(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C08B 37/02

(45) 공고일자 2000년01월15일
(11) 등록번호 10-0238386
(24) 등록일자 1999년10월13일

(21) 출원번호 10-1992-0019656
(22) 출원일자 1992년10월24일
(65) 공개번호 특1993-0012829
(43) 공개일자 1993년07월21일

(30) 우선권주장 782,853 1991년10월25일 미국(US)
808,086 1991년12월11일 미국(US)

(73) 특허권자 킴벌리-클라크 월드와이드, 인크. 로날드 디. 맥크레이
미국 54956 위스콘신주 니나 노쓰 레이크 스트리트 401
(72) 발명자 신닝
미합중국54914위스콘신주애플톤웨스트에이쓰스트리트2641
통썬
미합중국54956위스콘신주니나골프브릿지드라이브1747아파트먼트8
(74) 대리인 주성민

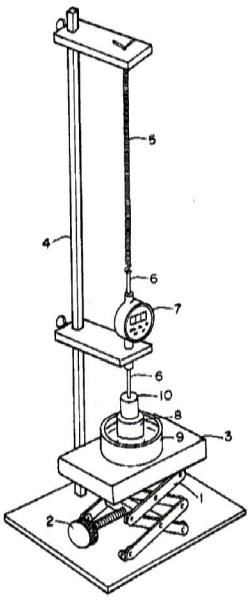
심사관 : 김형준

(54) 흡수성이 개선된 카르복시알킬폴리사카라이드 및 그의 제조방법

요약

본 발명은 흡수성이 개선된, 수팽윤성이며 일반적으로 수불용성인 카르복시알킬 폴리사카라이드의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 방법은 카르복시알킬 폴리사카라이드 및 물로 이루어진 용액을 형성하는 단계, 용액으로부터 카르복시알킬 폴리사카라이드를 회수하는 단계 및 상기 회수된 카르복시알킬 폴리사카라이드를 열처리하는 단계로 이루어진다. 또한, 본 발명은 흡수성이 개선된 카르복시알킬 폴리사카라이드에 관한 것이다.

대표도



명세서

[발명의 명칭]

흡수성이 개선된 카르복시알킬 폴리사카라이드 및 그의 제조 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 흡수성 물질의 부하시의 흡수능을 측정하기 위한 장치.

제2도 내지 10도는 표 1 내지 5에 나타낸 물리적 특성 시험 결과의 그래프.

* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명

1 : 실험용 잭 2 : 조절용 노브

3 : 플랫포옴 4 : 실험용 스탠드

5 : 스프링 6 : 두께 메터 프로브

7 : 하우징 8 : 시료 컵

9 : 페트리 디쉬 10 : 중량 추

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 흡수성이 개선된 카르복시알킬 폴리사카라이드에 관한 것이다. 구체적으로는, 본 발명은 부하시에 액체 흡수능을 갖는 카르복시알킬 폴리사카라이 및 그의 제조 방법에 관한 것이다.

초강력흡수재로 공지된 흡수성 물질의 일회용 흡수성 개인용 위생용품으로서의 용도는 공지되어 있다. 그러한 흡수성 물질은 일반적으로 기저귀, 배변 훈련 팬티, 성인 실금자용 제품, 여성용 위생용품 등과 같은 흡수성 제품에 이용되어 그러한 제품의 흡수능은 증가시키는 반면 그들의 총 벌크는 감소시킨다. 그러한 흡수성 물질은 일반적으로 흡수성 제품에서 목재 펄프 플러프의 매트릭스와 같은 섬유성 매트릭스로 존재한다. 목재 펄프 플러프의 매트릭스는 일반적으로 플러프 g(그램) 당 액체 약 6 g을 흡수하는 능력을 갖는다. 상기한 흡수성 물질은 일반적으로 물 중에서 그들 중량의 약 10배 이상, 바람직하게는 약 20배 및 종종 100배 이하의 흡수능을 갖는다. 명백하게, 개인용 위생용품에 그러한 흡수성 물질을 혼입시키면 층 벌크는 감소되는 반면 그러한 제품의 흡수능은 증가될 수 있다.

여러 종류의 물질이 개인용 위생용품에서 흡수성 물질로서 사용되는 것으로 알려져 있다. 그러한 물질에는 아가, 펙틴, 검, 카르복시알킬 전분, 카르복시알킬 셀룰로오스 등과 같은 천연 물질 및 폴리아크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 가수분해된 폴리아크릴로니트릴 동과 같은 합성 물질이 포함된다. 천연 물질인 흡수성 물질은 개인용 위생용품에 사용되는 것으로 알려져 있지만, 그러한 제품에 폭 넓게 사용되지는 못해왔다. 천연 흡수성 물질은 그들의 흡수성이 폴리아크릴레이트와 같은 합성 흡수성 물질의 흡수성에 비해 나쁘기 때문에, 적어도 일부는 개인용 위생용품에서 폭 넓게 사용되지 못했다. 구체적으로 말하면, 많은 천연 물질은 액체로 팽윤될때 연질의 젤라틴성 덩어리를 형성하는 경향이 있다. 흡수성 제품에 이용될 때, 그러한 연질의 젤라틴성 덩어리의 존재는 흡수성 물질이 혼입되는 섬유성 매트릭스내에서 액체의 전달을 방해하는 경향이 있다. 이러한 현상은 겔 블록킹으로 알려져있다. 일단 겔 블록킹이 발생되면, 이후의 배설 액체는 제품에 의해 효율적으로 흡수될 수 없으므로 제품이 액체를 누출하는 현상이 생긴다. 또한, 많은 천연 물질은 특히 의부 압력이 가해질 때 낮은 흡수성을 나타낸다.

이와 반대로, 합성 흡수성 물질은 종종 일반적으로 경질이며, 비젤라틴 특성을 유지하여 대량의 액체를 흡수할 수 있다. 따라서, 합성 흡수성 물질은 겔 블록킹의 발생 가능성을 최소화하면서 흡수성 제품에 혼입될 수 있다.

카르복시알킬 셀룰로오스 물질 및 기타 카르복시알킬 폴리사카라이드는 당업계에 공지되어 있다. 일반적으로, 카르복시알킬 셀룰로오스 물질은 임의로 알코올의 존재하에 클로로알카노산, 바람직하게는 모노클로로아세트산과 같은 카르복시알킬화 반응물, 및 수산화 나트륨과 같은 알칼리로 처리된 셀룰로오스성 물질로부터 형성된다. 이러한 방법은 예를 들면, 1973년 3월 27일자로 챠테르제(Chatterjee) 등에게 허여된 미합중국 특허 제3,723,413호에 기재되어 있다. 그러한 카르복시알킬 셀룰로오스는 일반적으로 수용성이다. 그러한 수용성 카르복시알킬 셀룰로오스를 불용성으로 만드는 여러 방법이 공지되어 있다.

1953년 5월 19일자로 엘리옷(Elliott)에게 허여된 미합중국 특허 제2,639,239호에는 상업적으로 시판되며 수용성인, 치환도가 약 0.5 내지 약 1인 카르복시메틸 셀룰로오스의 알칼리 금속염을 10시간 이하 동안 열처리하여 그러한 수용성 카르복시메틸 셀룰로오스가 고팽윤성의 겔 입자를 형성할 수 있도록 하는 방법이 기술되어있다.

유사하게, 상기 미합중국 특허 제3,723,413호에는 잔류하는 카르복시알킬화반응물 및 부산물의 존재하에 카르복시알킬 셀룰로오스를 열처리하여 카르복시알킬셀룰로오스를 수불용성으로 만들고, 바람직한 액체 흡수성 및 보유 특성을 갖도록하는 방법이 기술되어 있다.

1968년 4월 23일자로 레이드(Reid)에게 허여된 미합중국 특허 제3,379,720호에는 임의의 불활성 매체 중에서 수용성 폴리사카라이드를 슬러리화시키고, 상기 폴리사카라이드를 산성화시키고, 산성화된 폴리사카라이드로부터 과량의 산을 제거하고, 그것을 건조시키고 열경화시키는 단계로 이루어지는 셀룰로오스의 에테르 및 에스테르와 같은 변성 폴리사카라이드의 제조 방법이 기재되어 있다.

1987년 8월 25일자로 겔만(Gelman) 등에게 허여된 미합중국 특허 제4,689,408호에는 카르복시메틸 셀룰로오스의 염의 제조 방법이 기재되어 있다. 이방법은 카르복시메틸 셀룰로오스를 물로 처리하고, 카르복시메틸 셀룰로오스에 대한 비용매를 첨가하고, 카르복시메틸 셀룰로오스를 회수하는 단계로 이루어진다. 카르복시메틸 셀룰로오스는 카르복시메틸 셀룰로오스 그램 당 적어도 25 g의 액체를 흡수할 수 있는 것으로 언급되어 있다.

