

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
A61L 15/18(11) 공개번호 특2001-0012132
(43) 공개일자 2001년02월15일

(21) 출원번호	10-1999-7009983
(22) 출원일자	1999년 10월 28일
번역문제출일자	1999년 10월 28일
(86) 국제출원번호	PCT/US1998/08505
(86) 국제출원출원일자	1998년 04월 28일
(81) 지정국	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크 스페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 아탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투칼 스웨덴 국내특허 : 중국 일본 대한민국 미국
(30) 우선권주장	60/044,363 1997년 04월 29일 미국(US)
(71) 출원인	더 다우 케미칼 캄파니 그램행 이. 테일러 미국 미시간 48674 미들랜드 다우 센터 2030
(72) 발명자	와이어조셉엘.
(74) 대리인	미국미시간주48640미들랜드제페슨애브뉴5300 이병호

심사청구 : 없음(54) 레질리언스성의 초흡수성 조성을**요약**

겔 상 레질리언스가 개선된 초흡수성 중합체는, 중합체를 다가 금속 염과 건식 블렌딩시켜 혼합물을 형성하고, 당해 혼합물을, 혼합물의 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 10중량%의 결합제와 접촉시켜 제조한다.

색인어

초흡수성 중합체, 겔 상 레질리언스, 기저귀, 겔 점착성, 다가 금속 염

명세서

본 발명은 다가 금속 염을 함유하는 초흡수성 조성을 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

초흡수성 중합체는 기저귀와 같은 신체 보호용품에 일반적으로 사용되는 익히 공지된 재료이다. 이들 중합체는, 예를 들면, 물, 염수, 뇨, 혈액 및 장액 체액의 중량의 몇배를 흡수하는 것으로 공지되어 있다. 그러나, 이들 중합체는 겔 점착(gel blocking)으로 불리는 현상에 직면한다. 겔 점착은, 흡수 속도가 감소되어 입자 표면이 신속하게 팽창됨으로써 중합체 겔 입자가 응집되는 것을 의미한다. 이러한 응집은 흡수성 중합체 일부의 유체 흡수를 차폐시키거나 차단시키는 경향이 있어서 중합체 단위 중량당 흡수율을 감소시킨다.

초흡수성 중합체가 겔 점착되기 때문에, 초흡수성 중합체를 기저귀에 사용되는 셀룰로스 플러프(fluff)와 같은 섬유 재료와 혼합하여 기저귀를 제조하는 것이 일반적이다. 플러프의 한가지 목적은 초흡수성 중합체의 입자를 서로 분리시켜 겔 점착도를 감소시키는 것이다. 불행하게도, 최근에 플러프 가격이 상승하여 과거에 일반적으로 사용된 만큼 많은 플러프를 사용하는 것은 비경제적이게 되었다. 그 결과, 기저귀 제조업자는 플러프의 일부를 추가의 초흡수성 중합체로 대체시키고자 한다. 그러나, 플러프를 초흡수성 중합체로 대체시키는 것은, 공지된 초흡수성 중합체가 플러프를 덜 갖는 기저귀에서 보다 많이 겔 점착되는 경향이 있기 때문에, 이상적인 해결책이 아니다. 따라서, 겔 점착 특성이 저하된 초흡수성 중합체가 바람직할 것이다.

미국 특허 제5,115,011호에는, 수 흡수성 중합체를 두 가지의 수용성 염(첫번째 염은 알루미늄, 칼슘 또는 마그네슘의 할라이드, 황산염, 아세트산염 또는 질산염이고, 두번째 염은 아황산과 티오황산으로부터 선택된 한가지 종류 이상의 육시산의 1가 금속 염 또는 암모늄 염)의 수용액과 접촉시킴으로써 겔 점착 문제를 해결하는 것이 기재되어 있다. 황산알루미늄 0.6g과 중합체 30g과의 무수 블렌드는 당해 특허의 비교실시예 3에서 제조되고, 5분 후 70% 이상이 점착되는 것으로 나타난다.

미국 특허 제5,578,318호에는, 가교결합되지 않은 폴리아크릴레이트 염과 같은 재료를 다가 이온 공급원과 건식 블렌딩시킨 다음, 임의로 알콜, 특정 습윤제 및 폴리실록산 유도체를 첨가함으로써 초흡수성 "소수성 피복 입자"를 제조하는 방법이 기재되어 있다. 습윤 재료는 사용 전에 건조시킨다. 당해 특허의 실시예 23에는, 아쿠아론(AQUALON) A-250 2.61중량%, 알루미늄 아세테이트 0.21중량% 및 물 97.18중량%의 블렌드가 기재되어 있다. 건조 후, 당해 실시예의 생성된 물질은 초흡수제로서 비교적 불량한 성능을 나타낸다.

미국 특허 제4,090,013호에는, 수용성 음이온성 고분자 전해질 및 다가 금속 양이온 공급원으로부터 제조된 재료가 기재되어 있다. 그러나, 생성물은 겔 점착을 나타내는 것으로서, 미국 특허 제5,578,318호에 특징지워진 것이다.

미국 특허 제4,693,713호에는, 헬액 및 장액 체액 흡수제가 기재되어 있는데, 흡수제는 특정 중합체와 특정 화합물과의 물리적 혼합물을 포함한다. 당해 화합물은 수용성이고, 주위온도에서 부어넣을 수 있는 분말형으로 존재하며 건강에 무해한 것으로서 기재되어 있다. 당해 특허에는, 당해 화합물을 단량체 용액 속에서 용해시켜 중합체에 첨가할 수 있거나, 특정 시간에 무수 형태 또는 용해된 형태로 중합체 제조 공정에 첨가할 수 있는 것으로 교시되어 있다. 중합체와 화합물과의 무수 블렌드는 당해 특허의 실시예에서 제조된다.

