

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2015년 2월 5일 (05.02.2015)



(10) 국제공개번호
WO 2015/016643 A1

- (51) 국제특허분류:
C08F 2/08 (2006.01) C08J 3/075 (2006.01)
C08F 20/00 (2006.01) A61F 13/49 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/007068
- (22) 국제출원일: 2014년 7월 31일 (31.07.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0091627 2013년 8월 1일 (01.08.2013) KR
10-2014-0098044 2014년 7월 31일 (31.07.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128,
Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이상기 (LEE, Sang Gi); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김미영 (KIM, Mi Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이종민 (LEE, Jong Min); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장민석 (JANG, Min Seok);

305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-912 서울시 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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

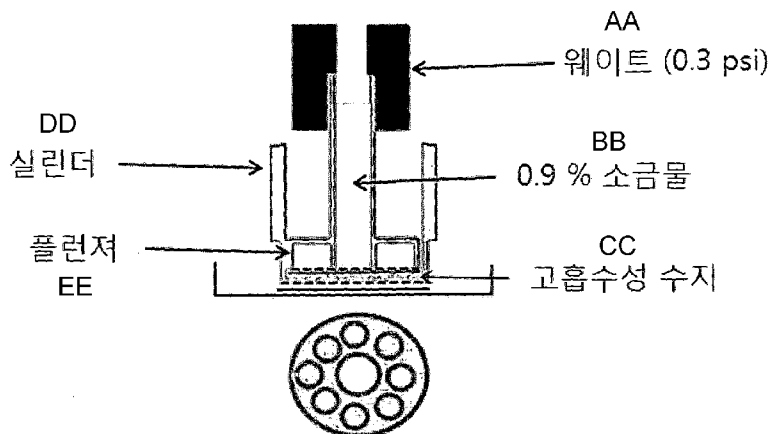
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS,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

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SUPER ABSORBENT POLYMER

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지

【도 1】



AA ... Weight (0.3 psi)
BB ... 0.9% brine
CC ... Super absorbent polymer
DD ... Cylinder
EE ... Plunger

(57) Abstract: The present invention relates to a super absorbent polymer which has excellent initial water absorption and which is watertight under pressure, even after time has elapsed, and concurrently optimizes, to predetermined ranges, centrifuge repair capability (CRC), absorbency under load (AUL), gel bed permeability (GBP), and absorption rate under pressure, etc. of the super absorbent polymer, thereby being capable of improving the physical properties of the final diaper, and thereby being capable of manufacturing a diaper to which ultra-thin technology has been applied.

(57) 요약서: 본 발명은 초기 흡수성이 우수하고 시간 경과 후에도 가압시 수분이 배어나오지 않는 고흡수성 수지에 관한 것으로, 고흡수성 수지의 원심분리 보수능(CRC), 가압 흡수능(AUL), 겔 베드 투과율(GBP), 및 가압 흡수 속도 등을 소정의 범위로 동시에 최적화함으로써, 최종 기저귀에서의 물성 향상이 가능하고, 이를 통해 초박형 기술이 적용된 기저귀를 제조할 수 있다.



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

청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를
접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙
48.2(h))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

【명세서】**【발명의 명칭】**

고흡수성 수지

【기술분야】

5 본 발명은 흡수성 등의 기본 물성이 우수하고, 가압 하에 빠른 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

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

15 상기와 같은 고흡수성 수지를 제조하는 방법으로는 역상현탁중합에 의한 방법 또는 수용액 중합에 의한 방법 등이 알려져 있다. 역상현탁중합에 대해서는 예를 들면 일본 특개소 56-161408, 특개소 57-158209, 및 특개소 57-198714 등
 에 개시되어 있다.

 수용액 중합에 의한 방법으로는 또 다시, 여러 개의 축을 구비한 반죽기
20 내에서 중합젤을 파단, 냉각하면서 중합하는 열중합 방법, 및 고농도 수용액을 벨트상에서 자외선 등을 조사하여 중합과 건조를 동시에 행하는 광중합 방법 등

이 알려져 있다.

상기와 같은 중합 반응을 거쳐 얻은 함수젤상 중합체는 일반적으로 건조 공정을 거쳐 분쇄한 뒤 분말상의 제품으로 시판된다.

고흡수성 수지를 이용한 제품에서 투과율(permeability)은 흡수되는 액체의 유동성을 측정하는 척도이다. 투과율은 가교결합된 수지의 입자 크기 분포, 입자 형상 및 입자들 사이의 개구부의 연결성, 팽윤된 겔의 표면 개질 등의 특성에 따라 달라질 수 있다. 고흡수성 수지 조성물의 투과율에 따라 팽윤된 입자들을 통과하는 액체의 유동성이 달라진다. 투과율이 낮으면 액체가 고흡수성 수지 조성물을 통하여 용이하게 유동할 수 없게 된다.

고흡수성 수지에서 투과율을 증가시키는 한 가지 방법으로 수지 중합 후 표면 가교 반응을 수행하는 방법이 있으며 이때 표면 가교제와 함께 실리카(silica)나 클레이(clay) 등을 첨가하는 방법이 이용되어 왔다. 예를 들면, 미국 특허 제 5,140,076 호 및 제 4,734,478 호는 건조 고흡수성 수지 분말의 표면 가교결합 중의 실리카의 첨가를 개시하고 있다.

그러나, 상기 실리카나 클레이 등을 첨가함에 따라 투과율은 향상되나 이에 비례하여 보수능 또는 가압 흡수능의 저하가 나타나고 이동시 외부의 물리적 충격에 의해 고흡수성 수지와 분리되기 쉬운 문제점이 있다. 또한, 이전에 통액성, 보수능 및 가압 흡수능이 일정 수준 이상으로 되면서도, 가압 하에서 빠른 흡수 특성을 나타내어 실제 기저귀 등에 적용시 실질적으로 빠른 흡수 특성을 나타내는 고흡수성 수지는 개발된 바 없다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 고흡수성 수지의 표면 처리를 통해 물성이 우수하면서 특히 초기 흡수성이 우수하고, 장시간 경과후에도 가압상태에서 수분이 거의 베어나오지 않아 흡수능이 우수하며, 가압 하에 빠른 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지를 제공하고자 한다.

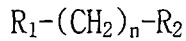
본 발명은 또한, 상기 고흡수성 수지를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

【과제의 해결 수단】

본 발명은 산성기를 포함하고 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 2 종 이상의 내부 가교제로 중합시킨 분말 형태의 베이스 수지를, 탄소수 2 내지 8 의 디올 또는 글리콜계 화합물로 표면 가교시킨 가교 중합체를 포함하고, 원심분리 보수능(CRC)이 28 g/g 이상이고, 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)이 18 g/g 이상이고, 겔 베드 투과율(GBP)이 45 darcy 이상이며, 0.9 중량% 생리식염수에 대한 3 차 주입시 0.3 psi 가압 흡수 속도가 30 내지 200 초인 고흡수성 수지를 제공한다.

본 발명은 또한, 산성기를 포함하고 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 경화량(cure dose)이 0.16 내지 0.35 J/cm²인 2 종 이상의 내부 가교제, 광중합 개시제, 및 열중합 개시제를 포함하는 단량체 조성물에 열중합 및 광중합을 진행하여 함수겔상 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계; 상기 건조된 중합체를 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄된 중합체에 하기 화학식 1 로 표시되는 화합물 및 다가의 금속 양이온을 첨가하여 표면 가교 반응을 수행하는 단계;를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

5 R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 히드록시기, 아민기, 에폭사이드기 또는 이소시아네이트기이고;

n 은 1 내지 3의 정수이다.

이하, 발명의 구체적인 구현예에 따라 고흡수성 수지 및 이를 제조하는
방법에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 하나의 예시로서
10 제시되는 것으로, 이에 의해 발명의 권리 범위가 한정되는 것은 아니며, 발명의
권리 범위내에서 구현예에 대한 다양한 변형이 가능함은 당업자에게 자명하다.

추가적으로, 본 명세서 전체에서 특별한 언급이 없는 한 "포함" 또는 "함
유"라 함은 어떤 구성요소(또는 구성 성분)를 별다른 제한없이 포함함을 지칭하
며, 다른 구성요소(또는 구성 성분)의 부가를 제외하는 것으로 해석될 수 없다.

15 본 발명자들은 초기 흡수성이 우수하고, 장시간 경과후에도 가압상태에서
수분이 거의 베어 나오지 않아 흡수능이 우수한 고흡수성 수지에 대한 연구를
거듭하는 과정에서, 고흡수성 수지의 원심분리 보수능(CRC), 가압 흡수능(AUL),
젤 베드 투과율(GBP), 가압 흡수 속도를 모두 동시에 소정의 범위로 최적화할 경
우에, 최종 기저귀에서의 물성향상이 가능하고, 이를 통해 초박형 기술이 적용된
20 기저귀를 생산할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

이에 발명의 일 구현예에 따르면, 초기 흡수성이 우수하고, 장시간 경과 후에도 가압상태에서 수분이 거의 배어 나오지 않아 흡수능이 우수한 고흡수성 수지가 제공된다. 본 발명의 고흡수성 수지는 원심분리 보수능(CRC)이 28 g/g 이상이고, 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)이 18 g/g 이상이고, 겔 베드 투과율(GBP)이 45 darcy 이상이며, 0.9 중량% 생리식염수에 대한 3 차 주입시 0.3 psi의 가압 흡수 속도가 30 내지 200 초이다.

특히, 본 발명의 고흡수성 수지는 후술되는 바와 같이 내부 가교제로 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 등의 2 종 이상을 사용하여 광중합 및 열중합을 진행함으로써, 물성이 우수하면서 특히 초기 흡수성이 우수하고, 장시간 경과 후에도 가압상태에서 수분이 거의 배어 나오지 않아 흡수능이 우수한 특성을 나타낼 수 있다. 이에 따라, 본 발명의 특정 파라미터 물성을 만족하는 고흡수성 수지는 다양한 위생용품뿐 아니라, 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료에 널리 사용 가능하다.

본 발명은 상술한 바와 같이 고흡수성 수지의 원심분리 보수능(CRC), 가압 흡수능(AUL), 겔 베드 투과율(GBP), 및 가압 흡수 속도를 모두 동시에 최적화하는 복합적인 물성 결합으로 시너지 효과를 제공할 수 있다. 따라서, 본 발명은 흡수체 제조시의 우수한 물성과 편안한 착용감을 유도할 수 있다.

본 발명의 고흡수성 수지에서 상기 생리식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 하기 계산식 1에 따라 표시되는 것이 될 수 있다.

[계산식 1]

$$CRC(g/g) = \{[W_2(g) - W_1(g)]/W_0(g)\} - 1$$

상기 계산식 1에서,

$W_0(g)$ 는 흡수성 수지의 무게(g)이고, $W_1(g)$ 는 흡수성 수지를 사용하지 않고, 원심분리기를 사용하여 250G로 3 분간 탈수한 후에 측정된 장치 무게이고, $W_2(g)$ 는 상온에 0.9 질량%의 생리식염수에 흡수성 수지를 30 분 동안 침수한 후에, 원심분리기를 사용하여 250G로 3 분간 탈수한 후에 흡수성 수지를 포함하여 측정된 장치 무게이다. 특히, 상기 흡수성 무게 $W_0(g)$ 는 300 내지 600 마이크로미터(μm)로 분급된 흡수성 수지의 무게로 측정될 수 있다.

상기 고흡수성 수지의 생리식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 28 g/g 이상 또는 28 g/g 내지 34 g/g이 될 수 있으며, 바람직하게는 29 g/g 이상, 좀더 바람직하게는 30 g/g 이상이 될 수 있다. 상기 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 28 g/g 미만이 되면, 기저귀 보수능이 저하되어 기저귀 물성을 나쁘게 하는 문제가 발생할 수 있다.

