

**(19) 대한민국특허청(KR)**
(12) 공개특허공보(A)**(11) 공개번호** 10-2020-0072395
(43) 공개일자 2020년06월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/24 (2006.01) *B29B 11/10* (2006.01)
B29B 11/14 (2006.01) *B29B 13/06* (2006.01)
B29B 9/12 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01) *C08K 5/1515* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08J 3/245 (2013.01)
B29B 11/10 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-0124302
(22) 출원일자 2019년10월08일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
1020180160287 2018년12월12일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
- (72) 발명자
박보희
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김준규
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김동현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **고흡수성 수지 및 이의 제조 방법****(57) 요약**

본 발명은 기본적인 흡수 성능이 우수할 뿐 아니라, 보다 향상된 가압 통액성을 나타내어 기저귀 등 위생재의 리벳(rewet) 특성 및 누수 억제 특성을 향상시킬 수 있는 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 고흡수성 수지는 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제 1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가 표면 가교체를 매개로 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함하는 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서, 상기 표면 가교층은 300 이상의 수 평균 분자량을 가지며 복수의 히드록시기 또는 에폭시기를 갖는 고분자형 제 1 표면 가교제를 포함하는 것이다.

(52) CPC특허분류

B29B 11/14 (2013.01)
B29B 13/065 (2013.01)
B29B 9/12 (2013.01)
C08F 2/44 (2013.01)
C08J 3/12 (2013.01)
C08K 5/0025 (2013.01)
C08K 5/053 (2013.01)
C08K 5/1515 (2013.01)
C08L 2312/00 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제 1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및

상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함하는 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서,

상기 표면 가교제는 300 이상의 수 평균 분자량을 가지며 복수의 히드록시기 또는 에폭시기를 갖는 고분자형 제 1 표면 가교제를 포함하는 고흡수성 수지.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 표면 가교제는 300 미만의 분자량을 가지며,

에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 트리프로필렌 글리콜 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 폴리올;

에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 알킬렌 카보네이트계 화합물;

알킬렌글리콜 디글리시딜 에테르의 에폭시 화합물; 옥사졸린 화합물; 옥사졸린 화합물; 또는 환상 우레아 화합물;의 제 2 표면 가교제를 더 포함하는 고흡수성 수지.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 표면 가교제는 폴리에틸렌 글리콜계 고분자, 폴리프로필렌 글리콜계 고분자, 폴리올의 폴리글리시딜 에테르계 고분자 및 폴리비닐알코올계 고분자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고흡수성 수지.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 표면 가교제에서 유래한 가교 구조는 표면 가교층의 최외각 표면에 가장 높은 비율로 존재하며, 표면 가교층의 깊이가 깊을수록 존재 비율이 낮아지는 고흡수성 수지.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 표면 가교층 상의 다가 금속염을 더 포함하는 고흡수성 수지.

청구항 6

제 2 항에 있어서, 상기 제 1 표면 가교제 : 제 2 표면 가교제는 3 : 1 내지 1 : 3의 중량비로 포함되는 고흡수성 수지.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 고흡수성 수지는 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심 분리 보수능(CRC)이 28 내지 43 g/g이고,

EDANA 법 WSP 242.3-10에 따라 측정된 0.7psi의 가압 흡수능(AUP)이 15 내지 27 g/g인 고흡수성 수지.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 고흡수성 수지를 0.3psi의 가압 하에, 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 1 시간 동안 팽윤시킨 후, 상기 생리 식염수를 상기 고흡수성 수지에 흘려 주었을 때 첫 방울이 떨어지는 시점부터 5분 동안 흐르는 유량으로 측정되는 GPUP가 $5 \cdot 10E-13m^2$ 이상인 고흡수성 수지.

청구항 9

내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 제 1 가교 중합체를 포함하는 함수겔 중합체를 형성하는 단계;

상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및

표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하여 표면 가교하는 단계를 포함하고,

상기 표면 가교제는 300 이상의 수 평균 분자량을 가지며 복수의 히드록시기 또는 에폭시기를 갖는 고분자형 제 1 표면 가교제를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 표면 가교제는 300 미만의 분자량을 가지며,

에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 트리프로필렌 글리콜 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 폴리올;

에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 알킬렌 카보네이트계 화합물;

알킬렌글리콜 디글리시딜 에테르의 에폭시 화합물; 옥사졸린 화합물; 옥사졸린 화합물; 또는 환상 우레아 화합물;의 제 2 표면 가교제를 더 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서, 상기 베이스 수지 분말은 150 내지 850 μm 의 입경을 가지며, 300 내지 600 μm 의 입경을 갖는 입자를 50 중량% 이상 포함하도록 분쇄 및 분급되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서, 상기 제 1 및 제 2 표면 가교제는 각각 베이스 수지 분말 100 중량부에 대해, 0.1 내지 2.0 중량부의 함량으로 사용되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서, 상기 표면 가교 단계는 140 $^{\circ}C$ 내지 250 $^{\circ}C$ 의 반응 온도에서 30분 이상 열처리 및 반응시켜 진행되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기본적인 흡수 성능이 우수할 뿐 아니라, 보다 향상된 가압 통액성을 나타내어 기저귀 등 위생재의 리벳(rewet) 특성 및 누수 억제 특성을 향상시킬 수 있는 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[0003] 본 출원은 2018년 12월 12일자 한국 특허 출원 제 10-2018-0160287 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

배경 기술

[0004] 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로서, 개발업체마다 SAM(Super Absorbency Material), AGM(Absorbent Gel Material) 등 각기 다른 이름으로 명명하고 있다. 상기와 같은 고흡수성 수지는 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이기저귀 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찹질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

[0005] 가장 많은 경우에, 이러한 고흡수성 수지는 기저귀나 생리대 등 위생재 분야에서 널리 사용되고 있는데, 이러한 용도를 위해 수분 등에 대한 높은 흡수능을 나타낼 필요가 있고, 외부의 압력에도 흡수된 수분이 빠져 나오지 않는 우수한 가압 하 흡수 성능 등을 나타낼 필요가 있다.

