(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 6 월 4 일 (04.06.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/111421 A1

(51) 국제특허분류:
C08J 9/04 (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) *C08L 33/02* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/007016

(22) 국제출원일: 2019 년 6 월 11 일 (11.06.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0147749 2018 년 11 월 26 일 (26.11.2018) KR
10-2019-0068112 2019 년 6 월 10 일 (10.06.2019) KR

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

(72) 발명자: **이용훈 (LEE, Yong Hun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김무곤 (KIM, Mookon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **남대우 (NAM, Dae Woo)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **남혜미 (NAM, Hyemi)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이상기 (LEE, Sang Gi)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **이창훈 (LEE, Chang Hun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **정지윤 (JEONG, Jiyoon)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **한창훈 (HAN, Chang Hun)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM)**; 06134 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2020/111421 A1

(54) **Title:** SUPER ABSORBENT POLYMER AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) **발명의 명칭:** 고흡수성 수지 및 그 제조 방법

(57) **Abstract:** The present invention provides a super absorbent polymer and a method for preparing same, the super absorbent polymer having an optimized gel strength and exhibiting an improved absorption rate without an increase in specific surface area caused by chemical foaming or a physical method.

(57) **요약서:** 본 발명은 최적화된 겔 강도를 가지며, 화학적 발포나 물리적 방법에 의한 비표면적의 증가 없이도, 개선된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지 및 그 제조방법이 제공된다.

【발명의 명칭】

고흡수성 수지 및 그 제조 방법

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2018년 11월 26일자 한국 특허 출원 제2018-0147749호 및 2019년 6월 10일자 한국 특허 출원 제2019-0068112에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 화학적 발포나 물리적 방법에 의한 비표면적의 증가 없이도, 개선된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지, 및 그 제조방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로서, 개발업체마다 SAM(Super Absorbency Material), AGM(Absorbent Gel Material) 등 각기 다른 이름으로 명명하고 있다. 상기와 같은 고흡수성 수지는 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이 기저귀 등 위생 용품 외에 원예용 토양 보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품 유통 분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

이러한 고흡수성 수지는 기저귀나 생리대 등 위생재 분야에서 가장 널리 사용되고 있다. 위생재에서 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.

이와 같이, 펄프의 함량이 감소되거나, 펄프가 사용되지 않은 위생재의 경우, 고흡수성 수지가 상대적으로 높은 비율로 포함되게 된다. 이 경우 고흡수성 수지 입자들이 위생재 내에 불가피하게 다층으로

포함된다. 이렇게 다층으로 포함되는 고흡수성 수지 입자들이 보다 효율적으로 소변 등의 액체를 흡수하기 위해서는, 상기 고흡수성 수지가 기본적으로 높은 흡수 성능 및 흡수 속도를 나타낼 필요가 있다.

이에 따라, 최근 들어 보다 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지를 제조 및 제공하고자 하는 시도가 계속적으로 이루어지고 있다.

고흡수성 수지의 흡수 속도를 높이기 위한 방법으로는, 탄산염계 발포제 등을 이용하여 화학적 발포를 시키거나, 또는 중합 겔에 물리적 힘을 가하여 크럼(Crum) 입자를 작게 하는 등의 방법을 통해 고흡수성 수지의 비표면적을 넓히는 방법이 제안되었다.

그러나, 고흡수성 수지의 비표면적이 넓어질수록 균일한 표면 가교가 어렵고, 그 결과로서 가압 흡수능 및 투과도가 저하되는 문제가 있다. 또 비표면적 향상을 위한 공정 중에 미분 발생량이 증가함으로써 생산성이 저하되고, 비표면적 증가에 따른 고흡수성 수지의 벌크 밀도 감소로 인해 상업화가 어려운 문제가 있다.

이에, 화학적 발포나 물리적 방법에 의한 비표면적의 증가 없이도, 고흡수성 수지의 흡수 속도를 더욱 향상시킬 수 있는 기술의 개발이 계속적으로 요청되고 있다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

이에 본 발명은 최적화된 겔 강도를 가지며, 화학적 발포나 물리적 방법에 의한 비표면적의 증가 없이도, 개선된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지, 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제1가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 베이스 수지 분말 상에 위치하며, 상기 제1가교 중합체가, 알킬렌 카보네이트를 매개로 추가 가교된 제2가교 중합체, 및 폴리카르복실산계 공중합체를 포함하는 표면 가교층을 포함하며, 상기 제1가교 중합체는 중화도가 70몰% 이하이고, 상기 제2가교 중합체는 칼륨염으로 중화된 산성기를 포함하며, 70몰% 초과 100몰% 미만의 중화도를

갖는 것인, 1시간 동안 0.9 중량%의 생리 식염수를 흡수시켜 팽윤시킨 후 레오미터를 이용하여 측정한 겔 강도가 8,500 내지 10,500 Pa인 고흡수성 수지를 제공한다.

또 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제1가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 베이스 수지 분말 상에 위치하며, 상기 제1가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 제2가교 중합체를 포함하는 표면 가교층을 포함하고,

입경이 150 내지 850㎛인 입자의 함량이 고흡수성 수지 총 중량에 대하여 99 중량% 이상이고,

0.9 중량%의 생리 식염수에 대한 AUP(0.7 psi)가 22 내지 25 g/g이며,

0.9 중량%의 생리 식염수에 대한 CRC가 29 내지 33 g/g이고, 그리고

1시간 동안 0.9 중량%의 생리 식염수를 흡수시켜 팽윤시킨 후 레오미터를 이용하여 측정한 겔 강도가 8,500 내지 10,500 Pa;를 충족하는 고흡수성 수지를 제공한다.

또, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 내부가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 70몰% 이하의 중화도를 갖는 제1가교 중합체를 포함하는 함수겔상 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔상 가교 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 수산화칼륨, 알킬렌 카보네이트 및 폴리카르복실산계 공중합체를 포함하는 표면 가교제를 물에 용해시킨 표면 가교액을, 상기 베이스 수지 분말과 반응시켜, 상기 베이스 수지 분말 표면의 제1가교 중합체가 알킬렌 카보네이트를 매개로 추가 가교된 제2가교 중합체를 포함하는 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 물은 베이스 수지 분말 100중량부에 대하여 2.5 내지 10중량부로 사용되고, 상기 수산화칼륨, 알킬렌 카보네이트 및 폴리카르복실산계 공중합체는 하기 수학식 1의 조건을 충족하도록 하는 함량으로 사용되는, 고흡수성 수지의 제조방법을 제공한다:

[수학식 1]

$$0.05 < a/((b \times d)-c) \leq 1$$

상기 수학식 1에서,

a는 알킬렌카보네이트의 사용 몰수이고,

b는 제1가교 중합체에 존재하는 산성기의 몰수이며,

c는 수산화칼륨의 사용 몰수이고,

d는 고흡수성 수지 총 부피에 대한 표면가교층의 부피비이며,

단, 상기 a와 c는 $1 < a/c < 20$의 조건을 충족한다.

이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법 등에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 하나의 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 발명의 권리 범위가 한정되는 것은 아니며, 발명의 권리 범위내에서 구현예에 대한 다양한 변형이 가능함은 당업자에게 자명하다.

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

본 발명자들의 계속적인 실험 결과, 고흡수성 수지의 제조시 베이스 수지 분말에 대한 표면 가교제로서, 수산화칼륨, 알킬렌 카보네이트 및 폴리카르복실산계 공중합체가 제어된 함량으로 혼합된 혼합물을 사용함으로써, 베이스 수지 분말에 대한 표면 가교제의 침투 깊이 및 표면 가교 반응의 정도를 균일하게 제어할 수 있고, 그 결과로서 베이스 수지 분말의 불규칙한 형상에도 불구하고, 베이스 수지 분말 상에 균일한 두께 및 가교 밀도의 표면 가교층을 형성할 수 있음이 확인 되었다. 또한 고흡수성 수지내 위치에 따라 가교 중합체의 중화도를 제어함으로써, 일 구현예의 고흡수성 수지는 기본적으로 우수한 흡수 성능 및 분체 특성을 유지하면서도, 흡수 속도가 개선되고, 미분 함량이 크게 감소되어, 각종 위생재, 특히, 감소된 펄프 함량을 갖는 위생재 등에 효과적으로 사용될 수 있다. 더 나아가, 상기 고흡수성 수지는 최적화된 겔 강도를 가짐으로써, 미분 발생량과 함께 표면 가교 손상이 감소되어, 물성 저하가 방지되고, 또 물 흡수 후에도 우수한 형태 유지력을 나타내어 개선된 통액성을 나타낼 수

있다.

구체적으로, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지는

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제1가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및

상기 베이스 수지 분말 상에 위치하며, 상기 제1가교 중합체가 알킬렌 카보네이트를 매개로 추가 가교된 제2가교 중합체, 및 폴리카르복실산계 공중합체를 포함하는 표면 가교층;을 포함하며,

상기 제1가교 중합체는 중화도가 70몰% 이하이고,

상기 제2가교 중합체는 칼륨염으로 중화된 산성기를 포함하며, 70몰% 초과 100몰% 미만의 중화도를 가지며,

고흡수성 수지에 1시간 동안 생리 식염수(0.9 중량% 염화나트륨 수용액)을 흡수시켜 팽윤시킨 후 레오미터를 이용하여 측정한 겔 강도가 8,500 내지 10,500 Pa이다.

이러한 일 구현예의 고흡수성 수지에서, 상기 베이스 수지 분말은 아크릴산 및 이의 염 등에서 유래되는 산성기의 적어도 일부가 중화된, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제1가교 중합체를 포함하고, 또 후술하는 구현예의 제조 방법에 따라 제조됨으로써, 상기 제1가교 중합체는 70몰% 이하의 중화도를 나타낸다.

상기 제1가교 중합체에서의 산성기는, 구체적으로 카르복실기일 수 있으며, 제1가교 중합체 내 포함된 산성기의 적어도 일부는 알칼리 금속 포함 염기성 물질에 의해 중화되어, 제1가교 중합체 내 알칼리 금속염형 카르복시기의 형태로 존재할 수 있다.

상기 알칼리 금속은 리튬(Li) 또는 나트륨(Na) 등일 수 있으며, 구체적으로는 나트륨일 수 있다. 일 구현예의 고흡수성 수지는, 후술하는 바와 같이, 표면 가교층에 포함되는 상기 제2가교 중합체에 낮은 이온화 에너지를 갖는 칼륨이 포함되기 때문에, 베이스 수지를 구성하는 상기 제1가교 중합체가 나트륨을 포함할 경우, 베이스 수지 입자와 표면 가교층 내 금속의 이온화도 차이로 인해, 종래 단일 형태의 금속염이 흡수성 수지 분말 내외에 균일하게 분포되었던 것과 비교하여, 보다 개선된 흡수 속도를 나타낼 수 있다.

또, 상기 제1가교 중합체 내 중화도는, 고흡수성 수지의 흡수 속도 및 미분 함량에 영향을 미치는데, 제1가교 중합체의 중화도가 증가할수록 고흡수성 수지의 흡수 속도가 증가하지만, 미분 함량 또한 증가하게 된다. 이에 따라 트레이드 오프(trade-off) 관계에 있는, 흡수 속도 증가와 미분 함량 감소의 효과를 발란스 좋게 구현하기 위해서는, 베이스 수지 분말 내 제1가교 중합체의 중화도를 제어하는 것이 필요하다. 구체적으로 제1가교 중합체의 중화도가 70몰%를 초과하면 미분 함량이 크게 증가하고, 흡수 속도가 느려지기 때문에, 상기 제1가교 중합체의 중화도는 70몰% 이하일 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 제1가교 중합체의 중화도는 70몰% 이하이고, 50몰% 이상, 또는 60몰% 이상일 수 있으며, 상기한 범위 내일 때, 제1가교 중합체의 중화도 제어에 따른 흡수 속도 개선 및 미분 함량 감소 효과가 더욱 증진될 수 있다.

한편, 본 발명에 있어서 베이스 수지 분말에서의 제1가교 중합체의 중화도는, 중합체 제조를 위해 사용한, 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체와 염기성 물질의 양, 일례로 아크릴산과 수산화나트륨의 양으로부터 계산할 수 있다.

그리고, 상기 일 구현예의 고흡수성 수지에서, 상기 표면 가교층은 특정한 표면 가교제를 매개로, 상기 베이스 수지 분말의 제1가교 중합체가 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함한다.

상기 표면 가교제는 후술하는 바와 같이 수산화칼륨, 알킬렌 카보네이트 및 폴리카르복실산계 공중합체를 포함하는 것으로, 이에 의해 제조되는 표면 가교층은, 상기 베이스 수지 분말에서의 제1가교 중합체가 상기한 표면가교제를 매개로 2차 가교된 제2가교 중합체와 함께, 상기 표면 가교제 유래 성분들을 포함할 수 있다.

구체적으로, 상기 제2가교 중합체는 상기 베이스 수지 분말의 제 1 가교 중합체가 상기 표면 가교제에서의 알킬렌 카보네이트에 의해 2차 가교된 중합체이며, 또 상기 표면 가교제에서의 수산화칼륨으로부터 유래된 칼륨염에 의해, 제1가교 중합체 내 미중화된 산성기의 적어도 일부가 추가 중화됨으로써, 칼륨염형의 산성기, 구체적으로는 칼륨염형의 카르복실기를 더 포함할 수 있다.

칼륨은 다른 1가 알칼리 금속에 비해 이온화 에너지가 낮고, 또 이를 포함하는 칼륨염형 카르복실기는 다른 1가 알칼리 금속염형의 카르복실기에 비해 많은 흡습 사이트 수를 가지며, 증가된 물과의 상호작용을 나타낸다. 그 결과 상기 제2가교 중합체를 포함하는 고흡습성 수지는 보다 우수한 흡수 성능 및 흡수 속도를 나타낼 수 있다.

또, 상기 제2가교 중합체 내 산성기가 표면가교제 내 포함된 수산화칼륨에 의해 추가 중화됨으로써, 제1가교 중합체에 비해 보다 높은 중화도, 구체적으로는 70몰% 초과 100몰% 미만의 중화도를 갖는다. 이와 같이 높은 중화도를 가짐으로써, 물과의 친화도 및 카르복실산염의 음이온간 반발력이 증가하고, 그 결과 흡수 속도 면에서 보다 우수한 효과를 나타낼 수 있다.