또한, 본 발명의 고흡수성 수지에서 상기 생리식염수에 대한 0.9 psi의 자압 흡수능(AUL)은 하기 계산식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[계산식 2]

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

상기 계산식 2에서,

$W_0(g)$ 는 흡수성 수지의 무게(g)이고, $W_3(g)$ 는 흡수성 수지의 무게 및 상기 흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고, $W_4(g)$ 는 하중(0.9

psi) 하에 1 시간 동안 상기 흡수성 수지에 수분을 공급한 후의 수분이 흡수된 흡수성 수지의 무게 및 상기 흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.

본 발명의 일례로, 상기 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)은 300 내지 600 마이크로미터(μm) 분급된 흡수성 수지 0.16 g을 가압 흡수능(AUL) 측정 키트에 넣고 0.9 psi의 분동(weight)을 올린 상태에서 0.9% 소금물 하에서 1 시간 가압 팽윤시킨 후에 측정할 수 있다. 이때, 1 시간 경과후 셀의 무게를 재어 가압 하에서의 흡수능(AUL)을 측정할 수 있다. 이 경우, 상기 흡수성 무게 $W_0(\text{g})$ 는 300 내지 600 마이크로미터(μm)로 분급된 흡수성 수지의 무게로 측정될 수 있다.

상기 고흡수성 수지의 생리식염수에 대한 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)은 18 g/g 이상, 바람직하게는 18.5 g/g 이상, 좀더 바람직하게는 19 g/g 이상이 될 수 있다. 가압흡수능은 높을수록 좋으나 가압흡수능은 보수능과 상반되는 물성으로 가압흡수능을 너무 높이는 경우에는 보수능의 저하가 발생할 수 있다. 가압흡수능과 보수능을 동시에 향상시키는 것이 중요한 기술 요소이다.

본 발명에서 상기 계산식 1 내지 2에 기재된 $W_0(\text{g})$ 는 각각의 물성값에 적용한 흡수성 수지의 무게(g)에 해당하는 것으로, 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

본 발명에서 상기 고흡수성 수지의 생리식염수에 대한 겔 베드 투과율(GBP)은 45 darcy 이상, 바람직하게는 48 darcy 이상, 좀더 바람직하게는 55 darcy 이상이 될 수 있다. 겔베드 투과율은 높을수록 좋으나 겔베드 투과율을 너무 높

이는 경우에는 보수능이나 가압흡수능의 저하가 발생할 수 있다. 여기서, 상기
 겔 베드 투과율(GBP)은 투과율에 대한 CGS 단위인 "다르시(darcy)"로 표시된다.
 예컨대, 1 다르시는, 고체의 두 단면의 압력차가 1 기압인 경우, 점도 1 cps의
 유체 1cm^2 이 단면 두께 1cm 및 단면적 1cm^2 를 통해 1 초 이내에 유동하는 고체의
 5 투과율이다. 투과율은, 투과율에 대한 SI 단위가 없기 때문에, 면적과 동일한 단
 위를 갖고, m^2 이 사용된다. 1 다르시는 약 $0.98692 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 또는 약 0.98692
 $\times 10^{-8} \text{ cm}^2$ 과 동일하다. 이러한 겔베드 투과율을 측정하는 방법은 미국특허공보
 US 7,179,851 호에 명시되어 있다.

상기 겔 베드 투과율(GBP)은 특히, "자유 팽윤" 상태로서 언급되는 상태
 10 하에서, 겔 입자(예를 들면, 표면 처리된 흡수성 재료 또는 표면 처리하기 전의
 고흡수성 재료)의 팽윤 베드의 투과율을 측정한 것이다. 다만, 착용자에 의해 입
 자에 적용되는 통상의 사용 하중(예: 앉기, 걷기, 구부리기 등)과 통상 일치하는
 "하중하" 조건 하에서 겔 입자(예를 들면, 본원에 사용된 바와 같은 고흡수성 재
 료 또는 흡수성 재료)의 팽윤 베드의 투과율을 측정하는 경우, 즉, 하중하의 겔
 15 베드 투과율(0.3 psi GBP 또는 0.3 GBP)은 2.5 darcy 이상, 바람직하게는 2.8 da
 rcy 이상, 좀더 바람직하게는 3.0 darcy 이상이 될 수 있다. 이러한 하중하의 겔
 베드 투과율이 높다는 것은 겔강도가 높다는 것을 의미하며, 이는 아기가 소변을
 본 후 몸무게로 누르는 상태에서의 투과성을 모사하는 지표가 될 수 있다.

또한, 본 발명의 고흡수성 수지는 상술한 바와 같은 통액성, 보수능 및
 20 가압 흡수능이 일정 수준 이상으로 되면서도, 가압 하에서 빠른 흡수 속도를 나

타내는 특성을 갖는다. 특히, 상기 고흡수성 수지는 0.9 중량% 생리식염수에 대한 3 차 주입시 0.3 psi의 가압 흡수 속도는 30 내지 200 초(sec)이고, 바람직하게는 40 내지 190 초, 좀더 바람직하게는 50 내지 180 초일 수 있다. 가압하 흡수속도는 빠를수록 좋으나 가압흡수속도가 200 초 이상으로 느리면 실제 기저귀

5 에서 소변의 흡수가 느려 소변이 새는 현상이 발생할 수 있다. 특히, 상기 고흡수성 수지의 가압 흡수 속도는 0.3 psi의 가압 조건 하에서 고흡수성 수지 2 g을 주입하고 0.9 중량% 생리식염수 10 mL를 3 분 간격으로 3 회 반복 주입하면서, 3 차 주입시 상기 생리식염수에 대한 흡수 속도를 측정한 것이다.

본 발명에서 상기 가압 흡수 속도는 도 1 에 나타낸 바와 같은 장치를 사용하여 측정할 수 있으며, 실린더(cylinder, w/o-ring: Mesh #400) 및 플런저(plunger, Mesh #100), 웨이트(weight)가 구비된 장치를 사용하여 0.9 중량% 생리식염수 용액으로 측정할 수 있다. 특히, 본 발명에서 가압하의 흡수 속도를 측정하는 장치는 기존의 고흡수성 수지가 소금물 등을 빨아 올리는 방식으로 측정한 것과는 달리, 소금물을 실제 적용시와 더욱 유사한 방식으로 고흡수성 수지(layer)의 상단에서 주입하여 측정하는 것을 특징으로 한다. 또한, 상기 가압하의 흡수 속도는 3 번 이상에 걸쳐서 반복 실험으로 측정할 수 있다. 좀더 구체적인 일례에서, 먼저 도 1 의 실린더 하단에 거름종이(Whatman paper 4)를 깔고, 본 발명의 고흡수성 수지를 2 g 정량하여 고르게 펴 준다. 이후 플런저(plunger)를 올리고, 0.3 psi의 하중(weight, load)를 가한 뒤 플런저(plunger)의 구멍으로 10 mL

15 의 0.9% 소금물(saline solution)을 붓고, 플런저(plunger)의 구멍으로 보이는

소금물이 완전히 사라지는 시간을 잰다. 본 발명에서는 이러한 작업을 3 회 이상
 5에 걸쳐 반복 실시하며, 3 차 시도시 측정한 시간(초, sec)을 가압 흡수 속도로
 정의한다. 특히, 기존의 가압 하 소금물 흡수방식은 아래에서 위로 확산 흡수하
 는 방식인데 비해, 본 발명에 따라 가압하의 흡수 속도를 측정하는 방법은 소금
 5 물을 위에서 주입하는 방식으로, 이런 방식으로 소금물을 주입하면 실제 기저귀
 를 잘 모사할 수 있고, 예컨대, 아이가 오줌을 누어서 기저귀가 흡수하는 방식을
 가장 잘 모사할 수 있으며, 또한 물성이 다른 제품간 기저귀 성능을 미리 예측
 해 볼 수 있다는 점에서 매우 중요한 측정방식이 될 수 있다.

이때, 상술한 바와 같은 방법으로 고흡수성 수지의 가압 흡수 속도를 측
 10정하는 과정에서 살펴보면, 상기 고흡수성 수지는 1 차 및 2 차 실험에서 매우 빠
 른 속도로 생리식염수를 흡수하게 된다. 이렇게 1 차 및 2 차 실험에서 충분한 수
 분 흡수로 수지의 수분 팽윤도가 높아지면, 3 차 실험에서 가압 흡수 속도는 각
 각의 고흡수성 수지의 성능에 따라 차별화될 수 있다. 본 발명의 고흡수성 수지
 에서처럼 이렇게 측정한 0.9 중량% 생리식염수에 대한 3 차 주입시 0.3 psi의 가
 15압 흡수 속도가 30 내지 200 초(sec)로 최적화된 범위를 유지하여야만, 통액성,
 보수능 및 가압 흡수능이 일정 수준 이상으로 되면서도, 가압 하에서 빠른 흡수
 특성을 나타내어 실제 기저귀 등에 적용시 실질적으로 빠른 흡수 특성을 나타낼
 수 있다.

한편, 본 발명의 고흡수성 수지는, 산성기를 포함하고 적어도 일부가 중
 20화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 2 종 이상의 복합 내부 가교제로 중합시
 킨 분말 형태의 베이스 수지를 탄소수 2 내지 8 의 디올 또는 글리콜계 화합물로

표면 가교시킨 가교 중합체를 포함할 수 있다.

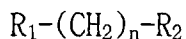
또한, 상기 가교 중합체의 가교밀도는 상기 가압 흡수능(AUL) 수치에 영향을 미치는 요소가 될 수 있는 바, 본 발명의 따른 방법에 따라 베이스 수지를 표면 가교시키는 것이 바람직하다.

- 5 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴산, 메타아크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타아크릴로일에탄술폰산, 2-(메타)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염; (메타)아크릴아미드, N-치환 (메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌
- 10 글리콜(메타)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4 급화물;로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다. 이 중에서, 수산화 나트륨 등의 강염기로 적어도 일부의
- 15 산성기가 중화된 아크릴산 및 이의 염을 상기 단량체로서 적절히 사용할 수 있다. 이러한 단량체에서, 상기 아크릴산은 약 50 몰% 이상, 혹은 약 60 몰% 이상, 혹은 약 70 몰% 이상 중화된 것으로 될 수 있고, 이를 통해 본 발명의 제반 물성을 보다 효과적으로 달성할 수 있다. 즉, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 산
- 성기에 대한 중화도가 약 50 mol% 이상이 될 수 있다.

- 20 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상술한 바와 같은 고흡수성 수지를 제조하는 방법이 제공된다. 상기 고흡수성 수지의 제조 방법은 산성기를 포함하

고 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 경화량(cure dose)이 0.16 내지 0.35 J/cm²인 2 종 이상의 내부 가교제, 광중합개시제, 및 열중합 개시제를 포함하는 단량체 조성물에 열중합 및 광중합을 진행하여 합수겔상 중합체를 형성하는 단계; 상기 합수겔상 중합체를 건조하는 단계; 상기 건조된 중합체를 분쇄하는 단계; 및 분쇄된 중합체에 하기 화학식 1 로 표시되는 화합물 및 다가의 금속 양이온을 첨가하여 표면 가교 반응을 수행하는 단계를 포함한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1 에서,

R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 히드록시기, 아민기, 에폭사이드기 또는 이소시아네이트기이고;

n 은 1 내지 3 의 정수이다.