[0006] 이에 더하여, 상기 고흡수성 수지는 기저귀 등 위생재에 포함되었을 때, 사용자의 체중에 의해 가압되는 환경에서도, 소변 등을 최대한 넓게 확산시킬 필요가 있다. 이를 통해, 위생재 흡수층의 전 면적에 포함된 고흡수성 수지 입자들을 전체적으로 활용하여 위생재의 흡수 성능 및 흡수 속도를 보다 향상시킬 수 있다. 또한, 이러한 가압 하 확산 특성으로 인해, 일단 고흡수성 수지에 흡수되었던 소변 등이 다시 베어나오는 것을 억제하는 기저귀의 리벳(rewet) 특성을 보다 향상시킬 수 있으며, 이와 함께 기저귀의 누수 억제 특성을 향상시킬 수 있게 된다.

[0007] 이전에는 기저귀 등 위생재의 디자인 자체를 변경하여 상기 소변 등을 넓게 확산시키는 특성의 개선이 시도되었다. 예를 들어, 위생재에 ADL(Acquisition Distribution Layer) 등을 도입하거나, 흡수 채널을 활용하는 방법 등에 의해, 상기 소변 등의 확산 특성을 개선하는 방안이 시도된 바 있다.

[0008] 그러나, 이러한 위생재 자체의 디자인 변경으로 인한 확산 특성의 개선은 충분치 않았다. 더 나아가, 최근에는 위생재가 박막화되고, 상대적으로 위생재 내의 고흡수성 수지 함량이 증가함에 따라, 상기 위생재 자체의 디자인 변경에 의한 확산 특성의 개선은 한계에 부딪혔으며, 고흡수성 수지 자체의 가압 하 확산 특성이 개선될 필요성이 보다 높아지고 있다.

[0009] 이러한 기술적 요구로 인해, 상기 가압 하 확산 특성에 직접적으로 관련된 가압 통액성이 보다 향상되어, 기저귀 등 위생재의 리벳(rewet) 특성 및 누수 억제 특성을 보다 향상시킬 수 있는 고흡수성 수지에 대한 개발의 필요성이 증가하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 이에 본 발명은 기본적인 흡수 성능이 우수할 뿐 아니라, 보다 향상된 가압 통액성을 나타내어 기저귀 등 위생재의 리벳(rewet) 특성 등을 더욱 향상시킬 수 있는 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제 1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및

[0012] 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함하는 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서,

- [0013] 상기 표면 가교제는 300 이상의 수 평균 분자량을 가지며 복수의 히드록시기 또는 에폭시기를 갖는 고분자형 제 1 표면 가교제를 포함하는 고흡수성 수지를 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 제 1 가교 중합체를 포함하는 함수겔 중합체를 형성하는 단계;
- [0015] 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및
- [0016] 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하여 표면 가교하는 단계를 포함하고,
- [0017] 상기 표면 가교제는 300 이상의 수 평균 분자량을 가지며 복수의 히드록시기 또는 에폭시기를 갖는 고분자형 제 1 표면 가교제를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.
- [0019] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법 등에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 하나의 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 발명의 권리 범위가 한정되는 것은 아니며, 발명의 권리 범위내에서 구현예에 대한 다양한 변형이 가능함은 당업자에게 자명하다.
- [0020] 추가적으로, 본 명세서 전체에서 특별한 언급이 없는 한 "포함" 또는 "함유"라 함은 어떤 구성요소(또는 구성 성분)를 별다른 제한없이 포함함을 지칭하며, 다른 구성요소(또는 구성 성분)의 부가를 제외하는 것으로 해석될 수 없다.
- [0021] 발명의 일 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제 1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및
- [0022] 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함하는 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서,
- [0023] 상기 표면 가교제는 300 이상의 수 평균 분자량을 가지며 복수의 히드록시기 또는 에폭시기를 갖는 고분자형 제 1 표면 가교제를 포함하는 고흡수성 수지가 제공된다.
- [0024] 상기 일 구현예의 고흡수성 수지는 표면 가교층의 형성을 위해, 300 이상의 수 평균 분자량 및 가교 가능한 작용기를 갖는 고분자형 제 1 표면 가교제를 함께 포함하는 것이다.
- [0025] 상기 고분자형 제 1 표면 가교제는 일정 수준 이상의 분자량을 갖는 고분자 쇄들을 포함함에 따라, 표면 가교시 베이스 수지 분말 내로 깊이 침투하기 어려우며, 대부분 베이스 수지 분말의 표면 근방에서 가교를 일으켜 가교 구조를 형성한다. 따라서, 이러한 방법으로 형성된 고흡수성 수지는 제조 과정 중의 표면 가교제의 전체적인 사용량을 크게 늘리지 않으면서도, 표면 근방의 가교 밀도를 보다 증가시킬 수 있으며, 더 나아가 표면 근방에 상기 제 1 표면 가교제에서 유래한 높은 분자량의 고분자 구조를 보다 높은 비율로 포함시킬 수 있다.
- [0026] 따라서, 일 구현예의 고흡수성 수지는 표면 근방에서 보다 단단한 표면 특성을 나타냄에 따라, 이전에 알려진 것보다 향상된 가압 통액성을 나타낼 수 있으며, 이에 따라 위생재의 리벳 특성이나 누수 억제 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0027] 이와 동시에, 상기 고흡수성 수지는 이러한 단단한 표면 특성의 구현을 위해, 지나치게 높은 함량의 표면 가교제를 사용할 필요가 없게 되므로, 내부의 가교 밀도는 적절한 수준을 유지할 수 있고, 그 결과 보수능 등의 흡수 성능을 우수하게 유지할 수 있다.
- [0028] 그러므로, 일 구현예의 고흡수성 수지는 기본적인 흡수 성능을 우수하게 유지하면서도, 보다 향상된 가압 통액성을 나타내어 기저귀 등 위생재의 리벳(rewet) 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [0030] 이하, 일 구현예의 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 대해 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0031] 본 명세서에서 지칭하는 '고흡수성 수지'란, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제1 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 제2 가교 중합체를 포함한 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지를 의미한다.
- [0032] 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 고흡수성 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 임의의 단량체일 수 있다.

