(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년06월11일
(11) 등록번호 10-0902218
(24) 등록일자 2009년06월03일

(51) Int. Cl.
C08F 20/06 (2006.01) *C08F 8/00* (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2007-7023967
(22) 출원일자 2007년10월18일
심사청구일자 2007년10월18일
번역문제출일자 2007년10월18일
(65) 공개번호 10-2007-0119040
(43) 공개일자 2007년12월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2006/307792
국제출원일자 2006년04월06일
(87) 국제공개번호 WO 2006/109842
국제공개일자 2006년10월19일
(30) 우선권주장
JP-P-2005-00110960 2005년04월07일 일본(JP)
JP-P-2005-00111204 2005년04월07일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020030081452 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이
일본국 오사카후 오사카시 추오구 고라이바시 4-초메 1-1
(72) 발명자
카와노 다카아기
일본국, 교토 610-0341, 교타나베-시, 쿠와노키 타키기, 2-43
후지마루 히로타마
일본국, 효고 672-8079, 히메지-시, 4-조메 이마자이케시카마-꾸, 44-902
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
손민

전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 신진섭

(54) 폴리아크릴산 (염) 수분-흡수성 수지의 제조방법

(57) 요 약

본 발명은 수분-흡수성 수지의 상반된 물성인 흡수용량과 수용성 폴리머 사이에 개선된 상관관계를 갖고, 중합반응 동안 쉽게 조절되며, 냄새가 나지 않고, 착색이 덜 되며, 높은 흡수 물성을 갖는 수분-흡수성 수지를 고수율로 제조하는 방법을 제공한다. 본 발명에 있어서, 아크릴산 조성물은 0.2~5 중량 ppm의 철 함량 (용매를 제외한 염기 화합물에 대하여)을 포함하는 염기 조성물로 중화되고; 및 이후 결과로서 얻어진 중화 산물을 중합하며, 상기 아크릴산 조성물은 (ⅰ) 아크릴산의 중량에 대하여 함량이 10~200 중량 ppm인 메톡시페놀; 및 (ii) 아크릴산의 중량에 대하여 함량이 0~10 중량 ppm인, 프로토아네모닌 및 푸르푸랄로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함한다.

(72) 발명자

이시자키 쿠니히코

일본국, 오사카 565-0875, 아오야마다이 수이타-시, 2-7-A6-101

와다 카추이우키

일본국, 효고 670-0081, 히메지-시, 4-조메 타데라히가시 10-5

특허청구의 범위

청구항 1

아크릴산 또는 그의 염을 함유하거나, 아크릴산 및 그의 염을 모두 함유하는 아크릴산 조성물을 중합하여 수분-흡수성 수지를 제조하는 방법,

상기 방법은 (a) 염기 조성물로 아크릴산 조성물을 중화하는 단계; 및 그 다음 상기 중화 산물을 중합하여 히드로겔 가교 폴리머를 형성하는 단계를 포함하고,

상기 아크릴산 조성물은 (ⅰ) 아크릴산의 중량에 대하여 함량이 10~200 중량 ppm인 메톡시페놀 ; 및 (ii) 아크릴산의 중량에 대하여 함량이 0~10 중량 ppm인, 프로토아네모닌 및 푸르푸랄로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하며,

상기 염기 조성물은 염기화합물 및 철을 포함하고,

상기 염기 조성물은 Fe_2O_3 형태로 0.2~5 중량 ppm의 철 함량을 가짐.

청구항 2

아크릴산 또는 그의 염을 함유하거나, 아크릴산 및 그의 염을 모두 함유하는 아크릴산 조성물을 중합하여 수분-흡수성 수지를 제조하는 방법,

상기 방법은 (a') 상기 아크릴산 조성물을 중합하여 히드로겔 가교 폴리머를 형성하는 단계; 및 염기 조성물로 상기 히드로겔 가교 폴리머를 중화하는 단계를 포함하고,

상기 아크릴산 조성물은 (ⅰ) 아크릴산의 중량에 대하여 함량이 10~200 중량 ppm인 메톡시페놀 ; 및 (ii) 아크릴산의 중량에 대하여 함량이 0~10 중량 ppm인, 프로토아네모닌 및 푸르푸랄로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함하며,