일본 공개특허공보 제(평)1-172457호에는, 초흡수성 수지와 폴리알루미늄 클로라이드를 건식 블렌딩시켜 제조한 화합물이 기재되어 있다. 당해 특허에는, 폴리암모늄 클로라이드 이외의 염이 사용되는 경우, 흡수 성능이 크게 저하되는 것으로 교시되어 있다.

겔 점착에 대하여 내성이 향상되고, 제조시 옥시산이 필요하지 않은 초흡수성 중합체가 바람직할 것이다. 또한, 흡수성이 향상되고, 하중하 흡수성을 갖고, 겔 점착이 감소된 초흡수성 중합체도 바람직하다. 또한, 이러한 특성을 갖는 재료를 제조하기 위하여 보다 간단하고 보다 효율적인 공정이 바람직할 수 있다.

본 발명의 초흡수성 중합체는 개선된 겔 상 레질리언스(gel bed resilience: GBR)를 나타낸다. 특히, 본 발명의 초흡수성 중합체 조성물은 5mm 이상의 겔 상 레질리언스를 나타낸다. 겔 상 레질리언스는 초흡수성 중합체 겔 덩어리가 압축된 후 다시 원상태로 되돌아가는 능력을 기술하는 특성이다. 특정 이론으로 제한할 의도는 아니지만, 이러한 개선된 레질리언스는 겔 상의 다공성을 유지함으로써 겔 점착성을 저하시키는 것으로 여겨진다. 또한, 개선된 겔 상 레질리언스는 본 발명의 초흡수성 중합체를, 초흡수성 중합체가 고도로 충전된 기저귀와 같은 흡수 제품에 사용되기에 특히 적합하게 하는 것으로 여겨진다.

본 발명은 개선된 초흡수성 중합체의 제조방법을 포함한다. 또한, 본 발명은 중합체를 다가 금속 염과 혼합하고, 이어서, 당해 혼합물을, 중합체와 다가 금속 염과의 혼합물의 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 10중량%의 결합제와 밀접하게 접촉시킴(단, 접촉은 휘발성 알콜의 실질적인 부재하에 수행한다)을 포함하는, 개선된 초흡수성 중합체의 제조방법을 포함한다. 본 발명은 본 발명의 조성물을 포함하는 흡수 제품을 추가로 포함한다.

본 발명의 개선된 초흡수성 중합체는 초흡수성 중합체를 다가 금속 염과 혼합시키고, 바람직하게는 건식 블렌딩시킨 다음, 당해 혼합물을 결합제와 접촉시켜 제조한다.

본 발명에서, 다가 금속 염은 적합하게는 초흡수성 중합체의 겔 상 레질리언스 특성을 향상시키기에 충분한 양으로 사용한다. 바람직하게는, 혼합물의 중량을 기준으로 하여, 다가 금속 염 0.5중량% 이상이 사용된다. 보다 바람직하게는, 다가 금속 염 약 1중량% 이상이 사용되고, 가장 바람직하게는, 다가 금속 염 약 2% 이상이 사용된다. 바람직하게는, 다가 금속 염과 중합체와의 혼합물의 중량을 기준으로 하여, 다가 금속 염 약 10중량% 이하가 사용된다. 보다 바람직하게는, 다가 금속 염 약 8중량% 이하가 사용되고, 가장 바람직하게는, 다가 금속 염 6중량% 이하가 사용된다. 바람직하게는, 사용된 다가 금속 염의 양은 다가 금속염과 중합체의 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 10중량%이다. 보다 바람직하게는, 다가 금속 염 1 내지 8중량%가 사용되고, 가장 바람직하게는, 2 내지 6중량%가 사용된다.

다가 금속 염은 바람직하게는 수용성이다. 바람직한 금속 양이온의 예는 Al, Fe, Zr, Mg 및 Zn의 양이온을 포함한다. 바람직하게는, 금속 양이온은 +3가 이상이고, Al이 가장 바람직하다. 다가 금속 염 중에서 바람직한 음이온의 예는 할라이드, 클로로하이드레이트, 황산염, 질산염 및 아세트산염을 포함하고, 염화물, 황산염, 클로로하이드레이트 및 아세트산염이 바람직하며, 클로로하이드레이트 및 황산염이 가장 바람직하다. 무기 염이 보다 바람직하다. 황산알루미늄이 가장 바람직한 다가 금속 염이고, 용이하게 구입할 수 있다. 황산알루미늄의 바람직한 형태는 수화된 황산알루미늄이고, 수화된 황산알루미늄이 물 분자를 12 내지 14개 갖는 것이 보다 바람직하다. 다가 금속 염의 혼합물을 사용할 수 있다. 바람직하게는, 중합체와 다가 금속염과의 접촉은 아황산과 티오황산으로부터 선택된 한 종류 이상의 옥시산의 암모늄 염 또는 다가 금속 염의 실질적인 부재시 수행된다. 바람직한 양태에 있어서, 접촉은 2가 금속 염의 실질적인 부재시 수행된다.

