

(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.

C08G 65/332 (2006.01)

C08G 59/17 (2006.01)

A61L 15/60 (2006.01)

(11) 공개번호 10-2006-0056310

(43) 공개일자 2006년05월24일

(21) 출원번호 10-2006-7000485

(22) 출원일자 2006년01월09일

번역문 제출일자 2006년01월09일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2004/007078

(87) 국제공개번호 WO 2005/005514

국제출원일자 2004년06월30일

국제공개일자 2005년01월20일

(30) 우선권주장 103 31 450.4 2003년07월10일 독일(DE)

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

(72) 발명자 헤르메링, 디터  
독일 67459 벨-이켈하임 암 바세르투름 19  
다니엘, 토마스  
독일 67165 발트제 요제프-하이든-스트라쎄 7  
엘리엇, 마크  
독일 67063 루드빅샤펜 니체스트라쎄 76  
리겔, 올리히  
독일 66849 란트스톨 카르디날 폰 베탥거 스트라쎄 6  
디체, 프란크  
독일 69198 슈리스하임 드라이스지그-모르겐-베그 1  
슈발름, 라인홀트  
독일 67157 바헨하임 암 휘텐빈게르트 6

(74) 대리인 장수길  
김영

심사청구 : 없음

(54) 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르 및 이것의제조 방법

요약

본 발명은 신규한 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르, 이것의 제조 방법, 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체의 제조에 있어서의 이것의 용도, 및 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체에 관한 것이다.

색인어

모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르, 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체, 초흡수재, 자유-라디칼 가교제, 표면 후가교

**명세서**

본 발명은 신규한 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르, 이것의 제조 방법, 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체의 제조에 있어서의 이것의 용도, 및 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체에 관한 것이다.

(메트)아크릴산 및 (메트)아크릴산 에스테르라는 용어는 각각 메타크릴산 및 아크릴산, 및 메타크릴산 에스테르 및 아크릴산 에스테르를 의미한다.

초흡수성 중합체 또는 SAP라고도 알려져 있는 팽윤성 히드로겔-형성 중합체는 종래기술에 공지되어 있다.

친수성 고-팽윤성 히드로겔은 특히 (공)중합된 친수성 단량체의 중합체, 적합한 그래프팅 기재 상의 하나 이상의 친수성 단량체의 그래프트(공)중합체, 가교된 셀룰로스 또는 전분 에테르, 가교된 카르복시메틸셀룰로스, 부분 가교된 폴리알킬렌 옥사이드 또는 수성 유체에서 팽윤하는 천연 물질, 예를 들면 구아 유도체이다. 이러한 히드로겔은, 수용액을 흡수하는 물질로서, 기저귀, 탐폰, 생리대 및 기타 위생용품 뿐만 아니라, 원예시장에서 보습제를 제조하는데 사용된다.

예를 들면, 팽윤된 상태에서 높은 겔 강도를 갖는 히드로겔은 우수한 수송능을 갖는다. 강도가 결여된 겔은, 압력, 예를 들면 체중으로 인한 압력이 가해진 상태에서 변형될 수 있으며, SAP/셀룰로스 섬유 흡수재내 기공을 폐색시켜, 유체의 지속적인 흡수를 방해한다. 일반적으로는, 가교도를 증가시키면, 물질의 보유성은 감소되지만, 겔 강도는 향상된다. 겔 강도를 향상시키는 좋은 방법은 표면 후가교이다. 이러한 공정에서는, 평균 가교밀도를 갖는 건조된 초흡수재를 추가로 가교시킨다. 표면 후가교는 초흡수재 입자의 표면 쉘의 가교밀도를 증가시킴으로써, 하중하 흡수도(absorbency under load)를 보다 높은 수준으로 상승시킨다. 초흡수재 입자 쉘에서의 흡수용량은 감소하는 반면, 코어는 유동성 중합체 쉘의 존재로 인해, (쉘에 비해) 개선된 흡수용량을 갖게 되고, 따라서 쉘 구조물은 겔 폐색이 일어나지 않으면서 개선된 유체 전달을 보장하게 된다. 초흡수재의 총 용량은 자발적으로가 아니라 서서히 소모되는 것이 아주 바람직하다. 위생용품은 일반적으로뇨로 반복적으로 오염되기 때문에, 초흡수재의 흡수용량은 최초 사용 후에 현저하게 소모되지 않아야 한다.

EP-A-0 238 050에는 (초흡수재를 위한 내부 가교제로서 가능한 것으로서) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트, 적어도 2중으로 아크릴화 또는 메타크릴화된 글리세롤, 트리메틸올프로판과 에틸렌 옥사이드 및 프로필렌 옥사이드의 2중 또는 3중 아크릴화 또는 메타크릴화 첨가 생성물이 개시되어 있다.

사르토머(Sartomer)(미국 펜실바니아주 엑스톤 소재)는 예를 들면, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(SR 351), 3중 모노에톡실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(SR 454), 3중 디에톡실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(SR 499), 3중 트리에톡실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(SR 502), 3중 펜타에톡실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(SR 9035) 및 20중 에톡실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(SR 415)를 괄호안의 상표명으로 판매한다. 프로폭실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트는 SR 492(3중 모노프로폭실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트) 및 CD 501(3중 디프로폭실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트)라는 상표명으로 입수될 수 있다.

WO 93/21237에는 가교제로서 유용한 알콕실화 다가 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> 탄화수소의 (메트)아크릴레이트가 개시되어 있다. 사용된 트리메틸올프로판 가교제는 사르토머의 SR 351, SR 454, SR 502, SR 9035 및 SR 415에 상응한다. 이러한 가교제는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트의 분자 하나당 0, 3, 9, 15 또는 20 개의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는다. WO 93/21237에는, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트에서 쉘 하나당 2 내지 7 개, 특히 4 내지 6개의 에틸렌 옥사이드 단위가 존재하는 것이 유리하다고 기술되어 있다.

특허 문헌에서는 사르토머에서 시판되는 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 유도체만이 사용되기는 했지만(예를 들면 WO 98/47951에서는 3중 모노에톡실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트가 사용되고, WO 01/41818에서는 소위 고도로 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(HeTMPTA)로서 사르토머(등록상표) SR 9035가 사용되고, WO 01/56625에서는 사르토머(등록상표) SR 9035 및 사르토머(등록상표) SR 492가 사용되었음), 상기 특허들에서도 다시 한번 에톡실화 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트가 내부 가교제로서 언급되어 있다.

본 발명의 목적은 초흡수재를 위한 자유-라디칼 가교제로서 유용한 추가의 화합물을 제공하는 것이다.

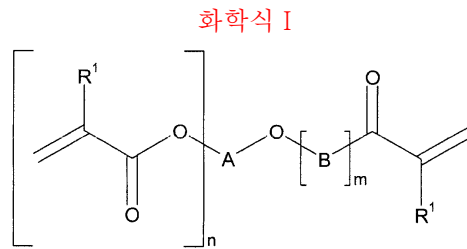
본 발명의 추가의 목적은 유리하게는 연속 공정에서 제조가능한, 흡수 용량, 겔 강도, 흡상 속도 및 추출가능물질과 관련해 균형잡힌 성질 프로파일을 갖는 가교된 수-팽윤성 중합체를 제공하는 것이다.

달리 언급이 없는 한, 본원에서 사용된 "가교"란 선형 또는 약하게 가교된 중합체의 겔 가교, 내부 가교 또는 교차결합을 의미하는 것으로 이해하도록 한다. 이러한 가교는 자유-라디칼 또는 양이온성 중합 메카니즘 또는 기타 메카니즘, 예를 들면 마이클(Michael) 첨가, 에스테르화 또는 에스테르교환 메카니즘을 통해 일어날 수 있지만, 바람직하게는 자유-라디칼 중합을 통해 일어날 수 있다.

가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체는 바람직하게는, 사용된 중합체를 기준으로, 자신의 중량의 10배 이상, 바람직하게는 20배의 0.9 중량% 염화나트륨 용액을 흡수할 수 있다. 이러한 흡수도는 바람직하게는 예를 들면, 0.7 psi의 압력하에서도 달성된다.

신규한 가교제를 사용하면 전술한 목적이 달성됨을 알게 되었다.

따라서 본 발명은 화학식 I의 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르를 제공한다.



상기 식에서,

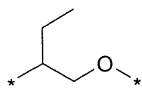
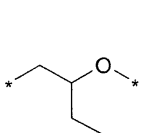
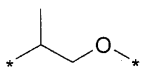
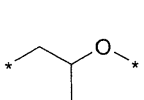
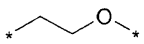
R<sup>1</sup>은 수소 또는 메틸이고,

n은 2 내지 5의 정수이고,

m은 1 내지 100의 정수이고,

A는 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 알크(n+1)일 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 헤테로알크(n+1)일이고,

B는 하기 라디칼



(여기서, \*는 결합 위치를 나타냄)로 이루어진 군에서 선택된 동일하거나 상이한 라디칼이다.

R<sup>1</sup>이 수소 또는 메틸이고,

n이 2 또는 3이고,



리덴트리메틸올프로판(2,5-디에틸-5-히드록시메틸-2-메틸-1,3-디옥산), 트리메틸올프로판 디비닐 에테르 및 펜타에리쓰리톨 트리비닐 에테르를 포함한다. 이소프로필렌글리세롤 및 이소프로필리덴트리메틸올프로판이 바람직하며, 이소프로필리덴트리메틸올프로판이 가장 바람직하다.

유용한 알킬렌 옥사이드는 예를 들면, 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및(또는) 부틸렌 옥사이드를 포함한다.

알킬렌 옥사이드 쇠는 바람직하게는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 및(또는) 부틸렌 옥사이드 단위로 이루어질 수 있다. 이러한 쇠는 한 종의 알킬렌 옥사이드로 이루어지거나 알킬렌 옥사이드의 혼합물로 이루어질 수 있다. 혼합물이 사용되는 경우, 상이한 알킬렌 옥사이드 단위는 불규칙적으로 존재하거나 개개의 화학종으로 이루어진 하나의 블록 또는 여러 블록으로서 존재할 수 있다. 알킬렌 옥사이드는 바람직하게는 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 또는 이것들의 혼합물이고, 더욱 바람직하게는 에틸렌 옥사이드 또는 에틸렌 옥사이드와 프로필렌 옥사이드의 혼합물이며, 가장 바람직하게는 에틸렌 옥사이드이다.

쇠 내 알킬렌 옥사이드 단위의 바람직한 개수는 1 내지 100 개, 바람직하게는 2 내지 50 개, 더욱 바람직하게는 3 내지 30 개, 가장 바람직하게는 4 내지 20 개이다.

전술한 알콕실화도는 각각 평균 알콕실화도와 관련이 있다.

부분 보호된 폴리올과 알킬렌 옥사이드의 반응은 해당 분야의 숙련자에게 그 자체로 공지되어 있다. 이러한 반응을 수행하는 방법중 가능한 것을 문헌[Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 제 4 판, 1963, Thieme Verlag Stuttgart, 제 14/2 권, 440 내지 444 페이지]에서 찾을 수 있다.

혼합된 모노알콕실화 폴리올을 사용하는 경우, 여기에 존재하는 상이한 알콕시기들은 서로에 대해 예를 들면, 0.05 내지 20:1, 바람직하게는 0.1 내지 10:1, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 5:1의 몰비로 존재할 수 있다.

