

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2024/106984 A1

2024 년 5 월 23 일 (23.05.2024)

WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

C08J 3/24 (2006.01)

C08F 220/04 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

A61L 15/60 (2006.01)

C08J 3/075 (2006.01)

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/018487

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(22) 국제출원일:

2023 년 11 월 16 일 (16.11.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0153918 2022 년 11 월 16 일 (16.11.2022) KR

10-2023-0159227 2023 년 11 월 16 일 (16.11.2023) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이혜민 (LEE, Hyemin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
도윤경 (DO, Yun Kyung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
한창훈 (HAN, Chang Hun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
남혜미 (NAM, Hyemi); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(54) Title: SUPERABSORBENT POLYMER AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a superabsorbent polymer and a preparation method thereof and more specifically relates to a superabsorbent polymer and a preparation method thereof, the polymer having excellent rewet properties as well as outstanding absorption speed and performance despite not containing pulp.

(57) 요약서: 본 발명은 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 펄프를 포함하지 않아도 리웁(rewet) 특성이 우수하면서 흡수 속도 및 흡수 성능이 우수한 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.



WO 2024/106984 A1

명세서

발명의 명칭: 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2022년 11월 16일자 한국 특허 출원 제10-2022-0153918호 및 2023년 11월 16일자 한국 특허 출원 제10-2023-0159227호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 본 발명은 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 펄프를 포함하지 않아도 리웁(rewet) 특성이 우수하면서 흡수 속도 및 흡수 성능이 우수한 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[5]

배경기술

- [6] 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 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.
- [7] 이러한 고흡수성 수지는 주로 기저귀나 생리대 등 위생재 분야에서 널리 사용되고 있다. 상기 위생재 내에서, 상기 고흡수성 수지는 펄프 내에 퍼진 상태로 포함되는 것이 일반적이다. 그런데, 최근 들어서는, 보다 얇은 두께의 기저귀 등 위생재를 제공하기 위한 노력이 계속되고 있으며, 그 일환으로서 펄프의 함량이 감소되거나, 더 나아가 펄프가 전혀 사용되지 않는 소위 펄프리스(pulpless) 기저귀 등의 개발이 적극적으로 진행되고 있다.
- [8] 이와 같이 펄프의 함량이 감소되거나, 또는 펄프가 사용되지 않은 펄프리스 기저귀와 같은 위생재에서, 소변 등의 액체의 흡수가 느려지므로 리웁(rewet) 성능이 악화되는 바, 고흡수성 수지는 액체를 흡수하는 흡수체의 역할 뿐 아니라, 펄프 역할 또한 수행해야 하기 때문에 높은 흡수 성능 및 빠른 흡수 속도를 나타낼 것이 요구된다.
- [9] 이에 따라, 고흡수성 수지의 기본적인 흡수 성능 및 빠른 흡수 속도를 유지하면서도, 리웁 특성이 우수한 고흡수성 수지의 개발이 계속적으로 요구되고 있다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명은 펄프를 포함하지 않아도 리웁트(rewet) 특성이 우수하면서 흡수 속도 및 흡수 성능이 우수한 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

[12]

과제 해결 수단

[13] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은,

[14] 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체 및 내부 가교제의 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지; 및

[15] 상기 베이스 수지 상에 형성되어 있고, 상기 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서,

[16] 상기 고흡수성 수지는,

[17] 1) EDANA NWSP 241.0.R2 (15)에 따라 측정한 보수능(CRC)이 32 g/g 내지 40 g/g이고,

[18] 2) EDANA NWSP 270.0.R2 (15)에 따라 측정한 16 시간 팽윤 후 측정한 수가용 성분이 10 중량% 이하이고,

[19] 3) vortex 법에 의한 흡수 속도(vortex time)가 30 초 이하이고,

[20] 4) EDANA NWSP 251.0.R2 (15)에 따라 측정한 벌크 밀도(bulk density)가 0.55 g/ml 이상 0.65 g/ml 이하인,

[21] 고흡수성 수지를 제공한다.

[22]

[23] 또한 본 발명은,

[24] 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체, 내부 가교제, 개시제 및 소수성 입자를 포함하는 단량체 조성물을 중합하여 함유 겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1);

[25] 상기 함유 겔 중합체를 건조하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계(단계 2);

[26] 상기 베이스 수지 분말에 대해 입경이 710 μm 이상인 입자를 50 중량% 이상으로 포함하도록 분쇄하는 제1 분쇄 단계(단계 3);

[27] 상기 제1 분쇄 단계를 수행한 베이스 수지 분말에 대해 입경이 710 μm 이상인 입자를 10 중량% 이하로 포함하도록 분쇄하는 제2 분쇄 단계(단계 4); 및

[28] 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 표면을 가교하는 단계(단계 5)를 포함하는,

[29] 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

[30]

발명의 효과

[31] 본 발명에 따르면, 분쇄를 통해 입자 입경별 함량 조절을 통해 벌크 밀도를 일정 범위로 한정함으로써, 펄프를 포함하지 않아도 흡수 속도 및 흡수 성능이 종래 고흡수성 수지와 동등하거나 보다 우수하면서도 리웁트(rewet) 특성이 우수한 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

[32]

발명의 실시를 위한 형태

[33]

본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[34]

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[35]

또한, 본 명세서에 사용되는 전문 용어는 단지 특정 구현예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 그리고, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.

[36]

[37]

본 발명의 명세서에 사용되는 용어 "중합체", 또는 "고분자"는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체인 아크릴산계 단량체가 중합된 상태인 것을 의미하며, 모든 수분 함량 범위 또는 입경 범위를 포괄할 수 있다. 상기 중합체 중, 중합 후 건조 전 상태의 것으로 함수율(수분 함량)이 약 40 중량% 이상의 중합체를 함수겔 중합체로 지칭할 수 있고, 이러한 함수겔 중합체가 분쇄 및 건조된 입자를 가교 중합체로 지칭할 수 있다.

[38]

또한, 용어 "고흡수성 수지 입자"는 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체 단량체가 중합되고 내부 가교제에 의해 가교된 가교 중합체를 포함하는, 입자상의 물질을 일컫는다.

[39]

또한, 용어 "고흡수성 수지"는 문맥에 따라 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체가 중합된 가교 중합체, 또는 상기 가교 중합체가 분쇄된 고흡수성 수지 입자로 이루어진 분말(powder) 형태의 베이스 수지를 의미하거나, 또는 상기 가교 중합체나 상기 베이스 수지에 대해 추가의 공정, 예를 들어 표면 가교, 미분 제조립, 건조, 분쇄, 분급 등을 거쳐 제품화에 적합한 상태로 한 것을 모두 포괄하는 것으로 사용된다. 따라서, 용어 "고흡수성 수지"는 즉, 복수 개의 고흡수성 수지 입자를 포함하는 것으로 해석될 수 있다.

- [40] 또한, 용어 기공의 "평균 직경"이라 함은 고흡수성 수지에 포함된 복수의 기공들 각각의 최장 직경값에 대한 중앙값(median)을 의미한다. 이는, 단순 평균값(average)에 비해 outlier의 영향을 덜 받게 하기 위함이다.
- [41]
- [42] 얇고 가벼운 기저귀에 대한 수요가 증가함에 따라 펄프를 포함하지 않는 펄프리스(Pulpless) 기저귀에 대한 연구가 진행되고 있다. 펄프리스 기저귀는 고흡수성 수지(SAP)가 펄프의 역할까지 대체하게 되는데, 고흡수성 수지 100 %로 구성된 흡수 코어는 소변 흡수가 느려져 리웁(rewet) 성능이 저하되는 문제가 있다. 따라서 리웁 성능이 우수하면서도 다른 흡수 성능 및 흡수 속도가 준수한 고흡수성 수지가 구현되어야 한다.
- [43] 이에, 본 발명자들은 중화액에 소수성 입자를 적용한 발포 및 두 차례의 분쇄 과정을 거쳐 특정 범위의 벌크 밀도를 갖게 된 고흡수성 수지가 우수한 흡수 성능 및 흡수 속도를 가지면서 리웁 성능 또한 향상된 것을 확인하여, 본 발명을 완성하였다.
- [44]
- [45] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따라 고흡수성 수지 및 고흡수성 수지의 제조 방법에 대해 각 단계별로 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [46]
- [47] 고흡수성 수지
- [48] 일 구현예에 따른 고흡수성 수지는, 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체 및 내부 가교제의 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지; 및 상기 베이스 수지 상에 형성되어 있고, 상기 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 표면 가교층을 포함한다.
- [49]
- [50] 상기 고흡수성 수지는 EDANA NWSP 241.0.R2 (15)에 따라 측정한 보수능(CRC)이 32 g/g 내지 40 g/g일 수 있다. 바람직하게는, 상기 고흡수성 수지의 보수능이 32 g/g 이상, 33 g/g 이상, 또는 33.4 g/g 이상이고, 40 g/g 이하, 39 g/g 이하, 또는 38.7 g/g 이하일 수 있다. 상기 고흡수성 수지의 보수능이 높을수록 기저귀에 사용 시 기저귀의 흡수능을 높일 수 있어 고흡수성 수지를 더 적게 사용할 수 있는 장점이 있다. 그러나 빠른 흡수 속도를 유지하면서 보수능이 40 g/g 이상을 만족하기 어려운 바, 상기 고흡수성 수지의 보수능이 32 g/g 내지 40 g/g일 때, 보수능과 흡수 속도 모두 만족할 만한 수준의 물성을 얻을 수 있다.
- [51] 상기 고흡수성 수지는 EDANA NWSP 270.0.R2 (15)에 따라 측정한 16 시간 팽윤 후 측정한 수가용 성분이 10 중량% 이하일 수 있다. 바람직하게는, 상기 고흡수성 수지의 16 시간 팽윤 후 측정한 수가용 성분이 9 중량% 이하, 8 중량% 이하, 또는 7.7 중량% 이하이면서, 1 중량% 이상, 3 중량% 이상, 또는 5 중량% 이상일 수 있다.

- [52] 상기 고흡수성 수지는 vortex 법에 의한 흡수 속도(vortex time)가 30 초 이하일 수 있다. 바람직하게는, 29 초 이하, 또는 28 초 이하일 수 있다. 또한 상기 흡수 속도는 그 값이 작을수록 우수하여 상기 흡수 속도의 하한은 이론상 0초이나, 일례로 10 초 이상, 15 초 이상, 18 초 이상, 20 초 이상, 21 초 이상, 또는 22 초 이상일 수 있다. 상기 고흡수성 수지의 흡수 속도가 30 초를 초과하는 경우 리벳 성능 또한 저하되는 문제가 있고, 흡수 속도가 10 초 미만인 고흡수성 수지는 그 제조가 어려운 문제가 있다. 이때 상기 고흡수성 수지의 흡수 속도를 측정하는 방법은 후술하는 실험예에서 보다 구체적으로 설명한다.
- [53] EDANA NWSP 251.0.R2 (15)에 따라 측정한 상기 고흡수성 수지의 벌크 밀도(bulk density)는 0.55 g/ml 이상 0.65 g/ml 이하일 수 있다. 바람직하게는, 상기 고흡수성 수지의 벌크 밀도는 0.56 g/ml 이상, 0.57 g/ml 이상, 또는 0.58 g/ml 이상인 면서, 0.63 g/ml 이하, 0.62 g/ml 이하, 또는 0.60 g/ml 이하일 수 있다.
- [54] 흡수 속도가 빠른 것은 입자의 비표면적이 넓은 것을 의미하므로, 흡수 속도가 빠른 고흡수성 수지 입자는 벌크 밀도가 낮은 특성을 갖는다. 벌크 밀도가 낮은 경우 투입되는 고흡수성 수지 양이 많이 필요하여 제조 원가가 증가하므로, 벌크 밀도가 적당히 높은 것이 좋은데, 흡수 속도와 균형을 고려할 때 상기 0.55 g/ml 이상 0.65 g/ml 이하의 범위가 적절하다. 벌크 밀도가 0.65 g/ml를 초과하여 높은 경우 흐름성이 저하될 수 있다.
- [55]
- [56] 한편, 상기 아크릴산계 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:
- [57] [화학식 1]
- [58] R^1-COOM^1
- [59] 상기 화학식 1에서,
- [60] R^1 은 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 알킬 그룹이고,
- [61] M^1 은 수소원자, 1가 또는 2가 금속, 암모늄기 또는 유기 아민염이다.
- [62] 바람직하게는, 상기 아크릴산계 단량체는 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.
- [63] 여기서, 상기 아크릴산계 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. 이때, 상기 아크릴산계 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 조절될 수 있다. 그런데, 상기 중화도가 지나치게 높으면 중화된 단량체가 석출되어 중합이 원활하게 진행되기 어려울 수 있으며, 반대로 중화도가 지나치게 낮으면 고분자의 흡수력이 크게 떨어질 뿐만 아니라 취급하기 곤란한 탄성 고무와 같은 성질을 나타낼 수 있다.