상기 염기 조성물은 염기화합물 및 철을 포함하고,

상기 염기 조성물은 Fe_2O_3 형태로 0.2~5 중량 ppm의 철 함량을 가짐.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 단계 (a) 또는 상기 단계 (a')를 하나의 단계로서 포함하고,

상기 단계 (a) 또는 단계 (a') 후, (b) 열을 가하여 상기 히드로겔 가교 폴리머를 건조하는 단계 및 (c) 상기 결과로서 얻어지는 히드로겔 가교 폴리머를 열을 가하여 표면 가교화 처리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 염기 화합물이 알칼리-금속 수산화물 또는 알칼리-금속 탄산염인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 염기 화합물이 수산화나트륨 또는 탄산나트륨인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 아크릴산 조성물은 1~1000 중량 ppm의 비중합성 유기화합물을 포함하고, 상기 비중합성 유기화합물은 $(1.0\sim2.5)\times10^4(Jm^{-3})^{1/2}$의 용해도 파라미터를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 킬레이팅제가 상기 아크릴산 조성물 또는 상기 히드로겔 가교 폴리머에 첨가되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 아크릴산 조성물이 (Ⅰ) 아크릴산의 중량에 대하여 함량이 0~0.1 중량 ppm인 페노티아진; (Ⅱ) 아크릴산의 중량에 대하여 함량이 0~5 중량 ppm인, 알데히드 (푸르푸랄은 제외), 및 말레인산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물; 및 (Ⅲ) 아크릴산 중량에 대하여 10~800 중량 ppm인, 아세트산 및 프로피온산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 포화 카복실산을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

<1> 본 발명은 폴리아크릴산(염) 수분-흡수성 수지, 이의 제조방법, 및 수분-흡수성 수지의 제조를 위한 중합반응에 사용되는 아크릴산에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 발명은 특히 수분-흡수성 수지의 상반된 물성인 흡수용량(absorption capacity)과 수용성 폴리머 사이에 개선된 상관관계를 갖는 수분-흡수성 수지에 관한 것이다.

배 경 기 술

<2> 최근, 높은 수분 흡수성을 갖는 수분-흡수성 수지가 개발되었고, 이는 주로 흡수성 물품(예, 일회용 기저귀 및 위생용 냅킨), 농업용, 원예용, 및 산업적 밀봉제용 수분-보지제(water-retaining agents)와 같은 일회용품용으로 빈번히 사용되고 있다. 상기 수분-흡수성 수지에 대하여, 많은 단량체 및 친수성 폴리머들이 그들의 원료물질로 제안되고 있다. 그들 중, 단량체로서 아크릴산 및/또한 이의 염으로부터 수득되는 아크릴의 수분-흡수성 수지가 높은 수분 흡수성으로 인해 산업적으로 가장 보편적으로 사용되고 있다.

<3> 저렴해야 하는 것이 필수적인 일회용 용도(일회용 기저귀 같은)에 수분-흡수성 수지가 일반적으로 사용되므로, 이의 생산성 개선이 매우 요구된다. 또한, 안전성 및 흡수성 물품의 착색에 대한 문제점들을 피해야 한다는 것이 흡수성 물품에 상당히 요구된다. 구체적으로, 상기 수분-흡수성 수지는 아크릴산의 비반응 잔류물을 함유하고 있다. 비록, 미반응 아크릴산의 함량이 수백에서 대략 1000 중량 ppm이라도, 미반응 아크릴산의 함량 감소가 요구된다. 또한, 상기 수분-흡수성 수지는 흡수성 물품에 있는 백색수질과 결합되어 있다. 그러므로 수분-흡수성 수지가 착색에 의해 야기되는 어떤 이물감 또는 외관을 나타내지 않도록 흰색으로 되는 것이 또한 상당히 요구된다.

<4> 또한, 상기 수분-흡수성 수지는 수분-팽창성(water-swellable)이며 수분-불용해성(water-insoluble)이다. 그러나, 특허문헌 1에서 개시된 것과 같이, 상기 수분-흡수성 수지에는, 비가교된 수용성 폴리머 (수용성 성분)가 수 wt %에서 수십 wt %까지의 범위 내로 함유되어 있다. 이러한 수용성 성분의 함량 감소가 또한 요구된다. 게다가, 특허문헌 2에서 개시된 것과 같이, 수분-흡수성 수지를 함유하는 흡수성 물품들은 가압하에서 만족스러운 수분 흡수 물성을 보유할 것이 요구된다.

