

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.⁵
C08F 220/04

(45) 공고일자 1990년06월04일
(11) 공고번호 90-003914

(21) 출원번호	특1986-0004677	(65) 공개번호	특1987-0000366
(22) 출원일자	1986년06월12일	(43) 공개일자	1987년02월18일
(30) 우선권주장	749907 1985년06월28일 미국(US)		
(71) 출원인	퍼어스널 프로덕쓰 캄파니 제이슨 림포오 미합중국 뉴우저어지 밀타운 반 류 아베뉴우		
(72) 발명자	서므엘 데이비 미합중국 뉴우저어지 08904 하이랜드 파아크 노오스 세컨 아베뉴우 218 제이슨 씨 바아잘로 미합중국 펜실바이나 18049 엠마우스, 콜드 스트리밍 코오트 106		
(74) 대리인	최재철		

심사관 : 양영환 (책자공보 제1895호)

(54) 흡수체 물질의 제조방법

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

흡수체 물질의 제조방법

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 수성유체(水性流體)를 흡수하는 물질, 특히 체액(體液)을 흡수하는 물질의 제조방법에 관한 것이다.

보다 상세히 설명하면, 본 발명은 수성액체(水性液體)흡수용 시판제품으로 유용되는 교차결합 고분자 전해질(polyelectrolytes)제조용 조성물에 관한 것으로, 본 발명은 특히 이들 조성물로서 피복하거나 또는 함침시킨후 자체내에서 교차결합된 고분자 전해질을 혼입시킨 복합물질을 제조할 수 있도록 후속처리해서 흡수체 복합물질을 제조하는데 특히 유용된다.

고 흡수체 교차결합 고분자 전해질과 그 제조방법은 이미 공지된 것이다. 미합중국 특허 제 3,669,103호와 동 제 3,670,731호에는 이들 물질을 기저귀와 의복에 사용한다고 기재하고 있다. 미합중국 특허 제 2,988,539호; 동 제 3,393,16호, 동 제 3,514,419호와 동 제 3,557,067호에는 이와 같은 흡수체를 제조하는 방법을 기재하고 있다.

이를 보다 상세히 설명하면, 이들 특허들은 공중합기간중 교차결합을 진행시키거나 또는 중합반응후에 교차결합을 진행시키고 또 이어 중화하여 최종물질에 보습특성을 부여할 수 있는 부속이온성 잔기를 형성시킨 수평운성 교차결합 카르복시 공중합체의 제법에 관한 것이다.

이밖에도, 섬유상웹 또는 발포체등의 기공물질과 같은 기재(基材)내에 이같은 고분자 전해질 또는 이들의 단량체 전구물질을 결합시키고 또 이어 자체내에서 이를 교차결합시키는 방법 또한 공지된 것이다.

유럽공개 특허 제 81302086.4호 에는 섬유상웹을 교차결합제 존재하 또는 부재하에서 단량체 용액에 함침시키고 또 이 함침시킨 웹에 방사선을 조사해서 중합반응 또/또는 자체내 교차결합시킨다고 기재되어있다.

미합중국 특허 제 4,076,673호 ; 동 제 3,980,663호 ; 동 제 4,071,650호 모두에는 기재를 피복하고 또 이어 후속처리를 행함으로써 자체내에서 교차결합 고분자 전해질을 생성시킬 수 있는 용액의 제조에 대해 기재하고 있다.

그러나 이들 전술한 제안들은 대량 생산 방법으로 전환시키려는 과정에서 몇가지 단점이 수반되었다. 방사선조사 기법을 사용하는 제안들은 이를 대량 생산규모로 생산량을 확충할 경우 예를들어 전자비임 발생기구와 같은 방사선조사 장치에 대한 자본투자가 대량 소요되며, 또 이에 부수해서 이같은 기법을 진행시키는데에는 다량의 에너지를 소비하는 결함이 있다.

이밖에도, 단량체가 중합체로 전환되는 전환율을 높이기 위해서, 이같은 방사선조사기법은 보다 많은 양의 에너지 인입을 필요로하게 되며, 이는 또한 중합체 교차결합을 과도하게 진행시킴으로서 흡

수능력을 저하시키는 결과를 초래하게 된다.

고분자 전해질과 교차결합제로 구성되는 조성물을 제조하고, 또 이어 이들 조성물을 기재에 도포하는 등의 제안들 또한 대량생산규모에서는 문제점을 내포하고 있다.

이같은 반응계의 주요한 단점은 함침 또는 피복농축액의 제한된 보장기간을 들수 있다. 고분자 전해질을 교차결합제와 혼합시킴과 동시에 반응이 개시되어 겔형성이 진행된다. 일단 겔화된 조성물은 더이상 사용될수 있다.