본 발명에 따라 사용될 수 있는 모노알콕실화 폴리올의 점도는, 약 80°C에서 용이하게 펌핑될 수 있어야 한다는 임의의 특정 요건에 따라야 하는 것은 아니며, 바람직하게는 1000 mPas 미만, 바람직하게는 800 mPas 미만, 가장 바람직하게는 500 mPas 미만이어야 한다.

해당 분야의 숙련자라면 부분 보호된 폴리올을 제조하는 방법을 알 것이다. 예를 들면, DE-A-196 47 395에는 이소프로필리덴글리세롤, 2차-부틸리덴글리세롤 및 이소프로필리덴트리메틸올프로판의 합성이 기술되어 있다.

사용된 산성 에스테르화 촉매는 바람직하게는 황산이다. 기타 유용한 에스테르화 촉매는 유기 술폰산, 예를 들면 메탄술폰산, 벤젠술폰산, p-톨루엔술폰산 또는 도데실벤젠술폰산 및(또는) 산성 이온 교환체를 포함한다. 에스테르화 촉매는 일반적으로, (메트)아크릴산 및 모노알콕실화 폴리올을 기준으로, 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%의 양으로 사용된다.

유용한 혼합 개시제는 예를 들면, 알킬페놀, 예를 들면 o-, m-, p-크레졸(메틸페놀), 2-3차-부틸-4-메틸페놀, 2,6-디-3차-부틸-4-메틸페놀, 2-3차-부틸페놀, 4-3차-부틸페놀, 2,4-디-3차-부틸페놀, 히드로퀴논, 피로카테콜 (1,2-디히드록시벤젠), 아미노페놀, 예를 들면 파라-아미노페놀, 니트로소페놀, 예를 들면 파라-니트로소페놀, p-니트로소-o-크레졸, 알콕시페놀, 예를 들면 2-메톡시페놀(구아이어아콜, 피로카테콜 모노메틸 에테르), 2-에톡시페놀, 2-이소프로폭시페놀, 4-메톡시페놀(히드로퀴논 모노메틸 에테르)를 비롯한 페놀, 히드로퀴논 또는 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 2,5-디-3차-부틸히드로퀴논, 벤조퀴논을 비롯한 퀴논 및 히드로퀴논, 4-히드록시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 N-옥실, 4-옥소-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 N-옥실, 4-아세톡시-2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 N-옥실, 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 N-옥실을 비롯한 N-옥실, 페닐렌디아민, N,N-디페닐아민, N-니트로소디페닐아민, 니트로소디에틸아닐린, N,N'-디알킬파라페닐렌디아민(여기서, 알킬 라디칼은 동일하거나 상이할 수 있고, 각각 독립적으로 1 내지 4 개의 탄소 원자로 이루어질 수 있고, 직쇄이거나 분지될 수 있음), 예를 들면 N,N'-디이소부틸-p-페닐렌디아민, N,N'-디이소프로필-p-페닐렌디아민을 비롯한 방향족 아민, N,N-디에틸히드록실아민을 비롯한 히드록실아민, 우레아 또는 티오우레아를 비롯한 우레아 유도체, 트리페닐포스핀, 트리페닐포스파이트, 차아인산 또는 트리에틸 포스파이트를 비롯한 인 화합물, 디페닐 술폰아이드, 페노티아진을 비롯한 황 화합물 또는 염화구리, 디티오카르밤산구리, 황산구리, 살리실산구리, 아세트산구리, 염화망간, 디티오카르밤산망간, 황산망간, 살리실산망간, 아세트산망간, 염화세륨, 디티오카르밤산세륨, 황산세륨, 살리실산세륨, 아세트산세륨, 염화니켈, 디티오카르밤산니켈, 황산니켈, 살리실산니켈, 아세트산니켈, 염화크롬, 디티오카르밤산크롬, 황산크롬, 살리실산크롬, 아세트산크롬 또는 이것들의 혼합물을 비롯한 금속염을 포함한다.

언급된 페놀 및 퀴논이 바람직하고, 히드로퀴논, 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 2-3차-부틸-4-메틸페놀, 2,6-디-3차-부틸-4-메틸페놀, 2,4-디-3차-부틸페놀, 트리페닐 포스파이트, 차아인산,  $\text{CuCl}_2$  및 구아아아콜이 특히 바람직하다.

임의로는 트리페닐 포스파이트 및(또는) 차아인산과 조합을 이룬, 히드로퀴논 모노메틸 에테르, 히드로퀴논 및 알킬페놀이 특히 바람직하다.

산소-함유 기체, 바람직하게는 공기 또는 공기와 질소의 혼합물(희박(lean) 공기)이 존재함으로써 안정화가 추가로 증진될 수 있다. 산소-함유 기체는 더욱 바람직하게는 10 부피% 미만의 산소, 가장 바람직하게는 4 내지 6 부피%의 산소를 함유한다.

언급된 안정화제들 중에서, 호기성 안정화제, 즉 자신의 억제 효과를 충분히 발휘하는데 산소의 존재를 필요로 하는 안정화제가 바람직하다.

물론, 에스테르화를 용매, 특히 물의 공비적 제거에 적합한 용매, 특히 지방족, 지환족 및 방향족 탄화수소 또는 이것들의 혼합물을 사용하여 수행할 수도 있다.

n-펜탄, n-헥산, n-헵탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌이 바람직하다. 시클로헥산, 메틸시클로헥산 및 톨루엔이 특히 바람직하다.

에스테르화를 일반적으로는 다음과 같이 수행할 수 있다.

에스테르화 장치는 예를 들면, 교반 반응기, 바람직하게는 순환식 증발기 및 부가된 증류 장치를 갖는 반응기를 포함한다.

반응기는 예를 들면, 가열 재킷 및(또는) 내부 가열 코일을 갖는 반응기일 수 있다. 외부 열교환기 및 자연 또는 (펌프를 사용한) 강제 순환 시스템을 갖는 반응기를 사용하는 것이 바람직하고, 기계적 도움이 없이 수행되는 자연 순환 시스템이 더욱 바람직하다.

반응을, 다수의 반응 대역, 예를 들면 2 내지 4 개, 바람직하게는 2 또는 3 개의 반응기로 이루어진 반응기 배터리에서 수행할 수도 있다는 것을 알 것이다.

적합한 순환식 증발기는 해당 분야의 숙련자에게 공지되어 있으며, 예를 들면 문헌[R.Billet, Verdampfertechnik, HTB-Verlag, Bibliographisches Institut Mannheim, 1965, 53 페이지]에 기술되어 있다. 순환식 증발기의 예는 관다발형(tube-bundle) 열교환기, 평판형(plate-type) 열교환기 등이다.

순환 시스템은 다수의 열교환기를 포함할 수도 있다는 것을 알 것이다.

부분 보호된 모노알콕실화 폴리올을 가수분해하기 위해서, 부분 보호된 모노알콕실화 폴리올, 가수분해 촉매 및 물을 반응기에 넣는다. 반응 혼합물을 순환식 증발기로 비등점까지 가열하고, 가수분해에 의해 탈락된 보호기, 예를 들면 아세톤을 원한다면 증류 제거한다.

에스테르화를 수행하기 위해서, 사용 재료를 반응기에 넣는다. 반응 혼합물을 순환식 증발기의 도움을 받아 비등점까지 가열하고, 에스테르화 과정에서 형성된 물을 유기 용매와의 공비물로서 증류 제거한다. 이를, 증류 칼럼 및 응축기를 포함하는(반응기 상부에 있는) 증류 장치를 통해 수행한다.

바람직하게는, 가수분해 및 에스테르화를 하나의 반응기에서 중간에 정제를 수행하지 않고서 연속적으로 수행한다.

증류 장치는 통상적인 구조를 갖는다. 이것은, 적합하다면 튀김방지판(splash guard)이 장착된 단순 증류 장치이거나, 정류 칼럼일 수 있다. 적합한 칼럼 내장품은 원칙상 모든 통상적인 내장품, 예를 들면 트레이, 규칙적(structured) 패킹 및(또는) 불규칙적(dumped) 패킹을 포함한다. 바람직한 트레이는 버블-캡(bubble-cap) 트레이, 시브(sieve) 트레이, 밸브 트레이, 토르만(Thormann) 트레이 및(또는) 이중 유동(dual-flow) 트레이를 포함하며, 바람직한 불규칙적 패킹은 환, 코일, 안장 또는 브레이드(braid) 패킹이다.

일반적으로 이론적 단수는 5 내지 20 개이면 충분하다.

응축기도 마찬가지로 전통적인 구조를 가지며, 예를 들면 관형 또는 평판형 열교환기일 수 있다. 이것을 바람직하게는 물 또는 염수를 사용하여 작동시킨다.

(메트)아크릴산 및 모노알콕실화 폴리올을 일반적으로 알콜의 히드록실기를 기준으로 전술한 바와 같이 몰과량으로 에스테르화에 사용한다. 사용된 과량은 원한다면, 약 1000:1 이하일 수 있다.

유용한 에스테르화 촉매는 앞에서 언급한 것을 포함한다.

중합 개시제(혼합물)를 일반적으로, 에스테르교환 혼합물을 기준으로, 0.01 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 0.8 중량%, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 0.5 중량%의 총량으로 사용한다.

중합 개시제(혼합물)를 예를 들면, 알콜 용액 또는 반응물 또는 생성물의 용액으로서 사용할 수 있다.

산소-함유 기체, 바람직하게는 공기 또는 공기와 질소의 혼합물(희박 공기)이 존재함으로써 안정화가 추가로 증진될 수 있다.

이러한 산소-함유 기체를 바람직하게는 칼럼의 저부 영역 및(또는) 순환식 증발기에 계량 첨가하고(하거나) 반응 혼합물을 통해 및(또는) 반응 혼합물 상에 통과시킨다.

반응수를 에스테르화 동안 또는 후에 증류 제거할 수 있으며, 이 경우 이러한 작업은 물과 공비물을 형성하는 용매에 의해 증진될 수 있다.

물의 공비적 제거에 유용한 용매는, 원한다면, 앞에서 언급한 탄화수소를 포함한다.

에스테르화를 바람직하게는 과량의 (메트)아크릴산의 존재하에서 수행한다.

반응 혼합물중 물을 공비물-형성 용매를 통해 제거하지 않을 경우, 이것을 불활성 기체, 바람직하게는 산소-함유 기체, 더욱 바람직하게는 공기 또는 희박 공기로 탈거시킴으로써 제거할 수 있다.

에스테르화를 위한 반응 온도는 일반적으로 40 내지 160 °C, 바람직하게는 60 내지 140 °C, 더욱 바람직하게는 80 내지 120 °C이다. 온도를 반응 과정에서 일정하게 유지하거나 상승시킬 수 있으며, 바람직하게는 반응 과정에서 상승시킨다. 이 경우, 에스테르화의 최종 온도는 최초 온도보다 5 내지 30 °C 더 높다. 반응 혼합물중 용매 농도를 변경시키거나 반응 압력을 변경시킴으로써, 에스테르화 온도를 조절할 수 있다.