<5> 상기 문제를 해결하기 위해, 미량의 불순물 함유 단량체를 중합하는 단계를 포함하면서, 수분-흡수성 수지를 생산하는 제조방법이 제안되었다. 상기 방법의 예는 다음을 포함한다: 단량체가 0.1 ppm 이하의 중금속 함량을 갖도록 정제과정을 수행하는 단계 및 상기 단량체의 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 방법 (특허문헌 3); 소량의 아크릴 이량체 또는 올리고머 함유 아크릴산을 사용하여 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 방법 (특허문헌 4 및 5); 아세트산 또는 프로프리온산 함량이 400 ppm 이하가 되도록, 아크릴산을 정제하여 중합하는 단계를 포함하는 방법 (특허문헌 6); 소량의 프로토아네모닌 함유 아크릴산을 사용하여 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 방법 (특허문헌 7); 소량의 푸르푸랄을 함유 아크릴산을 사용하여 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 방법 (특허문헌 8); 및 소량의 히드로퀴논 함유 아크릴산을 사용하여 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 방법 (특허문헌 9). 수분-흡수성 수지용 원료에서 불순물의 양을 감소시키는 단계를 포함하는 방법으로서, 다음의 방법들이 제안되었다: 즉, 알데히드 처리제로 아크릴산을 처리하는 단계를 포함하는 방법 (특허문헌 10), 및 활성 탄소로 아크릴산염을 처리하는 단계를 포함하는 방법 (특허문헌 11).

<6> 특허문헌 3 내지 11에서 개시된 바와 같이, 원료로서의 아크릴산 등을 고순도로 정제하는 단계를 포함하는 방법에 의하여 우수한 물성을 갖는 수분-흡수성 수지를 실현하기 위한 방법이 제안되었다. 그러나, 이러한 방법들은

비용문제 및 수율의 저하 문제를 발생시킨다.

<7> 또한, 결과로서 생긴 수분-흡수성 수지의 물성을 개선하기 위하여 일정량으로 미량 성분을 첨가시키는 단계를 포함하는, 수분-흡수성 수지의 제조를 위한 중합반응 방법이 제안되었다. 이의 예로는 다음을 포함한다: 아크릴산이 10~200 ppm 함량의 메톡시페놀을 함유하는 방법 (특허문헌 12); 11~2000 ppm의 푸르푸랄이 공존하는 방법 (특허문헌 13); 및 금속을 사용하는 방법 (특허문헌 14 및 15). 그러나 특허문헌 12 및 13에서, 제조된 수분-흡수성 수지가 수분-흡수성 수지의 제조과정 중에, 단량체에 함유되어 있는 메톡시페놀 및 푸르푸랄의 산화로 인해 착색 (노란색으로 변함)이 되는 문제점이 발생한다.

<8> [특허문헌 1]

<9> 미국특허번호 제4654039호

<10> [특허문헌 2]

<11> 미국특허번호 제5562646호

<12> [특허문헌 3]

<13> 일본 비심사 특허공개번호 제31306/1991호 (토쿠카이헤이 3-31306)

<14> [특허문헌 4]

<15> 일본 비심사 특허공개번호 제211934/1994호 (토쿠카이헤이 6-211934)

<16> [특허문헌 5]

<17> 국제공개 WO 04/52949

<18> [특허문헌 6]

<19> 국제공개 WO 03/95510

<20> [특허문헌 7]

<21> 유럽특허번호 제1302485호

<22> [특허문헌 8]

<23> 미국 특허출원 공개번호 제2004/0110913호

<24> [특허문헌 9]

<25> 미국특허번호 제6444744호

<26> [특허문헌 10]

<27> 국제공개 WO 03/14172

<28> [특허문헌 11]

<29> 국제 공개 WO 04/52819

<30> [특허문헌 12]

<31> 미국 특허출원 공개번호 제2004/0110914호

<32> [특허문헌 13]

<33> 미국 특허출원 공개번호 제2004/0110897호

<34> [특허문헌 14]

<35> 미국특허번호 제5439993호

<36> [특허문헌 15]

<37> 유럽특허번호 제1457541호

발명의 상세한 설명

<38> 본 발명의 목적은 수분-흡수성 수지의 상반된 물성인 흡수용량과 수용성 폴리머 사이에 개선된 상관관계를 갖고, 중합반응 동안 쉽게 조절되며, 높은 흡수 물성을 유지 및 개선하고, 냄새가 나지 않으며, 무색 수분-흡수성 수지 냄새를 가지고, 고수율로 생산되는 수분-흡수성 수지의 제조방법을 제공하는 것이다.