따라서, 이들 제안을 이용하기 위한 대규모 생산공정에서는 고분자 전해질과 교차결합제등의 성분등을 각각 별도 단계에서 도포해야만 하며, 따라서 이에 따른 불편이 수반됨은 물론 이들 성분들이 국부적으로 불균일한 비율로 도포된다는 결점을 갖게된다.

이들 문제점은 대량 생산규모가 기재를 과잉량의 조성물에 함침시키고 또 이어 이 과잉 조성물을 재사용하기 위해 재순환시키도록 설계된 경우에 보다 가중된다.

이와같은 반응공정은 본 기술분야에서 접착 부직포제법으로 일반적으로 알려져 있는 진공용착기법으로 섬유상웹 또는 기공성웹에 용착시키는 경우에 동일한 문제점을 야기시킨다.

이같은 반응공정에서는 필요에 의해 활성성분들을 서로 혼합하게 되며 또 겔화가 진행된다.

따라서, 고분자 전해질의 자체내 교차결합을 상업적 규모로 진행시키기 위한 제법의 제공을 필요로 하게 되었다.

본 발명 기재에 따라, 기재를 피복하거나 또는 함침시키는데 사용될 수 있는 조성물과 방법이 제공되며, 이들 조성물은 기재 상부 또는 내부에 고분자 전해질을 용착시키며 또 이들 고분자 전해질은 후속되는 자체내 건조 또는 가열조작에 의해 교차결합될 수 있다.

이 조성물은 보장기간이 길고 또 사용전 또는 재사용, 재순환 조성물로서 수거한후에 겔화되지 않는다. 보다 상세히 설명하면, 본 발명은 아크릴로니트릴로 구성되는 방적용 공중합체 용액으로 부터 제조되는 것과 같은 아크릴성유 제조기술분야에서 사용되는 방법을 변형해서 이용하였다.

예를들어, 미합중국 특허 제 4,059,556호와 동 제 4,100,143호에서는 그 내부에 건조 또는 가열해중으로서 교차결합시킬 수 있는 공단량체를 첨가해중으로서 자체내 결합시킬 수 있는 비전해질 고분자 [non-poly(electrolytic)]아크릴로 니트릴 공중합체에 대해 기술하고 있다.

이같이 제시된 공단량체의 예로는 N-메틸알킬 에테르 아크릴아마이드와 불포화 모노-또는 비스-우레탄의 N-메틸올화합물 또는 N-메틸에테르를 들수 있다.

이들 특허로서 예들든 섬유제조 기술분야에 알려져 있는 바와같이, 이 같은 자체내 교차결합 공중합체의 유화액을 사용하며 또 이 유화액내에 무기염 ; α -아미도카로복시산 등의 첨가제를 혼합하거나 또는 디메틸포름아이드 또는 디메틸술폰사이드와 같은 강한 극성용매 내에서 공중합반응을 행해주어 안정화시킬 수도 있다.

또한 이들 문헌에는 아크릴로니트릴 섬유기술에서 통상적으로 사용해왔던 임의 단량체들을 추가로 이 중합체에 공중합시킬 수 있으며, 또 이같은 단량체로서는 무엇보다도 아크릴산 및 메타크릴산 알킬 에스테르를 예로 들고 있다.

이들 단량체의 목적은 아크릴로니트릴 섬유기술에서 지금까지 사용되어온 것과 같이 공중합체에 교차결합성을 부여하기 위한 것이다.

본 발명에 의해 아크릴 섬유기술에서 사용되어온 것과같이 자체내 교차결합 공중합체를 생산할 수 있는 종류의 단량체로서 공중합시킨 고분자 전해질의 유화액을 사용함으로써 교차결합 카로복시 고분자 전해질로 구성되는 흡수체를 제조하는데 유용되는 조성물이 제공할 수가 있음이 판명되었다.

더욱이 자체내 교차결합 고분자 전해질 공중합체인 경우에 유화액 불안정의 문제는 불필요하게 첨가제를 첨가하거나 또는 유화액의 상(相)을 분산시키기 위해서 유기용매를 사용하지 않고도 해소시킬 수 있음을 발견하였다.

실제로, 고분자 전해질을 사용함에 있어 아크릴 섬유기술의 내용을 이용하려할 경우 자체교차결합 가능 공중합체는 손쉽게 제조될 수 없다는 사실을 발견하였다.

전해질 단량체내에서의 산성기의 존재는 공중합반응기간중에 교차결합등의 조급한 겔화를 진행시키려는 경향을 유발하여 또, 이 조성물을 본 발명 목적에는 적합치 못하도록 만든다.

본 발명에 의해 비로서 자체교차결합 가능 공중합체를 제조하는 기술을 고분자 전해질의 자체내 교차결합기술에 응용할 수 있음이 밝혀졌다.

