-가교하는 단계를 포함하며,
- 여기서 열가소성 중합체는

- I) 제조 단계 ii)의 전 또는 제조 단계 ii) 동안, 바람직하게는 제조 단계 ii)의 전의 상기 수성 단량체 용액,
- II) 제조 단계 ii)의 후 및 제조 단계 iv)의 전, 또는 제조 단계 iv)의 동안, 바람직하게는 제조 단계 iv)의 전의 상기 중합체 겔, 또는
- III) 제조 단계 iv)의 후의 상기 수분-흡수성 중합체 구조에 첨가된다.

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

(72) 발명자

게르라흐, 뢰디거

독일, 뮐하임 45479, 발프리트슈베크 28

스미쓰, 스캇, 제이.

미국, 노스캐롤라이나 27407, 그린스보로, 두플린
코우트 4100

특허청구의 범위

청구항 1

수분-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법으로서,

- i) - 산성기 또는 그 염을 포함하는 중합성, 모노에틸렌계 불포화 단량체($\alpha 1$),
 - 상기 단량체($\alpha 1$)와 중합가능한 모노에틸렌계 불포화 단량체($\alpha 2$), 및
 - 가교제($\alpha 3$)를 포함하는 수성 단량체 용액을 제공하는 단계,
 - ii) 중합체 겔을 얻도록 상기 수성 단량체 용액을 자유-라디칼 중합하는 단계,
 - iii) 상기 중합체 겔을 분쇄하는 단계,
 - iv) 수분-흡수성 중합체 구조를 얻도록 상기 분쇄한 중합체 겔을 건조시키는 단계,
 - v) 상기 수분-흡수성 중합체 구조를 연삭(grinding) 및 체질(sieving)하는 단계, 및
 - vi) 상기 연삭 및 체질한 수분-흡수성 중합체 구조를 표면 후-가교하는 단계를 포함하며,
 - I) 열가소성 중합체를 ii)제조 단계 전 또는 ii)제조 단계 동안, 상기 수성 단량체 용액에 첨가하거나, 또는
 - II) 열가소성 중합체를 ii)제조 단계 후 및 iv)제조 단계 전에 혼련장치(kneading apparatus)에 의해 상기 중합체 겔에 도입시키며,
- 여기서, 상기 열가소성 중합체는 ISO 11357에 따라 -100°C 내지 200°C 의 범위에서 결정된 용융점 또는 유리전이 온도를 가지고,
- 상기 열가소성 중합체는 상기 열가소성 중합체, 분산매(dispersion medium) 및 분산제(dispersant)를 포함하는 분산물질 형태로 사용되며,
- 상기 분산매(dispersion medium)는 물(water)이고,
- 상기 분산물질 내의 열가소성 중합체의 양은 상기 분산물질 총 중량을 기준으로 5 중량% 내지 95 중량%의 범위 내이며,
- 상기 분산물질이 ii)제조단계 전에 상기 수성 단량체 용액에 첨가된 경우, 상기 분산물질은 단량체 용액의 총 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%의 범위 내의 양으로 상기 단량체 용액에 첨가되는 것을 특징으로 하는 수분-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 열가소성 중합체가 ii)제조 단계 전에 상기 수성 단량체 용액에 첨가되는 것을 특징으로 하는 수분-흡수성 중합체 구조의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 열가소성 중합체는 폴리아크릴레이트, (메트)아크릴산 공중합체, 에틸렌-(메트)아크릴산 공중합체, (메트)아크릴산 에스테르 공중합체, 말레산 공중합체, 말레산-프로필렌 공중합체, 폴리우레탄, 비닐 아세테이트 공중합체, 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 비닐 아세테이트-부틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌 공중합체, 부틸 아크릴레이트-스티렌 공중합체, 또는 폴리카보네이트인 것을 특징으로 하는 수분-흡수성 중합체 구조의 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 분산물질은 20℃에서, 브룩필드 점도(Brookfield viscosity)가 0.1 내지 10,000 mPa x sec의 범위에서 결정된 것을 특징으로 하는 수분-흡수성 중합체 구조의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

제 1항, 제 4항, 또는 제 6항 중 어느 하나의 항에 있어서,

iv)제조단계 후에, 상기 수분-흡수 중합체 구조의 표면은 상기 수분-흡수성 중합체 구조의 중량을 기준으로 초 미세 입자와 5 중량% 미만으로 접촉하는 것을 특징으로 하는 수분-흡수성 중합체 구조의 제조방법.

청구항 11

제 1항에 따른 제조방법에 의해 얻을 수 있는 수분-흡수성 중합체 구조로서, 상기 수분-흡수성 중합체 구조는 유동값(flow value) 총 입자 분획에 대하여 적어도 5 이상인 것을 특징으로 하는 수분-흡수성 중합체 구조.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 수분-흡수성 중합체 구조는 다음의 성질 중 적어도 하나를 가지고 있는 수분-흡수성 중합체 구조:

(β1) 분진 성분이 총 입자 분획(fraction)에 대하여 2% 이하인 분진 성분;

(β2) 유동값(flow value)이 총 입자 분획에 대하여 15 이하인 유동값;

(β3) ERT 441.2-02에 따라 결정된 25 g/g미만의 체류(retention)에서, 겔 베드 투과성이 적어도 50 다르시(darcies) 이상인 겔 베드 투과성(*gel bed permeability*:GBP);

(β4) ERT 441.2-02에 따라 결정된 25 g/g이상 27 g/g미만의 체류(retention)에서, 겔 베드 투과성이 적어도 45 다르시(darcies) 이상인 겔 베드 투과성(*gel bed permeability*:GBP);

(β5) ERT 441.2-02에 따라 결정된 27 g/g이상 29 g/g미만의 체류(retention)에서, 겔 베드 투과성이 적어도 40 다르시(darcies)이상인 겔 베드 투과성(*gel bed permeability*:GBP);

(β6) ERT 441.2-02에 따라 결정된 29 g/g이상 31 g/g미만의 체류(retention)에서, 겔 베드 투과성이 적어도 30 다르시(darcies)이상인 겔 베드 투과성(*gel bed permeability*:GBP);

(β7) ERT 441.2-02에 따라 결정된 31 g/g이상 내지 33 g/g미만의 체류(retention)에서, 적어도 20 다르시(darcies)이상인 겔 베드 투과성(*gel bed permeability*:GBP);

(β8) ERT 441.2-02에 따라 결정된 33 g/g이상 및 35 g/g미만의 체류(retention)에서, 적어도 15 다르시(darcies)이상인 겔 베드 투과성(*gel bed permeability*:GBP);

(β9) ERT 441.2-02에 따라 결정된 35 g/g이상의 체류(retention)에서, 겔 베드 투과성이 적어도 8 다르시

(darcies) 이상인 겔 베드 투과성(*gel bed permeability*:GBP).

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 수분-흡수성 중합체 구조는 ($\beta 1$), ($\beta 2$) 및 ($\beta 3$) 내지 ($\beta 9$) 성질을 가지는 것을 특징으로 하는 수분-흡수성 중합체 구조.

청구항 14

제 11항에 있어서,

상기 수분-흡수성 중합체 구조는 5 중량% 미만의 초미세 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 수분-흡수성 중합체 구조.

청구항 15

제 11항 내지 제 14항 중 어느 하나의 항에 따른 수분-흡수성 중합체 구조를 포함하는 조성물.

청구항 16

제 11항 내지 제 14항 중 어느 하나의 항에 따른 수분-흡수성 중합체 구조 및 기질 및 보조제(*assistant*)가 서로 접촉되는 것을 특징으로 하는 조성물을 제조하는 방법.

청구항 17

제 16항에 따른 제조방법에 의해 얻을 수 있는 조성물.

청구항 18

제 11항 내지 제 14항 중 어느 하나의 항에 따른 수분-흡수성 중합체 구조를 포함하는 제품.

청구항 19

제 18항에 있어서, 상기 제품은 폼(*foam*), 몰딩(*molding*), 섬유(*fibre*), 포일(*foil*), 필름(*film*), 케이블(*cable*), 실링제(*sealing material*), 액체-흡수 위생 용품(*liquid-absorbing hygiene article*), 곡물성장 및 진균 성장-조절제용 캐리어(*carriers for crop growth and fungal growth-regulators*), 포장재(*packaging material*), 토양 첨가제(*soil additive*) 또는 건축자재(*building material*)로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 제품.