중합체와 다가 금속 염을 적합하게 혼합하고, 바람직하게는 당해 기술분야의 숙련가들에게 익히 공지된 수단을 사용하여 건식 블렌딩시킨다. 적합한 블렌딩 장치의 예로는, 항아리 텅블러, 보슬 혼합기 (plowshare mixture), 패들 블렌더(paddle blender), 리본 블렌더, 회전 블렌더 및 고속 회전 블렌더가 포함된다. 바람직하게는, 중합체와 다가 금속 염은 실질적으로 균일한 2가지 재료의 혼합물이 수득되는 방법으로 건식 블렌딩시킨다.

다가 금속 염과 중합체와의 혼합물의 제조방법에 따라, 혼합물을 결합제와 접촉시킨다. 본 발명의 바람직한 양태에 있어서, 결합제는 다가 금속 염과 중합체와의 혼합물이 혼합 장치 또는 건식 블렌딩 장치 속에 있는 동안 당해 혼합물에 분무된다. 바람직하게는, 접촉은 결합제가 혼합물에 거의 균일하게 분포되도록 수행된다. 접촉 단계의 압력 및 온도는 중요하지 않다.

적합하게는, 결합제는 염과 초흡수성 중합체와의 실질적으로 균일한 혼합물이 유지되기에 충분한 양으로 사용된다. 바람직하게는, 혼합물의 중량을 기준으로 하여, 결합제 0.1중량% 이상이 사용된다. 보다 바람직하게는, 결합제 약 0.5중량% 이상이 사용되고, 가장 바람직하게는, 결합제 약 1중량%가 사용된다. 바람직하게는, 다가 금속 염과 중합체와의 혼합물의 중량을 기준으로 하여, 결합제 약 10중량% 이하가 사용된다. 보다 바람직하게는, 결합제 약 5중량% 이하가 사용되고, 가장 바람직하게는, 결합제 3중량% 이하가 사용된다.

바람직하게는, 결합제는 주위온도에서 액체이다. 결합제는 물 또는 비휘발성 유기 화합물, 즉 비점이 150°C 이상인 유기 화합물이다. 바람직한 결합제의 예로는 물, 경유(light oil)(예: 광유) 및 폴리올, 즉 하이드록실 잔기가 2개 이상인 탄화수소[예: 프로필렌 글리콜, 글리세린, 폴리(에틸렌 글리콜) 및 보

라놀(VORANOL) 230-238]를 포함한다. 상품명 보라놀 230-238의 폴리올[더 다우 케미칼 캠파니(The Dow Chemical Company)에서 시판중임]은 바람직한 결합제이고, 물이 보다 바람직한 결합제이다. 결합제의 혼합물을 사용할 수 있다. 임의로, 결합제는 상기에서 확인한 다가 금속 염을 포함할 수 있다. 이러한 경우에 있어서, 본 발명의 조성을 중의 다가 금속 염의 총량은 위에 기재한 바와 같다.

결합제 접촉 단계에 이어서, 본 발명의 조성을 혼합 장치로부터 회수하는데, 즉시 사용이 가능하다. 당해 조성을 임의로 건조시킬 수 있다.

본 발명에 적합하게 사용할 수 있는 수팽윤성 친수성 중합체 또는 약하게 가교결합된 친수성 중합체는 다량의 유체를 흡수할 수 있는 공지된 친수성 중합체일 수 있다. 특히, 본 발명에 유용한 수 흡수성 중합체는 카복실 잔기를 함유하는 수 흡수성 중합체이다.

바람직하게는, 카복실 그룹 약 0.01당량 이상이 수 흡수성 수지 100g당 존재한다.

바람직한 가복실 함유 수 흡수성 중합체는 전분-아크릴로니트릴 그래프트 공중합체의 가수분해물, 전분-아크릴산 또는 전분-폴리비닐 알콜 그래프트 공중합체의 부분 중화 생성물, 비닐 아세테이트 아크릴산 에스테르 공중합체의 비누화 생성물, 이소부틸렌과 말레산 무수물과의 공중합체의 유도체, 아크릴로니트릴 공중합체의 가수분해물, 아크릴로니트릴 공중합체의 가수분해물의 가교결합 생성물, 가교결합된 카복시메틸 셀룰로스, 아크릴아미드 공중합체의 폴리아스파르테이트 가수분해물, 아크릴아미드 공중합체의 가수분해물의 가교결합 생성물, 폴리아크릴산의 부분 중화 생성물 및 부분 중화 폴리아크릴산의 가교결합 생성물이다.

적합한 중합체 및 이들을 제조하기 위한 결 중합 공정을 포함하는 공정의 예는 본 명세서에 참고로 인용된 미국 특히 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, 제4,190,562호, 제4,286,082호, 제4,857,610호, 제4,985,518호 및 제5,145,906호에 기재되어 있다. 또한, 문헌[참조: Buchholz, F. L. 및 Graham, A. T., "Modern Superabsorbent Polymer Technology", John Wiley & Sons(1998)]을 참고한다. 이러한 친수성 중합체는 수용성 α, β -에틸렌계 불포화 단량체(예: 모노카복실산, 폴리카복실산, 아크릴아미드 및 이들의 유도체)로부터 제조된다.

적합한 α, β -에틸렌계 불포화 단량체는, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 크로톤산, 이소크로톤산, 알칼리 금속 염 및 이의 암모늄 염, 이타콘산, 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 2-아크릴아미도-2-메틸-1-프로판 셀룰로스 및 이의 염을 포함한다. 바람직한 단량체는 아크릴산, 메타크릴산 및 이들 각각의 염 형태(예: 알칼리 금속 염 또는 암모늄 염)를 포함한다.

본 발명에서 유용한 수용성 단량체는 단량체 수용액의 전체 중량을 기준으로 하여, 10 내지 80중량% 범위로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 단량체 수용액의 전체 중량을 기준으로 하여, 15 내지 60중량% 범위이다.