본 발명에 있어서 고흡수성 수지 내 제2가교 중합체의 중화도는, 고흡수성 수지의 중화도(RND), 제1가교 중합체의 중화도(BRND) 및 표면가교층의 부피비로부터 하기 수학식 2에 따라 산출할 수 있다.

[수학식 2]

제2가교 중합체의 중화도(SND) = (RND-BRND x 비표면가교층의 부피비)/표면 가교층의 부피비

상기 수학식 2에서의 고흡수성 수지의 중화도(RND), 제1가교 중합체의 중화도(BRND) 및 표면가교층의 부피비의 측정방법은 이하 상세히 설명한다.

또, 상기 표면 가교층은 상기 제2가교 중합체와 함께, 알킬렌 카보네이트 및 폴리카르복실산계 공중합체를 포함한다.

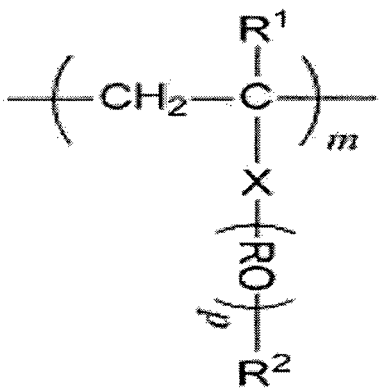
상기 알킬렌 카보네이트는, 상기 제1가교 중합체가 갖는 관능기와 반응가능한 에틸렌성 불포화 작용기를 포함하는 화합물로서, 2차 가교 중합을 수행한다. 또 상기 알킬렌 카보네이트는 폴리카르복실산계 공중합체와 함께 사용됨으로써, 중합체 입자 표면에 보다 균일하게 도포될 수 있어 균일한 표면 가교를 유도할 수 있고, 그 결과 고흡수성 수지의 통액성 및 가압 하 흡수능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.

상기 알킬렌 카보네이트로는, 구체적으로 탄소수가 3 내지 10인 알킬렌카보네이트 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 에틸렌

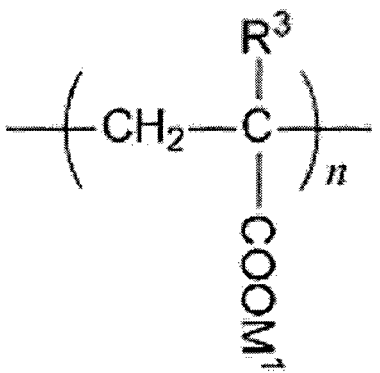
카보네이트(1,3-디옥소란-2-온), 4-메틸-1,3-디옥소란-2-온, 4,5-디메틸-1,3-디옥소란-2-온, 4,4-디메틸-1,3-디옥소란-2-온, 4-에틸-1,3-디옥소란-2-온, 4-히드록시메틸-1,3-디옥소란-2-온, 1,3-디옥산-2-온, 4-메틸-1,3-디옥산-2-온, 4,6-디메틸-1,3-디옥산-2-온, 또는 1,3-디옥세스판-2-온 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

또, 상기 폴리카르복실산계 중합체로는, 하기 화학식 1a로 표시되는 반복 단위와 하기 화학식 1b로 표시되는 반복 단위를 포함하는 폴리카르복실산계 공중합체가 사용될 수 있으며, 상기 폴리카르복실산계 중합체는 물리적 결합(entanglement)에 의해 제2가교 중합체 내에 포함된다:

[화학식 1a]



[화학식 1b]



상기 화학식 1a 및 1b에서,

R^1, R^2 및 R^3는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬

그룹이고,

RO는 탄소수 2 내지 4의 옥시알킬렌 그룹이고,

M^1은 수소 또는 1가 금속 또는 비금속 이온이고,

X는 -COO-, 탄소수 1 내지 5의 알킬옥시 그룹 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬디옥시 그룹이고,

m은 1 내지 100의 정수이고,

n은 1 내지 1000의 정수이고,

p는 1 내지 150의 정수이고, 상기 p가 2 이상인 경우 둘 이상 반복되는 -RO-는 서로 동일하거나 다를 수 있다.

여기서, 상기 폴리카르복실산계 공중합체는 상기 화학식 1b로 표시되는 서로 다른 반복 단위를 2종 이상 포함하는 것일 수 있다.

상기 화학식 1a 및 1b로 표시되는 반복 단위를 갖는 폴리카르복실산계 공중합체는, 상기 알킬렌 카보네이트가 중합체 입자의 표면에 균일하게 도포될 수 있도록 하여, 표면 가교가 보다 균일하게 이루어진 고흡수성 수지의 제조를 가능케 한다. 나아가, 상기 폴리카르복실산계 공중합체는 윤활 작용을 나타내어 표면 가교 반응시 믹서의 운전성 향상에 기여할 수 있다. 그리고, 일반적으로, 고흡수성 수지의 물성 중 투과율은 보수능 및 가압 흡수능과 트레이드-오프의 관계에 있는데, 상기 폴리카르복실산계 공중합체의 존재 하에 표면 가교 반응을 수행할 경우, 보수능 및 가압 흡수능과 같은 흡수 특성이 우수하면서도 향상된 투과도를 갖는 고흡수성 수지의 제공이 가능하다. 또, 상기 폴리카르복실산계 공중합체의 존재 하에 표면 가교 단계가 수행될 경우 큰 입자(coarse particles)와 미분(fine particles)의 생성도 적어 우수한 생산성을 나타낼 수 있다.

구체적으로 상기 폴리카르복실산계 공중합체로는 알콕시 폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체 (대표적인 예로, 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(MPEGMAA) 등) 또는 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 (대표적인 예로, (메타)아크릴산 등)와 같은 친수성 단량체들로부터 유래한 랜덤 공중합체가 사용되는 것이 전술한 효과의 발현에 보다 유리할 수 있다.

그리고, 상기 폴리카르복실산계 공중합체는 500 내지 1,000,000 g/mol의 중량평균 분자량(Mw)을 갖는 것일 수 있다. 폴리카르복실산계 공중합체의 Mw가 500 g/mol 미만이면, 충분한 윤활 작용을 나타내기 어렵고, 또 1,000,000 g/mol를 초과하면, 표면 가교제가 제1가교 중합체 표면에 균일하게 표면가교되는 효과 저하의 우려가 있다. 보다 구체적으로는 500 g/mol 이상, 혹은 10,000 g/mol 이상이고, 1,000,000 g/mol 이하, 혹은 50,000 g/mol 이하의 중량 평균 분자량(Mw)을 갖는 것일 수 있으며, 상기한 범위 내의 중량 평균 분자량을 가질 경우, 상기 폴리카르복실산계 공중합체를 첨가함에 따른 효과가 보다 잘 발현될 수 있다.

본 발명에 있어서, 상기 폴리카르복실산계 공중합체의 분자량 분포는 겔 투과 크로마토그래피(GPC: gel permeation chromatography)를 이용하여 중합체의 중량평균 분자량(Mw)과 수평균 분자량(Mn)을 측정한 후, 수평균 분자량에 대한 중량평균 분자량의 비를 구함으로써 산출될 수 있다(MWD=Mw/Mn). 이때 상기 Mw 및 Mn 는 폴리스티렌 환산 중량이다. 구체적으로는 Polymer Laboratories PLgel MIX-B 300mm 길이 칼럼을 이용하여 Waters PL-GPC220 기기를 이용하여 측정할 수 있으며. 이때, 평가 온도는 160℃이고, 1,2,4-트리클로로벤젠을 용매로서 사용하며, 유속은 1mL/min로 한다. 또 샘플은 10mg/10mL의 농도로 조제한 다음, 200μL의 양으로 공급한다. 폴리스티렌 표준을 이용하여 형성된 검정 곡선을 이용하여 Mw 및 Mn의 값을 유도한다. 이때 폴리스티렌 표준품의 분자량(g/mol)은 2,000 / 10,000 / 30,000 / 70,000 / 200,000 / 700,000 / 2,000,000 / 4,000,000 / 10,000,000의 9종을 사용하였다.

또, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지는, 상기한 표면 가교제 내 성분들의 함량비 제어를 통해 표면가교층의 두께를 제어할 수 있는데, 후술하는 바와 같은 수학식 1의 조건을 충족하도록 각각의 구성성분을 포함함으로써, 고흡수성 수지 총 부피에 대하여 표면가교층의 부피가 7 부피% 이상이고, 20 부피% 이하(부피비로 환산시, 고흡수성 수지 총 부피 기준 0.07 이상이고 0.2 이하의 부피비에 해당)에 해당하는 두께로 표면가교층이 형성될 수 있다. 표면가교층의 두께가 고흡수성 수지 총 부피에 대하여 7부피% 미만일 경우, 표면가교층 형성에 따른 개선 효과가

충분하지 않을 우려가 있고, 또 20부피%를 초과할 경우, 표면가교층의 두께 증가로 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 보다 구체적으로는 7 부피% 이상, 혹은 8부피% 이상, 혹은 10부피% 이상이고, 18부피% 이하, 혹은 17.5 부피% 이하, 혹은 15부피% 이하, 혹은 13부피% 이하로 형성될 수 있다.

상술한 고흡수성 수지는 제조시 가교 중합체내 위치에 따른 중화도를 제어하고, 또 최적 조합된 표면가교제의 사용으로 표면 가교층의 형성을 제어함으로써, 최적화된 겔 강도를 나타내며, 또 화학적 발포나 물리적 방법에 의한 비표면적의 증가 없이도, 우수한 흡수 속도를 나타낼 수 있다.

구체적으로, 상기 고흡수성 수지는 겔 강도가 8,500 Pa 이상, 혹은 9,000 Pa 이상, 혹은 9,100 Pa 이상, 혹은 9,500 이상이고, 10,500 Pa 이하, 혹은 10,000 Pa 이하, 혹은 9,700 Pa 이하로, 종래의 방법에 따라 제조된 고흡수성 수지와 비교하여, 균일한 표면가교로 인해 높은 겔 강도를 나타낸다. 이와 같이 높은 겔 강도를 가짐으로써 파쇄에 의한 미분 발생량 감소와 표면가교 손상을 줄여 물성 저하 방지 효과를 나타낼 수 있다. 또 고흡수성 수지가 물을 흡수하여 부피가 증가하더라도 그 형태를 잘 유지할 수 있는 우수한 형태 유지력을 나타내며, 그 결과로서 개선된 통액성을 나타낼 수 있다.

한편, 상기 고흡수성 수지의 겔 강도는, 한국등록특허 제10-1743274호에 개시된 방법에 따라 측정될 수 있으며, 구체적으로는 고흡수성 수지에 1 시간 동안 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)를 흡수시켜 팽윤시킨 후에, 레오미터를 이용하여 측정한 고흡수성 수지의 수평 방향 겔 강도 값이다. 보다 구체적으로는 고흡수성 수지 시료(30 ~ 50 Mesh)를 체로 걸러서 1g을 칭량하고, 칭량된 시료를 생리 식염수 100 g에 1시간 동안 충분히 함침 및 팽윤시킨 후, 흡수되지 않은 용매는 aspirator를 이용하여 4 분 동안 제거하고, 겉에 묻은 용매는 여과지에 골고루 분포시켜 1회 닦아 낸다. 팽윤된 고흡수성 수지 시료 2.5g을 레오미터(Rheometer)와 2개 플레이트 (직경 25mm, 하부에 2mm 정도의 시료가 빠져나가지 않게 하는 벽이 있음) 사이에 놓고, 두 플레이트 사이의 간격을 1mm로 조절한다(이때, 시료가 단단하여 1mm 간격으로 조절이 어려운

경우, 팽윤된 고흡수성 수지 시료가 플레이트 면에 모두 접촉되도록 약 3N의 힘으로 가압하여 상기 플레이트 사이의 간격을 조절한다). 이어서, 약 5분 동안 플레이트 사이의 고흡수성 수지 시료를 안정화하고, 상기 레오미터(Rheometer)를 사용하여 10 rad/s frequency에서 변형률(strain)을 증가시키면서 저장 모듈러스(storage modulus) (G')와 손실 모듈러스(loss modulus) (G'')가 일정한 linear viscoelastic regime 구간의 변형률(strain)을 찾는다. 일반적으로 평윤된 고흡수성 수지의 경우 변형율 0.1%는 linear regime 구간 내에 있으며, 일정한 frequency 10 rad/s에서 linear regime 구간의 변형률 값으로 60초 동안 팽윤된 고분자의 점탄성(G', G'')을 측정하고, 이때 얻어진 G'값을 평균하여 겔 강도를 구할 수 있다.

또, 상기 고흡수성 수지는 벌크 밀도(B/D)가 0.4 g/ml 이상, 혹은 0.5 g/ml 이상이고, 0.8 g/ml 이하, 혹은 0.65 g/ml 이하일 수 있으며, 흡수 속도(Vortex time)가 20초 이상, 혹은 30초 이상이고, 50초 이하일 수 있다.

본 발명에 있어서, 고흡수성 수지의 벌크 밀도는 고흡수성 수지 약 100g을 깔때기 형태의 벌크 밀도 측정기기에 넣고 100 ml 용기에 흘러내린 후 용기 내에 들어간 고흡수성 수지의 중량을 측정하고, 용기 부피(100 ml)에 대한 고흡수성 수지의 중량비(고흡수성 수지 중량/용기 부피)로서 산출할 수 있다(단위: g/ml).

또, 상기 고흡수성 수지의 흡수 속도는, 생리 식염수에 고흡수성 수지를 가하여 교반시켰을 때, 빠른 흡수에 의해 액체의 소용돌이(vortex)가 없어지는 시간, 즉 볼텍스 제거 시간을 의미한다. 이러한 고흡수성 수지의 흡수 속도 또는 볼텍스 제거 시간은, 예를 들어, 교반 하의 생리 식염수(0.9 중량%의 NaCl 용액)에 고흡수성 수지를 첨가한 후, 교반에 의해 생기는 액체의 소용돌이(vortex)가 없어져, 매끄러운 표면이 생길 때까지의 시간을 측정하는 방법으로 산출될 수 있다.

또, 상기 고흡수성 수지 내 100 메쉬 이하 미분 함량은 고흡수성 수지 총 중량에 대하여 1중량% 이하, 혹은 0.9중량% 이하, 혹은 0.7중량% 이하일 수 있다. 미분의 함량은 낮을수록 바람직하지만, 제조 조건의 한계로 0.1중량% 이상, 혹은 0.3중량% 이상으로 포함될 수 있다. 이와 같이

종래 대비 현저히 감소된 미분 함량을 가짐으로써 보다 우수한 공정성을 나타낼 수 있다.