불행히도, 공지된 카르복시알킬 폴리사카라이드 물질은 많은 합성의 고흡수성 물질에 비교할 만한 흡수성을 갖지 못한다. 이러한 점은 흡수성 개인용 위생용품에서의 그러한 카르복시알킬 폴리사카라이드의 폭 넓은 사용을 방해하는 요인이 된다.

합성의 고흡수성 물질과 흡수성이 유사하여 개인 위생용 흡수성 제품에 사용하기에 직합한 천연의 고흡수성 물질을 개발하여 제조하는 것이 요망된다.

본 발명은 수팽윤성 수불용성 카르복시알킬 폴리사카라이드의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 수용

성 카르복시알킬 폴리사카라이드와 물로 이루어지는용액을 형성하는 단계를 포함한다. 카르복시알킬 폴리사카라이드의 평균 치환도는 약 0.3 내지 약 1.5이다. 이 카르복시알킬 폴리사카라이드를 상기 용액으로부터 회수하고 카르복시알킬 폴리사카라이드를 가교 결합시키기에 충분한 온도에서 충분한시간 동안 열처리한다.

본 발명은 또한 수팽윤성이고, 일반적으로 수불용성인 카르복시알킬 폴리사카라이드에 관한 것이다. 카르복시알킬 폴리사카라이드는 평균 치환도가 약 0.3 내지 약 1.5이고, 부하시의 흡수능이 약 17 이상이고 자유 팽윤능이 g 당 약 20 g 이 상임을 특징으로 한다.

한면에서, 본 발명은 수팽윤성 수불용성 카르복시알킬 폴리사카라이드의 제조 방법에 관한 것이다. 이 방법은 카르복시알킬 폴리사카라이드와 물로 이루어지 용액을 형성하는 단계를 포함한다. 이 카르복시알킬 폴리사카라이드를 용액으로부터 회수하고 카르복시알킬 폴리사카라이드를 가교 결합시키기에 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 열처리한다.

본 발명에 사용하기에 적합한 카르복시알킬 폴리사카라이드로는 카르복시메틸 셀룰로오스, 카르복시에틸 셀룰로오스, 카르복시알킬 카라기난, 카르복시알킬 아가, 카르복시알킬 겔란 검 등과 같은 카르복시알킬 셀룰로오스 및 이들의 혼합물을 들 수가 있다. 바람직한 카르복시알킬 폴리사카라이드는 카르복시알킬 셀룰로오스이며, 바람직한 카르복시알킬 셀룰로오스는 카르복시메틸 셀룰로오스이다. 임의의 카르복시알킬 폴리사카라이드가 본 발명에 사용하기에 적합하다면, 그 중 카르복시알킬 셀룰로오스가 바람직하다. 따라서, 다음에 설명될 바람직한 실시태양에서는 카르복시알킬 폴리사카라이드로서 카르복시알킬 셀룰로오스를 사용할 것이다. 그러나, 다른 적합한 카르복시알킬 폴리사카라이드가 사용될 수도 있다는 것을 이해하여야 한다.

카르복시알킬 셀룰로오스의 제조 방법은 당업계의 숙련자에게 공지되어 있다. 적합하게는 목재 펄프 플러프, 목화, 목화 린터 등과 같은 셀룰로오스성 물질이 제공된다. 셀룰로오스성 물질은 섬유 형태 또는 미랍자 형태로 분쇄된 섬유 형태일수 있다. 셀룰로오스성 물질을 알코올과 같은 불활성 용매 중에 분산시키고 카르복시알킬화제를 분산액에 첨가한다. 카르복시알킬화제는 일반적으로 모노클로로아세트산과 같은 클로로알카노산 및 수산화 나트륨으로 이루어진다.

카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 용액을 직접 형성하는 방식으로 출발 폴리사카라이드의 카르복시알킬화를 수행하는 것이 가능할 수 있다는 것을 이해하여야 한다. 즉, 카르복시알킬화 과정은 카르복시알킬 셀룰로오스를 형성하자마자 물에 용해시키는 방식으로 수성 매체에서 수행할 수 있다. 이러한 방법에서는, 카르복시알킬 셀룰로오스의 형성 단계와 카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 용액의 형성 단계사이에 회수 단계를 필요로 하지 않는다.

본 발명에 사용하기에 적합한 카르복시알킬 셀룰로오스의 평균 치환도는 일반적으로 약 0.3 내지 약 1.5, 바람직하게는 약 0.4 내지 약 1.2이다. 치환도는 셀룰로오스성 물질의 무수글루코오스 단위 상에 존재하는 카르복실기의 평균수를 의미한다. 카르복시알킬 셀룰로오스의 평균 치환도가 약 0.3 내지 약 1.5 범위일 경우, 카르복시알킬 셀룰로오스는 일반적으로 수용성이다.

본 명세서에서는 카르복시알킬 셀룰로오스가 물 중에 용해되어 진용액을 형성하거나, 또는 진용액을 형성하지는 않을 지라도 물에서 상당히 많이 팽윤될 경우, 카르복시알킬 셀룰로오스는 수용성인 것으로 간주될 것이다.

광범위한 분자량의 카르복시알킬 셀룰로오스가 이용될 수 있다. 비교적 고분자량의 카르복시알킬 셀룰로오스가 본 발명에 사용하기에 적합하다. 일반적으로 2.0 중량% 수용액에서의 카르복시알킬 셀룰로오스의 점도를 기준으로 그의 분자량을 표시하는 것이 가장 용이하다. 본 발명에 사용하기에 적합한 카르복시메틸 셀룰로오스의 2.0 중량% 수용액에서의 점도는 일반적으로 약 50 내지 약 80,000 센티포이즈, 바람직하게는 약 2,000 내지 약 80,000 센티포이즈, 가장 바람직하게는 약 20,000 내지 약 80,000 센티포이즈이다.

적합한 카르복시알킬 셀룰로오스가 많은 제조업자에 의해 상업적으로 시판된다. 상업적으로 시판되는 카르복시알킬 셀룰로오스의 예는 아쿠알론 캄파니사로 부터 아쿠알론(Aqualon)™ 또는 블라노스(Blanose)™ 셀룰로오스 검의 상품명으로 상업적으로 시판되는 카르복시메틸 셀룰로오스이다.

카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 용액은 용액 총 중량을 기준으로 적합하게는 카르복시알킬 셀룰로오스 약 0.01 내지 약 90 중량%, 유리하게는 약 0.01 내지 약 30 중량%, 바람직하게는 약 2 내지 약 25 중량%로 이루어진다. 카르복시알킬 셀룰로오스는 약 30 중량% 이상의 물, 유리하게는 약 50 중량%의 물, 바람직하게는약 75 중량%의 물, 가장 바람직하게는 약 100 중량%의 물로 이루어진 용매 중에서 용해되는 것이 적합하다. 물과 함께 보조용매가 이용될 경우, 다른 적합한 용매로는 메탄올, 에탄올 및 아세톤을 들 수가 있다.

카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 용액 및 회수된 카르복시알킬 셀룰로오스는 산성, 중성 또는 약염기성일 수 있다. 본 명세서에서 산도는 몰 산도(DA)를 기준으로 나타낼 수 있다. 몰 산도는 유리산, 카르복실기 수를 유리산 또는 염형태의 카르복실기 층수로 나눈 값으로 정의된다. 몰 산도는 유리산기가 거의 없고, 잔류 염기가 있다하더라도 거의 없는 본질적으로 완전히 중화된 카르복시알킬 셀룰로오스를 사용한다고 가정할 경우, 적합하게는 0.07 미만, 바람직하게는 약 0.05 미만이다. 카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 용액은 염산, 질산 등과 같은 무기산의 수용액 또 아세트산과 같은 유기산의 수용액을 첨가하여 산성화시킬 수 있다.

염기성 pH를 가진 카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 용액을 제공할 필요가 있을 경우, 수산화 나트륨, 수산화 칼륨, 암모니아 등의 수용액과 같은 염기를 용액에 첨가할 수 있다.

카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 용액의 pH는 적합하게는 약 5.0 내지 약 11.0, 유리하게는 약 6.0 내지 약 10.0, 바람직하게는 약 6.5 내지 약 9의 범위일 것이다. 회수된 카르복시알킬 셀룰로오스의 pH는 일

반적으로 용액의 pH와 같을 것이다. 그러나, 카르복시알킬 셀룰로오스가 증발 건조법에 의해 회수될 경우, 증발 건조 단계는 카르복시알킬 셀룰로오스 용액이 초기에 염기성이라면 그것의 pH를 낮추는 경향이 있다는 점에 주의해야 한다.