특히, 본 발명에서는 상술하는 바와 같이 내부 가교제로 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 등을 2 종 이상 사용하여 중합 진행하며, 표면가교 온도 조건을 특정 범위로 최적화하여 적용함으로써, 물성이 우수하면서 특히 초기 흡수성이 우수하고, 장시간 경과후에도 가압상태에서 수분이 거의 베어 나오지 않아 흡수능이 우수한 특성을 갖는 고흡수성 수지를 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 고흡수성 수지의 원심분리 보수능(CRC), 가압 흡수능(AUL), 및 겔 베드 투과율(GBP)를 모두 동시에 최적화하는 복합적인 물성 결합으로 시너지 효과를 제공할 수 있다.

본 발명의 고흡수성 수지의 제조 공정에서는, 한센 용해도 파라미터에 의해 정의되는 δ_p 이 $\delta_p < 11 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 를 만족하는 물질 및 δ_H 가 $\delta_H < 4.5 \text{ (J/cm}^3)^{1/2}$ 를 만족하는 물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 물질을 더 첨가하여 표면 가교 반응을 수행할 수 있다.

- 5 상기 고흡수성 수지의 제조 방법에 따르면, 향상된 통액성을 가지면서도 보수능 또는 가압 흡수능의 저하가 없어 물성이 향상된 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

또한, 본 발명의 고흡수성 수지의 제조 방법에서, 상기 고흡수성 수지의 원료 물질인 단량체 조성물은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 광중합 개시제,
10 및 열중합 개시제를 포함한다.

상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 고흡수성 수지의 제조에 통상 사용되는 임의의 단량체를 별다른 제한없이 사용할 수 있다. 여기에는 음이온성 단량체와 그 염, 비이온계 친수성 함유 단량체 및 아미노기 함유 불포화 단량체 및
15 그의 4 급화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 단량체를 사용할 수 있다.

구체적으로는 (메타)아크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타아크릴로일에탄술폰산, 2-(메타)아크릴로일 프로판술폰산 또는 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 그 염; (메타)아크릴아미드, N-치환(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메
20 타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜

(메타)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌 글리콜(메타)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

5 더욱 바람직하게는 아크릴산 또는 그 염, 예를 들어, 아크릴산 또는 그 나트륨염 등의 알칼리 금속염을 사용할 수 있는데, 이러한 단량체를 사용하여 보다 우수한 물성을 갖는 고흡수성 수지의 제조가 가능해 진다. 상기 아크릴산의 알칼리 금속염을 단량체로 사용하는 경우, 아크릴산을 가성소다(NaOH)와 같은 염기성 화합물로 중화시켜 사용할 수 있다.

10 상기 수용성 에틸렌계 불포화 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 함수겔상 중합체의 분쇄 시 분쇄 효율이 낮게 나타나는 등 공정상 문제가 생길 수 있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.

본 발명의 고흡수성 수지 제조 방법에서는 광중합 개시제와 함께 열중합 개시제를 함께 포함함으로써, 자외선 조사 등의 조사에 의해 일정량의 열이 발생
20 하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생으로 광

중합과 동시에 열중합을 진행할 수 있다.

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

상기 광중합 개시제로는 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알
 5 킬아세토펜(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketon
 e), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl K
 etal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α -aminoketone)으로 이
 루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 한편, 아실포스핀의 구체
 예로, 상용하는 lucirin TPO, 즉, 2,4,6-트리메틸-벤조일-트리메틸 포스핀 옥사
 10 이드(2,4,6-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine oxide)를 사용할 수 있다.
 보다 다양한 광중합 개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 "UV Coatings:
 Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007 년) p 115"에
 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

상기 광중합 개시제는 단량체 조성물에 대하여 40 내지 200 ppm의 농도로
 15 포함될 수 있으며, 바람직하게는 45 내지 180 ppm, 좀더 바람직하게는 50 내지
 170 ppm의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 광중합 개시제의 농도가 지나치게 낮
 을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고, 광중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면
 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다.

또한, 상기 열중합 개시제로는 황을 포함하는 과황산염계 개시제 등을 사
 20 용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium pe

rsulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 및 과황산암모늄 (Ammonium persulfate; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이 될 수 있다.

상기 열중합 개시제는 단량체 조성물에 대하여 약 0.05 내지 약 0.3 중량%의 함량으로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.08 내지 0.25 중량%(wt%), 좀 더 바람직하게는 0.1 내지 0.2 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 열 중합 개시제의 함량이 지나치게 낮을 경우 추가적인 열중합이 거의 일어나지 않아 열 중합 개시제의 추가에 따른 효과가 미미할 수 있고, 열중합 개시제의 함량이 지나치게 많으면 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 단량체 조성물 조성물은 고흡수성 수지의 원료 물질로서 내부 가교제 2 종 이상을 사용한 복합 내부 가교제를 포함할 수 있다. 상기 내부 가교제로는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 1 개 이상 가지면서, 에틸렌성 불포화기를 1 개 이상 갖는 가교제; 혹은 상기 단량체의 수용성 치환기 및/또는 단량체의 가수분해에 의해 형성된 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 2 개 이상 갖는 가교제를 2 종 이상으로 복합하여 사용할 수 있다. 이때, 상기 내부가교제는 상술한 바와 같은 관능기를 2 개 내지 3 개를 갖는 것일 수 있다.

특히, 상기 2 종 이상의 내부 가교제는 각각 복수의 에틸렌 옥사이드기를 갖는 다관능 아크릴레이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기 복수의 알킬렌 옥사이드기를 갖는 다관능 아크릴레이트계 화합물은 폴리에틸렌글리

콜 디아크릴레이트(PEGDA, polyethyleneglycol diacrylate), 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated-TMPTA), 헥산디올디아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다.

또한, 상기 내부 가교제는 내부가교의 균일성 측면에서 아크릴산(acrylic acid)의 경화량(cure dose) 대비 80% 이상부터 180% 이하까지의 경화량을 갖는 것일 수 있다. 더욱이, 상기 내부 가교제는 바람직하게는 아크릴산(acrylic acid)의 경화량(cure dose) 대비 90% 이상부터 160% 이하까지의 경화량, 좀더 바람직하게는 95% 이상부터 155% 이하까지의 경화량을 갖는 것일 수 있다. 예컨대, 상기 내부 가교제는 0.16 내지 0.35 J/cm², 바람직하게는 0.18 내지 0.32 J/cm², 좀더 바람직하게는 0.2 내지 0.3 J/cm²의 경화량(cure dose)을 갖는 것일 수 있다.

여기서, 상기 내부 가교제는 경화량(cure dose)은 경화에 필요한 에너지량이다. 즉, 상기 경화량(cure dose)을 나타내는 숫자가 클수록 경화를 위해 필요한 에너지가 많아지게 된다. 또한, 상기 경화량(cure dose)으로 표현되는 값들은 광량계를 이용하여 측정할 수 있다. 예컨대, 미리 정해진 경화기 악세사리에 램프의 조도를 셋팅해 놓고, 경화기의 벨트상으로 시료를 보내서 UV 경화기를 통과하여 평가할 수 있다. 이때, 경화기의 컨베이어의 속도, 광량을 기준으로 경화기를 몇번 통과했는지를 평가하며, 표면이 경화된 후의 토탈 에너지를 산출하는 방식으로 측정할 수 있다. 따라서, 상기 경화량(cure dose) 측정시 별도의 시료량에는 제한이 없다. 또한, 좀 더 구체적인 일례로서, 이러한 측정을 할 때에는 100 mm 샤알레에 용액을 0.5 cm 정도의 두께로 올린 뒤 컨베이어 벨트상에 올리

고 벨트를 가동하여 측정할 수 있다.

내부 가교제로 사용될 수 있는 몇 가지 물질에 대한 경화량(cure dose) 값은 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

【표 1】

Acrylate계 탄화수소	아크릴계 작용기 개수	Cure Dose(mJ/cm ²)	AA 대비 Cure Dose 변화폭(%)
PEGDA	2	200	0
HDDA	2	320	60
TMP(PO)3TA	3	490	145
PETTA	4	158	21
NPG(PO)2DA	2	153	24
TMP(EO)9TA	3	200	0

PEGDA: Polyethyleneglycol diacrylate
HDDA: Hexanediol diacrylate
TMP(PO)3TA: 3mol% propoxylated TMPTA(Trimethylolpropane triacrylate)
PETTA: Pentaerythritol Triacrylate
NPG(PO)2DA: 2mol% propoxylated Neopentylglycol Diacrylate
TMP(EO)9TA: 9mol% ethoxylated TMPTA(Trimethylolpropane triacrylate)

* AA의 Cure Dose: 200 mJ/cm²
* Cure Dose 정보제공: 미원스페셜티 케미칼

5

본 발명에서는 상기 표 1에 기재된 다양한 아크릴계 탄화수소 화합물 중에서 경화량(cure dose)이 아크릴산(AA: acetic acid) 기준으로 60% 이내의 차이를 갖는 성분을 2종 이상 복합 사용함으로써, 물성이 우수하면서 특히 초기 흡수성이 우수하고, 장시간 경과 후에도 가압상태에서 수분이 거의 배어 나오지 않아 흡수능이 우수한 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

10

이러한 복합 내부 가교제는 상기 단량체 조성물에 대하여 약 0.05 내지

약 3 중량%의 농도로 포함되어, 중합된 고분자를 가교시킬 수 있다. 상기 복합 내부 가교제는 바람직하게는 약 0.1 내지 2.5 중량%, 좀더 바람직하게는 약 0.15 내지 2 중량%로 포함될 수 있다.

본 발명의 제조방법에서, 고흡수성 수지의 상기 단량체 조성물은 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

상술한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 광중합 개시제, 열중합 개시제, 내부 가교제 및 첨가제와 같은 원료 물질은 용매에 용해된 단량체 조성물 용액의 형태로 준비될 수 있다.

이 때 사용할 수 있는 상기 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.

상기 용매는 단량체 조성물의 총 함량에 대하여 상술한 성분을 제외한 잔량으로 포함될 수 있다.

한편, 이와 같은 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합

체를 형성하는 방법 또한 통상 사용되는 중합 방법이면, 특별히 구성의 한정이 없다.

구체적으로, 중합 방법은 중합 에너지원에 따라 크게 열중합 및 광중합으로 나뉘며, 통상 열중합을 진행하는 경우, 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진
5 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.

일 예로, 상기 중합 공정은 약 중합온도는 35 °C 이상 또는 35 내지 90 °C로 열중합 공정을 수행하며, 이와 함께 약 100 내지 400 nm의 자외선(UV) 영역의 빛을 조사하여 광중합을 수행할 수 있다.
10

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

한편, 상술한 바와 같이 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 광중합을 진행하는 경우, 통상 얻어지는 함수겔상 중합체의 형태는 벨트의 너비
20 를 가진 시트 상의 함수겔상 중합체일 수 있다. 이 때, 중합체 시트의 두께는 주

입되는 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.

이때 이와 같은 방법으로 얻어진 함수젤상 중합체의 통상 함수율은 약 40 내지 약 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수젤상 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수젤상 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 ℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180 ℃에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5 분을 포함하여 20 분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

다음에, 얻어진 함수젤상 중합체를 건조하는 단계를 수행한다.

이때 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 조분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.

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.

이때 조분쇄 단계는 함수겔상 중합체의 입경이 약 2 내지 약 10mm로 되도록 분쇄할 수 있다.

입경이 2 mm 미만으로 분쇄하는 것은 함수겔상 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.

상기와 같이 조분쇄되거나, 혹은 조분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔상 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.

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

상기 건조 단계의 건조 방법 역시 함수겔상 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 5 0.1 내지 약 10 중량%일 수 있다.