- [64] 상기 아크릴산계 단량체의 농도는, 상기 고흡수성 수지의 원료 물질 및 용매를 포함하는 단량체 조성물에 대해 약 20 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 40 내지 약 50 중량%로 될 수 있으며, 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려해 적절한 농도로 될 수 있다. 다만, 상기 단량체의 농도가 지나치게 낮아지면 고흡수성 수지의 수율이 낮고 경제성에 문제가 생길 수 있고, 반대로 농도가 지나치게 높아지면 단량체의 일부가 석출되거나 중합된 함수겔 중합체의 분쇄 시 분쇄 효율이 낮게 나타나는 등 공정상 문제가 생길 수 있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.
- [65]
- [66] 또한, 본 명세서에서 사용하는 용어 '내부 가교제'는 후술하는 고흡수성 수지 입자의 표면을 가교시키는 위한 표면 가교제와 구분짓기 위해 사용하는 용어로, 상술한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체들의 불포화 결합을 가교시켜 중합시키는 역할을 한다. 상기 단계에서의 가교는 표면 또는 내부 구분 없이 진행되나, 후술하는 고흡수성 수지 입자의 표면 가교 공정이 진행되는 경우, 최종 제조된 고흡수성 수지의 입자 표면은 표면 가교제에 의해 가교된 구조로 이루어져 있고, 내부는 상기 내부 가교제에 의해 가교된 구조로 이루어져있게 된다.
- [67] 상기 내부 가교제로는 상기 아크릴산계 불포화 단량체의 중합시 가교 결합의 도입을 가능케 하는 것이라면 어떠한 화합물도 사용 가능하다. 구체적으로, 상기 내부 가교제로는 상기 아크릴산계 불포화 단량체의 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 1개 이상 가지면서, 에틸렌성 불포화기를 1개 이상 갖는 가교제; 혹은 상기 단량체의 수용성 치환기 및/또는 단량체의 가수분해에 의해 형성된 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 2개 이상 갖는 가교제를 사용할 수 있다.
- [68] 상기 내부 가교제로는 상기 아크릴산계 불포화 단량체의 중합시 가교 결합의 도입을 가능케 하는 것이라면 어떠한 화합물도 사용 가능하다. 구체적으로, 상기 내부 가교제로는 상기 아크릴산계 불포화 단량체의 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 1개 이상 가지면서, 에틸렌성 불포화기를 1개 이상 갖는 가교제; 혹은 상기 단량체의 수용성 치환기 및/또는 단량체의 가수분해에 의해 형성된 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 2개 이상 갖는 가교제를 사용할 수 있다.
- [69] 상기 내부 가교제로는 에폭시 화합물 또는 폴리에틸렌글리콜계 고분자일 수 있으며, 비제한적인 예로, 상기 내부 가교제는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 트리메틸프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 부탄다이올디(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 헥산다이올디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트 등과

같은 아크릴레이트계 화합물; 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜 디글리시딜에테르, 트리프로필렌글리콜 디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜 디글리시딜에테르, 네오펜틸글리콜 디글리시딜에테르, 1,6-헥산디올디글리시딜에테르, 폴리에트라메틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 글리세롤디글리시딜에테르, 글리세롤트리글리시딜에테르, 디글리세롤폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤 폴리글리시딜에테르 등과 같은 에폭시계 화합물; 트리아릴아민; 프로필렌 글리콜; 글리세린; 또는 에틸렌카보네이트와 같은 다관능성 가교제가 단독 사용 또는 2 이상 병용될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[70] 일 구현예에 따르면, 상기 내부 가교제로는 상기 에폭시계 화합물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 내부 가교제로는 2가 이상의 다가 에폭시 화합물, 예를 들어, 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르가 사용될 수 있는데, 이 경우에도 소수성 입자에 의해 발포제에 의한 발포가 안정적으로 이루어질 수 있다.

[71] 상기 단량체 조성물에서, 이러한 내부 가교제는 상기 아크릴산계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 내부 가교제는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부 대비 0.01 중량부 이상, 0.05 중량부 이상, 0.1 중량부, 또는 0.15 중량부 이상이고, 5 중량부 이하, 3 중량부 이하, 2 중량부 이하, 1 중량부 이하, 또는 0.7 중량부 이하로 사용될 수 있다. 상부 내부 가교제의 함량이 지나치게 낮을 경우 가교가 충분히 일어나지 않아 적정 수준 이상의 강도 구현이 어려울 수 있고, 상부 내부 가교제의 함량이 지나치게 높을 경우 내부 가교 밀도가 높아져 원하는 보수능의 구현이 어려울 수 있다.

[72]

[73] 이러한 내부 가교제의 존재 하에서의 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합은, 중합 개시제, 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 존재 하에 열중합, 광중합 또는 혼성 중합으로 수행될 수 있는데, 구체적인 내용은 후술하기로 한다.

[74]

[75] 또한, 상기 고흡수성 수지는 상기 베이스 수지의 표면 중 적어도 일부에, 표면 가교제를 매개로 상기 베이스 수지 내에 포함된 가교 중합체가 추가 가교되어 형성된 표면 가교층을 더 포함한다. 이는 고흡수성 수지의 표면 가교 밀도를 높이기 위한 것으로, 상기와 같이 고흡수성 수지가 표면 가교층을 더 포함하는 경우, 내부보다 외부의 가교 밀도가 높은 구조를 갖게 된다.

[76]

[77] 상기 표면 가교제로는 기존부터 고흡수성 수지의 제조에 사용되던 표면 가교제를 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 가교제는 다가 알코올계 화합물, 다가 에폭시계 화합물, 폴리아민 화합물, 할로에폭시 화합물, 할로에폭시 화합물의 축합 산물, 옥사졸린계 화합물 및 알킬렌 카보네이트계 화합물로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [78] 구체적으로, 상기 다가 알코올계 화합물로는 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 또는 폴리에틸렌 글리콜, 모노프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 2,3,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 폴리글리세롤, 2-부텐-1,4-디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 또는 1,2-사이클로헥산디메탄올 등을 사용할 수 있다.
- [79] 또한, 상기 다가 에폭시계 화합물로는 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 또는 글리시돌 등을 사용할 수 있다.
- [80] 또한, 상기 폴리아민 화합물로는 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌 테트라아민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 폴리에틸렌이민, 또는 폴리아미드폴리아민 등을 사용할 수 있다.
- [81] 또한, 상기 할로에폭시 화합물로는 에피클로로히드린, 에피브로모히드린 또는 α -메틸에피클로로히드린 등을 사용할 수 있다.
- [82] 또한, 옥사졸린계 화합물로는 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리딘을 사용할 수 있다.
- [83] 그리고, 알킬렌 카보네이트 화합물로는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 또는 글리세롤 카보네이트 등을 사용할 수 있다.
- [84] 보다 구체적으로, 상기 표면 가교제로 상술한 표면 가교제 중 하나를 단독으로 사용하거나, 또는 서로 조합하여 사용할 수 있다. 일례로, 상기 표면 가교제로 에틸렌 카보네이트와 같은 알킬렌 카보네이트 화합물이 사용될 수 있다.
- [85]
- [86] 한편, 이러한 상기 고흡수성 수지는 고흡수성 수지에 대하여 입경이 $710\ \mu\text{m}$ 이상 $850\ \mu\text{m}$ 이하인 입자를 10 중량% 이하로 포함할 수 있다. 또한, 상기 고흡수성 수지에 대하여 입경이 $150\ \mu\text{m}$ 이하인 입자를 10 중량% 이하로 포함할 수 있다. 이러한 고흡수성 수지 입자의 입경은 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 220.3 방법에 따라 측정될 수 있다.
- [87] 상기 입경이 $710\ \mu\text{m}$ 이상 $850\ \mu\text{m}$ 이하인 입자의 함량이 10 중량%를 초과하여 높을 경우 대체로 두께가 얇은 펄프리스 기저귀가 딱딱하게 느껴져 착용감이 떨어질 수 있고, 흡수 속도 또한 저하된다. 또한 입경이 $150\ \mu\text{m}$ 이하인 입자가 10 중량%를 초과하는 경우 다량의 미분으로 인해 공정 상 필터 막힘이 발생하는 문제가 발생할 수 있으며, 작업 환경 또한 열악해지는 단점이 있다.
- [88]
- [89] 한편, 상기 고흡수성 수지를 포함하는 펄프리스(pulpless) 흡수체에 대하여 측정된 리벳 값은 1 g 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 리벳 값은 0.1 g 이상, 0.3 g 이상, 0.5 g 이상, 또는 0.7 g 이상이고, 1 g 이하, 0.95 g 이하, 또는 0.94 g 이하일 수 있다.

- [90] 상기 리벳 값의 측정은 고흡수성 수지를 포함하는 펄프리스(pulpless) 흡수체를 제조하여 그 흡수체의 리벳 값을 측정하여 얻을 수 있다. 구체적인 펄프리스 흡수체 제조 방법 및 측정 방법은 하기와 같다.
- [91] 350 mm * 100 mm 크기의 제1 부직포(제품명: Softhann®, 제조사: 삼보) 위에 접착제(제품명: FLC7228AZP, 제조사: HB Fuller)(접착제층) 0.3 g을 hot melt sprayer로 균일하게 도포한 후, 상기 고흡수성 수지 4.5 g을 feed rate 2 g/s로 균일하게 도포하여 고흡수성 수지의 제1 도포층을 제조한다. 그 위에 0.3 g의 접착제를 동일하게 도포하여 접착제의 제1 도포층을 제조한다. 이후 상기 고흡수성 수지의 제1 도포층과 접착제의 제1 도포층 제조 과정을 2회 더 반복하여 고흡수성 수지의 제2 도포층, 접착제의 제2 도포층, 고흡수성 수지의 제3 도포층 및 접착제층을 제조한 후, 제2 부직포(제품명: Softhann®, 제조사: 삼보)를 부착하여 흡수체를 제조한다. 각 접착제 층에 사용된 접착제 양은 0.3 g으로 동일하고, 각 고흡수성 수지 층에 사용된 고흡수성 수지 양은 4.5 g으로 동일하다.
- [92] 이후 흡수체(350 mm * 100 mm의 크기)의 중앙 부분에 0.9 중량%의 염화나트륨 수용액(생리 식염수) 85 mL를 주입한다. 15 분 뒤, 상기 흡수체에 추를 올려 놓아 0.42 psi의 압력을 가하면서 같은 위치에 생리 식염수 85 mL를 다시 주입한다. 15 분 뒤, 흡수체 위에 놓인 추를 잠시 제거한 후 흡수체 위에 300 mm * 90 mm 크기의 페이퍼(300 gsm의 필터페이퍼)를 놓은 후 페이퍼 위에 다시 추를 놓아 흡수체와 추 사이에 페이퍼를 위치시킨다. 2 분 후, 흡수체로부터 페이퍼로 배어 나온 염수의 양을 측정하여 다음의 수학적 식 1에 의해 재흡수량(g)을 산출한다.
- [93] [수학적 식 3]
- [94] $\text{재흡수량(g)} = W_6(\text{g}) - W_5(\text{g})$
- [95] 상기 수학적 식 3에서,
- [96] $W_5(\text{g})$ 는 페이퍼의 초기 무게이고, $W_6(\text{g})$ 는 무가압 및 가압 하에 상기 흡수체에 생리 식염수를 주입한 후에, 하중(0.42 psi) 하에 2 분 동안 흡수체로부터 배어 나온 액체를 흡수한 페이퍼의 무게이다.
- [97]
- [98] **고흡수성 수지의 제조 방법**
- [99] 상기 고흡수성 수지는 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체, 내부 가교제, 개시제 및 소수성 입자를 포함하는 단량체 조성물을 중합을 수행하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1); 상기 함수겔 중합체를 건조하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계(단계 2); 상기 베이스 수지 분말에 대해 입경이 710 μm 이상인 입자를 50 중량% 이상으로 포함하도록 분쇄하는 제1 분쇄 단계(단계 3); 상기 제1 분쇄 단계를 수행한 베이스 수지 분말에 대해 입경이 710 μm 이상인 입자를 10 중량% 이하로 포함하고, 입경이 150 μm 이하인 입자를 10 중량% 이하로 포함하도록 분쇄하는 제2 분쇄 단계(단계 4); 및 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 표면을 가교하는 단계(단계 5)를 포함하여

제조될 수 있다. 여기서, 고흡수성 수지는 상술한 보수능, 16 시간 팽윤 후 측정된 수가용 성분, 흡수 속도 및 벌크 밀도 값을 만족한다.