임의로, 산 단량체의 알킬 에스테르(예: 메틸 아크릴레이트 또는 메틸 메타크릴레이트)와 같은 소량의 기타 수용성의 불포화 단량체가 수 흡수성 중합체에 존재할 수 있다. 또한, 특정 그래프팅 중합체(예: 폴리비닐 알콜, 전분 및 수용성 또는 팽윤성 셀룰로스 에테르)를 사용하여 우수한 특성을 갖는 생성물을 제조할 수 있다. 이러한 그래프팅 중합체가 사용되는 경우, α, β -에틸렌계 불포화 단량체를 기준으로 하여, 약 10중량% 이하의 양으로 사용된다. 또한, 예를 들면, 금속 반응 용기가 사용되는 경우, 미량 금속을 용액으로부터 제거하기 위하여 퀄레이트화제를 포함하는 것이 유리하다. 이러한 퀄레이트화제 중의 하나는 베르세넥(VERSENEX)TM V-80(디에틸렌트리아민 펜타아세트산의 오타나트륨 염의 수용액)(더 다우 케미칼 캠파니의 상품명). 이러한 퀄레이트화제가 사용되는 경우, 일반적으로 α, β -에틸렌계 불포화 단량체를 기준으로 하여, 100 내지 2000ppm의 양으로 사용된다.

단량체가 중합체로 약 95% 이상이 전환되는 것이 바람직하다. 중합은 중화되지 않거나 중합 전에 중화되거나 부분적으로 중화된 산 단량체를 사용하여 수행할 수 있다. 중화는, 수성 단량체를 산 단량체에 존재하는 산 그룹의 20 내지 95%를 중화시키기에 충분한 양의 염기 물질과 접촉시킴으로써 편리하게 성취된다. 바람직하게는, 염기 물질의 양은 산 단량체에 존재하는 산 그룹의 약 40 내지 85%, 가장 바람직하게는, 약 55 내지 약 75%를 중화시키기에 충분하다. 단량체 용액을 예비 중화시키는 경우, 중화열이 단량체 혼합물의 미숙한 중화를 유발하지 않도록 중화 조건을 조절하는 것이 중요하다.

단량체의 산 그룹을 중화시키는 데 유용한 화합물은 전형적으로 중합 공정에서 유해한 영향을 미치지 않는 산 그룹을 충분히 중화시킬 수 있는 화합물이다. 이러한 화합물은 알칼리 금속 수산화물, 알칼리 금속 탄산염 및 알칼리 금속 중탄산염을 포함한다. 바람직하게는, 단량체를 중화시키는 데 사용되는 물질은 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨 또는 탄산칼륨이 사용된다. 중화도를 측정할 때에는, 흡수될 수성 유체 속에 분산되거나 유체와 접촉될 수 있는 생성된 가교결합된 흡수성 중합체의 pH를, 중합체의 의도된 적용에 적합한 범위로 유지시키는 것을 주의해야 한다. 또한, 중합은 당해 기술분야에 공지되어 있는 바와 같이, 중화되지 않은 단량체를 사용한 후, 중화시켜 수행할 수 있다.

편리하게는, 통상적인 비닐 부가 중합 개시제는 수용성 단량체와 가교결합제의 중합에 사용된다. 단량체 용액에 충분히 가용성인 유리 라디칼 중합 개시제가 중합을 개시시키기에 바람직하다. 예를 들면, 수용성 과황산염(예: 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과황산나트륨 및 기타 알칼리 금속 과황산염), 과산화수소 및 수용성 아조 화합물[예: 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판 · HCl)]이 사용될 수 있다. 과산화수소와 같은 이들 개시제의 일부를 환원 물질(예: 아황산염 또는 아민)과 혼합시켜 공지된 산화환원형 개시제를 형성한다. 사용된 개시제의 총량의 범위는 α, β -에틸렌계 불포화 단량체 반응물의 전체 중량을 기준으로 하여, 0.01 내지 1.0중량%, 바람직하게는 0.01 내지 0.5중량%일 수 있다.

바람직하게는, 수 흡수성 수지는 수불용성 및 수팽윤성이 되기 위해 약하게 가교결합되는 것이 바람직하다. 바람직한 가교결합 구조는 선택된 수용성 단량체와 분자 단위에서 2개 이상의 중합성 이중 결합을 갖는 가교결합제를 공중합시켜 수득할 수 있다. 가교결합제는 수용성 중합체를 가교결합시키기에 효과적인 양으로 존재한다. 바람직한 가교결합제의 양은, 목적하는 정도의 흡수 용량 및 흡수된 유체를 유지하

기 위한 목적하는 농도, 즉 하중하의 바람직한 흡수율(AUL)로 측정된다. 전형적으로, 가교결합제는 사용되는 α, β -에틸렌계 불포화 단량체 100중량부당 0.0005 내지 5중량부 범위의 양으로 사용된다. 보다 바람직하게는, α, β -에틸렌계 불포화 단량체 100중량부당 0.1 내지 1중량부 범위의 양이다. 일반적으로, 단량체 100중량부당 가교결합제 약 5중량부 이상의 양이 사용되는 경우, 생성된 중합체는 가교결합 밀도가 너무 높고, 흡수 용량은 감소되며 흡수된 유체를 유지하기 위한 농도는 증가된다. 가교결합제가 단량체 100중량부당 약 0.0005중량부 미만의 양으로 사용되는 경우, 중합체는 일반적으로 가교결합 밀도가 너무 낮고, 흡수된 유체와 접촉시키는 경우, 점착성으로 되고 낮은 초기 흡수 속도를 나타낸다.