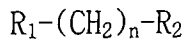
다음에, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체를 분쇄하는 단계를 수행한다.

분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 약 150 내지 약 850 μm 일 수 있다. 이와 같은 입경으로 분쇄하기 위해 사용되는 분쇄기는 구체적으로, 핀 10 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.

그리고, 이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흡수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 분쇄 후 얻어지는 중합체 분말을 입경에 따라 분급하 15 는 별도의 과정을 거칠 수 있다. 바람직하게는 입경이 약 150 내지 약 850 μm 인 중합체를 분급하여, 이와 같은 입경을 가진 중합체 분말에 대해서만 표면 가교 반응 단계를 거쳐 제품화할 수 있다.

다음에, 분쇄된 중합체에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 다가의 금속 양이온을 첨가하여 표면 가교 반응을 수행한다.

20 [화학식 1]



상기 화학식 1에서,

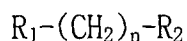
R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 히드록시기, 아민기, 에폭사이드기 또는 이소시아네이트기이고;

5 n 은 1 내지 3의 정수이다.

표면 가교는 입자 내부의 가교결합 밀도와 관련하여 고흡수성 고분자 입자 표면 근처의 가교결합 밀도를 증가시키는 단계이다. 일반적으로, 표면 가교제는 고흡수성 수지 입자의 표면에 도포된다. 따라서, 이 반응은 고흡수성 수지 입자의 표면 상에서 일어나며, 이는 입자 내부에는 실질적으로 영향을 미치지 않
10 으면서 입자의 표면 상에서의 가교 결합성은 개선시킨다. 따라서 표면 가교 결합된 고흡수성 수지 입자는 내부에서보다 표면 부근에서 더 높은 가교 결합도를 갖는다.

본 발명에 따르면, 상기 표면 가교제로 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 다가의 금속 양이온을 포함한다. 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 다가
15 의 금속 양이온은 각각 단독으로 사용하거나 2 이상의 물질을 조합하여 사용할 수도 있다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

20 R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 히드록시기, 아민기,

에폭사이드기 또는 이소시아네이트기이고;

n 은 1 내지 3의 정수이다.

본 발명에 따르면, 표면 가교제로 다가의 금속 양이온을 첨가함으로써, 고흡수성 수지 중합체의 카르복시기(COOH)와 킬레이트를 형성함으로써 가교 거리를 더욱 줄일 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 한센 용해도 파라미터에 의해 정의되는 δ_p 이 $\delta_p < 11 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 를 만족하는 물질 및 δ_H 가 $\delta_H < 4.5 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 를 만족하는 물질로 이루어진 군으로부터 선택되는 1 종 이상의 물질을 더 첨가하여 표면 가교 반응을 수행할 수 있다.

상기 $\delta_p < 11 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 를 만족하는 물질로는 1,6-헥산디올, 프로필렌 글리콜, 1,2-헥산디올, 1,3-부탄디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 또는 2-메틸-2,4-펜탄디올을 예로 들 수 있고, 상기 $\delta_H < 4.5 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 를 만족하는 물질은 1,2-프로필렌 카보네이트를 들 수 있다. 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 파라미터의 범위를 만족하는 물질이라면 하기 표 2에 기재되어 있지 않은 물질이라도 가능하다.

한센 용해도 파라미터(Hansen solubility parameter)는 하나의 물질이 다른 물질에 용해되어 용액을 형성하는 경우를 예측하는 방법의 일종으로 찰스 한센(Charles Hansen)에 의하여 제안되었다. 이는 예를 들어 「INDUSTRIAL SOLVENT S HANDBOOK」(pp.35-68, Marcel Dekker, Inc., 1996년 발행)이나, 「DIRECTORY OF SOLVENTS」(pp.22-29, Blackie Academic & Professional, 1996년 발행) 등

에 기재되어 있는 파라미터이다.

통상적으로 용해도 파라미터를 계산하기 위해서는 응집 에너지(cohesive energy)를 구해야 하는데 한센 용해도 파라미터에서는 용해도 상수에 영향을 주는 응집 에너지를 하기 3 가지로 분류하여 구한다.

5 δ_D : 비극성 분산 에너지로 인해 발생하는 용해도 상수(단위: $(J/cm^3)^{1/2}$)

δ_P : 쌍극자 극성 에너지로 인해 발생하는 용해도 상수(단위: $(J/cm^3)^{1/2}$)

δ_H : 수소결합 에너지로 인해 발생하는 용해도 상수(단위: $(J/cm^3)^{1/2}$)

$\delta_{tot}: ((\delta_D)^2 + (\delta_P)^2 + (\delta_H)^2)^{1/2}$

상기와 같은 파라미터를 구하여 두 가지 물질의 한센 용해도 파라미터의

10 차이로 두 물질의 용해도의 유사성을 계산할 수 있다. 예를 들어, A와 B의 두 물질에 대해 각각의 한센 용해도 파라미터값이 각각 A의 경우 $(\delta_D^A, \delta_P^A, \delta_H^A)$, B의 경우 $(\delta_D^B, \delta_P^B, \delta_H^B)$ 라고 가정할 때, 두 물질의 한센 용해도 파라미터값의 차이(Ra)는 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$Ra = (4 * (\delta_D^A - \delta_D^B)^2 + (\delta_P^A - \delta_P^B)^2 + (\delta_H^A - \delta_H^B)^2)^{1/2}$$

15 Ra값이 클수록 용해도 측면에서 두 물질의 유사성이 떨어지는 것으로 볼 수 있다.

가교제로 사용될 수 있는 몇 가지 물질에 대해 Dr. Hansen 그룹에서 개발한 HSPiP (Hansen Solubility Parameters in Practice, 3rd edition version 3.1 published by Hansen-Solubility.com) 프로그램에 따라 계산된 한센 용해도 파라미터값은 하기 표 2에 나타낸 바와 같다.

20

【표 2】

물질명	한센 용해도 파라미터 (단위: $(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$)			
	δD	δP	δH	δ_{tot}
에틸렌 글리콜	17	11	26	33
1,3-프로판디올	16.8	13.5	23.2	31.7
1,4-부탄디올	16.6	11	20.9	28.9
1,6-헥산디올	15.7	8.4	17.8	25.2
프로필렌 글리콜	16.8	10.4	21.3	29.1
1,2-헥산디올	16	7.4	16.7	24.9
1,3-헥산디올	16.5	8.1	20.9	27.8
2-메틸-1,3-프로판디올	16.3	9.2	22.8	29.5
2,5-헥산디올	16	7.5	23.9	29.7
2-메틸-1,3-펜탄디올	15.9	7.1	22.4	28.4
2-메틸-2,4-펜탄디올	16	8.3	22.1	28.5
에틸렌 카보네이트	18	21.7	5.1	28.7
1,2-프로필렌 카보네이트	20	18	4.1	27.2
디에틸렌 글리콜	16.6	12	19	27.9
트리에틸렌 글리콜	16	12.5	18.6	27.5
트리프로필렌 글리콜	16	6.8	16.3	23.8
글리세롤	17.4	11.3	27.2	34.2

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 표면 가교제에 더하여 다공성인 실리카(silica)나 클레이(clay), 알루미나, 실리카-알루미나 복합재, 나노실리카, 티타니아, 아연산화물, 알루미늄 셀페이트 등의 다공성 무기 물질을 추가로 첨가하여 표면 가교 반응을 수행할 수 있다. 상기 다공성 무기 물질은 분말 형태 또는 액상 형태로 사용할 수 있으며, 특히 알루미나 분말, 실리카-알루미나 분말, 티타니아 분말, 또는 나노실리카 용액으로 사용할 수 있다. 또한, 상기 다공성 무기 물질은 단량체 조성물에 대하여 약 0.05 내지 약 2 중량%의 함량으로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.08 내지 0.18 중량%(wt%), 좀더 바람직하게는 0.1 내지 0.15 중량%로 사용될 수 있다.

상기 표면 가교제를 중합체에 첨가하는 방법에 대해서는 그 구성의 한정
은 없다. 표면 가교제와 중합체 분말을 반응조에 넣고 혼합하거나, 중합체 분말
에 표면 가교제를 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 중합체와 표면 가
교제를 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.

- 5 상기 표면 가교제의 첨가시, 추가로 물 및 메탄올을 함께 혼합하여 첨가
할 수 있다. 물 및 메탄올을 첨가하는 경우, 표면 가교제가 중합체에 골고루 분
산될 수 있는 이점이 있다. 이때, 추가되는 물 및 메탄올의 함량은 표면 가교제
의 고른 분산을 유도하고 중합체 분말의 뭉침 현상을 방지함과 동시에 가교제의
표면 침투 깊이를 최적화하기 위한 목적으로 중합체 100 중량부에 대한 첨가 비
10 율을 조절하여 적용할 수 있다.

상기 표면 가교제가 첨가된 중합체 입자에 대해 약 160 °C 이상에서 20
분 이상 동안 가열시킴으로써 표면 가교 결합 반응이 이루어질 수 있다. 특히,
본 발명의 표면 가교 공정 조건은 최대 반응온도 190 내지 200 °C, 총 반응시간
0.5 내지 1 시간, 160 °C 이상의 반응 온도 25 분 이상 유지하며 수행할 수 있다.

- 15 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,
본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 또한 공급되는 열매체의 온도는 열매체
의 수단, 승온 속도 및 승온 목표 온도를 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 한편,
20 직접 공급되는 열원으로는 전기를 통한 가열, 가스를 통한 가열 방법을 들 수

있으나, 상술한 예에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

또한, 상기 표면 가교 반응 전이나 후에 AI를 포함하여 가교하는 공정을 수행하거나, 표면 가교 반응 전이나 후에 무기(inorganic) 물질을 혼합하여 가교하는 공정을 포함할 수 있다. 건식으로 실리카를 혼합하는 방법은 통상 비닐 백
5 에 분말상의 제품에 정해진 실리카 분말을 주입하고 좌우로 흔들어 주면 쉽게 건식 처리된 제품을 얻을 수 있다. 상업공정에서는 제품을 라인상으로 흘러보내는 과정에서 분말을 혼합할 수 있는 패들이 부착된 교반축을 고속 교반하는 과정에서 실리카를 정량으로 주입하여 실리카가 건식 처리된 제품을 얻을 수 있다.

상기와 같이 본 발명의 제조방법에 따라 수득된 고흡수성 수지는 보수능
10 과 가압흡수능 등의 물성을 저하되지 않으면서 향상된 통액성을 가질 수 있으며, 가압 하에 빠른 흡수 속도를 나타낼 수 있다.

본 발명에 있어서 상기 기재된 내용 이외의 사항은 필요에 따라 가감이 가능한 것이므로, 본 발명에서는 특별히 한정하지 아니한다.

【발명의 효과】

15 본 발명에 따르면, 고흡수성 수지의 원심분리 보수능(CRC), 가압 흡수능(AUL), 및 겔 베드 투과율(GBP)를 모두 동시에 우수한 범위로 최적화함으로써, 최종 기저귀에서의 물성향상이 가능하고, 이를 통해 초박형 기술이 적용된 기저귀를 제조할 할 수 있다.

특히, 본 발명의 고흡수성 수지는 일정 시간이 지나도 수분이 베어나오는
20 양(리젯 양, content of rewetting)이 적어 편안하고 착용감이 우수한 위생용품의 제조에 적용할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1 은 본 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지에 대한 가압 흡수 속도를 측정하는 장치의 일례를 나타낸 모식도이다.