[100]

[101] 이하, 일 구현예의 고흡수성 수지의 제조 방법에 대하여 각 단계별로 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[102]

[103] (단계 1)

[104] 일 구현예에 따른 제조 방법에서, 상기 단계 1은 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체 및 내부 가교제를 포함하는 단량체 조성물을 준비하고, 소수성 입자의 존재 하에, 상기 단량체 조성물을 가교 중합하여 함수겔 중합체를 제조하는 단계이다. 상기에서 아크릴산계 단량체 및 내부 가교제에 대한 설명은 상술한 바를 참조한다.

[105]

[106] 상기 단량체 조성물에서, 이러한 내부 가교제는 상기 아크릴산계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 내부 가교제는 아크릴산계 단량체 100 중량부 대비 0.01 중량부 이상, 0.05 중량부 이상, 0.1 중량부, 또는 0.45 중량부 이상이고, 5 중량부 이하, 3 중량부 이하, 2 중량부 이하, 1 중량부 이하, 또는 0.7 중량부 이하로 사용될 수 있다. 상부 내부 가교제의 함량이 지나치게 낮을 경우 가교가 충분히 일어나지 않아 적정 수준 이상의 강도 구현이 어려울 수 있고, 상부 내부 가교제의 함량이 지나치게 높을 경우 내부 가교 밀도가 높아져 원하는 보수능의 구현이 어려울 수 있다.

[107]

[108] 또한, 상기 단량체 조성물은 상기 단량체의 중합 반응을 개시하기 위한 중합 개시제를 더 포함할 수 있다. 중합 개시제로는 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

[109]

구체적으로, 상기 중합 개시제는 중합 방법에 따라 열중합 개시제 또는 UV 조사에 따른 광중합 개시제를 사용할 수 있다. 다만 광중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등의 조사에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 추가적으로 열중합 개시제를 포함할 수도 있다.

[110]

상기 광중합 개시제는 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다.

[111]

상기 광중합 개시제로는 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토폰(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 한편, 아실포스핀의 구체예로, 상용하는 lucirin TPO, 즉, 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드(diphenyl(2,4,6-

trimethylbenzoyl)phosphine oxide)를 사용할 수 있다. 보다 다양한 광개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 " UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년) " p. 115에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

- [112] 상기 광중합 개시제는 상기 단량체 조성물에 대하여 약 0.01 내지 약 1.0 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 광중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고, 광중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다.
- [113] 또한, 상기 열중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는 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)) 등이 있다. 보다 다양한 열중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 'Principle of Polymerization(Wiley, 1981)', p. 203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.
- [114] 상기 열중합 개시제는 상기 아크릴산계 단량체 100 중량부에 대하여 0.001 내지 0.2 중량부로 포함될 수 있다. 보다 바람직하게는 0.19 중량부 이하, 0.18 중량부 이하, 0.17 중량부 이하, 또는 0.16 중량부 이하로 포함될 수 있다. 이러한 열 중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 추가적인 열중합이 거의 일어나지 않아 열 중합 개시제의 추가에 따른 효과가 미미할 수 있고 수가용성 성분 함량을 증가시켜 흡수능 대비 가압 물성(AUP)이 낮아질 수 있다. 열중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 분자량이 작아지고 흡수능 및 가압하 흡수능 물성(AUP)이 낮아질 수 있다.
- [115] 이러한 중합 개시제는 상기 아크릴산계 단량체 100 중량부 대비 1 중량부 이하로 사용될 수 있다. 즉, 상기 중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고 최종 제품에 잔존 단량체가 다량으로 추출될 수 있어 바람직하지 않다. 반대로, 상기 중합 개시제의 농도가 상기 범위 보다 높을 경우 네트워킹을 이루는 고분자 체인이 짧아져 수가용 성분의 함량이 높아지고 가압 흡수능이 낮아지는 등 수지의 물성이 저하될 수 있어 바람직하지 않다.

[116]

- [117] 상기 단량체 조성물은 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [118] 그리고, 상기 단량체를 포함하는 단량체 조성물은, 예를 들어, 물과 같은 용매에 용해된 용액 상태 일 수 있고, 이러한 용액 상태의 단량체 조성물 중의 고형분 함량, 즉 단량체, 내부 가교제 및 중합 개시제의 농도는 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려하여 적절히 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 단량체 조성물 내의 고형분 함량은 10 내지 80 중량%, 또는 15 내지 60 중량%, 또는 30 내지 50 중량%일 수 있다.
- [119] 상기 단량체 조성물이 상기과 같은 범위의 고형분 함량을 갖는 경우, 고농도 수 용액의 중합 반응에서 나타나는 겔 효과 현상을 이용하여 중합 후 미반응 단량체를 제거할 필요가 없도록 하면서도, 후술할 중합체의 분쇄시 분쇄 효율을 조절하기 위해 유리할 수 있다.
- [120] 이 때 사용할 수 있는 용매는 상술한 성분들을 용해할 수 있으면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트 및 N,N-디메틸아세트아미드 등에서 선택된 1 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [121]
- [122] 또한, 상기 단계 1에서는 소수성 입자의 존재 하에, 상기 단량체 조성물을 가교 중합하여 함수겔 중합체를 제조하는 단계가 수행된다. 상기 소수성 입자는 수분 산액 형태로 존재할 수 있으며, 상기 함수겔 중합체 제조 단계에 탄산염계 발포제가 추가로 더 존재할 수 있다. 탄산염계 발포제가 존재하는 경우 상기 단계에서 탄산염계 발포제로부터 이산화탄소 기포가 발생하게 되고, 이러한 기포를 수분산된 소수성 입자가 효과적으로 포집하여 제조된 함수겔 중합체의 비표면적이 증가될 수 있다.
- [123]
- [124] 한편, 상기 발포제를 대체하여 기포 발생기가 사용될 수 있는데, 이러한 기포 발생기로는 이전부터 고흡수성 수지의 제조 공정 중, 단량체 조성물의 발포를 위해 사용되던 마이크로 버블 발생기 등을 별다른 제한없이 모두 사용할 수 있다. 이러한 마이크로 버블 발생기의 일 예는, 복수의 돌출 편이 내부에 장착된 관형 유로를 통해, 예를 들어, 상기 단량체 조성물을 소정의 공급 속도, 예를 들어, 50~1500(L/min)로 통과시키면서, 상기 단량체 조성물을 상기 돌출 편에 충돌시켜 발포시키는 것으로 될 수 있다. 이러한 마이크로 버블 발생기의 일 예는 한국 공개 특허 공보 제2020-0128969 호에 개시되어 있으며, 후술하는 실시예에서 적용된 상용품을 입수하여 적용할 수도 있음은 물론이다.

[125]

[126] 여기서, 소수성 입자라 함은 물에 대한 접촉각이 50° 이상이거나, 또는 물에 녹지 않는 수불용성(water-insoluble) 입자를 의미한다. 물에 대한 접촉각이 50° 미만인 입자 및 수용성(water-soluble) 입자는 수용액 형태인 단량체 조성물에 용해될 수 있어 중합 공정에서 발생하는 기포를 포획하는 역할을 수행하기 어려운 반면, 소수성 입자는 중화액 내부에서 소수성을 띄는 이산화탄소 같은 기포와 중화액 사이의 계면에 위치하게 되어 기포를 효과적으로 포획한 후 안정화시킬 수 있다.

[127]

[128] 따라서, 상기 소수성 입자는 물에 대한 접촉각이 50° 이상이다. 보다 구체적으로, 상기 소수성 입자는 물에 대한 접촉각이 70° 이상, 100° 이상, 120° 이상, 또는 130° 이상이면서, 175° 이하일 수 있다.

[129]

[130] 이때, 상기 소수성 입자의 접촉각은 각각 다음과 같은 방법으로 측정될 수 있다. 먼저, 상기 소수성 입자를 5 중량%의 농도로 메틸렌클로라이드 용매에 분산시킨 코팅액을 제조한다. 다음으로, 이러한 코팅액을 표면 거칠기가 없는 웨이퍼에 스핀코팅한 후 상온에 건조하여 남아있는 용매를 제거한다 이후, 이러한 코팅층 상에 물을 dropwise로 떨어뜨려 접촉각을 측정하고, 이를 각 소수성 입자의 접촉각으로 정의한다.

[131]

[132] 또한, 상기 소수성 입자는 $0.2\ \mu\text{m}$ 내지 $50\ \mu\text{m}$ 의 평균 입경을 갖는데, 상기 소수성 입자의 평균 입경이 $0.2\ \mu\text{m}$ 미만인 경우 제조 공정 중에 발생하는 기포를 효과적으로 포집하기 어려워 균일한 기공이 만들어지지 못한다는 문제가 있고, 상기 소수성 입자가 $50\ \mu\text{m}$ 초과인 평균 입경을 갖는 경우 만들어지는 기공 크기가 지나치게 커져서 고흡수성 수지의 흡수속도를 향상시키기 어려울 수 있다. 구체적으로 예를 들어, 상기 소수성 입자는 평균 입경(μm)이 0.3 이상, 0.5 이상, 1 이상, 2 이상, 또는 3 이상이면서, 40 이하, 35 이하, 또는 30 이하일 수 있다.

[133]

[134] 여기서, 상기 소수성 입자의 평균 입경은 D50을 의미하고, 상기 "입경 Dn"은, 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 n% 지점에서의 입경을 의미한다. 즉, D50은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 50% 지점에서의 입경이며, D90은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 90% 지점에서의 입경을, D10은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 10% 지점에서의 입경이다. 상기 Dn은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출한다. 측정 장치에 있어서의 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 10%, 50% 및 90%가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써, D10, D50 및 D90을 측정할 수 있다.

[135]

[136] 이러한 소수성 입자는 입자는 소수성 실리카, 탄소수 7 내지 24의 지방산의 금속염 및 소수성 유기 입자로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[137] 여기서, 소수성 실리카는 표면에 실란올(-SiOH)의 함량이 적어 물에 대한 접촉각이 50° 이상인 실리카를 총칭하는 것으로, 당해 기술 분야에 알려진 소수성 실리카를 제한 없이 사용할 수 있다.