비제한적인 예로, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

- [0033] [화학식 1]
- [0034] R_1-COOM^1
- [0035] 상기 화학식 1에서,
- [0036] R_1 는 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 알킬 그룹이고,
- [0037] M^1 는 수소원자, 1가 또는 2가 금속, 암모늄기 또는 유기 아민염이다.
- [0038] 적절하게는, 상기 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 및 이들 산의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 이처럼 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로 아크릴산 또는 그 염을 사용할 경우 흡수성이 향상된 고흡수성 수지를 얻을 수 있어 유리하다. 이 밖에도 상기 단량체로는 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염; (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4급화물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0039] 여기서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 산성기를 가지며, 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 단량체를 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등과 같은 알칼리 물질로 부분적으로 중화시킨 것이 사용될 수 있다.
- [0040] 이때, 상기 단량체의 중화도는 40 내지 95 몰%, 또는 40 내지 80 몰%, 또는 45 내지 75 몰%일 수 있다. 상기 중화도의 범위는 최종 물성에 따라 달라질 수 있지만, 중화도가 지나치게 높으면 중화된 단량체가 석출되어 중합이 원활하게 진행되기 어려울 수 있으며, 반대로 중화도가 지나치게 낮으면 고분자의 흡수성이 크게 떨어질 뿐만 아니라 취급하기 곤란한 탄성 고무와 같은 성질을 나타낼 수 있다.
- [0041] 일 구현예의 고흡수성 수지에서, 상기 '제1 가교 중합체'란, 상술한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합된 것을 의미하고, 상기 '베이스 수지 분말'이란, 이러한 제1 가교 중합체를 포함하는 물질을 의미한다. 또한, 상기 '제2 가교 중합체'란, 상기 제1 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 물질을 의미하며, 이를 포함하는 표면 가교층이 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있다.
- [0042] 상기 일 구현예의 고흡수성 수지에서, 상기 베이스 수지 분말에 포함된 제1 가교 중합체는 탄소수 8 내지 12의 비스(메트)아크릴아미드, 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메트)아크릴레이트 및 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메트)알릴에테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 내부 가교제의 존재 하에, 상기 단량체가 가교 중합된 고분자로 될 수 있다. 상기 내부 가교제의 보다 구체적인 예는, 특히 제한되지 않으나, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 헥산다이올다이(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메트)아크릴레이트 또는 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이외에도 고흡수성 수지의 제조에 사용 가능한 것으로 알려진 다양한 내부 가교제를 별다른 제한 없이 사용할 수 있다.
- [0043] 한편, 상기 일 구현예의 고흡수성 수지에서는, 300 이상의 수 평균 분자량을 가지며 복수의 히드록시기 또는 에폭시기와 같이 베이스 수지 분말 표면의 카르복시기와 반응할 수 있는 작용기를 갖는 고분자형 제 1 표면 가교제를 사용하여, 상기 표면 가교층을 형성한다.
- [0044] 상기 제 1 표면 가교제로는 300 이상, 혹은 300 내지 30000, 혹은 350 내지 15000의 수 평균 분자량을 가지며, 상기 카르복시기와 반응 가능한 작용기, 구체적으로, 복수의 히드록시기 또는 에폭시기를 갖는 다가 고분자라면 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다. 이러한 고분자형 가교제의 구체적인 예로는, 상술한 수 평균 분자량을

갖는 고분자로서, 폴리에틸렌 글리콜계 고분자, 폴리프로필렌 글리콜계 고분자, 폴리알킬렌글리콜의 디글리시딜 에테르 등의 폴리에틸렌의 폴리글리시딜 에테르계 고분자 및 폴리비닐알코올계 고분자로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 들 수 있다.