바람직하게는, 형성된 물과 유기 용매의 공비물을 증류 칼럼을 통해 제거한 후, 응축기에서 응축시켜, 응축물을 수성상과 유기상으로 분리한다. 수성상을 시스템으로부터 부분적으로 또는 완전히 제거하거나, 수성상에 존재하는 (메트)아크릴산을 회수하기 위해 추가의 공정에 적용할 수 있다. 유기상은 환류물을 구성하며, 이것을 반응기와 순환식 증발기 사이에 있는 도관에 완전히 또는 부분적으로 통과시킨다. 바람직하게는 환류물의 10 중량% 이상을 도관에 통과시킨다. 이 환류물을, 반응기로부터 순환식 증발기로 연결된, 순환식 증발기로의 공급 라인을 형성하는 파이프에 주입하거나, 또다른 순환식 증발기로의 공급 영역에 주입할 수 있다. 순환식 증발기에 통과시킨 후, 반응 혼합물을 반응기로 복귀시킨다.

DE-A-199 41 136에 기술된 바와 같이, 환류물을 에스테르화에서 온도를 조절하는데 사용할 수 있다.

에스테르화를 대기압, 초대기압 또는 감압에서 수행할 수 있으며, 바람직하게는 대기압 또는 감압에서 수행하며, 더욱 바람직하게는 200 내지 1013 mbar의 반응 압력에서 수행한다.

반응 시간은 일반적으로 2 내지 20 시간, 바람직하게는 4 내지 15 시간, 더욱 바람직하게는 7 내지 12 시간이다.

개개의 반응 성분을 첨가하는 순서는 중요하지 않다. 모든 성분을 혼합된 최초 충전물로서 넣은 후에 가열하거나, 하나 이상의 성분을 최초 충전물로부터 생략하거나 최초 충전물에 부분적으로만 포함시키고, 최초 충전물을 가열한 후에 단지 첨가할 수 있다.

에스테르화를 자연 순환식 증발기가 장착된 반응기에서 수행하는 경우에는, 저-비등점 반응 성분을 적어도 부분적으로 최초 충전물에 포함시키는 것이 유리할 것이다.

사용될 수 있는 (메트)아크릴산은 그 조성이 제한되지 않으며, 예를 들면 하기 성분을 포함할 수 있다.

(메트)아크릴산	90 내지 99.9 중량%
아세트산	0.05 내지 3 중량%
프로피온산	0.01 내지 1 중량%
디아크릴산	0.01 내지 5 중량%
물	0.05 내지 5 중량%
카르보닐기-함유 화합물	0.01 내지 0.3 중량%
억제제	0.01 내지 0.1 중량%
말레산 또는 말레산 무수물	0.001 내지 0.5 중량%

사용된 조질 (메트)아크릴산을 일반적으로는 200 내지 600 ppm의 페노티아진 또는 필적할만한 안정화를 허용하는 양의 기타 안정화제로 안정화시킨다. 카르보닐기-함유 화합물이란 본원에서는 예를 들면 아세톤 및 보다 저급의 알데히드, 예를 들면 포름알데히드, 아세트알데히드, 크로톤알데히드, 아크롤레인, 2-푸르푸랄, 3-푸르푸랄 및 벤즈알데히드를 말한다.

조질 (메트)아크릴산이란 본원에서는, 프로판/프로펜/아크롤레인 또는 이소부탄/이소부텐/메타크롤레인 산화의 반응 기체를 흡수체에 흡수시킨 후 흡수체를 제거함으로써 수득된, 또는 반응 기체의 분별 응축에 의해 수득된 (메트)아크릴산 혼합물을 말한다.

알데히드, 기타 카르보닐기-함유 화합물 및 고-비등점 성분을 실질적으로 함유하지 않는, 예를 들면 99.5 중량% 초과 순도를 갖는 순수 (메트)아크릴산을 사용할 수도 있음은 명백하다.

에스테르화 과정에서 증류 제거된, (존재한다면) 부가된 칼럼을 통해 제거된 응축물의 수성상은 일반적으로 0.1 내지 10 중량%의 (메트)아크릴산을 함유할 수 있으며, 시스템으로부터 분리 제거된다. 수성상에 존재하는 (메트)아크릴산을, 바람직하게는 추출제, 바람직하게는 에스테르화에 사용되는 임의의 용매, 예를 들면 시클로헥산으로, 10 내지 40 °C에서, 1:5 내지 30, 바람직하게는 1:10 내지 20의 수성상 대 추출제의 비로 추출한 후, 에스테르화로 복귀시킬 수 있다.

불활성 기체, 바람직하게는 산소-함유 기체, 더욱 바람직하게는 공기 또는 공기과 질소의 혼합물(희박 공기)을, 예를 들면 반응 혼합물의 부피를 기준으로 0.1 내지 1 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>h, 바람직하게는 0.2 내지 0.8 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>h, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 0.7 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>h의 속도로, 아래쪽으로부터 순환식 증발기에 통과시킴으로써 순환을 추가로 도울 수 있다.

사용된 물의 양을 감시함으로써, 에스테르화 과정을 감시할 수 있다.

반응을 예를 들면, 이론적으로 예측된 양의 90%, 바람직하게는 95% 이상, 더욱 바람직하게는 98% 이상의 물이 사용된 즉시, 종결시킬 수 있다.

에스테르화를 종결시킨 후, 산성 촉매를 통상적인 방식으로 파괴 또는 제거한다. 예를 들면 황산과 같은 균일촉매의 경우에는 바람직하게는 수산화나트륨 수용액으로 중화시키고, 예를 들면 산성 이온 교환체와 같은 불균일촉매의 경우에는 여과시킴으로써, 이를 수행한다.

추가 실시양태에서는, 예를 들면 점도를 감소시키기 위해서, 에스테르교환반응이 종결된 후의 반응 혼합물을 물로, 예를 들면 10 내지 90 중량%, 바람직하게는 20 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 중량%, 더욱 더 바람직하게는 30 내지 50 중량%, 특히 약 40 중량%의 농도로 희석시킬 수 있다.

필요하다면, 예를 들면 10 내지 100 °C, 바람직하게는 20 내지 80 °C, 더욱 바람직하게는 30 내지 60 °C에서, 예를 들면 0.1 내지 50 중량%, 바람직하게는 0.5 내지 25 중량%, 더욱 바람직하게는 1 내지 10 중량%의 활성탄소 또는 금속 산화물, 예를 들면 알루미늄, 실리카, 산화마그네슘, 산화지르코늄, 산화붕소 또는 이것들의 혼합물로 반응 혼합물을 처리함으로써 탈색시킬 수 있다.



분말상 또는 과립상 탈색제를 반응 혼합물에 첨가한 후 여과하거나, 반응 혼합물을 임의의 원하는 적합한 성형물의 형태인 탈색제의 층에 통과시킴으로써, 이를 수행할 수 있다.

반응 혼합물의 탈색을 처리 공정중 임의의 원하는 단계에서, 예를 들면 조질 반응 혼합물의 단계에서 또는 임의의 중화 또는 용매 제거 후에 수행할 수 있다.

에스테르화에 사용되어 이제는 반응 혼합물에 존재하는 임의의 용매를 증류에 의해 실질적으로 제거할 수 있다. 이러한 공정에서는 반응 혼합물중 저-비등점 성분도 제거할 것이다. 저-비등점 성분은 목표 에스테르의 비등점보다 낮은 비등점을 갖는 성분이다.

예를 들면, 가열 재킷 및(또는) 내부 가열 코일이 장착된 교반 탱크에서, 감압, 예를 들면 20 내지 700 mbar, 바람직하게는 30 내지 500 mbar, 더욱 바람직하게는 50 내지 150 mbar에서, 40 내지 120 °C에서, 다량의 용매를 증류 제거한다.

증류를 강하-박막 또는 박막 증발기에서 수행할 수도 있다는 것을 알 것이다. 이 경우에는, 감압, 예를 들면 20 내지 700 mbar, 바람직하게는 30 내지 500 mbar, 더욱 바람직하게는 50 내지 150 mbar에서, 40 내지 120 °C에서, 반응 혼합물을 상기 장치를 통해 바람직하게는 두 번 이상 재순환시킨다.

물을 희석제로서 사용하는 경우, 존재할 수 있는 용매를 공비적 증류에 의해 제거할 수 있다. 응축 후, 증류물을 상분리 장치에 공급할 수 있다. 이렇게 수득된 유기상을 시스템으로부터 제거하는 한편, 수성상을 마찬가지로 시스템으로부터 제거하거나 증류 장치에 환류물로서 공급할 수 있다.

불활성 기체, 바람직하게는 산소-함유 기체, 더욱 바람직하게는 공기 또는 공기과 질소의 혼합물(희박 공기)을 바람직하게는, 예를 들면 반응 혼합물의 부피를 기준으로, 0.1 내지 1 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>h, 바람직하게는 0.2 내지 0.8 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>h, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 0.7 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>h으로, 증류 장치에 넣을 수 있다.

증류 후 잔사중 (메트)아크릴산의 함량은 일반적으로 5 중량% 미만, 바람직하게는 0.001 내지 5 중량%, 더욱 바람직하게는 0.01 내지 3 중량%이다.

제거된 용매를 응축하고 바람직하게는 재사용할 수 있다.

필요하다면, 용매 탈거 작업을 증류에 부가하여 또는 증류 대신에 수행할 수 있다.

이를 위해서는, 여전히 소량의 (메트)아크릴산 및(또는) 용매를 함유하는 목표 에스테르를 50 내지 90 °C, 바람직하게는 80 내지 90 °C로 가열하고, 잔량의 용매를 적합한 장치에서 적합한 기체로 제거한다. 원한다면, 진공을 가하여 이를 도울 수 있다.

유용한 장치의 예는 통상적인 내장품, 예를 들면 트레이, 불규칙적 패킹 또는 규칙적 패킹, 바람직하게는 불규칙적 패킹을 함유하는 통상적인 구조의 칼럼을 포함한다. 유용한 칼럼 내장품은 원칙상 모든 통상적인 내장품, 예를 들면 트레이, 규칙적 패킹 및(또는) 불규칙적 패킹을 포함한다. 바람직한 트레이는 버블-캡 트레이, 시브 트레이, 밸브 트레이, 토르만 트레이 및(또는) 이중 유동 트레이를 포함하며, 바람직한 불규칙적 패킹은 환, 코일, 안장, 라시히(Raschig), 인토스(Intos) 또는 팔(Pall) 환, 베럴 또는 인탈록스(Intalox) 안장, 톱-팩(Top-Pak) 등 또는 브레이드 패킹이다.

본원에서는 강하-박막, 박막 또는 와이프트-박막(wiped-film) 증발기, 예를 들면 루와(Luwa), 로타필름(Rotafilm) 또는 삼바이(Sambay) 증발기(예를 들면, 데미스터로써 튀김방지될 수 있음)도 가능하다.

유용한 기체는 탈거 조건에서 불활성인 기체, 바람직하게는 산소-함유 기체, 더욱 바람직하게는 공기 또는 공기과 질소의 혼합물(희박 공기) 또는 수증기, 특히 50 내지 100 °C로 예열된 그러한 기체를 포함한다.

탈거 기체 속도는 예를 들면, 반응 혼합물의 부피를 기준으로, 5 내지 20 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>h, 더욱 바람직하게는 10 내지 20 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>h, 가장 바람직하게는 10 내지 15 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>h이다.