[138] 또한, 탄소수 7 내지 24의 지방산의 금속염이라고 함은, 분자 내 탄소수가 탄소수 7 내지 24개이면서, 선형 구조를 갖는 불포화 또는 포화 지방산 말단의 카르복실기의 수소 이온 대신 금속 양이온이 결합된 화합물을 일컫는 것으로, 이때 금속염은 1가 금속염 또는 2가 이상의 다가 금속염일 수 있다. 이때, 상기 소수성 입자가 탄소수 7 미만의 지방산의 금속염인 경우 수용액 상태에서 이온화되어 입자 형태로 발생하는 기포를 포집할 수 없고, 상기 소수성 입자가 탄소수 24 초과인 지방산의 금속염인 경우 지방산의 chain이 길어져 분산이 어려울 수 있다.

[139] 구체적으로, 상기 지방산의 금속염이 1가 금속염인 경우에는 1가의 금속 양이온인 알칼리 이온에 1개의 지방산 카르복실레이트 음이온이 결합되어 있는 구조를 갖는다. 또한, 상기 지방산의 금속염이 2가 이상의 다가 금속염인 경우에는 금속 양이온에 금속 양이온의 원자가(valance) 개수의 지방산 카르복실레이트 음이온이 결합된 구조를 갖는다.

[140] 일 구현예에서, 상기 소수성 입자는 탄소수 12 내지 20의 포화 지방산의 금속염일 수 있다. 예를 들어, 상기 소수성 입자는 분자 내 탄소수 12개를 포함하는 라우르산의 금속염; 분자 내 탄소수 13개를 포함하는 트라이데실산의 금속염; 분자 내 탄소수 14개를 포함하는 미리스트산의 금속염; 분자 내 탄소수 15개를 포함하는 펜타데칸산의 금속염; 분자 내 탄소수 16개를 포함하는 팔미트산의 금속염; 분자 내 탄소수 17개를 포함하는 마르가르산의 금속염; 분자 내 탄소수 18개를 포함하는 스테아르산의 금속염; 분자 내 탄소수 19개를 포함하는 노나데실산의 금속염; 및 분자 내 탄소수 20개를 포함하는 아라키드산의 금속염으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 포화 지방산의 금속염일 수 있다.

[141] 바람직하게는, 상기 지방산의 금속염은 스테아르산 금속염일 수 있는데, 예를 들어, 칼슘 스테아레이트, 마그네슘 스테아레이트, 소듐 스테아레이트, 아연 스테아레이트 및 포타슘 스테아레이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 스테아르산의 금속염일 수 있다.

[142] 또한, 소수성 유기 입자는 에틸렌 중합체, 프로필렌 중합체, 스티렌 중합체, 부타디엔 중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 알킬 아크릴레이트 중합체, 알킬 메타아크릴레이트 중합체, 알킬 아크릴레이트-아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 공중합체, 아크릴로니트릴-알킬 아크릴레이트-스티렌 공중합체, 알킬메타아크릴레이트-부타디엔-스티렌 공중합체 및 알킬아크릴레이트-알킬메타아크릴레이트 공중합체로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 소수성 고분자 입자일 수 있다.

[143]

[144] 또한, 상기 소수성 입자는 상기 수분산액 내에 상기 수분산액 총 중량을 기준으로 10 내지 70 중량%로 포함되어 있을 수 있다. 상기 소수성 수분산액 내에 상기 소수성 입자의 함량이 지나치게 낮거나 지나치게 높은 경우에는 소수성 입자가 분산 안정화(dispersion stabilization)되지 못하고, 입자 상호간 서로 응집되거나 혹은 중력에 의해 침강되는 문제가 발생할 수 있다.

[145]

[146] 또한, 상기 소수성 입자 수분산액에서 소수성 입자를 분산시키는 역할을 하는 계면활성제로는 상기 소수성 입자의 분산을 안정화시킬 수 있다고 당해 기술 분야에 알려진 계면활성제를 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 계면활성제로 양이온성 계면활성제, 음이온성 계면활성제, 양쪽성 계면활성제 및 비이온성 계면활성제로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 계면활성제가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 소수성 입자의 분산 안정화 측면에서 2종 이상의 계면활성제가 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 소수성 입자의 형태, 예를 들어, 포화 지방산의 금속염 형태 등을 고려하여, 이러한 소수성 입자를 보다 효과적으로 수분산시키기 위해, 비이온성 계면활성제 및 음이온성 계면활성제, 예를 들어, 탄소수 10 이상의 장쇄 탄화수소가 결합된 비이온성 계면활성제 및 황산염계 음이온성 계면활성제를 함께 사용할 수 있다.

[147]

[148] 일 예로, 상기 양이온성 계면활성제로는 디알킬디메틸암모늄염, 알킬벤질메틸암모늄염 등을 들 수 있고, 상기 음이온성 계면활성제로는 알킬폴리옥시에틸렌 황산염, 모노알킬황산염, 알킬벤젠설포산염, 모노알킬인산염, 소듐 라우릴 설페이트, 소듐 도데실 설페이트 또는 소듐 라우레스 설페이트 등의 장쇄 탄화수소 또는 이의 나트륨염 함유 작용기를 갖는 황산염 등을 들 수 있고, 상기 양쪽성 계면활성제로는 알킬설포베타인, 알킬카르복시베타인 등을 들 수 있고, 상기 비이온성 계면활성제로는 폴리에틸렌 글리콜 등 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시알킬렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌아릴페닐에테르, 소르비탄 모노팔미테이트, 지방산 소르비탄 에스테르, 또는 글리세린 모노스테아레이트 등 지방산 에스테르, 알킬모노글리세릴 에테르, 알칸올아미드, 알킬폴리글루코시드 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[149]

[150] 그리고, 상기 소수성 입자 수분산액은 pH가 7 이상일 수 있다. 상기 소수성 입자 수분산액의 pH가 7 미만인 경우 산성을 나타내게 되므로, 지방산의 금속염인 소수성 입자를 안정화시키기 어려워 적합하지 않다.

[151]

[152] 한편, 상기 소수성 입자는 상기 아크릴산계 단량체 100 중량부 대비 0.01 내지 0.5 중량부로 사용된다. 상기 소수성 입자의 함량이 지나치게 낮은 경우 기포 안정 효과가 충분하지 않아 흡수속도가 느려질 수 있고, 상기 소수성 입자의 함량

이 지나치게 높은 경우 소수성 입자 수분산액 내에 소수성 입자를 안정시키기 위해 사용된 계면활성제의 양이 증가하여 표면 장력이 저하될 우려가 있다. 예를 들어, 상기 소수성 입자는 상기 아크릴산계 단량체 100 중량부 대비 0.01 이상, 0.03 이상, 0.05 이상, 또는 0.08 이상이면서, 0.5 중량부 이하, 0.4 중량부 이하, 0.3 중량부 이하, 또는 0.2 중량부 이하로 사용될 수 있다.

[153]

[154] 또한, 상기 탄산염계 발포제는 중합시 발포가 일어나 함수겔 중합체 내 기공을 형성하여 표면적을 늘리는 역할을 하며, 일 예로 소듐 비카보네이트(sodium bicarbonate), 소듐 카보네이트(sodium carbonate), 포타슘 비카보네이트(potassium bicarbonate), 포타슘 카보네이트(potassium carbonate), 칼슘 비카보네이트(calcium bicarbonate), 칼슘 카보네이트(calcium carbonate), 마그네슘 비카보네이트(magnesium bicarbonate) 및 마그네슘 카보네이트(magnesium carbonate)로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다.

[155]

[156] 상기 탄산염계 발포제는 상기 아크릴산계 단량체 100 중량부 대비 0.005 내지 1 중량부로 사용될 수 있다. 상기 발포제의 함량이 0.005 중량부 미만일 경우에는 발포제로서의 역할이 미미할 수 있고, 상기 발포제의 함량이 1 중량부를 초과하는 경우에는 가교 중합체 내 기공이 너무 많아서 제조되는 고흡수성 수지의 겔 강도가 떨어지고 밀도가 작아져 유통과 보관에 문제를 초래할 수 있다. 예를 들어, 상기 탄산염계 발포제는 상기 아크릴산계 단량체 100 중량부 대비 0.01 중량부 이상, 0.05 중량부 이상이면서, 0.5 중량부 이하, 0.3 중량부 이하, 또는 0.2 중량부 이하일 수 있다.

[157]

[158] 또한, 이러한 탄산염계 발포제 및 상기 소수성 입자는 1:0.1 내지 1:2의 중량비로 사용될 수 있다. 상기 소수성 입자가 상기 탄산염계 발포제에 비하여 지나치게 낮은 함량으로 사용되는 경우 발생하는 기포를 효과적으로 포집하기 어렵고, 발포제에 비하여 지나치게 높은 함량으로 사용되는 경우 보수능 및 흡수속도와 같은 제반 물성이 하락할 수 있다. 구체적으로, 상기 탄산염계 발포제 및 상기 소수성 입자는 1:0.4 이상, 1:0.6 이상, 또는 1:0.8 이상이면서, 1:1.7 이하, 1:1.5 이하, 또는 1:1.2 이하의 중량비로 사용될 수 있다. 일례로, 상기 탄산염계 발포제 및 상기 소수성 입자는 1:1의 중량비로 사용될 수 있다.

[159]

[160] 또한, 상기 단계 1에서 통상적으로 기포안정제로 사용되는 알킬 설페이트계 화합물 및 폴리옥시에틸렌 알킬에테르계 화합물과 같은 계면활성제는 사용되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 단계 1 및 단계 2에서 도데실 트리메틸 암모늄 클로라이드(dodecyltrimethylammonium chloride), 도데실 트리메틸 암모늄 브로마이드(dodecyltrimethylammonium bromide) 등의 4급 암모늄계 화합물과 같은 양이온성 계면활성제; 소듐 도데실 설페이트(sodium dodecyl sulfate), 암모늄 라우릴

설페이트(ammonium lauryl sulfate), 소듐 라우릴 에테르 설페이트(sodium lauryl ether sulfate), 또는 소듐 미레스 설페이트(sodium myreth sulfate) 등의 알킬 설페이트계 화합물과 같은 음이온성 계면활성제; 또는 폴리옥시에틸렌 라우릴 에테르와 등의 알킬 에테르 설페이트계 화합물과 같은 비이온성 계면활성제는 사용되지 않을 수 있다. 이에 따라, 상기 계면활성제의 사용으로 고흡수성 수지의 표면 장력이 낮아지는 문제가 방지될 수 있다.

[161]

[162] 한편, 이와 같은 소수성 입자 수분산액 및 탄산염계 발포제의 존재 하에서의 단량체 조성물의 중합은, 통상 사용되는 중합 방법이면 특별히 구성의 한정이 없다.

[163] 구체적으로, 중합 방법은 중합 에너지원에 따라 크게 열중합 및 광중합으로 나뉘며, 통상 열중합을 진행하는 경우, 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있으며, 광중합을 진행하는 경우, 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 진행될 수 있으나, 상술한 중합 방법은 일 예이며, 본 발명은 상술한 중합 방법에 한정되지는 않는다.

[164] 일 예로, 상술한 바와 같이 교반축을 구비한 니더(kneader)와 같은 반응기에, 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열중합을 하여 얻어진 함수겔 중합체는 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라, 반응기 배출구로 배출되는 함수겔 중합체는 수 센티미터 내지 수 밀리미터 형태일 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔 중합체의 크기는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양하게 나타날 수 있는데, 통상 중량 평균 입경이 2 내지 50 mm 인 함수겔 중합체가 얻어질 수 있다.

[165] 또한, 상술한 바와 같이 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 광중합을 진행하는 경우, 통상 얻어지는 함수겔 중합체의 형태는 벨트의 너비를 가진 시트 상의 함수겔 중합체일 수 있다. 이 때, 중합체 시트의 두께는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라지나, 통상 약 0.5 내지 약 5cm의 두께를 가진 시트 상의 중합체가 얻어질 수 있도록 단량체 조성물을 공급하는 것이 바람직하다. 시트 상의 중합체의 두께가 지나치게 얇을 정도로 단량체 조성물을 공급하는 경우, 생산 효율이 낮아 바람직하지 않으며, 시트 상의 중합체 두께가 5cm를 초과하는 경우에는 지나치게 두꺼운 두께로 인해, 중합 반응이 전 두께에 걸쳐 고르게 일어나지 않을 수가 있다.