청구항 20

열가소성 중합체, 분산매(*dispersion medium*) 및 분산제(*dispersant*)를 포함하는 분산물질 형태로 상기 열가소성 중합체를 제 1항에서 정의된 단량체 용액용 첨가제로서 사용하는 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 수분-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법에 관한 것이다. 또 본 발명은 상기 방법에 의해 얻을 수 있는 수분-흡수성 중합체 구조, 수분-흡수성 중합체 구조, 조성물질, 조성물질의 제조방법, 상기 제조방법에 의해 얻을 수 있는 조성물질, 폼(foam), 성형품(shaped articles), 섬유(fibres), 포일(foils), 필름(films), 케이블(cables), 실링제(sealing materials), 액체-흡수 위생 용품(liquid-absorbing hygiene articles), 식물 및 진균 성장-조절제용 캐리어(carriers for plant and fungal growth-regulating agents), 포장재(packaging material), 토양 첨가제(soil additives) 또는 건축자재(building materials)와 같은 화학 제품, 수분-흡수성 중합체 구조의 용도 및 열가소성 중합체의 용도에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 초흡수제(superabsorber)는 수-불용성인 가교 중합체이며, 팽윤 및 하이드로겔을 형성하여 상당한 양의 물, 수용액(특히 체액, 바람직하게는 뇨(urine) 또는 혈액)을 흡수하고, 압력하에서 이를 보유할 수 있다. 초흡수제는 바람직하게는 그 자체 중량의 적어도 100배의 수분을 흡수할 수 있다. 초흡수제에 대한 보다 상세한 내용은 "Modern Superabsorbent Polymer technology, F. L. Buchholz, A. T. Graham, Wiley VCH, 1998"에 개시되어 있다. 이러한 특징적인 성질로 인하여, 상기 수분-흡수성 중합체는 주로 위생 용품, 예컨대 아기 기저귀, 요실금 제품 또는 위생 타월에 주로 삽입되고 있다.
- [0003] 현재 상업상 구입가능한 초흡수제는 필수적으로 가교된 폴리아크릴산 또는 가교된 전분-아크릴산 그래프트 중합체로, 여기서 일부 카르복실기는 소듐 하이드록사이드 용액 또는 포타슘 하이드록사이드 용액으로 중화된다. 이들은 단량체 아크릴산 또는 그 염을 적당한 가교제의 존재하에서 자유-라디칼 중합하여 얻을 수 있다. 이러한 맥락에서, 예컨대 용액 중합, 에멀전 중합 또는 현탁액 중합과 같은 다양한 중합 방법이 사용될 수 있다. 결국, 이러한 다양한 방법에 의해 150 내지 850 μ m 범위의 입자 직경을 가진 특별한 형태의 수분-흡수성 중합체가 얻어지며, 이후 상기 위생 용품에 삽입된다.
- [0004] 상기 수분-흡수성 중합체 입자의 흡수성 및 팽윤성을 증가하기 위하여, 중합체 입자의 표면을 변형되도록 하는 다양한 방법들이 설명되어 있다. 예컨대, DE40 20 780 C1를 살펴보면 수분-흡수성 중합체 입자가 알킬렌 카르보네이트와 반응하는 것은 공지된 것으로, 이는 중합체 입자의 카르복실기와 반응할 수 있다. 이러한 방법에 의한 표면 후-가교는 일정한 압력하에서 중합체의 흡수의 증가를 유도한다.
- [0005] 중합체 용품[sic]과 반응 화합물의 반응이외에도, 무기 또는 유기 미세 입자로 코팅함으로써 수분-흡수성 중합체 입자의 성질, 특히 투과성(permeability)을 달성할 수 있는 다양한 방법들 또한 종래의 업계에 알려져 있다.
- [0006] 따라서, DE 35 03 458 A1에는 후-가교제의 존재하에서 예컨대 실리콘 디옥사이드와 같은 불활성 무기 분말재료를 사용할 경우 흡수력, 흡수율 및 초흡수제 입자의 겔 강도가 개선될 수 있음을 설명하고 있다.
- [0007] 흡습성(hygroscopicity)을 감소시키기 위하여, 따라서 중합체 입자의 뭉침을 감소시키기 위하여, EP0 388 120A1는 중합체 입자를 매우 순수한 실리콘 디옥사이드 다공성 분말(0.1 내지 30 μ m 입자크기를 가지며, 500 m²/g의 비표면적을 가짐)로 코팅하는 것을 제안하고 있다.
- [0008] 그러나 그 후의 변형에 있어서, 상기 모든 방법들은 예컨대, 공압이송(pneumatic conveying) 및 수분-흡수성 중합체 입자의 마모와 같은 기계적 응력으로 인해 형성된 분진 형태의 미세한 입자를 방출한다. 분진 오염과 관련되는 것 이외에도, 수분-흡수성 중합체 구조의 표면을 변형하기 위하여 무기 미세 입자를 사용할 경우의 추가적인 단점은 특히 표면을 가교하는 동안에 상기 무기 미세 입자를 사용하면, 후-가교 반응의 커런트 흡수(current uptake)가 비교적 높을 수 있다는 사실이다.

발명의 상세한 설명

- [0009] 본 발명은 종래의 업계에서 제기된 단점을 극복하기 위한 목적에 근거한다.
- [0010] 특히, 본 발명은 비교적 낮은 분진 형성을 보여주며, 또 높은 농도에서조차도 소위 "겔 블로킹" 현상이 발생하

지 않고 위생용품에 사용될 수 있는 수분-흡수성 중합체 구조를 제공하는데 있다. 또 본 발명의 수분-흡수성 중합체 구조는 위생용품 제조용 기기에서 용이하게 계량(meter)할 수 있다.

[0011] 또 본 발명은 상기 설명된 성질을 지닌 수분-흡수성 중합체 구조를 제조하기 위한 방법을 제공하고자 하는 목적에 근거하는 것으로, 이는 또한 미세하게 분할된 무기 입자를 사용하지 않고도 수행될 수 있다.

[0012] 상기 언급한 목적을 달성하기 위하여, 다음의 제조 단계를 포함하는 수분-흡수성 중합체 구조를 제조하는 방법이 제공된다:

[0013] i) - 산성기 또는 그 염을 포함하는 중합성, 모노에틸렌계 불포화 단량체($\alpha 1$), 또는 양성자화 또는 4차화 질소를 포함하는 중합성, 모노에틸렌계 불포화 단량체, 또는 상기 단량체들의 혼합물이며, 보다 바람직하게는 산성기, 가장 바람직하게는 아크릴 산을 포함하는 중합성, 모노에틸렌계 불포화 단량체,

[0014] - 상기 단량체($\alpha 1$)와 중합될 수 있는 선택적인 모노에틸렌계 불포화 단량체($\alpha 2$), 및

[0015] - 선택적인 가교제($\alpha 3$)

[0016] 를 포함하는 수성 단량체 용액을 제공하는 단계,

[0017] ii) 중량체 겔을 얻도록 상기 수성 단량체 용액을 자유-라디칼 중합하는 단계,

[0018] iii) 상기 중합체 겔을 선택적으로 분쇄하는 단계,

[0019] iv) 수분-흡수성 중합체 구조를 얻도록 상기 선택적으로 분쇄한 중합체 겔을 건조시키는 단계,

[0020] v) 상기 수분-흡수성 중량체 구조를 선택적으로 연삭(grinding) 및 체질(sieving)하는 단계 및

[0021] vi) 상기 선택적으로 연삭 및 체질한 수분-흡수성 중량체 구조를 표면 후-가교하는 단계를 포함하며,

[0022] 상기에서 열가소성 중합체가

[0023] I) ii)제조 단계 전 또는 ii)제조 단계 동안, 바람직하게는 제조 단계 ii)의 전에 상기 수성 단량체 용액,

[0024] II) ii)제조 단계 후 및 iv)제조 단계 전, 또는 iv)제조 단계 동안, 바람직하게는 iv)제조 단계 전에 상기 중합체 겔, 또는

[0025] III) iv)제조 단계 후에 상기 수분-흡수성 중량체 구조에 첨가된다.

[0026] 본 발명에 따른 바람직한 중합체 구조는 섬유, 폼 또는 입자이며, 보다 바람직하게는 섬유 및 입자이고, 보다 더 바람직하게는 입자이다.

[0027] 본 발명에 따른 바람직한 중합체 섬유는 삽입되거나 또는 식물용 안으로써 직접적으로 식물에 삽입될 수 있는 치수를 가진다. 본 발명에 따른 바람직한 중합체 섬유의 길이는 1 내지 500 nm, 바람직하게는 2 내지 500 nm 및 보다 바람직하게는 5 내지 100 nm 범위를 가지며, 그 직경은 1 내지 200 데니어, 바람직하게는 3 내지 100 데니어 및 보다 바람직하게는 5 내지 60 데니어의 범위를 가진다.

[0028] 본 발명에 따른 바람직한 중합체 입자의 치수는 ERT 420.2-02에 따라 10 내지 3,000 μm , 바람직하게는 20 내지 2,000 μm 및 보다 더 바람직하게는 150 내지 850 μm 범위의 평균 입자 크기를 가진다. 이러한 맥락에서, 300 내지 600 μm 범위의 입자 크기를 가지는 중합체 입자의 성분은, 후-가교, 수분-흡수성 중합체 입자의 총 질량을 기준으로 적어도 30 중량%, 보다 바람직하게는 40 중량% 및 가장 바람직하게는 50중량%를 가진다.

[0029] 본 발명에 따른 단계 중 i)제조 단계에서는 수성 단량체 용액이 먼저 제공된다.

[0030] 산성기를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체($\alpha 1$)는 부분적으로 또는 완전히, 바람직하게는 부분적으로 중화된다. 산성기를 포함하는 모노에틸렌계 불포화 단량체는 바람직하게는 적어도 25 mol%까지, 보다 바람직하게는 적어도 50 mol%까지 및 보다 더 바람직하게는 적어도 50-80 mol%까지 중화된다. 이와 관련된 참조문헌 DE19529348 A1의 내용은 참조문헌으로써 본 명세서에 삽입된다. 또 중화는 중합 후에 부분적으로 또는 완전히 발생할 수 있다. 또, 중화는 알칼리금속 하이드록사이드, 알칼리토금속 하이드록사이드, 암모니아, 및 카보네이트 및 비카보네이트를 가지고 수행될 수 있다. 또, 상기 산과 수용성 염을 형성하는 어떠한 추가적인 염기도 가능하다. 다양한 염기와와의 혼합 중화도 가능하다. 암모니아 및 알칼리금속 하이드록사이드와의 중화가 바람직하며, 소듐 하이드록사이드 및 암모니아와의 중화가 보다 바람직하다.

[0031] 또, 본 발명에 따른 방법에 의하여 얻을 수 있는 수분-흡수성 중합체 구조 내에는 자유 산성기가 우세하며, 겔

국 상기 중합체 구조는 산 범위의 pH를 가진다. 상기 산성 수분-흡수성 중합체 구조는 상기 산성 중합체 구조와 비교할 때 염기성인 자유 염기성기, 바람직하게는 아민 그룹을 가지는 중합체 구조에 의해서 적어도 부분적으로 중화된다. 이러한 중합체 구조를 문헌에서는 "혼합-베드 이온 교환 흡수 중합체"(MBIEA 중합체)로 불리며, 특히 WO99/34843 A1에 개시된다. WO99/34843 A1의 내용은 본 명세서에 참조문헌으로 삽입되며, 따라서 본 개시물의 일부를 형성한다. 일반적으로, MBIEA 중합체는 한편에는 음이온과 교환가능한 염기성 중합체 구조를, 다른 한편에는 양이온과 교환가능한, 상기 염기성 중합체 구조에 비하여 산성인 중합체 구조를 포함하는 조성물질이다. 염기성 중합체 구조는 염기성기(basic groups)를 포함하며, 일반적으로 염기성기 또는 염기성기로 전환될 수 있는 작용기를 포함하는 단량체($\alpha 1$)의 중합에 의해 얻어진다. 이러한 단량체 모두는 1차, 2차 또는 3차 아민 또는 상응하는 포스포인 또는 상기 작용기 중 적어도 2개를 포함한다. 단량체 그룹에는 특히 에틸렌아민, 알릴아민, 디알릴아민, 4-아미노부텐, 알킬옥시사이클린, 비닐포름아미드, 5-아미노펜텐, 카르보다이미드, 포름알다신, 멜라민 및 그 유사체, 및 그 2차 또는 3차 아민 유도체를 포함한다.