단, 이 경우 고분자 전해질과 반응성 자체교차결합 단량체에 부가해서 이 공중합체에는 효과량만큼의 소수성 공단량체를 또한 포함하게 된다.

보다 상세히 설명하면, 본 발명에 의해(a) 카로복시 고분자 전해질 단량체 ; (b) 다음 일반식(1)으로 표시되는 반응성 자체 교차결합 단량체 ; 와 (c) 소수성 단량체를 공중합반응시켜 제조되는 중합체로 구성되며, 카로복시 고분자 전해질의 흡수체를 제조하는데 유용되는 조성물을 제조할 수 있음이 판명되었다.



상기식에서 R은 H 또는 CH₃로 구성되는 군으로부터 선정되며, n은 0 또는 1 내지 5의 정수로 구성되는 군으로부터 선정되고, 또 X는 완전자체 축합반응을 할수 있는 또는 카르복시산과 축합반응 또는 고리개환반응을 할수 있는 기로 선정된다.

본 명세서에서 사용되는 소수성 단량체는 충분한 양이 존재할 경우 유화액 상태의 전술한 조성물로부터 수득되는 미중화산성 중합체를 유지할 수 있는 수비포화성 단량체를 의미한다.

이 소수성 단량체는 알킬기가 1개 내지 8개 탄소원자, 바람직하게는 1개 내지 4개의 탄소원자를 갖는 아크릴 또는 메타크릴산의 알킬에스테르로부터 바람직하게 선정된다. 반응성 자체 교차결합 단량체(b)로 바람직한 것은 X가 글리시딜, N-메틸올, 1개 내지 4개 탄소원자의 알킬기를 갖는 N-메틸올 알킬 에테르, 블럭화 이소시아네이트(blocked isocyanate), N-메틸올 우레탄, 또는 아지리딘인 단량체이다.

많은 경우에, 선정된 교차결합 단량체의 반응성에 따라서는 전술한 조성물의 공중합 반응에 의해 수득된 유화액이 한정되고 또 상당한 시간이 경과한 후에도 교차결합을 일으키지 않는다.

그러나 일부 경우에는 이같은 유화액이 제조되면 바로 예를들어 수산화나트륨 수용액을 사용해서 pH 5이상이 되도록 조성물을 중화시키는 것이 바람직하다.

이같은 중화조작으로 공중합체가 용해되어 유화액 상태가 붕괴되고 또 건조 및/또는 가열할 경우 자체 교차결합을 형성하는 능력에 아무 손상을 입히지 않고 수득용액의 유효기간을 충분히 증대시킬 수 있음을 발견하였다.

이 용액은 각종 기재(基材)를 피복하거나 또는 함침시키고 또 이어 건조 및/또는 가열해서 자체내 교차결합 흡수중합체를 수득하는 사용될 수 있다.

본 발명은 고분자 전해질 잔기, 자체 교차결합 반응성 잔기와 소수성 잔기의 자체 교차결합 고분자 전해질 공중합체에 관한 것이다.

본 발명 방법에 따라 교차결합될 수 있는 카르복시 고분자 전해질 잔기들은 공지되어 있으며, 또 본 명세서에서 참고로 인용한 미합중국 특허 제 4,310,593호에 상세히 기술되어 있다.

이용 가능한 고분자 전해질의 필수조건은 이들 전해질이 적어도 염형태로서 물에 가용성이 될수 있을 정도의 충분한 카르복실레이트기를 함유해야 한다는 것이다.

쉽게 입수할 수 있는 단량체들로부터 제조해서 이들의 염형태로 전환시킬 수 있는 이용 가능한 중합체들의 예로는 아크릴산-아크릴레이트 공중합체 ; 아크릴산-아크릴아미드 공중합체; 아크릴산-올레핀 공중합체 ; 폴리아크릴산 ; 아크릴산-비닐방향족 공중합체 ; 아크릴산-스티렌술폰산 공중합체 ; 아크릴산-비닐에테르 공중합체 ; 아크릴산-비닐아세테이트 공중합체 ; 아크릴산-비닐알코올 공중합체 ; 메타크릴산과 전술한 모든 공단량체와의 공중합체 ; 말레산, 푸메르산 및 이들 에스테르와 전술한 모든 공단량체와의 공중합체 ; 말레산 무수물과 전술한 모든 공단량체와의 공중합체들을 들 수 있다.

자체 교차결합 반응성 잔기들은 고분자 전해질 다음 일반식(1)을 갖는 반응성기들을 함께 공중합반응시켜 제조될 수 있다.



상기식에서 R은 H 또는 CH₃로 구성되는 군으로부터 선정되며, n은 0 또는 1 내지 5의 정수로 구성되는 군으로부터 선정되고, 또 X는 전적으로 자체 축합반응을 할수 있는 기 카르복시산과 축합반응 또는 고리개환반응을 할수 있는 기로 선정된다.