[166] 이때 이와 같은 방법으로 얻어진 함수겔 중합체의 통상 함수율은 약 40 내지 약 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로, 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 약 180°C까지 온도를 상승시킨

뒤 180°C에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

[167]

[168] (단계 2)

[169] 다음으로, 상기 함수겔 중합체를 건조하여 분말 형태의 베이스 수지를 형성하는 단계가 수행된다. 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 조분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.

[170] 상기 조분쇄 공정은 후속의 건조 공정에서 건조 효율을 높이고, 제조되는 고흡수성 수지 분말의 입자 크기를 제어하기 위한 공정으로, 이때, 사용되는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(Vertical pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 클라인더(Turbo grinder), 회전 절단식 분쇄기(Rotarycutter mill), 절단식 분쇄기(Cutter mill), 원판 분쇄기(Disc mill), 조각 파쇄기(Shred crusher), 파쇄기(Crusher), 미트 초퍼(meat chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지 않는다.

[171] 상기 함수겔 중합체의 겔 분쇄는, 상기 함수겔 중합체의 입경이 0.01 mm 내지 50 mm, 혹은 0.01 mm 내지 30mm가 되도록 수행될 수 있다. 즉, 건조 효율의 증대를 위하여 상기 함수겔 중합체는 50 mm 이하의 입자로 분쇄되는 것이 바람직하다. 하지만, 과도한 분쇄시 입자간 응집 현상이 발생할 수 있으므로, 상기 함수겔 중합체는 0.01 mm 이상의 입자로 겔 분쇄되는 것이 바람직하다.

[172] 또한, 상기 함수겔 중합체의 겔 분쇄는, 함수율이 상대적으로 낮은 상태에서 수행되기 때문에 겔 분쇄기의 표면에 함수겔 중합체가 들러붙는 현상이 나타날 수 있다. 이러한 현상을 최소화하기 위하여, 필요에 따라, 스팀, 물, 계면활성제, 응집 방지제(예를 들어 clay, silica 등); 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 열중합 개시제, 에폭시계 가교제, 디올(diol)류 가교제, 2 관능기 또는 3 관능기 이상의 다관능기의 아크릴레이트를 포함하는 가교제, 수산화기를 포함하는 1 관능기의 가교제 등이 함수겔 중합체에 첨가될 수 있다.

[173]

[174] 상기과 같이 초핑 분쇄되거나, 혹은 초핑 분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는 약 150 내지 약 250 °C일 수 있다. 건조 온도가 150 °C 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250 °C를 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 약 150 내지 약 200°C의 온도에서, 더욱 바람직하게는 약 160 내지 약 180 °C의 온도에서 진행될 수 있다.

[175] 한편, 건조 시간의 경우에는 공정 효율 등을 고려하여, 약 20 내지 약 90 분 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

- [176] 상기 건조 단계의 건조 방법은 함수겔 중합체의 건조 공정으로 통상 사용되는 것이라면, 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 5 중량%일 수 있다.
- [177]
- [178] (단계 3 & 단계 4)
- [179] 다음으로, 상기 베이스 수지 분말을 입도 분포에 맞게 분쇄하는 제1 분쇄 단계(단계 3) 및 제2 분쇄 단계(단계 4)가 수행된다. 필요에 따라서, 단계 3 수행 이전 또는 단계 4 수행 이전에 건조 단계가 포함될 수 있다.
- [180]
- [181] 구체적으로, 단계 3에서는 베이스 수지 분말에 대해 입경이 $710\ \mu\text{m}$ 이상인 입자를 50 중량% 이상으로 포함하도록 분쇄(제1 분쇄 단계)하고, 단계 4에서는 상기 제1 분쇄 단계를 수행한 베이스 수지 분말에 대해 입경이 $710\ \mu\text{m}$ 이상인 입자를 10 중량% 이하로 포함하고, 입경이 $150\ \mu\text{m}$ 이하인 입자를 10 중량% 이하로 포함하도록 분쇄(제2 분쇄 단계)한다.
- [182]
- [183] 구체적으로 분쇄기 종류와 상관없이 1차 분쇄 단계 후 분급 과정을 통해 $710\ \mu\text{m}$ 이상의 입자가 50 중량 % 이상이 포함된다. $710\ \mu\text{m}$ 이상의 입자는 별도 2차 분쇄 과정을 거치게 되고 1차와 2차 분쇄를 통해 얻어진 베이스 수지 분말의 입도는 $710\ \mu\text{m}$ 이상 $850\ \mu\text{m}$ 이하의 입자가 10 중량% 이하로 포함하고, 입경이 $150\ \mu\text{m}$ 이하인 입자를 10 중량% 이하로 포함하도록 한다.
- [184] 1차 분쇄 후 $710\ \mu\text{m}$ 이상의 입자가 50 중량 % 이상이 포함되기 위해서 분쇄기 조건은 조절 가능하다. 조분쇄기를 사용할 경우 분쇄기 rpm으로 분쇄 정도를 조절할 수 있으며 롤밀을 사용할 경우 롤밀의 간격을 조절하여 1차 분쇄할 수 있다. 1차 분쇄하여 얻은 수지는 분급 단계를 수행하는데 분급 과정을 통해 $710\ \mu\text{m}$ 이상의 입자를 분리할 수 있도록 분급 메쉬를 구성할 수 있다. $710\ \mu\text{m}$ 이상의 입자는 2차 분쇄 과정을 거치게 된다. 2차 분쇄 과정은 1차와 동일하게 분쇄기 종류와 상관없이 적용 가능하다. 2차 분쇄한 수지는 분급 과정을 통해 베이스 수지에 포함될 수 있고 분급 과정 없이도 베이스 수지에 포함될 수 있는데 최종 베이스 수지 분말의 입도는 $710\ \mu\text{m}$ 이상 $850\ \mu\text{m}$ 이하의 입자가 10 중량% 이하로 포함되고, 입경이 $150\ \mu\text{m}$ 이하인 입자를 10 중량% 이하로 포함하도록 한다.
- [185] 흡수속도가 빠른 함수겔을 건조하여 1차 분쇄만으로 최종 베이스 수지 분말의 입도가 $710\ \mu\text{m}$ 이상 $850\ \mu\text{m}$ 이하의 입자를 10 중량% 이하로 포함하고, 입경이 $150\ \mu\text{m}$ 이하인 입자를 10 중량% 이하로 포함하도록 할 경우 벌크 밀도가 낮아질 수 있다.
- [186] 바람직하게는, 상기 제1 분쇄 단계를 수행한 베이스 수지 분말의 벌크 밀도(bulk density)가 $0.50\ \text{g/ml}$ 이하일 수 있다.

[187]

[188] 분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말인 베이스 수지는 입경이 약 150 내지 약 850 μm 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 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

[189]

그리고, 이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흡수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 분쇄 후 얻어지는 베이스 수지를 입경에 따라 분급한다. 바람직하게는 입경이 약 150 내지 약 850 μm 인 중합체를 분급하여, 이와 같은 입경을 가진 베이스 수지에 대해서만 표면 가교 반응 단계를 거칠 수 있다. 이러한 입경은 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 220.3 방법에 따라 측정될 수 있다.

[190]

[191] (단계 5)

[192]

한편, 상술한 분급 공정까지 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 개질층(표면 가교층)이 형성될 수 있다.

[193]

상기 표면 가교제의 함량은 구체적으로 추가되는 표면 가교제의 종류나 반응 조건에 따라 적절히 선택될 수 있지만, 베이스 수지 100 중량부에 대해, 약 0.001 내지 약 5 중량부를 사용할 수 있다. 상기 표면 가교제의 함량이 지나치게 낮아지면, 표면 개질이 제대로 이루어지지 못해, 최종 수지의 물성이 저하될 수 있다. 반대로 과량의 표면 가교제가 사용되면 과도한 표면 가교 반응으로 인해 수지의 기본적인 흡수 성능이 오히려 저하될 수 있어 바람직하지 않다.

[194]

상기 표면 가교제를 베이스 수지에 혼합하는 방법에 대해서는 그 구성의 한정 없이, 표면 가교제와 베이스 수지 분말을 반응조에 넣고 혼합하거나, 베이스 수지 분말에 표면 가교제를 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 베이스 수지와 표면 가교제를 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.

[195]

상기 표면 가교제 첨가시, 물을 함께 혼합하여 표면 가교 용액의 형태로 첨가할 수 있다. 물을 첨가하는 경우, 표면 가교제가 중합체에 골고루 분산될 수 있는 이점이 있다. 이때, 추가되는 물의 함량은 표면 가교제의 고른 분산을 유도하고 중합체 분말의 뭉침 현상을 방지함과 동시에 표면 가교제의 표면 침투 깊이를 최적화하기 위한 목적으로, 상기 베이스 수지 100 중량부에 대해, 약 1 내지 약 10 중량부의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다.

[196]

그리고, 상술한 표면 가교 단계는 상기 표면 가교제 외에 다가 금속염, 예를 들어, 알루미늄 염, 보다 구체적으로 알루미늄의 황산염, 칼륨염, 암모늄염, 나트륨

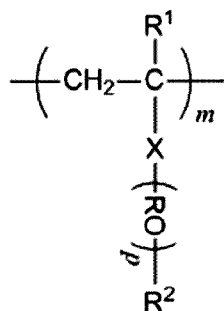
염 및 염산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 사용하여 진행할 수 있다.

[197] 이러한 다가 금속염은 추가로 사용함에 따라, 일 구현예의 방법으로 제조된 고 흡수성 수지의 통액성 등을 더욱 향상시킬 수 있다. 이러한 다가 금속염은 상기 표면 가교제와 함께 표면 가교 용액에 첨가될 수 있으며, 상기 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.01 내지 4 중량부의 함량으로 사용될 수 있다.

[198] 또한, 균일 표면가교를 달성하기 위해, 상기 표면 가교제 및 액상 매질을 포함한 표면 가교액은 선택적으로 계면 활성제, 하기 화학식 1-a와 화학식 1-b로 표시되는 반복 단위를 갖는 폴리카르복실산계 공중합체 또는 탄소수 6 이상의 지방족 알코올 등을 더 포함할 수 있다. 이와 같이, 표면 가교제의 복수 종 사용, 그리고 선택적으로 표면 가교액에 포함되는 추가 성분은 의해, 표면 가교액의 표면 장력이 상대적으로 낮은 특정 범위로 달성되어 상술한 제반 물성을 갖는 일 구현예의 고 흡수성 수지가 제조될 수 있다:

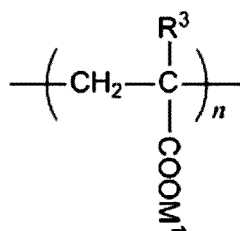
[199] [화학식 1-a]

[200]



[201] [화학식 1-b]

[202]



[203] 상기 화학식 1-a 및 1-b에서,

[204] R^1 , R^2 및 R^3 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬 그룹이고, RO 는 탄소수 2 내지 4의 옥시알킬렌 그룹이고, M^1 은 수소 또는 1가 금속 또는 비 금속 이온이고, X 는 $-\text{COO}-$, 탄소수 1 내지 5의 알킬옥시 그룹 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬디옥시 그룹이고, m 은 1 내지 100의 정수이고, n 은 1 내지 1000의 정수이고, p 는 1 내지 150의 정수이고, 상기 p 가 2 이상인 경우 둘 이상 반복되는 $-\text{RO}-$ 는 서로 동일하거나 다를 수 있다.

[205] 한편, 상기 표면 가교 공정은 상술한 표면 가교제 등과 함께, 액상 매질로서 물 및/또는 친수성 유기 용매(예를 들어, 메탄올 등의 알코올계 극성 유기 용매)를 포함하는 표면 가교액을 사용하여 진행할 수 있다. 이때, 물 및 친수성 유기 용매의

함량은 표면 가교액의 고른 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.