필요하다면, 침전된 미량의 염 및 존재하는 임의의 탈색제를 제거할 수 있도록, 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르를 처리 공정의 임의의 단계에서, 그러나 바람직하게는 저-비등점 성분을 제거한 후에, 여과할 수 있다.

상기 공정에 의해 제조될 수 있는 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르 및 본 발명의 수용액을, 수-흡수성 히드로겔의 자유-라디칼 가교제로서, 중합체 분산액의 제조를 위한 출발재료로서, (히드로겔과는 별도로) 폴리아크릴레이트의 제조를 위한 출발재료로서, 도로 원료로서 또는 시멘트 첨가물로서 사용할 수 있다.

특히 본 발명의 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르는, 25°C 증류수에서 5 중량% 이상, 바람직하게는 10 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 20 중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 30 중량% 이상, 특히 50 중량% 이상의 용해도를 갖는 수-흡수성 히드로겔의 자유-라디칼 가교제로서 유용하다.

가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체의 제조에 유용한 친수성 단량체는 예를 들면, 첨가중합할 수 있는 산, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴산, 에타크릴산,  $\alpha$ -클로로아크릴산, 크로톤산, 말레산, 말레산 무수물, 비닐술폰산, 비닐포스폰산, 말레산, 말레산 무수물, 푸마르산, 이타콘산, 시트라콘산, 메사콘산, 글루타콘산, 아코니트산, 알릴술폰산, 술포에틸 아크릴레이트, 술포에틸 메타크릴레이트, 술포프로필 아크릴레이트, 술포프로필 메타크릴레이트, 2-히드록시-3-아크릴로일옥시프로필술폰산, 2-히드록시-3-메타크릴로일옥시프로필술폰산, 알릴포스폰산, 스티렌술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판포스폰산 및 이것의 아미드, 히드록시알킬 에스테르 및 아미노- 또는 암모니오-함유 에스테르 및 아미드를 포함한다. 이러한 단량체를 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 추가로 수용성 N-비닐아미드 및 디알릴디메틸암모늄 클로라이드도 사용할 수 있다.

특히 바람직한 친수성 단량체는 아크릴산 및 메타크릴산이다.

성질을 최적화하기 위해서, 산기를 갖지는 않지만, 산기를 함유하는 단량체와 공중합할 수 있는 추가의 모노에틸렌성 불포화 화합물을 사용하는 것이 현명할 수 있다. 이러한 화합물은 예를 들면, 모노에틸렌성 불포화 카르복실산의 아미드 및 니트릴, 예를 들면 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 N-비닐포름아미드, N-비닐아세트아미드, N-메틸비닐아세트아미드, 아크릴로니트릴 및 메타크릴로니트릴을 포함한다. 추가의 적합한 화합물의 예는 포화 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-카르복실산의 비닐 에스테르, 예를 들면 비닐 포르메이트, 비닐 아세테이트 또는 비닐 프로피오네이트, 알킬기내에 2개 이상의 탄소 원자를 갖는 알킬 비닐 에테르, 예를 들면 에틸 비닐 에테르 또는 부틸 비닐 에테르, 모노에틸렌성 불포화 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>-카르복실산의 에스테르, 예를 들면 1가 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-알콜과 아크릴산, 메타크릴산 또는 말레산의 에스테르, 말레산의 모노에스테르, 예를 들면 메틸 히드로젠 말레에이트, N-비닐락탐, 예를 들면 N-비닐피롤리돈 또는 N-비닐카프로락탐, 알콕실화 1가 포화 알콜(예를 들면, 알콜 1몰당 2 내지 200 몰의 에틸렌 옥사이드 및(또는) 프로필렌 옥사이드와 반응한 10 내지 25 개의 탄소 원자를 갖는 알콜)의 아크릴산 및 메타크릴산 에스테르, 및 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리프로필렌 글리콜의 모노아크릴산 에스테르 및 모노메타크릴산 에스테르(폴리알킬렌 글리콜의 물질량(M<sub>n</sub>)은 예를 들면 2000 이하임)이다. 추가의 적합한 단량체는 스티렌 및 알킬-치환된 스티렌, 예를 들면 에틸스티렌 또는 3차-부틸스티렌이다.

산기를 갖지 않는 이러한 단량체를, 기타 단량체와의 혼합물로서, 예를 들면 임의의 구성비율의 비닐 아세테이트와 2-히드록시에틸 아크릴레이트의 혼합물로서 사용할 수도 있다. 산기를 갖지 않는 이러한 단량체를 반응 혼합물에 0 내지 50 중량%, 바람직하게는 20 중량% 미만의 양으로 첨가한다.

가교된 (공)중합체는 바람직하게는, 중합 전 또는 후에 임의로는 알칼리금속염 또는 암모늄염으로 전환되는, 산기를 함유하지 않는 모노에틸렌성 불포화 단량체의 총량을 기준으로 0 내지 40 중량%의, 산-작용성 모노에틸렌성 불포화 단량체로 이루어진다.

(메트)아크릴산 (공)중합체, 폴리아크릴산 및 초흡수재의 제조는 예전에도 광범위하게 기술된 바 있으며, 예를 들면 문헌 ["Modern Superabsorbent Polymer Technology", F.L.Buchholz 및 A.T.Graham, Wiley-VCH, 1998, 69 내지 117 페이지]을 참고하도록 한다.

산-작용성 모노에틸렌성 불포화 단량체 또는 이것의 염의 첨가 중합물 또는 공중합물의 가교에 의해 제조될 수 있는 히드로겔이 바람직하다.

후가교 공정에서는, 출발 중합체를 후가교제로 처리하며, 바람직하게는 후가교 처리 동안 또는 후에 온도를 상승시킴으로써 건조시키며, 가교제는 바람직하게는 불활성 용매에 포함된다. 불활성 용매는 출발 중합체 또는 후가교제와 실질적으로 반응하지 않는 용매이다. 출발 중합체 또는 후가교제와, 90% 초과, 바람직하게는 95% 초과, 더욱 바람직하게는 99% 초과, 특히 99.5% 초과하는 정도로 화학적으로 반응하지 않는 용매가 바람직하다.

후가고 및 건조를 바람직하게는 30 내지 250 ℃, 특히 50 내지 200 ℃, 가장 바람직하게는 100 내지 180 ℃에서 수행한다. 중합체를 적합한 분무 혼합기에서 분무함으로써, 표면 후가고 용액을 도포하는 것이 바람직하다. 분무 후, 중합체 분말을 가열 건조시키며, 가교 반응은 건조 작업 전 뿐만 아니라 건조 작업 동안에도 일어날 수 있다. 예를 들면, 로디지(Loedige) 혼합기, 베펙스(BEPEX) 혼합기, 나우타(NAUTA) 혼합기, 슈기(SHUGGI) 혼합기 또는 프로세스올(PROCESSALL)과 같은 반응 혼합기 또는 혼합 및 건조 구역에서 가교제의 용액을 분무하는 것이 바람직하다. 유동층 건조기를 사용할 수도 있다.

건조 작업을 혼합기 자체에서, 셀을 가열하거나 뜨거운 공기를 불어넣음으로써 수행할 수 있다. 예를 들면, 선반식 건조기, 회전관 오븐 또는 가열 스크류와 같은 다운스트림(downstream) 건조기도 적합하다. 그러나 건조 기법으로서 예를 들면, 공비적 증류를 사용할 수도 있다. 반응 혼합기 또는 건조기에서 상기 온도에서 바람직한 체류시간은 60분 미만, 더욱 바람직하게는 30분 미만이다.

출발 중합체가, 다작용성 에틸렌성 불포화 자유-라디칼 가교제를 사용한 자유-라디칼 중합에 의해 제조될 수 있는 중합체(메트)아크릴산 또는 폴리(메트)아크릴레이트, 특히 중합체 아크릴산 또는 폴리아크릴레이트인 상기 공정이 바람직하다.

자유-라디칼 가교제를, 출발 중합체를 기준으로, 0.01 내지 5.0 중량%, 바람직하게는 0.02 내지 3.0 중량%, 더욱 바람직하게는 0.03 내지 2.5 중량%, 특히 0.05 내지 1.0 중량%, 특별히 0.1 내지 0.75 중량%의 양으로 사용하는 공정이 바람직하다.

본 발명은 전술한 공정 중 하나에 의해 제조된 중합체, 및 위생용품, 패키징재 및 부식물에서의 중합체의 용도, 및 특히 도료 및 바니시에서 가교된 또는 가열 가교성 중합체의 제조에 있어서의 전술한 조성물의 용도를 제공한다.

사용된 가교 팽윤성 히드로겔-형성 중합체(출발 중합체)는 특히 (공)중합된 친수성 단량체의 중합체, 적합한 그래프팅 기재상의 하나 이상의 친수성 단량체의 그래프트(공)중합체, 가교된 셀룰로스 또는 전분 에테르 또는 수성 유체에서 팽윤할 수 있는 천연 물질, 예를 들면 구아 유도체이다. 이러한 히드로겔은 해당 분야의 숙련자들에게 공지되어 있고, 예를 들면 US-4,28,082, DE-C-27 06 135, US-4 340 706, DE-C-37 13 601, DE-C-28 40 010, DE-A-43 44 548, DE-A-40 20 780, DE-A-40 15 085, DE-A-39 17 846, DE-A-38 07 289, DE-A-35 33 337, DE-A-35 03 458, DE-A-42 44 548, DE-A-42 19 607, DE-A-40 21 847, DE-A-38 31 261, DE-A-35 11 086, DE-A-31 18 172, DE-A-30 28 043, DE-A-44 18 881, EP-A-0 801 483, EP-A-0 455 985, EP-A-0 467 073, EP-A-0 312 952, EP-A-0 205 874, EP-A-0 499 774, DE-A 26 12 846, DE-A-40 20 780, EP-A-0 205 674, US-5 145 906, EP-A-0 530 438, EP-A-0 670 073, US-4 057 521, US-4 062 817, US-4 525 527, US-4 295 987, US-5 011 892, US-4 076 663 또는 US-4 931 497에 기술되어 있다. WO 01/38402에 기술된 바와 같은 제조 공정에 의해 제조된 가교 팽윤성 히드로겔-형성 중합체 및 DE 198 54 575에 기술된 바와 같은 가교 팽윤성 무기/유기 혼성 히드로겔-형성 중합체도 특히 적합하다. 전술한 특허 문헌의 내용, 특히 이러한 공정에 의해 제조된 히드로겔이 본원에서 참고로 인용된다.

올레핀성 불포화 산의 그래프트 공중합에 의해 제조될 수 있는 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를 위해 적합한 그래프팅 기재는 천연 또는 합성 재료일 수 있다. 그 예는 전분, 셀룰로스, 셀룰로스 유도체 및 기타 다당류 및 올리고당류, 폴리알킬렌 옥사이드, 특히 폴리에틸렌 옥사이드 및 폴리프로필렌 옥사이드, 및 친수성 폴리에스테르이다.

가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를, 수용성 중합체 매트릭스 상에 아크릴산 또는 아크릴레이트를 자유-라디칼 그래프트 공중합시킴으로써 제조할 수 있다. 적합한 수용성 중합체 매트릭스의 비-제한적 예는 알긴산염, 폴리비닐 알콜 및 예를 들어 전분과 같은 다당류이다. 본 발명의 목적을 위한 그래프트 공중합에서는 다작용성 에틸렌성 불포화 자유-라디칼 가교제를 사용한다.