본 발명의 카르복시알킬 셀룰로오스가 기저귀, 배변 훈련 팬티, 여성용 위생용품 등과 같은 개인 위생용품에 사용될 경우, 카르복시알킬 셀룰로오스는 일반적으로 중성인 것이 바람직하다. 이때문에, 카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 용액은 일반적으로 중성 pH를 갖도록 형성되는 것이 바람직하다. 별법으로, 카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 용액이 산성 또는 염기성 pH를 갖도록 형성된다면, 회수된 카르복시알킬 셀룰로오스는 중화될 수 있다. 예를 들면, 용액이 산성이라면, 회수된 카르복시알킬 셀룰로오스는 산성일 것이다. 회수된 카르복시알킬 셀룰로오스는 예를 들면, 암모니아와 같은 가스상 염기와 접촉됨으로써 중화될 수 있다.

카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 용액은 카르복시알킬 셀룰로오스가 물에 용해되는 임의의 온도에서 형성될 수 있다. 일반적으로, 그러한 온도는 약 10 내지100 ℃의 범위에 들 것이다. 카르복시알킬 셀룰로오스의 용액은 일반적으로 교반시키며 형성하는 것이 바람직하다. 카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 용액을 형성한 후에, 카르복시알킬 셀룰로오스를 용액으로부터 회수한다. 카르복시알킬 셀룰로오스의 흡수 특성을 부적합하게 저하시키지 않고 용액으로부터 카르복시알킬 셀룰로오스를 회수하는 임의의 방법이 본 발명에 사용하기에 적합하다. 그러한 방법의 예로는 증발 건조법, 동결 건조법, 침전법, 임계점 건조법 등을 들 수가 있다.

일반적으로, 카르복시알킬 셀룰로오스는 약 10 내지 약 100 ℃, 바람직하게는약 50 내지 약 80℃ 범위의 온도에서 증발 건조시켜 회수할 수 있다. 자연적으로, 용액이 가압하에 놓여진다면 고온이 이용될 수 있다. 용액이 진공하에 놓여진다면 저온이 이용될 수 있다.

다른 회수법으로는 메탄올, 에탄올 또는 아세톤과 같은 침전제를 카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 용액에 첨가하여 용액의 카르복시알킬 셀룰로오스를 침전시키는 침전법을 들 수가 있다. 그후에, 카르복시알킬 셀룰로오스를 여과에 의해 회수할 수 있다. 카르복시알킬 셀룰로오스를 회수하는 데 침전법이 이용된다면, 회수된 카르복시알킬 셀룰로오스를 세척하여 침전제를 제거하는 것이 바람직하다. 카르복시알킬 셀룰로오스가 회수되는 형태에 따라서, 카르복시알킬 셀룰로오스 형태의 변형이 요구되거나 또는 요망될 수 있다. 예를 들어, 증발 건조법이 이용된다면, 카르복시알킬 셀룰로오스는 필름 또는 시이트 형태로 회수될 수 있다. 필름 또는 시이트 물질을 물질의 입자 또는 플레이크상으로 분쇄하는 것이 바람직하다.

원하는 카르복시알킬 셀룰로오스의 형태는 그것이 사용되는 용도에 많이 좌우될 것이다. 카르복시알킬 셀룰로오스가 흡수성 개인용 위생용품에 사용될 경우, 카르복시알킬 셀룰로오스는 분산 입자, 섬유 또는 플레이크 형태인 것이 일반적으로 바람직하다. 입자 형태일 경우, 입자의 최대 단면 직경은 일반적으로 약 50 내지 약 2,000㎛(마이크로미터), 바람직하게는 약 100 내지 약 1,000㎛, 가장 바람직하게는 약 300 내지 약 600㎛의 범위이다.

회수된 카르복시알킬 셀룰로오스를 승온에서 열처리하여 카르복시알킬 셀룰로오스를 가교 결합시킨다. 일반적으로, 카르복시알킬 셀룰로오스를 바람직하지 못하게 손상시키지 않고, 원하는 정도의 가교 결합을 이룰 수 있는 온도 및 시간의 임의의 조합이 본 발명에 이용되기에 적합하다. 일반적으로, 카르복시알킬 셀룰로오스는 약 100 내지 약 250 ℃, 유리하게는 약 120 내지 약 200 ℃, 바람직하게는 약 130 내지 약 170 ℃의 범위의 온도에서 열처리될 것이다. 고온이 이용될 수록 원하는 정도의 가교 결합을 이루기 위해서는 더욱 단기간의 시간이 필요하다. 일반적으로, 열처리 과정은 약 1 내지 약 600분, 유리하게는 약 1 내지 약 120분, 바람직하게 약 5 내지 약 60분의 범위의 시간 동안 실시할 것이다.

본 발명자는 카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 산성 용액이 제공될 경우, 열처리하는 데 필요한 시간이 단축될 수 있다는 것을 발견하였다. 카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 약염기성 용액이 제공될 경우, 카르복시알킬 셀룰로오스와 물의 약산성 또는 중성 용액에 비해, 주어진 온도에서의 열처리 과정의 시간이 연장되는 경향이 있다. 그럼에도 불구하고, 산성, 중성 또는 약염기성의 카르복시알킬 셀룰로오스로 일반적으로 유사한 흡수 특성을 얻을 수 있다. 어떤 경우에는, 열처리 과정의 온도를 더 낮추고 소요 시간을 더 단축시키기 위해서 카르복시알킬 셀룰로오스와 회수된 카르복시알킬 셀룰로오스의 산성 용액을 제공하는 것이 바람직할 수 있다. 이런 경우에는, 열처리 단계 후에 카르복시알킬 셀룰로오스를 중화시키는 것이 바람직하다.

열처리 과정은 카르복시알킬 셀룰로오스를 가교 결합시키고 일반적으로 수불용성 상태로 만드는 원인이 된다. 열처리 과정은 바람직하게는 카르복시알킬 셀룰로오스가 부하시에 액체 흡수능을 갖는 카르복시알킬 셀룰로오스를 생산한다. 부하시에 일반적으로 고흡수능을 갖는 폴리아크릴레이트와 같은 합성 중합체 물질은 흡수성 제품에 혼입될 경우 겔 블록킹의 발생을 최소화하는 것으로 발견되었다. 부하시의 흡수능의 측정 방법은 다음에 실시예와 연결하여 기술하였다. 다음에 기재한 바와 같이 측정하고 그 결과를 기록한 부하시의 흡수능은 카르복시알킬 셀룰로오스(카르복시알킬 폴리사카라이드) 1g이 약 0.021 kg/m^2(약 0.3 lb/in^2)의 부하시에 60분 안에 흡수할 수 있는, 0.9 중량%의 염화 나트륨을 함유한 수용액의 양(g)을 의미한다. 일반적으로, 본 발명의 카르복시알킬 셀룰로오스의 부하시의 흡수능(AUL)은 g 당 약 17 이상, 유리하게는 약 20 이상, 가장 유리하게는 약 24 이상, 바람직하게 약 27 g 이상인 것이 요망된다.

또한, 본 발명의 카르복시알킬 셀룰로오스의 자유 팽윤능은 적합하게는 약 20 g 이상, 바람직하게는 약 30 g 이상, 가장 바람직하게는 약 35 g 이상이다. 자유팽윤능은 카르복시알킬 셀룰로오스가 부하되지 않은 상태에서 60분 안에 흡수할 수 있는, 0.9 중량%의 염화 나트륨을 함유한 수용액의 양(g)을 의미한다. 자유 팽윤능을 측정하는 정확한 방법은 다음에 실시예와 연결하여 기술하였다.

전술된 부하시의 흡수능 및 자유 팽윤능을 갖는 가교 결합된 카르복시알킬 셀룰로오스를 생산할 수 있는 시간 및 온도의 임의의 조합이 본 발명에 이용되기에 바람직하다. 본 발명자는 특정 카르복시알킬 셀룰로오스 물질을 가교 결합시키고 부하시의 흡수능 및 자유 팽윤능을 최적화할 수 있는 시간 및 온도의 최

적의 조합이 일반적으로 존재하는 것을 발견하였다. 가교 결합이 거의 일어나지 않으면, 카르복시알킬 셀룰로오스의 자유 팽윤능은 높아지지만 부하시의 흡수능은 비교적 낮아진다. 가교 결합이 너무 많이 일어나면, 카르복시알킬 셀룰로오스가 많은 액체를 흡수할 수 없기 때문에 비교적 낮은 자유 팽윤능 및 비교적 낮은 부하시의 흡수능을 갖게 된다.