도 2 는 본 발명의 일 구현예에 따른 겔 베드 투과율 (GBP, Gel Bed Permeability) 측정 장치의 일례를 나타낸 모식도이며, 도 3 과 도 4 는 각각 겔 베드 투과율 측정 실린더와 메쉬 배치의 일례를 나타낸 모식도이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

25 °C로 미리 냉각된 열매체가 순환되는 자켓으로 둘러 싸여진 2 L 용량의 유리 반응기에 아크릴산 500 g에 아크릴산에 희석된 0.5% IRGACURE 819 개시제 11 g(단량체 조성물에 대하여 110 ppm)을 혼합하고, 아크릴산에 희석된 5% 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA, 분자량 400, Cure Dose 200 mJ/cm²) 26 g을 혼합한 용액(A 용액)을 주입하고, 아크릴산에 희석된 5% 에틸렌 옥사이드가 9 mol% 포함된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated-TMPTA, TMP(EO)9TA, M-3190 미원스페셜티 케미칼사, Cure Dose 200 mJ/cm²) 14 g을 혼합한 용액(B 용액)을 주입하고, 24% 가성소다 용액 800 g(C 용액)을 서서히 적가하여 혼합하였다. 이렇게 얻어진 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로서 아크릴산 나트륨에서 아

크릴산 중화도는 70 몰%가 되었다.

두 용액의 혼합 시 중화열에 의해 혼합액의 온도가 80 °C 이상으로 상승하는 것을 확인 후, 온도가 40 °C로 냉각되기를 기다렸다가 반응온도가 40 °C에 이르렀을 때 물에 희석된 2% 과황산나트륨 용액 54 g을 주입하였다.

- 5 상기 용액을 광조사 장치가 상부에 장착되고 내부가 80 °C로 예열된 정방형 중합기 내에 설치된 Vat 형태의 트레이(tray, 가로 15cm x 세로 15cm)에 붓고 광조사를 행하여 광개시하였다. 광조사 후 약 25초 후 표면부터 겔이 발생하며 50초 정도가 되면 발포와 동시에 중합반응이 일어나는 것을 확인 후, 그 후 3분을 추가로 반응 시킨 뒤 중합된 시트를 꺼내어 3cm x 3cm의 크기로 자른 뒤 미트
- 10 초퍼(Meat chopper)를 이용하여 다지기 공정(chopping)을 실시하여 가루(crumb)를 제조하였다.

- 상기 가루(crumb)를 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에서 건조하였다. 180°C의 핫 에어(hot air)를 15분은 하방에서 상방으로, 15분은 상방에서 하방으로 흐르게 하여 균일하게 건조하였으며, 건조 후 건조체의 함수량은 2% 이하가 되
- 15 게 하였다.

건조 후, 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850 μm 크기를 선별하여 베이스 수지를 준비하였다. 이렇게 제조된 베이스 수지의 보수능은 36.5 g/g, 수가용 성분 함량은 12.5 중량%였다.

- 이후, 100 g 베이스 수지에 물 3 g, 메탄올 3 g, 1,3 프로판디올 0.3 g,
- 20 에어로실 200(aerosol 200) 0.1 g을 혼합한 가교제 액과 혼합한 뒤, 190 °C에서

30분 동안 표면가교 반응 시키고, 분쇄 후 시브(sieve)를 이용하여 입경 크기가 150 내지 850 μm 의 표면처리된 고흡수성 수지를 얻었다.

얻어진 100 g의 표면처리된 고흡수성 수지에 에어로실 200(Aerosil) 0.08 g을 건식의 방법으로 혼합하여 실리카 건식처리된 샘플을 제조하였다.

5

실시예 2

상기 실시예 1에서 건식 처리 사용한 에어로실 200(aerosol 200) 대신에 셀라이트(Celite) 0.2 g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

10

실시예 3

실시예 1에서 얻어진 베이스 수지를 대상으로, 표면가교 처리를 함에 있어서 베이스 수지 100 g 대비 물 3 g, 에틸렌카보네이트 1.0 g, 에어로실 200(aerosol 200) 0.1 g을 혼합한 가교제 액과 혼합한 뒤, 190 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 표면
15 가교 반응시키고, 분쇄 후 시브(sieve)를 이용하여 입경 크기가 150 내지 850 μm 의 표면처리된 고흡수성 수지를 얻었다. 그 외는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

실시예 4

20 실시예 1에서 얻어진 베이스 수지를 대상으로, 표면가교 처리를 함에 있

어서 베이스 수지 100 g 대비 물 3 g, 1,3-프로판디올 1.0 g, 프로필렌글리콜 0.5 g을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

5 실시예 5

실시예 1과 같은 중합을 행함에 있어서 내부가교제로 아크릴산에 희석된 5% 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA, 분자량 400, Cure Dose 200 mJ/cm²) 33 g을 혼합한 용액(A 용액)을 주입하고, 아크릴산에 희석된 5% 헥산디올디아크릴레이트(HDDA, Hexanediol diacrylate, Cure Dose 320 mJ/cm²) 3 g을 혼합한 용액(B 용액)을 주입하였다. 이렇게 얻어진 베이스 수지의 보수능은 37.2 g/g이었다. 이후 표면가교 처리 공정은 실시예 3과 동일하게 진행하였다.

비교예 1

내부 가교제를 단독 성분으로 사용한 예로, 상기 아크릴산 함유 용액(A 용액)에서 희석된 5% 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA, 분자량 400, Cure Dose 200 mJ/cm²)을 55 g으로 혼합하여 베이스를 제조하였다. 이렇게 얻어진 베이스 수지의 보수능은 36.2 g/g이었다. 기타 표면처리 과정은 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

20 비교예 2

내부 가교제를 단독 성분으로 사용한 예로, 상기 아크릴산 함유 용액(A 용액)에서 5% 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA, 분자량 400, Cure Dose 200 mJ/cm²)를 사용하지 않으며, 희석된 5% 에틸렌 옥사이드가 9 mol% 포함된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated-TMPTA, TMP(EO)9TA, M-3190 미원스페셜티 케미칼사, Cure Dose 200 mJ/cm²) 38 g을 혼합한 용액(B 용액)을 혼합하였다. 이렇게 얻어진 베이스 수지의 보수능은 33.2 g/g이었다. 기타 표면처리 과정은 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

비교예 3

상기 아크릴산 함유 용액(A 용액)에서 희석된 5% 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA, 분자량 400, Cure Dose 200 mJ/cm²)을 55 g으로 혼합하고 동시에 D-소르비톨 5 g을 추가한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다. 이렇게 얻어진 베이스 수지의 보수능은 35.5 g/g이었다.

비교예 4

실시예 1과 같은 중합을 행함에 있어서 내부가교제로 희석된 5% 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA, 분자량 400, Cure Dose 200 mJ/cm²) 26 g을 혼합한 용액(A 용액)을 주입하고, 희석된 5% 프로필렌 옥사이드가 5 mol% 포함된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Propoxylated-TMPTA, TMP(PO)5TA, 미원스페

설티 케미칼사, Cure Dose 490 mJ/cm²) 16 g을 혼합한 용액(B 용액)을 주입하였다. 이렇게 얻어진 베이스 수지의 보수능은 38.4 g/g이었다. 이후 표면가교 처리 공정은 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

5 비교예 5

실시예 1과 같은 중합을 행함에 있어서 내부가교제로 희석된 5% 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA, 분자량 400, Cure Dose 200 mJ/cm²) 26 g을 혼합한 용액(A 용액)을 주입하고, 희석된 5% 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트(PETTA, Pentaerythritol Triacrylate; 미원스페설티 케미칼사, Cure Dose 158 mJ/cm²) 12 g을 혼합한 용액(B 용액)을 주입하였다. 이렇게 얻어진 베이스 수지의 보수능은 34.3 g/g이었다. 이후 표면가교 처리 공정은 실시예 1과 동일하게 진행하였다.

시험예

15 실시예 1-5 및 비교예 1-5에 따라 제조된 고흡수성 수지에 대하여 다음과 같은 방법으로 물성 평가를 수행하였으며, 측정된 물성값은 하기 표 3에 나타낸 바와 같다.

(1) 입도평가

20 실시예 1-5 및 비교예 1-5에 사용된 베이스 폴리머 및 고흡수성 수지의

입도는 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 220.2 방법에 따라 측정을 하였다.

(2) 원심분리 보수능 (CRC, Centrifuge Retention Capacity)

5 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 241.2 에 따라 실시예 1-5 및 비교예 1-5 의 흡수성 수지에 대하여, 무하중하 흡수배율에 의한 보수능을 측정하였다.

즉, 실시예 1-5 및 비교예 1-5 로 얻어진 수지 $W_0(g)$, 약 0.2g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후에, 상온에 0.9 질량%의 생리식염수에
10 침수했다. 30 분 후에 봉투를 원심 분리기를 이용하고 250G로 3 분간 물기를 뺀 후에 봉투의 질량 $W_2(g)$ 을 측정했다. 또 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 $W_1(g)$ 을 측정했다.

이렇게 얻어진 각 질량을 이용하여 다음의 계산식 1 에 따라 CRC (g/g)를 산출하여 보수능을 확인하였다.

15 [계산식 1]

$$CRC(g/g) = \{[W_2(g) - W_1(g)]/W_0(g)\} - 1$$

상기 계산식 1 에서,

$W_0(g)$ 는 흡수성 수지의 무게(g)이고,

$W_1(g)$ 는 흡수성 수지를 사용하지 않고, 원심분리기를 사용하여 250G로 3
20 분간 탈수한 후에 측정한 장치 무게이고,

$W_2(g)$ 는 상온에 0.9 질량%의 생리식염수에 흡수성 수지를 30 분 동안 침수한 후에, 원심분리기를 사용하여 250G로 3 분간 탈수한 후에 흡수성 수지를 포함하여 측정된 장치 무게이다.

5 (3) 가압 흡수능(AUL, Absorbency under Load)

실시에 1-5 및 비교예 1-5 의 고흡수성 수지에 대하여, 다음과 같은 방법으로 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL: Absorbency under Load)을 측정하였다.

먼저, 내경 25 mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. 상온, 습도 50%의 조건하에서 철망상에 실시예 1-7 및 비교예 1-4 로 얻어진 수지 $W_0(g, 0.16 g)$ 을 균일하게 살포하고 그 위에 5.1 kPa(0.9 psi)의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤(piston)은 외경이 25 mm보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고, 상하의 움직임이 방해 받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 중량 $W_3(g)$ 을 측정하였다.

직경 150 mm의 페트로 접시의 내측에 직경 90 mm로 두께 5 mm의 유리 필터를 두고, 0.90 중량% 염화 나트륨으로 구성된 생리식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 그 위에 직경 90 mm의 여과지 1 장을 실었다. 여과지 위에 상기 측정장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1 시간 동안 흡수하였다. 1 시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 $W_4(g)$ 을 측정하였다.

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

[계산식 2]

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

상기 계산식 2에서,

$W_0(g)$ 는 흡수성 수지의 무게(g)이고,

5 $W_3(g)$ 는 흡수성 수지의 무게 및 상기 흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고,

$W_4(g)$ 는 하중(0.9 psi) 하에 1 시간 동안 상기 흡수성 수지에 수분을 공급한 후의 수분이 흡수된 흡수성 수지의 무게 및 상기 흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.

10

(4) 겔 베드 투과율 (GBP, Gel Bed Permeability)

실시에 1-5 및 비교예 1-5의 고흡수성 수지에 대하여, 겔 베드 투과율 (GBP, Gel Bed Permeability)을 측정하였다. GBP 측정방법은 미국등록특허 US 7,179,851에 명시되어 있다.