[0032] 산성기를 포함하는 바람직한 모노에틸렌계 불포화 단량체($\alpha 1$)는 바람직하게는 WO2004/037903A2에서 산성기를 포함하는 에틸렌계 불포화 단량체($\alpha 1$)로 언급된 화합물로, 이는 참조문헌으로 본 명세서에 삽입되며, 따라서 본 개시물의 일부를 형성한다. 산성기를 포함하는 보다 바람직한 모노에틸렌계 불포화 단량체($\alpha 1$)는 아크릴산 및 메타크릴산이며, 가장 바람직하게는 아크릴산이다.

[0033] 또, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 또는 비닐아미드가 모노에틸렌계 불포화 단량체($\alpha 2$)로 사용될 수 있으며, 이는 상기 단량체($\alpha 1$)와 공중합될 수 있다.

[0034] 아크릴아미드 및 메타크릴아미드 이외의 바람직한 (메트)아크릴아미드에는 알킬-치환 (메트)아크릴아미드, 또는 N-메틸올(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸아미노(메트)아크릴아미드, 디메틸(메트)아크릴아미드 또는 디에틸(메트)아크릴아미드와 같은 (메트)아크릴아미드의 아미노알킬-치환 유도체가 있다. 가능한 비닐아미드에는 예컨대, N-비닐아미드, N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-비닐-N-메틸아세트아미드, N-비닐-N-메틸포름아미드 및 비닐피롤리돈이 있다. 상기 단량체 중에서, 아크릴아미드가 보다 바람직하다.

[0035] 수용성 단량체들이 모노에틸렌계 불포화 단량체($\alpha 2$)로 사용될 수 있으며, 이는 상기 단량체($\alpha 1$)와 공중합될 수 있다. 이와 관련하여, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트와 같은 알콕시폴리알킬렌옥사이드(메트)아크릴레이트가 보다 바람직하다.

[0036] 또, 수분산성(water-dispersible) 단량체들이 모노에틸렌계 불포화 단량체($\alpha 2$)로 가능하며, 이는 상기 단량체($\alpha 1$)와 공중합될 수 있다. 바람직한 수분산성 단량체에는 메틸(메트)아크릴레이트, 에틸(메트)아크릴레이트, 프로필(메트)아크릴레이트 또는 부틸(메트)아크릴레이트와 같은 아크릴산 에스테르 및 메타크릴산 에스테르가 있다.

[0037] ($\alpha 1$)와 공중합될 수 있는 모노에틸렌계 불포화 단량체($\alpha 2$)에는 또 메틸폴리에틸렌글리콜알릴에테르, 비닐아세테이트, 스티렌 및 이소부틸렌을 포함할 수 있다.

[0038] 바람직하게는 WO 2004/037903 A2에서 가교제($\alpha 3$)로 언급된 화합물들이 가교제($\alpha 3$)로 사용된다. 상기 가교제 중에서, 수용성 가교제가 보다 바람직하다. 이러한 맥락에서, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 폴리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리알릴메틸암모늄클로라이드, 테트라알릴암모늄클로라이드 및 아크릴산 1몰당 에틸렌옥사이드 9몰로 제조된 알릴노나에틸렌글리콜아크릴레이트가 가장 바람직하다.

[0039] 단량체($\alpha 1$) 및 선택적인 ($\alpha 2$) 및 선택적인 가교제($\alpha 3$) 이외에도, 상기 단량체 용액에는 수용성 중합체($\alpha 4$)도 포함할 수 있다. 바람직한 수용성 중합체($\alpha 4$)에는 부분적으로 또는 완전히 비누화된 폴리비닐 알코올, 폴리비닐피롤리돈, 전분 또는 전분 유도체, 폴리글리콜 또는 폴리아크릴산을 포함한다. 상기 중합체의 분자량은 이들이 수용성인 이상 중요하지 않다. 바람직한 수용성 중합체($\alpha 4$)에는 전분 또는 전분 유도체 또는 폴리비닐 알코올이 있다. 수용성 중합체($\alpha 4$), 바람직하게는 폴리비닐 알코올과 같이 합성된 것이 단량체가 중합되기 위한 그라프트 베이스(graft base)로만 작용하지는 않는다. 상기 수용성 중합체는 중합을 한 직후에 중합체 겔 또는 이미 건조된 수분-흡수성 중합체 겔과 혼합될 수도 있다.

[0040] 상기 단량체 용액은 추가적으로 보조물질(auxiliary substance)($\alpha 5$)을 포함할 수도 있으며, 상기 보조물질에는 특히 중합에 필요되는 개시제(initiators), 예컨대 EDTA와 같은 착화제(complexing agents), 및 특히 열가소성 중합체 또는 열가소성 중합체를 포함하는 분산물질(dispersions)도 포함한다.

[0041] 단량체 용액의 가능한 용매로는 물, 유기 용매, 또는 물 및 유기 용매의 혼합물이 있으며, 상기 용매의 선택도

중합의 성질 및 방법에 특히 의존한다.

- [0042] 단량체 용액 내의 단량체(α1) 및 (α2), 및 가교제(α3) 및 수용성 중합체(α4) 및 보조물질(α5)의 상대적인 양은, 바람직하게는 건조 후 iv)제조 단계 에서 얻어지는 수분-흡수성 중합체 구조가 다음과 같이 되도록 선택 되는데,
- [0043] - 단량체(α1)의 경우 20-99.999중량%까지, 바람직하게는 50-98.99중량%까지 및 보다 바람직하게는 70-98.79중량%까지,
- [0044] - 단량체(α2)의 경우 0-80중량%까지, 바람직하게는 0-44.99중량%까지 및 보다 바람직하게는 0.1-44.89중량%까지,
- [0045] - 가교제(α3)의 경우 0-5중량%까지, 바람직하게는 0.001-3중량%까지 및 보다 바람직하게는 0.01-2.5중량%까지,
- [0046] - 수용성 중합체(α4)의 경우 0-30중량%까지, 바람직하게는 0-5중량%까지 및 보다 바람직하게는 0.1-5중량%까지,
- [0047] - 보조물(α5)의 경우 0-20중량%까지, 바람직하게는 0-10중량%까지 및 보다 바람직하게는 0.1-8중량%까지, 및
- [0048] - 물(α6)의 경우 0.5-25중량%까지, 바람직하게는 1-10중량%까지 및 보다 바람직하게는 3-7중량%까지이며,
- [0049] 중량(α1) 내지 (α6)의 합은 100 중량%이 되도록 선택된다.
- [0050] 특히 단량체 용액 내의 단량체, 가교제 및 수용성 중합체 농도의 최선의 값은 단순한 예비 실험 또는 종래 업계, 특히 간행물인 US4,286,082, DE2706135A1, US4,076,663, DE3503458A1, DE4020780C1, DE4244548A1, DE4333056A1 및 DE4418818A1로부터 결정될 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 제조방법 중 ii)제조 단계의 경우, i)제조 단계에서 얻어진 중합체 겔을 얻도록 수성 단량체 용액을 자유-라디칼 중합한다. 원칙상 당업계에서 기술을 가진자에게 알려진 모든 중합 방법을 사용할 수 있다. 예를들면, 바람직하게는 압출기와 같은 혼련 반응기(kneading reactors)에서 실행되는 벌크 중합, 용액 중합, 스프레이 중합, 역 에멀전중합 및 역 현탁액 중합이 이와 관련하여 언급될 수 있다.
- [0052] 용액 중합은 바람직하게는 용매로 물 내에서 수행된다. 용액 중합은 연속 또는 비연속적으로 수행될 수 있다. 개시제 또는 반응 용액의 온도, 성질 및 양과 같은 반응 환경과 관련하여 변형 가능성의 광범위 스펙트럼이 종래의 업계로부터 알 수 있다. 전형적인 방법은 다음의 특허 명세서에 설명되어 있다: US4,286,082, DE2706135A1, US4,076,663, DE3503458A1, DE4020780C1, DE4244548A1, DE4333056A1 및 DE4418818A1. 상기 개시물은 참조문헌으로 본 명세서에 삽입되며, 따라서 본 개시물의 일부를 구성한다.
- [0053] 중합은 일반적으로 개시제로부터 개시된다. 중합을 개시하는데 사용될 수 있는 개시제는 중합 조건하에서 자유 라디칼을 형성하고 통상적으로 초흡수제를 제조하는데 사용되어진 모든 개시제일 수 있다. 또 중합가능한 수성 혼합물상에 전자빔의 활동을 통해 중합을 개시하는 것도 가능하다. 그럼에도 불구하고, 중합은 상기 언급된 유형의 개시제가 없어도 광개시제의 존재하의 고-에너지 방사선의 활동에 의해 개시될 수도 있다. 중합 개시제는 본 발명에 따른 단량체 용액 내에서 용해된 형태 또는 분산된 형태로 포함될 수 있다. 사용가능한 개시제는 자유 라디칼과는 관련이 없는, 당업계에 기술을 가진 자에게 알려진 모든 화합물일 수 있다. 이들에는 WO2004/037903A2에 사용가능한 개시제로 이미 언급된 개시제를 특히 포함한다.
- [0054] 과산화수소, 소듐 퍼옥소디설페이트 및 아스코빅산을 포함하는 산화환원반응 시스템이 수분-흡수성 중합체 구조를 제조하는데 특히 바람직하게 사용된다.
- [0055] 또 역 현탁액 중합 및 에멀전 중합도 본 발명에 따라 방법에서 사용될 수 있다. 본 방법에 따르면, 단량체(α1) 및 (α2), 선택적으로 포함되는 수분-흡수성 중합체(α4) 및 보조물질(α5)로 된 수성의 부분 중화 용액은 보호 콜로이드 및/또는 에멀전화제의 도움으로 소수성 유기용액에서 분산되고, 중합은 자유 라디칼 개시제에 의해 시작된다. 가교제(α3)는 단량체 용액에 용해되고, 이와 함께 계량되거나, 또는 중합하는 동안에 분리 및 선택적으로 첨가된다. 그래프트 베이스(graft base)로 수분-흡수성 중합체(α4)를 첨가하는 것은 단량체 용액을 경유해 선택적으로 수행되거나, 직접 오일상(oily phase)에 초기 삽입함으로써 수행된다. 이후 물이 상기 혼합물로부터 공비(azeotropically) 제거되고, 중합체는 여과된다.
- [0056] 또 용액 중합 경우 및 역 현탁액 및 에멀전 중합 경우 모두, 다기능성 가교제(α3)가 용해된 단량체 용액 내에서의 중합을 통해 및/또는 중합 단계 동안 중합체의 작용기 및 적절한 가교제의 반응을 통해 가교가 수행될 수