본 발명자는 카르복시알킬 셀룰로오스를 가교 결합시키기 전에 수용액에 용해시키고 회수하면 추가로 가교 결합시키기에 적합한 카르복시알킬 셀룰로오스를 흡수성이 개선된 물질로 생산할 수 있다는 것을 발견하였다. 예를 들면, 150℃에서 60분 동안 열처리된 표준 카르복시메틸 셀룰로오스는 6.4 g의 부하시의 흡수능을 가지며 수용성 상태로 남아있게 된다. 동일한 카르복시메틸 셀룰로오스를 물에 용해시키고, 증발 건조법에 의해 회수하고, 150℃에서 60분 동안 열 처리할 경우, 카르복시메틸 셀룰로오스는 24.8 g의 부하시의 흡수능을 갖는다.

본 발명자는 가용화가 카르복시알킬 셀룰로오스 물질 내의 카르복실기와 히드록실기를 좀 더 균일하게 분포시키는 카르복시알킬 셀룰로오스의 분자 재배열을 가능케 할 수 있다는 것을 발견하였다. 카르복시알킬 셀룰로오스 내의 카르복실기를 좀 더 균일하게 분포시키면, 열처리 단계의 결과로서 가교 결합을 좀 더 균일하게 할 수 있다.

형성되는 가교 결합이 화학적 가교 결합, 결정 구조의 형성에 의한 물리적가교 결합 또는 화학적 및 물리적 가교 결합의 조합인지 여부는 확인되지 않았다. 본 발명의 방법에 의해 이루어지는 흡수성 개선의 정확한 요인은 흡수성이 개선되는 한 그다지 중요한 것은 아니다.

다른 면에서, 본 발명은 평균 치환도가 약 0.3 내지 약 1.5이고, g 당 부하시의 흡수능이 약 17 이상이고, 자유 팽윤능이 약 20 g 이상인 것이 특징인 수팽윤성이며, 일반적으로 수불용성인 카르복시알킬 폴리사카라이드에 관한 것이다. 그러한 카르복시알킬 폴리사카라이드는 상술한 방법에 의해 적절하게 형성된다. 그러나, 상술한 방법이 그러한 카르복시알킬 폴리사카라이드를 형성할 수 있는 유일한 방법으로 제한되어서는 안된다.

상기한 바와 같이, 카르복시알킬 폴리사카라이드는 카르복시메틸 셀룰로오스, 카르복시에틸 셀룰로오스 등과 같은 카르복시알킬 셀룰로오스인 것이 적합하다. 카르복시알킬 셀룰로오스의 부하시의 흡수능은 17 이상, 유리하게는 약 20 이상, 바람직하게는 24 이상, 가장 바람직하게는 약 27 이상이다. 카르복시알킬 셀룰로오스의 자유 팽윤능은 약 20 이상, 유리하게는 약 30 이상, 바람직하게는 35 이상이다.

본 발명의 카르복시알킬 폴리사카라이드는 기저귀, 배변 훈련 팬티, 여성용위생용품, 성인 실금자용 제품, 상처 치료용품 등과 같은 개인 위생용품에 사용하기에 적합하다.

[시험 방법]

부하시의 흡수능

부하시의 흡수능(AUL)은 부하시 또는 제지력을 가하는 동안의 흡수성 물질의 액체(증류수 중의 염화 나트륨 0.9 중량% 용액) 흡수능을 측정하는 시험이다.

제1도는 AUL을 측정하기 위한 장치 및 방법을 나타낸, 시험 중의 위치에서 관찰한 장치의 사시도이다. 플랫포옴(3)을 상승시키고 하강시키기 위한 조절용 노브(2)를 갖는 실험용 잭(1)이 장치되어 있다. 실험용 스탠드(4)는 변형 두께 메터프로브(6)에 연결된 스프링(5)를 지지하며, 프로브(6)은 실험용 스탠드에 의해 단단하게 지지된 메터의 하우징(7)을 통과한다. 시험될 초강력흡수성 물질 시료를 함유한 플라스틱 시료 컵(8)은 액체 투과성 바닥을 가지며, 그것은 흡수될 식염수를 함유한 페트리 디쉬(9) 안에 설치되어 있다. 초강력흡수성 물질 시료(도시하지 않음)의 최상부에 설치된 스페이서 디스크(도시하지 않음)의 최상부에는 중량 추(10)이 놓여져 있다.

시료 접은 내경이 2.54 ㎝(1 inch)이고 외경이 3.18 ㎝(1.25 inch)인 플라스틱 실린더로 이루어진다. 시료 컵의 바닥은, 플라스틱의 융점 이상에서 스크린을 가열하고, 고온의 스크린에 플라스틱 실린더를 압착시켜 플라스틱을 용융시키고 플라스틱 실린더에 스크린을 결합시킴으로써 실린더의 말단에 150 μ의 개공을 가진 100 메쉬 금속 스크린을 부착시켜 형성시킨다.

식염수를 흡수하는 동안 시료의 팽창도를 측정하기 위해 사용되는 변형 두께 메터는 0 - 1.27 ㎝(0 - 0.5 inch)의 범위 및 0.00013 ㎝(0.00005 inch)의 정확도를 가진 미투토요 디지매틱 인디케이터(Mitutoyo Digimatic Indicator) IDC 시리즈 543모델 543-180(일본국 108 도꾜도 미나토꾸 시바 5 쪼메 31-19에 소재하는 미투토요 코포레이션사 제품)이다. 미투토요 코포레이션사에서 공급된 제품인 두께 메터는 메터 하우징 내의 프로브에 부착된 스프링을 포함한다. 이 스프링을 제거하면 약 27 g의 하강력을 갖는 자유 낙하 프로브가 제공된다. 또한, 메터 하우징의 최상부에 위치한 프로브의 최상부에 있는 캡을 제거하면 프로브의 하강력을 약 1 g ± 0.5g으로 증가시키거나 감소시키는 서스펜션 스프링(5)(일리노이주 시카고에 소재하는 맥마스터-카르 서플라이 코포레이션사의 시판 제품, 품목 번호 9640K41)에 프로브를 부착시킬 수 있다. 서스펜션 스프링에 부착하기 위해 프로브의 최상부에 와이어 후크를 접착할 수 있다. 프로브의 기저 팁에는 연장 침(미투토요 코포레이션사 제품, 부품 번호 131279호)이 제공되어 프로브를 시료 컵에 삽입시킬 수 있다.

시험하기 위해, 입도를 300 내지 600 μ으로 체별한 흡수성 물질의 시료 0.160g을 시료 컵에 놓아두었다. 이어서, 중량이 4.4 g이고 내경이 시료 컵의 내경보다 약간 작은 플라스틱 스페이서 디스크로 시료를 덮어 시험 중에 시료가 흐트러지는 것을 방지한다. 이어서, 스페이서 디스크의 상부에 100 g의 추를 놓게 됨으로써 0.021 kg/㎠(0.3 lb/in^2)의 하중을 가하게 된다. 시료 컵은 그것이 프로브의 팁과 접촉할 때 까지 상승된 실험용 잭의 플랫포옴 상의 페트리 디쉬에 놓여진다. 이때의 메터 눈금은 0이다. 충분량의 식염수(50-100ml)를 페트리 디쉬에 첨가하여 시험을 개시한다. 시료가 식염수를 흡수함으로써 팽창되어 추가 상승되는 거리를 프로브로 측정한다. 이 거리에 시료 컵 내부의 단면적을 곱한 값이 흡수로 인한 시료의 팽창 용적의 측정치이다.

식염수의 밀도와 시료의 중량을 인수분해하면 흡수된 식염수의 양은 쉽게 계산할 수 있다. 60분 후에 흡수된 식염수의 중량은 흡수체 g 당 흡수된 식염수 g으로서 표현되는 AUL 값이다. 필요시에, 변형 두께 메터의 눈금을 컴퓨터(Mitutoyo Digimatic Miniprocessor DP-2 DX)에 연속적으로 입력하여 계산하면 AUL 값을 얻을 수 있다. AUL은 크로스 체크 방식으로 시험 전과 후의 시료 컵 사이의 중량 차이, 즉, 시료에 의해 흡수되는 용액의 양인 중량 차이를 측정함으로써 측정할 수 있다.