가교결합제가 전형적으로 α, β -에틸렌계 불포화 단량체의 수용액에 사용될 수 있다면, 가교결합제는 부정적인 결과 없이 이러한 용액 속에서 단지 분산될 수 있다. 이러한 분산제의 사용은 본 명세서의 참고로 인용된 미국 특허 제4,8333,222호에 기재되어 있다. 적합한 분산제는 카복시메틸 셀룰로스 혼탁보조제, 메틸 셀룰로스, 하이드록시프로필 셀룰로스 및 폴리비닐 알콜을 포함한다. 이러한 분산제는 전형적으로 α, β -에틸렌계 불포화 단량체 반응물의 전체 중량을 기준으로 하여, 약 0.005 내지 약 0.1중량%의 농도로 제공된다.

전형적인 가교결합제는 1개의 분자에 $\text{CH}_2=\text{CHCO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}-$ 및 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ 로 이루어진 그룹으로부터 선택된 그룹 2 내지 4개를 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 디메타크릴레이트 및 디아크릴레이트; 트리메틸올프로판 및 펜타에리트리톨의 트리메타크릴레이트 및 트리아크릴레이트; 고도로 에톡시화된 트리메틸올 프로판 트리아크릴레이트; 펜타에리트리톨의 테트라메타크릴레이트 및 테트라아크릴레이트; 및 테트라알릴옥시에탄이다.

본 명세서에서 참고로 인용된 제WO 93/05080호(공개일: 1993. 3. 18)에 기재되어 있는 바와 같이, 특정 부류의 가교결합제는 특히 바람직한 흡수 특성을 제공한다. 이러한 바람직한 가교결합제는 메틸렌비스아크릴아미드, 비스(아크릴아미드)아세트산 및 이의 염, 알릴 아크릴레이트, 알릴 메타크릴레이트 및 비닐 관능기와 알릴 관능기를 둘 다 갖는 아미드 또는 에스테르를 포함한다. 기타 특히 바람직한 가교결합제 및 방법은 본 명세서에서 참고로 인용된 제WO 94/20547호(공개일: 1994. 9. 15)에 기재되어 있는 가교결합제 및 방법을 포함한다. 이러한 바람직한 가교결합제는, 예를 들면, 폴리비닐 화합물(예: 고도로 에톡시화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 및 알릴 메타크릴레이트)과 폴리글로콜(예: 폴리에틸렌 글리콜)과의 혼합물을 포함한다.

본 발명을 실시하기에 유용한 중합체를 제조하는 바람직한 양태에 있어서, 부분적으로 중화된 형태인 α, β -에틸렌계 불포화 단량체의 수용액, 가교결합제, 개시제 및, 경우에 따라, 그래프팅 중합체 물질을 제조한다. 혼합물의 중합은 위에서 기재된 바와 같이, 개시제를 함유하는 혼합물의 온도를 상승시키거나, 산화환원형 개시제를 사용함으로써 개시될 수 있다. 일반적으로, 중합이 개시되는 온도 범위는 10 내지 45°C이다. 중합이 수행되는 온도는 사용되는 단량체의 종류 및 사용되는 특정 개시제 시스템에 크게 좌우된다. 바람직하게는, 중합의 최대 온도 범위는 50 내지 100°C, 가장 바람직하게는 60 내지 100°C이다. 중합 온도를 조절하는 방법은, 중합 동안 생성된 열을 제거하기 위하여 충분히 냉각시키는 한 중요하지 않다.

전형적으로, 생성된 중합체는 당해 기술분야에서 익히 공지된 방법을 사용하여 예비 사이징시키고 건조시킨다. 적합한 건조 방법으로는 유동 상 건조, 회전 건조, 강제 공기 오븐 및 강제 순환 밴드 건조기를 포함한다. 일부 예에서, 건조는 2개 이상의 단계, 즉 다단계 건조로 발생할 것이다. 다단계 건조에서, 예비 사이징된 중합체 입자는, 초기 단계 또는 단계들에서 부분적으로 건조되는데, 예를 들면, 초기 사이징된 중합체 입자가 약 25% 미만, 바람직하게는 약 20% 미만의 수분량으로 건조된다. 건조 단계를 완결시키는 동안 약 10% 미만, 바람직하게는 약 5% 미만의 수분량으로 건조된다. 건조의 개시 단계 또는 단계들 동안, 예비 사이징된 입자는 전형적으로 시트로 함께 용융된다. 건조를 완결시키면, 중합체는 보다 완벽하게 사이징되어 평균 직경이 약 0.8mm 미만인 입자를 형성한다. 이러한 사이징 동안, 극도로 작은 입자 크기를 특징으로 하는, 즉 입자 크기가 10μ 이하인 분진이 발생할 수 있다. 생성된 분진의 양은 제조 과정에 따라 변할 것이다. 바람직하게는, 최종 중합체 생성물은 평균 입자 크기가 160mm 이상이다.