한편, 본 발명에 있어서 고흡수성 수지 내 100 메쉬(150㎛ 이하) 이하 미분 함량은, 터블라이져 믹서에 표면 가교된 흡수성 수지 100g을 넣고 1,000 rpm으로 1 분간 운전 후 흡수성 수지를 모두 회수하고, 회수된 흡수성 수지를 진동 분체기를 이용하여 amplitude: 1.5 mm/g, 10분 분급의 조건으로 분급함으로써 측정될 수 있다.

부가하여, 상기 고흡수성 수지는 52몰% 이상, 혹은 60몰% 이상이고 76몰% 미만의 중화도(RND)를 가질 수 있다. 상기한 범위 내의 중화도를 가짐으로써 보다 우수한 흡수능을 나타낼 수 있다.

한편 본 발명에 있어서, 중화도는 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association) 규격 EDANA WSP 270.3-10의 방법에 따라, pH 적정 장치를 이용한 역적정법으로 수가용 성분(Extractables Content)을 측정하고, 이를 이용하여 하기 방법에 따라 최종 중화도를 산출하였다.

카르복실레이터 nCOOH (moles),

nCOOH =(VNaOH,s - VNaOH,b)·cNaOH

여기서, VNaOH,s는 여과된 샘플액을 pH10.0까지 적정하는 데 소요된 NaOH의 양(ml), VNaOH,b는 고흡수성 수지가 없는 blank액을 pH10.0까지 적정하는 데 소요된 NaOH의 양(ml)을 각각 나타내며, cNaOH는 적정하는데 사용된 NaOH의 농도 (mol/liter)를 나타낸다.

ntot =(VHCl,s - VHCl,b)·cHCl

여기서, VHCl,s는 여과된 샘플액을 pH10.0에서, pH4.0까지 적정하는 데 소요된 HCl의 양(ml), VHCl,b는 고흡수성 수지가 없는 blank액을 pH10.0에서, pH4.0까지 적정하는 데 소요된 HCl의 양(ml)을 각각 나타내며, cHCl는 적정하는데 사용된 HCl의 농도 (mol/liter)를 나타낸다.

nCOONa = ntot - nCOOH로 산출할 수 있고, 최종 중화도(몰%) = nCOONa/ntot x 100의 식으로부터 최종 산출할 수 있다.

또, 상기 중화도로부터 하기 수학식 4에 따라 고흡수성 수지 내 카르복실산의 함량을 산출할 수 있으며, 구체적으로는 48몰% 이하, 혹은

40몰% 이하이고, 24몰% 이상, 혹은 28몰% 이상일 수 있다.

[수학식 4]

고흡수성 수지 내 카르복실산 함량(RCA) = 100-RND

또, 상기 고흡수성 수지는 분체 유동도가 9.0 g/s 이상, 혹은 9.5 g/s 이상, 혹은 10 g/s 이상이고, 11.0 g/s 이하, 혹은 10.5 g/s 이하일 수 있다.

본 발명에 있어서 고흡수성 수지의 분체 유동도는, 고흡수성 수지를 입도가 고르게 섞일 수 있도록 잘 혼합한 다음, 시료 100±0.5g을 취하여 250ml 비이커에 붓고, 깔때기 하단에 밀도 측정용 컵을 정중앙에 위치시킨 후 깔때기 구멍을 막고 상기 계량된 시료를 깔때기에 가볍게 부어 충진시키고, 막고 있던 깔때기의 구멍을 여는 순간 스탑 워치(stop watch)를 작동하여 시료가 깔때기 최하단 부분에 전부 내려오는 순간까지 걸리는 시간을 측정한 것이다. 이때 측정은 항온항습(온도 23±2℃, 상대습도 45±10%)의 조건에서 진행한다.

또, 상기한 고흡수성 수지는 개선된 흡수 속도와 함께, 우수한 흡수 성능 및 보수능을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 고흡수성 수지는 EDANA법 WSP 242.3에 따라 측정한 가압 흡수능(AUP)이 20 g/g 이상, 혹은 22 g/g 이상이고, 30 g/g 이하, 혹은 26 g/g 이하일 수 있다. 또, 상기 고흡수성 수지는 EDANA WSP 241.3에 따라 측정한, 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능(CRC)이 25 g/g 이상, 혹은 28 g/g 이상이고, 36g/g 이하, 혹은 32 g/g 이하일 수 있다.

이때, 상기 원심분리 보수능(CRC)은 고흡수성 수지를 30분에 걸쳐 생리 식염수에 흡수시킨 후, 하기 수학식 5에 의해 산출될 수 있다:

[수학식 5]

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

상기 수학식 5에서, $W_0(g)$는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고, $W_1(g)$는 고흡수성 수지를 사용하지 않고, 생리 식염수에 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정한 장치 무게이며, $W_2(g)$는 상온(23±2℃)에서 생리 식염수에 고흡수성 수지를 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간

탈수한 후에, 고흡수성 수지를 포함하여 측정한 장치 무게이다.

또, 본 발명에 있어서 고흡수성 수지의 가압 흡수능(absorbency under pressure, AUP)은, EDANA법 WSP 242.3에 따라 측정할 수 있다. 구체적으로는, 내경 60mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시키고, 상온 및 습도 50%의 조건하에서 철망 상에 흡수성 수지 W(g) (약 0.90g)을 균일하게 살포하고, 그 위에 4.83 kPa(0.7 psi)의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤은 외경 60mm 보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고 상하 움직임이 방해받지 않게 한다. 이때 상기 장치의 중량 W_a(g)을 측정한다.

또, 직경 150mm의 페트로 접시의 내측에 직경 90mm 및 두께 5mm의 유리 필터를 두고, 0.90 중량% 염화나트륨으로 구성된 생리식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 한 후, 그 위에 직경 90mm의 여과지 1장을 싣고, 여과지 위에 상기 측정장치를 실은 후, 액을 하중하에서 1시간 동안 흡수시킨다. 1시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 W_b(g)을 측정한 후, 상기 W_a 및 W_b로부터 다음 수학식에 따라 가압 흡수능(g/g)을 산출한다.

[수학식 6]

$$AUP\ (g/g) = \{W_b - W_a\} / W$$

또 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제1가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 베이스 수지 분말 상에 위치하며, 상기 제1가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 제2가교 중합체를 포함하는 표면 가교층;을 포함하고,

입경이 150 내지 850㎛인 입자가 99 중량% 이상이고,

0.9 중량%의 생리 식염수에 대한 AUP(0.7 psi)가 22 내지 25 g/g이며,

0.9 중량%의 생리 식염수에 대한 CRC가 29 내지 33 g/g이고, 그리고

8,500 내지 10,500 Pa의 겔 강도(고흡수성 수지에 1시간 동안 생리 식염수(0.9 중량% 염화나트륨 수용액)을 흡수시켜 팽윤시킨 후 레오미터를 이용하여 측정)를 갖는 고흡수성 수지를 제공한다.

이때, 상기 고흡수성 수지에서의 베이스 수지 분말 및 표면가교층은

상술한 바와 동일하며, 또 상기 AUP, CRC 및 겔 강도는 앞서 설명한 바와 동일한 방법으로 측정될 수 있다.

한편, 발명의 다른 일 구현예에 따르면 상기한 고흡수성 수지의 제조방법이 제공된다.

구체적으로 상기 고흡수성 수지는, 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 내부가교제의 존재 하에 가교 중합한 후, 염기성 물질로 중화하여, 70몰% 이하의 중화도를 갖는 제1가교 중합체를 포함하는 함수겔상 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔상 가교 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 수산화칼륨, 알킬렌 카보네이트 및 폴리카르복실산계 공중합체를 포함하는 표면 가교제를 물에 용해시킨 표면 가교액을, 상기 베이스 수지 분말과 반응시켜, 상기 베이스 수지 분말 표면의 제1가교 중합체가 상기 알킬렌 카보네이트에 의해 추가 가교된 제2가교 중합체를 포함하는 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 물은 베이스 수지 분말 100중량부에 대하여 2.5 내지 10중량부로 사용되고, 상기 수산화칼륨, 알킬렌 카보네이트 및 폴리카르복실산계 공중합체는 하기 수학식 1의 조건을 충족하도록 하는 함량으로 사용되는, 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[수학식 1]

$$0.05 < a/((b \times d)-c) \leq 1$$

상기 수학식 1에서,

a는 알킬렌카보네이트의 사용 몰수이고,

b는 제1가교 중합체 내 존재하는 산성기의 몰수이며,

c는 수산화칼륨(KOH)의 사용 몰수이고,

d는 고흡수성 수지 총 부피에 대한 표면가교층의 부피비이며,

단, 상기 a 및 c는 $1 < a/c < 20$의 조건을 충족한다.

이하, 이러한 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 일 예를 각 단계별로 상세히 설명하기로 한다.

상기 일 구현예에 따른 제조 방법에서는 먼저 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여, 70몰% 이하의 중화도를 갖는 제1가교 중합체를

포함하는 함수겔상 중합체를 형성한다.

상기 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는, 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 염기성 물질과 중화 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

상기 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로는, 구체적으로 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산 및 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산과 같은 음이온성 단량체와 이의 염; (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 및 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트와 같은 비이온계 친수성 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 및 (N,N)-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드와 같은 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4급화물; 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도, 아크릴산 또는 이의 염, 예를 들어, 아크릴산의 적어도 일부가 중화된 아크릴산 및/또는 이의 나트륨염 등의 알칼리 금속염을 사용할 수 있는데, 이러한 단량체를 사용하여 보다 우수한 물성을 갖는 고흡수성 수지의 제조가 가능해 진다.

상기한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 내 산성기에 대한 중화를 위해, 상기 염기성 물질로는, 알칼리 금속 함유 화합물이 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로는 수산화리튬, 수산화나트륨, 및 수산화칼륨과 같은 알칼리 금속의 수산화물 또는 그 수화물; 및 탄산 나트륨, 탄산(수소)나트륨 및 인산 나트륨과 같은 알칼리 금속염; 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 염기성 물질은 상술한 바와 같이 제1가교 중합체 내 중화도가 70몰% 이하, 보다 구체적으로는 70몰% 이하이고, 50몰% 이상, 또는 60몰% 이상이 되도록 하는 양으로 사용될 수 있다.

상기 중화반응을 통해 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 내 산성기의

적어도 일부는 염기성 물질 유래 알칼리 금속염이 결합된 산성기를 포함하게 된다.

한편, 상기 베이스 수지 분말에 기본적인 가교 구조를 도입하기 위한 내부 가교제로는, 기존부터 고흡수성 수지의 제조에 사용되던 가교성 작용기를 갖는 내부 가교제라면 별다른 제한 없이 사용될 수 있다. 다만, 상기 베이스 수지 분말에 적절한 가교 구조를 도입하여 고흡수성 수지의 물성을 보다 향상시키기 위해, 보다 구체적으로, 상술한 베이스 수지 분말의 물성을 적절히 달성하여 고흡수성 수지의 향상된 통액성 및 케이킹 억제 특성을 발현하기 위해, 상기 내부 가교제로는 탄소수 8 내지 30의 비스(메트)아크릴아미드, 탄소수 2 내지 30의 폴리올의 폴리(메트)아크릴레이트 및 탄소수 2 내지 30의 폴리올의 폴리(메트)알릴에테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

이러한 내부 가교제의 보다 구체적인 예로는, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 글리세린 디아크릴레이트, 글리세린 트리아크릴레이트, 비개질 또는 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated-TMPTA), 헥산디올디아크릴레이트, 또는 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다,

상기 내부 가교제는 상기 단량체 총 중량에 대하여 0.01 내지 0.5 중량%의 농도로 포함되어, 중합된 고분자를 가교시킬 수 있다.

또한, 상기 내부 가교시 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 중합 개시제가 더 투입될 수 있다.

구체적으로, 상기 중합 개시제로는 중합 방법에 따라 열중합 개시제 또는 UV 조사에 따른 광중합 개시제가 사용될 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 개시제가 사용될 수도 있다.

상기 광중합 개시제로는 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 상기 광중합

개시제의 구체적인 예로는 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토페논(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 또는 알파-아미노케톤(α-aminoketone) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 한편, 아실포스핀의 구체예로, 상용하는 lucirin TPO, 즉, 2,4,6-트리메틸-벤조일-트리메틸 포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine oxide) 또는 IRGACURE 819, 즉 비스(2,4,6-트리메틸-벤조일)-페닐 포스핀 옥사이드(Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide)가 사용될 수 있다.

보다 다양한 광개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 "UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)" p115에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

상기 광중합 개시제는 상기 단량체 총 중량에 대해 0.01 내지 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.

또한, 상기 열중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르브산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $Na_2S_2O_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $K_2S_2O_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate;$(NH_4)_2S_2O_8$) 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)isobutylonitril), 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)', p203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

상기 열중합 개시제는 상기 단량체 총 중량에 대해 0.001 내지 0.5 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 열 중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 추가적인 열중합이 거의 일어나지 않아 열중합 개시제의 추가에 따른 효과가 미미할 수 있고, 열중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다.

또, 상기 가교 중합시 필요에 따라 발포제, 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제, 계면활성제 등의 첨가제가 더 첨가될 수도 있다. 상기 첨가제는 고흡수성 수지 관련 분야에서 널리 사용되는 다양한 첨가제를 제한 없이 사용할 수 있다.

일례로, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지는 발포제의 사용에 따른 비표면적의 증가 없이도 우수한 흡수 속도 개선 효과를 나타낼 수 있지만, 베이스 수지의 제조를 위한 함수겔상 중합체의 중합시 선택적으로 발포제를 더 사용함으로써, 상기한 흡수 속도 개선 효과를 더욱 증진시킬 수 있다. 상기 발포제로는 통상 사용되는 발포제들이 사용될 수 있으며, 구체적으로는 탄산수소나트륨($NaHCO_3$), 탄산나트륨 (Na_2CO_3) 등과 같은 탄산염계 발포제가 사용될 수 있다.

또 상기 발포제는 상기 단량체 총 중량에 대해 0.001 내지 0.5 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 상기한 함량 범위로 포함시 고흡수성 수지의 비표면적을 증가시켜 흡수속도를 더욱 개선시킬 수 있다.

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

이 때 사용할 수 있는 용매로는 상술한 성분들을 용해할 수 있으면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적으로는 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르,

프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트 또는 N,N-디메틸아세트아미드 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

또, 상기 용매는 단량체 혼합물의 총 함량에 대하여 상술한 성분을 제외한 잔량으로 포함될 수 있다.