자유 팽윤능

제공된 흡수성 물질의 자유 팽윤능은 100 g의 추를 스페이서 디스크의 최상부에 올려놓지 않는 것을 제외하고는 부하시의 흡수능 측정 시험과 동일한 방식으로 측정하였다. 자유 팽윤능은 흡수체 g 당 흡수된 식염수 g으로서 표현되는, 60분후에 흡수된 식염수의 중량으로서 기록될 수 있다.

[실시예]

[실시예 1]

아쿠알론 캄파니사로부터 Aqualon™ 셀룰로오스 검 CMC-7HCF 또는 CMC-7H4F라는 상품명으로 시판되는 소듐 카르복시메틸 셀룰로오스를 이용하였다. 카르복시메틸 셀룰로오스의 평균 치환도는 0.7이었다. CMC-7H4F의 분자량은 CMC-7HCF의 것보다 약간 높았다. 카르복시메틸 셀룰로오스를 증류수에 용해시켜 용액 총 중량을 기준으로 2 중량%의 카르복시메틸 셀룰로오스를 함유한 용액을 형성하였다. 이 용액을 중성 pH로 남겨두거나, 염산(0.1 몰 수용액)을 첨가하여 약산성으로 만들거나, 또는 수산화 나트륨(0.1 몰 수용액)을 첨가하여 염기성으로 만들었다. 카르복시메릴 셀룰로오스를 블루 M 공기 대류 오븐내에서 80℃에서 증발 건조시켜 용액으로부터 회수하였다. 건조시킨 후, 회수된 카르복시메틸 셀룰로오스를 블렌더에서 과립으로 분쇄하고 오븐내에서 여러 시간 및 온도에서 열처리하였다. 온도, 시간 및 용액 pH의 여러 조건을 사용하고, 생성된 카르복시메틸 셀룰로오스의 물리적 특성을 측정하였다. 정확한 처리 조건 및 생성된 카르복시메틸 셀룰로오스의 물리적 특성을 표 1에 나타내었다. 시료 번호 1-38은 CMC-7HCF를 이용한 것이고 시료 번호 39-45는 CMC-7H4F를 이용한 것이다.

[표 1]

시료 번호	pH (DA)[1]	처리 온도(℃)	처리 시간(분)	AUL[2] (g/g)	FSC[3] (g/g)
1*	6.08 (3)	N/A	N/A	9.7	
2	6.08 (3)	140	5	16.9	
3	6.08 (3)	140	8	15.5	
4	6.08 (3)	140	10	14.9	
5	6.08 (3)	140	20	12.6	
6	6.08 (3)	140	30	10.8	
7*	6.44 (0.5)	N/A	N/A	6.4	
8	6.44 (0.5)	120	60	19.3	
9	6.44 (0.5)	140	10	16.1	
10	6.44 (0.5)	140	20	20.0	

11	6.44 (0.5)	140	30	20.0	
12	6.44 (0.5)	140	40	18.0	
13	6.44 (0.5)	140	50	16.8	
14	6.44 (0.5)	150	10	17.8	
15	6.44 (0.5)	150	15	20.0	
16	6.44 (0.5)	150	20	19.9	
17	6.44 (0.5)	150	30	15.2	
18*	7.4 (0)	N/A	N/A	7.1	
19	7.4 (0)	130	90	22.2	
20	7.4 (0)	150	30	21.4	46.5
21	7.4 (0)	150	40	25.3	
22	7.4 (0)	150	45	27.1	44.6
23	7.4 (0)	150	50	26.1	
24	7.4 (0)	150	60	24.8	43.7
25	7.4 (0)	150	75	23.7	
26	7.4 (0)	150	90	21.6	34.8
27	7.4 (0)	150	120	19.2	29.6
28*	8.92	N/A	N/A	7.0	
29	8.92	150	40	17.1	
30	8.92	150	80	21.8	
31	8.92	150	100	20.9	

32	8.92	150	120	21.6
33	8.92	150	150	18.6
34*	10.72	N/A	N/A	6.6
35	10.72	150	50	11.6
36	10.72	150	100	19.3
37	10.72	150	150	20.4
38	10.72	150	200	15.9
39*	0	N/A	N/A	8.1
40	0	150	8	27.4
41	0	150	10	27.7
42	0	150	12	27.8
43	0	150	15	27.0
44	0	150	20	27.4
45	0	150	60	18.5

N/A = 적용되지 않음

*본 발명의 예가 아님

[1]회수 전의 카르복시메틸 셀룰로오스와 물의 용액의 pH (몰 산도)

[2]0.3 psi의 부하시에 카르복시메틸 셀룰로오스 g 당 흡수된 식염 수용액(0.9 중량%) g으로 나타낸 부하시의 흡수능

[3] 카르복시메틸 셀룰로오스 g 당 흡수된 식염 수용액 (0.9 중량%) g으로 나타낸 자유 팽윤능

[실시예 2]

아쿠알론 캄파니사로부터 Aqualon™ 셀룰로오스 검 CMC-9H4라는 상품명으로 시판되는 소듐 카르복시메틸 셀룰로오스를 이용한 것을 제외하고는 실시예 1을 반복하였다. 카르복시메틸 셀룰로오스의 평균 치환도는 0.9이었다. 다시, 정확한 처리 조건과 생성된 카르복시메틸 셀룰로오스의 물리적 특성을 표 2에 나타내었다.

[표 2]

시료 번호	DA (몰%)[1]	처리 온도(℃)	처리 시간(분)	AUL[2] (g/g)	FSC[3] (g/g)
46	3	150	30	10.5	
47*	0.5	N/A	N/A	7.2	
48	0.5	150	5	17.9	
49	0.5	150	8	22	
50	0.5	150	10	22.3	
51	0.5	150	15	20.5	
52	0.5	150	20	18.3	
53	0.5	150	30	16	
54*	0.1	N/A	N/A	6.9	
55	0.1	150	10	10.7	
56	0.1	150	20	22.1	
57	0.1	150	30	22.2	
58	0.1	150	40	20.4	
59	0.1	150	60	18.8	
60*	0	N/A	N/A	7.4	
61	0	130	60	8.7	
62	0	130	90	15.8	
63	0	130	120	20.3	
64	0	130	150	22.8	
65	0	N/A	N/A	7.4	
66	0	170	10	19.8	
67	0	170	20	13.3	
68	0	170	30	10.5	

N/A = 적용되지 않음

*본 발명의 예가 아님

[1]몰산도

[2] 0.3 psi의 부하시에 카르복시메틸 셀룰로오스 g 당 흡수된 식염 수용액(0.9 중량%)g으로 나타낸 부하시의 흡수능

[3]카르복시메틸 셀룰로오스 g 당 흡수된 식염 수용액 (0.9 중량%) g으로 나타낸 자유 팽윤능

[실시예 3]

카르복시메틸 셀룰로오스를 회수하고 분쇄하여 과립 및 플레이크를 형성한것을 제의하고는 실시예 2의 방법을 반복하였다. 이어서, 카르복시메틸 셀룰로오스를 여러 시간 동안 150℃에서 열처리하여 열처리 과정에 대한 형상 치수의 효과를 측정하였다. 그 결과를 표 3에 나타내었다. 시료 번호 69-73은 과립 형태이다. 시료 번호 74-80은 플레이크 형태이다.

[표 3]

시료 번호	DA (몰%)[1]	처리 온도(℃)	처리 시간(분)	AUL^2 (g/g)
69*	0	N/A	N/A	7.4
70	0	150	20	19
71	0	150	30	24
72	0	150	40	24.5
73	0	150	50	22.4
74*	0	N/A	N/A	7.4
75	0	150	10	9.8
76	0	150	15	15.8
77	0	150	20	25
78	0	150	30	23
79	0	150	45	20.8
80	0	150	60	18.4

N/A = 적용되지 않음

*본 발명의 예가 아님

[1]몰 산도

[2]0.3 psi의 부하시에 카르복시메틸 셀룰로오스 g 당 흡수된 식염 수용액(0.9 중량%)g으로 나타낸 부하시의 흡수능

[실시예 4]

카르복시메틸 셀룰로오스를 증류수에 용해시켜 용액 총 중량을 기준으로 23중량%의 카르복시메틸 셀룰로오스를 함유한 용액을 형성하는 것을 제외하고는 실시예 2의 방법을 반복하였다. 회수된 카르복시메틸 셀룰로오스를 여러 시간 동안 150℃에서 과립의 형태로 열처리하였다. 생성된 중합체의 물리적 특성을 표 4에 나타내었다.

