

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup> A61L 15/00 C08F 8/00	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2002년 12월 06일 10-0336706 2002년 05월 02일
(21) 출원번호 (22) 출원일자 번역문제출일자 (86) 국제출원번호 (86) 국제출원일자 (81) 지정국	10-1996-0701458 1996년 03월 21일 1996년 03월 21일 PCT/EP1994/03153 1994년 09월 21일 국내특허 : 오스트레일리아 캐나다 체코 헝가리 슬로바키아 우크라이나 미국 EA 유라시아특허 : 벨라루스 러시아 EP 유럽특허 : 핀란드	(65) 공개번호 (43) 공개일자 (87) 국제공개번호 (87) 국제공개일자
(30) 우선권주장	P4333056.8 1993년 09월 29일 독일(DE)	특 1996-0704585 1996년 10월 09일 WO 1995/09014 1995년 04월 06일
(73) 특허권자	케미셰 파브릭 스톡하우젠 게엠베하 독일 데-47805 크레펠트 배커파트 25	
(72) 발명자	헬무트 브렘 독일연방공화국, 데-47800 크레펠트, 다쉬슈트라세 22 한스-게오르그 하르탄 독일연방공화국, 데-47625 케벨라르 랑크 슈트라트 1	
(74) 대리인	신정건, 나영환, 이상섭	

심사관 : 김수미

(54) 수성액체를 흡수할 수 있는 분말형 중합체, 그 제조방법 및 흡수제로서의 용도

명세서

- <1> 본 발명은 팽윤성 및 수성 액체 보유능이 개선된 초흡수제로 일컬어지는, 물 및 수성 액체를 흡수하는 분말형의 가교된 중합체에 관한 것이다.
- <2> 본 발명은 또한 이러한 중합체를 제조하는 방법 및 흡수성 위생 물품 및 그 기술 분야에서 상기 중합체를 사용하는 방법에 관한 것이다.
- <3> 초흡수제는 수불용성의 가교된 중합체로서, 팽윤 및 히드로겔 형성하에서 다량의 체액(예, 소변 또는 혈액) 또는 기타 수성 액체를 흡수할 수 있으며 이렇게 흡수된 액체 양을 특정한 압력하에서 보유할 수 있다. 이러한 특징적인 흡수성으로 인해, 상기 중합체는 주로 위생 물품, 예를 들면 기저귀 및 생리대에 사용된다.
- <4> 현재 시판되는 초흡수제는 수산화 나트륨 용액 또는 수산화 칼륨 용액으로 부분 중화시킨 가교된 폴리아크릴산 또는 가교된 전분-아크릴산 그래프트 중합체이다. 분말형 초흡수제는 대체로 다음 두가지 방법에 의해 제조된다.
- <5> 첫번째 방법에 의하면, 부분적으로 중화시킨 아크릴산 수용액을 다작용성 가교제의 존재하에서 라디칼 중합 반응에 의해 겔로 전환시킨 후, 그 겔을 분쇄하고, 건조시키고, 미분하여, 소정 입경의 것을 선별해낸다. 상기 용액 중합 반응법은 연속적으로 또는 불연속적으로 수행할 수 있다. 특허 문헌에 따르면, 농도 비, 온도, 가교제의 종류와 양, 그리고 개시제에 따라 다양한 스펙트럼을 갖는 물질이 제조된다. 종래 방법은, 예를 들면 미국 특허 제4 286 082호, 독일 특허 제27 06 135호 및 미국 특허 제4 076 663호에 기재되어 있다.
- <6> 두번째 방법은 역 서스펜션 중합 반응과 에멀션 중합 반응을 포함한다. 이 방법에서는, 부분적으로 중화된 아크릴산 수용액을 보호 콜로이드 또는 유화제에 의해 소수성 유기 용매중에 분산시키면, 라디칼 개시제에 의해 중합 반응이 개시된다. 이 중합 반응이 완결된 후, 반응 혼합물로부터 물을 공비(共沸) 제거하고 그 중합체 생성물을 여과하여 건조시킨다. 이 가교 반응은 다작용성 가교제를 혼합하여 수행할 수 있는데, 이 다작용성 가교제는 중합 반응에 의해 및/또는 상기 제조 단계 중 한 단계에서 적당한 가교제를 상기 중합체의 작용기와 반응시킴에 의해, 단량체 용액 중에 용해된다. 이 원리는, 예컨대 미국 특허 제43 40 706호, 독일 특허 제37 13 601호 및 독일 특허 제28 40 010호에 개시되어 있다.
- <7> 초기에는, 액체와 흡수제의 접촉시 매우 높은 팽윤능(자유 팽윤능으로도 언급됨)을 갖는 것만이 초흡수제의 개발에 있어 주 관건이 되었었다. 그러나, 이후, 흡수된 액체의 양 뿐만 아니라 팽윤된 겔의 안정성 또한 중요한 문제로 부각되었다. 그러나, 한편으로 팽윤능 또는 자유 팽윤 용량으로 언급되는 흡수능과 또 다른 한편의 겔의 강도는 미국 특허 제32 47 171호 및 미국 재발행 특허 제32 649호를 통해 알려진 바와 같이 반대되는 특성을 나타낸다. 이는 흡수능이 특히 높은 중합체는 팽윤된 겔의 강도가 불량하여 체중이 가해지는 경우 부과 압력하에서 겔이 변형될 수 있을 뿐 아니라 액체 분배 및 액체 흡수가