- [0045] 만일, 위 범위에 못미치는 분자량 또는 수 평균 분자량을 갖는 표면 가교제를 제 1 표면 가교제로 사용할 경우 (예를 들어, 고분자 형태를 갖지 않는 2종의 표면 가교제를 사용한 경우 등), 고흡수성 수지의 가압 통액성이 열악하게 될 수 있으며, 그 결과, 위생재의 리벳 특성이나 누수 억제 특성이 충분치 못하게 될 수 있다.
- [0046] 또한, 일 구현예의 고흡수성 수지는 상기 고분자형 제 1 표면 가교제 외에, 고분자 형태를 갖지 않는 분자량 300 미만의 제 2 표면 가교제를 함께 사용하여, 이들로부터 유래한 가교 구조를 함께 포함할 수도 있다.
- [0047] 이러한 제 2 표면 가교제로는 기존부터 고흡수성 수지의 제조에 사용되던 단분자 형태의 표면 가교제를 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 가교제는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판 디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 트리프로필렌 글리콜 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 폴리에틸렌; 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 알킬렌 카보네이트계 화합물; 알킬렌글리콜 디글리시딜 에테르 등의 에폭시 화합물; 옥사졸리딘은 등의 옥사졸린 화합물; 옥사졸린 화합물; 또는 환상 우레아 화합물; 등을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 알킬렌 카보네이트계 화합물을 보다 적절히 사용할 수 있다.
- [0048] 일 구현예의 고흡수성 수지는 이들 복수 종의 표면 가교제, 특히, 고분자형 제 1 표면 가교제를 제 2 표면 가교제와 함께 사용함에 따라, 표면 가교제의 전체적인 사용량/함유량을 크게 늘리지 않으면서도, 고흡수성 수지 표면 근방의 가교 밀도를 보다 증가시킬 수 있다. 따라서, 일 구현예의 고흡수성 수지는 표면 근방에서 보다 단단한 표면 특성을 나타냄에 따라, 이전에 알려진 것보다 향상된 가압 통액성을 나타낼 수 있으며, 이에 따라 위생재의 리벳 특성이나 누수 억제 특성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0049] 이러한 특성이 발현될 수 있도록 상기 일 구현예의 고흡수성 수지에서, 상기 제 1 표면 가교제에서 유래한 가교 구조는 표면 가교층의 최외각 표면에 가장 높은 비율로 존재하며, 표면 가교층의 깊이가 깊을수록 존재 비율이 낮아질 수 있다.
- [0050] 상술한 제 1 표면 가교제 : 제 2 표면 가교제는 3 : 1 내지 1 : 3, 혹은 2.5 : 1 내지 1 : 2.5, 혹은 2 : 1 내지 1 : 2의 중량비로 포함될 수 있다. 이로서, 고흡수성 수지 표면을 보다 단단히 하여, 고흡수성 수지의 가압 통액성이나, 위생재의 리벳 특성 또는 누수 억제 특성을 보다 향상시킬 수 있으면서도, 고흡수성 수지의 흡수 성능 역시 우수하게 유지할 수 있다.
- [0051] 한편, 상술한 일 구현예의 고흡수성 수지는 통액성 등의 추가적인 향상을 위해, 표면 가교시 황산알루미늄염 등의 알루미늄염 기타 다양한 다가 금속염을 더 사용할 수 있다. 이러한 다가 금속염은 최종 제조된 고흡수성 수지의 표면 가교층 상에 포함될 수 있다.
- [0052] 한편, 상술한 일 구현예의 고흡수성 수지는 150 내지 850 μm 의 입경을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 베이스 수지 분말 및 이를 포함한 고흡수성 수지의 적어도 95 중량% 이상이 150 내지 850 μm 의 입경을 가지며, 300 내지 600 μm 의 입경을 갖는 입자를 50 중량% 이상 포함할 수 있으며, 150 μm 미만의 입경을 갖는 미분이 3 중량% 미만으로 될 수 있다.
- [0053] 또, 상기 일 구현예의 고흡수성 수지는, 기본적인 보수능 등 흡수 성능이 우수하게 유지되면서도, 보다 향상된 가압 통액성을 나타낼 수 있다.
- [0054] 구체적으로, 일 구현예의 고흡수성 수지의 우수한 흡수 성능은 보수능 및 가압 흡수능에 의해 정의될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 고흡수성 수지는 생리 식염수(0.9 중량% 염화나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능(CRC)이 28 내지 43 g/g, 혹은 30 내지 40 g/g로 될 수 있다. 이러한 원심분리 보수능(CRC) 범위는 일 구현예의 고흡수성 수지가 나타내는 우수한 무가압 하 흡수 성능을 정의할 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 고흡수성 수지는 EDANA 법 WSP 242.3-10에 따라 측정된 0.7psi의 가압 흡수능(AUP)이 15 내지 27 g/g, 혹은 20 내지 25 g/g로 될 수 있다. 이러한 가압 흡수능 범위는 일 구현예의 고흡수성 수지가 나타내는 우수한 가압 하 흡수 성능을 정의할 수 있다.
- [0056] 이에 더하여, 상기 고흡수성 수지의 향상된 가압 통액성은 GPUP의 물성에 의해 정의될 수 있다. 이러한 GPUP는 상기 고흡수성 수지를 0.3psi의 가압 하에, 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 1시간 동안 팽윤시킨

후, 상기 생리 식염수를 상기 고흡수성 수지에 흘려 주었을 때 첫 방울이 떨어지는 시점부터 5분 동안 흐르는 유량으로 측정될 수 있다. 이의 보다 구체적인 측정 방법은 후술하는 실험예에 기재되어 있다.

- [0057] 일 구현예의 고흡수성 수지는 상기 GPUP가 $5 \cdot 10E-13m^2$ 이상, 혹은 5 내지 $30 \cdot 10E-13m^2$, 혹은 7 내지 $25 \cdot 10E-13m^2$ 로 될 수 있으며, 이로서 우수한 가압 통액성을 나타낼 수 있다.
- [0058] 상술한 일 구현예의 고흡수성 수지는 이전에 알려진 것보다 향상된 가압 통액성을 나타냄에 따라 위생재의 리벳 특성 등을 향상시킬 수 있으면서도, 우수한 흡수 성능을 유지할 수 있다.
- [0059] 한편, 상술한 일 구현예의 제반 물성을 충족하는 고흡수성 수지는 가교 중합에 의해 함수겔 중합체를 얻은 후, 이를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하고, 특정 표면 가교제의 존재 하에 표면 가교 공정을 포함하는 제조 방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0060] 이에 발명의 다른 구현예에 따르면, 상술한 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다. 이러한 제조 방법은 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 제 1 가교 중합체를 포함하는 함수겔 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하여 표면 가교하는 단계를 포함하고,
- [0061] 상기 표면 가교제는 300 이상의 수 평균 분자량을 가지며, 카르복시기와 반응 가능한 작용기, 구체적으로, 복수의 히드록시기 또는 에폭시기를 갖는 고분자형 제 1 표면 가교제를 포함하는 것으로 될 수 있다.
- [0062] 이하, 각 단계 별로 상기 제조 방법을 상세히 설명한다.
- [0063] 먼저, 다른 구현예의 제조 방법은 가교 중합에 의해 함수겔 중합체를 형성하는 단계를 포함한다. 구체적으로, 내부 가교제의 존재 하에 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합 개시제를 포함하는 단량체 조성물을 열 중합 또는 광 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계이다.
- [0064] 상기 단량체 조성물에 포함되는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 앞서 설명한 바와 같다.
- [0065] 또한, 상기 단량체 조성물에는 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 중합 개시제가 포함될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 중합 개시제로는 중합 방법에 따라 열 중합 개시제 또는 광 중합 개시제 등이 사용될 수 있다. 다만, 광 중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 열 중합 개시제가 추가로 포함될 수 있다.
- [0066] 여기서, 상기 광 중합 개시제로는, 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토페논(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 그 중 아실포스핀의 구체 예로서, 상용하는 lucirin TPO, 즉, 2,4,6-트리메틸-벤조일-트리메틸 포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine oxide)가 사용될 수 있다. 보다 다양한 광 중합 개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 "UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)"의 115 페이지에 개시되어 있으며, 이를 참조할 수 있다.
- [0067] 그리고, 상기 열 중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 및 아스코르빈산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $Na_2S_2O_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $K_2S_2O_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; $(NH_4)_2S_2O_8$) 등을 예로 들 수 있다. 또한, 아조(Azo)계 개시제로는 2,2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염(2,2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2,2-아조비스-(N,N-디메틸렌)이소부티라마이딘 디하이드로클로라이드(2,2-azobis-(N,N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴(2-(carbamoylazo)isobutyronitril), 2,2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride), 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등을 예로 들 수 있다. 보다 다양한 열 중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 "Principle of Polymerization(Wiley, 1981년)"의 203 페이지에 개시되어 있으며, 이를 참조할 수 있다.
- [0068] 이러한 중합 개시제는 상기 단량체 조성물에 대하여 0.001 내지 1 중량%의 농도로 첨가될 수 있다. 즉, 상기 중

