(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl.
C08J 3/12 (2006.01)

(45) 공고일자 2006년10월27일
(11) 등록번호 10-0639053
(24) 등록일자 2006년10월20일

(21) 출원번호 10-1999-7010025
(22) 출원일자 1999년10월29일
번역문 제출일자 1999년10월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US1998/007963
국제출원일자 1998년03월05일

(65) 공개번호 10-2001-0020403
(43) 공개일자 2001년03월15일
(87) 국제공개번호 WO 1998/49221
국제공개일자 1998년11월05일

(81) 지정국 국내특허 : 중국, 일본, 대한민국, 미국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투칼, 스웨덴, 핀란드,

(30) 우선권주장 60/044,417 1997년04월29일 미국(US)

(73) 특허권자 다우 글로벌 테크놀로지스 인크.
미국 48674 미시건주 미들랜드 워싱턴스트리트 빌딩 1790

(72) 발명자 가르트너헤르베르트아
독일데-76534바덴-바덴레브가쎄14

스테이플스토마스엘
미국미시간주48640미들랜드노에스케스트리트3212

피알코브스키마이클
미국미시간주48642미들랜드이스트채플레인218

(74) 대리인 이병호
김영관
신현문
홍동오
정상구
이범래

심사관 : 강형석

(54) 가공성이 향상된 초흡수성 중합체

요약

본 발명은 170℃ 이상의 온도에서 10분 이상 동안 열처리된 수성 유체 흡수성 중합체 입자를 포함하고, 열처리 후에 유기 용매 또는 수불용성, 비팽윤성 분말의 부재하에 첨가제 수용액으로 재수분화되어, 조성물의 총 중량을 기준으로 하여, 1

내지 10중량%의 물을 포함하고, 0.3psi(21,000 dyne/cm^2)의 압력하에 0.9중량% 염수 수용액의 20g 이상을 흡수할 수 있는, 즉, 60분 0.3psi(21,000 dyne/cm^2) AUL이 20g/g 이상임을 특징으로 하는 조성물 및 이러한 조성물의 제조방법에 관한 것이다.

색인어

초흡수성 중합체, 가공성, 재수분화, 응집체, 가교결합제

명세서

겔 중합으로 수 팽윤성 중합체(water-swellable polymer)를 제조할 때, 단량체는 수용액에서 중합된다. 단량체 혼합물에는 가교결합제와 같은 특정 첨가제를 첨가할 수 있다. 일반적으로 중합 공정 생성물을 건조한 다음, 초핑(chopping)하고, 연삭(grinding)하고, 씨빙(seiving)하는 등, 입자 크기를 감축하고 분류하기 위한 기계적 방법을 거치도록 한다. 경우에 따라, 건조된 초흡수성 중합체 입자를 추가로 표면 개질하고/하거나 열처리할 수 있다. 이러한 사후 열처리(post heat-treatment)에 의하여, 취급하는 동안 정전기를 축적(build-up)하는 경향이 강한, 거의 완전히 건조된 생성물이 생성되며, 이로 인하여 공정상의 문제점이 발생할 수 있다. 이 정전기 축적은, 기저귀 또는 생리대와 같은 개인 생활 용품에서 초흡수성 중합체의 혼합과 배치의 정확도에 부정적인 영향을 미치므로, 매우 바람직하지 않다. 그러므로, 초흡수성 중합체(SAP)를 취급하는 동안 정전기 축적을 최소화하여 초흡수성 중합체(SAP) 입자 표면의 전기 전도성을 증가시키기 위한 특정한 처리가 요구된다. 이러한 처리에는 예를 들어, 물 또는 폴리에틸렌 글리콜을 첨가하는 것이 포함된다.

표면의 가소성이 증가할수록 취성도 저하된다고 알려져 있다. 취성은 중합체 내에서의 성능 저하와 분진 생성을 유발할 수 있다. 초흡수성 중합체용 가소제로 물을 사용할 수 있다는 것 또한 알려져 있다. 그러나, 물의 첨가에 관련된 한가지 주요 문제는 표면의 초흡수성 중합체(SAP) 입자가 팽윤하여 점착성이 되는 경향이 있다는 점이다. 첨가된 물의 양이 증가할수록, 초흡수성 중합체(SAP)의 응집성이 더 강해지고, 가공성은 저하된다.

종래의 초흡수성 중합체(SAP)의 제조방법은 사후-열처리를 포함하지 않으므로, 초흡수성 중합체(SAP)가 수분을 여전히 함유하기 때문에, 중합되고 건조된 초흡수성 중합체(SAP)에 물을 가할 필요가 없었다. 그러나, 초흡수성 중합체의 특정 성능을 강화시키기 위해 초흡수성 중합체에 수용액을 첨가한다는 것이 알려져 왔다. 이러한 수용액을, 예를 들어 후가교결합제 또는 기타의 첨가제 또는 가공제에 첨가하는 공정은, 물에 의해 발생하는 응집을 방지하거나 최소화하기 위해 일반적으로 유기 용매 또는 응집 방지제의 존재하에 수행되는데, 그렇지 않을 경우 응집이 발생할 것이다.

유럽 특허공보 제605,215호에는, 흡수성 수지 분말내의 잔류 단량체와 반응할 수 있는 물질을 흡수성 수지 분말에 첨가하여 함수율이 10 내지 70중량% 범위인 흡수성 수지 조성물을 형성시키고, 이러한 흡수성 수지 조성물을 100 내지 200℃의 온도에서 10분 이상 열처리하여 흡수성 수지의 함수율을 20% 내로 보유하는 흡수성 수지의 처리 방법이 기재되어 있다. 또 다른 방법은 흡수성 수지 분말내의 잔류 단량체와 반응할 수 있는 물질을 흡수성 수지 분말에 첨가하여 함수율이 25 내지 55중량% 범위인 흡수성 수지 조성물을 형성시키고, 이러한 흡수성 수지 조성물을 120 내지 200℃의 온도 범위에서 10분 이상 열처리하여 흡수성 수지의 함수율을 상기 범위내로 보유한 다음, 흡수성 수지 조성물을 120℃ 이하의 온도에서 건조시키는 것을 포함한다.

유럽 특허공보 제309,187호에는 흡수성 물질, 예를 들어 가교결합되고, 수용성이며, 수 팽윤성인 입상 중합체가 기재되어 있으며, 이 물질은 예를 들어 전체 수화물의 중량을 기준으로, 20 내지 80중량%의 물을 함유하는 수화물을 형성하기에 충분한 양으로 물 또는 염수 등의 수성 액체를 첨가함으로써 부동화되고 안전하게 취급된다.

미국 특허 제4,043,952호에는 a) 음이온성 고분자전해질계 수 흡수성 조성물, 하나 이상의 금속의 다가 양이온 및 상기 조성물에 실질적으로 불용성인 분산 매질을 포함하는 분산액을 형성시키고, b) 상기 분산액을 -40 내지 + 150℃의 온도에서 상기 양이온이 분산 매질에 노출된 상기 조성물의 외부 표면을 이온적으로 착화시키기에 충분한 시간 동안 유지시키고, c) 상기 분산 매질을 제거시킴으로써 수 분산성을 향상시키는, 수 흡수성 조성물의 표면 처리방법이 기재되어 있다.