있다. 상기 방법은 예컨대, 간행물 US4,340,706, DE3713601A1, DE2840010A1 및 WO96/05234A1에 설명되어 있으며, 그 해당 개시물은 참조문헌으로써 본 명세서에 삽입된다.

- [0057] 본 발명에 따른 방법 중 iv)제조 단계에서는, 선택적으로 미리 분쇄된 중합체 겔이 건조된다. 중합체 겔의 건조는 바람직하게는 적당한 건조기 또는 오븐 내에서 수행된다. 예컨대 회전식 튜브 오븐, 유동층 건조기, 판 건조기, 패들 건조기 또는 적외선 건조기를 들 수 있다. 본 발명에 따르면, iv)제조 단계의 중합체 겔의 건조가 물 성분이 0.5 내지 25 중량%, 바람직하게는 1 내지 10 중량%가 되도록 통상적인 건조 온도는 100 내지 200℃의 범위에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0058] 본 발명에 따른 방법 중 v)제조 단계에서는, iv)제조 단계에서 얻어진 수분-흡수성 중합체 구조가, 특히 용액 중합을 통해 얻어진 경우라면, 다시 연삭될 수 있으며, 상기 언급된 원하는 결정크기로 체질된다. 상기 건조된, 수분-흡수성 중합체 구조는 바람직하게는 예컨대 볼밀(ball mill)과 같은 적당한 분쇄 기기로 연삭되며, 예컨대 적당한 메시 폭(mesh width)을 가진 체를 사용하여 체질된다.
- [0059] 본 발명에 따른 제조방법 중 iv)제조 단계에서는, 선택적으로 연삭 및 체질된 수분-흡수성 중합체 구조가 표면 위에서 후-가교된다(post-crosslinked). 표면 후-가교를 위하여, iv)제조 단계 또는 v)제조 단계로부터의 건조되고 선택적으로 연삭 및 체질된 수분-흡수성 중합체 구조, ii)제조 단계 또는 iii)제조 단계로부터의 건조되지는 않았으나 바람직하게 이미 분쇄된 중합체 겔이 바람직하게는 유기 화학적 표면 후-가교제와 접촉한다. 이러한 맥락에서, 후-가교제는, 특히 후-가교제가 후-가교 조건하에서 액체가 아니라면, 바람직하게는 수분-흡수성 중합체 구조 또는 후-가교제 및 용매를 포함하는 유체(fluid) 형태의 중합체 겔과 접촉한다. 이러한 맥락에서, 사용되는 용매에는 물, 수-혼화성(water-miscible) 유기 용매(예컨대, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 1-부탄올), 또는 상기 용매 중 적어도 2가지의 혼합물이 바람직하며, 물이 가장 바람직하다.
- [0060] 또한 유체 내의 후-가교제의 양은 유체의 총질량을 기준으로 바람직하게는 5 내지 75 중량%, 보다 바람직하게는 10 내지 50 중량% 및 가장 바람직하게는 15 내지 40 중량%를 포함한다.
- [0061] 본 발명에 따른 제조 방법에서, 수분-흡수성 중합체 구조 또는 선택적인 분쇄 중합체 겔은 바람직하게는 후-가교제를 포함하는 유체와 완전히 혼합시킴으로써 접촉된다.
- [0062] 상기 유체를 사용하는데 있어서 적당한 혼합 도구에는 예컨대, Patterson-Kelley 믹서기, DRAIS 더블런스 믹서기, Lodige 믹서기, Ruberg 믹서기, 스크류 믹서기, 판 믹서기 및 유동층믹서기 및 연속식 작동 수직 믹서기가 있으며, 중합체 구조는 빠른 빈도의 회전 블레이드로 혼합된다(Schugi 믹서기).
- [0063] 본 발명에 따른 제조 방법에서, 후-가교하는 동안의 중합체 구조 또는 중합체 겔은 최대 20중량%, 바람직하게는 최대 15 중량%, 보다 바람직하게는 최대 10중량%, 보다 더 바람직하게는 최대 5 중량%의 용매, 바람직하게는 물과 접촉한다.
- [0064] 구형 입자 형태의 중합체 구조인 경우, 본 발명에 따르면 효율적으로 접촉하기 위해서는 미립자 중합체 구조의 내측 영역이 아닌, 오직 외측 영역만이 유체와 접촉, 결국 후-가교제와 접촉하는 것이 바람직하다.
- [0065] 축합 반응(=농축 가교제)에서, 첨가반응에서 또는 고리-열림 반응에서, 중합체 구조의 작용기와 작용할 수 있는 적어도 2개의 작용기를 가지는 화합물이 본 발명에 따른 제조방법에서 사용될 수 있는 후-가교제로 바람직하다. WO2004/037903A2의 가교제 클래스II 중 가교제로 언급되는 후-가교제가 본 발명에 따른 방법에서 후-가교제로 바람직하다.
- [0066] 이러한 화합물 중에서, 보다 바람직한 후-가교제는 예컨대, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 글리세롤, 폴리글리세롤, 프로필렌글리콜, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 폴리옥시프로필렌, 옥시에틸렌/옥시프로필렌 블록 공중합체, 소르비탄 지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌 소르비탄 지방산에스테르, 트리메틸올프로판, 펜타에리트리톨, 폴리비닐알코올, 소르비톨, 1,3-디옥솔란-2-온(에틸렌카르보네이트), 4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온(프로필렌카르보네이트), 4,5-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4-에틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4-하이드록시메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,3-디옥산-2-온, 4-메틸-1,3-디옥산-2-온, 4,6-디메틸-1,3-디옥산-2-온 및 1,3-디옥산-2-온과 같은 축합 가교제이다.
- [0067] 중합체 구조 또는 중합체 겔이 후-가교제 또는 후-가교제를 포함하는 유체와 접촉한 뒤에, 50 내지 300℃, 바람직하게는 75 내지 275℃ 및 보다 바람직하게는 150 내지 250℃의 범위의 온도까지 가열되며, 그 결과 바람직하게는 중합체 구조의 외측 영역이 내측영역(=후-가교)과 비교할 때 보다 많이 가교되며, 또한 중합체 겔을 사용할 경우에는 이는 동시에 건조된다. 열처리 지속시간은 상기 중합체 구조의 성질 중 원하는 프로파일이 열작용

결과로 파괴될 위험으로 인하여 제한된다.