합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고 최종 제품에 잔존 모노머가 다량으로 추출될 수 있어 바람직하지 않다. 반대로, 상기 중합 개시제의 농도가 지나치게 높을 경우 네트워크를 이루는 고분자 체인이 짧아져 수가용 성분의 함량이 높아지고 가압 흡수능이 낮아지는 등 수지의 물성이 저하될 수 있어 바람직하지 않다.

- [0069] 한편, 상기 단량체 조성물에는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 중합에 의한 수지의 물성을 향상시키기 위한 가교제("내부 가교제")가 포함된다. 상기 가교제는 함수겔 중합체를 내부 가교시키기 위한 것으로서, 후술할 "표면 가교제"와 별개로 사용될 수 있다.
- [0070] 특히, 상기 다른 구현예의 제조 방법에서는, 이미 상술한 내부 가교제, 예를 들어, 탄소수 8 내지 12의 비스(메트)아크릴아미드, 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메트)아크릴레이트 또는 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메트)알릴에테르 등을 사용할 수 있으며, 이로서 내부 가교 결합이 적절히 부여된 함수겔 중합체를 얻을 수 있다. 다만, 내부 가교제의 종류에 관해서는 이미 상술한 바 있으므로, 이에 관한 추가적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0071] 또, 이러한 내부 가교제는 상기 내부 가교제 및 단량체 등을 포함하는 단량체 조성물의 100 중량부에 대해 0.4 중량부 내지 2 중량부, 혹은 0.4 내지 1.8 중량부의 함량으로 될 수 있다. 이로서, 함수겔 중합체 및 베이스 수지 분말의 내부 가교도가 조절되어, 고흡수성 수지의 흡수 성능 및 통액성 등이 최적화될 수 있다. 다만, 상기 내부 가교제의 함량이 지나치게 커지면, 고흡수성 수지의 기본적인 흡수 성능이 저하될 수 있다.
- [0072] 이 밖에도, 상기 단량체 조성물에는 필요에 따라 증점제, 가소제, 보존 안정제, 산화 방지제 등의 첨가제가 더 포함될 수 있다.
- [0073] 그리고, 이러한 단량체 조성물은 전술한 단량체, 중합 개시제, 내부 가교제 등의 원료 물질이 용매에 용해된 용액의 형태로 준비될 수 있다.
- [0074] 이때 사용 가능한 용매로는 전술한 원료 물질들을 용해시킬 수 있는 것이라면 그 구성의 한정 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매로는 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 자일렌, 부티로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트, N,N-디메틸아세트아미드, 또는 이들의 혼합물 등 사용될 수 있다.
- [0075] 그리고, 상기 단량체 조성물의 중합을 통한 함수겔 중합체의 형성은 통상적인 중합 방법으로 수행될 수 있으며, 그 공정은 특별히 한정되지 않는다. 비제한적인 예로, 상기 중합 방법은 중합 에너지원의 종류에 따라 크게 열 중합과 광 중합으로 나뉘는데, 상기 열 중합을 진행하는 경우에는 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있으며, 광 중합을 진행하는 경우에는 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 진행될 수 있다.
- [0076] 일 예로, 교반축이 구비된 니더와 같은 반응기에 상기 단량체 조성물을 투입하고, 여기에 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열 중합함으로써 함수겔 중합체를 얻을 수 있다. 이때, 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라 반응기 배출구로 배출되는 함수겔 중합체는 수 밀리미터 내지 수 센티미터의 입자로 얻어질 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔 중합체는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양한 형태로 얻어질 수 있는데, 통상 (중량 평균) 입경이 2 내지 50 mm인 함수겔 중합체가 얻어질 수 있다.
- [0077] 그리고, 다른 일 예로, 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 상기 단량체 조성물에 대한 광 중합을 진행하는 경우에는 시트 형태의 함수겔 중합체가 얻어질 수 있다. 이때 상기 시트의 두께는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라질 수 있는데, 시트 전체가 고르게 중합될 수 있도록 하면서도 생산 속도 등을 확보하기 위하여, 통상적으로 0.5 내지 10 cm의 두께로 조절되는 것이 바람직하다.
- [0078] 이와 같은 방법으로 얻어진 함수겔 중합체의 통상 함수율은 40 내지 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180℃에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