따라서, 예를들어 X는 글리시딜 ; N-메틸올 ; 알킬기가 1개 내지 4개 탄소원자를 갖고 있는 N-메틸올 알킬 에테르 ; 이소시아나토-에틸 메타크릴레이트-카프로락탐부가물, N-메틸올 우레탄과 같은 블럭화 이소시아네이트 ; 아지리딘 또는 그 유사체로 구성되는 군으로부터 선정될 수 있다.

전술한 바와같은 반응성 기들은 본 명세서에서 인용한 참고문헌에서 자체내 교차결합 중합체를 제조하기 위한 공중합체에서 이미 언급된바 있다(예 : 미합중국 특허 제 4,100,143호 및 동 제 4,059,556호).

그러나, 이들 기들을 사용한 이같은 자체내 교차결합 중합체는 대부분 소수성 특성을 갖는다.

본 발명에서는 이들 대신으로 카르복시기(산 및 그염)가 공중합체의 대부분을 차지해서 중량기준으로 공중합체의 20 내지 82%, 바람직하게는 35 내지 75중량%를 차지하는 자체내 교차결합 공중합체를 포함하고 있다.

수성유체(水性流體)의 높은 흡수용량을 갖는 고분자 전해질을 수득하기 위해서는 필수적이기는 하지만 이같이 카르복시기 높은 비율로 존재하는 경우 앞에서 설정한 것과 같은 반응성 자체내 교체결합기와 공중합 반응시키는 경우에 부작용이 수반하게 된다.

즉, 부작용이란 이 공중합 반응이 진행하기 시작한 직후에 카르복시기가 교차결합반응이 개시된다는 사실을 발견하였다. 그 결과로서 공중합 반응조성물이 신속히 겔상태로 전환하게 된다.

예를들어, 메타크릴산과 1 내지 2중량% 글리시딜 메타크릴레이트 또는 N-메틸올 아크릴아미드의 공중합반응은 70°C 수중에서 진행되며, 약 20분내에 겔상태로 전환되었다. 분명한 것은 이같은 조성물은 본 명세서에서 기술한 목적으로 사용하기에 적합치 못하였다.

본 명세서에 기재된 방법에 따라 이 자체내 교차결합 중합체에 제 3의 잔기를 공중합반응시켜 줌으로서 이같은 문제점을 크게 개선할 수 있다는 사실을 발견하게 되었다. 일반적으로 이들 제 3의 잔기는 수비축화성 단량체들의 소수성 단량체들이다. 이들 소수성 단량체들은 자체내 교차결합 고분자 전해질과 충분한 양으로 공중합반응을 진행시켜서 겔화가 사전에 진행되는 것을 방지한다.

소수성 단량체의 사용량은 공중합체를 구성하는 3개 잔기의 선정형태와 같은 특징에 따라 변화될 수 있으나, 일반적으로 이들 양은 최종 수득되는 고분자 전해질 자체 교차결합 공중합체의 약 5 내지 70중량% 범위내내이어야 하며, 바람직한 범위는 약 10 내지 35%범위이다. 적합한 소수성 공단량체는 알킬기가 1개 내지 4개의 탄소원자로 구성되는 아크릴 및 메타크릴산의 알킬 에스테르로 구성되는 군에서 선정할 물질이다.

본 발명에서는 전술한 바와같은 소수성기들을 고분자 전해질 자체 교차결합 공중합체내에 혼입시켜 줌으로서 수득 조성물이 사전의 교차결합 및 겔화경향이 크게 감소되어 사용 수명이 아주 크게 증대된다는 사실을 발견하였다. 어떤 특별한 이론적인 지식이 없이도, 이들 소수성 잔기의 첫번째 기능은 반응이 종료 되었을때 이 공중합 반응에서의 반응 생성물을 연속상의 수성유화액의 분산상으로 유지하는 것으로 믿어진다.

이 유화액 형태에서 생성된 공중합체들은 코일형태를 이루어 우월한 교차결합 가능기들을 이들 콜로이드성 입자 내부에 감춰주게 됨으로서 교차결합 반응이 진행되기 어렵게 된다.

이 교차결합 반응의 저지효과는 소수성 잔기들을 혼합시킨 모든 경우에 가능하게 된다.

본 발명에 개시된 방법을 추가 변형시켜 사용함으로써 보다 우수한 저지효과를 수득할 수도 있다.

교차결합 반응이 저지되기 때문에 공중합반응을 완결시키기 까지에는 충분한 시간적 여유를 갖게 되며, 따라서 이 반응혼합물을 산기능을 중화처리해서 pH 약 5 또는 그 이상으로 중화시킬 수 있는 시간적 여유를 갖을 수 있게 된다.