[표 4]

시료 번호	DA (몰%)[1]	처리 온도(℃)	처리 시간(분)	AUL[2] (g/g)
81*	0	N/A	N/A	7.3
82	0	150	20	22
83	0	150	30	22.2
84	0	150	40	20.5

N/A = 적용되지 않음

*본 발명의 예가 아님

[1]몰 산도

[2]0.3 psi의 부하시에 카르복시메틸 셀룰로오스 g 당 흡수된 식염 수용액(0.9 중량%)g으로 나타낸 부하시의 흡수능

카르복시메틸 셀룰로오스를 수용액에 용해시켜 회수하지 않고 열처리 과정을 거치게 하여 실시예 1과 2의 카르복시메틸 셀룰로오스의 대조 시료를 시험하였다. 다시, 열처리 단계의 정확한 처리 조건 및 생성된 중합체의 물리적 특성을 표 5에 나타내었다. 두 대조 시료는 열처리 단계 후에도 모두 수용성 상태로 남아 있었다.

[표 5]

시료 번호	처리 온도(℃)	처리 시간(분)	AUL (g/g)
85*	150	15	6.8
86*	150	60	6.4

*본 발명의 예가 아님

제2도는 여러 시간 동안 150℃의 온도에서 열처리한 시료 1의 카르복시메틸 셀룰로오스의 부하시의 흡수능을 예시한다. 최적 열처리 시간은 약 27의 부하시의 흡수능을 갖는 흡수성 카르복시메틸 셀룰로오스를 생산시키는,약 45분인 것으로 나타났다.

제3도는 150 ℃에서의 처리 시간의 함수로서 부하시의 흡수능 및 자유 팽윤능에 대한 열처리 시간의 효과를 예시한다. 제3도에서 알 수 있듯이, 최적 처리 시간이 측정될 수 있다.

제4도는 여러 시간 동안 150℃에서 처리한 카르복시메틸 셀룰로오스의 부하시의 흡수능에 대한 카르복시메틸 셀룰로오스와 물의 용액의 초기 pH의 효과를 예시한다. 제4도에서 알 수 있는 바와 같이, 카르복시메틸 셀룰로오스와 물의 용액의 초기 pH를 변화시키면 최적 처리 시간이 변하게 된다. 일반적으로, pH가 낮을수록 흡수 특성을 최적화하는 데 필요한 처리 시간이 짧았다.

제5도는 약산성계(0.5 DA)의 카르복시메틸 셀룰로오스의 부하시의 흡수능에 대한 열처리 온도의 효과를 나타낸다. 제5도에서 알 수 있는 바와 같이, 처리 온도가 높을수록 최적의 부하시의 흡수능을 얻는 데 필요한 시간이 짧았다.

제6도는 여러 시간 동안 150 ℃로 열처리된 실시예 3의 카르복시메틸 셀룰로오스의 부하시의 흡수능을 예시한다. 다시, 제6도에서 알 수 있는 바와 같이, 최적열처리 시간을 측정할 수 있다. 제6도의 경우에, 최적 시간은 약 20분이었다.

제7도는 실시예 2 및 3의 카르복시메틸 셀룰로오스에 대한 몰 산도의 효과를 예시한다. 제7도에서 알 수 있는 바와 같이, 카르복시메틸 셀룰로오스가 강산성일수록 최적의 부하시의 흡수능을 얻는 데 필요한 시간이 짧았다.

제8도는 실시예 2 및 3의 카르복시메틸 셀룰로오스의 부하시의 흡수능에 대한 열처리 과정의 온도의 효과를 예시한다. 열처리 온도가 증가할 수록, 최적의 부하시의 흡수능을 얻는 데 필요한 시간은 감소하였다는 것을 알 수 있었다.

제9도는 부하시의 흡수능에 대한 카르복시메틸 셀룰로오스의 형상 치수의 영향을 예시한다. 제9도에서 알 수 있는 바와 같이, 플레이크 형태의 카르복시메틸 셀룰로오스는 최적의 부하시의 흡수능에 더 빨리 도달하는 경향이 있었다.

제10도는 카르복시메틸 셀룰로오스와 물의 초기 용액에서의 카르복시메틸 셀룰로오스의 농도의 효과를 예시한다. 제10도는 카르복시메틸 셀룰로오스의 농도가 높을수록 최대의 부하시의 흡수능이 더 낮아지지

만, 그러한 값은 더 낮은 농도에서보다는 더 빨리 얻을 수 있다는 것을 나타낸다.

본 발명을 상술한 특정 실시태양에 의해 설명하였지만, 동등한 효과를 나타내는 많은 변화 및 변형이 당업계의 숙련자에 의해 이루어질 수 있음은 분명할 것이다. 따라서, 상기한 특정 실시예는 첨부된 특허청구 범위에 나타낸 바와 같은 본 발명의 영역을 어떠한 방법으로도 제한하려는 것은 아니다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

평균 치환도가 약 0.3 내지 약 1.5인 수용성 카르복시알킬 폴리사카라이드, 및 물로 이루어지는 용액을 형성하는 단계;

상기 용액으로부터 상기 카르복시알킬 폴리사카라이드를 회수하는 단계; 및

상기 회수된 카르복시알킬 폴리사카라이드를 상기 카르복시알킬 폴리사카라아드를 가교 결합시켜 일반적으로 수불용성이 되게 하기에 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 열처리하는 단계

로 이루어지는, 수팽윤성 수불용성 카르복시알킬 폴리사카라이드의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 카르복시알킬 폴리사카라이드 카르복시알킬 셀룰로오스인 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 용액이 약 0.01 내지 약 90 중량%의 상기 카르복시알킬 셀룰로오스로 이루어지는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 카르복시알킬 셀룰로오스의 치환도가 약 0.4 내지 약 1.2인방법

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 카르복시알킬 폴리사카라이드 및 물로 이루어진 상기 용액의 산도가 0.07 미만인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 카르복시알킬 폴리사카라이드 및 물로 이루어진 상기 용액의 pH가 일반적으로 중성인 방법.

청구항 7

제2항에 있어서, 상기 카르복시알킬 셀룰로오스가 카르복시메틸 셀룰로오스인방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 카르복시알킬 폴리사카라이드가 상기 용액으로부터 증발건조법에 의해 회수되는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 카르복시알킬 폴리사카라이드가 상기 용액으로부터 침전법에 의해 회수되는 방법.

청구항 10

제2항에 있어서, 상기 회수된 카르복시알킬 셀룰로오스가 상기 카르복시알킬셀룰로오스에 약 17 이상의 부하시의 흡수능을 제공하기에 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 열처리되는 방법.

청구항 11

제2항에 있어서, 상기 회수된 카르복시알킬 셀룰로오스가 상기 카르복시알킬셀룰로오스에 약 24 이상의 부하시의 흡수능을 제공하기에 충분한 온도에서 충분한 시간 동안 열처리되는 방법.

청구항 12

제2항에 있어서, 상기 회수된 카르복시알킬 셀룰로오스가 상기 카르복시알킬 셀룰로오스에 약 27 이상의 부하시의 흡수능을 제공하기에 충분한 온도에서 충분한시간 동안 열처리되는 방법.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 카르복시알킬 셀룰로오스가 약 120 내지 약 200 ℃의 온도에서 약 1 내지 약 120분 동안 열처리되는 방법.

청구항 14

제 13 있어서, 상기 카르복시알킬 셀룰로오스가 약 130내지 약 170℃의 온도에서 약 1 내지 약 120분 동안 열처리되는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서, 상기 카르복시알킬 셀룰로오스가 약 130 내지 약 170℃의 온도에서 약 5 내지 약 60분 동안 열처리되는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 회수한 후 및 열처리하기 전에 상기 카르복시알킬 폴리사카라이드를 분쇄하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 17

용액 총 중량을 기준으로 약 0.01 내지 약 90 중량 %의, 평균 치환도가 약 0.4 내지 1.2 인 수용성 카르복시알킬 폴리사카라이드 및 물로 이루어지는 용액을 형성하는 단계;

상기 용액으로부터 상기 카르복시알킬 폴리사카라이드를 회수하는 단계; 및

상기 회수된 카르복시알킬 폴리사카라이드를 상기 카르복시알킬 폴리사카라이드가 일반적으로 수불용성으로 되며 부하시의 흡수능이 약 17 이상이 되도록 약 100 내지 약 250℃의 온도에서 약 1 내지 약 600분 동안 열처리하는 단계로 이루어지는, 수팽윤성이며 일반적으로 수불용성인 카르복시알킬 폴리사카라이드의 제조 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 카르복시알킬 폴리사카라이드가 카르복시알킬 셀룰로오스인 방법.