15

특히, 본 발명에 따른 고흡수성 수지는, 자유 팽윤 겔 베드 투과율(GBP), 하중하의 겔 베드 투과율("0.3 GBP")을 측정하는 경우에 특정한 특성 또는 특징을 나타낸다. 자유 팽윤 겔 베드 투과율 시험은, 통상 "자유 팽윤" 상태로서 언급되는 상태 이후에, 규정 압력하에 고흡수성 재료의 팽윤 베드의 투과율(예: 흡수성 구조물로부터 분리)을 다르시로 측정한 것이다. "자유 유동"이라 함은 고흡수성

20 수성 재료가 시험 용액의 흡수시에 팽윤 억제 하중 없이 팽윤하는 것을 의미하는

것이다. 하중하의 겔 베드 투과율("0.3 GBP")은, 고흡수성 중합체 조성물을 "약 0.3 psi의 규정 압력 상태"로 되게 한 후, 겔 입자(예: 본원에서 사용된 바와 같이 고흡수성 재료 또는 흡수성 재료)의 팽윤 베드의 투과율을 의미한다.

5 자유 팽윤 겔 베드 투과율(GBP) 시험

먼저, 자유 팽윤 겔 베드 투과율(GBP) 시험은, 통상적으로 "자유 팽윤" 상태로서 언급되는 상태하에서, 겔 입자(예를 들면, 표면 처리된 흡수성 재료 또는 표면 처리하기 전의 고흡수성 재료)의 팽윤 베드의 투과율을 측정한다. "자유 팽윤"이라 함은 겔 입자가 시험 용액의 흡수시에 제한 하중 없이 팽윤되게 하는 것으로 기재될 것이다. "자유 팽윤"이라 함은 고흡수성 중합체가 시험 용액의 흡수시에 팽윤 제한 하중 없이 팽윤되게 하는 것으로 기재될 것이다. 투과율 시험을 수행하기 위한 적합한 장치는 도 3 및 도 4에 도시되어 있고, 일반적으로 도 3의 28로서 표시되어 있다. 시험 장치(28)는 샘플 용기(일반적으로 30으로 표시됨) 및 피스톤(일반적으로 36으로 표시됨)을 포함한다. 피스톤(36)은 샤프트의 종축 아래에 천공된 중심 원통형 홀(40)을 갖는 원통형 렉산(LEXANR) 샤프트(38)를 포함한다. 샤프트(38)의 양 말단은 기계 가공되어 상부 및 하부 말단(각각 42 및 46으로 지시됨)을 제공한다. 중량(48로 지시됨)은 한쪽 말단(42) 위에 존재하고, 이의 중심의 일부분 이상을 통해 천공된 원통형 홀(48a)을 갖는다.

원형 피스톤 헤드(50)는 다른 말단(46) 위에 위치하고, 7개 홀(60, 이들 각각은 직경 약 0.95 cm를 갖는 것임)의 중심 내부 환 및 14개 홀(54, 이들 각

각은 직경 약 0.95 cm를 갖는 것임)의 중심 외부 환이 제공되어 있다. 홀(54, 60)은 피스톤 헤드(50)의 상부로부터 하부까지 천공되어 있다. 피스톤 헤드(50)는 또한 샤프트(38)의 말단(46)을 수용하기 위해 이의 중심에서 천공된 원통형 홀(62)을 갖는다. 피스톤 헤드(50)의 하부는 또한 이축 연신된 400 메쉬의 스테인레스 강 스크린(64)으로 피복될 수 있다.

샘플 용기(30)는 원통(34) 및 400 메쉬 스테인레스 강 피복 스크린(66)을 포함하는데, 당해 스크린은 팽팽하게 이축 연신되어 있고 원통의 하부 말단에 부착되어 있다. 고흡수성 중합체 샘플(도 3에서 68로 표시됨)은 시험 동안 원통(34) 내부의 스크린(66) 위에 지지되어 있다.

원통(34)은 투명한 렉산(LEXAN) 막대 또는 동등한 재료로 천공되거나 렉산 관재 또는 동등한 재료로 절단될 수 있고, 내부 직경이 약 6 cm(예: 약 28.27 cm²의 단면적)이고 벽 두께가 약 0.5 cm이며 높이가 약 10 cm이다. 배수 홀(도시되지 않음)은 원통으로부터 액체를 배수시키기 위해 스크린(66) 상부 약 7.8 cm 높이에서 원통(34)의 측벽에 형성되어, 스크린(66) 상부 약 7.8 cm에서 샘플 용기 중의 유체 수준을 유지시킨다. 피스톤 헤드(50)는 렉산 막대 또는 동등한 재료로 기계 가공되고, 대략 16 mm의 높이 및 소정 크기의 직경을 가져, 원통(34) 내부에 이를 최소 벽 공간으로 맞추면서 여전히 자유롭게 미끄러진다. 샤프트(38)는 렉산 막대 또는 동등한 재료로 기계 가공되고, 약 2.22 cm의 외부 직경 및 약 0.64 cm의 내부 직경을 갖는다.

샤프트 상부 말단(42)은 길이가 대략 2.54 cm이고 직경이 대략 1.58 cm이

며, 이에 의해 환상 솔더(47)를 형성하여 중량(48)을 지지한다. 환상 중량(48)은 내부 직경이 약 1.59 cm이어서, 샤프트(38)의 상부 말단(42)으로 미끄러지고 그 위에 형성된 환상 솔더(47) 위에 존재한다. 환상 중량(48)은 스테인레스 강으로 제조되거나, 증류수 중의 0.9 중량% 염화나트륨인 시험 용액의 존재하에 내부식

5 성인 다른 적합한 재료로 제조될 수 있다. 피스톤(36) 및 환상 중량(48)의 합한 중량은 대략 596 g에 상당하고, 이는 흡수성 구조물 샘플(68)에 적용된 압력이 약 28.27 cm^2 의 샘플 면적에 대해 약 0.3 psi 또는 약 20.7 g/cm^2 인 것에 상응한다.

시험 용액을 하기 기재된 시험 동안 시험 장치에 유동시키는 경우, 샘플

10 용기(30)는 일반적으로 16 메쉬 강성 스테인레스 강 지지체 스크린(도시되지 않음) 위에 체류한다. 또는, 샘플 용기(30)는, 지지체 환이 용기 하부로부터의 유동을 제한하지 않도록, 원통(34)과 실질적으로 동일한 직경 크기를 갖는 지지체 환(도시되지 않음) 위에 체류한다.

"자유 팽윤" 조건하에 젤 베드 투과율 시험을 수행하기 위해, 중량(48)이

15 상부에 배치된 피스톤(36)을 중공 샘플 용기(30)에 배치하고, 중량(48)의 하부로부터 원통(34)의 상부까지의 높이를 0.01 mm까지 적합한 계측 정확도를 갖는 캘리퍼로 측정한다. 다중 시험 장치를 사용하는 경우, 각 샘플 용기(30)의 중공 높이를 측정하고 피스톤(36) 및 중량(48)이 사용된 트랙을 유지하는 것이 중요하다. 동일한 피스톤(36) 및 중량(48)은, 고흡수성 중합체 샘플(68)이 포화 후에 수 팽

20 윤될 때의 측정에 사용되어야 한다.

시험되는 샘플은 고흡수성 재료 입자로부터 제조되며, 이는 US 표준 30 메쉬 스크린을 통해 예비 스크리닝되고 US 표준 50 메쉬 스크린 위에 유지된다. 따라서, 시험 샘플은 약 300 내지 약 600 μm 크기 범위의 입자를 포함한다. 입자는 수동으로 또는 자동으로 예비 스크리닝할 수 있다. 샘플 약 2.0 g을 샘플 용기 (30)에 넣은 다음, 피스톤(36) 및 중량(48)의 부재하에 용기를 약 60 분의 기간 동안 시험 용액에 침지하여 샘플을 포화시키고 샘플을 제한 하중 없이 팽윤시킨다.

이 기간 말기에, 피스톤(36) 및 중량(48)을 샘플 용기(30) 중의 포화 샘플(68) 위에 배치한 다음, 샘플 용기(30), 피스톤(36), 중량(48) 및 샘플(68)을 용액으로부터 제거한다. 포화 샘플(68)의 두께는, 앞서 사용한 동일한 클리퍼 또는 계측기(단, 영점은 초기 높이 측정치로부터 변하지 않음)를 사용하여, 중량(48)의 하부로부터 원통(34)의 상부까지 높이를 다시 측정함으로써 결정된다. 중공 샘플 용기(30), 피스톤(36) 및 높이(48)의 측정으로 수득한 높이 측정치를 샘플(48)의 포화 후에 수득한 높이 측정치로부터 뺀다. 수득되는 값은 두께 또는 팽윤 샘플의 높이("H")이다.

투과율 측정은 시험 용액의 유동을 포화 샘플(68), 피스톤(36) 및 중량(48)이 내부에 구비된 샘플 용기(30)에 전달함으로써 개시한다. 시험 용액의 용기로의 유동 속도를 조절하여 샘플 용기의 하부 위에 약 7.8 cm의 유체 높이를 유지한다. 샘플(68)을 통과하는 용액의 양 대 시간을 중량 측정으로 측정한다. 데이터 포인트는, 유체 수준이 약 7.8 cm 높이에서 안정화되어 유지되는 경우,

20 초 이상 동안 매초 수집한다. 평균 샘플(68)을 통한 유동 속도(Q)는, 샘플 (68)을 통과하는 유체(g) 대 시간(초)의 선형 최소 제곱 근사값에 의해 g/s 단위로 측정한다.

투과율(다르시)은 다음 계산식 3에 따라 산출된다.

5 [계산식 3]

$$K = [Q \times H \times \mu] / [A \times \rho \times P]$$

상기 계산식 3에서, K는 투과율(cm²)이고, Q는 유동 속도(g/속도)이며, H는 샘플의 높이(cm)이고, μ 는 액체 점도(poise)(시험에 사용된 시험 용액에 있어서 대략 1 cps)이며, A는 액체 유동에 대한 단면적(cm²)이고, ρ 는 액체 밀도 (g/cm³)(당해 시험에 사용된 시험 용액에 대해)이며, P는 정수압(dynes/cm²)(통
10 상적으로 약 3,923 dynes/cm²)이다. 정수압은 다음 계산식 4로부터 계산된다.

[계산식 4]

$$P = \rho \times g \times h$$

상기 계산식 4에서, ρ 는 액체 밀도(g/cm³)이고, g는 중량 가속도, 통상
15 적으로 981 cm/sec²이며, h는 유체 높이(예를 들면, 본원에 기재된 투과율 시험의 경우 7.8 cm)이다.

하중하의 겔 베드 투과율 시험

하중하의 겔 베드 투과율 시험(또는, 0.3 psi에서의 GBP로서 표시함)은,
20 통상적으로 "하중하" 조건인 것으로 언급되는 조건하에, 겔 입자(예를 들면, 본

원에 사용된 바와 같은 고흡수성 재료 또는 흡수성 재료)의 팽윤 베드의 투과율을 측정하는 것이다. 용어 "하중하"는 입자의 팽윤이, 착용자에 의해 입자에 적용되는 통상의 사용 하중(예: 앉기, 걷기, 구부리기 등)과 통상 일치하는 하중에 의해 제한되는 것을 의미한다.

- 5 보다 구체적으로, 하중하의 젤 베드 투과율 시험은 다음을 제외하고는 앞에 기재한 자유 팽윤 젤 베드 투과율 시험과 실질적으로 동일하다. 샘플 약 2.0g을 샘플 용기(30)에 넣고, 샘플 용기의 하부에 균일하게 분산시키고, 피스톤(36) 및 중량(48)을 샘플 용기 내부의 샘플 위에 놓은 다음, 샘플 용기(내부에 피스톤 및 중량 구비)를 시험 용액(0.9 중량% NaCl 염수)에 약 60 분의 시간 동안 침지시
- 10 킨다. 그 결과, 샘플이 포화 및 팽윤됨에 따라 0.3 psi 제한 하중이 샘플에 적용된다.