그러나, 이 기술분야의 표면 처리 기술, 특히 응집 방지제를 전혀 포함하지 않는 기술은 중합체 입자를 응집시킨다는 주요 단점이 여전히 존재하고, 이러한 응집은 실질적으로 비가역적이다. 따라서, 유기 용매 또는 수 불용성, 비팽윤성 분말을 응집 방지제로서 사용하지 않으면서, 바람직하지 않으며 비가역적인 응집을 방지하거나 최소화시키는 방법을 찾는 것이 대

단히 바람직하다. 따라서, 표면 처리 공정에서 중합체 입자를 바람직하지 않게 응집시키지 않고, 정전기를 축적시키고 분진, 결합 성능이 있는 충분히 미세한 분진을 발생시키는 경향을 감소시키는, 향상된 수성 액체 흡수성 중합체가 산업상 상당히 유리하다. 또한, 초흡수성 중합체의 표면에 첨가제를 보다 균일하게 분포시키는 방법이 산업상 유리하다.

따라서, 본 발명은 170℃ 이상의 온도에서 10분 이상 열처리한 수성 유체 흡수성 중합체 입자를 포함하는 조성물을 제공하며, 이 조성물은 열처리 후에 유기 용매 또는 수불용성, 비팽윤성 분말의 사용 없이 첨가제 수용액에 의하여 재수분화되어 조성물의 총 중량을 기준으로 물을 10중량% 이하 함유하고, 조성물은 0.3psi(21,000dyne/cm^2)의 압력하에 0.9중량% 염수 수용액 20g 이상을 흡수할 수 있음, 즉 미국 특허 제5,147,343호에 제시된 하중하 흡수성 시험(Absorption Under Load Test)에 따라 측정된 60분 0.3psi(21,000dyne/cm^2) AUL이 20g/g 이상임을 특징으로 한다.

본 발명은,

(a) 겔 중합법으로 수 팽윤성 하이드로겔을 제조하고,

(b) 하이드로겔을 건조 및 사이징시켜 건조 및 사이징된 입자를 포함하며 입자 크기 분포가 50 내지 1500μ인 조성물을 형성시키고,

(c) 열처리시키고,

(d) 조성물을 유기 용매 또는 수 불용성 무기 분말의 부재하에 첨가제 수용액과 접촉시킴(여기서, 조성물은 60분 0.3psi (21,000 dyne/cm^2) AUL이 20g/g 이상임을 특징으로 한다)을 포함하는 방법을 제공한다.

본 발명의 또 다른 목적은,

(a) 겔 중합법으로 수 팽윤성 하이드로겔을 제조하고,

(b) 하이드로겔을 건조 및 사이징시켜 건조 및 사이징된 입자를 포함하며 입자 크기 분포가 50 내지 1500μ인 조성물을 형성시키고,

(c) 조성물을 유기 용매 또는 수불용성 무기 분말의 부재하에 첨가제 수용액과 접촉시키고(여기서, 조성물은 60분 0.3psi (21,000 dyne/cm^2) AUL이 20g/g 이상임을 특징으로 한다),

(d) 조성물을 건조 및/또는 열처리시키고, 임의로,

(e) 열처리된 초흡수성 중합체(SAP)를 재수분화시켜 수득한 초흡수성 중합체(SAP)가 물을 10% 이하 함유하도록 함을 포함하는 방법을 제공한다.

놀랍게도, 본 발명의 재수분화된 중합체 입자가, 재수분화를 하는 공정 동안 다른 물리적 및/또는 화학적 특성을 희생시키지 않으면서 비가역적인 응집을 실질적으로 감소시키는 경향을 나타내며, 목적하는 수준까지 보다 균일하게 재수분화됨이 밝혀졌다. 비가역적인 응집이 감소하는 경향이 있다는 점에서, 본 발명의 재수분화된 중합체 입자는 정전기 축적이 감소된다. 게다가, 본 발명의 방법은 표면에 보다 균일하게 분포된 첨가제를 갖는 재수분화된 중합체 입자를 제공한다.

본 발명의 또 다른 목적은 표면 처리된 초흡수성 중합체를 제공하는 것인데, 이러한 중합체는 열처리하기 전에 첨가제 용액과 접촉시킨다. 본 발명에 따라 첨가제 용액으로 처리한 중합체는 가교결합제 또는 다른 표면 처리 첨가제 보다 더 균일한 분포를 나타낸다.

본원에서 사용되는 "비가역적 응집"은 응집체를 목적하는 범위, 예를 들어 100 내지 800μ(㎛)의 입자 크기로 감소시키기 위해 추가로 분쇄시킬 필요가 있음을 의미한다. 추가의 공정, 예를 들어 씨빙 및 수송에서 발생하는 작은 전단력은 응집을 붕괴시킬 정도로 강하지는 않다.

본원에서 사용되는 "바람직하지 않은 응집"은 2개 이상의 초흡수성 중합체(SAP) 입자가 서로 부착하여, 적당한 전단력을 가하면 원래의 입자로 붕괴될 수 있는, 보다 큰 입자(800μm 초과)를 형성한다는 것을 의미한다.

본원에서 사용되는 "수용성"은 실질적으로 수용성인 물질, 즉, 충분한 수용액과 접촉시 고체에서 용액으로 변하는 물질을 의미한다.

본원에서 사용되는 "수팽윤성"은 초흡수성 중합체(SAP) 입자가 물 또는 수성 유체를 흡수하여 원래 용적의 수 배, 예를 들어 10배 이상, 더욱 바람직하게는 20배 이상으로 증가할 수 있음을 의미한다.

본 발명의 첨가제 수용액에 사용되는 첨가제는, 예를 들어 1가 및 선택된 다가 금속 이온의 염을 포함한다. 적합한 금속 이온으로는 나트륨, 칼륨 또는 알루미늄 이온 등이 있다. 기타 적당한 첨가제로는 25℃에서 점도 범위가 200 내지 300센티스토크인 적당히 수용성인 유기 물질, 예를 들어 제WO 94/22940호에 기재된 프로폭시화 폴리올(더 다우 케미칼 캄파니(The Dow Chemical Company)로부터의 상표명 보라놀(VORANOL)로 시판중임) 등이 있다. 프로폭시화 폴리올은 최종 SAP 생성물의 미세한 분진을 추가로 결합시키기에 특히 적합하다. 본 발명에 사용되는 첨가제 수용액의 양은 초흡수성 중합체의 목적하는 수분화 수준, 사용된 첨가제의 종류 및 생성물에 대체로 좌우된다.

1가 염, 예를 들어 NaCl 또는 KCl을 사용하는 경우, 불필요한 또는 비가역적인 응집을 최소화하면서 초흡수성 중합체로의 수 첨가를 허용하는 농도로 첨가하는 것이 바람직하다. 통상적으로, 첨가된 1가 염의 양은 초흡수성 중합체를 기준으로, 0.05 내지 5% 범위에서 변화한다. 염은 염 농도가 1 내지 40%, 더욱 바람직하게는 10 내지 30%, 가장 바람직하게는 20%인 수용액의 형태로 첨가하는 것이 바람직하다. 그러나, 1가 염의 최대 농도는 첨가된 물의 양에서의 용해도에 의해 제한된다. 3가 염을 사용하는 경우, 염의 농도 재수분화 공정을 하는 동안 불필요하거나 또는 비가역적인 응집을 충분히 방지하는 수준이 바람직하다. 3가 염의 최대 농도는 초흡수성 중합체를 추가로 가교결합시켜 초흡수성 중합체의 흡수 성능을 감소시키는 경향에 의해 제한된다. 따라서, SAP의 총 중량을 기준으로, 3가 양이온 500 내지 5000ppm, 바람직하게는 1000 내지 2500ppm의 양이 사용된다.