이와같은 중화조작에 의해서 유화액 상태가 깨지게 되며 또, 맑은 점성을 갖는 용액을 수득하게 된다. 이 중화처리한 용액은 특별히 긴 사용수명을 갖는다는 사실을 발견하였으며 이같이 긴 사용수명이 요구되는 경우에 사용하기 바람직하다.

물론 사전에 겔화가 진행됨이 없이 후속되는 중화반응을 진행시킬 수 있도록 충분한 시간을 얻기 위해서는 전술한 바와같이 우선 고분자 전해질과 자체내 교차결합잔기의 공중합체를 소수성 중합체 잔기와 공중합반응시키는 것이 중요하다.

이 중화반응단계는 자체내 교차결합 잔기로서 예를들어 글리시딜잔기와 같이 특히 반응성이 큰 형태를 사용한 경우에 가장 바람직하게 사용될 수 있다.

이 반응은 수중에서 진행시키는 것이 바람직하다. 이 반응은 대기압 이하 내지는 대기압 이상 압력 범위의 압력과 15 내지 환유온도 범위의 온도에서 진행시킬 수 있으며 또 과산화물 또는 아조화합물과 같은 유리기 생성 화합물을 촉매로 사용할 수 있다.

이 반응은 예를들어, 퍼솔페이트, 비솔페이트 및 1산화철 이온과 같은 산화/환원 개시제를 사용해서 진행시키는 것이 바람직하다. 후자 방법을 사용하는 경우에는 이 반응을 진행시키기 위해 비교적 낮은 중합온도를 사용해도 충분하다. 이같은 저온은 또한 사전겔화 방지에도 큰 역할을 하게 된다.

본 발명 조성물은 다량의 수성액체를 흡수하는 일반적 특성을 갖고 있는 각종 생성물과 물질을 제조하는데 광범위하게 사용될 수 있다.

예를들어, 본 발명 조성물의 한 용도는 자체 중량 10배 이상의 수성액체를 흡수할 수 있는 흡수체 물질등과 같은 분말상 "특수흡수체"를 제조하는데 사용하는 것이다.

이와같은 분말은 본 발명 방법에 따라 유화액형태나 또는 중화용액 상태로 제조된 조성물을 단지 가열 및/또는 건조시켜줌으로서 수득할 수도 있다.

이 조성물은 기재(基材)상에서 교차결합 고분자 전해질 필름형태로 주조한후 계속해서 이를 분말상으로 파쇄하여 제조할 수도 있다. 물론 이 필름자체로도 완전한 흡수성질을 갖게되며 또 분말상으로 파쇄할 필요없이 직접 일부용도에 유용될 수 있다는 사실을 주지해야만 한다.

본 발명 조성물은 전술한 방법을 사용해서 분말 또는 필름을 제조하는 경우에 고유의 장점을 입증할 수 있다.

전형적으로 특수 흡수체물질의 선행 합성방법은 문제의 중합체를 수성매질 중에서 합성하고 또 이어 이 반응혼합물을 건조시켜서 무수 특수 흡수체분말을 제조하는 단계를 포함하고 있다. 이같은 선행 제법은 예를들어 미합중국 특허 제 4,090,013호와 동 제 4,320,040호에 기술되어 있다.

이와같은 반응계에서의 단점은 특수 흡수체가 다량의 물 존재하에서 형성되며 또 이 중합체의 높은 흡수특성때문에 다량의 물이 이 중합체에 견고하게 결합하게 된다는 점이다. 따라서, 예를들어 분말로 건조하는 것이 매우 어렵고 또 많은 에너지가 소요된다.

한편, 이같은 단점을 피하기 위해서 유기용매를 사용할 수도 있으나, 불행히도 이 경우의 단점으로 높은 제조원가, 고휘발성 및 폭발위험등을 들수가 있다.

이들 선행방법과 비교할때 본 발명 조성물을 사용함으로써 가열 또는 기타방법에 의한 초기의 수분 제거로서 중합체를 손쉽게 농축시킬 수 있으며, 또 교차결합반응도 진행되지 않는다.

오히려 교차결합이 발생되며 또 이와 동시에 중합체가 "특수 흡수체"로 되는 것은 대부분의 물이 제거된 비교적 건조된 상태가 된 시점에서만 진행하게 된다.

이 교차결합반응이 단지 상대적으로 건조된 상태에서만 진행되는 관계로 특수 흡수체 제조를 위한 선행방법에서 보다 제거해야 할 견고히 결합된 물의 양이 크게 감소하게 되며 따라서 아주 쉽게 진행시킬 수가 있다.

본 발명의 또 다른 실시태양에서, 본 명세서 기재에 따라 제조한 조성물을 수성액체 함침 가능기재의 수성액체 흡수특성을 증대시키기 위해서 사용할 수 있다.