<39> 상기 목적을 달성하기 위해, 폭넓은 연구의 결과로써, 본 발명의 발명자들은 (i) 특정 미량 성분을 함유하는 아크릴산 및 (ii) 함량이 0.2~5 중량 ppm인 철을 포함하는 염기 화합물을 사용하여 수분-흡수성 수지를 제조함으로써 상기 목적을 달성할 수 있음을 알았고, 이에 본 발명을 완성하게 되었다.

<40> 보다 구체적으로는, 첫 번째 수분-흡수성 수지의 제조방법은 아크릴산 및/또는 이의 염 함유 아크릴산 조성물을 중합하여 수분-흡수성 수지를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 (a) 아크릴산 조성물을 염기 조성물로 중화하는 단계; 및 그 다음 수득한 중화 산물을 중합하여 히드로겔 가교 폴리머를 형성하는 단계를 포함하며, 상기 아크릴산 조성물은 다음을 포함한다: (i) 아크릴산 중량에 대하여 함량이 10~200 중량 ppm인 메톡시페놀; 및 (ii) 아크릴산의 중량에 대하여 함량이 0~10 중량 ppm인, 프로토아네모닌 및 푸르푸랄로 구성된 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물, 상기 염기 조성물은 염기화합물 및 철을 포함하며, 상기 염기 조성물은 함량이 0.2~5 중량 ppm인, Fe_2O_3 형태의 철을 함유한다.

<41> 두 번째 수분-흡수성 수지 제조 방법은 아크릴산 및/또는 이의 염을 함유하는 아크릴산 조성물을 중합하여 수분-흡수성 수지를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 (a') 아크릴산 조성물을 중합하여 히드로겔 가교 폴리머를 형성하는 단계; 및 염기 조성물로 상기 히드로겔 가교 폴리머를 중화하는 단계를 포함하며, 상기 아크릴산 조성물은 다음을 포함한다: (i) 아크릴산의 중량에 대하여 함량이 10~200 중량 ppm인 메톡시페놀; 및 (ii) 아크릴산의 중량에 대하여 함량이 0~10 중량 ppm인, 프로토아네모닌 및 푸르푸랄로 구성된 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물, 상기 염기 조성물은 염기화합물 및 철을 포함하며, 상기 염기 조성물은 함량이 0.2~5 중량 ppm인, Fe_2O_3 형태의 철을 함유한다.

<42> 상기 방법(arrangement)이 수분-흡수성 수지의 상반된 물성인 흡수용량과 수용성 폴리머 사이에 개선된 상관관계를 갖고, 중합반응 동안 쉽게 조절되며, 냄새가 나지 않고, 착색이 덜 되며, 높은 흡수 물성을 갖는 수분-흡수성 수지를 고수율로 제조할 수 있게 한다.

<43> 상기 첫 번째 및 두 번째 수분-흡수성 수지 제조 방법은 바람직하게는 상기 단계 (a) 또는 단계 (a') 후, (b) 열을 가하여 히드로겔 가교 폴리머를 건조하는 단계 및 (c) 상기 수득한 히드로겔 가교 폴리머에 열을 가하여 표면 가교 처리하는 단계를 더 포함한다.

<44> 상기 염기 화합물은 바람직하게는 알칼리-금속 수산화물 또는 알칼리-금속 탄산염이며, 보다 바람직하게는 수산화나트륨 또는 탄산나트륨이다.

<45> 상기 아크릴산 조성물은 $(1.0\sim2.5)\times10^{4}(Jm^{-3})^{1/2}$의 용해도 파라미터를 갖는 것을 특징으로 하는 비중합성 유기화합물을 바람직하게는 1~1000 중량 ppm의 함량으로 갖는다.