(5) 가압 흡수 속도

- 실시에 1-5 및 비교예 1-5 의 고흡수성 수지에 대하여, 다음과 같은 방법으로 가압 흡수 속도(Strike thru time under load, swelling rate of SAP under
- 15 load)를 측정하였다.

- 먼저, 도 1에 나타낸 바와 같이 실린더(cylinder, w/o-ring: Mesh #400) 및 플런저(plunger, Mesh #100), 웨이트(weight, 0.3 psi)가 구비된 장치를 사용하였으며, 테스트에 사용된 시험장치는 도 3에 나타낸 자유팽윤 젤 베드 투과율
- 20 (GBP) 시험장비를 이용하였다. 이 때 사용한 상기 웨이트는 2.07 kPa(0.3 psi)의

하중을 균일하게 더 부여할 수 있도록 외 원통의 내벽과 틈이 없고, 상하의 움직임이 방해 받지 않게 하였다. 또한, 상기 장치의 실린더 하단에 거름종이(Whatman paper 4)를 깔고, 상기 고흡수성 수지를 2 g 정량하여 고르게 퍼주었다. 이후에, 플런저(plunger)를 올리고, 0.3 psi의 하중(weight, load)를 가한 뒤 플런저의 구멍(plunger hole)으로 22 °C로 설정된 0.9% 소금물(saline solution) 10 mL를 붓고, 플런저의 구멍으로 보이는 소금물이 완전히 사라지는 시간을 측정하였다. 이를 각각 1 차, 2 차, 3 차로 매회 10 mL씩 5 분 간격으로 3 회에 걸쳐 반복 실시하고, 각각의 흡수 속도로 소금물이 사라지는 시간(초, sec)을 측정하였다.

10

【표 3】

	가압 흡수 속도 (sec)			CRC (g/g)	AUL (g/g)	GBP (darcy)	0.3GBP (darcy)
	1 차	2 차	3 차				
실시예 1	28	93	95	31.5	20.3	68	3.5
실시예 2	54	115	125	32	18	52	3.3
실시예 3	60	86	102	30.8	19.5	73	2.9
실시예 4	58	98	142	31.6	19.8	65	3.2
실시예 5	62	125	154	30.5	19.1	70	3.1
비교예 1	72	234	276	31	16	35	2.4
비교예 2	59	175	243	32	18.5	42	1.4
비교예 3	95	211	295	31.8	18.1	32	0.8
비교예 4	66	182	212	31.2	17.7	42	2.6
비교예 5	68	193	236	30.2	18.3	47	2.7

상기 표 3 에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1-5 의 고흡수성 수지는 비교예 1-5 에 비하여 향상된 통액성, 보수능 및 가압 흡수능을 나타내면서도, 가압 하에서 빠른 흡수 특성을 통액성 및 우수한 흡수성을 나타내며, 초박형 기술이 적용된 기저귀 등을 생산할 수 있다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

산성기를 포함하고 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 2 종 이상의 내부 가교제로 중합시킨 분말 형태의 베이스 수지를, 탄소수 2 내지 8의 디올 또는 글리콜계 화합물로 표면 가교시킨 가교 중합체를 포함하고, 원심분리 보수능(CRC)이 28 g/g 이상이고, 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)이 18 g/g 이상이고, 젤 베드 투과율(GBP)이 45 darcy 이상이며, 0.9 중량% 생리식염수에 대한 3 차 주입시 0.3 psi의 가압 흡수 속도가 30 내지 200 초인 고흡수성 수지.

10 【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 0.3 psi의 가압 흡수 속도는, 0.3 psi의 가압 조건 하에서 0.9 중량% 생리식염수 5 내지 70 mL를 1 분 내지 20 분 간격으로 3 회 이상 주입하였을 때, 3 차 주입시 상기 생리식염수에 대한 흡수 속도를 측정한 것인 고흡수성 수지.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서,

상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴산, 메타아크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타아크릴로일에탄술폰산, 2-(메타)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염; (메타)아크릴아미드, N-치환

(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드의

5 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4 급화물;로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함하는 고흡수성 수지.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서,

상기 2 종 이상의 내부 가교제는 각각 경화량(cure dose)이 0.16 내지 0.

10 35 J/cm² 인 고흡수성 수지.

【청구항 5】

제 4 항에 있어서,

상기 2 종 이상의 내부 가교제는 각각 복수의 에틸렌 옥사이드기를 갖는 다관능 아크릴레이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 고흡수성 수지.

15 【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

상기 복수의 알킬렌 옥사이드기를 갖는 다관능 아크릴레이트계 화합물은 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(lyethyleneglycol diacrylate PEGDA), 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated-TMPTA), 헥산디올디아

20 크릴레이트, 및 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는

것인 고흡수성 수지.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

상기 원심분리 보수능(CRC)는 하기 계산식 1 에 따라 표시되는 것인 고흡

5 수성 수지:

[계산식 1]

$$\text{CRC(g/g)} = \{[W_2(\text{g}) - W_1(\text{g})]/W_0(\text{g})\} - 1$$

상기 계산식 1 에서,

$W_0(\text{g})$ 는 흡수성 수지의 무게(g)이고,

10 $W_1(\text{g})$ 는 흡수성 수지를 사용하지 않고, 원심분리기를 사용하여 250G로 3
분간 탈수한 후에 측정한 장치 무게이고,

$W_2(\text{g})$ 는 상온에 0.9 질량%의 생리식염수에 흡수성 수지를 30 분 동안 침수
한 후에, 원심분리기를 사용하여 250G로 3 분간 탈수한 후에 흡수성 수지를 포함
하여 측정한 장치 무게임.

15 【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

상기 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)는 하기 계산식 2 로 표시되는 것인 고흡
수성 수지:

[계산식 2]

20 $\text{AUL(g/g)} = [W_4(\text{g}) - W_3(\text{g})]/ W_0(\text{g})$

상기 계산식 2에서,

$W_0(g)$ 는 흡수성 수지의 무게(g)이고,

$W_3(g)$ 는 흡수성 수지의 무게 및 상기 흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고,

5 $W_4(g)$ 는 하중(0.9 psi) 하에 1 시간 동안 상기 흡수성 수지에 수분을 공급한 후의 수분이 흡수된 흡수성 수지의 무게 및 상기 흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합임.

【청구항 9】

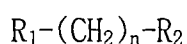
산성기를 포함하고 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 10 경화량(cure dose)이 0.16 내지 0.35 J/cm²인 2 종 이상의 내부 가교제, 광중합 개시제, 및 열중합 개시제를 포함하는 단량체 조성물에 열중합 및 광중합을 진행하여 함수겔상 중합체를 형성하는 단계;

상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계; 상기 건조된 중합체를 분쇄하는 단계; 및

15 상기 분쇄된 중합체에 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 다가의 금속 양이온을 첨가하여 표면 가교 반응을 수행하는 단계;

를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

[화학식 1]



20 상기 화학식 1에서,

R_1 및 R_2 는 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로 히드록시기, 아민기, 에폭사이드기 또는 이소시아네이트기이고;

n 은 1 내지 3 의 정수임.

【청구항 10】

5 제 9 항에 있어서,

상기 내부 가교제는 단량체 조성물에 대하여 0.05 내지 3 중량%로 포함되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 11】

제 9 항에 있어서,

10 상기 2 종 이상의 내부 가교제는 각각 복수의 에틸렌 옥사이드기를 갖는 다관능 아크릴레이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 12】

제 11 항에 있어서,

15 상기 복수의 알킬렌 옥사이드기를 갖는 다관능 아크릴레이트계 화합물은 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(lyethyleneglycol diacrylate PEGDA), 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated-TMPTA), 헥산디올디아크릴레이트, 및 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 것인 고흡수성 수지의 제조 방법.

20 **【청구항 13】**

제 9 항에 있어서,

상기 광중합 개시제는 단량체 조성물에 대하여 40 내지 200 ppm으로 포함되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 14】

5 제 9 항에 있어서,

상기 열중합 개시제는 단량체 조성물에 대하여 0.05 내지 0.3 중량%로 포함되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 15】

제 9 항에 있어서,

10 상기 열중합 개시제는 황을 포함하는 과황산염 화합물인 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 16】

제 9 항에 있어서,

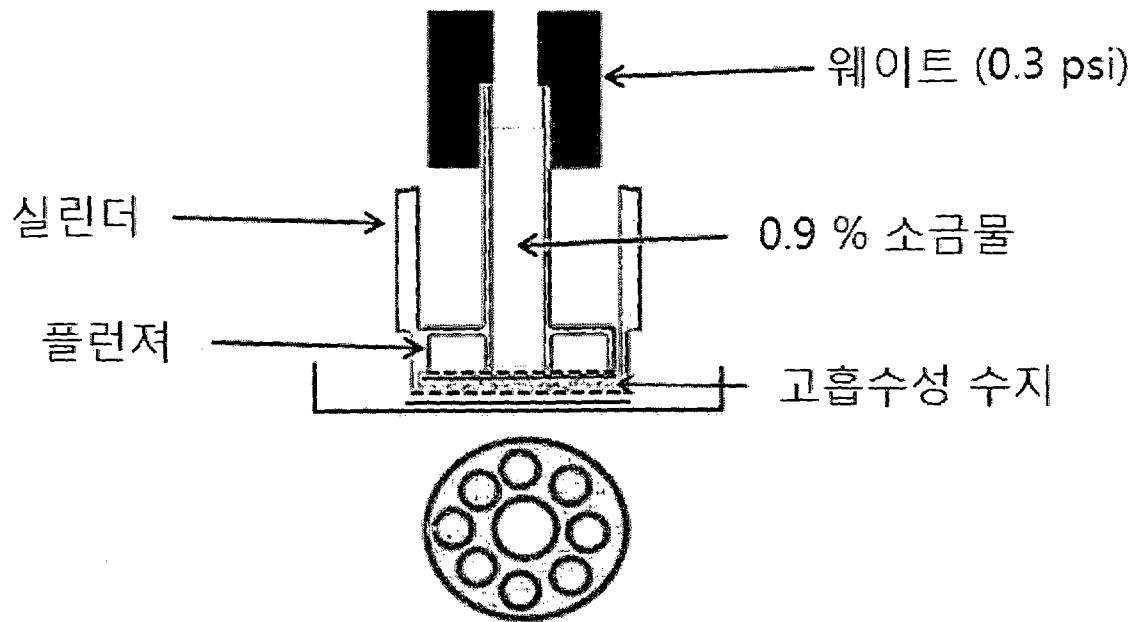
15 상기 산성기를 포함하고 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 산성기에 대한 중화도가 50 mol% 이상인 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 17】