AUL 성능에 있어서의 불리한 영향으로 인하여, 2가 양이온은 본 발명에 사용되지 않는다. 2가 염은 초흡수성 물질의 팽윤 용량을 감소시킨다는 것이 밝혀졌고, 일반적으로 기피된다.

본 발명에서 적합하게 사용되는 수 팽윤성 또는 약간 가교결합된 친수성 중합체는 다량의 유체를 흡수할 수 있는 공지된 어떠한 친수성 고분자라도 될 수 있다. 특히, 본 발명에 유용한 수 흡수성 중합체는 카복실 부분을 함유하는 수 흡수성 중합체이다. 바람직하게는, 수 흡수성 수지 100g당 약 0.01당량 이상의 카복실 그룹이 존재한다.

바람직한 카복실 함유 수 흡수성 중합체는 전분-아크릴로니트릴 그래프트 공중합체의 가수분해물, 전분-아크릴산 그래프트 공중합체의 부분 중화물, 비닐 아세테이트 아크릴계 에스테르 공중합체의 비누화물, 아크릴로니트릴 공중합체의 가수분해물, 아크릴로니트릴 공중합체의 가수분해물의 가교결합 생성물, 비누화 알킬아크릴레이트 중합체 또는 공중합체의 가교결합 생성물, 아크릴아미드 공중합체의 가수분해물, 아크릴아미드 공중합체의 가수분해물의 가교결합 생성물, 폴리아크릴산의 부분 중화물 및 부분 중화 폴리아크릴산의 가교결합 생성물이다.

적합한 중합체 및 이의 제조방법의 예가 미국 특허 제3,997,484호;제3,926,891호;제3,935,099호;제4,090,013호;제4,093,776호;제4,340,706호;제4,446,261호;제4,683,274호;제4,459,396호;제4,708,997호;제4,076,663호;및 제4,190,562호에 기재되어 있다. 이러한 친수성 중합체는 수용성 α,β-에틸렌계 불포화 단량체, 예를 들어 모노카복실산, 폴리카복실산, 아크릴아미드 및 이의 유도체로부터 제조된다.

적합한 α,β-에틸렌계 불포화 단량체로는, 예를 들어 아크릴산, 메타크릴산 또는 이의 에스테르, 크로톤산, 이소크로톤산 및 이의 알칼리 금속염 및 암모늄 염; 말레산, 푸마르산, 이타콘산, 아크릴아미드, 메타크릴아미드 및 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 설폰산 및 이의 염 등이 있다. 바람직한 단량체로는 아크릴산 및 메타크릴산 및 이들 각각의 염 형태, 예를 들어 알칼리 금속 또는 암모늄 염을 들 수 있다.

제공 중합체의 제조용으로, 본 발명에 유용한 수용성 단량체 혼합물은 단량체 혼합물 수용액의 총 중량을 기준으로, 10 내지 80중량% 범위의 양으로 사용할 수 있다. 단량체 혼합물 수용액의 총 중량을 기준으로, 20 내지 60중량% 범위의 양이 바람직하다.

임의로, 소량의 다른 수용성, 불포화 단량체, 예를 들어 산 단량체의 알킬 에스테르, 예를 들어 메틸 아크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트를 사용할 수 있다. 또한, 특정한 그래프트 중합체, 예를 들어 폴리비닐 알콜, 전분 및 수용성 또는 팽윤성 셀룰로오스 에테르를 우수한 특성의 생성물을 제조하는 데 사용할 수 있다. 이러한 그래프트 중합체는, 사용하는 경우, α,β-에틸렌계 불포화 단량체를 기준으로 하여, 10중량% 이하의 양으로 사용한다. 추가로, 예를 들면, 금속 반응 용기를 사

용하는 경우, 용액으로부터 미량의 금속을 제거하기 위해 킬레이트제를 포함하는 것이 유리할 수 있다. 이러한 킬레이트제 한가지는 디에틸렌트리아민 펜타세트산의 펜타나트륨 염의 수용액인 VERSENEX V-80(더 다우 케미칼 캄파니의 상표명)이다. 이러한 킬레이트제는 사용되는 경우, 일반적으로 α,β-에틸렌계 불포화 단량체를 기준으로 하여, 100 내지 2000ppm의 양으로 사용한다.

단량체에서 중합체로의 전환율은 약 95%이상인 것이 바람직하다. 중합은 중화되지 않거나 중합 이전에 중화되거나 부분 중화된 산 단량체를 사용하여 수행할 수 있다. 중화는 수성 단량체를 산 단량체 중에 존재하는 산 그룹의 20 내지 95%를 중화시키기에 충분한 염기성 물질과 접촉시킴으로써 편리하게 수행한다. 바람직하게는, 염기성 물질의 양은 산 단량체 중에 존재하는 산 그룹의 40 내지 85%, 가장 바람직하게는 55 내지 75%를 중화시키기에 충분한 양이다. 단량체 용액을 중화하는 경우, 중화열이 단량체 혼합물의 조기 중합을 야기하지 않도록 중화 조건을 조절하는 것이 중요하다. 중화는 40℃ 미만, 바람직하게는 35℃ 미만의 온도에서 유리하게 수행된다.

단량체의 산 그룹을 중화시키기에 유용한 화합물은 통상적으로 중합 공정에 불리한 영향을 끼치지 않으면서 산 그룹을 충분히 중화시키는 화합물이다. 이러한 화합물로는 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염 및 알칼리 금속 중탄산염을 들 수 있다. 바람직하게는, 단량체를 중화시키는 데 사용되는 물질은 수산화나트륨 또는 수산화칼륨 또는 탄산나트륨 또는 탄산칼륨이다. 목적하는 중화도를 결정할 때, 흡수되는 수성 유체와 접촉하거나 유체 내에 분산되는 생성된 가교결합된 흡수성 중합체의 pH가 중합체를 필요로 하는 용도에 적절한 범위 내로 유지되는지 확실히 하는데 주의를 기울여야 한다. 이와 달리, 중합은 중화되지 않은 단량체를 사용하여 수행되고, 그 후에 공지된 기술로 중화시킬 수 있다.

편리하게는, 통상적인 비닐 부가 중합 개시제가 수용성 단량체 및 가교결합제의 중합에 사용된다. 단량체 용액에 중합을 개시하기에 충분히 용해되는 유리 라디칼 중합 개시제가 바람직하다. 예를 들어, 수용성 과황산염, 예를 들어 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과황산나트륨 및 기타 알칼리-금속 과산화물, 과산화수소 및 수용성 아조-화합물, 예를 들어 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판·HCl)이 사용될 수 있다. 몇가지 이러한 개시제, 예를 들어 과산화수소 또는 과산화나트륨은 환원 물질, 예를 들어 설파이트, 아민 또는 아스코브산과 결합되어 공지된 산화환원형 개시제를 형성할 수 있다. 개시제의 총 사용량은 α,β-에틸렌계 불포화 단량체 반응물의 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 1.0중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.5중량%의 범위일 수 있다.