한편, 이와 같은 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 방법 또한 통상 사용되는 중합 방법이면, 특별히 구성의 한정이 없다.

예를 들면, 상기 단량체 조성물의 중합 방법은 중합 에너지원에 따라 크게 열중합 및 광중합으로 나뉠 수 있다. 통상 열중합을 진행하는 경우, 기포 발생을 촉진하기 위해 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있다. 반면, 광중합을 진행하는 경우, 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 진행될 수 있으나, 상술한 중합 방법은 일 예이며, 본 발명은 상술한 중합 방법에 한정되지는 않는다.

그리고, 상기 단량체 혼합물의 중합 온도는 40 내지 90℃로 조절되어 휘발성 유기 용매의 기화 및 기공이 형성된 함수겔 중합체 중합을 효과적으로 유도할 수 있다.

이때, 상술한 범위의 중합 온도를 달성하기 위한 수단은 특별히 한정되지 않는다. 열매체를 공급하거나, 열원을 직접 공급하여 가열할 수 있다. 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.

또한, 상기 단량체 혼합물의 중합 시간은 30초 내지 10분으로 조절되어 최적화된 기공 구조를 가지는 함수겔 중합체를 형성할 수 있다.

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 약 2 내지 50 ㎜인 함수겔 중합체가 얻어질 수 있다.

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 5㎝의 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 5㎝를 초과하는 경우에는 지나치게 두꺼운 두께로 인해, 중합 반응이 전 두께에 걸쳐 고르게 일어나지 않을 수가 있다.

상기와 같은 방법에 따라 수득한 함수겔 중합체는 함수율이 40 내지 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180℃에서 유지하는 방식으로, 총 건조시간은 온도 상승 단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

그리고, 상기 단량체를 가교 중합시킨 후에는, 건조, 분쇄 및 분급 등의 공정을 거쳐 베이스 수지 분말을 얻을 수 있다.

이러한 분쇄 및 분급 등의 공정을 통해, 베이스 수지 분말은 150 내지 850㎛의 입경을 갖도록 제조 및 제공됨이 적절하다. 보다 구체적으로, 상기 베이스 수지 분말의 적어도 99 중량% 이상이 150 내지 850㎛의 입경을

가지며, 100 메쉬 이하, 즉 150㎛ 미만의 입경을 갖는 미분이 1 중량% 이하로 될 수 있다.

이와 같이 상기 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지의 입경 분포가 바람직한 범위로 조절됨에 따라, 최종 제조된 고흡수성 수지가 이미 상술한 물성을 보다 잘 발현할 수 있다.

한편, 상기 건조, 분쇄 및 분급의 진행 방법에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

먼저, 함수겔상 중합체를 건조함에 있어서는, 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 함수겔 중합체의 입경이 2㎜ 내지 10㎜로 되도록 분쇄할 수 있다. 입경이 2 ㎜ 미만으로 분쇄하는 것은 함수겔 중합체의 높은 함수율로 인해 기술적으로 용이하지 않으며, 또한 분쇄된 입자 간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있다. 한편, 입경이 10 ㎜ 초과로 분쇄하는 경우, 추후 이루어지는 건조 단계의 효율 증대 효과가 미미할 수 있다.

상기와 같이 조분쇄되거나, 혹은 조분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는 50 내지 250℃일 수 있다. 건조 온도가 50℃ 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250℃를 초과하는 경우, 지나치게 중합체 표면만 건조되어, 추후 이루어지는 분쇄 공정에서 미분이 발생할 수도 있고, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 보다

바람직하게 상기 건조는 150 ℃, 혹은 160 ℃ 이상이고, 200℃ 이하, 혹은 190℃ 이하의 온도에서 진행될 수 있다.

한편, 건조 시간의 경우에는 공정 효율 등을 고려하여, 20분 내지 15시간 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

상기 건조 단계의 건조 방법 역시 함수겔 중합체의 건조 공정으로 통상 사용되는 것이면, 그 구성의 한정이 없이 선택되어 사용될 수 있다. 구체적으로, 열풍 공급, 적외선 조사, 극초단파 조사, 또는 자외선 조사 등의 방법으로 건조 단계를 진행할 수 있다. 이와 같은 건조 단계 진행 후의 중합체의 함수율은 0.05 내지 10 중량%일 수 있다.

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

분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 150 내지 850㎛ 일 수 있다. 이와 같은 입경으로 분쇄하기 위해 사용되는 분쇄기는 구체적으로, 볼 밀(ball mill), 핀 밀(pin mill), 해머 밀(hammer mill), 스크류 밀(screw mill), 롤 밀(roll mill), 디스크 밀(disc mill) 또는 조그 밀(jog mill) 등을 사용할 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.

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

다음으로, 상기 일 구현예의 고흡수성 수지 제조방법은, 상술한 베이스 수지 분말의 형성 공정을 진행한 후, 표면 가교제를 이용하여 상기 베이스 수지 분말 표면의 가교 결합 밀도 및 중화도를 증가시키는 방법으로 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

표면 가교를 위한 상기 표면 가교제는, 앞서 설명한 바와 같이 수산화칼륨, 알킬렌 카보네이트 및 폴리카르복실산계 공중합체를 포함하며, 그 함량은 하기 수학식 1을 충족하도록 하는 양으로 포함된다:

[수학식 1]

$$0.05 < a/((b \times d)-c) \leq 1$$

상기 수학식 1에서,

a는 알킬렌카보네이트의 사용 몰수이고,

b는 제1가교 중합체 내 존재하는 산성기, 구체적으로는 카르복실기의 몰수이며,

c는 수산화칼륨(KOH)의 사용 몰수이고,

d는 고흡수성 수지 총 부피에 대한 표면가교층의 부피비이며,

단, 상기 a 및 c는 $1 < a/c < 20$의 조건을 충족한다.

고흡수성 수지에서의 표면가교층 형성은 수지의 흡수능과 흡수속도, 그리고 미분 함량에 영향을 미친다. 또 본 발명에서 사용하는 수산화칼륨은 기존 Na를 치환하거나, 또는 독립적으로 존재하고, 또 일부는 아크릴산과 반응하여 아크릴산염을 형성하게 되는데, 이때 형성되는 아크릴산염은 상대적으로 이온화 에너지가 낮아, 용액 흡수 후에 음이온간 반발력을 빠르게 발생시키기 때문에, 고흡수성 수지의 흡수 속도에 영향을 미친다. 그리고 아크릴산 염의 양에 따라 표면가교 정도가 달라지기 때문에 미분 발생에 영향을 미친다. 또, 수산화칼륨이 많으면 표면 가교 반응이 잘 일어날 수 있는 카르복실산의 함량이 줄어 들기 때문에 알킬렌카보네이트와 수산화 칼륨양의 비가 흡수 속도에 영향을 미친다.

이에 따라, 본 발명에서는 표면가교층 형성시, 표면가교와 아크릴산염의 형성에 영향을 미치는 표면가교제의 성분, 즉 알킬렌카보네이트와 수산화칼륨 함량의 상관관계를, 상기 수학식 1에서와 같이 최적화하여 제어함으로써, 고흡수성 수지의 우수한 흡수능을 유지하면서도 흡수 속도를 개선하고, 미분 함량을 감소시킬 수 있다. 만약 표면가교제 제조에 사용되는 구성성분들의 함량 관계가 상기 수학식 1의 조건을 충족하지 않을 경우, 표면 가교제에 의한 표면가교와, 수산화칼륨에 의한 새로운 아크릴산염의 형성 사이의 균형이 맞지 않아 흡수 속도 개선 및 미분 함량 감소의 효과 구현이 어렵다.

보다 구체적으로, 상기 수학식 1에서의 $a/((b \times d)-c)$는 0.1 이상, 혹은 0.2 이상이고, 0.5 이하, 혹은 0.4 이하일 수 있다. 상기한 바와 같이 보다 구체화된 조건을 충족할 경우, 우수한 흡수 성능을 유지하면서도 더욱 개선된 흡수 속도 및 미분 함량 감소 효과를 구현할 수 있다.

또 고흡수성 수지의 제조시 알킬렌카보네이트와 수산화칼륨의 사용량(a 및 c)은 상기 수학식 1과 함께 $1 < a/c < 20$의 조건을 함께 충족하여야 한다. 만약 a/c가 1 이하로, 알킬렌 카보네이트 사용 몰수(a) 대비 수산화칼륨의 사용 몰수(c)가 동등 이상일 경우(즉 $a \leq c$인 경우), 과량의 수산화칼륨 사용으로 인해 표면 가교 반응이 저하될 우려가 있고, 또 a/c가 20 이상일 경우, 과량의 알킬렌 카보네이트 사용으로 인해 수산화칼륨에 의한 아크릴산염 형성이 감소하여 흡수 속도가 저하될 우려가 있다. 보다 구체적으로는 a/c는 2 이상, 혹은 2.5 이상이고, 18 이하, 혹은 16 이하, 혹은 10 이하, 혹은 5 이하일 수 있다.

또, 상기 수학식 1은 최종 제조되는 고흡수성 수지에서의 표면가교층의 두께가 고흡수성 수지 총 부피에 대하여 7 내지 20부피%에 해당하는 두께(부피비 환산시 0.07 내지 0.2)일 때, 보다 구체적으로는 5 내지 15㎛일 때 고흡수성 수지가 보다 우수한 효과를 구현할 수 있다.

한편, 표면가교제 내 상기 폴리카르복실산계 공중합체의 함량이 지나치게 낮으면 본 발명에서 요구되는 상기 효과가 충분히 발현되지 못할 수 있다. 반대로, 상기 폴리카르복실산계 공중합체가 과량으로 사용되면 고흡수성 수지 본연의 기능이 저하되어 흡수 특성이 떨어지거나 표면 장력 저하와 분체 흐름성 저하가 초래될 수 있어 바람직하지 않다. 이에 따라 상기 수학식 1의 관계를 충족하는 조건 하에, 상기 폴리카르복실산계 공중합체는 상기 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5중량부, 구체적으로는 0.01 중량부 이상, 혹은 0.05 중량부 이상이고, 0.5 중량부 이하, 혹은 0.1 중량부 이하의 함량으로 포함시 고흡수성 수지의 흡수 속도를 더욱 개선시킬 수 있다.

또, 상기 알킬렌 카보네이트의 지나치게 낮으면 표면 가교가 제대로 이루어 지지 못해 최종 수지의 물성이 저하되거나 본 발명에서 요구되는 상기 효과가 충분히 발현되지 못하고, 반대로 알킬렌 카보네이트의 함량이 지나치게 높으면 과도한 표면 가교 반응으로 인해 수지의 흡수 성능이 오히려 저하될 우려가 있다. 이에 따라 상기 수학식 1의 관계를 충족하는 조건 하에, 상기 알킬렌 카보네이트는 상기 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.2 중량부 이상, 혹은 0.5 중량부 이상, 혹은 1 중량부 이상이고,

5중량부 이하, 혹은 3 중량부 이하, 혹은 2 중량부 이하의 함량으로 포함시 고흡수성 수지의 흡수 속도 개선과 함께 미분 발생을 감소시킬 수 있다.

또, 상기 수산화칼륨의 함량이 지나치게 낮으면 이온화 에너지를 낮출 수 없고 중화도가 낮아 본 발명에서 요구되는 상기 효과가 충분히 발현되지 못하고, 반대로 수산화칼륨의 함량이 지나치게 높으면 표면가교가 원활하게 일어나지 않아 가압 흡수능 저하와 흡수속도가 저하될 수 있다. 이에 따라 상기 수학식 1의 관계를 충족하는 조건 하에 상기 수산화칼륨은 상기 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 이상, 혹은 0.1 중량부 이상이고, 2 중량부 이하, 혹은 1 중량부 이하의 함량으로 포함시 고흡수성 수지의 흡수 속도 개선과 함께 미분 발생을 감소시킬 수 있다.

한편, 상기 표면 가교 반응 단계를 수행하기 위해서는, 상기 표면 가교 용액과 분쇄된 중합체를 반응조에 넣고 혼합하는 방법, 분쇄된 중합체에 표면 가교 용액을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 분쇄된 중합체와 표면 가교 용액을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등이 이용될 수 있다.

이에 따라 상기 표면 가교제는 용매에 용해된 표면 가교액 상태로 제공될 수 있는데, 이러한 표면 가교액은 용매로서 물이 첨가될 수 있다.

이처럼 물이 함께 첨가됨으로써 가교제의 보다 고른 분산이 유도될 수 있고, 중합체 분말의 뭉침 현상이 방지되고, 중합체 분말에 대한 표면 가교제의 침투 깊이가 보다 최적화될 수 있다. 이러한 목적 및 효과를 감안하여, 첨가되는 물의 함량은 상기 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 2.5 중량부 이상, 혹은 3 중량부 이상, 혹은 4 중량부 이상이고, 10 중량부 이하, 혹은 7 중량부 이하의 함량으로 사용될 수 있다. 물 함량이 2.5 중량부 미만일 경우 고흡수성 수지의 흡수 속도 저하와 가압 흡수능 저하 및 미분 발생량이 증가될 우려가 있고, 10 중량부를 초과할 경우 보수능 저하의 우려가 있다.

또, 상기 표면 가교액은 물 외에 추가적으로 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-디메틸아세트아미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매를 더 포함할 수도 있다.

또, 상기 표면 가교 단계에서는, 표면 가교제 내에 증점제를 더 포함할 수 있다. 이렇게 증점제 존재 하에 베이스 수지 분말의 표면을 추가로 가교하면 분쇄 후에도 물성 저하를 최소화할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 증점제로는 다당류 및 히드록시 함유 고분자 중 선택된 1 종 이상이 사용될 수 있다.

이 중에서, 상기 다당류로는 검 계열 증점제와 셀룰로오스 계열 증점제 등이 사용될 수 있다. 상기 검 계열 증점제의 구체적인 예로는, 잔탄 검(xanthan gum), 아라빅 검(arabic gum), 카라야 검(karaya gum), 트래거캔스 검(tragacanth gum), 가티 검(ghatti gum), 구아 검(guar gum), 로커스트 빈 검(locust bean gum) 및 사일리움 씨드 검(psyllium seed gum) 등을 들 수 있고, 상기 셀룰로오스 계열 증점제의 구체적인 예로는, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시에틸메틸셀룰로오스, 히드록시메틸프로필셀룰로오스, 히드록시에틸히드록시프로필셀룰로오스, 에틸히드록시에틸셀룰로오스 및 메틸히드록시프로필셀룰로오스 등을 들 수 있다. 한편, 상기 히드록시 함유 고분자의 구체적인 예로는 폴리에틸렌글리콜 및 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.