동시에 저해된다는 것을 뜻한다. 미국 재발행 특허 제32 649호에 의하면, 기저귀 구조물 내의 이러한 초흡수제의 특성들, 즉 액체 흡수성, 액체 송수성 및 피부에 닿는 기저귀의 건조성 간에 조화로운 관계가 보장될 수 있다. 이 특허에서, 중합체는 먼저 자유롭게 팽윤한 후의 후속 압력하에서 액체를 보유할 수 있을 뿐만아니라, 동시 작용 압력에 대해서도, 즉 상기 액체를 흡수하는 동안에 압력이 가해지더라도 액체를 흡수한다는 사실이 중요하다. 이러한 경우의 예로는 실제로 사람이 위생 물품 위에 앉거나 또는 누웠을 때, 또는 예컨대 다리 운동에 의해 전단력이 작용할 때를 들 수 있다. 이러한 특정 흡수성은, 예를 들면 유럽 특허 제0 339 461 A호에서는 하중하에서의 흡수성(AUL)으로 언급된다.

- <8> 요구되는 특성들, 즉 높은 보유능, 높은 겔의 강도 및 하중하에서의 높은 흡수성을 겸비한 초흡수 중합체를 얻기 위해서는 상기 분말형 중합체를 연속적인 단계로 처리하여야 한다는 것이 공지되어 있다.
- <9> EP 0 083 022 B1, DE-OS 33 14 019 및 DE 35 23 617 A1에는 상기 중합체를 카르복실기와 반응하는 두개 이상의 작용기를 함유하는 화합물로 표면 가교 처리하는 것이 기재되어 있는데, 특히 폴리올을 이용하는 것이 언급되어 있다.
- <10> DE 40 20 780 C1에 따르면, 초흡수 중합체 분발을, 물 및/또는 알코올을 사용하여 임의로 희석한 알킬렌 카르보네이트와 가열함으로써 상기 중합체의 하중하의 팽윤능이 개선된다.
- <11> 그러나, 상기 수팽윤성 분말상 중합체를 이 중합체의 하나 이상의 작용기와 자동적으로 반응할 수 있는 화합물로 제2 처리함으로써 결과적으로 팽윤능이 감소하게 된다. EP 0 089 022 B1 및 EP 0 450 923 A에 의하면, 상기 제2 처리로 인한 팽윤능은 과다한 양의 제2 처리제를 사용하는 경우에 특히 크게 감소한다.
- <12> 따라서, 팽윤능 또는 보유능은 자동적으로 감소하게 되는데, 이는 상기 제2 처리가 수팽윤성 중합체 입자를 추가로 가교시키기 때문이다.
- <13> DE 40 20 780 C1, EP 0 450 924 A 및 EP 0 339 461 A에 의하면, 수팽윤성 수지가 얻어지는데, 이것을 수팽윤성 미립자 중합체의 제2 처리에 사용한다. 이 수지는 개선된 하중하의 팽윤능을 가지며, 그것의 보유능은 가교 밀도 및 압력 하중을 증가시킴에 따라 감소하는데, 예를 들면 20 g/cm<sup>2</sup> 에서 60 g/cm<sup>2</sup> 으로 증가시킴에 따라 26 g/g 에서 8 g/g로 감소한다. 이러한 사실은 상기 총 농도에 대한 고찰하에 표 1에 요약되어 있다.
- <14> 심미적 이유로, 그리고 환경 및 생태학적 측면에서 위생 물품의 크기 및 두께를 감소시키고자 하는 추세에 부응하기 위해, 예를 들면 기저귀내 부피가 큰 플러프 펄프(fluff pulp) 부분을 감소시키고 이와 동시에 초흡수제의 부분을 증가시킬 수 있다. 그러나, 이 경우 상기 초흡수제는 플러프 펄프에 의해 종래 수행되었던 액체 흡수 및 액체 수송에 관한 추가의 기능을 가져야 한다.