- [0068] 본 발명에 따른 방법에서, 열가소성 중합체는
- [0069] I) ii)제조 단계 전 또는 ii)제조 단계 동안, 바람직하게는 ii)제조 단계 전에 상기 수성 단량체 용액,
- [0070] II) ii)제조 단계 후 및 iv)제조 단계 전, 또는 iv)제조 단계 동안, 바람직하게는 iv)제조 단계 전에 상기 중합체 겔, 또는
- [0071] III) iv)제조 단계 후에 상기 수분-흡수성 중량체 구조에 첨가된다.
- [0072] 본 발명에 따른 방법 중 바람직한 구현예에 따르면, 열가소성 중합체는
- [0073] (γ 1) ii)제조 단계 전에 상기 수성 단량체 용액,
- [0074] (γ 2) iv)제조 단계 전에 상기 중합체 겔, 또는
- [0075] (γ 3) iv)제조 단계 후, 바람직하게는 vi)제조 단계 전, 동안 또는 후에 상기 수분-흡수성 중량체 구조,
- [0076] (γ 4) ii)제조 단계 전에 상기 수성 단량체 용액 및 iv)제조 단계 전에 상기 중합체 겔,
- [0077] (γ 5) ii)제조 단계 전에 상기 수성 단량체 용액 및 iv)제조 단계 후, 바람직하게는 vi)제조 단계 전, 동안 또는 후에 상기 수분-흡수성 중량체 구조, 또는
- [0078] (γ 6) iv)제조 단계 전에 상기 중합체 겔 및 iv)제조 단계 후, 바람직하게는 vi)제조 단계 전, 동안 또는 후에 상기 수분-흡수성 중량체 구조에 첨가되며, 이들 중 변형인 (γ 1) 및 (γ 3)가 보다 바람직하다.
- [0079] 본 발명에 따르면, "열가소성 중합체"는 바람직하게는 열을 공급함으로써 소성 형성될 수 있는 중합체를 의미하는 것으로 이해된다. 이와 관련하여, 본 발명에 따르면 상기 열가소성 중합체는 동적시차열량계법(dynamic differential calorimetry: DSC)에 따라 바람직하게는 -100℃ 내지 200℃, 보다 바람직하게는 -50℃ 내지 100℃ 및 가장 바람직하게는 -45℃ 내지 25℃ 범위에서 결정된 용융점 또는 유리전이온도를 가진다.
- [0080] 본 발명에 따른, 바람직한 열가소성 중합체는 특히 폴리(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산 공중합체, 예컨대 에틸렌/(메트)아크릴산 공중합체, (메트)아크릴산 에스테르 공중합체, 말레산 공중합체, 예컨대 말레산/프로필렌 공중합체, 폴리우레탄, 비닐 아세테이트 공중합체, 예컨대 에틸렌/비닐 아세테이트 공중합체 또는 비닐 아세테이트/부틸 아크릴레이트 공중합체, 스티렌 공중합체, 예컨대 부틸 아크릴레이트/스티렌 공중합체 및 폴리카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 중합체이다. 이러한 맥락에서, 용어 (메트)아크릴산은 2개의 메타크릴산 및 아크릴산 화합물을 나타내며, 이들 중 아크릴산이 보다 바람직함을 나타낸다. 또 본 발명에 따라, 중합체의 화학적 조성물질로 간주되는 바람직한 열가소성 중합체는 DE-A-10334286 및 WO-A-2005/044900에서 열가소성 중합체로 언급되는 모든 열가소성 중합체이다. 설명된 열가소성 중합체와 관련하여 DE-A-10334286 및 WO-A-2005/044900의 개시된 성분은 본 명세서에서 참조문헌으로 삽입되며, 본 발명 개시물의 일부를 형성한다.
- [0081] 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정된 상기 열가소성 중합체의 수평균 분자량(number-average molecular weight(M_n))은 예컨대 약 1,000 내지 약 10,000,000, 약 20,000 내지 약 1,000,000 또는 약 50,000 내지 약 500,000g/mol이다.
- [0082] 유사하게 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 결정될 수 있는, 언급된 중합체의 분자량 분포는 모노모달(monomodal)일 수 있다. 또 열가소성 중합체는 선택적으로 바이모달(bimodal) 또는 폴리모달(polymodal) 분포를 가질 수도 있다.
- [0083] 상기 언급된 열가소성 중합체는 본 발명에 따른 제조방법에서 순수 물질, 예컨대 중합체 입자로 사용될 수 있고, 또는 열가소성 중합체, 분산제(dispersion agent) 및 선택적인 분산제(dispersing agent)를 포함하는 분산물질 형태로도 사용될 수 있다. 보다 바람직하게는 분산물질 형태로 사용된다. 이러한 맥락에서 용어 "분산물질(dispersion)"은 열가소성 중합체 및 분산제(dispersion agent)의 혼합물로, 2개의 성분이 서로에 대하여 용해 및 화학적 결합이 없거나 희박한 것을 의미하는 것으로 이해된다. 이러한 맥락에서, 열가소성 중합체는 분산제(dispersion agent)(=dispersant, 연속상(continuous phase), "외부상(external phase)" 또는 제1상(main phase)) 내에서, 분산된상(dispersed phase)(=분산상(disperse phase), 내부상(internal phase)" 또는 제2상(secondary phase))으로써, 가능한 미세하게 분포된다.
- [0084] 열가소성 중합체가 주어진 분산 온도에서 고체 또는 액체인지에 따라, 상기 분산물질은 현탁액 또는 에멀전일 수

있다.

- [0085] 이러한 맥락에서, 사용될 수 있는 분산제(dispersion agent)에는 물, 수-혼화성(water-miscible) 유기 용매(예컨대, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올 또는 1-부탄올), 또는 물 및 수-혼화성 유기 용매의 혼합물이며, 분산제(dispersion agent)로서 물의 사용이 보다 바람직하다.
- [0086] 사용가능한 분산제(dispersing agent)에는 당업계에서 기술을 가진자에게 알려진 것으로 상기 언급된 열가소성 중합체가 물 또는 수-혼화성 유기 용매에서 분산될 수 있도록 하는 모든 화합물이 해당된다. 적절한 분산제(dispersing agent)에는 예컨대, 지방산염, 코코-아민, 코코-아미드 및 그 염, 술폰산알킬에스테르염, 알킬벤젠술포닉산염, 디알킬술포숙시네이트, 알킬포스페이트염 및 폴리옥시에틸렌에테르, 에톡실레이트알코올, 프로폭실레이트알코올, 아미노알코올, 폴리옥시에틸렌지방산에스테르, 소르비탄지방산에스테르, 폴리옥시소르비탄지방산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 지방산에스테르, 옥시에틸렌/옥시프로필렌 블록중합체, 알킬아민염, 4차 암모늄염 및 라우릴디메틸아민옥사이드와 같은 음이온성, 비이온성, 양이온성 또는 양쪽성 표면-활성 화합물이 있을 수 있다. 상기 표면-활성 물질은 개별적인 분산물질 또는 다른 것과 결합된 분산물질을 제조하는데 사용될 수 있다.
- [0087] 또 이와관련하여, 열가소성 중합체, 분산제(dispersion agent) 및 선택적인 분산제(dispersing agent)를 포함하는 분산물질은 20℃에서, 브룩필드 점도(Brookfield viscosity)가 0.1 내지 10,000 mPa x sec의 범위, 보다 바람직하게는 1 내지 5,000 mPa x sec의 범위 및 가장 바람직하게는 5 내지 3,000 mPa x sec의 범위에서 결정되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0088] 또 본 발명에 따르면, 상기 분산물질은 상기 분산물질 총 중량을 기준으로 바람직하게는 5 중량% 내지 95 중량%의 범위 내, 보다 바람직하게는 20 중량% 내지 80 중량%의 범위 내, 보다 더 바람직하게는 30 중량% 내지 70 중량%의 범위 내 및 가장 바람직하게는 40 중량% 내지 60 중량%의 범위 내의 열가소성 중합체의 양을 포함한다.
- [0089] 본 발명에 따른 적절한 중합체 분산물질은 예컨대, 제품 Larapret[®] (BASF AG, Ludwigshafen)의 이름(예컨대 Larapret[®]DPC, Larapret[®]DPH, Larapret[®]D312, Larapret[®]D456, 또는 Larapret[®]D500) 하에 얻을 수 있는 분산물질, Krefeld에 위치한 회사인 Alberdingk Boley GmbH로부터 AC31, AC2538, AC2511, AC2039, AC7574, AC75012, AC75030 및 AC75036의 이름하에 얻을 수 있는 분산물질, Zorneding에 위치한 회사인 Ruderer Klebetechnik GmbH로부터 Ruderer 2038의 이름하에 얻을 수 있는 분산물질, 또는 미국, Allentown에 위치한 회사인 Air Products로부터 Airflex[®]의 이름(예컨대, Airflex[®]15)하에 얻을 수 있는 제품이 있다.
- [0090] 상기 열가소성 중합체가 본 발명에 따른 택일적인 I)에 따라, ii) 제조 단계 전, 또는 ii) 제조 단계 동안 수성 단량체 용액에 첨가될 경우, 단량체 용액에 첨가되는 열가소성 중합체의 양은 단량체 용액의 총 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%의 범위, 바람직하게는 0.05 내지 5 중량%의 범위, 가장 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%이다. 열가소성 중합체가 상기 설명된 분산물질 형태로 사용된다면, 앞서 언급한 양 데이터는 분산의 고체 성분과 관련된다.
- [0091] 상기 열가소성 중합체가 본 발명에 따른 택일적인 II) 및 III)에 따라, ii) 제조 단계 후 및 iv) 제조 단계 전, 또는 iv) 제조 단계 동안에 중합체 겔에, 또는 iv) 제조단계 후에 수분-흡수성 중합체 구조에 첨가될 경우, 첨가되는 열가소성 중합체의 양은 중합체 겔 또는 수분-흡수성 중합체 구조의 총 중량을 기준으로 0.001 내지 5 중량%의 범위, 바람직하게는 0.01 내지 1 중량%의 범위, 가장 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량%이다. 여기서 또한, 상기 설명된 중합체 분산물질을 사용할 경우, 상기 양 데이터는 중합체 분산물질의 고체 성분과 관련된다.
- [0092] 한편, 상기 열가소성 중합체 또는 상기 분산물질이 택일적인 III)에 따라, iv) 제조 단계 후에 수분-흡수성 중합체 구조에 첨가될 경우, vi) 제조 단계에서 표면 가교하는 전, 동안 또는 후에 수분-흡수성 중합체 구조와 접촉하는 것이 보다 바람직하다. 이러한 맥락에서, 하기의 변형이 가능하다:
- [0093] 61) vi)또는 v) 제조 단계에서 얻어진 수분-흡수성 중합체 구조를 우선 가소성 중합체 또는 분산물질, 및 후-가교제를 포함하는 유체와 접촉한 후, 상기 혼합물을 원하는 후-가교 온도까지 가열한다. 상기 가소성 중합체 또는 분산물질, 및 후-가교제를 포함하는 유체를 서로 분리하여 사용하거나, 일반적인 유체 형태로 사용하는 것이 가능하다;
- [0094] 62) vi)또는 v) 제조 단계에서 얻어진 수분-흡수성 중합체 구조를 우선 후-가교제를 포함하는 유체와 접촉한 후, 상기 혼합물을 원하는 후-가교 온도까지 가열한다. 가열하는 동안 가소성 중합체 또는 분산물질을

첨가한다;