[206] 상술한 표면 가교액을 베이스 수지 분말에 첨가하는 방법에 대해서도 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.

[207] 구체적으로, 상기 표면 가교는 상기 표면 가교액이 첨가된 베이스 수지 분말을 20°C 내지 130°C의 초기 온도에서 10 분 내지 30 분에 걸쳐 140 °C 내지 200 °C의 최고 온도로 승온하고, 상기 최고 온도를 5 분 내지 60 분 동안 유지하여 열처리함으로써 진행될 수 있다. 보다 구체적으로는, 140 °C 내지 200 °C, 또는 170 °C 내지 195 °C의 최고 온도를 5 분 내지 60 분, 또는 10 분 내지 50 분 동안 유지하여 열처리함으로써 진행될 수 있다.

[208] 이러한 표면 가교 공정 조건(특히, 승온 조건 및 반응 최고 온도에서의 반응 조건)의 충족에 의해 일 구현예의 물성을 적절히 충족하는 고흡수성 수지가 더욱 효과적으로 제조될 수 있다.

[209] 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. 상기와 같이 상기 베이스 수지의 표면에 표면 가교층을 형성한 이후에, 추가적으로 무기물을 더 혼합할 수 있다.

[210] 상기 무기물은 예를 들어, 실리카(silica), 클레이(clay), 알루미나, 실리카-알루미나 복합재, 및 티타니아로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 실리카를 사용할 수 있다.

[211] 이러한 무기물은 상기 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 이상, 또는 0.05 중량부 이상, 또는 0.1 중량부 이상인면서, 5 중량부 이하, 또는 3 중량부 이하, 또는 1 중량부 이하의 함량으로 사용될 수 있다.

[212]

[213] 상술한 제조 방법에 따라 수득된 고흡수성 수지는 보수능과 가압 흡수능 등의 흡수 성능이 우수하게 유지되며, 보다 향상된 흡수 속도 등을 충족하며 리벳 특성이 우수한 바, 일 구현예의 제반 물성을 충족할 수 있다. 이에 상기 고흡수성 수지를 포함하는 위생 용품이 제공될 수 있다. 일례로, 상기 고흡수성 수지는 기저귀 등 위생제, 특히, 펄프의 함량이 감소된 초박형 위생제 등으로 적절하게 사용될 수 있다.

[214]

[215] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 보다 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[216]

[217] **제조예 1: 소수성 실리카 수분산액의 제조**

[218] 고전단 믹서(high shear mixer)에 물 100 g을 넣은 다음 5000 rpm으로 교반하면서, 평균 입경이 0.3 μm 이고 물에 대한 접촉각이 130°인 소수성 실리카 및 평균 입경이 3 μm 이고 물에 대한 접촉각이 130°인 소수성 실리카 각각을 최종 수분산액 총 중량 기준 0.2 중량% 및 2 중량%가 되도록 분산시키면서 서서히 투입하였다. 상기 실리카가 완전히 첨가되면, 45°C의 온도에서 8000 rpm으로 30 분간 교반하였다. 이때, 상기 얻어진 소수성 실리카 수분산액의 pH는 9였다.

[219]

[220] **실시예 1**

[221] **(단계 1)** 아크릴산 100 중량부에 내부 가교제인 PEGDA 400(폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 400) 0.01 중량부, 광개시제로 Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide 0.1 중량부를 혼합하여 단량체 용액을 제조하였다. 이어, 상기 단량체 용액을 정량 펌프로 연속 공급하면서, 동시에 24 중량% 수산화나트륨 수용액 160 중량부를 연속적으로 투입하고 4 중량% 과황산나트륨 수용액 3 중량부, 4 중량% 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(EJ1030s) 5 중량부, 4 중량% 탄산수소나트륨 수용액 5 중량부, 제조예 1에서 제조한 평균 입경 0.3 μm 의 소수성 실리카 0.2 중량% 및 평균 입경 3 μm 의 소수성 실리카 2 중량%가 포함된 소수성 실리카 수분산액 5 중량부를 고속 라인 믹싱하여 단량체 조성물을 제조하였다. 이러한 이송을 통해, 이동하는 컨베이어 벨트로 이루어진 중합 반응기로 단량체 조성물을 투입하고, UV조사 장치를 통해 자외선을 조사하여 3 분 동안 UV 중합을 진행하여 시트 형태의 함수겔 중합체를 제조하였다.

[222] **(단계 2)** 상기 함수겔 중합체를 평균 크기가 약 300 mm 이하가 되도록 절단한 후에, 분쇄기(15 mm의 직경을 갖는 복수의 구멍을 포함하는 다공판 구비함)에 투입하여 함수겔을 절단하였다. 이어서, 상기 분쇄된 함수겔을 상하로 풍량 전이가 가능한 건조기에서 건조시켰다. 건조된 가루의 함수량이 약 5% 이하가 되도록 180°C의 핫 에어(hot air)를 흐르게 하여 상기 함수겔을 균일하게 건조시켰다.

[223] **(단계 3)** 상기 건조된 수지를 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850 μm 크기의 베이스 수지를 얻었다. 분쇄기는 FRITSCH 사 PULVERISETTE 19를 사용하였다. 분쇄기에 12 mm sieve cassette를 설치하고 건조한 함수겔을 1차 분쇄하였다. 아래의 sieve (W.S. Tylor, 8" STAINLESS - STAINLESS TEST SIEVE) 중 mesh number 24/32/48/100/pan을 순차적으로 설치하고 #24 mesh 상단에 분쇄된 입자를 투입한 후 sieve shaker에 고정한 뒤 10 분간 1.5 amplitude로 분급한다.

[224] 8" STAINLESS - STAINLESS TEST SIEVES.

- [225] Catalog Number Description Mesh Microns
- [226] 040A-805-20 8"-FH-SS-SS-US-20 20 850
- [227] 040A-805-25 8"-FH-SS-SS-UA-25 24 710
- [228] 040A-805-35 8"-FH-SS-SS-US-35 32 500
- [229] 040A-805-50 8"-FH-SS-SS-US-50 48 300
- [230] 040A-805-100 8"-FH-SS-SS-US-100 100 150
- [231] 040A-805-170 8"-FH-SS-SS-US-170 170 90
- [232] 040A-805-325 8"-FH-SS-SS-US-325 325 45
- [233]
- [234] 분급 완료 후 #24 mesh 상단의 수지 함량을 측정하면 전체 투입한 건조한 함수겔 대비 50 중량% 이상의 입자가 측정되었다.
- [235] #24 mesh 상단의 입자는 2 차 분쇄를 실시하는데 2 차 분쇄는 분쇄기에 1.0 mm sieve cassette 를 설치하고 건조한 함수겔을 분쇄하였다. Sieve (W.S. Tylor, 8" STAINLESS - STAINLESS TEST SIEVE) 중 mesh number 20/32/48/100/pan을 순차적으로 설치하고 #20 mesh 상단에 2차 분쇄된 입자를 투입한 후 sieve shaker에 고정된 뒤 10 분간 1.5 amplitude로 분급한다.
- [236] 분급 후 입자 중량은 다음과 같이 계산하여 얻을 수 있다
- [237] 입자 크기 별 입도 분포 = {(Sieve 무게 + 분급 후 건조체)-(빈 Sieve 무게)}/(분쇄 후 건조체) *100
- [238]
- [239] (단계 4) 분급하여 얻은 베이스 수지 분말 100 중량부에, 에틸렌 카보네이트 1.2 중량부, propylene carbonate 0.5 중량부, 프로필렌 글리콜 0.5 중량부, 친수성 수분산 실리카 (snotex) 0.5 중량부를 포함하는 표면 가교제 수용액 8 중량부를 분사하고 상온에서 교반하여 베이스 수지 분말 상에 표면 가교액이 고르게 분포하도록 혼합하였다. 이어서, 표면 가교액과 혼합된 베이스 수지 분말을 표면 가교 반응기에 넣고 표면 가교 반응을 진행하였다.
- [240] 이러한 표면 가교 반응기 내에서, 베이스 수지 분말은 80°C 근방의 초기 온도에서 점진적으로 승온되는 것으로 확인되었고, 30분 경과 후에 190°C의 반응 최고 온도에 도달하도록 조작하였다. 이러한 반응 최고 온도에 도달한 이후에, 15분 동안 추가 반응시킨 후 최종 제조된 고흡수성 수지 샘플을 취하였다. 상기 표면 가교 공정 후, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 μm 내지 850 μm 의 입경을 갖는 실시예 1의 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [241]
- [242] 실시예 2
- [243] 실시예 1에서 단계 4를 아래와 같이 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [244] 상기 베이스 수지 100 중량부 대비 물 4 중량부, 프로필렌 글리콜 1.0 중량부, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(Ethylene Glycol Diglycidyl Ether) 0.08 중량부, 폴

리카르복실산계 공중합체(메톡시 폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체, $M_w = 40,000$) 0.05 중량부를 혼합한 표면 가교 용액을 제조하였다. 상기 얻어진 베이스 수지 분말 100 중량부에, 상기 표면 가교 용액을 분사하여 혼합하고 이를 교반기와 이중 자켓으로 이루어진 용기에 넣어 140 °C에서 35 분간 표면 가교 반응을 진행하였다. 이후 표면 처리된 분말을 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 μm 의 입자 크기를 갖는 고흡수성 수지 분말을 얻었다.

[245]

[246] **실시예 3**

[247] 실시예 1의 단계 1에서 4 중량% 과황산나트륨 수용액을 4 중량부 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[248]

[249] **실시예 4**

[250] 실시예 3으로 제조한 고흡수성 수지에 fumed silica(Aerosil 200) 0.2 중량부 blending하여 최종 고흡수성 수지를 제조하였다.

[251]

[252] **비교예 1**

[253] 실시예 1에서 단계 3을 아래와 같이 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 고흡수성 수지를 제조하였다.

[254] 상기 건조된 수지를 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850 μm 크기의 베이스 수지를 얻었다. 분쇄기는 FRITSCH 사 PULVERISETTE 19를 사용하였다. 분쇄기에 0.75 mm sieve cassette를 설치하고 건조한 함수겔을 분쇄하였다. 실시예 1의 sieve(W.S. Tylor, 8" STAINLESS - STAINLESS TEST SIEVE) 중 mesh number 20/32/48/100/pan을 순차적으로 설치하고 #20 mesh 상단에 분쇄된 입자를 투입한 후 sieve shaker에 고정한 뒤 10 분간 1.5 amplitude로 분급하여 제2 분쇄 없이 분쇄 단계를 종료하였다.

[255]

[256] **비교예 2**

[257] 실시예 1에서 단계 3을 아래와 같이 수행한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 고흡수성 수지를 제조하였다.

[258] 상기 건조된 수지를 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850 μm 크기의 베이스 수지를 얻었다. 분쇄기는 FRITSCH 사 PULVERISETTE 19를 사용하였다. 분쇄기에 2.0 mm sieve cassette를 설치하고 건조한 함수겔을 1차 분쇄하였다. 실시예 1의 sieve (W.S. Tylor, 8" STAINLESS - STAINLESS TEST SIEVE) 중 mesh number 20/32/48/100/pan을 순차적으로 설치하고 #20 mesh 상단에 분쇄된 입자를 투입한 후 sieve shaker에 고정한 뒤 10 분간 1.5 amplitude로 분급하여 제2 분쇄 없이 분쇄 단계를 종료하였다.

[259]

[260] **비교예 3**

[261] 실시예 1에서 소수성 입자 대신 span80(시그마알드리치 사) 0.2 중량부를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 고흡수성 수지를 제조하였다.

[262]

[263] **비교예 4**

[264] 실시예 1에서 탄산수소나트륨과 소수성 입자 대신, air 기포 주입기를 이용하여 기체를 주입하고 sodium dodecyl sulfate 0.3 중량부를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 고흡수성 수지를 제조하였다.