이같은 기재들의 예로는 직포 또는 부직포상대의 셀룰로오스섬유 또는 합성섬유의 섬유상웨브 ; 또는 이같은 섬유상 물질들이 느슨하게 결합된 배트(batts)등을 들 수가 있다.

이밖에도 이같은 기재의 예로는 예를들어 폴리우레탄 폼 또는 재생 셀룰로오스 폼과 같은 발포체 등의 기공성(氣孔性)중합체 물질을 들 수가 있다.

이같은 실시태양에서 본 발명 조성물을 이들 기재에 분무하거나 빈틈 공간에 메꿔주거나, 부어주거나 또는 기타방법으로 도장하며, 또 바람직하게는 기계적 압축 또는 진공부여등의 방법으로 경사압력을 부여하는등 선행기술로서 공지된 방법에 따라 기재에 함침시키는 것이다.

웨브에 대한 본 발명 조성물의 사용은 선택적일 수 있는데, 예를들어 웨브 전체표면에 대해 균일하게 사용하지 않고 대신으로 그리드모양, 필요로 하는 폭의 타원형띠모양, 반점 또는 그 유사한 모양과 같은 모양으로 사용할 수도 있다. 이밖에도 웨브의 Z-방향으로의 침투 깊이는 예를들어 진공부착이 선택한 부착방법인 경우에 부가하는 진공도를 적절히 조절해줌으로서 조정해줄 수가 있다.

이어 함침시킨 웨브를 건조 및/또는 가열시키며, 또 부착된 공중합체는 자체내 교차결합을 진행시켜서 증가된 흡수도를 갖는 기재를 수득하게 된다.

본 기술분야에 숙련된 자들은 연속적으로 이동하는 기재물질의 웨브를 처리해줌으로서 특수흡수체 물질이 부착결합된 기재를 상업적 규모로 대량 생산할 수 있음을 쉽게 알 수가 있다. 또한 본 발명의 조성물의 고유한 긴 사용수명은 이같은 제법에 특히 유리하다는 사실을 쉽게 알 수가 있다. 이밖에도, 본 발명 조성물은 함침시킨 기재(基材)의 건조를 크게 촉진시킨다.

기재상에 부착시킨 물질의 자체내 중합반응 및/또는 교차결합을 포함하는 선행제법은 중합반응 과/또는 교차결합이 분산상, 일반적으로 물의 거의 전량이 그대로 존재하는 상태에서 진행되는 방법에 근거를 두고 있다.

따라서, 최종제품 중합체는 이같은 다량의 물이 존재하기 때문에 이들 물을 적극적으로 흡수해서 유지하는 특수흡수체 물질이 된다. 따라서 이 기재의 건조 또한 어려워진다. 이와는 대조적으로 본 발명 조성물을 사용함으로써 이 조성물내에 존재하는 대부분의 물이 우선 제거될때까지는 자체내 교차결합이 실질적으로 진행되지 않게 된다.

본 발명에서는 대부분의 물이 제거된 시점에서만이 공중합체가 특수흡수체로 되어 따라서 본 발명 방법에 따르는 경우 견고하게 결합된 물의 양을 소량만 제거해주어도 된다.

특수흡수체 분말, 필름 및 기재등의 전술한 제품들은 일반적으로 액체를 흡수하는데, 특히 체액을 흡수하는데 사용되는 공통특성을 갖는 각종제품 제조에 사용될 수 있다. 전형적으로 본 발명 제품들은 월경대, 월경지혈대, 야뇨증 기저귀, 침대용깔개 및 그 유사체, 의복, 팬티라이너 또는 의복 보호받침과 같은 의류보호받침, 직포의복, 1회용 기저귀 및 유사제품과 같은 생산품에서 흡수요소 또 각종 흡수요소중 1개 요소로서 사용될 수 있다.

본 발명의 내용을 보다 잘 이해할 수 있도록 다음 실시예를 수록하였다.

[비교 실시예 1]

750ml증류수를 교반장치, 질소퍼어즈 공급원과 열전대가 부착된 1ℓ 플라스크에 넣어주었다. 이 액체는 공중합반응을 방해할지도 모르는 용존산소를 축출해내기 위하여 질소로서 30분간 탈기시켰다. 이 기간중에 물을 70℃로 가열하였다. 이 온도에 도달된후에 20ml 증류수에 0.5g황산칼륨을 용해하고 또 이를 반응용기에 첨가하였다. 1분 이내에 99중량%의 순도를 갖는 80ml 아크릴산과 98중량%의 최저순도를 갖는 20ml 메타크릴산을 이 반응용기에 첨가하였다. 이들 단량체를 첨가한후 바로 이 반응용기에 1ml 글리시딜 메타크릴레이트를 반응성 교차 결합단량체로 첨가하였다. 이 반응을 방지해서 30분간 진행시켰다. 이 시점에서 반응혼합물이 교차결합을 일으켜서 사용할 수 없는 겔화물질을 형성함을 발견하였다.