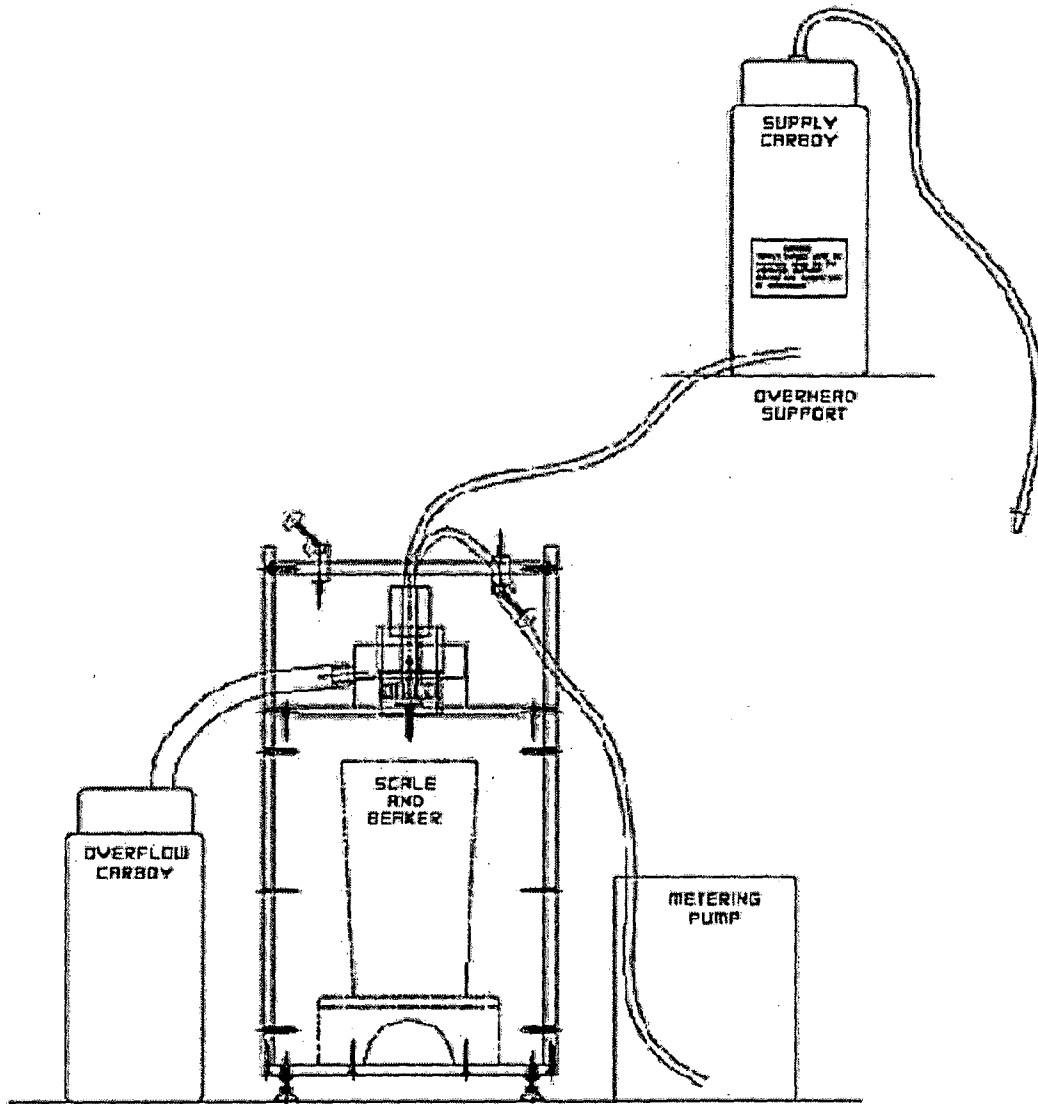
제 9 항에 있어서,

상기 표면 가교 반응은 다공성 무기 물질을 추가로 첨가하여 수행하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

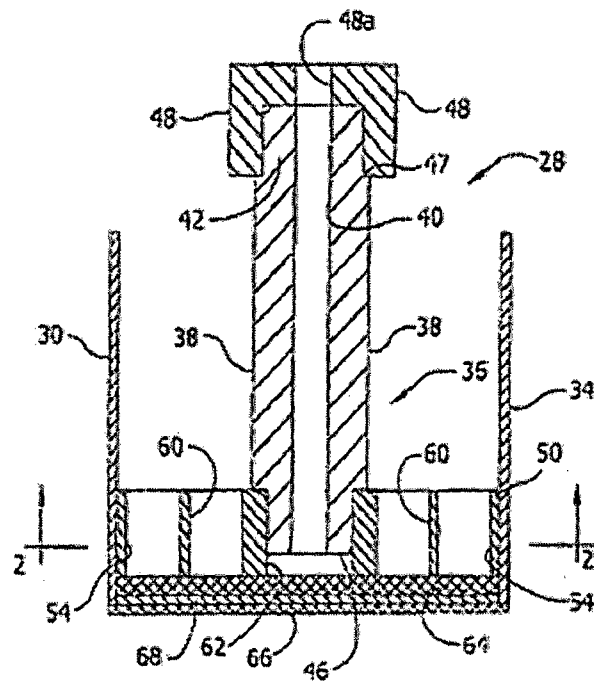
【도 1】



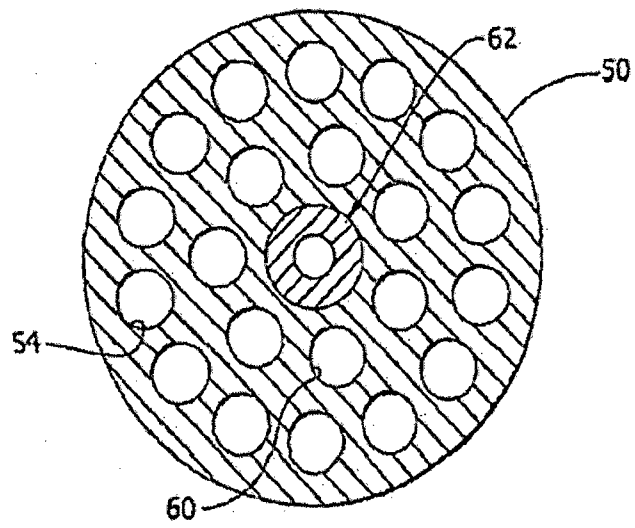
【도 2】



【도 3】



【도 4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/007068**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08F 2/08(2006.01)i, C08F 20/00(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, A61F 13/49(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)

C08F 2/08; C08J 3/075; A61L 15/22; C08F 20/18; A61L 15/16; C08J 3/24; A61L 15/60; C08F 265/00; C08F 20/00; A61F 13/49

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: ethylenically unsaturated monomer, internal cross-linking agent, surface crosslinking, cross-linked polymer, Centrifuge Retention Capacity(CRC), Absorbency Under Load(AUL), Gel Bed Permeability(GBP)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2009-0123904 A (KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE, INC.) 02 December 2009 See abstract; claims 1, 9, 23; paragraphs [24], [194]-[208], [215]; table 1.	1-17
A	KR 10-2011-0092236 A (LG CHEM. LTD.) 17 August 2011 See abstract; claims 1-9.	1-17
A	KR 10-2006-0023116 A (EVONIK STOCKHAUSEN, LLC) 13 March 2006 See abstract; claims 1-65.	1-17
A	KR 10-2011-0134333 A (LG CHEM. LTD.) 14 December 2011 See abstract; claims 1-10.	1-17
A	KR 10-2011-0049072 A (LG CHEM. LTD.) 12 May 2011 See abstract; claims 1-12.	1-17



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

"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

26 NOVEMBER 2014 (26.11.2014)

Date of mailing of the international search report

27 NOVEMBER 2014 (27.11.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/007068

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2009-0123904 A	02/12/2009	AU 2008-231478 A1	02/10/2008
		CN 101641064 A	03/02/2010
		EP 2129349 A1	09/12/2009
		EP 2129349 B1	11/04/2012
		JP 05-236668 B2	17/07/2013
		JP 2010-522008 A	01/07/2010
		US 2008-0234645 A1	25/09/2008
		US 7935860 B2	03/05/2011
		WO 2008-117186 A1	02/10/2008
KR 10-2011-0092236 A	17/08/2011	CN 102844340 A	26/12/2012
		EP 2535361 A2	19/12/2012
		US 2012-0309619 A1	06/12/2012
		US 8623783 B2	07/01/2014
		WO 2011-096777 A2	11/08/2011
		WO 2011-096777 A3	29/12/2011
KR 10-2006-0023116 A	13/03/2006	CN 102702418 A	03/10/2012
		CN 1812818 A	02/08/2006
		EP 1622655 A1	08/02/2006
		EP 1622655 B1	24/08/2011
		JP 05-041807 B2	03/10/2012
		JP 2006-526691 A	24/11/2006
		TW I314462 A	11/09/2009
		US 2004-0214946 A1	28/10/2004
		US 2007-0167560 A1	19/07/2007
		US 2010-0311578 A1	09/12/2010
		US 7169843 B2	30/01/2007
		US 7795345 B2	14/09/2010
		US 8466228 B2	18/06/2013
		WO 2004-096304 A1	11/11/2004
KR 10-2011-0134333 A	14/12/2011	US 2011-0301303 A1	08/12/2011
		US 8507620 B2	13/08/2013
KR 10-2011-0049072 A	12/05/2011	KR 10-1350958 B1	24/01/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08F 2/08(2006.01)i, C08F 20/00(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, A61F 13/49(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 2/08; C08J 3/075; A61L 15/22; C08F 20/18; A61L 15/16; C08J 3/24; A61L 15/60; C08F 265/00; C08F 20/00; A61F 13/49

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: 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제, 표면 가교, 가교 중합체, 원심분리 보수능(CRC), 가압흡수능(AUL), 겔 베드 투과율(GBP)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2009-0123904 A (김벌리-클라크 월드와이드, 인크.) 2009.12.02 요약; 청구항 1, 9, 23; 단락 [24], [194]-[208], [215]; 표1 참조.	1-17
A	KR 10-2011-0092236 A (주식회사 엘지화학) 2011.08.17 요약; 청구항 1-9 참조	1-17
A	KR 10-2006-0023116 A (스톡하우젠, 인코포레이티드) 2006.03.13 요약; 청구항 1-65 참조.	1-17
A	KR 10-2011-0134333 A (주식회사 엘지화학) 2011.12.14 요약; 청구항 1-10 참조.	1-17
A	KR 10-2011-0049072 A (주식회사 엘지화학) 2011.05.12 요약; 청구항 1-12 참조.	1-17

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2014년 11월 26일 (26.11.2014)

국제조사보고서 발송일

2014년 11월 27일 (27.11.2014)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-472-7140

심사관

홍성란

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2009-0123904 A	2009/12/02	AU 2008-231478 A1 CN 101641064 A EP 2129349 A1 EP 2129349 B1 JP 05-236668 B2 JP 2010-522008 A US 2008-0234645 A1 US 7935860 B2 WO 2008-117186 A1	2008/10/02 2010/02/03 2009/12/09 2012/04/11 2013/07/17 2010/07/01 2008/09/25 2011/05/03 2008/10/02
KR 10-2011-0092236 A	2011/08/17	CN 102844340 A EP 2535361 A2 US 2012-0309619 A1 US 8623783 B2 WO 2011-096777 A2 WO 2011-096777 A3	2012/12/26 2012/12/19 2012/12/06 2014/01/07 2011/08/11 2011/12/29
KR 10-2006-0023116 A	2006/03/13	CN 102702418 A CN 1812818 A EP 1622655 A1 EP 1622655 B1 JP 05-041807 B2 JP 2006-526691 A TW I314462 A US 2004-0214946 A1 US 2007-0167560 A1 US 2010-0311578 A1 US 7169843 B2 US 7795345 B2 US 8466228 B2 WO 2004-096304 A1	2012/10/03 2006/08/02 2006/02/08 2011/08/24 2012/10/03 2006/11/24 2009/09/11 2004/10/28 2007/07/19 2010/12/09 2007/01/30 2010/09/14 2013/06/18 2004/11/11
KR 10-2011-0134333 A	2011/12/14	US 2011-0301303 A1 US 8507620 B2	2011/12/08 2013/08/13
KR 10-2011-0049072 A	2011/05/12	KR 10-1350958 B1	2014/01/24