&lt;15&gt;

[표 1]

	처리제		티백 보유능 g/합	하중하(g/cm <sup>2</sup> )에서의 흡수능(g/g)				
	종류	양 %		0	14	20	40	60
DE 40 20 780				총 농도 : 31.6 mg/cm <sup>2</sup>				
분말 A	-	-	45 <sup>1)</sup>			6 <sup>2)</sup>		
실시예 9	EC <sup>4)</sup>	0.5	43			28		
실시예 10	EC	1.0	41			32		
실시예 11	EC	1.5	40			34		
실시예 12	EC	2.0	37			34		
실시예 13	EC	2.5	32			32		
EP A 04 50 924				총 농도 : 5.2 mg/cm <sup>2</sup>				
분말 A1	-	-	54 <sup>2)</sup>	10 <sup>3)</sup>				
실시예 1	GL <sup>5)</sup>	0.75	42	25				
분말 A2	-	-	62	9.5				
실시예 3	GL	1.0	43	29				
EP A 03 39 461				총 농도 : 31.6 mg/cm <sup>2</sup>				
표 3 실시예 1	데이터없음			42		26 <sup>2)</sup>	13	8

- <17> 1) 30 분간 원심 분리. 0.9% NaCl  
 <18> 2) 60 분간 원심 분리. 0.9% NaCl  
 <19> 3) 30 분간 원심 분리. 합성 뇨(尿) 1 psi = 6.895 × 10<sup>3</sup>Pa  
 <20> 4) 에틸렌 카르보네이트  
 <21> 5) 글리세롤

<22> 그러나, 기저귀에 40 또는 60 중량%에 이르는 분량으로 종래의 초흡수제를 사용하면, 시판 제품의 용도가 크게 제한되게 되는 상당한 불이익을 초래한다. 이는 응집된 겔에 의해 야기되는 "겔 블로킹"으로 공지된 현상과 이에 따른 흡수율 및 흡수량 감소, 특히 증가된 하중하에서의 흡수율 및 흡수량 감소로 인한 것이라 여겨진다. 따라서, 기저귀 구조물 또는 기타 기술적인 용도에서 중합체 부분이 증가된 초흡수제로 사용하는 경우, 증가된 총 농도에서 하중하의 평윤능이 높은 중합체를 제공하는 것이 본 발명의 목적이다.

- <23> (a) 25~100 몰%의 범위까지 중화되는 중합된 불포화, 중합성 산 기 함유 단량체 55~99.9 중량부,  
 <24> (b) (a) 성분과 공중합 가능한 중합된 불포화 단량체 0~40 중량부,  
 <25> (c) 가교제 0.1~5.0 중량부, 및  
 <26> (d) 수용성 중합체 0~30 중량부

<27> 로 이루어지며(성분 (a) 내지 (d)의 중량부는 무수 중합체의 중량을 기준으로 한 것임), 혈액과 같은 수성 액체 또는 장액성 액체를 흡수할 수 있는 분말형의 수불용성 가교 중합체를 150℃~250℃에서 상기 중합체내의 두개 이상의 작용기, 바람직하게는 산 기와 반응하는 화합물로 표면 가교 처리한 것을, 150℃~250℃의 온도에서 물 0.1~5 중량부의 존재하에 상기 중합체내의 두개 이상의 작용기와 반응하는 화합물 0.1~5 중량부를 사용하여 한번 더 표면 가교 처리하는 경우, 보유능이 높고, 20 g/cm<sup>2</sup> 이상 하중에서의 증가된 평윤능을 보유할 뿐 아니라, 증가된 총 농도에서 하중하의 평윤능이 높은 수평윤성 중합체가 얻어진다는 것이 밝혀졌다.