<46> 또한, 첫 번째 및 두 번째 수분-흡수성 수지 제조방법은 킬레이팅제가 상기 아크릴산 조성물 또는 상기 히드로겔 가교 폴리머에 첨가되는 것이 바람직하다.

<47> 더욱이, 상기 철은 Fe_2O_3인 것이 바람직하다.

<48> 더더욱이, 상기 아크릴산 조성물이 다음을 갖는 것이 바람직하다: (Ⅰ) 아크릴산의 중량에 대하여 함량 0~0.1 중량 ppm의 페노티아진; (Ⅱ) 아크릴산의 중량에 대하여 함량 0~5 중량 ppm의 함량을 갖는, 알데히드 (푸르푸랄은 제외), 및 말레인산으로 구성된 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물; 및 (Ⅲ) 아크릴산 중량에 대하여 10~800 중량 ppm인, 아세트산 및 프로피온산으로 구성된 군에서 선택되는 적어도 하나의 포화 카복실산.

실 시 예

<49> 본 발명에서 "가교된 수분-흡수성 수지 (crosslinked water-absorbent resin)는 가교 구조를 폴리머에 도입한 결과로써 수분-팽창성(water-swellability) 및 수분-불용성(water-insoluble)을 갖게 된 폴리머를 말하며, 상기 "수분-팽창성"은 적어도 2배, 바람직하게는 5~200 배, 더욱 바람직하게는 20~100 배의 무가압하에서의 (without pressure) 생리 식염수 흡수율 (GVs)을 의미하고, 상기 "수분-불용성"은 상기 수지 내의 수용성 폴리

머 함량이 필수적으로 0~50 wt %, 바람직하게는 0~25 wt %, 보다 바람직하게는 0~15 wt %, 더욱더 바람직하게는 0~10 wt %인 것과 같은 실질적인 수분-불용성을 의미한다. 이러한 물성은 하기 실시예에서 기술한 방법에 의해 측정된다.

<50> 본 발명에서의 폴리아크릴산(염) 수분-흡수성 수지는 주성분으로서 아크릴산 및/또는 이의 염을 함유하는 단량체를 중합반응시킴으로써 수득되는 것 중 하나로, 상기 아크릴산 및/또는 이의 염은 전체 양이 필수적으로 중합반응에 사용되는 전체 단량체 (가교제를 제외함)에 대하여, 필수적으로 당 50~100 mol %, 보다 바람직하게는 70~100 mol %, 더욱더 바람직하게는 90~100 mol %, 특히 바람직하게는 실질적으로 100 mol %인 것이다. 상기 기술한 "단량체(monomer)" 용어는 본 발명에서는 주성분으로서 아크릴산 및/또는 이의 염을 함유하는 단량체를 말하며, 또한 "아크릴산 성분(acrylic acid component)"과 동의어로서 사용됨을 유념하라.

<51> 물성(properties) 면에서, 본 발명에서 사용되는 아크릴산 염(acrylate)은 바람직하게는 알칼리 금속염, 암모늄염, 및 아민염과 같은 아크릴산의 1가 염; 보다 바람직하게는 알칼리 금속 아크릴산 염; 및 더욱더 바람직하게는 나트륨염, 리튬염, 및 칼륨염 중에서 선택되는 알칼리 금속 아크릴산 염이다. 또한, 칼슘염 및 알루미늄염 같은 다가(polyvalent) 금속염은, 본 발명에서 수득된 수분-흡수성 수지가 수분-팽창성을 가지는 한, 함께 병용하여 사용될 수 있을 것이다.

<52> 본 발명에서 수득한 수분-흡수성 수지는, 중화율로 나타낼 경우 폴리머의 산(acid) 그룹의 20~99 mol %, 바람직하게는 50~95 mol %, 보다 바람직하게는 60~90 mol %가 중화되는 수분-흡수성 수지이다. 상기 중화반응은 중화반응 전에 단량체 성분(즉, 중합반응 전 아크릴산 조성물)에 대하여 수행되거나, 또는 중합반응 동안 및/또는 후 히드로겔 가교 폴리머에 대하여 수행될 수 있다. 더욱이, 단량체 성분의 중화반응 및 폴리머의 중화반응은 병용하여 수행될 수 있다. 그러나, 하기에서 기술하고 있는 것과 같이, 단량체 성분으로서 아크릴산, 즉 아크릴산 조성물에 포함되어 있는 아크릴산을 알칼리 처리하는 것이 바람직하다.