그리고, 상기 표면 가교제는 표면 가교제의 종류에 따라, 표면 가교 반응이 보다 원활히 일어날 수 있도록 $Na_2S_2O_5$ 와 같은 열 개시제를 더 포함할 수 있으며, 추가로 상용화된 변색 방지제를 더 포함할 수도 있다.

상기 표면 가교 반응 단계는 100 내지 250 ℃의 온도 하에서 진행될 수 있으며, 비교적 고온으로 진행되는 상기 건조 및 분쇄 단계 이후에 연속적으로 이루어질 수 있다. 이때. 상기 표면 가교 반응은 1 분 이상, 혹은 10분 이상이고, 120 분 이하, 혹은 100 분 이하, 혹은 60 분 이하의 시간 동안 진행될 수 있다. 즉, 최소 한도의 표면 가교 반응을

유도하면서도 과도한 반응시 중합체 입자가 손상되어 물성이 저하되는 것을 방지하기 위하여 전술한 표면 가교 반응의 조건으로 진행될 수 있다.

한편, 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.

상기한 표면 가교제의 사용에 의한 표면 가교 반응의 제어로, 베이스 수지 분말의 불규칙한 입자 형태 등에도 불구하고 균일한 두께 및 가교 밀도를 갖는 표면 가교층이 형성될 수 있다. 그 결과, 비표면적의 증가 없이도 보수능 및 가압 흡수능과 같은 흡수 특성이 우수하면서도 향상된 흡수 속도를 갖는 고흡수성 수지가 제조될 수 있다. 또 상기 제조방법으로 제조시 고흡수성 수지 내 미분(fine particles) 함량이 크게 감소될 수 있다.

【발명의 효과】

상술한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 비표면적의 증가 없이도, 우수한 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지가 제공될 수 있다. 또 상기 고흡수성 수지 내 미분 함량이 크게 감소되어, 각종 위생재, 특히, 감소된 펄프 함량을 갖는 위생재 등에 효과적으로 사용될 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

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

< 베이스 수지 분말의 제조>

제조예 1

2L 유리 비이커에 아크릴산 400g을 넣고, 24.3% 수산화나트륨 수용액 719.5g을 천천히 부어 혼합하여 제1용액을 제조하였다. 이때 중화열이 발생하며, 혼합시 상온에서 교반한 후, 약 41℃로 냉각하였다.

이후, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA 600) 0.200 g, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 0.02g, 디옥틸 술포숙신 나트륨 염(Dioctyl sulfosuccinate sodium salt, AOT) 0.045g을 아크릴산 50g에 첨가한 제2용액; 0.31% 아스코르브산(Ascorbic acid) 수용액(제3용액) 35g; 그리고 과산화수소수 1g과 과황산칼륨(Potassium persulfate) 0.69g을 증류수 40 g에 희석한 용액(제4용액)을 차례로 상기 제1용액에 첨가하고, 교반을 통해 혼합하였다.

비이커 안에서 교반되던 혼합 용액이 겔화되어 교반이 멈추면 곧바로 Vat 형태의 트레이(tray, 가로 15cm x 세로 15cm)에 부었다. 쏟아진 겔은 20초 안팎으로 발포하며 중합이 진행되며, 이후 천천히 수축하였다. 충분히 수축한 중합체를 5 내지 10 조각으로 뜯어내어 니더(kneader) 안으로 옮기고, 뚜껑을 닫고 5분간 니딩(kneading)을 진행하였다. 상기 니딩 진행 과정에서는 초기로부터 4분이 경과시 뚜껑을 열고 3.5% 과황산칼륨(Potassium persulfate) 수용액 50g을 니더 내부의 중합체에 분사한 후 뚜껑을 닫았다.

이후, 미트 쵸퍼(meat chopper)를 이용하여 상기 중합체를 직경이 13mm인 홀에 통과시켜 가루(crump)로 제조하였다.

이어서, 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에서 상기 가루를 건조시켰다. 건조된 가루의 함수량이 약 2% 이하가 되도록 180℃의 핫 에어(hot air)를 15분간 하방에서 상방으로 흐르게 하고, 다시 15분간 상방에서 하방으로 흐르게 하여 상기 가루(crump)를 균일하게 건조시켰다.

이후, 건조된 가루를 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850㎛ 입경의 베이스 수지 분말을 얻었다.

제조예 2

2L 유리 비이커에 아크릴산 400g을 넣고, 24.3% 수산화나트륨 수용액 616.7g을 천천히 부어 혼합하여 제1용액을 제조하였다. 이때 중화열이 발생하며, 상온에서 교반한 후, 약 41℃로 냉각하였다.

이후, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA 600) 0.200 g, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 0.02g, 디옥틸 술포숙신 나트륨 염(AOT) 0.045g을

아크릴산 50g에 첨가한 혼합 용액(제2 용액); 0.31% 아스코르브산 수용액(제3용액) 35g; 그리고 과산화수소수 1g과 과황산칼륨 0.69g을 증류수 40 g에 희석한 용액(제4용액)을 차례로 상기 제1용액에 첨가하고, 교반을 통해 혼합하였다.

비이커 안에서 교반되던 용액이 겔화되어 교반이 멈추면 곧바로 Vat 형태의 트레이(가로 15㎝ x 세로 15㎝)에 부었다. 쏟아진 겔은 20초 안팎으로 발포하며 중합이 진행되며, 이후 천천히 수축하였다. 충분히 수축한 중합체를 5 내지 10조각으로 뜯어내어 니더 안으로 옮기고, 뚜껑을 닫고 5분간 니딩 공정을 진행하였다. 상기 니딩 진행 과정에서는 초기로부터 4분이 경과시 뚜껑을 열고 3.5% 과황산칼륨 수용액 50g을 니더 내부의 중합체에 분사한 후 뚜껑을 닫았다.

이후, 미트 쵸퍼를 이용하여 상기 중합체를 직경이 13㎜인 홀에 통과시켜 가루로 제조하였다.

이어서, 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에서 상기 가루를 건조시켰다. 건조된 가루의 함수량이 약 2% 이하가 되도록 180℃의 핫 에어를 15분간 하방에서 상방으로 흐르게 하고, 다시 15분간 상방에서 하방으로 흐르게 하 여 상기 가루를 균일하게 건조시켰다.

이후, 건조된 가루를 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850㎛ 입경의 베이스 수지 분말을 얻었다.

제조예 3

2L 유리 비이커에 아크릴산 400g을 넣고, 24.3% 수산화나트륨 수용액 781.2g을 천천히 부어 혼합하여 제1용액을 제조하였다. 이때 중화열이 발생하며, 상온에서 교반한 후, 약 41℃로 냉각하였다.

이후, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA 600) 0.200 g, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 0.02g, 디옥틸 술포숙신 나트륨 염(AOT) 0.045g을 아크릴산 50g에 첨가한 제2용액; 4% 아스코르브산 수용액(제3용액) 35g; 그리고 과산화수소수 1g과 과황산칼륨 0.69g을 증류수 40 g에 희석한 용액(제4용액)을 차례로 상기 제1용액에 첨가하고, 교반을 통해 혼합하였다.

비이커 안에서 교반되던 용액이 겔화되어 교반이 멈추면 곧바로 Vat

형태의 트레이(가로 15㎝ x 세로 15㎝)에 부었다. 쏟아진 겔은 20초 안팎으로 발포하며 중합이 진행되며, 이후 천천히 수축하였다. 충분히 수축한 중합체를 5 내지 10조각으로 뜯어내어 니더 안으로 옮겨 뚜껑을 닫고 5분간 니딩 공정을 진행하였다. 상기 니딩 진행 과정에서는 초기로부터 4분이 경과시 뚜껑을 열고 3.5% 과황산칼륨 수용액 50g을 니더 내부의 중합체에 분사한 후 뚜껑을 닫았다.

이후, 미트 쵸퍼를 이용하여 상기 중합체를 직경이 13㎜인 홀에 통과시켜 가루로 제조하였다.

이어서, 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에서 상기 가루를 건조시켰다. 건조된 가루의 함수량이 약 2% 이하가 되도록 180℃의 핫 에어를 15분간 하방에서 상방으로 흐르게 하고, 다시 15분간 상방에서 하방으로 흐르게 하 여 상기 가루를 균일하게 건조시켰다.

이후, 건조된 가루를 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850㎛ 입경의 베이스 수지 분말을 얻었다.

제조예 4

2L 유리 비이커에 아크릴산 450g을 넣고, 24.3% 수산화나트륨 수용액 799.5g을 천천히 부어 혼합하여 제1용액을 제조하였다. 이때 중화열이 발생하며, 상온에서 교반한 후, 약 41℃로 냉각하였다.

이후, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA 600) 0.225 g, 디옥틸 술포숙신 나트륨 염(AOT) 0.045g을 아크릴산 50g에 첨가한 혼합 용액(제2용액); 4% 탄산수소나트륨(Sodium bicarbonate, $NaHCO_3$) 수용액(제3용액) 26g; 0.31% 아스코르브산(Ascorbic acid) 수용액(제4용액) 35g; 그리고 과산화수소수 1g과 과황산칼륨 0.69g을 증류수 40 g에 희석한 용액(제5용액)을 차례로 상기 제1용액에 첨가하였다.

비이커 안에서 교반되던 용액이 겔화되어 교반이 멈추면 곧바로 Vat 형태의 트레이(가로 15㎝ x 세로 15㎝)에 부었다. 쏟아진 겔은 20초 안팎으로 발포하며 중합이 진행되며, 이후 천천히 수축하였다. 충분히 수축한 중합체를 5 내지 10조각으로 뜯어내어 니더 안으로 옮겨 뚜껑을 닫고 5분간 니딩 공정을 진행하였다. 상기 니딩 진행 과정에서는

초기로부터 4분이 경과시 뚜껑을 열고 3.5% 과황산칼륨 수용액 50g을 니더 내부의 중합체에 분사한 후 뚜껑을 닫았다.

이후, 미트 쵸퍼를 이용하여 상기 중합체를 직경이 13㎜인 홀에 통과시켜 가루로 제조하였다.

이어서, 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에서 상기 가루를 건조시켰다. 건조된 가루의 함수량이 약 2% 이하가 되도록 180℃의 핫 에어를 15분간 하방에서 상방으로 흐르게 하고, 다시 15분간 상방에서 하방으로 흐르게 하여 상기 가루를 균일하게 건조시켰다.

이후, 건조된 가루를 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850㎛ 입경의 베이스 수지 분말을 얻었다.

제조예 5

2L 유리 비이커에 아크릴산 400g을 넣고, 24.3% 수산화나트륨 수용액 616.7g을 천천히 부어 혼합하여 제1용액을 제조하였다. 이때 중화열이 발생하며, 상온에서 교반한 후, 약 41℃로 냉각하였다.

이후, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA 600) 0.200 g, 1,6-헥산디올 디아크릴레이트 0.02g, 디옥틸 술포숙신 나트륨 염(AOT) 0.045g을 아크릴산 50g에 첨가한 혼합 용액(제2용액); 4% 탄산수소나트륨(Sodium bicarbonate, $NaHCO_3$) 수용액(제3용액) 26g; 0.31% 아스코르브산 수용액(제4용액) 35g; 그리고 과산화수소수 1g과 과황산칼륨 0.69g을 증류수 40 g에 희석한 용액(제5용액)을 차례로 상기 제1용액에 첨가하고, 교반을 통해 혼합하였다.

비이커 안에서 교반되던 용액이 겔화되어 교반이 멈추면 곧바로 Vat 형태의 트레이(가로 15㎝ x 세로 15㎝)에 부었다. 쏟아진 겔은 20초 안팎으로 발포하며 중합이 진행되며, 이후 천천히 수축하였다. 충분히 수축한 중합체를 5 내지 10조각으로 뜯어내어 니더 안으로 옮기고, 뚜껑을 닫고 5분간 니딩 공정을 진행하였다. 상기 니딩 진행 과정에서는 초기로부터 4분이 경과시 뚜껑을 열고 3.5% 과황산칼륨 수용액 50g을 니더 내부의 중합체에 분사한 후 뚜껑을 닫았다.

이후, 미트 쵸퍼를 이용하여 상기 중합체를 직경이 13㎜인 홀에

통과시켜 가루로 제조하였다.

이어서, 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에서 상기 가루를 건조시켰다. 건조된 가루의 함수량이 약 2% 이하가 되도록 180℃의 핫 에어를 15분간 하방에서 상방으로 흐르게 하고, 다시 15분간 상방에서 하방으로 흐르게 하 여 상기 가루를 균일하게 건조시켰다.

이후, 건조된 가루를 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850㎛ 입경의 베이스 수지 분말을 얻었다.

<폴리카르복실산계 공중합체의 제조>

제조예 6

한국 공개특허 제2015-0143167호(한국 특허출원 제2014-0072343호)의 제조예 1에 개시된 방법에 따라 폴리카르복실산계 공중합체를 제조하였다.

상세하게는, 교반기, 온도계, 질소 투입구, 순환 콘덴서를 장착한 3L의 4구 플라스크 반응기에 이온교환수 400 중량부를 주입하고 교반 하에 반응 용기 내부를 질소로 치환하여 질소 분위기 하에서 75℃까지 가열하였다.

상기 반응기에 과황산 암모늄 2 중량부를 첨가하고 완전히 용해시킨 후, 메톡시 폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트 (에틸렌옥사이드(EO)의 평균 부가 몰수 약 50몰) 600 중량부, 메타크릴산 99.6 중량부, 물 190 중량부를 혼합한 단량체 수용액과, 3-메르캅토 프로피온산 5 중량부와 물 60 중량부의 혼합용액, 그리고 3 중량% 농도의 과황산 암모늄 수용액 150 중량부를 4 시간 동안 균일한 속도로 연속 투입하였다. 투입 종료 후 다시 3 중량% 농도의 과황산 암모늄 수용액 5 중량부를 일시에 투입하였다.

그 후, 반응기의 내부 온도를 85 ℃로 승온 후 1 시간 동안 계속해서 85 ℃로 온도를 유지시켜 중합 반응을 완결시켰다.