- <28> 상기 중합체의 산 기는 카르복실 기인 것이 바람직하다.
- <29> 가교 밀도가 증가하는 경우에 흡수성이 저하된다는 관찰과는 대조적으로, 표면 가교처리를 반복하는 본 발명의 방법은 놀랍게도 증가된 하중하에서, 그리고 증가된 증 농도에서 모두 팽윤능이 개선된 중합체를 제공한다.
- <30> 본 발명에서 사용하고자 하는 물 흡수 중합체는 산 기, 예를 들면 아크릴산, 메타크릴 산, 2-아크릴아미도-2-메틸프로판 설폰산 기를 함유하는 단량체 또는 상기 단량체들의 혼합물 55~99.9 중량부를 중합하여 얻어진다. 상기 단량체의 산기는 25~100 몰%의 범위까지 중화되어, 예컨대 나트륨, 칼륨 또는 암모늄 염으로서 존재한다. 상기 중화 정도는 약 50 몰% 이상인 것이 바람직하다. 50~80 몰%의 범위까지 중화되는 가교된 아크릴 산 또는 메타크릴 산으로 이루어진 중합체가 특히 바람직하다.
- <31> 물 흡수 중합체의 제조에 적합한 추가 단량체는 0~40 중량부의 아크릴아미드, 메타크릴아미드, 히드록시에틸 아크릴레이트, 디메틸아미노알킬(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필 아크릴아미드, 또는 아크릴아미도프로필 트리메틸암모늄 클로라이드를 포함한다. 이들 단량체를 40 중량부 초과로 포함하면, 상기 중합체의 팽윤능이 변형될 것이다.
- <32> 가교제로서 두개 이상의 에틸렌계 불포화 이중 결합 또는 하나의 에틸렌계 불포화 이중 결합 및 산 기와 반응하는 하나의 작용기를 갖는 어떠한 화합물도 사용할 수 있다. 그 예로는 폴리올의 아크릴레이트 및 메타크릴레이트, 예를 들어, 부탄디올 디아크릴레이트, 헥산디올 디메타크릴레이트, 폴리글리콜 디아크릴레이트, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트 또는 알릴 아크릴레이트, 디알릴 아크릴아미드, 트리알릴 아민, 디알릴 에테르, 메틸렌비스아크릴아미드 또는 N-메틸올아크릴아미드 등이 있다.
- <33> 상기 물흡수 중합체 내의 수용성 중합체로서, 부분적으로 또는 완전히 비누화된 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 피롤리돈, 전분, 전분 유도체, 폴리글리콜 또는 폴리아크릴산 0 내지 30 중량부가 포함될 수 있다. 상기 중합체의 분자량은 그것이 수용성이라면, 그리 중요하지 않다. 수용성 중합체로는 전분, 폴리비닐 알코올 또는 이러한 중합체들의 혼합물이 바람직하다. 상기 물 흡수 중합체 중 이러한 수용성 중합체의 양은, 특히 전분 및/또는 폴리비닐 알코올을 수용성 중합체로서 사용하는 경우, 약 1~5 중량부가 바람직하다. 상기 수용성 중합체는 산 기 함유 중합체를 함유하는 그래프트 중합체로서 존재할 수 있다.
- <34> 부분적으로 중화된 아크릴 산의 가교 중합 반응에 의해 얻어지는 중합체 외에도 그래프트 중합된 전분 또는 폴리비닐 알코올을 일부 더 포함하는 것이 사용하기에 바람직하다.
- <35> 사용된 흡수제-중합체의 입자 모양에 관하여서는 특별한 제한이 없다. 그 중합체는 역 서스펜션 중합 반응에 의해 제조한 작은 비이드 형태이거나 또는 상기 용매 중합 반응에 의해 생긴 겔 상태의 괴체(塊體)를 건조시키고 미분쇄함으로써 얻은 불규칙한 모양의 입자 형태가 될 수 있다. 대체로, 입자 크기는 20 내지 2,000  $\mu\text{m}$ 이고, 바람직하게는 50 내지 850  $\mu\text{m}$ 이다.
- <36> 화합물의 다작용성 기와 분말형 중합체의 반응하에 상기 표면 가교 처리에 필요한 열 처리를 150~250 $^{\circ}\text{C}$ , 바람직하게는 170~200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 수행한다.
- <37> 적당한 온도는 처리제의 종류에 따라, 그리고 상기 선택된 반응 조건에서 반응 성분의 체류 시간에 따라 좌우된다.
- <38> 150 $^{\circ}\text{C}$  온도에서는, 수 시간 동안 열처리하여야 하는 반면, 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 몇분간, 예를 들면 0.5 내지 5 분으로도 소정의 특성을 얻기에 충분하다. 상기 표면 가교용 열처리는 종래의 건조기 또는 오븐, 예를 들면 회전식 가마, 패들 건조기, 디스크 건조기 또는 적외선 건조기 중에서 수행할 수 있다.
- <39> 본 발명에 따라 반복되는 표면 가교 처리는 첫번째 표면 가교 과정과 동일한 조건하에서 또는 변형된 조건하에서 수행될 수 있다.
- <40> 따라서, 본 발명의 상기 첫번째 표면 가교 처리 및 반복 처리시, 산 기와 반응하는 2 이상의 작용성을 갖는 화합물로서 동일하거나 상이한 화합물들을 사용할 수 있다. 폴리올, 폴리아민, 알킬렌 카르보네이트를 단독으로 또는 혼합하여 이러한 반응성, 표면 가교용 화합물로서 사용하는데, 에틸렌 카르보네이트 글리세롤, 디메틸프로피온산, 폴리에틸렌 글리콜 및 트리에탄올아민이 바람직하다. 상기 표면 가교용으로 사용되는 화합물은 수용액의 형태로 사용할 수 있다.
- <41> 본 발명의 중합체는 다량의 생리혈, 뇨(尿) 또는 기타 체액을 빠르게 흡수하는 성질을 가지므로, 기저귀, 생리대 및 실금용품 또는 상처 드레싱용 물품으로 사용하기에 특히 적당하다.
- <42> 본 발명에 따라 두번 후처리된 중합체는, 예를 들면 종이, 플러프 펄프 또는 합성 섬유와 혼합함으로써 또는 상기 흡수제를 종이, 플러프 펄프 또는 부직포 텍스타일로 만든 기재들 사이에 분배시키므로써 또는 웹을 형성하도록 담체들 중에 성형함으로써 각종 용도의 흡수성 제품으로 사용된다.
- <43> 동시 작용하는 압박 하중에서 본 발명 중합체의 흡수율 및 흡수 속도는 상기 출발 생성물에 비해 상당히 개선되었다. 본 발명의 흡수제는 압력하에서도 흡수된 액체를 보유하기 때문에, 특히 사용이 수월하다. 그것은 플러프 펄프와 같은 친수성 섬유 물질에 대해 이제껏 가능했던 것보다 더 높은 농도, 즉 플러프 펄프 분량이 감소된 농도로 사용하기에 특히 적합한데, 98~20 중량%의 친수성 섬유 및 2~80 중량%, 바람직하게는 15~70 중량%, 가장 바람직하게는 25~60 중량%의 흡수용 수지로 이루어진 구조물 내에서 탁월한 흡수 특성을 보인다.
- <44> 놀랍게도 진술한 방법에 따라 제조된 초흡수제는 하중하에서의 액체 흡수능이 크게 향상되며 높은 겔의 강도 및 높은 보유능을 동시에 갖는다. 특히, 단지 15분 만에 상기 총 흡수능의 80%가 발휘될 정도로 하중하에서 초기 액체 흡수율이 매우 높다.
- <45> 34 g/g 이상의 보유능값에서, 본 발명의 중합체는 40 g/cm<sup>3</sup>의 하중에서 0.9% NaCl 용액에 대한 팽윤능이 22 g/g 이상이다. 60g/cm<sup>3</sup>의 하중하에서는 0.9% NaCl 용액에 대해 18 g/g 이상이 흡수된다.