수 흡수성 수지는 수불용성이 되기 위해 약간 가교결합되는 것이 바람직하다. 목적하는 가교결합된 구조는 선택된 수용성 단량체와 분자 단위내에 2개 이상의 중합성 이중 결합을 갖는 가교결합제를 공중합시킴으로써 수득될 수 있다. 가교결합제는 수용성 중합체를 가교결합시키기에 효과적인 양으로 존재한다. 가교결합제의 바람직한 양은 목적하는 흡수 용량도 및 흡수된 유체의 목적하는 보유 강도, 즉 목적하는 하중하 흡수성(AUL)에 의해 결정된다. 일반적으로, 가교결합제는 사용된 α,β-에틸렌계 불포화 단량체 100중량부당 0.0005 내지 5중량부의 양으로 사용된다. 더욱 바람직하게는, α,β-에틸렌계 불포화 단량체 100중량부당 0.1 내지 1중량부의 양으로 사용된다. 100부당 5중량부 이상의 가교결합제가 사용되는 경우, 생성된 중합체는 가교결합 밀도가 지나치게 높고, 감소된 흡수 용량을 나타내고, 흡수된 유체의 보유 강도가 증가된다. 가교결합제가 100부당 0.0005중량부 미만의 양으로 사용되는 경우, 중합체는 가교결합 밀도가 지나치게 낮고, 흡수된 유체와 접촉되는 경우, 고도로 점착성이고, 수용성이 되고, 특히, 하중하 낮은 흡수 성능을 나타낸다.

가교결합제는 일반적으로 α,β-에틸렌계 불포화 단량체의 수용액 중에서 용해성인 반면, 이러한 용액 중에서 단지 분산성일 수 있고, 단량체 용액에 가교결합제를 균질하게 분포시키기 위해 분산제를 첨가할 필요가 있을 수 있다. 이러한 분산제의 사용은 미국 특허 제4,883,222호에 기재되어 있고, 이의 관련 부분은 본원에서 참고로 인용된다. 적합한 분산제는 카복시메틸 셀룰로오스 현탁 보조제, 메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스 및 폴리비닐 알콜을 포함한다. 이러한 분산제는 통상적으로 에틸렌계 불포화 단량체 반응물의 총 중량을 기준으로 하여, 0.005 내지 0.1중량%의 농도로 제공된다.

통상적인 가교결합제는 CH_2=CHCO-, CH_2=C(CH_3)CO- 및 CH_2=CHCH_2-로 이루어진 그룹으로부터 선택된 2 내지 4개의 그룹을 한 분자내에 갖는 단량체를 포함한다. 가교결합제의 예는 에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,4-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 네오펜틸 글리콜, 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨의 디아크릴레이트 및 디메타크릴레이트; 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨의 트리아크릴레이트 및 트리메타크릴레이트; 에톡실화 및 고도의 에톡실화 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트; 펜타에리트리톨의 테트라아크릴레이트 및 테트라메타크릴레이트; 및 테트라알릴옥시에탄이다.

본원에서 사용되는 "고도의 에톡실화"는 쇄 내에 2개의 공중합성 이중 결합 사이에 4개 이상의 에틸렌 옥사이드 단위를 갖는 가교결합제 분자를 의미한다.

1991년 9월 9일에 출원된 미국 특허원 제756,731호에 언급된 바와 같이, 특정한 부류의 가교결합제는 특히 바람직한 흡수 특성을 제공한다. 이러한 바람직한 가교결합제는 메틸렌비스아크릴아미드, 비스(아크릴-아미도)아세트산 및 이의 염, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트 및 비닐 및 알릴 관능기 둘 다를 갖는 에스테르 또는 아미드를 포함한다. 고도로 에톡실화된 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트가 특히 바람직한 가교결합제이다.

본 발명의 실시에 유용한 중합체를 제조하는 바람직한 실시 양태에서, 부분 중화 형태의 α,β-에틸렌계 불포화 단량체, 가교결합제, 개시제 및 그래프트화 중합체 기재의 수용액이 경우에 따라 제조된다.

혼합물의 중합은 개시제를 함유하는 혼합물의 온도를 상승시킴으로써 또는 상기한 바와 같은 산화환원형 개시제를 사용함으로써 개시될 수 있다. 일반적으로, 중합이 시작되는 온도는 20 내지 45℃ 범위이다. 중합이 수행되는 온도는 사용되는 단량체의 종류 및 적용되는 특정한 개시제 시스템에 크게 좌우된다. 바람직하게는, 최대 중합 온도는 50 내지 100℃, 가장 바람직하게는 60 내지 100℃이다. 중합의 온도를 조절하는 방법은, 중합 동안에 발생되는 과량의 열을 제거하기에 충분한 냉각이 수행되는 한, 중요하지 않다.

생성된 중합체는 통상적으로 당해 기술 분야에 익히 공지된 방법을 사용하여 예비 사이징 및 건조시킨다. 적당한 건조 장치는 유동상 건조기, 회전 건조기, 강제 통풍 오븐 및 순환 밴드 건조기를 포함한다. 몇몇 경우에, 건조는 2단계 이상으로 수행된다. 2단계 건조에서, 예비 사이징된 중합체 입자를 제1 단계에서 부분적으로 건조시키며, 예를 들어 예비 사이징된 중합체 입자를 약 10% 수분 함량, 바람직하게는 약 5% 미만의 수분 함량으로 건조시킨다. 초기 건조 동안에, 예비 사이징된 입자는 일반적으로 함께 융합되어 시트 형태로 된다. 건조를 완료한 다음, 중합체를 더욱 완벽하게 사이징하여 평균 직경이 0.8mm 미만, 특히 300 내지 500μm인 입자를 생성시킨다. 이러한 사이징 동안에, 100μm 이하의 입자 크기를 특징으로 하는 분진이 생성될 수 있다.

흡수 특성을 향상시키기 위해, 건조 입자를 1991년 9월 9일에 출원된 미국 특허원 제756,731호 및/또는 1992년 9월 9일에 출원된 PCT 출원 제PCT/US92/07611호에 제시된 절차에 따라 또는 이들 두 절차의 조합에 따라 열처리시킬 수 있다. 특히, 건조 입자를 모듈러스, 원심 분리 용량(centrifuge capacity) 및/또는 하중하 흡수성을 증가시키기에 충분한 시간 동안 가열시킨다. 이러한 열처리는 170℃ 이상, 더욱 바람직하게는 180℃ 이상, 가장 바람직하게는 190℃ 이상의 온도에서 바람직하게 수행된다. 이러한 열처리는 250℃ 미만, 더욱 바람직하게는 240℃ 미만의 온도에서 바람직하게 수행된다.

열처리 시간은 흡수 특성을 향상시키기에 충분한 시간이어야 한다. 요구되는 열처리의 정확한 시간은 선택된 장치에 좌우되고, 생성물 특성 검사에 의해 실험적으로 결정될 수 있다. 바람직하게는, 시간은 3분 이상, 더욱 바람직하게는 5분 이상이다. 시간이 너무 긴 경우, 공정이 비경제적이고, 흡수성 수지가 손상받을 수 있다는 위험이 있다. 바람직하게는, 최대 가열 시간은 150분 이하, 더욱 바람직하게는 60분 이하이다.

열처리의 방법은 중요하지 않다. 예를 들어, 강제 통풍 오븐, 유동상 가열기, 가열 스크류 컨베이어 및 플레이트 건조기가 성공적으로 사용될 수 있다. 건조 입자의 흡수 성능을 향상시키는 다른 방법은 공지된 표면 후가교결합 기술을 포함하는데, 이 역시 표면 후가교결합 반응을 일으키기 위해 열처리를 포함한다. 이러한 방법으로 재수분화를 필요로 하는 생성물을 또한 수득할 수 있다. 본 발명의 방법은 이러한 형태의 생성물을 재수분화시키기에 적합하다.