가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체는 한편으로는 중합체 아크릴산 또는 폴리아크릴레이트 및 다른 한편으로는 규산염, 알루미늄산염 또는 알루미늄실리케이트로부터 형성된 유기/무기 혼성 중합체일 수 있다. 더욱 특히는, 사용된 중합체 아크릴산 또는 폴리아크릴레이트는, 다작용성 에틸렌성 불포화 자유-라디칼 가교제를 사용한 자유-라디칼 중합에 의해 제조될 수 있고, 수용성 규산염 또는 수용성 알루미늄산염 또는 이것들의 혼합물을 사용하여 제조될 수 있다.

바람직한 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체는 특히 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트 및 US-4 931 497, US-5 011 892 및 US-5 041 496에 기술된 그래프트 중합체이다. 매우 특히 바람직한 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체는 WO 01/38402에 기술된 혼련기(kneader) 중합체 및 DE-A-198 545 75에 기술된 폴리아크릴레이트-기재의 가교된 팽윤성 유기/무기 혼성 히드로겔-형성 중합체이다.

가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체에서 자유-라디칼 가교제로서 유용한, 본 발명에 따라 제조된 물질을 단독으로 또는 기타 가교제, 예를 들면 내부 또는 표면 가교제, 예를 들면 하기 물질과 혼합하여 사용할 수 있다: 메틸렌비스아크릴아미드, 메틸렌비스메타크릴아미드, 불포화 모노- 또는 폴리카르복실산과 폴리올의 에스테르, 예를 들면 디아크릴레이트 또는 트리아크릴레이트, 예를 들면 부탄디올 디아크릴레이트, 부탄디올 디메타크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트, 및 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 알릴 화합물, 예를 들면 알릴(메트)아크릴레이트, 트리알릴 시아누레이트, 디알릴 말레에이트, 폴리알릴 에스테르, 테트라알릴옥시에탄, 트리알릴아민, 테트라알릴에틸렌디아민, 인산의 알릴 에스테르, 및 예를 들면 EP-A-0 343 427에 기술된 바와 같은 비닐포스포산 유도체. 추가의 적합한 공-가교제는 펜타에리쓰리톨 트리알릴 에테르, 펜타에리쓰리톨 테트라알릴 에테르, 폴리에틸렌 글리콜 디알릴 에테르, 모노에틸렌 글리콜 디알릴 에테르, 글리세롤 디알릴 에테르, 글리세롤 트리알릴 에테르, 소르비톨을 기재로 하는 폴리알릴 에테르 및 이것의 에톡실화 변형물이다. 특히 바람직한 공-가교제는 추가로 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트의 에톡실화 유도체, 예를 들면 사르토머(등록상표) SR 9035, 및 글리세롤 디아크릴레이트와 글리세롤 트리아크릴레이트의 에톡실화 유도체를 포함한다. 상기 가교제들의 혼합물도 사용할 수 있음은 명백하다.

본 발명에 따라 제조된 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르를 단독의 자유-라디칼 가교제로서 사용하여 제조된 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체가 매우 특히 바람직하다.

가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체는 바람직하게는 중합체 아크릴산 또는 폴리아크릴레이트이다.

가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체는 그 자체로 공지된 첨가 중합 공정에 의해 제조될 수 있다. 겔 중합으로서 수행되는, 수용액중 첨가 중합이 바람직하다. 이 공정은, 전술한 바와 같이, 하나 이상의 친수성 단량체와 임의로는 적합한 그라프팅 기재의 묶음, 바람직하게는 수성인, 더욱 바람직하게는 15 내지 50 중량%의 수성인 용액을, 바람직하게는 기계적 혼합 없이, 트롬스도르프-노리쉬(Trommsdorff-Norrish) 효과(문헌[Makromol. Chem. 1, 169(1947)]을 참고)를 이용하여 자유-라디칼 개시제의 존재하에서 중합시킴을 포함한다. 중합 반응을 0 내지 150 °C, 바람직하게는 10 내지 100 °C에서, 대기압에서 뿐만 아니라 초대기압 또는 감압에서 수행할 수 있다. 전형적으로는 중합을 보호 기체 대기, 바람직하게는 질소중에서 수행할 수도 있다. 첨가 중합을, 고-에너지 전자기선 또는 통상적인 화학적 중합 개시제, 예를 들면 유기 과산화물, 예를 들면 벤조일 퍼옥사이드, 3차-부틸 히드로퍼옥사이드, 메틸 에틸 케톤 퍼옥사이드, 큐멘 히드로퍼옥사이드, 아조 화합물, 예를 들면 아조비스이소부티로니트릴 및 무기 퍼옥시 화합물, 예를 들면  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  또는  $\text{H}_2\text{O}_2$ 를 사용하여 유도할 수 있다.

이것을, 원한다면, 환원제, 예를 들면 아스코르브산, 아황산수소나트륨 및 황산제일철 또는 산화환원 시스템과 조합으로 사용할 수 있으며, 이 때 포함된 상기 환원 성분은 지방족 및 방향족 술폰산, 예를 들면 벤젠술폰산 및 톨루엔술폰산 또는 이것의 유도체, 예를 들면 DE-C-1 301 566에 기술된 바와 같은, 술폰산과 알데히드와 아미노 화합물의 만니히(Mannich) 부가물이다. 중합체 겔을 50 내지 130 °C, 바람직하게는 70 내지 100 °C로 수시간 동안 후-가열함으로써, 중합체의 성능을 추가로 개선할 수 있다.

통상적인 중화제, 바람직하게는 알칼리금속 수산화물, 알칼리금속 산화물 또는 상응하는 알칼리금속 탄산염, 더욱 바람직하게는 수산화나트륨, 탄산나트륨 및 중탄산나트륨을 사용하여, 상기 수득된 겔을 사용된 단량체를 기준으로, 0 내지 100 몰%, 바람직하게는 25 내지 100 몰%, 더욱 바람직하게는 50 내지 85 몰%로 중화시킨다.

중화를 전형적으로는, 수용액 또는 바람직하게는 고체로서의 중화제를 겔과 혼합함으로써 달성한다. 이 경우, 겔을 예를 들면 고기 분쇄기로 기계적 분쇄하고, 여기에 중화제를 분무하거나 흘뿌리거나 부은 후, 조심스럽게 혼합한다. 이어서 수득된 겔 덩어리를 반복적으로 고기 분쇄기에 통과시켜 균질화시킬 수 있다. 이어서 중화된 겔 덩어리를, 벨트 또는 캔 건조기로, 잔여 수분 함량이 바람직하게는 10 중량% 미만, 특히 5 중량% 미만이 되도록 건조시킨다.

이와 같은 첨가 중합을 문헌에 기술된 임의의 기타 공정을 통해 수행할 수도 있다. 더욱 특히는 아크릴산의 중화를 전술한 바와 같이 중합 전에 수행할 수도 있다. 이어서 통상적인 벨트 반응기 또는 혼련 반응기에서 연속식 또는 회분식으로 중합을 수행할 수 있다. 중합을 벨트 반응기에서 수행하는 경우, 전자기선, 바람직하게는 자외선 또는 산화환원 개시제 시스템에 의한 개시가 특히 바람직하다. 두 개시 방법들을 병용하는 것, 예를 들면 전자기선과 화학적 산화환원 개시제 시스템을 동시에 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다.

이어서 건조된 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를 분쇄하고 체질할 수 있는데, 이 경우에는 체분을 위해 통상적으로 롤밀, 핀밀 또는 진동밀을 사용한다. 체질된 히드로겔의 바람직한 입자크기는 바람직하게는 45 내지 1000  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직

하계는 45 내지 850  $\mu\text{m}$ , 더욱 더 바람직하게는 200 내지 850  $\mu\text{m}$ , 가장 바람직하게는 300 내지 850  $\mu\text{m}$ 이다. 이러한 범위는 바람직하게는 입자의 80 중량%, 특히 90 중량%를 망라한다. 입자크기 분포를 확립된 레이저 방법을 사용하여 결정할 수 있다.

본 발명은 추가로 하나 이상의 중합된 형태의 친수성 단량체를 함유하는, 화학식 I의 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르로 가교된, 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를 제공한다.

바람직한 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르는 앞에서 정의된 화학식 I의 것이다.

화학식 II에 의해 설명되는, 그것의 (메트)아크릴산 에스테르가 전술한 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체의 가교제로서 사용되는 모노알콕실화 폴리올을, 각각 알콕실화, 바람직하게는 에톡실화, 프로폭실화 또는 에톡실화/프로폭실화시키거나, 특히 에톡실화 또는 에톡실화/프로폭실화시키거나, 가장 바람직하게는 전적으로 에톡실화시킨다.

모노알콕실화 폴리올의 특히 바람직한 (메트)아크릴산 에스테르는, 이소프로필리덴글리세롤 및 이소프로필리덴트리메틸올프로판으로부터 유도된 화학식 I의 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르이다.

본 발명의 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체의 CRC 값[g/g]은 명세서에 기술된 방법에 의해 측정될 수 있으며, 바람직하게는 15 초과, 특히 20 초과, 더욱 바람직하게는 25 초과, 특히 30 초과, 더욱 바람직하게는 35 초과이다.

본 발명의 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체의 AUL 0.7 psi 값[g/g]은 명세서에 기술된 방법에 의해 측정될 수 있으며, 후가교 후에는 바람직하게는 5 초과, 특히 10 초과, 더욱 바람직하게는 15 초과, 특히 20 초과, 더욱 더 바람직하게는 25이다.

본 발명은 추가로, (A) 액체-투과성 상면시트, (B) 액체-불투과성 배면시트, (C) 본 발명에 따르는 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체 10 내지 100 중량%, 친수성 섬유 재료 0 내지 90 중량%, 바람직하게는 본 발명에 따르는 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체 30 내지 100 중량%, 친수성 섬유 재료 0 내지 70 중량%, 더욱 바람직하게는 본 발명에 따르는 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체 50 내지 100 중량%, 친수성 섬유 재료 0 내지 50 중량%, 특히 바람직하게는 본 발명에 따르는 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체 70 내지 100 중량%, 친수성 섬유 재료 0 내지 30 중량%, 가장 바람직하게는 본 발명에 따르는 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체 90 내지 100 중량%, 친수성 섬유 재료 0 내지 10 중량%를 포함하는, (A)와 (B) 사이에 위치한 코어, (D) 임의로는 상기 코어(C) 바로 위 및 아래에 위치한 티슈층, 및 (E) 임의로는 (A)와 (C) 사이에 위치한 포획층을 포함하는 위생용품에서의 전술한 히드로겔-형성 중합체의 용도에 관한 것이다.

본 발명의 목적을 위한 위생용품은 예를 들면, 성인 요실금자용 패드 및 요실금자용 속옷 뿐만 아니라 유아용 기저귀를 포함한다.

액체-투과성 상면시트(A)는 피부와 직접 접촉하는 층이다. 이것의 재료는 폴리에스테르, 폴리올레핀, 레이온의 통상적인 합성 또는 인공 섬유 또는 필름, 또는 면과 같은 천연 섬유를 포함한다. 부직물의 경우, 섬유는 일반적으로는 폴리아크릴레이트와 같은 결합체에 의해 서로 결합된다. 바람직한 재료는 폴리에스테르, 레이온 및 이것들의 블렌드, 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌이다. 액체-투과성 층의 예는 WO 99/57355, EP-A-1 023 883에 기술되어 있다.