<46> 당해 기술 분야의 중합체와 비교하면 그 차이는 명백해질 것이다. 표면 하중이 두배이고 압력이 40 g/cm<sup>2</sup>에 이르는 경우, EP 0 339 461 A에 기재된 중합체의 팽윤능은 0.9% NaCl 용액에 대해 9 g/g인 반면, 본 발명의 중합체는 18 g/g 이상을 흡수한다.

<47> 하중하에서 중합체의 흡수율을 측정하는 통상의 시험에서, 본 발명의 초흡수제는 증가된 하중하에서 개선된 흡입력을 보여준다.

<48> 높은 팽윤능 또는 보유능과 함께, 본 발명의 중합체는 공지된 초흡수제 보다 훨씬 높은 팽윤압을 갖는다.

<49> 또한, 본 발명의 중합체는 전류 전도 케이블 또는 광 전송 케이블에서 물 또는 수성 액체에 대한 흡수제 성분으로서, 포장 재료내 성분으로서, 토양 개질제로서, 그리고 식물 생육을 위한 인공 토양으로서 유용하다.

<50> [시험 방법]

<51> 상기 물 흡수 중합체의 특성을 규명하기 위해, 보유능(TB) 및 0.9% NaCl- 용액에 대한 하중하의 흡수능(AUL)을 측정하고 그 팽윤압을 결정하였다.