상기와 같이 제조된 폴리카르복실산계 공중합체는 GPC (gel permeation chromatography)를 이용하여 측정한 중량 평균 분자량이 40,000g/mol을 나타내었다.

<고흡수성 수지의 제조>

실시예1

상기 제조예 1에서 제조한 베이스 수지 분말을 고속믹서에 우선 투입하고, 상기 베이스 수지 분말 100중량부에 대해, 물 4중량부, 에탄올 2 중량부, 에틸렌 카보네이트(EC) 1 중량부, 상기 제조예 6에서 제조한 폴리카르복실산계 공중합체 0.05 중량부, KOH 0.2 중량부, 및 변색 방지제(blancolen™ HP) 0.03 중량부를 혼합하여 제조한 표면가교액을 상기 고속 믹서에 첨가하고, 1000rpm으로 30초간 교반하였다. 교반 후 Planetary mixer에서 190℃에서 60분간 교반하면서 표면가교 반응을 진행하여 고흡수성 수지를 수득하였다.

실시예 2 내지 8, 및 비교예 1 내지 11

하기 표 1에 기재된 조건으로 각 구성성분을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 고흡수성 수지를 수득하였다.

【표 1】

	베이스 수지			표면가교액 조성 (중량부, 베이스 수지 100중량부 기준)				a/c	a/((bxd)-c)
	종류	제1가교 중합체의 중화도* (몰%)	화학발포제** 사용여부 (O/X)	물	EC	폴리카르복실산계 공중합체	KOH		
실시예 1	제조예 1	70	X	4	1	0.05	0.2	3.186	0.337
실시예 2	제조예 1	70	X	5	1.25	0.05	0.25	3.186	0.380
실시예 3	제조예 2	60	X	5	1.25	0.05	0.25	3.186	0.270
실시예 4	제조예 4	70	O	4	1	0.05	0.2	3.186	0.337
실시예 5	제조예 5	60	O	5	1.25	0.05	0.25	3.186	0.270
실시예 6	제조예 2	60	X	8	1.25	0.05	0.25	3.186	0.186
실시예 7	제조예 1	70	X	4	1.5	0.05	0.1	9.557	0.480
실시예 8	제조예 1	70	X	4	1.25	0.05	0.05	15.928	0.445
비교예 1	제조예 1	70	X	4	1	0.05	-	-	0.304

비교예 2	제조예 1	70	X	2	1	0.05	0.2	3.186	0.735
비교예 3	제조예 3	76	X	4	1	0.05	0.2	3.186	0.440
비교예 4	제조예 4	70	O	4	1	0.05	-	-	0.304
비교예 5	제조예 1	70	X	4	3.5	0.05	0.2	11.150	1.178
비교예 6	제조예 1	70	X	4	1	0.05	0.02	31.856	0.307
비교예 7	제조예 1	70	X	4	1	-	0.2	3.185	0.735
비교예 8***	제조예 2	60	X	8	0.25	0.05	0.05	3.185	0.033
비교예 9	제조예 1	70	X	8	0.25	0.05	0.1	1.593	0.046
비교예 10	제조예 1	70	X	4	0.3	0.05	0.2	0.956	0.138
비교예 11	제조예 1	70	X	10.5	1	0.05	0.2	3.186	0.157

* 상기 표 1에서 제1가교 중합체의 중화도는 이하 시험예 1의 (4) 제1가교 중합체의 중화도 측정 방법에 따라 산출하였다.

** 상기 표 1에서 화학발포제는 탄산수소나트륨이다.

*** 상기 표 1에서 비교예 8의 경우, 표면가교시 중화도가 낮은 베이스 수지를 사용하고, 또 KOH 투입량을 감소시키는 대신 물 투입량을 증가시켜 표면 가교층이 두껍게 형성되게 하는 조건으로 진행함으로써, 제조되는 고흡수성 수지 내 제2가교 중합체의 중화도 70몰% 미만으로 낮게 형성되도록 하였다.

시험예 1: 고흡수성 수지 분석

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 고흡수성 수지를 하기와 같은 방법으로 분석하였다.

(1) 표면가교층 두께(㎛)

"Polymer 145(2018)174~183"에 개시된 방법에 따라 측정 하였다. 측정된 값은 평균 두께이다.

(2) 표면가교층 및 비표면가교층의 부피비

상기에서 측정한 표면가교층 두께를 이용하여 고흡수성 수지의 평균 입경(425㎛)을 기준으로, 표면가교층의 부피비(d) 및 비표면가교층의

부피비를 각각 계산하였다.

한편, 고흡수성 수지의 평균 입경은 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 220.3 방법에 따라 중량 평균 입경을 측정하였다.

(3) 고흡수성 수지의 중화도(RND)

상기 고흡수성 수지의 중화도는 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association) 규격 EDANA WSP 270.3-10의 방법에 따라, pH 적정 장치를 이용한 역적정법으로 수가용 성분 (Extractables Content)을 측정하고, 이를 이용하여 하기 방법에 따라 최종 중화도를 산출하였다.

카르복실레이터 nCOOH (moles),

$nCOOH = (V_{NaOH,s} - V_{NaOH,b}) \cdot c_{NaOH}$

여기서, $V_{NaOH,s}$는 여과된 샘플액을 pH10.0까지 적정하는 데 소요된 NaOH의 양(ml), $V_{NaOH,b}$는 고흡수성 수지가 없는 blank액을 pH10.0까지 적정하는 데 소요된 NaOH의 양(ml)을 각각 나타내며, c_{NaOH}는 적정하는데 사용된 NaOH의 농도 (mol/liter)를 나타낸다.

$ntot = (V_{HCl,s} - V_{HCl,b}) \cdot c_{HCl}$

여기서, $V_{HCl,s}$는 여과된 샘플액을 pH10.0에서, pH4.0까지 적정하는 데 소요된 HCl의 양(ml), $V_{HCl,b}$는 고흡수성 수지가 없는 blank액을 pH10.0에서, pH4.0까지 적정하는 데 소요된 HCl의 양(ml)을 각각 나타내며, c_{HCl}는 적정하는데 사용된 HCl의 농도 (mol/liter)를 나타낸다.

$nCOONa = ntot - nCOOH$로 산출할 수 있고, 최종 중화도(몰%) = $nCOONa/ntot \times 100$의 식으로부터 최종 산출하였다.

(4) 제1가교 중합체의 중화도(BRND) (몰%)

중합체 제조를 위하여 사용한 아크릴산과 수산화나트륨의 양으로부터 계산하여 산출하였다.

(5) 제2가교 중합체의 중화도(SND)(몰%):

앞서 측정한 고흡수성 수지의 중화도(RND), 제1가교 중합체의 중화도(BRND) 및 표면가교층의 부피비로부터 하기 수학식 2에 따라 산출하였다.

[수학식 2]

제2가교 중합체의 중화도(SND) = (RND-BRND x 비표면가교층의 부피비)/표면가교층의 부피비

(6) 고흡수성 수지 내 카르복실산 함량(RCA)(몰%):

앞서 측정한 고흡수성 수지의 중화도(RND)로부터 하기 수학식 3에 따라 산출하였다.

[수학식 3]

고흡수성 수지 내 카르복실산 함량(RCA) = 100-RND

(7) 표면가교층내 존재하는 카르복실산 함량(SCA)(몰%)

제1가교 중합체내 카르복실산 함량(BRCA)(%), 고흡수성 수지 내 카르복실산 함량(RCA) 및 표면가교층의 부피비로부터 하기 수학식 4에 따라 산출하였다.

[수학식 4]

표면가교층내 존재하는 카르복실산 함량(SCA)=(RCA-(100-BRND) x 비표면가교층의 부피비)/표면가교층의 부피비

상기 수학식에서, 제1가교 중합체내 카르복실산 함량(BRCA)(%)은 100- 제1가교 중합체의 중화도 (BRND)의 값이고, RCA, 고흡수성 수지 중 표면가교층 형성 부분을 제외한 부분의 부피비인 비표면가교층의 부피비(즉, 1-표면가교층의 부피비에 해당함), 그리고 표면가교층의 부피비는 상술한 바와 같은 방법에 따라 구한 값이다.

(8) 제1가교 중합체내 존재하는 카르복실산의 몰수(b)

제1가교 중합체 중화도로부터 제1가교 중합체 100g 중에 아크릴산 중량을 계산하여 카르복실산의 몰수를 산출하였다.

b = 제1가교 중합체 100g 중에 아크릴산 중량/아크릴산 분자량

【표 2】

	표면가교층 두께 (㎛)	비표면가교층 부피비	표면가교층의 부피비 (d)	고흡수성 수지의 중화도(RND) (몰%)	제1가교 중합체의 중화도(BRND) (몰%)	제2가교 중합체의 중화도 (SND) (몰%)	고흡수성 수지 내 카르복실산 함량 (RCA) (몰%)	표면가교층내 카르복실산 함량 (SCA) (몰%)	제1가교 중합체 내 카르복실산 몰수(b)
실시예 1	8	0.891	0.109	71.5	70	83.79	28.5	16.21	0.3430
실시예 2	9	0.878	0.122	71.5	70	82.32	28.5	17.68	0.3430
실시예 3	9	0.878	0.122	62.4	60	79.71	37.6	20.29	0.4692
실시예 4	8	0.891	0.109	71.5	70	83.79	28.5	16.21	0.3430
실시예 5	9	0.878	0.122	62.3	60	78.89	37.7	21.11	0.4692
실시예 6	13	0.827	0.173	62.4	60	73.91	37.6	26.09	0.4692
	8	0.891	0.109	70.3	70	72.76	29.7	27.24	0.3430
실시예 8	7	0.904	0.096	70.3	70	73.14	29.7	26.86	0.3430
비교예 1	8	0.891	0.109	71.5	70	83.79	28.5	16.21	0.3430
비교예 2	4	0.945	0.055	71.4	70	95.26	28.6	4.74	0.3430
비교예 3	8	0.891	0.109	76.8	76	83.36	23.2	16.64	0.2703
비교예 4	8	0.891	0.109	71.4	70	82.87	28.6	17.13	0.3430
비교예 5	8	0.891	0.109	71.5	70	83.79	28.5	16.21	0.3430
비교예 6	8	0.891	0.109	70.3	70	72.76	29.7	27.24	0.3430
비교예 7	4	0.945	0.055	70.9	70	86.24	29.1	13.76	0.3430
비교예 8	14	0.815	0.185	60.4	60	62.16	39.6	37.84	0.4692
비교예 9	14	0.815	0.185	71.3	70	77.03	28.7	22.97	0.3430
비교예 10	6	0.918	0.082	71.2	70	84.57	28.8	15.43	0.3430
비교예 11	17	0.779	0.221	71.5	70	76.78	28.5	23.22	0.3430

시험예 2: 고흡수성 수지의 물성 평가

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 고흡수성 수지의 물성을 이하의 방법으로 평가하였으며, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

(1) 겔 강도

상기 실시예 또는 비교예에서의 고흡수성 수지에 대해 한국 특허 등록 743274호에 개시된 방법으로 겔 강도를 측정하였다.

구체적으로는 상기 실시예 또는 비교예에서의 고흡수성 수지 시료 (30 ~ 50 Mesh)를 체로 걸러서 0.5g을 칭량하였다. 칭량된 시료를 생리 식염수 50 g에 1시간 동안 충분히 팽윤시켰다. 그 후에, 흡수되지 않은 용매는 aspirator를 이용하여 4 분 동안 제거하고, 겉에 묻은 용매는 여과지에 골고루 분포시켜 1회 닦아 내었다.

팽윤된 고흡수성 수지 시료 2.5g을 레오미터(Rheometer)와 2개 평행판(직경 25mm, 하부에 2mm 정도의 샘플이 빠져나가지 않게 하는 벽이 있음) 사이에 놓고, 두 평행판 사이의 간격을 1mm로 조절하였다. 이때, 팽윤된 고흡수성 수지 시료가 평행판 면에 모두 접촉되도록 약 3N의 힘으로 가압하여 상기 평행판 사이의 간격을 조절하였다. 상기 레오미터를 사용하여 10 rad/s의 Oscilation frequency에서, 전단 변형을 증가시키면서, 저장 탄성률(storage modulus)과, 손실 탄성률(loss modulus)이 일정한 선형 점탄성 상태 (linear viscoelastic regime) 구간의 전단 변형을 확인하였다. 일반적으로 팽윤된 고흡수성 수지 시료에서, 전단 변형 0.1%는 상기 선형 점탄성 상태 구간 내에 있다.

일정한 10 rad/s의 Oscilation frequency에서, 선형 점탄성 상태 구간의 전단 변형 값으로 60 초 동안 팽윤된 고흡수성 수지의 저장 탄성률과, 손실 탄성률을 각각 측정하였다. 이때 얻어진 저장 탄성률 값을 평균하여, 수평 방향 겔 강도를 구하였다. 참고로, 손실 탄성률은 저장 탄성률에 비해 매우 작은 값으로 측정된다.

(2) 볼-밀에 의한 파쇄 후 100 메쉬 이하 미분 함량

터블라이져 믹서 (UTO engineering 주문 제작한 믹서)에, 상기 실시예 또는 비교예에서의 베이스 수지 입자 100g을 넣고 1,000 rpm으로 1 분간 운전 후 흡수성 수지를 모두 회수하였다. 회수된 흡수성 수지를 진동 분체기 (Retsch사 AS 200 모델, amplitude: 1.5 mm/"g", 10분 분급)를 이용하여 100 메쉬 이하 (150㎛ 이하)인 미분의 양(중량%)을 측정하였다(흡수성 수지 총 중량 기준, 중량%)

(3) 표면 가교 후 100 메쉬 이하 미분 함량

상기 실시예 또는 비교예에서의 표면 가교된 흡수성 수지를 사용하는 것을 제외하고는 볼-밀에 의한 파쇄 후 100 메쉬 이하 미분 함량 측정 방법과 동일한 방법으로 수행하여, 흡수성 수지 내 100 메쉬 이하 (150㎛ 이하)인 미분의 양(중량%)을 측정하였다(흡수성 수지 총 중량 기준, 중량%).