- [0095] 83) vi)또는 v) 제조 단계에서 얻어진 수분-흡수성 중합체 구조를 우선 후-가교제를 포함하는 유체와 접촉한 후, 상기 혼합물을 원하는 후-가교 온도까지 가열한다. 후-가교 반응이 막 종료되었을 때, 예컨대 메이크업(make-up) 동안에 열가소성 중합체 또는 분산물질을 첨가한다. 선택적으로 열가소성 중합체 또는 분산물질을 첨가한 후에 이러한 방법에 의해 얻어진 수분-흡수성 중합체를 바람직하게는 열가소성 중합체의 용융점 또는 유리전이온도 이상의 온도까지 추가적으로 가열하는 것이 가능하다.
- [0096] 또 예컨대 표면 후-가교된 수분-흡수성 중합체 구조를 vi) 제조 단계 후에, 소위 "항-고결(anti-caking)"제, 폴리에틸렌글리콜과 같은 흐름 보조제(flow auxiliaries), 사이클로텍스트린 또는 제올라이트와 같은 약취-결합제, 또는 투과성-증진제로 코팅시킴으로써 표면을 보다 더 변형시킬 수 있는 이점이 있을 수 있다.
- [0097] 그러나 보다 바람직한 구현예에 따르면, iv)제조 단계 후, 수분-흡수성 중합체 구조의 표면은 수분-흡수성 중합체 구조의 중량을 기준으로 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.1중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 매우 미세한 입자, 바람직하게는 무기 분말 및 가장 바람직하게는 SiO₂ 화합물과 접촉한다. 가장 바람직한 경우는 수분-흡수성 중합체 구조는 더 이상 다양한 미세 입자 모두와 접촉하지 아니하고, 바람직하게는 무기 또는 유기 분말과 더 이상 접촉하지 아니하며, 가장 바람직하게는 SiO₂ 화합물과 더 이상 접촉하지 아니한다. 이는 특히 상기 열가소성 중합체 또는 상기 분산물질이 iv)제조 단계 후, 바람직하게는 vi)제조 단계 전, 동안 또는 후에 수분-흡수성 중합체 구조에 첨가될 경우에 사용된다. 놀랍게도, 특히 열가소성 중합체를 포함하는 분산물질을 단량체 용액 또는 수분-흡수성 중합체 구조와도 함께 사용하면, 매우 미세한 입자, 특히 무기 분말을 첨가하지 않고도, 단지 종래 기술과 비교할 경우 적어도 상당히 적은 양의 투과성-증진제 또는 유동성 개선제와 같은 무기 분말만을 첨가함으로써, 우수한 투과성 및 흐름 성질을 가지는 흡수성 제품을 얻을 수 있음을 발견하였다. 이러한 맥락에서, 표현 "iv)제조단계 후, 5중량% 미만, 바람직하게는 1중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.1중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 0.01중량% 미만의 미세입자와 접촉하며, 가장 바람직하게는 미세입자와 전혀 접촉하지 않는다"는 건조 후에, 매우 미세한 입자가 표면 후-가교 전, 동안 또는 후를 불문하고 더 이상 사용되지 않으며, 특히 순수한 분말로써나, 매우 미세한 입자 및 용매를 포함하는 현탁액과 같은 유체로써도 아니다. 본 발명에 따른 제조방법의 다른 구현예에 따르면, 단량체 용액의 중량을 기준으로 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 0.01 중량% 미만, 가장 바람직하게는 0 중량%의 미세 입자(바람직하게는 무기 또는 유기 분말, 가장 바람직하게는 무기 분말)가 상기 단량체에 첨가된다.
- [0098] 바람직하게는 상기 언급된 최대 양이 사용되는, 또는 가장 바람직하게는 전혀 사용되지 않는 상기 "매우 미세한 입자"는 바람직하게는 DE10334286에서 언급된 매우 미세한 입자를 의미하는 것으로, 그 매우 미세한 입자의 화학적 조성물질은 바람직하게는 수분-흡수성 중합체 구조의 화학적 조성물질과는 다르다. 매우 미세한 입자는 바람직하게는 체(sieve) 분석으로 결정되며, 200 μm 미만, 바람직하게는 100 μm 미만 및 가장 바람직하게는 50 μm 미만의 입자 크기를 가지고 있다.
- [0099] 상기 목적은 앞에서 기술된 본 발명에 따른 제조방법에 의하여 얻을 수 있는 수분-흡수성 중합체 구조를 통해서도 달성될 수 있다. 이러한 맥락에서, 본 발명에 따른 수분-흡수성 중합체 구조는 수분-흡수성 중합체 구조의 중량을 기준으로 적어도 50 중량%까지, 바람직하게는 70 중량%까지, 보다 바람직하게는 90 중량%까지 카르복실레이트를 갖는 단량체를 포함하는 것이 보다 바람직하다.
- [0100] 또, 본 발명에 따른 수분-흡수성 중합체 구조는 수분-흡수성 중합체 구조의 중량을 기준으로 중합된 아크릴산이 적어도 50 중량%까지, 바람직하게는 70 중량%까지 중합되도록 하며, 상기 중합된 아크릴산은 바람직하게는 적어도 20 몰%까지, 보다 바람직하게는 50몰%까지, 보다 더 바람직하게는 60 내지 85 몰%까지 중화된다.
- [0101] 또, 본 발명에 따른 제조 방법에 의해 얻어질 수 있는 수분-흡수성 중합체 구조는 다음 성질의 적어도 하나, 바람직하게는 모두에 의해 특징지워진다:
- [0102] (β 1) 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 분진 성분인 총 입자 분획(fraction)에 대하여 2% 이하, 바람직하게는 1.5% 이하, 보다 바람직하게는 1% 이하, 보다 더 바람직하게는 0.5% 이하, 가장 바람직하게는 0.3% 이하인 분진 성분;
- [0103] (β 2) 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 유동값(flow value)인 총 입자 분획에 대하여 15 이하, 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 7.5 이하, 및 바람직하게는 적어도 5, 보다 바람직하게는 적어도 5.5 인 유동값;

- [0104] (β3) ERT 441.2-02에 따라 결정된 <25 g/g의 체류(retention)에서, 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 겔 베드 투과성인 적어도 50 다르시(Darcy) 이상, 바람직하게는 적어도 100 다르시(Darcy)이상 및 가장 바람직하게는 적어도 150 다르시(Darcy)이상의 겔 베드 투과성(gel bed permeability:GBP);
- [0105] (β4) ERT 441.2-02에 따라 결정된 ≥25 g/g 내지 <27 g/g의 체류(retention)에서, 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 겔 베드 투과성인 적어도 45 다르시(Darcy) 이상, 바람직하게는 적어도 90 다르시(Darcy)이상 및 가장 바람직하게는 적어도 120 다르시(Darcy)이상의 겔 베드 투과성(gel bed permeability:GBP);
- [0106] (β5) ERT 441.2-02에 따라 결정된 ≥27 g/g 내지 <29 g/g의 체류(retention)에서, 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 겔 베드 투과성인 적어도 40 다르시(Darcy) 이상, 바람직하게는 적어도 70 다르시(Darcy)이상 및 가장 바람직하게는 적어도 100 다르시(Darcy)이상의 겔 베드 투과성(gel bed permeability:GBP);
- [0107] (β6) ERT 441.2-02에 따라 결정된 ≥29 g/g 내지 <31 g/g의 체류(retention)에서, 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 겔 베드 투과성인 적어도 30 다르시(Darcy) 이상, 바람직하게는 적어도 45 다르시(Darcy)이상 및 가장 바람직하게는 적어도 60 다르시(Darcy)이상의 겔 베드 투과성(gel bed permeability:GBP);
- [0108] (β7) ERT 441.2-02에 따라 결정된 ≥31 g/g 내지 <33 g/g의 체류(retention)에서, 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 겔 베드 투과성인 적어도 20 다르시(Darcy) 이상, 바람직하게는 적어도 30 다르시(Darcy) 이상 및 가장 바람직하게는 적어도 40 다르시(Darcy) 이상의 겔 베드 투과성(gel bed permeability:GBP);
- [0109] (β8) ERT 441.2-02에 따라 결정된 ≥33 g/g 내지 <35 g/g의 체류(retention)에서, 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 겔 베드 투과성인 적어도 15 다르시(Darcy) 이상, 바람직하게는 적어도 20 다르시(Darcy) 이상 및 가장 바람직하게는 적어도 25 다르시(Darcy) 이상의 겔 베드 투과성(gel bed permeability:GBP);
- [0110] (β9) ERT 441.2-02에 따라 결정된 ≥35 g/g의 체류(retention)에서, 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 겔 베드 투과성인 적어도 8 다르시(Darcy) 이상, 바람직하게는 적어도 10 다르시(Darcy) 이상 및 가장 바람직하게는 적어도 15 다르시(Darcy) 이상의 겔 베드 투과성(gel bed permeability:GBP).
- [0111] 또 바람직하게는 본 발명에 따른 제조방법에 의해 얻을 수 있는 수분-흡수성 중합체 구조의 구현에는 상기 (β1) 내지 (β9) 특징들의 조합을 가질 수 있고, 하기 특징들의 조합이 구현예로 바람직하다: (β1), (β2), (β3), (β4), (β5), (β6), (β7), (β8), (β9), (β1)(β2), (β3)(β4)(β5)(β6)(β7)(β8)(β9), (β1)(β3)(β4)(β5)(β6)(β7)(β8)(β9), (β2)(β3)(β4)(β5)(β6)(β7)(β8)(β9) 및 (β1)(β2)(β3)(β4)(β5)(β6)(β7)(β8)(β9). 가장 바람직한 특징들의 조합은 (β1)(β2)(β3)(β4)(β5)(β6)(β7)(β8)(β9)이다.
- [0112] 본 발명은 또 다음의 성질 중 적어도 하나를 가지는 수분-흡수성 중합체 구조와 관련된다:
- [0113] (β1) 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 분진 성분인 총 입자 분획(fraction)에 대하여 2% 이하, 바람직하게는 1.5% 이하, 보다 바람직하게는 1% 이하, 보다 더 바람직하게는 0.5% 이하, 가장 바람직하게는 0.3% 이하인 분진 성분;
- [0114] (β2) 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 유동값(flow value)인 총 입자 분획에 대하여 15 이하, 바람직하게는 10 이하, 보다 바람직하게는 7.5 이하, 및 바람직하게는 적어도 5, 보다 바람직하게는 적어도 5.5 인 유동값;
- [0115] (β3) ERT 441.2-02에 따라 결정된 <25 g/g의 체류(retention)에서, 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 겔 베드 투과성인 적어도 50 다르시(Darcy) 이상, 바람직하게는 적어도 100 다르시(Darcy)이상 및 가장 바람직하게는 적어도 150 다르시(Darcy)이상의 겔 베드 투과성(gel bed permeability:GBP);
- [0116] (β4) ERT 441.2-02에 따라 결정된 ≥25 g/g 내지 <27 g/g의 체류(retention)에서, 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 겔 베드 투과성인 적어도 45 다르시(Darcy) 이상, 바람직하게는 적어도 90 다르시(Darcy)이상 및 가장 바람직하게는 적어도 120 다르시(Darcy)이상의 겔 베드 투과성(gel bed permeability:GBP);

permeability:GBP);