건조 및 열처리된 입자 및 첨가제 수용액을, 양호한 용액 분포를 확보하고, 목적하지 않거나 비가역적인 응집의 위험을 최소화시키기 위해 수용액을 첨가하는 경우, 입자들이 혼합(운동하면서)되도록 하는 조건하에 접촉시켜야 한다. 물이 입자들 속으로 충분히 이동하여 표면이 다시 점성을 잃게 되는 경우, 목적하지 않거나 비가역적인 응집의 위험이 소멸한다. 바람직하게는, 이러한 재수분화는 몇몇 형태의 기계적 분배로 수행되어 수 흡수성 수지 입자에 대해 첨가제 수용액이 적절히 분포되도록 한다. 블렌딩 장치/방법의 예는 자(jar)를 단순히 텀블링시키거나 트윈 샤프트 패들 블렌더, 리본 블렌더, 회전 블렌더 또는 고속 블렌더, 예를 들어 덴마크의 니로(NIRO) A/S로부터 입수 가능한 블렌더에서 블렌딩시킴을 포함한다. 적절한 교반, 진탕 또는 스크류 컨베이어에서의 짧은 운송 거리라도 입자, 특히 승온 상태에 있는 입자에 걸쳐 첨가제 수용액을 적절히 분포하기에 충분할 수 있다.

접촉 온도는 첨가제 수용액이 카복실 잔기 또는 초흡수성 중합체의 가교부분과 현저히 반응하지 않거나 증발하지 않는 어떠한 온도라도 될 수 있다. 이러한 온도는 일반적으로 주위 압력하에 20 내지 100℃이다. 승온, 즉 주위 온도를 초과하는 온도는 일반적으로 입자의 피복 속도를 향상시킨다는 것을 주목해야 한다.

본 발명의 또 다른 실시 양태는 열처리하기 전에 표면 처리 첨가제를 함유하는 첨가 식염 용액과 접촉시킴을 포함한다. 가교결합제 또는 다른 표면 처리 첨가제를 보다 균질하게 분포시키기 위해, 도료 용액 속의 염과 같은 첨가제의 존재는 초흡수성 중합체 입자의 표면에 표면 처리 첨가제가 보다 균질하게 분포되는 것을 지지한다.

본 발명에 따르는 초흡수성 중합체의 표면 처리에 적합한 첨가제는 가교결합제, 예를 들어 초흡수성 중합체의 중합체 쇄 사이에 추가로 가교결합을 생성시킬 수 있는 2가 또는 다가 시약을 포함한다. 다른 가교결합제는 예를 들어, 2가 또는 다가 알콜 또는 2가 또는 다가 알콜을 형성할 수 있는 이의 유도체를 포함한다. 이러한 대표적인 시약은 알킬렌 카보네이트, 케탈 및 2가 또는 폴리글리시딜에테르이다. 일반적으로, 이러한 첨가제는 건조 분말 기준으로 100 내지 50,000ppm의 양으로, 바람직하게는 건조 분말을 기준으로 하여, 500 내지 10,000ppm의 양으로 사용된다.

그런 다음, 상기한 바와 같은 표면 처리된 중합체를 상기의 일반적인 교시에 따라 열처리한다는 것은 쉽게 이해될 것이다. 이러한 열처리 후에, 초흡수성 물질은 여러가지 수분 함량을 가질 수 있다. 수분 함량이 목적하는 수준보다 낮은 경우, 초흡수성 중합체를 첨가제 용액을 사용하지 않고 상기한 바와 같은 후 재수분화 공정에 도입시킬 수 있다.

다음의 실시예는 제한보다는 설명을 목적으로 제공된다. 수 팽윤성 중합체 샘플은 표준 시판 물질이다. 이러한 물질의 실제 조성은 본 발명과 관련되지 않으며, 즉, 본 발명은 어떠한 시판중인 수 팽윤성 중합체 물질에라도 적용될 수 있을 것으로 기대된다.

실시예

A) 시험 방법

압축 시험 1

다음의 실시예에 명시된 바와 같은 블렌더로부터 수득한 생성물 약 15g을 직경 2.6cm 및 높이 5cm인, 폴리테트라플루오로에틸렌 피복된 중량 365g(6.8kPa)의 피스톤이 장착된 금속 실린더에 넣는다. 생성물을 60분 동안 가압하에 실린더 속에 둔 다음, 조심스럽게 꺼낸다. 적용된 조건하에서 생성물이 압축되었는지 여부, 압축된 블럭의 전단에 대한 붕괴 여부 및 얼마나 쉽게 붕괴되는지를 육안으로 확인한다. 주어진 등급은 a) 매우 안정함(비가역적인 응집이 발생했음을 의미); b) 다소 취성임(부분적으로 비가역적인 상당량의 응집이 발생하였음); c) 취성임(쉽게 붕괴되는 응집을 의미)이다.

압축 시험 2

몇몇 블렌드의 응집성은 "래톨(Rathole) 인덱스"라는 용어로 보고되어 있다. 이는 제이.알. 조한슨 사(J.R.Johanson inc.)로부터의 행-업(Hang-up) 인디사이저(indicizer)라는 기계에서 수행되는 표준 시험인데, 여기서 샘플을 압축하고, 압축을 파괴하는 데 필요한 힘이 측정된다. 이러한 힘은 깔대기 유동 동안에 호퍼내에서 발달한 자립(self-supporting) 호울의 추정 직경으로 전환시킨다(래톨). 만족스러운 응집력 부족은 호퍼 배출구 직경 미만의 래톨 인덱스를 갖는 것으로 정의된다.

B) 실험 방법 1

실시예 1 내지 6 및 비교 실시예 A

(랩 니로 블렌더에서의 회분식 재수분화)

수분 함량이 0.1 내지 2.5%인(105℃에서 3시간 동안의 중량 손실에 의해 측정됨) 초흡수성 중합체 수지 2kg을 주위 조건하에 랩 블렌더(종류: 덴마크의 니로 A/S사로부터 공급된 P-K 블렌드 마스터)로 충전시킨다. 강력 바 드라이브(고속 로우터) 및 저속의 쉘 드라이브(V-형 하우징 드라이브) 둘 모두를 켜서 물을 첨가하는 동안에 가능한 한 잘 혼합되도록 한다. 그런 다음, 물 또는 물과 첨가제의 혼합물을 목적하는 양과 비율로 약 1분 동안 블렌더에 공급한다. 로우터를 둘 다 추가로 1분 동안 회전시키고 혼합시킨다.

그런 다음, 강력 바 드라이브의 전원을 끄고, 쉘을 추가로 20분 동안 계속 회전시켜 충분한 체류 시간을 확보한다. 보통, 물을 첨가하는 동안 또는 첨가한 직후에 형성된 느슨한 응집체로 인해, 생성물의 벌크 밀도가 떨어져 쉘내의 전체 유효 용적

이 팽창에 의해 충전된다. 이것은 생성물의 유동성 손실과 관련되어 생성물의 소량만이 강력 바와 접촉하여 붕괴될 수 있다. 쉘 회전에 의해 생성물에 적용된 전단력은 거의 모든 경우에 있어서 너무 낮아서 형성된 느슨한 응집체조차 붕괴시킬 수 없다. 생성물을 블렌더로부터 꺼내어, 10, 3 및 1mm의 개구를 갖는 한 세트의 씨브로 씨빙하여 조악한 응집체를 응집되지 않은 생성물로부터 분리시킨다. 1mm 씨브를 통과한 분획을 표준 입자 크기 분포 분석방법으로 분석한다. 수득한 데이타로부터 입자 크기가 0.8mm를 초과하는 분획을 계산한다.

실시예 1 내지 6, 및 비교 실시예 A에서는, 공급 중합체 1(다우 도이칠란트사로부터 상표명 XZ 95889.01로 시판중인, 열처리된 건조 SAP)을 표 I 에 지시한 바와 같은 첨가제의 종류와 양으로 실험 방법 1에 따라서 처리한다. 이어서, 생성된 중합체 입자를 이의 흡수 성능에 대해 시험하고, 그 결과를 표 I 에 기재한다.