(4) 분체 유동도 (Flowability)

상기 실시예 또는 비교예에서 제조한 고흡수성 수지를 입도가 고르게 섞일 수 있도록 잘 혼합한 다음, 시료 100.5g을 취하여 250ml 비이커에 부었다. 깔때기 하단에 밀도 측정용 컵을 정중앙에 위치시킨 후 깔때기 구멍을 막고 상기 계량된 시료를 깔때기에 가볍게 부어 충진시켰다. 막고 있던 깔때기의 구멍을 여는 순간 스탑 워치(stop watch)를 작동하여 시료가 깔때기 최하단 부분에 전부 내려오는 순간까지 걸리는 시간을 측정하였다. 모든 과정은 항온항습실(온도 23±2℃, 상대습도 45±10%)에서 진행하였다.

(5) 벌크 밀도(B/D)

상기 실시예 또는 비교예에서 제조한 고흡수성 수지 약 100g을 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 (단위: g/ml).

(6) 흡수 속도(Vortex time)

실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 흡수 속도는 국제특허 공개번호 제1987-003208호에 기재된 방법에 준하여 초 단위로 측정되었다.

구체적으로, 흡수 속도(혹은 vortex time)는 23℃ 내지 24℃의 50 mL의 생리 식염수에 2g의 고흡수성 수지를 넣고, 마그네틱 바(직경 8 mm, 길이 31.8 mm)를 600 rpm으로 교반하여 와류(vortex)가 사라질 때까지의 시간을 초 단위로 측정하여 산출되었다.

(7) 원심분리 보수능(CRC: Centrifuge Retention Capacity)

각 수지의 무하중하 흡수 배율에 의한 보수능을 EDANA WSP 241.3에

따라 측정하였다.

구체적으로, 실시예 및 비교예를 통해 제조한 각각의 고흡수성 수지를 #30-50의 체로 분급하였다. 분급한 고흡수성 수지의 초기 무게 W_0(g)(약 0.2g)를 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후, 상온에서 생리식염수(0.9 중량%)에 침수시켰다. 30분 경과 후, 원심 분리기를 이용하여 250G의 조건 하에서 상기 봉투로부터 3분간 물기를 빼고, 봉투의 무게 W_2(g)을 측정하였다. 또, 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 무게 W_1(g)을 측정하였다. 얻어진 각 중량을 이용하여 다음과 같은 식에 따라 CRC(g/g)를 산출하였다.

[수학식 5]

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

(8) 가압 흡수능(absorbency under pressure, AUP)

EDANA법 WSP 242.3에 따라, 상기 실시예 및 비교예의 수지에 대하여 가압 흡수능(absorbency under pressure, AUP)을 측정하였다.

구체적으로, 내경 60mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. 상온 및 습도 50%의 조건하에서 철망 상에 흡수성 수지 W(g) (약 0.90g)을 균일하게 살포하고, 그 위에 4.83 kPa(0.7 psi)의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤은 외경 60mm 보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고 상하 움직임이 방해받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 중량 W_a(g)을 측정하였다.

직경 150mm의 페트로 접시의 내측에 직경 90mm 및 두께 5mm의 유리 필터를 두고, 0.90 중량% 염화나트륨으로 구성된 생리식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 그 위에 직경 90mm의 여과지 1장을 실었다. 여과지 위에 상기 측정장치를 싣고, 액을 하중하에서 1시간 동안 흡수하였다. 1시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 W_b(g)을 측정하였다.

그리고, 상기 W_a 및 W_b로부터 다음 식에 따라 가압 흡수능(g/g)을 산출하였다.

[수학식 6]

$$AUP\ (g/g) = \{W_b - W_a\} / W$$

【표 3】

	겔 강도 (Pa)	볼-밀에 의한 파쇄 후 100 메쉬 이하 미분 함량 (중량%)	표면 가교 후 100 메쉬 이하 미분 함량 (중량%)	분체 유동도 (g/s)	벌크밀도 (g/ml)	흡수속도 (sec)	CRC (g/g)	AUP (g/g)
실시예 1	9,550	5.7	0.6	10.3	0.61	45	30.5	24.8
실시예 2	9,530	5.6	0.7	10.3	0.61	37	30.2	24.7
실시예 3	9,630	5.6	0.5	10.2	0.61	50	30.2	24.8
실시예 4	9,060	5.9	1	10.2	0.53	31	30.5	24.0
실시예 5	9,120	6.0	0.9	10.1	0.53	36	30.1	24.1
실시예 6	9,680	5.4	0.4	10.4	0.61	49	30.0	24.9
실시예7	9,210	5.4	0.8	10.3	0.61	51	30.2	24.8
실시예 8	9,160	5.5	0.8	10.2	0.6	51	30.2	24.7
비교예 1	8,210	7.8	0.7	10.2	0.61	61	30.5	24.7
비교예 2	8,320	6.9	0.6	10.2	0.61	62	30.4	24.6
비교예 3	8,250	7.4	1.1	10.3	0.61	55	30.5	24.9
비교예 4	8,100	8.1	1.7	10.4	0.53	45	30.3	24.1
비교예 5	8,110	4.7	0.4	10.5	0.61	60	27.1	21.2
비교예 6	8,150	9.5	2.1	9.8	0.61	61	30.2	24.2
비교예 7	8,340	6.4	0.5	10.4	0.61	48	30.2	22.2
비교예 8	7,860	9.8	2.4	9.9	0.6	60	30.6	24
비교예 9	7,880	9.9	2.3	9.9	0.61	57	30.7	24.1
비교예 10	7,990	9.6	2.2	10.1	0.6	54	30.5	24.1
비교예 11	7,830	6.5	0.3	9.6	0.61	58	31.2	22.6

실험결과, 실시예 1 내지 8의 고흡수성 수지는, 비교예와 비교하여 동등 수준의 벌크 밀도 및 분체 유동도를 나타내면서도, 겔 강도가 8,500 Pa 이상, 구체적으로는 9,000Pa 이상으로 높고, 표면 가교 후 미분 함량이 크게 감소하였으며, 또 동등 수준 이상의 CRC 및 AUP를 나타내면서도 보다 개선된 흡수 속도를 나타내었다.

상세하게는, 표면가교제 내 수산화칼륨을 포함하는 실시예 1 및 4는 수산화칼륨 외에는 동일한 방법으로 제조된 비교예 1 및 4와 각각 비교하였을 때, 유사한 분체 특성 및 흡수 성능을 나타내면서도 흡수 속도

면에서 크게 개선된 효과를 나타내어, 표면 가교제 내 수산화칼륨의 사용에 따른 고흡수성 수지의 흡수 속도 개선 효과를 확인할 수 있다.

특히 표면가교제 내 수산화칼륨의 사용없이 종래와 같이 화학발포제만을 사용하여 제조한 비교예 4의 고흡수성 수지는, 실시예 1과 비교하여 흡수 속도 면에서는 동등 수준의 효과를 나타내었으나, 파쇄 후 및 표면가교 후 미분 발생량이 크게 증가하여 공정 안정성 면에서 보다 열화된 효과를 나타내었다. 이로부터 화학발포제의 사용없이 표면가교제 내 수산화 칼륨의 사용만으로도 흡수 속도를 충분히 개선시킬 수 있으며, 동시에 종래 화학발포제 사용에 따른 문제점인, 다량의 미분 발생 문제를 해결할 수 있음을 알 수 있다.

한편, 동일한 표면 가교제의 구성을 갖지만, 표면가교액 내 물 함량 조건을 충족하지 않는 비교예 2의 경우, 표면가교층의 두께가 지나치게 얇고, 그 결과로서 실시예 1과 비교하여 흡수 속도가 크게 저하되었다. 이 같은 결과로부터 고흡수성 수지의 흡수 속도 개선을 위해서는 표면 가교층의 형성시 표면처리액 처리 조건의 최적화가 필요함을 알 수 있다.

한편, 실시예 2 및 3을 비교하면, 베이스 수지의 중화도가 높을수록 흡수 속도 면에서 보다 우수한 효과를 나타내지만, 미분의 함량 또한 증가함을 알 수 있다. 또, 베이스 수지의 중화도가 76%인 비교예 3의 경우, 중화도 외의 조건이 동일한 실시예 1과 비교하여, 분체 특성 및 흡수 성능 면에서는 거의 동등 수준을 나타내었으나, 미분 함량이 크게 증가하고, 흡수 속도 개선 효과가 크게 저하되었다.

이 같은 결과로부터 베이스 수지의 중화도가 고흡수성 수지의 흡수 속도 및 미분 함량에 영향을 미치며, 트레이드 오프 관계에 있는 흡수 속도 개선 효과와 미분 함량 감소 효과를 발란스 좋게 구현하기 위해서는 베이스 수지의 중화도를 최적화할 필요가 있음을 알 수 있다.

또, 표면가교제 제조시 에틸렌카보네이트, 폴리카르복실산계 공중합체 및 KOH의 구성 요건을 충족하더라도 수학식 1로 정의되는 함량 조건($0.05 < a/((b \times d)-c) = 1$)을 충족하지 않는 비교예 5의 경우($a/((b \times d)-c) = 1.178$), 표면 가교 후 100 메쉬 이하 미분 함량은 크게 감소되었으나, 실시예와 비교하여 분체 유동도가 증가하고, 겔 강도가 저하되었고, 또 그

결과로서 고흡수성 수지의 흡수 속도 특성이 크게 저하되고, CRC 및 AUP 면에서도 실시예에 비해 저하된 효과를 나타내었다. 또, 비교예 9의 경우(a/((b x d)-c)=0.045), 겔 강도가 8500 Pa 이하로 낮고, 파쇄 후 및 표면 가교 후 100 메쉬 이하 미분 함량이 높으며, 흡수 속도 특성이 크게 증가하였다.

또, 표면가교제의 제조시 에틸렌카보네이트와 KOH의 함량 조건(1<a/c<20)을 충족하지 않는 비교예 6의 경우(a/c=30.6), 실시예와 비교하여 분체 유동도 및 겔 강도가 저하되었고, 파쇄 후 및 표면 가교 후 100 메쉬 이하 미분 함량이 크게 증가하였으며, 고흡수성 수지의 흡수 속도 특성이 크게 저하되었다.

또, 표면가교제의 제조시 폴리카르복실산계 공중합체를 포함하지 않는 비교예 7의 경우, 표면 가교 후 100 메쉬 이하 미분 함량, 분체 유동도, 벌크 밀도, 및 고흡수성 수지의 흡수 속도는 실시예 수준이지만, 가압 흡수능이 저하되었다.

또, 표면가교층의 형성시 중화도가 낮은 베이스 수지를 사용하고, 또 KOH의 투입량은 감소시키면서도 물 사용량은 높여 표면가교층이 두껍게 형성되는 조건으로 표면가교를 수행함으로써, 제조된 고흡수성 수지 내 제2가교 중합체의 중화도가 70몰% 미만인 비교예 8의 경우, 겔 강도가 저하되고, 파쇄 후 및 표면 가교 후 100 메쉬 이하 미분 함량이 크게 증가하였으며, 다소 분체 유동도가 낮아지고, 흡수 속도 특성 또한 저하되었다.

또, 표면가교층 형성시 에틸렌카보네이트(a)와 수산화칼륨(c)의 몰비(a/c)가 1 미만인 비교예 10의 경우, 겔 강도가 저하되고, 파쇄 후 및 표면 가교 후 100 메쉬 이하 미분 함량이 크게 증가하였으며, 흡수 속도 특성 또한 저하되었다.

또 표면가교제 형성시 물이 과량으로 사용된 비교예 11의 경우, 겔 강도가 저하되고, 흡수 속도 특성 또한 저하되었다.

【청구범위】

【청구항 1】

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제1가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및

상기 베이스 수지 분말 상에 위치하며, 상기 제1가교 중합체가 알킬렌 카보네이트를 매개로 추가 가교된 제2가교 중합체, 및 폴리카르복실산계 공중합체를 포함하는 표면 가교층;을 포함하고,

상기 제1가교 중합체는 중화도가 70몰% 이하이고,

상기 제2가교 중합체는 칼륨염으로 중화된 산성기를 포함하며, 70몰% 초과 100몰% 미만의 중화도를 갖는 것인,

1시간 동안 0.9 중량%의 생리 식염수를 흡수시켜 팽윤시킨 후 레오미터를 이용하여 측정한 겔 강도가 8,500 내지 10,500 Pa인 고흡수성 수지.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 제1가교 중합체에서의 산성기는 나트륨을 포함하는 염기성 물질에 의해 중화되고, 상기 제1가교 중합체는 나트륨형의 산성기를 포함하는, 고흡수성 수지.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 제1가교 중합체는 중화도가 50 내지 70몰%인, 고흡수성 수지.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

상기 알킬렌 카보네이트는 에틸렌 카보네이트, 4-메틸-1,3-디옥소란-2-온, 4,5-디메틸-1,3-디옥소란-2-온, 4,4-디메틸-1,3-디옥소란-2-온, 4-에틸-1,3-디옥소란-2-온, 4-히드록시메틸-1,3-디옥소란-2-온, 1,3-디옥산-2-온, 4-메틸-1,3-디옥산-2-온, 4,6-디메틸-1,3-디옥산-2-온, 및 1,3-

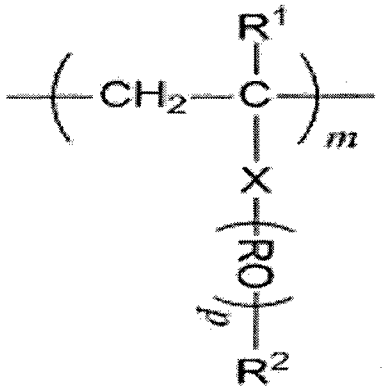
디옥세스판-2-온로 이루어진 군에서 선택되는, 고흡수성 수지.

【청구항 5】

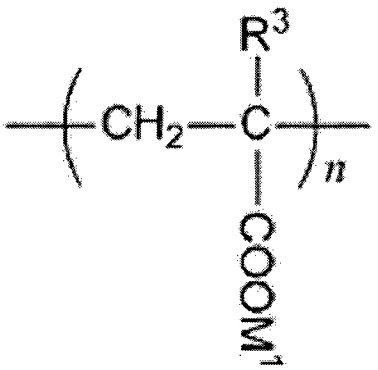
제1항에 있어서,

상기 폴리카르복실산계 중합체는, 하기 화학식 1a로 표시되는 반복단위 및 하기 화학식 1b로 표시되는 반복 단위를 포함하며, 중량평균 분자량이 500 내지 1,000,000 g/mol인, 고흡수성 수지:

[화학식 1a]



[화학식 1b]



상기 화학식 1a 및 1b에서,

R^1, R^2 및 R^3는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬 그룹이고,

RO는 탄소수 2 내지 4의 옥시알킬렌 그룹이고,

M^1은 수소 또는 1가 금속 또는 비금속 이온이고,

X는 -COO-, 탄소수 1 내지 5의 알킬옥시 그룹 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬디옥시 그룹이고,

m은 1 내지 100의 정수이고,

n은 1 내지 1000의 정수이고,

p는 1 내지 150의 정수이고, 상기 p가 2 이상인 경우 둘 이상 반복되는 -RO-는 서로 동일하거나 다르다.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 표면가교층은 고흡수성 수지 총 부피에 대하여 7 내지 20 부피%에 해당하는 두께를 갖는, 고흡수성 수지.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 고흡수성 수지는 벌크 밀도가 0.4 내지 0.8 g/ml이고, 100 메쉬 이하 미분 함량이 1중량% 이하이며, 흡수 속도가 20 내지 50초인, 고흡수성 수지.