- [0079] 다음에, 얻어진 함수겔 중합체를 건조하는 단계를 수행한다. 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 상기 함수겔 중합체를 조분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.
- [0080] 이때, 사용되는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(Vertical pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 글라인더(Turbo grinder), 회전 절단식 분쇄기(Rotary cutter mill), 절단식 분쇄기(Cutter mill), 원판 분쇄기(Disc mill), 조각 파쇄기(Shred crusher), 파쇄기(Crusher), 초퍼(chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.
- [0081] 이때 조분쇄 단계는 함수겔 중합체의 입경이 2 내지 10mm로 되도록 분쇄할 수 있다. 입경이 2 mm 미만으로 분쇄하는 것은 함수겔 중합체의 높은 함수율로 인해 기술적으로 용이하지 않으며, 또한 분쇄된 입자 간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있다. 한편, 입경이 10 mm 초과로 분쇄하는 경우, 추후 이루어지는 건조 단계의 효율 증대 효과가 미미할 수 있다.
- [0082] 상기와 같이 조분쇄되거나, 혹은 조분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는 150 내지 250 ℃일 수 있다. 건조 온도가 150 ℃ 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250 ℃를 초과하는 경우, 지나치게 중합체 표면만 건조되어, 추후 이루어지는 분쇄 공정에서 미분이 발생할 수도 있고, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 따라서 바람직하게 상기 건조는 150 내지 200 ℃의 온도에서, 더욱 바람직하게는 170 내지 195 ℃의 온도에서 진행될 수 있다.
- [0083] 한편, 건조 시간의 경우에는 공정 효율 등을 고려하여, 20 내지 90분 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0084] 상기 건조 단계의 건조 방법 역시 함수겔 중합체의 건조 공정으로 통상 사용되는 것이면, 그 구성의 한정이 없이 선택되어 사용될 수 있다. 구체적으로, 열풍 공급, 적외선 조사, 극초단파 조사, 또는 자외선 조사 등의 방법으로 건조 단계를 진행할 수 있다. 이와 같은 건조 단계 진행 후의 중합체의 함수율은 약 0.1 내지 약 10 중량%일 수 있다.
- [0085] 다음에, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체를 분쇄하는 단계를 수행한다.
- [0086] 분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 150 내지 850 μ m 일 수 있다. 이와 같은 입경으로 분쇄하기 위해 사용되는 분쇄기는 구체적으로, 핀 밀(pin mill), 해머 밀(hammer mill), 스크류 밀(screw mill), 롤 밀(roll mill), 디스크 밀(disc mill) 또는 조그 밀(jog mill) 등을 사용할 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0087] 그리고, 이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흡수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 분쇄 후 얻어지는 중합체 분말을 입경에 따라 분급하는 별도의 과정을 거칠 수 있다. 바람직하게는 입경이 150 내지 850 μ m인 중합체를 분급하여, 이와 같은 입경을 가진 중합체 분말에 대해서만 표면 가교 반응 단계를 거쳐 제품화할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 분급이 진행된 베이스 수지 분말은 150 내지 850 μ m의 입경을 가지며, 300 내지 600 μ m의 입경을 갖는 입자를 50 중량% 이상 포함할 수 있다.
- [0088] 한편, 상술한 분급 공정까지를 거쳐 베이스 수지 분말을 제조한 후에는, 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하면서 표면 가교하여 고흡수성 수지 입자를 형성할 수 있다. 상기 표면 가교는 표면 가교제의 존재 하에 상기 베이스 수지 분말의 표면에 가교 반응을 유도하는 것으로, 이러한 표면 가교를 통해 상기 베이스 수지 분말의 표면에는 표면 가교층이 형성될 수 있다.
- [0089] 보다 구체적으로, 상술한 다른 구현예의 제조 방법에서는, 300 이상의 수 평균 분자량을 갖는 고분자형 제 1 표면 가교제를 사용하게 되며, 선택적으로 고분자 형태를 갖지 않는 제 2 표면 가교제를 함께 사용할 수 있다. 다만, 이들 표면 가교제의 종류에 관해서는 이미 충분히 설명한 바와 같으므로, 추가적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0090] 상기 표면 가교제를 사용한 표면 가교 공정에서, 상기 표면 가교제의 함량은 가교제의 구체적 종류나 반응 조건 등에 따라 적절히 조절될 수 있으며, 바람직하게는, 상기 제 1 및 제 2 표면 가교제는 각각 베이스 수지 분말 100 중량부에 대해, 0.1 내지 2.0 중량부, 혹은 0.3 내지 1.5 중량부, 혹은 0.5 내지 1.0의 함량으로 사용될 수 있다.
- [0091] 상기 표면 가교제의 함량이 지나치게 낮아지면, 표면 개질이 제대로 이루어지지 못해, 최종 수지의 물성이 저하

될 수 있다. 특히, 고분자형 제 1 표면 가교제의 함량이 낮아지면, 고흡수성 수지의 가압 통액성이 충분치 못할 수 있다. 반대로 과량의 표면 가교제가 사용되면 과도한 표면 가교 반응으로 인해 수지의 기본적인 흡수 성능이 오히려 저하될 수 있어 바람직하지 않다.

[0092] 한편, 상기 표면 가교제는 이를 포함하는 표면 가교액 상태로 베이스 수지 분말에 첨가되는데, 이러한 표면 가교액의 첨가 방법에 대해서는 그 구성의 특별한 한정은 없다. 예를 들어, 표면 가교액과, 베이스 수지 분말을 반응조에 넣고 혼합하거나, 베이스 수지 분말에 표면 가교액을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 베이스 수지 분말과 표면 가교액을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.

[0093] 그리고, 상기 표면 가교액은 매질로서 물 및/또는 친수성 유기 용매를 더 포함할 수 있다. 이로서, 표면 가교제 등이 베이스 수지 분말 상에 골고루 분산될 수 있는 이점이 있다. 이때, 물 및 친수성 유기 용매의 함량은 표면 가교제의 고른 용해/분산을 유도하고 베이스 수지 분말의 뭉침 현상을 방지함과 동시에 표면 가교제의 표면 침투 깊이를 최적화하기 위한 목적으로 베이스 수지 분말 100 중량부에 대한 첨가 비율을 조절하여 적용할 수 있다.