[265]

[266] **실험예: 고흡수성 수지의 물성 측정**

[267] 상기 실시예들 및 비교예들에서 제조한 고흡수성 수지에 대하여, 다음과 같은 방법으로 물성을 평가하여, 하기 표 1에 나타내었다. 다르게 표기하지 않는 한, 하기 물성 평가는 모두 상온($23 \pm 1^\circ\text{C}$), 상대 습도 $45 \pm 1\%$ 에서 진행하였고, 생리식 염수 또는 염수는 0.9 중량% 염화나트륨(NaCl) 수용액을 의미하며, $23 \pm 1^\circ\text{C}$ 온도의 염수를 사용하였다.

[268]

[269] (1) 벌크 밀도(g/ml): $150 - 850 \mu\text{m}$ 입경의 입자를 측정

[270] 상기 실시예 및 비교예의 전체 입도 분포를 가지는 고흡수성 수지 약 100 g을 깔때기 형태의 벌크 밀도 측정기기에 넣고 100 ml 용기에 흘러내린 후 용기 내에 들어간 고흡수성 수지의 중량을 측정하였다. 벌크 밀도는 (고흡수성 수지 중량)/(용기 부피, 100ml)로 계산하였다.

[271] 벌크 밀도 측정은 EDANA NWSP 251.0.R2 (15) 측정법을 따랐다.

[272] Density cup은 실린더 형태의 스테인리스 스틸 재질로 되어 있으며 (ISO/TR 15510) Capacity (100.0 ± 0.5) ml 용량을 가지며 내부 지름 45.0 ± 0.1 mm, 내부 높이 63.1 ± 0.1 mm의 크기를 가지는 것을 사용하였다.

[273] Funnel은 스테인리스 스틸로 되어 있으며 세부 디자인은 ISO/TR 15510를 따른다. a) Orifice internal diameter (10.00 ± 0.01) mm, Inclination angle of cone generatrix 20° , Height (145.0 ± 0.5) mm의 크기를 가졌다.

[274] 벌크 밀도 분석은 $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ and $(45 \pm 15)\%$ 상대 습도에서 측정하였다.

[275] 먼저 funnel 아래에 density cup을 놓아두고 100 g의 SAP을 Orifice로 막혀 있는 funnel에 채웠다. orifice를 열면서 timer를 스타트하여 SAP이 funnel에서 SAP이 다 떨어질 때 까지의 시간을 측정하였다. Density cup에 넘치는 SAP은 제거한 후 무게를 측정(W2)하였다. 빈 density cup 무게(W1)를 측정하여 두 무게의 차이를 통해 density cup에 있는 SAP의 무게를 측정할 수 있었다.

[276] 벌크 밀도(ρ , g/ml)는 " $\rho = (W2-W1)/100$ "으로 계산하였으며, 이 때 100(ml)은 density cup의 부피이다.

[277]

- [278] (2) 16 시간 팽윤 후 측정된 수가용 성분(16hr EC, %): 150 - 850 μm 입경의 입자를 측정
- [279] 상기 실시예 및 비교예의 수가용 성분은 EDANA NWSP 270.0.R2 (15)의 방법에 따라 측정하였다.
- [280]
- [281] (3) 원심분리 보수능(CRC: Centrifuge Retention Capacity, g/g): 150 - 850 μm 입경의 입자를 측정
- [282] 각 수지의 무하중하 흡수 배율에 의한 보수능을 EDANA NWSP 241.0.R2 (15)에 따라 측정하였다.
- [283] 구체적으로, 전체 입도 분포를 가지는 고흡수성 수지 W0(g)(약 0.2g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후, 상온에서 생리식염수(0.9 중량%)에 침수시켰다. 30 분 경과 후, 원심 분리기를 이용하여 250G의 조건 하에서 상기 봉투로부터 3 분간 물기를 빼고, 봉투의 질량 W2(g)을 측정하였다. 또, 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 W1(g)을 측정하였다. 얻어진 각 질량을 이용하여 다음과 같은 식에 따라 CRC(g/g)를 산출하였다.
- [284] [수학식 1]
- [285]
$$\text{CRC (g/g)} = \{[W2(\text{g}) - W1(\text{g})]/W0(\text{g})\} - 1$$
- [286]
- [287] (4) 가압 흡수능 (0.7AUP: Absorption Under Pressure, g/g): 150 - 850 μm 입경의 입자를 측정
- [288] 각 수지의 0.7 psi의 가압 흡수능을, EDANA NWSP 242.0.R2 (15)에 따라 측정하였다.
- [289] 구체적으로, 내경 60 mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. 상온 및 습도 50 %의 조건 하에서 철망 상에 전체 입도 분포를 가지는 고흡수성 수지 W0(g) (0.90 g)을 균일하게 살포하고, 그 위에 0.7 psi의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤은 외경 60 mm 보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고 상하 움직임이 방해받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 중량 W3(g)을 측정하였다.
- [290] 직경 150 mm의 페트로 접시의 내측에 직경 90 mm 및 두께 5 mm의 유리 필터를 두고, 0.9 중량% 염화나트륨으로 구성된 생리식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 그 위에 직경 90 mm의 여과지 1 장을 실었다. 여과지 위에 상기 측정 장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1 시간 동안 흡수시켰다. 1 시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 W4(g)을 측정하였다.
- [291] 얻어진 각 질량을 이용하여 다음 식에 따라 가압 흡수능(g/g)을 산출하였다.
- [292] [수학식 2]
- [293]
$$\text{AUP(g/g)} = [W4(\text{g}) - W3(\text{g})]/W0(\text{g})$$
- [294]
- [295] (5) 흡수 속도 (Vortex time, s): 입경 전체의 입자를 측정

- [296] 상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 흡수 속도(vortex time)를 하기와 같은 방법으로 측정하였다.
- [297] ① 먼저, 바닥이 평평한 100 mL의 비커에 100 mL의 Mass Cylinder를 이용하여 50 mL의 0.9% 염수를 넣었다.
- [298] ② 다음으로, 상기 비커가 마그네틱 교반기 중앙에 오도록 놓은 후, 상기 비커 안에 원통형 마그네틱 바(직경 * 길이 = 8 mm * 30 mm)를 넣었다.
- [299] ③ 이후, 상기 마그네틱 바가 600 rpm으로 교반하도록 교반기를 작동시키고, 교반에 의해 생긴 와류(vortex)의 가장 아래 부분이 상기 마그네틱 바의 위에 닿도록 하였다.
- [300] ④ 비커 내 염수의 온도가 24.0 °C가 된 것을 확인한 후 전체 입도 분포중 2 ± 0.01 g의 고흡수성 수지 시료를 투입하면서 동시에 스톱 와치를 작동시키고, 와류가 사라지면서 액 표면이 완전 수평이 될 때까지의 시간을 초 단위로 측정하였고, 이를 흡수 속도로 하였다.
- [301]
- [302] (6) 기저귀 흡수 코어 리벳 (재습윤량, Rewet, g)
- [303] 상기 각 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지를 사용하여 아래의 방법으로 흡수체를 제조하여 가압 조건에서의 재습윤 특성을 평가하였다. 흡수체의 제조 방법은 아래와 같다.
- [304] 350 mm * 100 mm 크기의 제1 부직포(제품명: Softhann®, 제조사: 삼보) 위에 접착제(제품명: FLC7228AZP, 제조사: HB Fuller)(접착제층) 0.3 g을 hot melt sprayer로 균일하게 도포한 후, 상기 제조예에서 제조한 고흡수성 수지 4.5 g을 feed rate 2 g/s로 균일하게 도포하여 고흡수성 수지의 제1 도포층을 제조하였다. 그 위에 0.3 g의 접착제를 동일하게 도포하여 접착제의 제1 도포층을 제조하였다. 이후 상기 고흡수성 수지의 제1 도포층과 접착제의 제1 도포층 제조 과정을 2회 더 반복하여 고흡수성 수지의 제2 도포층, 접착제의 제2 도포층, 고흡수성 수지의 제3 도포층 및 접착제층을 제조한 후, 제2 부직포(제품명: Softhann®, 제조사: 삼보)를 부착하여 흡수체를 제조하였다. 각 접착제 층에 사용된 접착제 양은 0.3 g으로 동일하고, 각 고흡수성 수지 층에 사용된 고흡수성 수지 양은 4.5 g으로 동일하다.
- [305]
- [306] 상기 제조된 각 흡수체에 대하여 리벳(rewet, 재습윤량)은 아래와 같이 측정하였다.
- [307] 각 흡수체(350 mm * 100 mm * 3 mm의 크기)의 중앙 부분에 0.9 중량%의 염화나트륨 수용액(생리 식염수) 85 mL를 주입하였다. 15 분 뒤, 상기 흡수체에 추를 올려 놓아 0.42 psi의 압력을 가하면서 같은 위치에 생리 식염수 85 mL를 다시 주입하였다. 15 분 뒤, 흡수체 위에 놓인 추를 잠시 제거한 후 흡수체 위에 300 mm * 90 mm 크기의 페이퍼(300 gsm의 필터페이퍼(S-300, 한국여지), 1장 약 1.5 g, W₅(g))를 놓은 후 페이퍼 위에 다시 추를 놓아 흡수체와 추 사이에 페이퍼를 위치시

켰다. 2 분 후, 흡수체로부터 페이퍼로 배어 나온 염수의 양을 측정하여 다음의 수학적 식 3에 의해 재흡윤량(g)을 산출하였다.

[308] [수학적 식 3]

[309] 재흡윤량(g) = $W_6(g) - W_5(g)$

[310] 상기 수학적 식 3에서,

[311] $W_5(g)$ 는 페이퍼의 초기 무게이고, $W_6(g)$ 는 무가압 및 가압 하에 상기 흡수체에 생리 식염수를 주입한 후에, 하중(0.42 psi) 하에 2 분 동안 흡수체로부터 배어 나온 액체를 흡수한 페이퍼의 무게이다.

[312]

[313] [표1]

	벌크 밀도 (g/ml)	16hr EC (%)	CRC (g/g)	0.7AUP (g/g)	Vortex (s)	기저귀 Rewet (g)
실시예 1	0.58	7.0	33.4	19.8	28	0.83
실시예 2	0.6	7.7	38.7	12.5	24	0.70
실시예 3	0.6	9.1	32.5	18.2	26	0.89
실시예 4	0.61	9.3	32.7	16.0	23	0.94
비교예 1	0.49	7.8	32.0	17.0	23	1.52
비교예 2	0.52	8.0	34.0	16.2	22	1.72
비교예 3	0.58	7.2	32.1	20.2	37	2.12
비교예 4	0.62	7.7	31.7	24.0	52	2.58

[314]

[315] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 흡수속도, 벌크 밀도 및 16 시간 팽윤 후 측정된 수가용 성분 범위를 만족하는 일 실시예의 고흡수성 수지의 경우, 리벳 특성이 1.0 g 이하로 우수한 것으로부터, 실시예의 고흡수성 수지가 비교예의 고흡수성 수지 대비 동등 또는 보다 우수한 흡수능 및 흡수 속도를 가지면서 우수한 리벳 물성을 가짐을 확인하였다.