<52> a) 티백 시험 방법에 따라 보유능을 측정하여 3회 측정시의 평균값을 기록하였다. 약 200 mg의 중합체를 티백에 주입하고 20 분간 0.9% NaCl 용액 중에 함침시켰다. 그 후, 티백을 원심분리기(직경: 23cm; rpm: 1,400)에서 5분간 원심분리하고 그 중량을 측정하였다. 물 흡수 중합체를 함유하지 않은 티백을 바탕값으로 사용하였다.

$$\text{보유능} = \frac{\text{중량} - \text{바탕값}}{\text{최초 중량}} \text{ g/g}$$

<54> b) EP 0 339 461 A, 제7면에 기재된 방법에 따라 하중(압력 하중 : 20, 40, 60 g/cm<sup>2</sup>)하에서의 0.9% NaCl 용액 흡수량을 측정하였다.

<55> 최초 중량의 초흡수제를 하단에 체를 구비한 원통에 넣고 상기 분말에 각각 20, 40 및 60 g/cm<sup>2</sup>의 압력을 발휘하는 피스톤을 실었다. 이어서, 그 원통을 수요-흡수율-시험기(DAT)상에 놓고 상기 초흡수제가 1 시간동안 0.9% NaCl 용액을 흡수하게 하였다. 이 시험을 40 g/cm<sup>2</sup>의 하중에서 최초 중량의 두배 및 세배가되는 초흡수제를 사용하여 반복하였다.

<56> c) 팽윤압의 측정은 스티븐 L.F.R.A 텍스처 분석기(영국, 헤르트포셔셔, 세인트 알반스 AL1 1 Ex, 실험실 지국, 씨. 스티븐스 & 썬 LTD.)를 사용하여 수행하였다.

<57> 상기 장치의 일부를 이루는 원통형 유리 측정 장치는 높이 3.5 cm, 직경 2.5 cm이다. 따라서, 상기 원통의 표면적은 4.91 cm<sup>2</sup>이다.

<58> 크기 분획이 20~50 메쉬인 초흡수제 0.500 g을 직경 2.7 cm의 측정용 원통내에 넣어 무게를 달고 0.9% NaCl 용액 10 ml를 첨가하였다. 그 후, 상기 측정용 원통은 상승 단계에 의해 원통형 측정 도구 하부 지지와 측정용 원통내의 샘플 표면간 거리가 12 mm에 달할 때까지 위로 이동되었다. 깔이 팽창함에 따라, 측정용 원통은 쌍방 하중 감지 셀에 대해 위쪽으로 압박되며 그 하중을 상기 장치에서 g 단위로 판독하였다.

<59> d) 매트릭스로부터 중합체의 흡수능을 측정하기 위해, 직경 6 cm, 중량 2 g의 둥근형 플러프 패드를 0.9% NaCl 용액들이 상이한 분량으로 담긴 페트리 (Petri) 접시에 놓아 함침시켰다. 중합체 0.20 g을 내경이 25.8 mm이고 하부에 체조직 (메쉬 너비 36 μm)을 갖는 플렉시 글라스의 원통에 넣어 무게를 달고 거기에 무게 106 g, 직경 25 mm의 펀치를 적재하였다. 그 원통 그룹(원통, 중합체, 펀치)의 무게를 달고(A) 상기 수분 패드의 중앙에 놓았다. 1 시간 후, 상기 원통 그룹의 무게를 다시 달았다(B).

$$\text{흡수능} = \frac{B-A}{0.20} \text{ g/g}$$

### 실시에

<61> [비교 중합체 A]

<62> 용액 중합법에 의해 제조되었으며, 트리알릴아민과 가교되어 있고 70 몰%의 범위까지 중화된 나트륨 염 형태로 존재하는 폴리아크릴 산을, 건조 및 분쇄한 후 90 내지 850 μm으로 체분별하고 50% 에틸렌 카르보네이트 용액 1 중량%를 사용하여 DE 40 20 780에 따라 후처리하였다. 그 특징적인 값을 표 2 및 3에 수록하였다.