[표 I]

응집체 형성 및 응집체 안정성에 대한 첨가제의 영향

실시예 번호	물 (%)	염수 (%) (20% NaCl)	VORANOL* (ppm)	응집체 (% > 0.8 mm)	응집체 안정성[1]	CC (g/g)	AUL (0.3 psi) (g/g)	AUL (0.6 psi) (g/g)	AUL (1.0 psi) (g/g)
공급 중합체 1						33.0	28.4	21.5	9.5
비교 실시예 A	2	-	-	14.7	메우 안정함		28.5	17.2'	10.0
1	-	2.5	-	23.5	취성	32.6	28.6	20.1	9.2
2	-	4.5	-	95.5	약간 취성	33.8	n.d.[2]	20.0	n.d.
3	4.0	-	1500	43.2	취성	31.4	n.d.	21.7	n.d.
4	-	4.5	1500	19.8	취성	31.1	n.d.	20.6	n.d.
5	6.0	-	1500	89.1	취성	30.7	n.d.	21.0	n.d.
6	-	7.5	1500	39.7	취성	30.8	n.d.	0.1	n.d.

* 더 다우 케미칼 컴파니의 상표명
[1] 압축 시험 1을 적용하여 측정됨
[2] n.d.=측정되지 않음

실시예 1 내지 6의 결과는 첨가제 및 이들의 혼합물이 재수분화하는 동안에 응집의 감소 및 응집체의 취성의 증가에 대해 긍정적인 효과가 있음을 보여준다. 그러나, 여전히 상당히 높은 수준의 응집이 수득되고, 표 I 에 취성이라고 기재된 응집체는 체류 시간 동안에 생성물에 더 많은 전단력을 적용할 수 있는 블렌더내에서 상당히 쉽게 붕괴된다.

게다가, 실시예 2로부터 분명하듯이, 순수(비교 실시예 A) 대신에 염수(NaCl)를 사용하면 형성된 응집체의 취성이 증가되고, 붕괴되게 된다. 다른 첨가제, 예를 들어 VORANOL 2070의 존재하에서는 응집도가 감소된다. 생성물의 원심 분리 용량(CC)은 이러한 처리로 약간 감소되는데, 이는 중성의 "희석 효과"때문인 것으로 여겨진다. CC는 최종 조성물내의 생성물로 측정된다. 이러한 최종 조성물의 일부가 불활성(비팽윤성) 물로 이루어진 경우, "희석된" 중합체의 흡수 용량이 감소될 것으로 예상된다.

실시예 7 내지 9

중화도가 68%이고 열처리되지 않고, 수분 농도가 2.5%인 2,5500ppm의 고도로 에톡시화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(HE-TMPTA)인 공급 중합체 2를 사용함을 제외하고는, 실시예 7 내지 9의 샘플을 실험방법 1에 따라 생성한다. 첨가제의 종류 및 양을 표 Ⅱ에 기재한다. 생성된 중합체 입자의 흡수 성능을 시험하고, 결과를 표 Ⅱ에 기재한다.

[표 Ⅱ]

응집체 형성 및 흡수 성능에 대한 염화 알루미늄 및 염화 나트륨의 강한 영향

실시예 번호	공급 중합체 2	물 (%)	염수 (20% NaCl)	$AlCl_3 6H_2O$ (ppm)	응집체 (% > 0.8 mm)	CC (g/g)	AUL (0.3 psi) (g/g)	AUL (0.6 psi) (g/g)	AUL (1.0 psi) (g/g)
7		5	-	1000	63.7	27.6	25.5	17.4	9.3
8		-	6.25	1000	18.4	27.3	24.5	16.4	9.2
9		-	3.125	2000	7.4	24.8	24.0	18.8	11.4

실시예 7, 8 및 9의 결과는 응집을 감소시키는 데 대한 NaCl의 긍정적 효과 및 알루미늄 이온의 강한 영향을 확인시킨다. 또한 알루미늄 이온은 하중하의 생성물의 흡수 성능을 증가시키는 대신에 원심 분리 용량을 감소시킨다.

실험 방법 2

실시예 10 내지 13에 대한 공급 중합체의 특정한 성질은, 열처리되지 않은 중합체의 어떠한 샘플도 취하지 않았으므로, 측정되지 않는다. 따라서, 결과는 비교 생성물(비교실시예 B, C)과 비교될 수밖에 없는데, 이는 실험 후에 상업적인 생산 위치로부터 직접 수득된다. 이들은 동일한 공급 중합체이지만, 표준 방법으로 생산 위치에서 재수분화시킨다(0.7% 순수한 물).

실시예 10 및 11

(산업적인 규모의 연속적인 재수분화)

실험 방법 2에 따라서, 실시예 10 및 11은 CC가 28g/g인 공급 중합체 3(공급 중합체 2와 동일한 조성이지만, 상이한 생산 위치로부터 유래하고, 열처리됨)으로 수행한다. 실시예는 공급 중합체 및 수용액을 공급하기 위한 공급 라인이 연결되어 있는 블렌더(덴마크의 니로 A/S에 의해 공급된 350mm 지그-재그(Zig-Zag)형 블렌더)에서 수행한다. 공급 중합체는 블렌더내에 1분의 생성물 체류 시간에 상응하는 1100±100kg/시간의 속도로 충전시키고, 액체 스트림이 목적 생성물 수분 함량을 수득하기 위해 요구된다. 이러한 두 스트림은 컴퓨터로 제어된다. 블렌더는 계속 혼합하면서 20 내지 30분의 추가의 체류 시간을 확보하기에 충분한 작업 용량을 제공하는 이중 스크류 컨베이어(Segler SD 350)로 가습 생성물을 배출시킴으로써, 물을 수지 입자들 사이 및 내부로 분포시키고 응집을 피하기에 충분한 시간을 제공한다. 재수분화 생성물은 이러한 컨베이어를 나와서 사일로우(silo)에 공급된다. 생성물 샘플을 블렌더와 컨베이어사이 및 컨베이어와 사일로우사이의 라인에서 취한다.

실시예 12 및 13 및 비교실시예 B 및 C

실시예 10의 공정에 따라, 실시예 12 및 13 및 비교실시예 B 및 C를 각각 CC가 35g/g 및 29g/g인 공급 중합체 4 및 5로 수행한다. 공급 중합체 4는 3500ppm의 중화도가 68%인 열처리된 HE-TMPTA이고, 공급 중합체 5는 5500ppm의 중화도가 68%인 열처리된 HE-TMPTA이다. 결과를 표 Ⅲ에 기재한다.

[표 III]

생산 규모의 고속 블렌더내에서의 연속적인 제가습

실시예/조성물 번호	물 (%)	염수 (%) (20% NaCl)	VORANOL (ppm)	이축 스크류 컨베이어	응집체 (% > 0.8 mm)	CC (g/g)	AUL (0.3 psi) (g/g)	AUL (0.6 psi) (g/g)	AUL (1.0 psi) (g/g)
10	-	2.5	500	사용	n.d.[1]	28.1	28.2	22.3	17.5
11	-	2.5	500	비사용	0.2	27.5	28.3	23.2	17.0
C	0.7			비사용	1.4	28.8	28.5	22.9	17.3
12	2.0	-	500	비사용	0.5	35.3	30.5	19.5	11.6
13	-	3.4	500	비사용	1.1	30.4	29.1	21.9	15.6
B	0.7	-	-	비사용	1.8	34.2	32.4	23.9	12.1

[1] 블렌더내에 남아있는 생성물은 약간 습윤하고, 매우 취성인 블록을 샘플 비이커내에 형성한다. 신뢰성있는 PSD 측정은 달성가능하다. 계속적인 혼합하에 추가의 체류시간이 없을 경우, 생성물은 비-유동성 블럭을 사일로에 형성할 것이다.