액체-불투과성 층(B)은 일반적으로 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌의 시트이다.

코어(C)는 본 발명에 따르는 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체 뿐만 아니라, 친수성 섬유 재료도 포함한다. 친수성이란 수성 유체가 섬유 전체에 걸쳐 빠르게 퍼짐을 의미한다. 섬유 재료는 통상적으로 셀룰로스, 개질 셀룰로스, 레이온, 폴리에틸렌 테레프탈레이트와 같은 폴리에스테르이다. 펄프와 같은 셀룰로스 섬유가 특히 바람직하다. 섬유는 일반적으로 직경이 1 내지 200  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 10 내지 100  $\mu\text{m}$ 이며, 길이가 1mm 이상이다.

기저귀의 구조 및 형상은 상식이며, 예를 들면 WO 95/26209의 66 페이지 34번째 줄 내지 69 페이지 11번째 줄, DE-A-196 04 601, EP-A-0 316 518 및 EP-A-0 202 127에 기술되어 있다. 기저귀 및 기타 위생용품은 일반적으로 WO 00/65084의 특히 6 내지 15 페이지, WO 00/65348의 특히 4 내지 17 페이지, WO 00/35502의 특히 3 내지 9 페이지, DE-A-197 37 434, WO 98/08439에 기술되어 있다. 여성용 위생용품은 하기 참고문헌에 기술되어 있다. 수성 유체를 흡수할 수 있는 본 발명의 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를 이러한 용도에 사용할 수 있다. 여성용품에 대한 참고문헌은 다음과 같다: WO 95/24173("악취를 제어하는 흡수제품(Absorption Article for Controlling Odour)"), WO 91/11977("신체 유체 악취 제어(Body Fluid Odour Control)"), EP-A-0 389 023("흡수성 위생용품(Absorbent Sanitary Article)"),

WO 94/25077("악취 제어 재료(Odour Control Material)"), WO 97/01317("흡수성 위생용품(Absorbent Hygienic Article)"), WO 99/18905, EP-A-0 834 297, US-5,762,644, US-5,895,381, WO 98/57609, WO 00/65083, WO 00/69485, WO 00/69484, WO 00/69481, US-6,123,693, EP-A-1 104 666, WO 01/24755, WO 01/00115, EP-A-0 105 373, WO 01/41692, EP-A-1 074 233. 탐폰은 하기 참고문헌에 기술되어 있다: WO 98/48753, WO 98/41179, WO 97/09022, WO 98/46182, WO 98/46181, WO 01/43679, WO 01/43680, WO 00/61052, EP-A-1 108 408, WO 01/33962, DE-A-100 20 662, WO 01/01910, WO 01/01908, WO 01/01909, WO 01/01906, WO 01/01905, WO 01/24729. 요실금자용품은 하기 참고문헌에 기술되어 있다: EP-A-0 311 344("요실금자용 일회용 흡수제품(Disposable Absorbent Article for Incontinent Individuals)") 3 내지 9 페이지; EP-A-0 850 623("일회용 흡수제품(Disposable Absorbent Article)"); WO 95/26207("흡수제품(Absorbent Article)"); EP-A-0 894 502("흡수제품(Absorbent Article)"); EP-A-0 850 616("건조한 레이드 섬유상 구조물(Dry Laid Fibrous Structure)"); WO 98/22063; WO 97/49365; EP-A-0 903 134; EP-A-0 887 060; EP-A-0 887 059; EP-A-0 887 058; EP-A-0 887 057; EP-A-0 887 056; EP-A-0 931 530; WO 99/25284; WO 98/48753. 여성용품 및 요실금자용품이 하기 참고문헌에 기술되어 있다: WO 93/22998("생리용품(Catamenial Device)") 26 내지 33 페이지; WO 95/26209("신체 유체 흡수부재(Absorbent Members for Body Fluids)") 36 내지 69 페이지; WO 98/20916("일회용 흡수제품(Disposable Absorbent Article)") 13 내지 24 페이지; EP-A-0 306 262("개선된 복합 흡수 구조물(Improved Composite Absorbent Structures)") 3 내지 14 페이지; WO 99/45973("신체 분비물 흡수제품(Body Waste Absorbent Article)"). 이러한 참고문헌들은 본원에서 참고로 인용된다.

본 발명에 따르는 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체는 물 및 수성 유체를 위한 흡수재로서 매우 유용하여, 이것을 원예 시장에서 보습제로서, 여과 보조제로서, 특히 기저귀, 탐폰 또는 생리대와 같은 위생용품에서 흡수 성분으로서 유리하게 사용할 수 있다.

전술한 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체 외에도, 본 발명의 흡수 조성물은 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를 포함하는 구조물, 또는 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체가 고정된 구조물을 포함한다. 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를 수용할 수 있을 뿐만 아니라 흡수층으로 합체될 수 있는 임의의 구조물이 적합하다. 다수의 이러한 조성물이 이미 공지되어 있다. 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를 설치하기 위한 구조물은 예를 들면 셀룰로스 섬유 혼합물(에어레이드 웹, 웨트레이드 웹) 또는 합성 중합체 섬유(멜트블로운 웹, 스펀디드 웹) 또는 셀룰로스 섬유와 합성 섬유의 섬유 블렌드로 이루어진 섬유 매트릭스일 수 있다. 가능한 섬유 재료는 상세히 후술될 것이다. 에어레이드 웹 공정은 예를 들면 WO 98/28478에 기술되어 있다. 더욱이 연속기포형 발포체 등을 사용하여, 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를 설치할 수도 있다.

한편으로는, 이러한 구조물은 두 개의 개별 층들을 융합시켜, 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를 함유하는 하나 또는 더 유리하게는 그 이상의 챔버를 형성한 것이다. 이러한 챔버 시스템은 EP-A-0 615 736의 7 페이지 26번째 줄 이하에 상세하게 기술되어 있다.

이러한 경우, 두 개의 층들중 적어도 하나는 수-투과성이어야 한다. 제 2 층은 수-투과성 또는 수-불투과성일 수 있다. 사용된 층 재료는 티슈 또는 기타 직물, 독립기포형 또는 연속기포형 발포체, 친공 필름, 탄성중합체 또는 섬유 재료로 이루어진 직물일 수 있다. 흡수 조성물이 층 구조물로 이루어진 경우, 층 재료는 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체 입자를 보유하기에 충분히 작은 기공 크기를 갖는 기공 구조를 가져야 한다. 흡수 조성물의 구조물의 상기 예는 또한 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체가 두 개 이상의 층들 사이에 설치되고 고정된 라미네이트를 포함한다.

일반적으로, 히드로겔 입자를 흡수코어 내에 고정시킴으로써 건조 및 습윤 완전성을 개선할 수 있다. 건조 및 습윤 완전성이란, 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체가 습윤 상태에서 뿐만 아니라 건조 상태에서도 외력에 견디고 팽윤성이 높은 중합체가 자리를 이탈하거나 누출되지 않도록, 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를 흡수 조성물에 설치하는 능력을 말한다. 여기에서 언급된 외력은 특히 사용자가 위생용품을 착용하는 동안 움직이는 과정에서 일어나는 기계적 응력 또는 특히 요실금용품의 경우 위생용품에 가해지는 체중이다. 고정 방법에 대해서는, 해당 분야의 숙련자가 다수의 가능한 방법을 알고 있다. 예를 들면 열처리, 접착제의 첨가, 열가소성 플라스틱, 결합재에 의한 고정 방법이 WO 95/26209의 37 페이지 36번째 줄 내지 41 페이지 14번째 줄에 기술되어 있다. 따라서 이것도 본 발명의 일부이다. 습윤 강도의 향상 방법은 WO 00/36216에 기술되어 있다.

더욱이, 흡수 조성물은 기재, 예를 들면 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체 입자가 고정되어 있는 중합체 필름을 포함할 수 있다. 고정을 한쪽 면 뿐만 아니라 양쪽 면에 수행할 수 있다. 이러한 기재는 수-투과성 또는 수-불투과성일 수 있다.

흡수 조성물의 상기 구조물은, 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를, 구조물과 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체의 총 중량을 기준으로, 10 내지 100 중량%, 바람직하게는 30 내지 100 중량%, 더욱 바람직하게는 50 내지 100 중량%, 특히 바람직하게는 70 내지 100 중량%, 가장 바람직하게는 90 내지 100 중량%의 중량분율로 포함한다.

본 발명에 따르는 흡수 조성물의 구조물은 섬유 네트워크 또는 매트릭스로서 사용되는 다양한 섬유 재료를 기재로 할 수 있다. 본 발명은 (개질 또는 비-개질) 천연 섬유 뿐만 아니라 합성 섬유도 포함한다.

본 발명에서 사용될 수 있는 섬유의 예에 대한 상세한 개요는 WO 95/26209의 28 페이지 9번째 줄 내지 36 페이지 8번째 줄에 수록되어 있다. 따라서 이것도 본 발명의 일부이다.

셀룰로스 섬유의 예는 흡수제품에서 통상적으로 사용되는 셀룰로스 섬유, 예를 들면 플러프 펄프 및 면 유형의 셀룰로스를 포함한다. 재료(연질목재 또는 경질목재), 화학적 펄프, 반화학적 펄프, 화학열기계적 펄프(CTMP)와 같은 제조 공정 및 표백 공정은 특별히 정해져 있지 않다. 예를 들면 천연 셀룰로스 섬유, 예를 들면 면, 아마, 견, 모, 황마, 에틸셀룰로스 및 셀룰로스 아세테이트를 사용한다.

적합한 합성 섬유는 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐 플루오라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리아크릴 화합물, 예를 들면 오르론(ORLON, 등록상표), 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸 비닐 아세테이트, 가용성 또는 불용성 폴리비닐 알콜로부터 제조된다. 합성 섬유의 예는 열가소성 폴리올레핀 섬유, 예를 들면 폴리에틸렌 섬유(펄펙스(PULPEX, 등록상표)), 폴리프로필렌 섬유 및 폴리에틸렌-폴리프로필렌 2성분 섬유, 폴리에스테르 섬유, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트 섬유(다크론(DACRON, 등록상표) 또는 코델(KODEL, 등록상표)), 코폴리에스테르, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에틸 비닐 아세테이트, 폴리비닐 클로라이드, 폴리비닐리덴 클로라이드, 폴리아크릴, 폴리아미드, 코폴리아미드, 폴리스티렌 및 전술된 중합체의 공중합체 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트-폴리에틸렌-이소프탈레이트 공중합체의 2성분 섬유, 폴리에틸 비닐 아세테이트/폴리프로필렌, 폴리에틸렌/폴리에스테르, 폴리프로필렌/폴리에스테르, 코폴리에스테르/폴리에스테르, 폴리아미드 섬유(나일론), 폴리우레탄 섬유, 폴리스티렌 섬유 및 폴리아크릴로니트릴 섬유를 포함한다. 폴리올레핀 섬유, 폴리에스테르 섬유 및 이것들의 2성분 섬유가 바람직하다. 추가로, 코어-시이드(core-sheath) 유형 및 사이드-바이-사이드(side-by-side) 유형의 폴리올레핀으로 이루어진 열접착성 2성분 섬유가 유체 흡수 후 탁월한 치수안정성을 갖기 때문에 바람직하다.