<63> [표 2]

보유능(g/g)	하중하의 흡수능(AUL)			팽윤압(g)
	20 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	40 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	60 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	
39.5	28.0	16.0	9.5	440

<65> [표 3]

<66> 총 농도에 따른 흡수능

총 농도(mg/cm <sup>2</sup> )	31.6	63.2	94.7
40(g/cm <sup>2</sup> ) 하중하의 흡수능(AUL) (g/g)	16.0	8.2	6.0

<68> [실시에 1]

<69> 비교 중합체 A를 연속하여 1,000 kg/h 속도의 패들 믹서내로 주입하고 50% 에틸렌 카르보네이트 용액 1 중량%와 혼합하였다. 이 처리 용액을 믹서내의 이성분 노즐에 의해 미분 방식으로 첨가하였다.

<70> 열처리를 위해, 185℃의 증기에 의해 가열된 디스크 모양의 회전식 혼합 부품들을 장착한 건조기 내에 상기 혼합물을 90 kg/h로 연속하여 넣었다. 이어서, 상기 혼합물을 유체 베드내의 공기로 냉각하였다. 상기 특징적인 값을 표 4 및 표 5에 수록하였다.

<71> [표 4]

보유농(g/g)	하중하의 흡수능(AUL)			팽윤압(g)
	20 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	40 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	60 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	
35.5	33.0	25.0	20.5	770

<73> [표 5]

<74> 총 농도에 따른 흡수능

총 농도(mg/cm <sup>2</sup> )	31.6	63.2	94.7
40(g/cm <sup>2</sup> ) 하중하의 흡수능(AUL) (g/g)	25.0	20.5	16

<76> [실시에 2]

<77> 실시에 1에서와 같은 이성분 노즐에 의해 비교 중합체 A 1,000 kg을 2 kg의 글리세롤, 10 kg의 물 및 12 kg의 에탄올로 이루어진 용액과 연속적으로 혼합하고 중간 사일로(silo)에 저장하였다.

<78> 표면 가교 처리된 중합체 분말 80 kg을 180℃의 증기에 의해 가열한, 낫 모양의 혼합 부품들이 장착되어 있는 패들 믹서에 연속하여 매시간마다 넣었다. 약 30분의 평균 체류 시간 후, 차가운 수송 스크루우내에서 냉각시켰다. 상기 분말형 중합체의 시험 데이터를 표 6, 표 7 및 표 8에 수록하였다.

<79> [표 6]

보유농(g/g)	하중하의 흡수능(AUL)			팽윤압(g)
	20 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	40 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	60 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	
36.5	32	24	19	680

<81> [표 7]

<82> 총 농도에 따른 하중하에서의 흡수능

총 농도(mg/cm <sup>2</sup> )	31.6	63.2	94.7
40(g/cm <sup>2</sup> ) 하중하의 흡수능(AUL) (g/g)	24.5	21	15

<84> [표 8]

&lt;85&gt;

매트릭스로부터 하중하에서의 흡수능의 측정

	실시예 2의 중합체	비교 중합체 A
패드내 염화 나트륨 용액(g)	중합체에 의해 흡수된 염화 나트륨 용액의 양(g/g)	
30	29.0	23.0
21	24.5	16.0
15	21.0	10.5
9	15.0	10.0

&lt;87&gt;

[비교 중합체 B]

&lt;88&gt;

(아크릴산에 대해) 3 중량%의 폴리비닐 알코올의 존재하에 용액 중합법에 의해 제조되었으며, 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트와 가교되어 있고 70 몰%의 범위까지 중화된 나트륨 염 형태로 존재하는 폴리아크릴 산을, 건조 및 분쇄한 후 120 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 입자 크기로 체분별하였다.

&lt;89&gt;

50% 에틸렌 카르보네이트 수용액 1 중량%로 피복한 상기 중합체 분말의 제2 처리를 DE 40 20 780에 따라 회전식 관형 가마에서 수행하였다. 생성된 분말형 중합체의 테스트 데이터를 표 9에 수록하였다.

&lt;90&gt;

[표 9]

보유능(g/g)	하중하의 흡수능(AUL)			팽윤압(g)
	20 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	40 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	60 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	
42	27	12.5	9.0	380

&lt;92&gt;

[실시예 3]

&lt;93&gt;

비교 중합체 B를 폴리에틸렌 글리콜 300 5부, 물 10부 및 에탄올 5부로 이루어진 용액 2 중량%와 함께 고속 믹서 내에 적가 혼합한 후, 180 $^{\circ}\text{C}$ 로 예열되었으며 증기 후드가 구비되어 있는 회전식 관형 가마에서 60 분간 가열하였다. 냉각하고 0.6% 이상 크기를 체분별한 후의 상기 분말형 중합체는 다음의 특성을 갖는다.