흡수 특성을 향상시키기 위하여, 건조된 입자는 본 명세서에 참고로 인용된 제WO 93/05080호 및/또는 제WO 94/20547호에 기재되어 있는 과정에 따라 열 처리할 수 있다. 특히, 건조된 입자를 충분한 시간 동안 가열하여 모듈러스 및/또는 하중하의 흡수율(AUL)을 증가시킨다. 산화제(예: 브로메이트, 클로레이트, 클로라이트 또는 이들의 혼합물)를 가열 처리 전에 수 흡수성 중합체 내에 균일하게 분포시켜 상기 특성을 하나 이상 향상시킨다. 이러한 열 처리는 바람직하게는 약 170°C 이상, 보다 바람직하게는 180°C 이상, 가장 바람직하게는 약 190°C 이상의 온도에서 수행된다. 이러한 열 처리는 바람직하게는 약 250°C 미만, 보다 바람직하게는, 약 240°C 미만의 온도에서 수행된다. 그러나, 유리하게는, 본 발명의 조성물은 AUL이 우수하고, 열 처리를 필요로하지 않는 모듈러스를 갖는다.

열 처리 기간은 흡수 특성을 향상시키기에 충분해야 한다. 열 처리에 필요한 정확한 시간은 장치 선택에 의해 영향을 받을 수 있고, 생성물 특성을 조사하여 실험적으로 측정할 수 있다. 바람직하게는, 시간은 약 3분 이상, 보다 바람직하게는 약 5분 이상이다. 시간이 너무 긴 경우, 공정은 비경제적으로 되고, 흡수성 수자가 손상될 위험이 발생한다. 바람직하게는, 최대 가열 시간은 약 150분 이하, 보다 바람직하게는 60분 이하이다.

열 처리의 방법은 중요하지 않다. 예를 들면, 강제 공기 오븐, 유동 상 가열기, 가열된 스크류 컨베이어 등을 성공적으로 사용할 수 있다. 경우에 따라, 가열된 중합체를 취급시 용이하게 하기 위하여 재습윤화 시킬 수 있다. 이러한 재습윤화는 결합되지 않은 분진의 양은 감소시키지만, 이는 중합체 생성물을 응집시킬 수 있다.

중합체 입자의 흡수 특성을 향상시키는 또 다른 방법으로 중합체 입자의 표면을 가교결합시킬 수 있다. 표면의 가교결합 과정은 당해 기술분야에 익히 공지되어 있고, 예를 들면, 독일 특허 제4,244,548호 및 제4,020,780호, 유럽 특허 제605,150호, 및 미국 특허 제4,734,478호 및 제4,666,983호에 기재되어 있다.

이들 과정은 종합체 입자의 모듈러스 및/또는 하중하의 흡수율을 증가시킬 것이다.

유리하게는, 본 발명의 방법은 분산제(예: 휘발성 알콜) 또는 습윤제를 필요로 하지 않는다. 바람직하게는, 본 발명의 방법은 휘발성 알콜의 실질적인 부재하에 수행하고, 보다 바람직하게는, 휘발성 알콜의 부재하에 수행한다. 본 발명의 목적을 위하여, 휘발성 알콜은 비점이 150°C 미만인 알콜이다.

본 발명의 조성물은 기타 첨가제(예: 케이크방지제)를 임의로 포함할 수 있다. 케이크방지제는 익히 공지되어 있다. 실리카는 바람직한 케이크방지제의 예이다.

본 발명의 조성물은 개선된 겔 상 레질리언스를 나타낸다. 바람직하게는, 당해 조성물은 겔 상 레질리언스가 약 5mm 이상, 보다 바람직하게는 약 7mm이상, 더욱 바람직하게는 약 9mm 이상, 가장 바람직하게는 약 11mm 이상이다.

우수한 겔 상 레질리언스 및 감소된 겔 접착 특성 이외에도, 본 발명의 조성물은 결합제의 부재하에 제조된 건식 블렌딩된 조성물보다 더 원심분리 용량이 균일하고, 내마찰성이 개선된다. 바람직하게는, 본 발명의 조성물은 자유 유동하고, 응집되지 않는다. 놀랍게도, 본 발명의 조성물은 침투성이 개선된다.

본 발명의 초흡수성 종합체는 습기 흡수 제품[예: 일회용 기저귀, 생리대, 실금(失禁)용 의복 및 봉대]을 제조하는 데 유용다. 본 발명의 초흡수성 조성물은 수분 흡수 용량 및 유체 분포 특성이 우수하고 누수가 감소된, 얇은 일회용 기저귀 및 극도로 얇은 일회용 기저귀의 제조에 특히 유용하다.

본 발명의 목적을 위하여, 용어 "플러프"는 당해 기술분야의 숙련가들에게 이해된 의미를 갖는다.

본 발명의 조성물로 흡수 제품을 제조할 때에, 초흡수성 조성물은 섬유의 다공성 매트릭스와 혼합되거나 이에 접착되거나 이에 적층되거나 이에 분산될 수 있다. 이러한 매트릭스는 친수성 섬유(예: 우드 펄프 또는 플러프, 면 린터), 합성 섬유 또는 당해 섬유와 우드 펄프와의 혼합물을 사용하여 제조된다. 섬유는 성길게 하거나 부직포에서와 같이 결합시킬 수 있다. 합성 섬유는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르, 폴리에스테르의 공중합체 및 폴리아미드일 수 있다. 합성 섬유는 용융취입 섬유 또는 이들을 친수성이 되도록 처리한 섬유일 수 있다. 또한, 본 발명의 초흡수성 종합체는 흡수성 구조의 국소 영역 또는 구획에서 흡수 제품에 훈입시킬 수 있다.

전형적으로 흡수 제품(예: 일회용 기저귀)은 액체-불침투성 이면 물질, 액체 침투성 신체 접촉 물질 및 이면 물질과 접촉 물질 사이에 있는 액체 흡수 복합물로 제조된다. 액체 불침투성 이면 물질은 시판중인 폴리올레핀 필름으로부터 제조할 수 있고, 액체 침투성 접촉 물질은 뇨를 통과시킬 수 있고 젖게할 수 있는 시판중인 부직포 재료(예: 스펀본디드되거나 꼰 섬유상 웹)로부터 제조할 수 있다.