【청구항 8】

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제1가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및

상기 베이스 수지 분말 상에 위치하며, 상기 제1가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 제2가교 중합체를 포함하는 표면 가교층;을 포함하며,

입경이 150 내지 850㎛인 입자가 99 중량% 이상;

0.9 중량%의 생리 식염수에 대한, 0.7 psi 조건에서의 AUP가 22 내지 25 g/g;

0.9 중량%의 생리 식염수에 대한 CRC가 29 내지 33 g/g; 및

1시간 동안 0.9 중량%의 생리 식염수를 흡수시켜 팽윤시킨 후 레오미터를 이용하여 측정한 겔 강도가 8,500 내지 10,500 Pa;

를 만족하는 고흡수성 수지.

【청구항 9】

내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여, 70몰% 이하의 중화도를 갖는 제1가교 중합체를 포함하는 함수겔상 중합체를 형성하는 단계;

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

수산화칼륨, 알킬렌 카보네이트 및 폴리카르복실산계 공중합체를 포함하는 표면 가교제를 물에 용해시킨 표면 가교액을, 상기 베이스 수지 분말과 반응시켜, 상기 베이스 수지 분말 표면의 제1가교 중합체가 상기 알킬렌 카보네이트에 의해 추가 가교된 제2가교 중합체를 포함하는 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 물은 베이스 수지 분말 100중량부에 대하여 2.5 내지 10중량부로 사용되고,

상기 수산화칼륨, 알킬렌 카보네이트 및 폴리카르복실산계 공중합체는 하기 수학식 1의 조건을 충족하도록 하는 양으로 사용되는, 제1항에 따른 고흡수성 수지의 제조방법:

[수학식 1]

$0.05 < a/((b \times d)-c) \leq 1$

상기 수학식 1에서,

a는 알킬렌카보네이트의 사용 몰수이고,

b는 제1가교 중합체에 존재하는 산성기의 몰수이며,

c는 수산화칼륨의 사용 몰수이고,

d는 고흡수성 수지 총 부피에 대한 표면가교층의 부피비이며,

단, 상기 a와 c는 $1 < a/c < 20$의 조건을 충족한다.

【청구항 10】

제9항에 있어서,

상기 수학식 1의 $a/((b \times d)-c)$는 0.1 이상 0.5 이하이고, a/c는 2

이상 18 이하인, 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 11】

제9항에 있어서,

상기 표면가교층의 부피비가, 고흡수성 수지 총 부피에 대하여 0.07 내지 0.2인, 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 12】

제9항에 있어서,

상기 폴리카르복실산계 공중합체는 상기 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.01 내지 0.5 중량부로 포함되는, 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 13】

제9항에 있어서,

상기 알킬렌 카보네이트는 상기 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.2 내지 5 중량부로 포함되는, 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 14】

제9항에 있어서,

상기 수산화칼륨은 상기 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.01 내지 2 중량부로 포함되는, 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 15】

제9항에 있어서,

상기 함수겔상 중합체의 형성시, 발포제가 더 투입되는, 고흡수성 수지의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/007016

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 9/04(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08L 33/02(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 9/04; A61L 15/60; C08F 2/44; C08F 222/00; C08F 8/42; C08J 3/12; C08J 3/24; C08K 3/00; C08K 3/10; C08L 33/02

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: super-absorbent resin, surface crosslinker, alkylene carbonate, potassium hydroxide

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2018-0074384 A (LG CHEM, LTD.) 03 July 2018 See claims 1, 4, 6, 9; and paragraphs [0039], [0046], [0056]-[0057], [0065], [0069], [0071], [0111], [0113], [0158], [0163]-[0166].	8
Y		1-7,9-15
Y	KR 10-2010-0040247 A (LG CHEM, LTD.) 19 April 2010 See claims 1-2, 4-6; and paragraph [0015].	1-7,9-15
A	KR 10-2007-0108281 A (STOCKHAUSEN GMBH.) 08 November 2007 See claims 1-8; and paragraph [0028].	1-15
A	US 6376581 B1 (TANAKA, Y. et al.) 23 April 2002 See claim 1.	1-15
A	US 6605673 B1 (MERTENS, R. et al.) 12 August 2003 See the entire document.	1-15

☐ 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	Date of mailing of the international search report
04 OCTOBER 2019 (04.10.2019)	**07 OCTOBER 2019 (07.10.2019)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/007016

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2018-0074384 A	03/07/2018	CN 109071833 A	21/12/2018
		EP 3424988 A1	09/01/2019
		EP 3424988 A4	03/04/2019
		US 2019-0099739 A1	04/04/2019
		WO 2018-117390 A1	28/06/2018
KR 10-2010-0040247 A	19/04/2010	KR 10-1371932 B1	14/03/2014
KR 10-2007-0108281 A	08/11/2007	AT 239049 T	15/05/2003
		AU 3807000 A	28/09/2000
		AU 760748 B2	22/05/2003
		BR 0008737 A	02/01/2002
		BR 0008737 B1	12/06/2012
		CA 2362451 A1	14/09/2000
		CA 2362451 C	01/09/2009
		CN 1200961 C	11/05/2005
		CN 1342180 A	27/03/2002
		CN 1683442 A	19/10/2005
		CN 1683442 B	08/09/2010
		CZ 20013129 A3	16/01/2002
		DE 19909653 A1	07/09/2000
		EP 1169372 A1	09/01/2002
		EP 1169372 B1	02/05/2003
		EP 1169372 B2	31/10/2018
		JP 2002-538275 A	12/11/2002
		JP 5342726 B2	13/11/2013
		KR 10-0949526 B1	25/03/2010
		KR 10-2002-0002398 A	09/01/2002
		KR 10-2006-0087615 A	02/08/2006
		PL 350513 A1	16/12/2002
		RU 2243238 C2	27/12/2004
		TW 200411006 A	01/07/2004
		TW I251004 B	11/03/2006
		TW I290155 B	21/11/2007
		US 2003-0207997 A1	06/11/2003
		US 2007-0129495 A1	07/06/2007
		US 6620889 B1	16/09/2003
		US 7179862 B2	20/02/2007
		US 8445596 B2	21/05/2013
		WO 00-53664 A1	14/09/2000
US 6376581 B1	23/04/2002	AU 6051696 A	23/01/1997
		AU 701940 B2	11/02/1999
		CA 2180989 A1	14/01/1997
		CA 2180989 C	24/06/2003
		CN 1104391 C	02/04/2003
		CN 1154953 A	23/07/1997
		DE 69620832 T2	07/11/2002
		EP 0753488 A2	15/01/1997

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		EP 0753488 A3	02/04/1997
		EP 0753488 B1	24/04/2002
		EP 1142847 A2	10/10/2001
		EP 1142847 A3	10/09/2003
		ES 2173999 T3	01/11/2002
		JP 09-086990 A	31/03/1997
		JP 3179022 B2	25/06/2001
		KR 10-0247526 B1	15/03/2000
		KR 10-1997-0006222 A	19/02/1997
		MX 9602766 A	31/01/1998
		SG 50742 A1	20/07/1998
		TW 346479 B	01/12/1998
		US 6187841 B1	13/02/2001
US 6605673 B1	12/08/2003	AT 246208 T	15/08/2003
		AU 2915500 A	28/09/2000
		AU 760448 B2	15/05/2003
		BR 0008727 A	26/12/2001
		CA 2362402 A1	14/09/2000
		CA 2362402 C	01/12/2009
		CN 1125089 C	22/10/2003
		CN 1342174 A	27/03/2002
		CZ 20013128 A3	12/12/2001
		DE 19909838 A1	07/09/2000
		EP 1165631 A1	02/01/2002
		EP 1165631 B1	30/07/2003
		EP 1357133 A2	29/10/2003
		EP 1357133 A3	26/11/2003
		EP 1357133 B1	17/10/2018
		JP 2002-539281 A	19/11/2002
		JP 2012-097276 A	24/05/2012
		KR 10-0674464 B1	30/01/2007
		KR 10-0736187 B1	06/07/2007
		KR 10-2001-0104366 A	24/11/2001
		KR 10-2006-0092285 A	22/08/2006
		PL 197966 B1	30/05/2008
		PL 350670 A1	27/01/2003
		RU 2243975 C2	10/01/2005
		TW I228130 B	21/02/2005
		WO 00-53644 A1	14/09/2000

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2019/007016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 9/04(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08L 33/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08J 9/04; A61L 15/60; C08F 2/44; C08F 222/00; C08F 8/42; C08J 3/12; C08J 3/24; C08K 3/00; C08K 3/10; C08L 33/02

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: 고흡수성 수지(hyper-absorbent resin), 표면 가교제(surface-crosslinker), 알킬렌카보네이트(alkylene carbonate), 수산화칼륨(potassium hydroxide)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2018-0074384 A (주식회사 엘지화학) 2018.07.03 청구항 1, 4, 6, 9; 및 단락 [0039], [0046], [0056]-[0057], [0065], [0069], [0071], [0111], [0113], [0158], [0163]-[0166] 참조.	8
Y		1-7,9-15
Y	KR 10-2010-0040247 A (주식회사 엘지화학) 2010.04.19 청구항 1-2, 4-6; 및 단락 [0015] 참조.	1-7,9-15
A	KR 10-2007-0108281 A (스톡하우젠 게엠바하) 2007.11.08 청구항 1-8; 및 단락 [0028] 참조.	1-15
A	US 6376581 B1 (TANAKA, Y. 등) 2002.04.23 청구항 1 참조.	1-15
A	US 6605673 B1 (MERTENS, R. 등) 2003.08.12 전문 참조.	1-15

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2019년 10월 04일 (04.10.2019)	2019년 10월 07일 (07.10.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/007016

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0074384 A	2018/07/03	CN 109071833 A	2018/12/21
		EP 3424988 A1	2019/01/09
		EP 3424988 A4	2019/04/03
		US 2019-0099739 A1	2019/04/04
		WO 2018-117390 A1	2018/06/28
KR 10-2010-0040247 A	2010/04/19	KR 10-1371932 B1	2014/03/14
KR 10-2007-0108281 A	2007/11/08	AT 239049 T	2003/05/15
		AU 3807000 A	2000/09/28
		AU 760748 B2	2003/05/22
		BR 0008737 A	2002/01/02
		BR 0008737 B1	2012/06/12
		CA 2362451 A1	2000/09/14
		CA 2362451 C	2009/09/01
		CN 1200961 C	2005/05/11
		CN 1342180 A	2002/03/27
		CN 1683442 A	2005/10/19
		CN 1683442 B	2010/09/08
		CZ 20013129 A3	2002/01/16
		DE 19909653 A1	2000/09/07
		EP 1169372 A1	2002/01/09
		EP 1169372 B1	2003/05/02
		EP 1169372 B2	2018/10/31
		JP 2002-538275 A	2002/11/12
		JP 5342726 B2	2013/11/13
		KR 10-0949526 B1	2010/03/25
		KR 10-2002-0002398 A	2002/01/09
		KR 10-2006-0087615 A	2006/08/02
		PL 350513 A1	2002/12/16
		RU 2243238 C2	2004/12/27
		TW 200411006 A	2004/07/01
		TW I251004 B	2006/03/11
		TW I290155 B	2007/11/21
		US 2003-0207997 A1	2003/11/06
		US 2007-0129495 A1	2007/06/07
		US 6620889 B1	2003/09/16
		US 7179862 B2	2007/02/20
		US 8445596 B2	2013/05/21
		WO 00-53664 A1	2000/09/14
US 6376581 B1	2002/04/23	AU 6051696 A	1997/01/23
		AU 701940 B2	1999/02/11
		CA 2180989 A1	1997/01/14
		CA 2180989 C	2003/06/24
		CN 1104391 C	2003/04/02
		CN 1154953 A	1997/07/23
		DE 69620832 T2	2002/11/07
		EP 0753488 A2	1997/01/15

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/007016

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		EP 0753488 A3	1997/04/02
		EP 0753488 B1	2002/04/24
		EP 1142847 A2	2001/10/10
		EP 1142847 A3	2003/09/10
		ES 2173999 T3	2002/11/01
		JP 09-086990 A	1997/03/31
		JP 3179022 B2	2001/06/25
		KR 10-0247526 B1	2000/03/15
		KR 10-1997-0006222 A	1997/02/19
		MX 9602766 A	1998/01/31
		SG 50742 A1	1998/07/20
		TW 346479 B	1998/12/01
		US 6187841 B1	2001/02/13
US 6605673 B1	2003/08/12	AT 246208 T	2003/08/15
		AU 2915500 A	2000/09/28
		AU 760448 B2	2003/05/15
		BR 0008727 A	2001/12/26
		CA 2362402 A1	2000/09/14
		CA 2362402 C	2009/12/01
		CN 1125089 C	2003/10/22
		CN 1342174 A	2002/03/27
		CZ 20013128 A3	2001/12/12
		DE 19909838 A1	2000/09/07
		EP 1165631 A1	2002/01/02
		EP 1165631 B1	2003/07/30
		EP 1357133 A2	2003/10/29
		EP 1357133 A3	2003/11/26
		EP 1357133 B1	2018/10/17
		JP 2002-539281 A	2002/11/19
		JP 2012-097276 A	2012/05/24
		KR 10-0674464 B1	2007/01/30
		KR 10-0736187 B1	2007/07/06
		KR 10-2001-0104366 A	2001/11/24
		KR 10-2006-0092285 A	2006/08/22
		PL 197966 B1	2008/05/30
		PL 350670 A1	2003/01/27
		RU 2243975 C2	2005/01/10
		TW I228130 B	2005/02/21
		WO 00-53644 A1	2000/09/14