청구항 19

제1항의 방법에 의해 제조된 카르복시알킬 폴리사카라이드.

청구항 20

제17항의 방법에 의해 제조된 카르복시알킬 폴리사카라이드.

청구항 21

제18항의 방법에 의해 제조된 카르복시알킬 셀룰로오스.

청구항 22

평균 치환도가 약 0.3 내지 약 1.5이고, 부하시의 흡수능이 약 17 이상이며, 자유 팽윤능이 약 20 이상임을 특징으로 하는, 수팽윤성이며 일반적으로 수불용성인 카르복시알킬 폴리사카라이드.

청구항 23

제22항에 있어서, 부하시의 흡수능이 약 20 이상인 카르복시알킬 폴리사카라이드.

청구항 24

제22항에 있어서, 부하시의 흡수능이 약 24 이상인 카르복시알킬 폴리사카라이드.

청구항 25

제22항에 있어서, 부하시의 흡수능이 약 27 이상인 카르복시알킬 폴리사카라이드.

청구항 26

제22항에 있어서, 몰 산도가 0.07 미만인 카르복시알킬 폴리사카라이드.

청구항 27

제22항에 있어서, 일반적으로 중성인 카르복시알킬 폴리사카라이드.

청구항 28

제22항에 있어서, 카르복시알킬 셀룰로오스인 카르복시알킬 폴리사카라이드.

청구항 29

제28항에 있어서, 카르복시메틸 셀룰로오스인 카르복시알킬 셀룰로오스.

청구항 30

제25항에 있어서, 카르복시메틸 셀룰로오스인 카르복시알킬 폴리사카라이드.

청구항 31

제28항에 있어서, 자유 팽윤능이 약 30 이상인 카르복시알킬 셀룰로오스.

청구항 32

제28항에 있어서, 자유 팽윤능이 약 35 이상인 카르복시알킬 셀룰로오스.

청구항 33

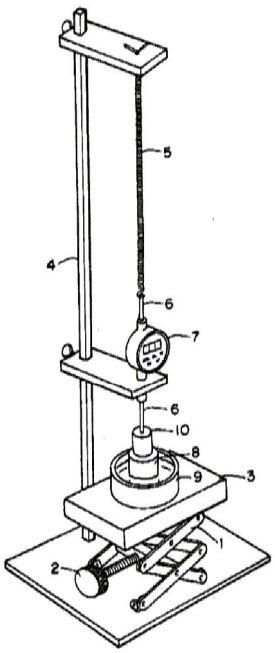
제22항에 있어서, 분산 입자 형태인 카르복시알킬 폴리사카라이드.

청구항 34

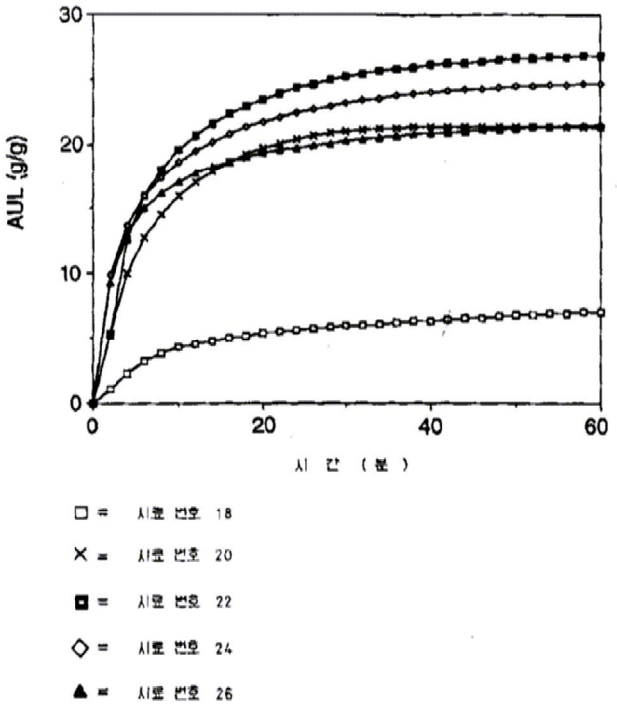
평균 치환도가 약 0.4 내지 약 1.20이고, 부하시의 흡수능이 약 20 이상이며, 자유 팽윤능이 약 20 이상임을 특징으로 하는, 수팽윤성이며 일반적으로 수불용성인 카르복시알킬 폴리사카라이드.

도면

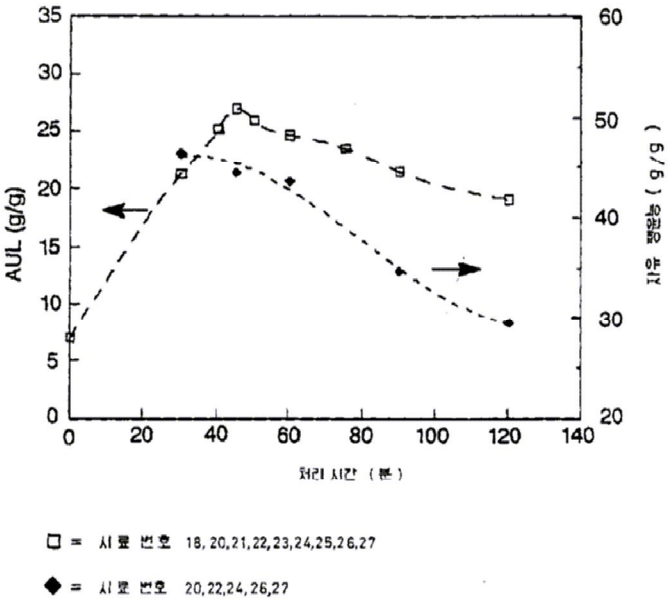
도면1



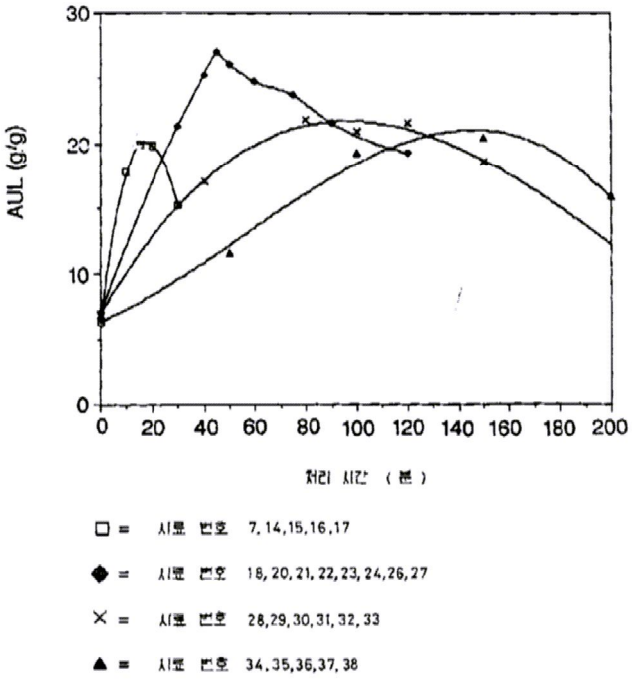
도면2



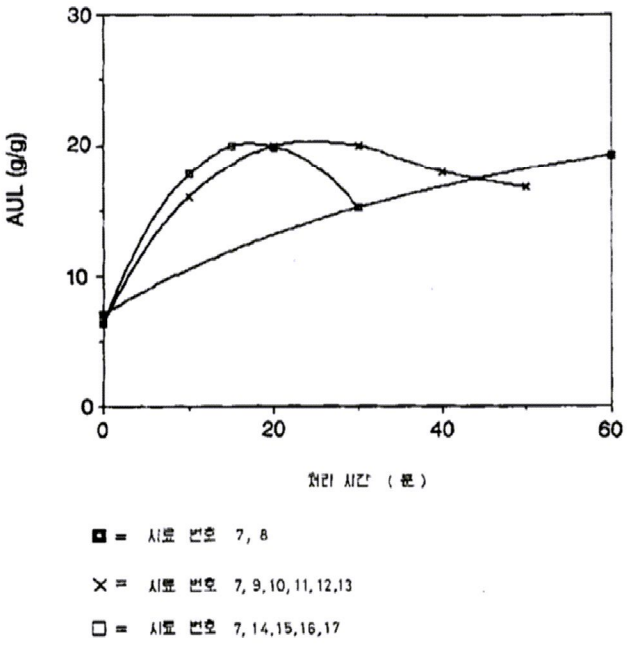
도면3


AUL (g/g)
자유 팽윤능 (g/g)
처리 시간 (분)
□ = 시료 번호 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27
◆ = 시료 번호 20, 22, 24, 26, 27