<53> (2) 비중합성 유기화합물

<54> 상기 비중합성 유기화합물은 비닐(vinyl) 그룹, 알릴(allyl) 그룹 등으로 형성된 중합성 불포화 결합을 가지지 않는 유기화합물이며, 본 발명에서는 함량 1~1000 중량 ppm의 비중합성 유기화합물을 함유하는 단량체를 사용하는 것이 바람직하며, 상기 비중합성 유기화합물은 $(1.0\sim2.5)\times10^4(Jm^{-3})^{1/2}$의 용해도 파라미터를 갖는다. 다시 말하면, 본 발명의 아크릴산 조성물은 바람직하게는 함량 1~1000 중량 ppm의 비중합성 유기화합물을 함유하며, 상기 비중합성 유기화합물은 $(1.0\sim2.5)\times10^4(Jm^{-3})^{1/2}$의 용해도 파라미터를 갖는다. 본 발명에서의 비중합성 화합물은 중합성 불포화 결합을 가지지 않는 유기화합물임을 유념하라. 상기 유기화합물은 (i) 포화결합을 갖고 열분해 또는 산화제/환원제에 의한 라디칼 중합반응, 자외선 중합반응 또는 감마선 중합반응에 의해 중합되지 않는 화합물, 또는 (ii) 방향족 화합물 같은 유기화합물이다.

<55> 상기 용해도 파라미터 (δ)는 여기서 응집에너지 밀도(cohesive energy density)이며, 하기 방정식으로부터 계산될 수 있다.

<56> $\delta((Jm^{-3})^{1/2}) = \rho \sum G/M$

<57> 여기서, ρ는 밀도 (g/cm^3), G는 홀리 응집에너지 상수 (Holly cohesive energy constants), ∑G는 성분 원자 그룹(component atom groups)의 응집에너지 상수의 총합, ρ 및 G는 25 ± 1 ℃ 온도에서의 값이며, M은 분자량을 나타낸다.

<58> 본 발명에 있어서, 만약 용해도 파라미터 δ가 단위 $(calm^{-3})^{1/2}$로 계산된다면 단위 $(Jm^{-3})^{1/2}$로 적절히 표현될 수 있을 것이다.

<59> 본 발명은 상기 특정 화합물을 특정 양으로 포함하는 단량체를 사용하며, 이로 인해 (i) 수분-흡수성 수지의 상반된 물성인 흡수용량과 수용성 폴리머 사이에 개선된 상관관계를 가지며, (ii) 중합반응 동안 쉽게 조절될 수 있고, (iii) 착색이 덜 되며, (iv) 높은 흡수 물성을 갖는 수분-흡수성 수지를 고수율로 제조할 수 있다. 1 중량 ppm 이하의 함량으로 $(1.0\sim2.5)\times10^4(Jm^{-3})^{1/2}$의 용해도 파라미터를 갖는 비중합성 유기화합물을 함유하는 단량체는 중합반응 동안 조절되기가 어렵기 때문에 바람직하지 않다. 이는 중합반응에 의해 방출된 열로 인해 중합되는 물질의 온도가 과다하게 상승하여 흡수 물성의 감소를 유발하기 때문이다. 반면, 1000 중량 ppm 이상의 함량으로 $(1.0\sim2.5)\times10^4(Jm^{-3})^{1/2}$의 용해도 파라미터를 갖는 비중합성 유기화합물을 함유하는 단량체는 너무

많은 양의 비중합성 유기화합물을 포함하고 있어서 본 발명의 목적을 달성할 수 없고, 또한 결과로서 생긴 수분-흡수성 수지로부터 발생하는 냄새 같은 문제점을 야기할 수 있다.

<60> 따라서, 상기 비중합성 유기화합물이 단량체 (아크릴산 조성물)에 대하여 1~10000 중량 ppm, 바람직하게는 1~500 중량 ppm, 보다 바람직하게는 1~300 중량 ppm, 더욱더 바람직하게는 5~300 중량 ppm, 특히 바람직하게는 10~300 중량 ppm, 가장 바람직하게는 10~100 중량 ppm의 양으로 사용되는 것이다.