본 발명의 흡수 제품은 본 발명의 초흡수성 종합체를 5 내지 95중량%로 포함할 수 있다. 전형적인 흡수 제품에서, 본 발명의 초흡수성 종합체는, 초흡수성 종합체가 30 내지 70중량%로 존재하는 섬유 매트릭스에 분산될 수 있고, 당해 섬유 매트릭스는 제품의 약 30 내지 70중량%로 포함된다. 흡수 제품의 또 다른 형태에서, 초흡수제는 초흡수성 종합체가 약 30 내지 95중량%의 양으로 존재하는 봉쇄 구조로 존재할 수 있다. 분산된 초흡수성 종합체와 함유된 초흡수성 종합체와의 조합물도 공지되어 있다.

본 발명의 초흡수성 종합체 조성물의 개선된 겔 상 레질리언스는 초흡수성 종합체가 많이 충전된 흡수 제품에서 당해 조성물을 특히 유용하게 한다. 이는 종합체 대 플러프의 비율로서 표현할 수 있다. 본 발명의 바람직한 흡수 제품은 플러프에 대한 초흡수성 종합체와 황산알루미늄의 중량비가 0.3 이상, 보다 바람직하게는 0.5이상, 가장 바람직하게는 1 이상이다. 기저귀와 기타 흡수 제품의 구조는 익히 공지되어 있고, 흡수 제품에서 플러프로서 유용한 물질도 익히 공지되어 있다. 예를 들면, 미국 특허 제4,795,454호를 참고한다.

본 발명의 초흡수성 종합체는, 본 명세에 참고로 인용된 미국 특허 제3,669,103호, 제3,670,731호, 제4,654,039호, 제4,699,823호, 제4,430,086호, 제4,973,325호, 제4,892,598호, 제4,798,603호, 제4,500,315호, 제4,596,567호, 제4,676,784호, 제4,938,756호, 제4,537,590호, 제4,935,022호, 제4,673,402호, 제5,061,259호, 제5,147,343호, 제5,149,335호 및 제5,156,902호에 기재되어 있는 흡수성 제품의 제조에 사용할 수 있다.

본 발명의 특정 양태

다음 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이고, 제한하려는 의도는 아니다. 모든 부와 %는 달리 지시하지 않는 한 중량부와 중량%이다.

실시예 1

상품명 드라이테크(DRYTECH) 535 초흡수성 종합체 1300g, 분말형 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ 26g을 실험실 블렌더 속에 충전시킨다. 블렌더를 가동하고, 잘 혼합될 때까지 분말을 블렌딩시킨다. 그런 후, 분말을 연속적으로 블렌딩시키면서, 물 중의 3.3%의 보라놀 230-238 용액 27g을 미세 연무로서 분말 위에 분무시킨다. 용액을 첨가하고, 혼합물이 자유롭게 유동할 때까지 블렌딩을 계속한다. 최종 혼합물에 대한 물리적 특성 시험의 결과를 표 1에 요약한다.

실시예 2

분말형 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ 52g을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1의 과정을 반복한다.

실시예 3

분말형 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ 78g과 보라놀 40.5g을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1의 과정을 반복한다.

실시예 4

분말형 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ 를 알루미늄 클로로하이드레이트 분말로 대체시키고, 3.2%의 보라놀 용액 27.9g을

사용하는 것을 제외하고는, 실시예 2의 과정을 반복한다.

실시예 5

분말형 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ 26g과 알루미늄 클로로하이드레이트 분말 26g을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 4의 과정을 반복한다.

실시예 6

상품명 드라이테크 2035 초흡수성 중합체 1300g과 분말형 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ 53g을 실험실 블렌더 속에 충전시킨다. 블렌더를 가동하고, 잘 혼합될 때까지 블렌딩시킨다. 그런 후, 분말을 연속적으로 블렌딩시키면서, 물 중의 3.2%의 보라놀 230-238 용액 27.9g을 미세 연무로서 분말 위에 분무시킨다. 용액을 첨가하고, 혼합물이 자유롭게 유동할 때까지 블렌딩을 계속한다.

실시예 7

상품명 드라이테크 535 초흡수성 중합체 1200g과 분말형 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ 32g을 실험실 블렌더 속에 충전시킨다. 블렌더를 가동하고, 잘 혼합될 때까지 블렌딩시킨다. 그런 후, 분말을 연속적으로 블렌딩시키면서, 물 중의 4%의 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ 용액 40g을 미세 연무로서 분말 위에 분무시킨다. 용액을 첨가하고, 혼합물이 자유롭게 유동할 때까지 블렌딩을 계속한다.

실시예 8

상품명 드라이테크 535 초흡수성 중합체 1200g과 분말형 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ 24g을 실험실 블렌더 속에 충전시킨다. 블렌더를 가동하고, 잘 혼합될 때까지 블렌딩시킨다. 그런 후, 분말을 연속적으로 블렌딩시키면서, 물 중의 50%의 알루미늄 클로로하이드레이트 용액 48g을 미세 연무로서 분말 위에 분무시킨다. 용액을 첨가하고, 혼합물이 자유롭게 유동할 때까지 블렌딩을 계속한다.