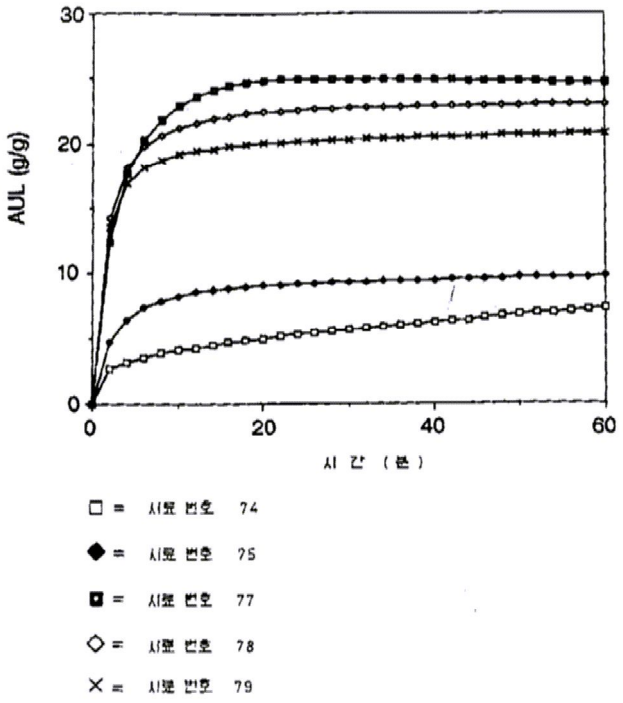
도면4


AUL (g/g)
처리 시간 (분)
□ = 시료 번호 7, 14, 15, 16, 17
◆ = 시료 번호 18, 20, 21, 22, 23, 24, 26, 27
× = 시료 번호 28, 29, 30, 31, 32, 33
▲ = 시료 번호 34, 35, 36, 37, 38

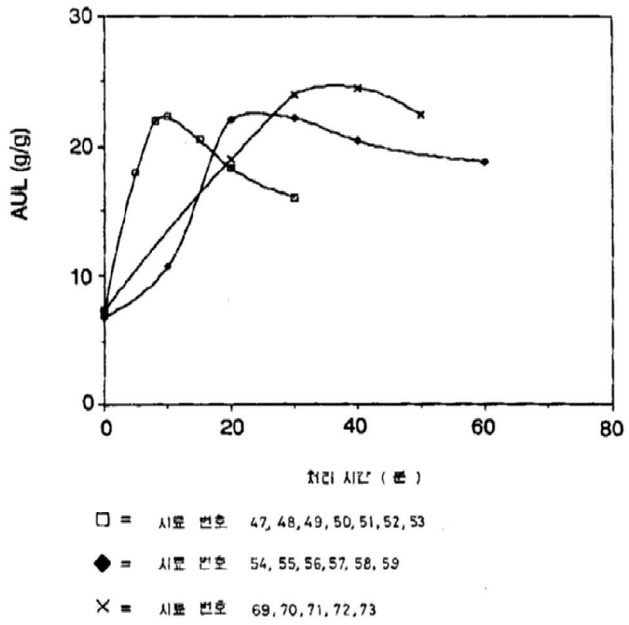
도면5


AUL (g/g)
30
20
10
0
0
20
40
60
처리 시간 (분)
■ = 시료 번호 7, 8
× = 시료 번호 7, 9, 10, 11, 12, 13
□ = 시료 번호 7, 14, 15, 16, 17

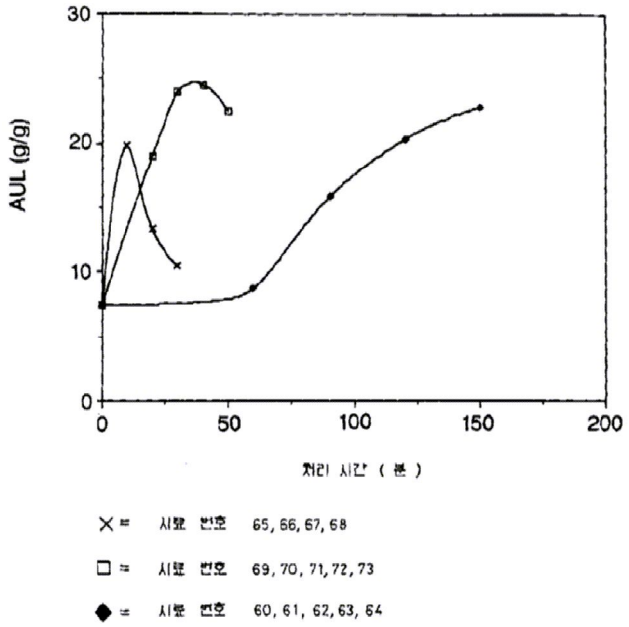
도면6


AUL (g/g)
30
20
10
0
0
20
40
60
시 간 (분)
□ = 시료 번호 74
◆ = 시료 번호 75
■ = 시료 번호 77
◇ = 시료 번호 78
× = 시료 번호 79

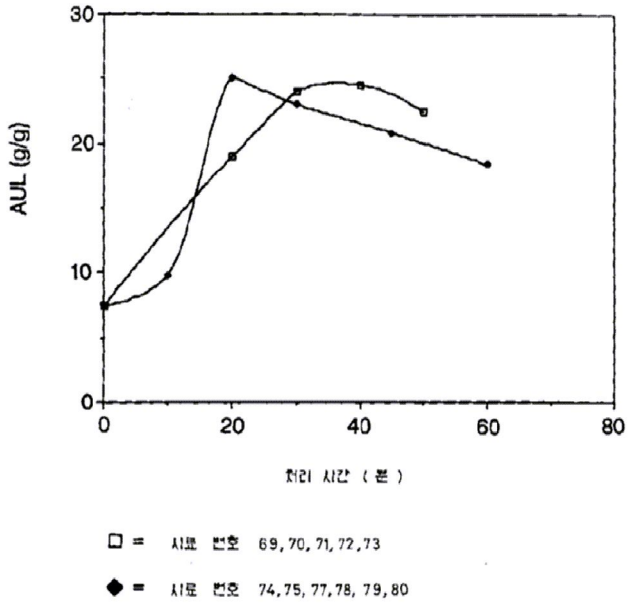
도면7


AUL (g/g)
30
20
10
0
0
20
40
60
80
처리 시간 (분)
□ = 시료 번호 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53
◆ = 시료 번호 54, 55, 56, 57, 58, 59
× = 시료 번호 69, 70, 71, 72, 73

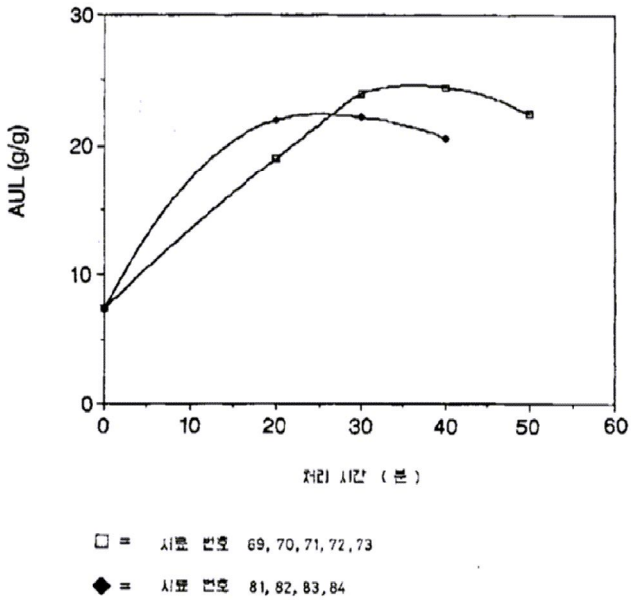
도면8


AUL (g/g)
30
20
10
0
0
50
100
150
200
처리 시간 (분)
× = 시료 번호 65, 66, 67, 68
□ = 시료 번호 69, 70, 71, 72, 73
◆ = 시료 번호 60, 61, 62, 63, 64

도면9


AUL (g/g)
30
20
10
0
0
20
40
60
80
처리 시간 (분)
□ = 시료 번호 69, 70, 71, 72, 73
◆ = 시료 번호 74, 75, 77, 78, 79, 80

도면10


AUL (g/g)
30
20
10
0
0
10
20
30
40
50
60
처리 시간 (분)
□ = 시료 번호 69, 70, 71, 72, 73
◆ = 시료 번호 81, 82, 83, 84