청구범위

- [청구항 1] 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체 및 내부 가교제의 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지; 및 상기 베이스 수지 상에 형성되어 있고, 상기 가교 중합체가 표면 가교체를 매개로 추가 가교된 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서, 상기 고흡수성 수지는,
- 1) EDANA NWSP 241.0.R2 (15)에 따라 측정된 보수능(CRC)이 32 g/g 내지 40 g/g이고,
 - 2) EDANA NWSP 270.0.R2 (15)에 따라 측정된 16 시간 팽윤 후 측정된 수가용 성분이 10 중량% 이하이고,
 - 3) vortex 법에 의한 흡수 속도(vortex time)가 30 초 이하이고,
 - 4) EDANA NWSP 251.0.R2 (15)에 따라 측정된 벌크 밀도(bulk density)가 0.55 g/ml 이상 0.65 g/ml 이하인, 고흡수성 수지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 내부 가교제는 에폭시 화합물 또는 폴리에틸렌글리콜계 고분자인, 고흡수성 수지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 고흡수성 수지에 대하여 입경이 710 μm 이상 850 μm 이하인 입자를 10 중량% 이하로 포함하는, 고흡수성 수지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 고흡수성 수지에 대하여 입경이 150 μm 이하인 입자를 10 중량% 이하로 포함하는, 고흡수성 수지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 고흡수성 수지를 포함하는 펄프리스(pulpless) 흡수체의 리벳 값은 1 g 이하인, 고흡수성 수지.
- [청구항 6] 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체, 내부 가교제, 개시제 및 소수성 입자를 포함하는 단량체 조성물을 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1);
상기 함수겔 중합체를 건조하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계(단계 2);
상기 베이스 수지 분말에 대해 입경이 710 μm 이상인 입자를 50 중량% 이상으로 포함하도록 분쇄하는 제1 분쇄 단계(단계 3);

상기 제1 분쇄 단계를 수행한 베이스 수지 분말에 대해 입경이 $710\ \mu\text{m}$ 이상인 입자를 10 중량% 이하로 포함하고, 입경이 $150\ \mu\text{m}$ 이하인 입자를 10 중량% 이하로 포함하도록 분쇄하는 제2 분쇄 단계(단계 4); 및
표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 표면을 가교하는 단계(단계 5)를 포함하는,

고흡수성 수지의 제조 방법.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 내부 가교제는 에폭시 화합물 또는 폴리에틸렌글리콜계 고분자인,
고흡수성 수지의 제조 방법.

[청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 내부 가교제는 상기 아크릴산계 단량체 100 중량부에 대해 0.01 중량부 이상으로 포함되는,
고흡수성 수지의 제조 방법.

[청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 개시제는 열중합 개시제를 포함하고,
상기 열중합 개시제는 상기 아크릴산계 단량체 100 중량부에 대하여 0.001 내지 0.2 중량부로 포함되는,
고흡수성 수지의 제조 방법.

[청구항 10] 제6항에 있어서,
상기 제1 분쇄 단계를 수행한 베이스 수지 분말의 벌크 밀도(bulk density)가 $0.50\ \text{g/ml}$ 이하인,
고흡수성 수지의 제조 방법.

[청구항 11] 제6항에 있어서,
상기 고흡수성 수지는,
1) EDANA NWSP 241.0.R2 (15)에 따라 측정한 보수능(CRC)이 $32\ \text{g/g}$ 내지 $40\ \text{g/g}$ 이고,
2) EDANA NWSP 270.0.R2 (15)에 따라 측정한 16 시간 팽윤 후 측정한 수가용 성분이 10 중량% 이하이고,
3) vortex 법에 의한 흡수 속도(vortex time)가 30 초 이하이고,
4) EDANA NWSP 251.0.R2 (15)에 따라 측정한 벌크 밀도(bulk density)가 $0.55\ \text{g/ml}$ 이상 $0.65\ \text{g/ml}$ 이하인,
고흡수성 수지의 제조 방법.

[청구항 12] 제1항의 고흡수성 수지를 포함하는 위생용품.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/018487

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/24(2006.01)i; C08J 3/12(2006.01)i; C08J 3/075(2006.01)i; C08F 220/04(2006.01)i; A61L 15/60(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 3/24(2006.01); A61L 15/22(2006.01); B29B 9/12(2006.01); C08F 2/00(2006.01); C08F 20/04(2006.01);
C08F 20/06(2006.01); C08K 5/11(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 입경(particle diameter), 분쇄(pulverization), 고흡수성 수지(super absorbent polymer), 위생용품(sanitary product)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2020-0056050 A (LG CHEM, LTD.) 22 May 2020 (2020-05-22) See claim 1; and paragraphs [0004]-[0111].	1-2,5,12
Y		3-4,6-11
Y	US 2012-0220745 A1 (MACHIDA, S. et al.) 30 August 2012 (2012-08-30) See claim 1; and paragraph [0153].	3-4,6-11
A	KR 10-2021-0093786 A (LG CHEM, LTD.) 28 July 2021 (2021-07-28) See entire document.	1-12
A	KR 10-2021-0038378 A (LG CHEM, LTD.) 07 April 2021 (2021-04-07) See entire document.	1-12
A	KR 10-2015-0059626 A (LG CHEM, LTD.) 01 June 2015 (2015-06-01) See entire document.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 February 2024

Date of mailing of the international search report

28 February 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/018487

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2020-0056050	A	22 May 2020	CN	111511810	A	07 August 2020
				CN	111511810	B	12 May 2023
				EP	3708607	A1	16 September 2020
				EP	3708607	B1	07 June 2023
				JP	2021-509422	A	25 March 2021
				US	11648531	B2	16 May 2023
				US	2020-0406228	A1	31 December 2020
				WO	2020-101150	A1	22 May 2020
US	2012-0220745	A1	30 August 2012	CN	102498134	A	13 June 2012
				CN	102498134	B	30 October 2013
				CN	102498135	A	13 June 2012
				CN	102498135	B	19 February 2014
				EP	2479195	A1	25 July 2012
				EP	2479195	B1	27 October 2021
				EP	2479196	A1	25 July 2012
				EP	2479196	B1	27 October 2021
				JP	5718816	B2	13 May 2015
				JP	5718817	B2	13 May 2015
				US	2012-0220733	A1	30 August 2012
				US	8513378	B2	20 August 2013
				US	9102804	B2	11 August 2015
				WO	2011-034146	A1	24 March 2011
				WO	2011-034147	A1	24 March 2011
KR	10-2021-0093786	A	28 July 2021	BR	112021023193	A2	15 February 2022
				BR	112021023200	A2	26 July 2022
				CN	113454160	A	28 September 2021
				CN	113454160	B	02 May 2023
				CN	113748156	A	03 December 2021
				CN	113748156	B	07 November 2023
				CN	113767150	A	07 December 2021
				CN	113767150	B	24 November 2023
				CN	113785006	A	10 December 2021
				EP	3907253	A1	10 November 2021
				EP	3943538	A1	26 January 2022
				EP	3943538	B1	23 August 2023
				EP	3943539	A1	26 January 2022
				EP	3943541	A1	26 January 2022
				JP	2022-521177	A	06 April 2022
				JP	2022-531945	A	12 July 2022
				JP	2022-533035	A	21 July 2022
				JP	2022-533561	A	25 July 2022
				JP	7297371	B2	26 June 2023
				JP	7321627	B2	07 August 2023
				JP	7321628	B2	07 August 2023
				JP	7337408	B2	04 September 2023
				KR	10-2021-0080186	A	30 June 2021
				KR	10-2021-0093741	A	28 July 2021
				KR	10-2021-0093742	A	28 July 2021
				US	2022-0193634	A1	23 June 2022
				US	2022-0212166	A1	07 July 2022

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/018487

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
				US	2022-0242990 A1	04 August 2022
				US	2023-0241582 A1	03 August 2023
				WO	2021-125559 A1	24 June 2021
				WO	2021-125871 A1	24 June 2021
				WO	2021-125872 A1	24 June 2021
				WO	2021-150095 A1	29 July 2021
KR	10-2021-0038378	A	07 April 2021	BR	112022002567 A2	03 May 2022
				CN	114144441 A	04 March 2022
				EP	3985048 A1	20 April 2022
				JP	2022-542552 A	05 October 2022
				JP	7330593 B2	22 August 2023
				US	2022-0274092 A1	01 September 2022
				WO	2021-066503 A1	08 April 2021
KR	10-2015-0059626	A	01 June 2015	KR	10-1699504 B1	24 January 2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08J 3/24(2006.01)i; C08J 3/12(2006.01)i; C08J 3/075(2006.01)i; C08F 220/04(2006.01)i; A61L 15/60(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08J 3/24(2006.01); A61L 15/22(2006.01); B29B 9/12(2006.01); C08F 2/00(2006.01); C08F 20/04(2006.01); C08F 20/06(2006.01); C08K 5/11(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 입경(particle diameter), 분쇄(pulverization), 고흡수성 수지(super absorbent polymer), 위생용품(sanitary product)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2020-0056050 A (주식회사 엘지화학) 2020.05.22 청구항 1; 단락 [0004]-[0111]	1-2,5,12
Y		3-4,6-11
Y	US 2012-0220745 A1 (MACHIDA, S. 등) 2012.08.30 청구항 1; 단락 [0153]	3-4,6-11
A	KR 10-2021-0093786 A (주식회사 엘지화학) 2021.07.28 전문	1-12
A	KR 10-2021-0038378 A (주식회사 엘지화학) 2021.04.07 전문	1-12
A	KR 10-2015-0059626 A (주식회사 엘지화학) 2015.06.01 전문	1-12
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2024년02월27일 (27.02.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년02월28일 (28.02.2024)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0056050 A	2020/05/22	CN 111511810 A	2020/08/07
		CN 111511810 B	2023/05/12
		EP 3708607 A1	2020/09/16
		EP 3708607 B1	2023/06/07
		JP 2021-509422 A	2021/03/25
		US 11648531 B2	2023/05/16
		US 2020-0406228 A1	2020/12/31
		WO 2020-101150 A1	2020/05/22
US 2012-0220745 A1	2012/08/30	CN 102498134 A	2012/06/13
		CN 102498134 B	2013/10/30
		CN 102498135 A	2012/06/13
		CN 102498135 B	2014/02/19
		EP 2479195 A1	2012/07/25
		EP 2479195 B1	2021/10/27
		EP 2479196 A1	2012/07/25
		EP 2479196 B1	2021/10/27
		JP 5718816 B2	2015/05/13
		JP 5718817 B2	2015/05/13
		US 2012-0220733 A1	2012/08/30
		US 8513378 B2	2013/08/20
		US 9102804 B2	2015/08/11
		WO 2011-034146 A1	2011/03/24
		WO 2011-034147 A1	2011/03/24
KR 10-2021-0093786 A	2021/07/28	BR 112021023193 A2	2022/02/15
		BR 112021023200 A2	2022/07/26
		CN 113454160 A	2021/09/28
		CN 113454160 B	2023/05/02
		CN 113748156 A	2021/12/03
		CN 113748156 B	2023/11/07
		CN 113767150 A	2021/12/07
		CN 113767150 B	2023/11/24
		CN 113785006 A	2021/12/10
		EP 3907253 A1	2021/11/10
		EP 3943538 A1	2022/01/26
		EP 3943538 B1	2023/08/23
		EP 3943539 A1	2022/01/26
		EP 3943541 A1	2022/01/26
		JP 2022-521177 A	2022/04/06
		JP 2022-531945 A	2022/07/12
		JP 2022-533035 A	2022/07/21
		JP 2022-533561 A	2022/07/25
		JP 7297371 B2	2023/06/26
		JP 7321627 B2	2023/08/07
		JP 7321628 B2	2023/08/07
		JP 7337408 B2	2023/09/04
		KR 10-2021-0080186 A	2021/06/30
		KR 10-2021-0093741 A	2021/07/28
		KR 10-2021-0093742 A	2021/07/28
		US 2022-0193634 A1	2022/06/23
		US 2022-0212166 A1	2022/07/07

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 2022-0242990 A1	2022/08/04
		US 2023-0241582 A1	2023/08/03
		WO 2021-125559 A1	2021/06/24
		WO 2021-125871 A1	2021/06/24
		WO 2021-125872 A1	2021/06/24
		WO 2021-150095 A1	2021/07/29
KR 10-2021-0038378 A	2021/04/07	BR 112022002567 A2	2022/05/03
		CN 114144441 A	2022/03/04
		EP 3985048 A1	2022/04/20
		JP 2022-542552 A	2022/10/05
		JP 7330593 B2	2023/08/22
		US 2022-0274092 A1	2022/09/01
		WO 2021-066503 A1	2021/04/08
KR 10-2015-0059626 A	2015/06/01	KR 10-1699504 B1	2017/01/24