상기 합성 섬유를 바람직하게는 열가소성 섬유와 함께 사용한다. 열처리 과정에서, 열가소성 섬유가 섬유 재료의 매트릭스 내로 어느 정도 이동하여, 냉각시 결합 부위 및 재생된 강화 요소를 구성한다. 또한 열가소성 섬유를 첨가하면, 열처리 후에는 기공 크기가 증가한다. 이러한 이유로, 흡수층의 형성 동안 열가소성 섬유를 계속 첨가함으로써, 상면시트 방향으로 열가소성 섬유의 분율을 계속 증가시킬 수 있어서, 그 결과 기공크기가 마찬가지로 계속 증가한다. 열가소성 섬유를, 용점이 190°C 미만, 바람직하게는 75 내지 175 °C인 다수의 열가소성 중합체로부터 제조할 수 있다. 이 온도는 셀룰로스 섬유를 손상시키기에는 마찬가지로 너무 낮다.

진술한 합성 섬유의 길이 및 직경은 특별히 정해져 있지 않지만, 일반적으로는 길이가 1 내지 200 mm이고 직경이 0.1 내지 100 데니어(g/9000m)인 임의의 섬유를 바람직하게 사용할 수 있다. 바람직한 열가소성 섬유는 길이가 3 내지 50 mm, 특히 바람직하게는 6 내지 12 mm이다. 열가소성 섬유의 바람직한 직경은 1.4 내지 10 데시텍스(g/10000m)이고, 특히 바람직하게는 1.7 내지 3.3 데시텍스이다. 섬유의 형태는 다양할 수 있고, 예를 들면 직물 형태, 좁은 원통 형태, 절단/초핑된(chopped) 안 형태, 스테이플 섬유 형태 및 연속 필라멘트 섬유 형태를 포함한다.

본 발명의 흡수 조성물의 섬유는 친수성 및(또는) 소수성일 수 있다. 문헌[Robert F.Gould, 1964 American Chemical Society publication "Contact angle, wettability and adhesion"]의 정의에 따르면, 액체와 섬유(또는 섬유 표면) 사이의 접촉각이 90° 미만이거나 액체가 동일한 표면 상에 자발적으로 퍼지려는 경향이 있을 때, 그러한 섬유를 친수성이라고 한다. 두 과정은 일반적으로 공존한다. 역으로, 접촉각이 90°보다 크고 퍼짐 현상이 관찰되지 않을 때, 그러한 섬유를 소수성이라고 한다.

친수성 섬유 재료를 사용하는 것이 바람직하다. 신체면에서 약한 친수성을 나타내고 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를 둘러싸는 영역에서 가장 높은 친수성을 나타내는 섬유 재료를 사용하는 것이 특히 바람직하다. 제조 공정에서, 상이한 친수성을 갖는 층을 사용하여, 침투한 유체를 히드로겔에 끌어들이는 구배를 형성한다(유체는 궁극적으로 히드로겔에 흡수됨).

본 발명의 흡수 조성물에 사용되기에 적합한 친수성 섬유는 예를 들면 셀룰로스 섬유, 개질 셀룰로스 섬유, 레이온, 폴리에스테르 섬유, 예를 들면 폴리에틸렌 테레프탈레이트(다크론), 및 친수성 나일론(히드로필(HYDROFIL, 등록상표))을 포함한다. 소수성 섬유를 친수성화시키므로써, 예를 들면 폴리올레핀(예를 들면 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌, 폴리아미드, 폴리스티렌, 폴리우레탄 등)으로부터 제조된 열가소성 섬유를 계면활성제 또는 실리카로 처리함으로써, 적합한 친수성 섬유를 제조할 수도 있다. 그러나 비용 및 입수의 용이성을 이유로, 셀룰로스 섬유가 바람직하다.

가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체 입자를 진술한 섬유 재료에 함침시킨다. 이를 다양한 방법으로, 예를 들면 히드로겔 재료와 섬유를 함께 사용하여 매트릭스 형태의 흡수층을 형성하거나, 팽윤성이 높은 히드로겔을 섬유 혼합물층에 혼입시키므로써(여기서, 이것들은 접착제 또는 층의 라미네이션에 의해 궁극적으로는 고정됨) 수행할 수 있다.

유체-포획 및 -분배 섬유 매트릭스는 합성 섬유 또는 셀룰로스 섬유 또는 합성 섬유와 셀룰로스 섬유의 혼합물(이 경우 혼합비는 (100 내지 0) 합성 섬유: (0 내지 100) 셀룰로스 섬유로 변할 수 있음)을 포함할 수 있다. 사용된 셀룰로스 섬유를 추가로 화학적 강화시켜, 위생용품의 치수안정성을 증가시킬 수 있다.

셀룰로스 섬유의 화학적 강화를 상이한 방법으로 수행할 수 있다. 섬유를 강화시키는 첫번째 방법은 적합한 코팅을 섬유 재료에 첨가하는 것이다. 이러한 첨가제는 예를 들면 폴리아미드-에피클로로하이드린 코팅(미국 텔라웨어주 윌링톤 소재의 헤르쿨레스 인코포레이티드(Hercules Inc.)의 키메너(Kymener, 등록상표) 557H), 폴리아크릴아미드 코팅(US-3,556,932에 기술된 것 또는 미국 코넥티컷주 스탬포드 소재의 아메리칸 시아나미드 캄파니(American Cyanamid Co.)의 파레즈(Parez, 등록상표) 631 NC), 멜라민-포름알데히드 코팅 및 폴리에틸렌이민 코팅을 포함한다.

셀룰로스 섬유를 화학 반응을 통해 화학적 강화시킬 수도 있다. 예를 들면, 적합한 가교제 물질을 첨가함으로써 섬유 내에 가교 반응을 일으킬 수 있다. 적합한 가교제 물질은,  $C_2-C_8$ -디알데히드, 산 작용기를 갖는  $C_2-C_8$ -모노알데히드 및 특히  $C_2-C_9$ -폴리카르복실산을 포함하지만 여기에만 국한되지는 않는, 단량체의 가교에 사용되는 전형적인 물질이다. 이러한 계열의 특정한 물질은 예를 들면 글루타르알데히드, 글리옥살, 글리옥실산, 포름알데히드 및 시트르산이다. 이러한 물질은 임의의 하나의 셀룰로스 쇄내에서, 또는 임의의 하나의 셀룰로스 섬유내의 두 인접한 셀룰로스 쇄들 사이에서, 두 개 이상의 히드록실기와 반응한다. 가교는 섬유를 강화시켜, 그 결과 보다 큰 치수안정성을 부여한다. 이러한 섬유는 친수성 뿐만 아니라, 강화와 탄성의 균일한 조합을 나타낸다. 이러한 물질로 인해, 섬유는 유체 및 압축력과 동시에 접촉한 경우에서조차도 모세관 구조를 보유할 수 있고, 조기 붕괴되지 않을 수 있다.

화학적 가교된 셀룰로스 섬유는 공지되어 있으며, WO 91/11162, US-3,224,926, US-3,440,135, US-3,932,209, US-4,035,147, US-4,822,453, US-4,888,093, US-4,898,642 및 US-5,137,537에 기술되어 있다. 화학적 가교는 섬유 재료를 강화시키며, 이는 일반적으로 위생용품을 위한 개선된 치수안정성에 반영된다. 개별 층을 해당 분야의 숙련자에게 공지된 방법으로, 예를 들면 열처리에 의한 인터멜팅(intermelting), 고온-용융 접착제, 라텍스 결합제 등의 첨가에 의해, 함께 결합한다.

예를 들면 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체가 한면 또는 양면에 고정된 기재를 포함하는 흡수 조성물을 제조하는 공정의 예는 공지되어 있고, 본 발명에 포함되지만 여기에만 국한되는 것은 아니다.

예를 들면 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체(c)에 함침된 합성 섬유(a)와 셀룰로스 섬유(b)의 섬유 재료 블렌드(블렌드비는 (100 내지 0) 합성 섬유: (0 내지 100) 셀룰로스 섬유로 다양함)를 포함하는 흡수 조성물을 제조하는 공정의 예는 (1) (a), (b) 및 (c)를 함께 한번에 동시에 혼합하는 공정, (2) (a)와 (b)의 혼합물을 (c)와 혼합하는 공정, (3) (b)와 (c)의 혼합물을 (a)와 혼합하는 공정, (4) (a)와 (c)의 혼합물을 (b)와 혼합하는 공정, (5) (b)와 (c)를 혼합하고, 여기에 (a)를 계속 계량 첨가하는 공정, (6) (a)와 (c)를 혼합하고, 여기에 (b)를 계속 계량 첨가하는 공정, (7) (b) 및 (c)를 개별적으로 (a)와 혼합하는 공정을 포함한다. 이러한 예 중에서, 공정(1) 및 (5)가 바람직하다. 이러한 공정에서 사용되는 장치는 특별히 정해져 있지 않으며, 해당 분야의 숙련자에게 공지된 임의의 통상적인 장치가 사용될 수 있다.

이러한 방법으로 제조된 흡수 조성물을 임의로 열처리하여, 습윤 상태에서도 탁월한 치수안정성을 갖는 흡수층을 얻을 수 있다. 열처리 공정은 특별히 정해져 있지 않다. 그 예는 뜨거운 공기 또는 적외선을 공급함으로써 열처리함을 포함한다. 열처리 온도는 60 내지 230 °C, 바람직하게는 100 내지 200 °C, 더욱 바람직하게는 100 내지 180 °C이다.

열처리 시간은 합성 섬유의 유형, 합성 섬유의 양 및 위생용품 제조 속도에 따라 다르다. 일반적으로 열처리 시간은 0.5초 내지 3분, 바람직하게는 1초 내지 1분이다.



흡수 조성물은 일반적으로 예를 들면 액체-투과성 상면시트 및 액체-불투과성 배면시트를 갖는다. 추가로, 다리 커프스 및 접착성 탭이 위생용품을 완성하기 위해 부착된다. 투과성 상면시트 및 불투과성 배면시트 및 다리 커프스 및 접착성 탭의 재료 및 유형은 해당 분야의 숙련자에게 공지되어 있고 특별히 정해져 있지는 않다. 그 예를 WO 95/26209에서 찾을 수 있다.

본 발명은 추가로, 중합된 형태의 하나 이상의 친수성 단량체를 함유하고 화학식 I의 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르로 가교된, 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를 포함하는 위생용품을 제공한다.

하기 실시예는 본 발명의 공정을 예시한다.

### 실시예

달리 언급이 없는 한, 본 실시예에서 기록된 양은 중량부이다.

#### 실시예 1

이소프로필리덴트리메틸올프로판 87g 및 45% 수용액 형태의 KOH 2.4g을 오토클레이브에 최초 충전물로서 채우고, 80°C 및 감압(약 20 mbar)에서 함께 탈수시켰다. 이어서 에틸렌 옥사이드 440g을 145 내지 155 °C에서 첨가하고, 이 온도 및 승압에서 반응시켰다. 더이상 압력 변화가 관찰되지 않을 때 반응을 종결시켰다. 이어서 반응 혼합물을 약 150°C에서 추가로 30분 동안 교반하였다. 불활성 기체로 퍼징시키고 60°C로 냉각시킨 후, 피로인산나트륨을 첨가한 후 여과함으로써, 촉매를 분리 제거하였다.