실시예 10 내지 13의 결과는 재수분화 공정에서 첨가제의 중요성을 확인시킨다. 실시예 11 및 12는 물이 표면으로부터 수지 입자들의 중심속으로 이동할 때까지 혼합기내에서 재수분화된 수지가 응집을 방지하기에 충분한 체류 시간을 갖는 것이 중요함을 보여주고, 0.7% 물만으로 처리되고, 어떠한 첨가제도 포함하지 않는 참고 샘플은 이미 심각한 응집을 보였고, 응집체가 취성이 아니었다.

실험 방법 3

실시예 14 내지 20(포버그(Forberg)형 패들 블렌더에서의 회분식 재수분화)

1650g의 공급 중합체 3을 포버그 블렌더에 놓고, 액체를 첨가하기 전에 50℃까지 가열시킨다. 여러가지 첨가제를 함유한 수용액을 분무화 분사 노즐을 사용하여 고분자 물질에 분무한다. 용액을 SAP 100g 분취당 물 1g으로 적용하고, 혼합물을 각각의 분취 후에 4분 동안 교반한다. 목적 액체량을 첨가한 후, 중합체를 혼합기에서 꺼낸다.

표 IV는 실시예 14 내지 20의 결과를 요약한다. 이러한 실시에서, 공급 중합체 6의 재수분화에 실험 방법 3을 적용한다. 공급 중합체 6은 이는 고도로 에톡시화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트를 제1 가교결합제로서 함유하고 폴리에틸렌 글리콜을 제2 가교결합제로서 함유하는 건조, 열처리된, 부분적으로 중화된 폴리아크릴산이다.

[표 Ⅳ]

포버그 블렌더에서의 여러가지 첨가제에 의한 SAP의 제가습
(모든 농도는 고체 공급 중합체를 기준으로 함)

실시예 번호	공급 중합체 6	14	15	16	17	18	19	20
폴리올 (ppm)	-	650	1950	650	650	-	-	-
NaCl. (ppm)	-	-	-	-	10400	-		-
Na_2SO_4 (ppm)	-	-	-	10500	-	-		-
AL^{3+} (ppm)	-	-	-	-	-	540	1270	2120
CC (g/g)	36.5	34.1				32.8	31.4	32.1
$AUL_{0.3psi}$ (g/g)	33.7	29.6				27.5	25.6	25.3
$AUL_{0.6psi}$ (g/g)	21.5	18.1				16.9	14.7	15.7
$AUL_{0.9psi}$ (g/g)	12.7	11.9				11.2	11.5	10.3
30.48cm(1ft)의 레돌 인덱스를 초과한 수분 함량(%)	2	4	4	6	4	5	6	>10

상기 데이타는 황산알루미늄 및 황산나트륨이 인디사이저를 사용하여 측정된 바와 같은 습윤 수지 입자의 응집성을 억제할 수 있음을 나타낸다. 폴리올은 물이 수지 입자의 표면에 더욱 균일하게 분포되도록 하여, 입자들이 응집하기 전에 2배의 물이 적용될 수 있게 되는 것으로 나타냈다. 이러한 데이타는 염을 사용하는 첨가제 효과에 의해 수지 입자의 응집성을 추가로 감소시킴을 또한 제시한다. 첨가된 염의 종류 및 양에 따라, 데이타는 수지가 응집되지 않고 중량의 10%를 초과하는 물을 흡수할 수 있음을 나타낸다.

실험 방법 4

실시예 21 내지 24(문손(Munson) 블렌더에서의 연속적인 재수분화)

이러한 실시예에서는 제1 가교결합제로서 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트를 함유하고 제2 가교결합제로서 폴리에틸렌 글리콜을 함유하는 건조되고 열처리되고 부분적으로 중화된 폴리아크릴산인 공급 중합체 7을 사용한다. 공급 중합체 7을 문손 블렌더(16×4 형)로 스크류 공급기의 보조로 4.536kg/분의 공급 속도로 연속적으로 투입한다. 이러한 연속적인 블렌더에는 톱니 모양으로 구부러지고, 90° 간격으로 위치하고, "파장"이 23.5cm이고 밴드-대-밴드 길이가 16.2cm인 4개의 4.45cm 폭의 스트립이 장착된다. 리프터(lifter)는 실린더 벽에 고정되어 있고, 실린더 전체는 15rpm의 속도로 회전한다. 7.94cm 높이의 내부 위어(weir)로 26.3L의 보유 용적 및 소정의 공급 속도하에 4분의 체류 시간을 확보한다. 소형 및 대형 수압 노즐의 분무 노즐(모델 650017 및 650067)은 스프레잉 시스템 컴퍼니(Spraying Systems Company)에서 공급한다. 샘플을 정류 상태의 조건에서 취한다(12분의 작동 시간 후에).

공급 중합체 7은 연속적인 문손 블렌더에서 실험 방법 4에 따라 처리한다. 실시예 21 내지 24에서, 알루미늄 원은 수화된 황산알루미늄이다. 조건 및 결과를 표 V에 기재한다.

[표 V]

여러가지 조건하에 연속적으로 작동하는 문손 블렌더에서의 SAP의 **재가습**

실시예 번호	21	22	23	24
첨가된 수분(%,습윤 상태 기준)	1.33	1.79	1.84	1.86
액체 **유량**(ml/분)	61	85.7	87	90.4
폴리올(ppm,무수 기준)	0	630	0	650
Al^{3+}(ppm,무수 기준)	0	0	985	1000
오우버사이즈(800㎛보다 큰, %)	1.05	0.02	0.02	0
CC(g/g)	25.3	27.1	27.9	28.4
$AUL_{0.3psi}$(g/g)	28.2	28.1	27.7	27.1
$AUL_{0.6psi}$(g/g)	23.3	24.6	22.4	20.6
$AUL_{0.9psi}$(g/g)	18.1	19.5	17.2	13.6

표V의 데이타는 폴리올 및 황산알루미늄이 얼마나 습윤 수지 입자의 응집성을 억제하는가를 나타낸다. 사용된 첨가제 각각은 이러한 실험과 유사하게 따로 제조한다. 그러나, 함께 사용되는 경우, 실시예 24에서와 같이, 이러한 수분 첨가 수준에서 어떠한 수지 응집도 검출되지 않는다. 이는 첨가제 없이 물을 첨가하여 야기되는 응집체 형성의 수준에 비해서 상당한 향상이다(실시예 21).

실험 방법 5

실시예 25 및 26 SAP 입자 표면에 대한 반응물의 향상된 분포

이러한 실시예에서, 공급 중합체 8, HE-TMPTA 4000ppm과 가교결합되고, 중화도가 68%이고, 열처리되지 않은 SAP가 사용된다. 50g의 SAP 및 필요 첨가제가 용해된 3.75g의 물을 300ml의 유리 비커내에서 스파튤라로 혼합시킨다. 이러한 작업으로 상당히 취성인 응집체를 일부 형성시킨다. 혼합 후 10분 지나서, 이러한 응집체를 1mm의 스크린을 통하여 생성물을 조심스럽게 밀어서 파괴시킨다. 연속적으로, 20g의 피복된 물질을 200℃에서 15분 동안 실험실용 유동상 건조기 속에서 열처리시킨다. 결과를 표 VI에 기재한다.