[비교 실시예 2]

반응성 교차결합가능 단량체로서 1ml 글리시딜 메타크릴레이트를 사용하는 대신으로 2ml의 60% N-메틸 아크릴아미드 수용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 제법을 반복하였다. 이번에도 반응물질을 30분간 가열한후에 반응혼합물이 교차결합을 일으켜서 사용할 수 없는 겔화물질이 생성되었음을 발견하게 되었다.

전술한 비교실시예로 부터 알 수 있는 것처럼 자체내 교차결합 반응성 단량체와 결합시킨 고분자 전해질로 구성되는 수득공중합체는 사전겔화가 진행되기 때문에 본 발명 제법에서 사용될 수 있다.

[실시예 1]

750ml증류수를 교반장치, 질소퍼어즈 공급원과 열전대가 부착된 1ℓ 플라스크에 넣어주었다. 이 액체는 질소로서 30분간 탈기시키면서 동시에 70℃로 가열하였다. 필요로 하는 온도에 도달된후에 질소퍼어즈장치를 이동시켜 용액 표면 상부에 위치시켜서 질소브래킷을 형성하였다. 이어 20ml증류수에 0.5g황산칼륨을 용해한 용액과 함께 계면활성제로서 115g의 30중량% 나트륨라우릴술페이트 수용액을 이 용액에 첨가하였다. 1분 이내에 반응용기에 85ml 아크릴산과 최소순도 98중량%를 갖는 15ml의 소수성 단량체 메틸메타크릴레이트를 첨가하였다.

이들 단량체를 첨가한 다음 반응용기에 1ml의 글리시딜 메틸 메타크릴레이트를 첨가하고 또 반응을 방지해서 30분간 진행시켰다. 이 방법에 따라 수득한 반응혼합물은 안정된 유체상, 밀크상 백색 유화액이었다. 이 유화액중 절반을 실온에 방지하였으며 또 2일이 경과한후에나 소량의 유화액이 교차결합을 진행시켜 겔화가 이루어졌음을 감지할 수 있었다.

이 반응으로 부터 수득된 유화액의 나머지 절반은 50중량% 수산화나트륨용액 충분량으로 처리해서 pH약5로 증가시켜주었다. 수산화나트륨용액을 첨가해줌으로서 점성의 맑은 용액을 수득하였다. 이 중화시킨 용액 또한 실온에서 방지하였으며 또 2일이 경과한 후에도 유체상으로 사용가능하였으며 또 겔화되지 않았다. 중화시킨 용액을 120°C에서 15분간 건조하였으며, 또 필름을 수득하였다.

이 필름을 파쇄해서 특수흡수체 분말을 수득하였다. 이 분말은 15ml의 1중량% 염화나트륨 수용액이 담긴 비이커에 이 분말 0.1g을 넣어주는 단계로 구성되는 유리흡수방법을 사용해서 흡수도를 측정하였다.

이 염화나트륨 용액중에 분산시킨 특수흡수체를 여과하고 과잉량의 물을 중력에 의해 제거한후 잔유물질의 무게를 측정하였다. 이 분말은 건조분말 1g당 용액 40g을 흡수하였음을 알 수 있었다.

[실시예 2]

재차 실시예 1에서와 같이 750ml 증류수를 1ℓ 플라스크에 넣고 이 액체를 질소로서 탈기시킨후 70°C로 가열하였다. 계면활성제와 칼륨 퍼슬페이트를 첨가하고 또 이어 1분이내에 70ml 아크릴산, 20ml 메타크릴산과 소수성 단량체로서 10ml의 N-부틸 아크릴레이트를 첨가하였다. 이들 단량체를 첨가한 다음 바로 실시예 1에서 인용한 글리시딜 메타크릴레이트보다 낮은 반응성을 갖는 교차결합 단량체인 2ml의 60% 수성 N-메틸올 아크릴아미드를 첨가하였다.

이들 반응물질을 30분간 가열시켜서 안정한 유체밀크상의 백색유화액을 수득하였다. 이 유화액의 절반을 충분한 량의 50중량% 수산화나트륨 수용액으로 중화시켜서 pH5 를 갖는 맑은 용액을 수득하였다. 나머지 절반은 유화액 형태로 잔유하였다.

이 2개 형태 부분들을 1개월간 실온으로 보관하였으며 또 이 경우에 반응성이 낮은 자체내 교차결합 단량체를 사용하였으나, 유화액형태 및 중화시킨 형태 양쪽 모두 유체상태의 가공가능한 중합체 용액 그대로 임을 관찰할 수 있었다. 이들 용액은 높은 흡수체 물질을 생산하기 위하여 앞에서 설정한 각개 공정에서 사용할 수 있다.