&lt;94&gt;

[표 10]

보유능(g/g)	하중하의 흡수능(AUL)			팽윤압(g)
	20 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	40 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	60 g/cm <sup>2</sup> (g/g)	
36	30.5	22	18	650

**(57) 청구의 범위****청구항 1**

(a) 25~100 몰%의 범위까지 중화되는 중합된 불포화, 중합성 산 기 함유 단량체 55~99.9 중량부,

(b) (a) 성분과 공중합 가능한 중합된 불포화 단량체 0~40 중량부,

(c) 가교제 0.1~5.0 중량부, 및

(d) 수용성 중합체 0~30 중량부

로 이루어지며(상기 (a) 내지 (d)의 중량은 무수 중합체의 중량을 기준으로 함 것임), 표면 가교 하에 산 기와 반응하는 2 이상의 작용성을 갖는 화합물과 함께 150 $^{\circ}\text{C}$ ~250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도로 가열한, 물, 수성 액체 또는 장액성 액체를 흡수하는 분말형의 불용성 수팽윤성 가교 중합체로서, 상기 중합체 분말을 150 $^{\circ}\text{C}$ ~250 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서, 산 기와 반응하는 2 이상의 작용성을 갖는 화합물 0.1~5 중량부를 사용하여 한번 더 표면 가교 처리한 것을 특징으로 하는 물, 수성 액체 또는 장액성 액체를 흡수하는 분말형의 불용성 수팽윤성 가교 중합체.

**청구항 2**

(a) 25~100 몰% 의 범위까지 중화되는 중합된 불포화, 중합성 산 기 함유 단량체 55~99.9 중량부.

(b) (a) 성분과 공중합 가능한 중합된 불포화 단량체 0~40 중량부,

(c) 가교제 0.1~5.0 중량부, 및

(d) 수용성 중합체 0~30 중량부

로 이루어지며(상기 (a) 내지 (d)의 중량은 무수 중합체의 중량을 기준으로 함 것임), 산 기와 반응하는 2 이상의 작용성을 갖는 화합물과 함께 150℃~250℃의 온도로 가열한, 수성 액체 또는 장액성 액체를 흡수하는 분말형의 수불용성 가교 중합체의 제조 방법으로서, 상기 중합체 분말을 150℃~250℃의 온도에서, 산 기와 반응하는 2 이상의 작용성을 갖는 화합물 0.1~5 중량부를 사용하여 한번 더 표면 가교 처리하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 3

제1항에서 정의한 물 흡수 중합체를 물 및 수성 액체의 흡수제로 포함하는 체액 흡수용 구조물.

### 청구항 4

총 중량을 기준으로 2~80 중량%의 제1항에서 정의한 분말형 중합체와 친수성 섬유를 포함하는, 물 및 수성 액체 흡수용 구조물.

### 청구항 5

제1항 에서 정의한 중합체를 포함하는, 전류 전도 케이블 또는 광 전송 케이블 중의 물 또는 수성 액체 흡수 성분, 포장 재료내의 성분, 토양 개선제 또는 식물 생육을 위한 인공 토양.

### 요약

본 발명은 무수 중합체 중량에 대한 중량% 를 기준으로, (a) 25 몰% 이상의 범위까지 중화되는 중합된 불포화 중합성 산기-함유 단량체 55~99.9 중량% ; (b) (a) 성분과 함께 공중합 가능한 중합된 불포화 단량체 0~40 중량% ; (c) 가교제 0.1~5.0 중량% 및 (d) 수용성 중합체 0~30 중량% 로 이루어지며, 표면 가교하에 150℃ - 250℃ 의 온도로, 산기와 반응하는 2 이상의 작용성을 갖는 화합물과 함께 가열한, 물, 수성 액체 또는 장액성 액체를 흡수하는 분말상의 불용성 수팽윤성 가교 중합체로서, 이렇게 수득한 이미 표면-가교된 상기 중합체 분말을 150℃ - 250℃ 의 온도에서 산기와 반응하는 2 이상의 작용성을 갖는 화합물을 사용하여 한번 더 표면 가교 처리하는 것을 특징으로 하는 흡수용 중합체에 관한 것이다.

본 발명은 이러한 중합체들을 제조하는 방법 및 그것이 특히, 체액 흡수용 구조물중에 및 전류-전도 또는 광-전송 케이블중에 물 및 수성 액체에 대한 흡수제로서, 그리고 충전물내의 성분으로서, 토양 개질제로서 및 식물 생육을 위한 인공 토양으로서 사용되는 방법에 관한 것이다.