[0094] 상기 표면 가교액이 첨가된 베이스 수지 분말에 대해 140℃ 내지 250℃, 혹은 140℃ 내지 220℃, 혹은 170℃ 내지 210℃의 온도에서 30분 이상 열처리하여 진행할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 표면 가교는 상술한 온도를 최고 반응 온도로 하여, 이로한 최고 반응 온도에서, 30 내지 80분, 혹은 40분 내지 70분 동안 열처리하여 표면 가교 반응을 진행할 수 있다.

[0095] 이러한 표면 가교 공정 조건(특히, 승온 조건 및 반응 최고 온도에서의 반응 조건)의 충족에 의해 보다 우수한 가압 통액성 등의 물성을 적절히 충족하는 고흡수성 수지가 제조될 수 있다.

[0096] 표면 가교 반응을 위한 승온 수단은 특별히 한정되지 않는다. 열매체를 공급하거나, 열원을 직접 공급하여 가열할 수 있다. 이때, 사용 가능한 열매체의 종류로는 스팀, 열풍, 뜨거운 기름과 같은 승온한 유체 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 또한 공급되는 열매체의 온도는 열매체의 수단, 승온 속도 및 승온 목표 온도를 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 한편, 직접 공급되는 열원으로는 전기를 통한 가열, 가스를 통한 가열 방법을 들 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.

[0097] 상술한 제조방법에 따라 수득된 고흡수성 수지는 보수능 등의 흡수 성능 및 통액성 등이 우수하게 유지되면서도, 위생재에 흡수된 소변 등을 넓게 확산시킬 수 있으므로, 위생재의 리벳 특성 등을 크게 향상시킬 수 있다.

발명의 효과

[0098] 본 발명에 따른 고흡수성 수지는, 기본적인 흡수 성능 등을 우수하게 유지할 수 있으면서도, 보다 향상된 가압 통액성 등을 나타내어 위생재에 흡수된 소변 등이 고흡수성 수지 입자들의 표면을 따라 빠르고 넓게 확산되도록 할 수 있다. 그 결과, 본 발명의 고흡수성 수지는 위생재의 리벳(rewet) 특성 및 누수 억제 특성 등을 향상시킬 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0099] 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들이 제시된다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[0101] 실시예 1

[0102] 아크릴산 단량체 100 중량부에 대하여, 가성소다(NaOH) 40.6 중량부 및 물 131.2 중량부를 혼합하고, 상기 혼합물에 열중합 개시제인 소듐 퍼셀페이트 0.12 중량부, 광중합 개시제인 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드 0.008 중량부 및 내부 가교제인 폴리에틸렌글리콜 다이아크릴레이트 0.22 중량부를 첨가하여 단량체 조성물을 준비하였다.

[0103] 상기 단량체 조성물을 내부 온도가 80℃로 유지되며 수은 UV 램프 광원으로 10mW의 세기를 가지는 자외선 조사 장치가 상부에 설치된 연속식 벨트 중합 반응기의 중합벨트 위에서 243 kg/hr의 유량으로 흘러주면서 자외선을 1분간 조사하고, 추가로 2분간 무광원 상태에서 중합 반응을 진행하였다.

[0104] 중합이 완료되어 나오는 함수겔 타입 중합 시트는 슈레더타입 커터를 이용하 1차 커팅한 후 미트 초퍼를 통해

조분쇄하였다. 이후 180℃의 온도에서 30분간 열풍 건조기를 통하여 건조한 뒤, 회전식 믹서를 이용하여 분쇄하고 150 μ m 내지 850 μ m로 분급하여 베이스 수지 분말을 제조하였다.

[0105] 제조된 베이스 수지 분말을 10/70/19/1의 입도 비율로 섞고, 200 중량부를 준비한다. 표면 가교액은 상기 베이스 수지 분말 100 중량부에 물 5.4 중량부, 에틸렌 카보네이트 0.6 중량부, 수 평균 분자량 500인 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜에테르의 고분자형 표면 가교제 0.5 중량부, 프로필렌 글리콜 0.2 중량부, 알루미늄 설페이트 18수화물 0.4중량부를 고르게 혼합 한 후, 180℃ 온도로 승온시켜 50분 이상 열처리하면서 표면 가교 반응을 진행하였다. 상기 표면처리 완료 후 시브를 이용하여 입경 850 μ m 이하인 고흡수성 수지를 얻었다.

[0107] **실시예 2**

[0108] 상기 고분자형 표면 가교제로서, 수 평균 분자량 380인 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜에테르를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 2의 고흡수성 수지를 얻었다.

[0110] **실시예 3**

[0111] 상기 고분자형 표면 가교제로서, 수 평균 분자량 10,000인 폴리비닐알코올을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 3의 고흡수성 수지를 얻었다.

[0113] **실시예 4**

[0114] 상기 에틸렌 카보네이트를 사용하지 않고, 고분자형 표면 가교제의 함량을 1.1 중량부로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 4의 고흡수성 수지를 얻었다.

[0116] **비교예 1**

[0117] 상기 고분자형 표면 가교제를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 1의 고흡수성 수지를 얻었다.

[0119] **비교예 2**

[0120] 상기 고분자형 표면 가교제를 사용하지 않고, 에틸렌 카보네이트의 함량을 1.1 중량부로 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 2의 고흡수성 수지를 얻었다.

[0122] **비교예 3**

[0123] 상기 고분자형 표면 가교제 대신, 분자량이 약 174인 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 3의 고흡수성 수지를 얻었다.

[0125] **비교예 4**

[0126] 상기 고분자형 표면 가교제 대신, 분자량이 260인 글리세롤 트리글리시딜에테르를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 4의 고흡수성 수지를 얻었다.