[표 VI]

SAP 표면상의 용액내에 반응물의 분배에 대한 금속 이온의 영향

실시예	공급 중합체 8	25	26
물(%, 고체 기준)		7.5	7.5
GAPE[1](ppm, 고체 기준)		1000	1000
DOWANOL*-TPM(%, 고체 기준)		1.5	1.5
NaCl(%, 고체 기준)		0	1.5
CC(g/g)	36.3	39.8	37.3
$AUL_{0.6psi}$(g/g)	7.7	21.3	25.5
$AUL_{1.0psi}$(`g/g)	8.0	10.4	13

[1]GAPE=갈산 프로필 에스테르
* 더 다우 케미칼 컴파니의 상표명

문헌[참조:WO95/05856]의 교시로부터, 억제제의 존재는 초흡수성 중합체의 열처리 동안에 AUL의 축적을 지지한다고 공지되어 있다. 실시 양태 25 및 26의 결과는 억제제 수용액 중의 염의 존재는 입자 표면상에 억제제 용액이 더욱 균질하게 분포되도록 하고, 친수성 용매 및/또는 계면활성제의 사용없이 증가된 AUL 축적을 제공함을 증명한다.

실험 방법 6

실시예 27 내지 30 - 표면 후가교결합제의 SAP 입자 표면상에의 향상된 분포

이러한 실시예에서는, 4300ppm의 HE-TMPTA와 가교결합되고, 중화도가 68%인 열처리된 SAP인 공급 중합체 9가 사용된다. 50g의 공급 중합체를 직경 20cm의 평평한 트레이(tray)에 박층 형태로 놓는다. 실시예 27 및 29에서는 글리세린 6.79%를 함유하고 실시예 28 및 30에서는 글리세린 5.66% 및 염화나트륨 18.87%을 함유하는 수용액을 생성물에 분무하고, 용액이 가능한 균질하게 분포될 때까지 추가로 수동으로 혼합시킨다. 공급 중합체 기준으로 하여 3000ppm의 글리세린 및 4%의 물을 함유할 때까지 용액을 중합체에 첨가한다.

이러한 작업에 의해 형성된 느슨한 응집체를 800μ의 씨브로 혼합된 생성물을 통과시킴으로써 실질적으로 붕괴시킨다. 계속해서, 20g의 피복된 생성물을 실험실용 유동상 건조기에서, 200℃에서, 실시예 27 및 28에서는 5분 동안, 실시예 29 및 30에서는 10분 동안 열처리시킨다. 잔류 응집체를 완전히 붕괴시키기 위해, 열처리된 생성물을 0.8μ의 씨브로 다시 통과시킨다. 열처리 시간 및 결과를 표 Ⅶ에 기재한다.

[표 Ⅶ]

SAP 표면에 대한 표면 가교결합제의 분포에 금속 이온이 미치는 영향

실시예	공급 중합체 8	27	28	29	30
물(%, 고체 기준)	-	4	4	4	4
NaCl(%, 고체 기준)	-	-	1	-	1
글리세린(ppm, 고체 기준)	-	3000	3000	3000	3000
열처리(분)	-	5	5	10	10
CC(g/g)	41.3	36.0	31.3	31.5	29.9
$AUL_{0.3psi}$(g/g)	10.2	26.0	27.3	29.1	26.2
$AUL_{0.6psi}$(g/g)	7.3	18.7	20.5	21.1	21.2
$AUL_{0.9psi}$(g/g)	4.4	11.9	17.4	15.4	18.1

결과는 피복 배합물 속의 금속염의 존재가 SAP 입자 표면에 대한 표면 후가교결합제의 분포를 향상시킴을 나타낸다. 후가교결합제의 최적의 분포는 입자 주위의 가교결합 밀도가 높은 균질한 쉘을 형성하는데 필수적이므로, 더 나은 분포는 목적하는 고도의 AUL의 축적을 지지한다. 놀랍게도, 도료 용액이 금속염을 함유하는 경우, 친수성 유기용매, 수불용성 또는 무기 염, 또는 계면활성제를 필요로 하지 않는다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

수성 유체 흡수성 중합체 입자를 포함하는 조성물로서,

상기 입자는 평균 직경이 0.8 mm 미만으로 사이징 되며,

상기 입자는 170℃ 이상의 온도에서 10분 이상 열처리되며,

열처리 후, 조성물이, 유기 용매의 부재하에 또는 수불용성의 비팽윤성 분말의 부재하에, 3가 금속 이온 염을 중합체 입자의 총 중량을 기준으로 1000 내지 2500ppm의 양으로 함유하는 첨가제 수용액에 의하여 재수분화되고,

조성물의 총 중량을 기준으로 물을 1 내지 10중량% 포함하며,

0.3psi(21,000dyne/cm^2)의 압력하에 0.9중량% 염수 수용액을 20g 이상 흡수할 수 있는, 즉 60분 0.3psi(21,000dyne/cm^2) AUL이 20g/g 이상인

것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 2.
삭제

청구항 3.
삭제

청구항 4.
삭제

청구항 5.
삭제

청구항 6.
삭제

청구항 7.

제1항에 있어서, 첨가제 수용액이 프로폭시화 폴리올을 추가로 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 첨가제 수용액이 설페이트계 금속염을 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 9.

제1항에 있어서, 첨가제 수용액이 황산알루미늄 또는 염화알루미늄을 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 10.
삭제

청구항 11.

제9항에 있어서, 첨가제 수용액이 황산알루미늄을 함유하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 12.

제1항에 있어서, 첨가제 수용액이 3가 금속 이온 염과 프로폭시화 폴리올의 혼합물인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 13.

제1항에 있어서, 물을 1 내지 6% 포함하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 14.
삭제

청구항 15.
삭제

청구항 16.

(a) 겔 중합법으로 수 팽윤성 하이드로겔을 제조하고,

(b) 하이드로겔을 건조하고 사이징하여 입자 크기 분포가 50 내지 1500μ이고 평균 직경이 0.8 mm 미만인 건조되고 사이징된 입자를 포함하는 조성물을 형성하고,

(c) 열처리시키고,

(d) 조성물을, 유기 용매 또는 수불용성 무기 분말의 부재하에, 3가 금속 이온 염을 중합체 입자의 중량을 기준으로 1000 내지 2500 ppm의 양으로 포함하는 첨가제 수용액과 접촉시키는 것(여기서, 조성물은 60분 0.3psi(21,000dyne/cm^2) AUL이 20g/g 이상임)을 포함하는 방법.

청구항 17.

(a) 단량체 혼합물을 수 팽윤성 하이드로겔로 겔 중합시키고,

(b) 하이드로겔을 건조하고 사이징하여 입자 크기 분포가 50 내지 1500μ이고 평균 직경이 0.8 mm 미만인 건조되고 사이징된 입자를 포함하는 조성물을 형성하고,

(c) 생성된 조성물을 열처리시키고,

(d) 조성물을, 유기 용매 또는 수 불용성 무기 분말의 부재하에, 3가 금속 이온 염을 중합체 입자의 중량을 기준으로 1000 내지 2500 ppm의 양으로 포함하는 첨가제 수용액과 접촉시킴(여기서, 조성물은 60분 0.3psi(21,000dyne/cm^2) AUL이 20g/g 이상임을 특징으로 한다)으로써 제조되는 초흡수성 중합체.

청구항 18.
삭제

청구항 19.
삭제

청구항 20.
삭제