#### 실시예 2

이소프로필리덴글리세롤 66g을 사용하여 실시예 1을 반복하였다.

#### 실시예 3

약 20중 에톡실화 이소프로필리덴트리메틸올프로판(실시예 1에서와 동일한 것) 917부를 물 150부 및 황산 5부로 가수분해하고, 메틸시클로hex산 345부중 아크릴산 216부로 에스테르화하였다. 첨가된 보조제는 히드로퀴논 모노메틸 에테르 3부, 트리페닐 포스파이트 1부 및 차아인산 1부이었다. 물 29부를 제거한 후에 진공 증류에 의해 엔트레이너(entrainer)를 제거하였다. 생성물을 K300 여과기로 정제하였다.

#### 실시예 4

약 20중 에톡실화 이소프로필리덴글리세롤(실시예 2에서와 동일한 것) 800부를 사용하여 실시예 3을 반복하였다.

#### 비교예

유리로 만들어진, 테두리 높이가 약 10cm이고, 직경이 18.5cm인 페트리 접시에 별도의 용기에서 제조된 용액을 채웠다. 이 용액은 물 440g, 아크릴산 91.5g, 37.3 중량% 아크릴산나트륨 용액 961.1g, 사르토머(등록상표) SR 9035(사르토머에서 시판되는 약 15중 에톡실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트) 3.66g, 과황산나트륨 0.256g, 다로큐어(DAROCURE, 등록상표) 1173 0.098g, 및 이르가큐어(IRGACURE, 등록상표) 651 0.049g(두 광개시제 모두 시바 가이키(CIBA GEIGY)에서 시판됨)으로 이루어져 있다. 유리 접시를 라이팅 박스내 우바스포트 엘 400 티(UVASPOT L 400 T) 자외선 램프(독터 호네 게엠베하(Dr.Hoenle GmbH)) 아래에 중심을 맞추어 놓았다. 램프와 액체 표면 사이의 거리가 20cm가 되도록 접시를 배치하여, 약 30 mW/cm<sup>2</sup>의 UVA 조사강도를 제공하였다. 이러한 조건에서 접시를 약 12분 동안 조사하였다. 후속된 첨가중합 반응(온도가 80 내지 90 °C로 상승)으로 인해 두께가 약 5.5cm인 겔 원통이 형성되며, 이것을 고기 분쇄기로 기계적으로 분쇄하고, 순환식 건조 캐비닛에서 160°C에서 건조시키고, 초원심분리 밀을 사용하여 제분하였다. 이어서 150 내지 800 μm 시브 분획을 단리시킨다.

#### 실시예 5

약 20중 모노에톡실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(실시예 3에서와 동일한 것) 4.43부를 사용하여 비교예를 반복하였다.

실시예 6

약 20중 모노에톡실화 글리세롤 트리아크릴레이트(실시예 4에서와 동일한 것) 4.28부를 사용하여 비교예를 반복하였다.

시험 방법

표면 가교의 효과를 측정하기 위해서, 건조 히드로겔을 하기 시험 방법으로 시험할 수 있었다.

원심분리 보유 용량(CRC: Centrifuge Retention Capacity)

본 방법은 티백에서의 히드로겔의 자유 팽윤도(free swellability)를 측정하는 것이다. 건조 히드로겔(입자 크기 분획 106 내지 850 μm) 0.2000 ± 0.0050 g을 칭량하여 크기가 60 × 85 mm인 티백에 넣고 밀봉하였다. 티백을 과량의 0.9 중량% 염화나트륨 용액(중합체 분말 1g당 염화나트륨 용액 0.83ℓ이상)에 30분 동안 담궈 두었다. 이어서 티백을 250 G에서 3분 동안 원심분리하였다. 원심분리된 티백을 칭량함으로써, 히드로겔에 의해 보유된 액체의 양을 측정하였다.

하중하 흡수도(AUL: Absorbency Under Load) 0.3 psi(2070 Pa)

AUL 0.3 psi를 결정하기 위한 측정 셀은 내경이 60mm이고 높이가 50mm인 플렉시글라스 실린더이었다. 이것의 밑면에 메시 크기가 36μm인 스테인레스강 시브 저부를 접착제로 붙였다. 측정 셀은 추가로 직경이 59mm인 플라스틱판 및 분동을 포함하였다. 플라스틱판과 분동은 총 중량이 576g이었다. AUL 0.3 psi를 결정하려면, 빈 플렉시글라스 실린더 및 플라스틱판의 중량을 측정하고, 이것을 W<sub>0</sub>로서 기록하였다. 이어서 히드로겔-형성 중합체(입자 크기 분포 150 내지 800 μm)

0.900 ± 0.005 g을 칭량하여 플렉시글라스 실린더에 넣고, 스테인레스강 시브 저부 전체에 걸쳐 매우 균일하게 분배시켰다. 이어서 플라스틱판을 플렉시글라스 실린더 내에 조심스럽게 넣고, 전체 장치를 칭량하고, 그 중량을 W<sub>a</sub>로서 기록하였다. 이어서 분동을 플렉시글라스 실린더 내 플라스틱판 상에 놓았다. 이어서 직경이 120mm이고 기공률이 0인 세라믹 여과판을, 직경이 120mm이고 높이가 30mm인 페트리 접시의 중앙에 놓고, 0.9 중량% 염화나트륨 용액 충분한 양을, 여과판의 표면이 습윤되지 않게 액체 표면이 여과판 표면과 동일한 높이가 되도록 혼입시켰다. 이어서 직경이 90mm이고 기공 크기가 20 μm 미만인 원형 여과지(슬라이허 온트 쉴(Schleicher & Schuell)의 에스운트에스 589 슈바르츠반트(S&S 589 Schwarzband))를 세라믹판 상에 놓았다. 이어서 히드로겔-형성 중합체를 함유하는 플렉시글라스 실린더를 플라스틱판 및 분동과 함께 여과지 상에 놓고, 여기에 60분 동안 두었다. 이러한 시간이 흐른 후, 전체 장치를 여과지 및 페트리 접시로부터 수거하고, 이어서 분동을 플렉시글라스 실린더로부터 제거하였다. 팽윤된 히드로겔을 함유하는 플렉시글라스 실린더를 플라스틱판 및 분동과 함께 칭량하고, 이 중량을 W<sub>b</sub>로서 기록하였다.

AUL을 하기 방정식에 의해 계산하였다:

$$AUL\ 0.3\ psi[g/g] = [W_b - W_a] / [W_a - W_0]$$

추출가능물질(Extractables)

EP-A-0 811 636의 13 페이지 1 내지 19번째 줄에 기술된 내용과 유사하게, 16시간 추출가능물질 값을 결정하였다.

히드로겔에 대해 수득된 성질이 하기 표에 요약되어 있다:

	CRC[g/g]	AUL(0.3 psi)	추출가능물질(%)
비교예	42.0	7.9	15.3
실시예 5	38.6	6.9	12.6
실시예 6	38.8	6.1	13.4

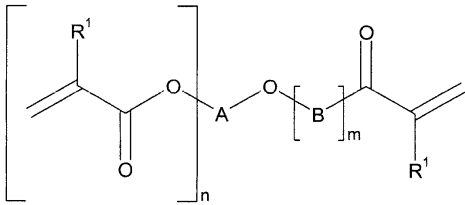
해당 분야의 숙련자라면, 본 발명의 가교제는 동물량으로 사용되는 경우, 특히 낮은 추출가능물질에 의해 입증되는 바와 같이, 탁월한 가교성을 나타냄을 분명히 알 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

화학식 I의 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르:

<화학식 I>



상기 식에서,

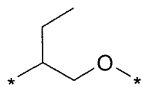
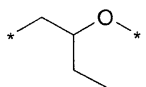
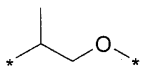
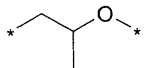
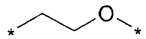
R<sup>1</sup>은 수소 또는 메틸이고,

n은 2 내지 5의 정수이고,

m은 1 내지 100의 정수이고,

A는 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 알크(n+1)일 또는 C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> 헤테로알크(n+1)일이고,

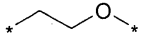
B는 하기 라디칼



(여기서, \*는 결합 위치를 나타냄)로 이루어진 군에서 선택된 동일하거나 상이한 라디칼이다.

청구항 2.

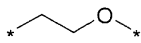
제 1 항에 있어서, R<sup>1</sup>이 수소 또는 메틸이고, n이 2 또는 3이고, m이 2 내지 50의 정수이고, A가 C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> 알크(n+1)일이고, B가 하기 라디칼



(여기서, \*는 결합 위치를 나타냄)로 이루어진 군에서 선택된 동일하거나 상이한 라디칼인, 화학식 I의 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르.

**청구항 3.**

제 1 항에 있어서, R<sup>1</sup>이 수소 또는 메틸이고, n이 2이고, m이 3 내지 30의 정수이고, A가 C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> 알크(n+ 1)일이고, B가



(여기서, \*는 결합 위치를 나타냄)인, 화학식 I의 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르.

**청구항 4.**

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 폴리올이 글리세롤인 화학식 I의 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르.

**청구항 5.**

- (a) 하나 이상의 가수분해 촉매 및 물의 존재하에서, 부분 보호된 모노알콕실화 폴리올을 가수분해시키는 단계,
- (b) 하나 이상의 에스테르화 촉매 및 하나 이상의 중합 개시제 및 임의로는 수-공비 용매의 존재하에서 모노알콕실화 폴리올을 (메트)아크릴산과 반응시켜, 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르를 형성하는 단계(단계(b)는 단계(a)에서와 동일한 반응기에서 수행할 수 있음),
- (c) 임의로는 단계(b)에서 형성된 물의 전부 또는 일부를 단계(b) 동안 및(또는) 단계(b) 후에 반응 혼합물로부터 제거하는 단계,
- (d) 임의로는 반응 혼합물을 중화시키는 단계, 및
- (e) 용매를 사용하는 경우, 이 용매를 임의로 제거하는 단계

를 포함하는, 제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따르는 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르의 제조 방법.

**청구항 6.**

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 따르는 화학식 1의 공중합된 내부 가교제를 함유하는 팽윤성 히드로겔-형성 중합체.

**청구항 7.**

친수성 단량체, 임의로는 하나 이상의 추가의 모노에틸렌성 불포화 화합물, 하나 이상의 모노알콕실화 폴리올의 (메트)아크릴산 에스테르, 하나 이상의 자유-라디칼 개시제 및 임의로는 하나 이상의 그래프팅 기재를 포함하는 수성 혼합물을 중합시키고, 임의로는 이렇게 수득된 반응 혼합물을 후가교시키고, 건조시켜, 원하는 입자 크기를 수득함을 포함하는, 제 6 항에 따르는 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체의 제조 방법.

#### 청구항 8.

위생용품의 제조에 있어서의 제 6 항에 따르는 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체의 용도.

#### 청구항 9.

제 6 항에 따르는 가교된 팽윤성 히드로겔-형성 중합체를 포함하는 위생용품.