[표 1]

실시예	원심분리용량(g/g)	PSI AUL(g/g)	0.6PSI AUL(g/g)	GBR 값(mm)
드라이테크 535대조군	30.1	25	10.8	0.5
드라이테크 535대조군	29.5	32	26	4.5
실시예 1	27.5	27	15	8.0
실시예 2	27.1	27	18	10.0
실시예 3	26.7	27	19	12.0
실시예 4	28.7	25	12	10.0
실시예 5	27.9	27	16	9.0
실시예 6	27.7	28	23	13.5
실시예 7	27.4	27	20	9.5
실시예 8	27.1	28	19	9.0

겔 상 레질리언스(GBR) 시험

우선, 0.9%의 염수 수용액 100g를 400mL들이 비커 속에서 측정한다. 그런 후, 초흡수성 중합체 10g을 염수 용액 속에 부어넣고, 혼합물이 결화될 때까지 교반한다. 그런 후, 생성된 겔을 15분 동안 방치시킴으로써 평형화시킨다. 그런 후, 평장된 겔 5g를 내부직경이 2.54cm(1)"인 실린더 속에서 측량한다. 그런 후, 중량이 3.6g인 플라스틱 피스톤과 질량이 200g인 플라스틱 피스톤을 실린더 속에 넣고, 겔을 압축시킨다. 셀 내에 압축된 겔의 높이를 측정하고, H_c (mm)로서 기록한다. 그런 후, 중량을 제거하고, 압축되지 않은 겔의 높이를 측정하고, H_d (mm)로서 기록한다.

GBR 값은 다음 수학식 1을 사용하여 계산한다.

$$GBR = H_c + H_d - 2(H_o)$$

위의 수학식 1에서,

H_c 는 압축된 겔의 높이(mm)이고,

H_d 는 감압 후 겔의 높이(mm)이고,

H_o 는 공극 용적(void volume)이 0인 겔 5g의 이론상 높이이다.

원심분리 용량법

300 내지 600mm(30 내지 50mm)의 단편인 중합체 샘플 0.200g를 $6.4 \times 7.6\text{cm}(2.5 \times 3\text{in})$ 의 직사각형 백에 첨가하고, 백을 밀봉시킨다. 블랭크를 포함하여 밀봉된 백을 30분 동안 0.9%의 NaCl 용액 속에

유지한다. 그런 후, 습은 백을 원심분리기[클레이 아담스 다이넥(Clay Adams Dynac) II, 모델 # 0103]의 바스켓 속에 장착시키고, 1600rpm에서 3분 동안 원심분리시킨다. 백을 제거하고, 칭량한 다음, 팽윤 용량을 측정한다.

하중하의 흡수율

하중하의 흡수율(AUL)을 다음과 같이 측정한다. 평균 직경이 300 내지 600mm(30 내지 50mm)인 단편이고 중량이 0.160 ± 0.005 g인 중합체 샘플을 원통형 셀 속에 장착시킨다. 목적하는 하중을 적용(각각 0.3 또는 0.6psi에 대해 각각 2.0 또는 3.9kPa 하중)하고, 중합체는 겔 층 바닥에 대해 제로인 액체 압력 헤드에서 중합체 하부의 스크린을 통하여 0.9중량%의 NaCl을 흡수한다. 용기의 중량 손실 또는 샘플 그룹의 중량 증가를 기록하여 인가된 압력의 함수로서 팽창률을 측정한다. 인가된 하중하의 팽윤 용량은 중합체의 중량당 수득한 액체의 중량으로써 기록한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

중합체를 다가 금속 염과 혼합하고, 이어서 당해 혼합물을, 중합체와 다가 금속 염과의 혼합물의 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 10중량%의 결합제와 밀접하게 접촉시킴(단, 접촉은 휘발성 알콜의 실질적인 부재하에 수행한다)을 포함하는, 개선된 초흡수성 중합체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 다가 금속 염의 양이 초흡수성 중합체의 겔 상 레질리언스 특성(gel bed resiliency property)을 향상시키기에 충분한 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 다가 금속 염이 황산알루미늄, 알루미늄 클로로하이드레이트 또는 이들의 혼합물인 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 결합제가 물인 방법.

청구항 5

수불용성 초흡수성 중합체를, 중합체의 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 8중량%의 황산알루미늄과 건식 블렌딩시켜 혼합물을 형성하는 단계(A) 및

당해 혼합물을, 혼합물의 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 5%의 물과 접촉시키는 단계(B)를 포함하는, 개선된 초흡수성 중합체의 제조방법.

청구항 6

중합체를, 중합체의 중량을 기준으로 하여, 0.5 내지 10중량%의 다가 금속 염과 건식 블렌딩시켜 혼합물을 형성하는 단계(A) 및

당해 혼합물을, 혼합물의 중량을 기준으로 하여, 0.1 내지 10중량%의 결합제와 접촉시키는 단계(B)로부터 생성된 물질을 포함하는 개선된 초흡수성 중합체 조성물.

청구항 7

겔 상 레질리언스가 5mm 이상이고 원심분리 용량이 20g/g 이상인, 겔 점착 특성이 저하된 초흡수성 중합체 조성물.

청구항 8

제7항에 있어서, 초흡수성 중합체 100중량부와 알루미늄 클로로하이드레이트, 황산알루미늄 또는 이들의 혼합물 0.5 내지 10중량부를 포함하는 조성물.

청구항 9

제6항 내지 제8항 중의 어느 한 항에 따르는 조성물을 포함하는 흡수 제품.

청구항 10

제9항에 있어서, 플러프에 대한 초흡수성 중합체와 황산알루미늄의 중량비가 0.5 이상인 기저귀 부속물 또는 기저귀인 제품.