- [0117] (β5) ERT 441.2-02에 따라 결정된 ≥ 27 g/g 내지 < 29 g/g의 체류(retention)에서, 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 겔 베드 투과성인 적어도 40 다르시(Darcy) 이상, 바람직하게는 적어도 70 다르시(Darcy) 이상 및 가장 바람직하게는 적어도 100 다르시(Darcy) 이상의 겔 베드 투과성(*gel bed permeability*:GBP);
- [0118] (β6) ERT 441.2-02에 따라 결정된 ≥ 29 g/g 내지 < 31 g/g의 체류(retention)에서, 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 겔 베드 투과성인 적어도 30 다르시(Darcy) 이상, 바람직하게는 적어도 45 다르시(Darcy) 이상 및 가장 바람직하게는 적어도 60 다르시(Darcy) 이상의 겔 베드 투과성(*gel bed permeability*:GBP);
- [0119] (β7) ERT 441.2-02에 따라 결정된 ≥ 31 g/g 내지 < 33 g/g의 체류(retention)에서, 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 겔 베드 투과성인 적어도 20 다르시(Darcy) 이상, 바람직하게는 적어도 30 다르시(Darcy) 이상 및 가장 바람직하게는 적어도 40 다르시(Darcy) 이상의 겔 베드 투과성(*gel bed permeability*:GBP);
- [0120] (β8) ERT 441.2-02에 따라 결정된 ≥ 33 g/g 내지 < 35 g/g의 체류(retention)에서, 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 겔 베드 투과성인 적어도 15 다르시(Darcy) 이상, 바람직하게는 적어도 20 다르시(Darcy) 이상 및 가장 바람직하게는 적어도 25 다르시(Darcy) 이상의 겔 베드 투과성(*gel bed permeability*:GBP);
- [0121] (β9) ERT 441.2-02에 따라 결정된 ≥ 35 g/g의 체류(retention)에서, 본 명세서에서 설명된 시험 방법에 따라 결정된 겔 베드 투과성인 적어도 8 다르시(Darcy) 이상, 바람직하게는 적어도 10 다르시(Darcy) 이상 및 가장 바람직하게는 적어도 15 다르시(Darcy) 이상의 겔 베드 투과성(*gel bed permeability*:GBP).
- [0122] 이러한 맥락에서, 본 발명에 따른 수분-흡수성 중합체 구조는 본 발명에 따른 제조방법에 의해 얻을 수 있는 수분-흡수성 중합체 구조와 동일한 성질을 갖는 것이 바람직하다. 또 본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 공정과 관련하여 기재된 상기 값들이 바람직하며, 본 발명에 따른 수분-흡수성 중합체는 본 발명에 따른 성질의 상한값 없는 하한값으로써, 가장 바람직한 하한값의 20 배, 바람직하게는 10배 및 특히 바람직하게는 5 배를 가지는 것이 바람직하다.
- [0123] 본 발명에 따른 수분-흡수성 중합체 구조 및 본 발명에 따른 제조방법에 의해 얻어질 수 있는 수분-흡수성 중합체 구조의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 중합체 구조는 5 중량% 미만, 바람직하게는 1 중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 매우 미세 입자, 바람직하게는 무기 또는 유기 분말, 보다 바람직하게는 무기 분말 및 가장 바람직하게는 SiO 화합물을 포함한다. 수분-흡수성 중합체 구조는 가장 바람직하게는 무기 또는 유기 분말을, 보다 바람직하게는 무기 분말을, 가장 바람직하게는 SiO 화합물을 전혀 포함하지 않는다.
- [0124] 상기 기술된 목적은, 본 발명에 따른 수분-흡수성 중합체 구조 또는 본 발명에 따른 제조방법에 의해 얻을 수 있는 수분-흡수성 중합체 구조 및 기질(substrate)을 포함하는 조성물질을 통해서도 달성된다. 이러한 맥락에서, 본 발명에 따른 수분-흡수성 중합체 구조 및 기질은 서로 단단히 결합되는 것이 바람직하다. 바람직한 기질에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리아미드와 같은 중합체 필름, 금속, 부직포, 플러프, 티슈(tissue), 직물, 천연 또는 합성 섬유, 또는 다른 폼(foam)가 있다. 본 발명에 따른 조성물질은 본 발명에 따른 수분-흡수성 중합체 구조의 양을 의문의 조성물질의 총 중량을 기준으로, 약 15 내지 100 중량% 범위, 바람직하게는 약 30 내지 100 중량% 범위, 보다 바람직하게는 약 50 내지 99.99 중량% 범위 및 보다 더 바람직하게는 약 70 내지 99 중량% 범위를 포함하는 적어도 하나의 영역을 포함하는 것이 바람직하며, 그 영역은 바람직하게는 적어도 0.01 cm³ 이상, 바람직하게는 적어도 0.1 cm³ 이상 및 가장 바람직하게는 적어도 0.5 cm³ 이상을 가진다.
- [0125] 본 발명에 따른 조성물질의 보다 바람직한 구현예에 따르면, 이는 WO 02/056812A1에서 "흡수성 물질"로 개시된 것과 같은 평면 조성물질이다. 특히 조성물질의 정밀구조, 그 성분의 단위면적 당 질량 및 그 두께와 관련하여, 상기 WO02/056812A1의 개시된 성분은 본 명세서에서 참조문헌으로 삽입되며, 본 발명 개시물의 일부를 나타낸다.
- [0126] 상기 목적은 조성물질을 제조하는 방법에 의해 달성될 수 있으며, 여기서, 본 발명에 따른 수분-흡수성 중합체 구조 또는 본 발명에 따른 제조방법에 의해 얻을 수 있는 수분-흡수성 중합체 구조 및 기질 및 선택적인 첨가제는 서로가 접촉한다. 사용되는 기질은 바람직하게는 본 발명에 따른 조성물질과 관련하여 위에서 이미 언급된

기질이다.

- [0127] 또, 상기 목적은 상기 설명된 제조방법에 의해 얻을 수 있는 조성물질에 의해 달성될 수도 있으며, 상기 조성물질은 바람직하게는 상기 설명된 본 발명에 따른 조성물질과 동일한 성질을 가지고 있다.
- [0128] 또, 상기 언급된 목적은 본 발명에 따른 중합체 구조 또는 본 발명에 따른 조성물질을 포함하는 화학적 제품에 의해 달성될 수 있다. 바람직한 화학적 제품에는 특히 폼(foam), 성형품(shaped articles), 섬유(fibres), 포일(foils), 필름(films), 케이블(cables), 실링제(sealing materials), 액체-흡수 위생 용품(liquid-absorbing hygiene articles)(특히 기저귀 및 위생 타올), 식물 또는 진균 성장-조절제용(plant and fungal growth-regulating agents) 또는 식물 보호 활성화합물용(plant protection active compounds) 캐리어(carrier), 첨가제(건축자재(building materials), 포장재(packaging material) 또는 토양 첨가제(soil additives)용)이 있다.
- [0129] 또 본 발명에 따른 중합체 구조 또는 본 발명에 따른 조성물질의 화학적 제품, 바람직하게는 앞서 언급된 화학 제품, 특히 기저귀 또는 위생 타올과 같은 위생 용품에서의 용도, 식물 또는 진균 성장-조절제용 또는 식물 보호 활성화합물용 캐리어로써 초흡수성 입자의 용도는 앞서 언급한 목적을 달성하도록 한다. 식물 또는 진균 성장-조절제용 또는 식물 보호 활성화합물용 캐리어로써 초흡수성 입자의 용도에 있어서, 상기 식물 또는 진균 성장-조절제 또는 식물 보호 활성 화합물은 캐리어에 의해 조절된 시간 동안에 방출될 수 있는 것이 바람직하다.
- [0130] 또, 앞서 언급된 목적은 열가소성 중합체를, 바람직하게는 위에서 언급한 열가소성 중합체, 분산제(dispersion agent) 및 선택적인 분산제(dispersing agent)를 포함하는 분산물질 형태의 열가소성 중합체를 위에서 설명된 단량체 용액에 대한 첨가제로 또는 수분-흡수성 중합체 구조에 대한 표면-변형제로 사용함으로써 달성될 수 있다.
- [0131] 이하 도면, 시험 방법 및 비-제한적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 한다.

실시예

- [0133] **시험방법**
- [0134] 유동값(FFC 값)의 결정
- [0135] FFC 값은 사일로(silo) 내의 벌크 제품의 유동 성질에 대한 정보를 제공한다. 측정하기 위하여, 벌크제품을 다양한 로드(load)에 노출시킨다. 유동 성질은 다음과 같은 특징이 부여될 수 있다:
- [0136] $FFC < 1$ 비-유동
- [0137] $1 < FFC < 2$ 매우 점착성
- [0138] $2 < FFC < 4$ 점착성
- [0139] $4 < FFC < 10$ 용이-유동
- [0140] $10 < FFC$ 자유-유동
- [0141] 벌크 제품이 커다란 노력이 없이도 흐르도록 만들어진 경우, 예컨대 벌크 제품이 고결(consolidation)되지 않고 호퍼(hopper) 또는 사일로(silo) 밖으로 흐를 경우, 우수한 유동 성질이 존재하게 된다. 벌크 제품의 유동이 약할 경우, 유출하는데 있어서 방해가 발생하거나, 이송 또는 저장하는 동안 고결된다. 용어 "유동"은 벌크 제품이 로드(load)하에서 소성 변형됨을 의미한다.
- [0142] FFC를 결정하기 위한 정확한 시험 과정에 대한 추가적인 정보는 Dr. Ing. Dietmar Schulze의 2002년 2월 기사인 "Das automatische Ringscherger mit RST-01.pc[The automatic ring shear tester RST-01.pc]" 및 2002년 기사인 "Fließeigenschaften von schüttgutern und verfahrenstechnische Siloauslegung[Flow properties of bulk goods and process technology silo design]"에서 찾을 수 있다. 수동적으로 작동되는 고리 전단 시험기(ring shear tester) RST01.01의 변형품이 본 실험에서 측정하는데 사용되었다.