[실시예 3]

실시예 1의 방법으로 수득한 중화시킨 용액은 이를 폴리에스테르 섬유상웨브에 도포함으로써 흡수구조체를 형성하는 데 사용될 수 있다.

데니아 8.5의 섬유, 길이 1.5인치의 스테플화이버와 기본중량 1온스/(야드)² 을 갖는 카드상의 폴리에스테르 섬유상웨브를 이용액으로 포화시키고, 또 과잉량의 용액을 진공흡입으로 제거하였다. 이어 이 웨브를 120°C에서 20분간 건조시켜서, 40중량%의 폴리에스테르섬유와 60중량%의 자체내 교차결합 공중합체로 구성되는 구조체를 수득하였다.

Textile Research Journal 37, 356 내지 366페이지, (1967)에 상세히 기술되어 있는 다공성판 시험장치(Porous Plate Testing apparatus)를 기계화한 형태의 장치를 사용해 이 물질의 시편으로 최대용량과 유체 잔유량을 측정하였다.

보다 상세히 설명하면, 이 시험은 주로 다공성 바닥판을 갖고 있는 부크너(Buchner)깔데기에 시료를 위치시키고 또 이 시료상부에 표준피압(被壓)압력을 유지할 수 있도록 표준중량을 가해줌으로서 이 시료를 제위치에 유지시키는 단계를 포함하고 있다.

이 시험의 경우 피압 압력은 0.07psig이었다. 다공성판은 유체저수지와 접촉하도록 위치시키고 이 시험에서도 다시 1중량% 염화나트륨 수용액을 사용해서 이들 시료가 포화될때까지 다공성판을 통하여 유체를 흡수하도록 방지하였다. 이 시료가 저수지에 잠기는 것을 피하기 위해서 이 시료를 저수지 수면 1.5cm 상부에 위치시킴으로서 흡수된 유체를 저수지에 대하여 수주(水柱)높이 거의 0이 되게 하였다.

흡수된 유체에 양을 시료 중량으로 나누어서 최대용량을 결정하였다. 유체잔유량을 측정하기 위해서 포화된 시료를 저수지에 대해 높게 올려줌으로서 흡수된 유체에 대해 수주높이를 가해주었다. 이 높이는 임의로 35cm유체로 선정하였다.

이 장치에는 수압높이하에서 유지되는 유체의 부피를 측정하기 위한 수단이 구비되어 있다. 유체잔유량은 시료 단위중량당 잔유된 유체 부피로서 표시하였다.

본 실시예의 웨브에 대해 행한 시험결과는 최대용량 1% 염화나트륨수용액 18ml/g, 또 잔유량은 11ml/g이었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

a) 공중합체에 약 20 내지 약 82중량%의 카르복시기를 함유시킬 수 있는 양의 카르복시 고분자 전해질 단량체, b) 아래 일반식(1)의 반응성 자체 교차결합 단량체 및 c) 공중합체에 5 내지 약 70중량% 함유시킬 수 있는 양의 아크릴 또는 메타크릴산의 알킬에스테르 소수성 단량체로 이루어지는 3단량체를 고루 혼합하여, (2) 공중합시키고, 이를 물에 분산시켜, (3) 분산액을 건조시켜, 교차결합 고분자 전해질 공중합체로 이루어진 흡수체 물질을 제조하는 방법.



상기 식에서, R은 H 또는 CH₃이고, n은 0 또는 1 내지 5의 정수이고, X는 완전 자체 축합반응을 할 수 있는 기이거나, 카르복시산과 축합반응 고리개환반응을 할 수 있는 것이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 일반식(1)의 반응성 자체 교차결합 단량체가 X가 글리시딜, N-메틸올 1개 내지 4개 탄소원자의 알킬기를 갖는 N-메틸올 알킬에테르, 불록화 이소시아네이트, N-메틸올 우레탄 또는 아지리딘으로 구성되는 군으로부터 선정된 단량체인 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 소수성 단량체의 알킬에스테르가 알킬기가 1개 내지 8개 탄소원자를 갖고 있는 아크릴 또는 메타크릴산의 알킬에스테르로 구성되는 군으로부터 선정되는 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 알킬기가 4개 내지 4개 탄소원자를 갖는 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 공중합체내에 약 10 내지 약 35중량%의 소수성 단량체가 존재할 수 있도록 소수성 단량체를 충분히 첨가해주는 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 공중합체내에 약 35 내지 약 75중량%의 카르복시기를 함유할 수 있도록 고분자 전해질 단량체를 충분히 가해주는 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 공중합반응 촉매로 유리기 생성화합물을 사용하는 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 공중합반응이 퍼술페이트, 비술페이트 및 제 1철이온으로 구성되는 군으로부터 선정된 산화환원반응 개시제에 의해 시작되는 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 분산액이 pH 약 5 또는 그 이상으로 중화시킨 것인 제조방법.