[0128] **실험예**

[0129] 실시예 및 비교예에서 제조한 각 고흡수성 수지의 물성을 다음의 방법으로 측정 및 평가하였다.

[0130] **(1) 입경평가**

[0131] 실시예 및 비교예에서 사용된 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지의 입경은 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 220.3 방법에 따라 측정을 하였다.

[0133] **(2) 원심분리 보수능 (CRC, Centrifuge Retention Capacity)**

[0134] 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 241.3에 따라 무하중하 흡수배율에 의한 원심분리 보수능(CRC)을 측정하였다. 고흡수성 수지 $W_0(g)$, 약 0.2g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후에, 상온에 0.9 중량%의 염화나트륨 수용액의 생리 식염수에 침수시켰다. 30분 후에 봉투를 원심 분리기를 이용하고 250G로 3분간 물기를 뺀 후에 봉투의 질량 $W_2(g)$ 을 측정했다. 또한, 고흡수성 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 $W_1(g)$ 을 측정했다. 이렇게 얻어진 각 질량을 이용하여 다음의 계산식 1에 따라 CRC (g/g)를 산출하여 보수능을 확인하였다.

[0135] [계산식 1]

[0136]
$$CRC(g/g) = \{[W_2(g) - W_1(g) - W_0(g)]/W_0(g)\}$$

[0138] **(3) 가압 흡수능(Absorbing under Pressure, AUP)**

[0139] 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여, 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association) 규격 EDANA WSP 242.3-10의 방법에 따라 가압 흡수능 (AUP: Absorbency under Pressure)을 측정하였다.

[0140] 먼저, 내경 60 mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. $23 \pm 2^\circ C$ 의 온도 및 45%의 상대 습도 조건하에서 철망상에 실시예 및 비교예에서 얻어진 수지 $W_0(g)$, 0.90 g)을 균일하게 살포하고 그 위에 4.83 kPa(0.7 psi)의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤(piston)은 외경이 60 mm보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고, 상하의 움직임이 방해 받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 중량 $W_3(g)$ 을 측정하였다.

[0141] 직경 150 mm의 페트로 접시의 내측에 직경 125 mm로 두께 5 mm의 유리 필터를 두고, 0.90 중량% 염화 나트륨으로 구성된 생리 식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 유리 필터 위에 상기 측정장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1 시간 동안 흡수하였다. 1 시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 $W_4(g)$ 을 측정하였다.

[0142] 이렇게 얻어진 각 질량을 이용하여 다음의 계산식 2에 따라 AUP(g/g)를 산출하여 가압 흡수능을 확인하였다.

[0143] [계산식 2]

[0144]
$$AUP(g/g) = [W_4(g) - W_3(g)] / W_0(g)$$

[0146] **(4) GPUP**

[0147] 상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지를 0.3psi의 가압 하에, 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 1시간 동안 팽윤시킨 후, 상기 생리 식염수를 상기 고흡수성 수지에 흘려 주었을 때 첫 방울이 떨어지는 시점부터 5분 동안 흐르는 유량으로 GPUP를 측정하였다. 구체적인 측정 방법/조건은 다음과 같이 하였다.

[0148] 먼저, 내경 60mm의 플라스틱 실린더의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. 그 위에 2.1 kPa(0.3 psi)의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤은 외경 60mm 보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고 상하 움직임이 방해받지 않게 설치하고 높이를 측정하였다(t_0). 실린더에 고흡수성 수지(약 $1.8 \pm 0.05g$)을 균일하게 도포하고 피스톤을 올린 후 직경 200mm의 페트리 접시의 내측에 직경 90mm 및 두께 5mm의 유리 필터를 두고, 0.9중량% 염화나트륨으로 구성된 생리식염수를 유리 필터의 윗면에서 5mm가량 높게 넣어주고 하중 하에서 1시간 동안 고흡수성 수지에 흡수/팽윤시켰다. 이후, 0.9중량% 염화나트륨으로 구성된 생리식염수를 흘려 보내 주고 첫 한 방울이 팽윤된 고흡수성 수지 겔을 통과한 이후 시점부터 5분 간 통과된 생리식염수의 무게를 측정

하였다(F_g). 5분 간 생리식염수를 통과 시간 후 측정 장치의 높이(t_1)를 측정하였다. 이러한 측정 결과로부터, 하기 계산식 3 및 4에 따라 GPUP를 산출하였다:

[0150] [계산식 3]

[0151] $K(\cdot 10E-7cm^3/s/g)=(Fg*t/\rho*A*P)$

[0152] F_g = 시간 당 겔을 통과한 생리식염수 무게 (g/s)

[0153] $t(cm)$ = 고흡수성 수지 겔 두께 $(t_1-t_0)/10$

[0154] ρ = 생리 식염수 밀도 ($\sim 1g/cm^3$)

[0155] A = 실린더 면적, $28.27cm^2$

[0156] P = 정수압, $4920 dyn/cm^2$

[0157] [계산식 4]

[0158] $GPUP(\cdot 10E-13m^2)=(K*\eta*10/10000)*1000000$

[0159] η = 생리 식염수 점도 ($\sim 0.0009xx [Pa s]$)

[0161] 위 방법으로 측정된 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 각 물성 값을 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

표 1

[0162]

	CRC	AUP	GPUP
단위	g/g	g/g	$\cdot 10E-13m^2$
실시예 1	35	24	26
실시예 2	35	24	24
실시예 3	35	24	23
실시예 4	35	20	20
비교예 1	35	24	15
비교예 2	33	22	18
비교예 3	35	22	16
비교예 4	35	21	17

[0163] 상기 표 1을 참고하면, 실시예 1 내지 4는 기본적인 흡수 성능(CRC, AUP) 이 비교예 1 내지 4와 동등 수준 이상으로 나타나면서도, 가압 통액성(GPUP)이 비교예에 비해 우수하여 소변 등을 넓게 확산시킬 수 있는 것으로 확인되었다.