- [0143] 분진 성분의 결정

- [0144] 분진 성분은 독일 회사, Palas의 "Dust View"형 장치에 의해 결정된다. 이를 위하여, 시료 30.00g을 음극선관에 두었다. 측정 시작쯤에 음극선 플랩(flap)이 자동적으로 열리고, 시료는 분진 저장소로 떨어진다. 분진 형성으로 인한 레이저 빔의 감소(투과율 저하)가 측정된다. 상기 값은 분진 성분, 즉 흐림(clouding)을 1 내지 100의 범위의 퍼센트에서 결정된다. 분진 성분은 측정 시작할 때의 값을 시작으로 혼탁된 성분을 결정하기 위하여 30 초 후에 분진 값을 측정한다. 따라서 분진 성분은 시작 값 및 분진 값의 합으로부터 얻어진다.
- [0145] 겔 베드 투과성의 결정
- [0146] 겔 베드 투과성(gel bed permeability)은 US 6,387,495B1에 개시된 시험 방법으로 결정되며, 이는 US 6,387,495B1에 개시된 것처럼 대기압하(대기압 +0.3psi하는 아님)에서 실행된다.
- [0147] **실시예**
- [0148] 수분-흡수성 중합체 구조의 제조
- [0149] 600 g 아크릴산을 포함하는 단량체 용액을 70 mol%까지의 소듐하이드록사이드 용액(466.22 g, 50%의 강한 NaOH), 900.26 g 물, 1.44 g 폴리에틸렌 글리콜 300 디아크릴레이트 및 1.44 g 모노알릴 폴리에틸렌 글리콜 450 모노아크릴산 에스테르로 중화시킨 후, 질소를 가지고 세정하여 용해된 산소를 제거하고, 4℃의 출발 온도까지 냉각하였다. 출발 온도에 도달되면, 초기 용액(10 g H₂O 내의 0.6 g 소듐 퍼옥시디설페이트, 10 g H₂O 내의 0.014 g 35% 강한 하이드로젠 퍼옥사이드 용액 및 10 g H₂O 내의 0.03 g 아스코빅산)을 첨가하였다. 약 100℃의 최종 온도에 도달하였을 때, 고기 민서기(meat mincer)로 형성된 겔을 분쇄하고, 건조 캐비닛에서 2시간 동안 건조시켰다. 건조된 중합체를 거칠게 파쇄하고, 5 mm의 체(sieve)를 갖는 링 비어터 미분기(ring beater mill)(Retsch ZM1사)로 연삭한 뒤, 체질을 하여 150 내지 850 μm의 입자 크기를 갖는 분말을 얻었다.
- [0150] 후-가교
- [0151] 100 g 분말과 1.0 g 에틸렌 카보네이트 및 3 g 탈이온수를 포함하는 후-가교 용액을 수직 믹서기(MTI-Mischtechnik Industrietanlagen GmbH, type LM 1.5/5)로 혼합한 뒤, 믹서기 내의 중합체 분말에 0.45 mm 캐놀러(cannula)를 갖는 주사기로 상기 용액에 사용하였다. 이후 수용액으로 코팅된 분말 A를 순환 공기 캐비닛 내에서 185℃, 30분간 가열하였다. 수분-흡수성 중합체 분말 B를 얻었다(비교 중합체)
- [0152] 실시예 1(단량체 용액에 중합체 분산물질의 첨가)
- [0153] 상기 제조예가 반복되며, 상기 단량체 용액에 존재하는 아크릴산의 양을 기준으로 1 중량%의 열가소성 중합체 에멀전 Lurapret[®] 456(고형 성분을 기초로함)을 단량체 용액에 첨가하였다. 수분-흡수성 중합체 분말 C를 얻었다.
- [0154] 실시예 2(단량체 용액에 중합체 분산물질의 첨가)
- [0155] 상기 제조예가 반복되며, 상기 단량체 용액에 존재하는 아크릴산의 양을 기준으로 1 중량%의 열가소성 중합체 에멀전 Lurapret[®] DPS(고형 성분을 기초로함)을 단량체 용액에 첨가하였다. 수분-흡수성 중합체 분말 D를 얻었다.
- [0156] 실시예 3(단량체 용액에 중합체 분산물질의 첨가)
- [0157] 상기 제조예가 반복되며, 상기 단량체 용액에 존재하는 아크릴산의 양을 기준으로 0.5중량%, 0.75중량%, 1.0중량% 또는 1.5중량%의 열가소성 중합체 에멀전 Airflex 315를 각각 단량체 용액에 첨가하였다. 수분-흡수성 중합체 분말 E, F, G 및 H를 얻었다.

[0158] 실시예 4(단량체 용액에 중합체 분산물질의 첨가)

[0159] 상기 제조예가 반복되며, 상기 단량체 용액에 존재하는 아크릴산의 양을 기준으로 1.0 중량%의 열가소성 중합체 에멀전 ALBERDINGK[®] AC(고형 성분을 기초로 함)을 단량체 용액에 첨가하였다. 수분-흡수성 중합체 분말 I를 얻었다.

[0160] 중합체 분말 B 내지 I의 성질을 다음의 표 1에 표시하였다.

표 1

중합체 분말	지체 [g/g]	GBP [Darcy]
B	28.4	14.0
C	29.0	90.8
D	29.0	94.5
E	28.6	74.8
F	28.7	79.9
G	28.3	107.2
H	28.4	113.3
I	28.0	126.6

[0161]

[0162] 표 1을 살펴보면, 열가소성 중합체를 단량체 용액에 첨가한 결과 대략적으로 동일한 체류를 지니면서도 투과성에서는 상당한 증가를 나타내고 있음을 알 수 있다.

[0163] 실시예 5(후-가교 동안 중합체 분산물질의 첨가)

[0164] 상기 제조예가 반복되며, 분말 A가 1,000ppm의 중합체 분산물질과 접촉될 양만큼의 열가소성 중합체 에멀전 ALBERDINGK[®] AC 2538을 후-가교제 용액에 첨가하였다. 수분-흡수성 중합체 분말 J를 얻었다.

[0165] 실시예 6(후-가교 동안 중합체 분산물질의 첨가)

[0166] 상기 제조예가 반복되며, 분말 A가 1,000ppm의 중합체 분산물질과 접촉될 양만큼의 열가소성 중합체 에멀전 ALBERDINGK[®] AC 2538을 후-가교제 용액에 첨가하였다. 수분-흡수성 중합체 분말 K를 얻었다.

[0167] 실시예 7(후-가교 동안 중합체 분산물질의 첨가)

[0168] 상기 제조예가 반복되며, 분말 A가 1,000ppm의 중합체 분산물질과 접촉될 양만큼의 열가소성 중합체 에멀전 ALBERDINGK[®] AC 75036을 후-가교제 용액에 첨가하였다. 수분-흡수성 중합체 분말 L을 얻었다.

[0169] 실시예 8(후-가교 동안 중합체 분산물질의 첨가)

[0170] 상기 제조예가 반복되며, 분말 A가 3,000ppm의 중합체 분산물질과 접촉될 양만큼(고형 성분을 기초로 함)의 열가소성 중합체 에멀전 Lurapret[®] D313을 후-가교제 용액에 첨가하였다. 수분-흡수성 중합체 분말 M을 얻었다. 추가적인 실험에서, 분말 A가 100ppm, 300ppm, 500ppm, 1,000ppm 및 5,000ppm의 중합체 분산물질과 접촉될 양만

크의 열가소성 분말을 또한 첨가하였다. 그 결과는 도 1에서 보여질 수 있다.

[0171] 실시예 9(후-가교 동안 중합체 분산물질의 첨가)

[0172] 상기 제조예가 반복되며, 분말 A가 1,000ppm의 중합체 분산물질과 접촉될 양만큼(고형 성분을 기초로 함)의 열가소성 중합체 에멀전 Lurapret[®] D500을 후-가교제 용액에 첨가하였다. 수분-흡수성 중합체 분말 N을 얻었다.

[0173] 중합체 분말 B 및 J 내지 N의 성질을 다음의 표 2에 표시하였다.

표 2

중합체 분말	지체[g/g]	GBP[Darcy]
B	28.4	14.0
C	29.0	90.8
D	29.0	94.5
E	28.6	74.8
F	28.7	79.9
G	28.3	107.2
H	28.4	113.3
I	28.0	126.6

[0174]

[0175] 표 2를 살펴보면, 후-가교하는 동안 열가소성 중합체를 단량체 용액에 첨가한 결과, 예컨대 SiO 분말과 같은 매우 미세한 무기물 입자를 첨가하지 않고서도 대략적으로 동일한 체류(retention)를 갖으면서도 투과성에서는 상당한 증가를 나타내는 것을 알 수 있다. 도 1을 살펴보면, 열가소성 중합체의 양이 증가됨에 따라, 투과성이 증가됨을 알 수 있다. 우수한 투과성을 획득하기 위하여 어느 매우 미세한 입자도 사용할 필요가 없기 때문에, 특별히 낮은 분진 성분을 지닌 수분-흡수성 분말을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0132] 도 1은 열가소성 중합체 분산물질 Lurapret[®] D313 양의 증가에 따른 체류(retention)에의 영향 및 상기 중합체 분산물질을 후-가교제 용액에 첨가함에 따른 투과성의 영향을 보여준다.

도면

도면1