<61> 또한, 상기 특정 화합물(비중합성 유기화합물)은 결과로서 생긴 수분-흡수성 수지에서 냄새 및 다른 문제점들이 없도록 이하에서 기술된 것과 같이 특정 가열처리 단계 (예로, 건조 및 표면 처리)에 의해 최종적으로 제거된다.

<62> 상기 비중합성 유기화합물의 용해도 파라미터는 필수적으로 $(1.0\sim2.5)\times10^{4}(Jm^{-3})^{1/2}$, 바람직하게는 $(1.0\sim2.2)\times10^{4}(Jm^{-3})^{1/2}$, 보다 바람직하게는 $(1.1\sim2.0)\times10^{4}(Jm^{-3})^{1/2}$, 더욱더 바람직하게는 $(1.3\sim2.0)\times10^{4}(Jm^{-3})^{1/2}$, 가장 바람직하게는 $(1.5\sim1.9)\times10^{4}(Jm^{-3})^{1/2}$이다.

<63> 보다 구체적으로, 상기 비중합성 유기화합물은 헵탄 (끓는점: 95℃), 디메틸 씨클로헥산 (끓는점: 132℃), 에틸 씨클로헥산, 톨루엔 (끓는점: 110℃), 에틸벤젠 (끓는점: 136℃), 자일렌 (끓는점: 138~144℃), 디에틸 케톤 (끓는점: 101℃), 디이소프로필 케톤 (끓는점: 124~125℃), 메틸 프로필 케톤 (끓는점: 102℃), 메틸 이소부틸 케톤, 메틸-t-부틸 케톤, n-프로필 아세테이트 (끓는점: 101℃), n-부틸 아세테이트 (끓는점: 124~125℃), 디페닐 에테르 (끓는점: 259℃), 및 디페닐 (끓는점: 255℃)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 화합물이다. 상기 비중합성 유기화합물들 중에서, 방향족 화합물이 바람직하며, 중합 물성 및 생산성 관점에서 톨루엔, 디페닐 에테르, 및 디페닐이 특히 바람직하다.

<64> $(1.0\sim2.5)\times10^{4}(Jm^{-3})^{1/2}$의 용해도 파라미터를 갖는 유기화합물들은 아크릴산과 우수한 상용성(compatibility)을 갖고, 중합성 불포화결합을 가지지 않는 유기화합물로서 친유성(lipophilic) 유기화합물로도 불린다. 환경부하(environmental loads)적 관점에서, 상기 비중합성 유기화합물들 중에서, 할로겐 함량을 갖지 않는 유기화합물이 바람직하며, 오직 탄소와 수소로만으로 구성되어 있는 탄화수소가 보다 바람직하다. 또한, 상기 비중합성 유기화합물의 끓는점은 95~300 ℃가 바람직하며, 보다 바람직하게는 130~260 ℃이다. 중합반응 조절(polymerization control) 및 중합반응(polymerization reation)의 관점에서, $2.5\times10^{4}(Jm^{-3})^{1/2}$ 이상의 용해도 파라미터를 갖는 유기화합물은 바람직하지 않다.

<65> 상기 비중합성 유기화합물은 중합반응 전에 단량체 (아크릴산 조성물)에 포함되어 있는 것이 바람직하다. 비중합성 유기화합물을 함유하는 단량체는 단량체 준비 후에 비중합성 유기화합물이 단량체, 즉 아크릴산 조성물의 수용액에 첨가되거나, 비중합성 유기화합물이 단량체 준비중에 단량체, 즉 아크릴산 조성물의 수용액에 첨가되거나, 또는 비중합성 유기화합물이 단량체용으로 원료 (즉, 아크릴산, 가교제, 물, 및 알칼리 화합물을 포함하는 아크릴산 조성물의 구성성분)에 미리 포함되어 있거나 또는 첨가되는 방법으로 준비될 수 있다. 상기 준비방법에서, 비중합성 유기화합물은 소수성 및 일반적으로 불수용성이므로, 미리 아크릴산에 용해되어 있거나 포함되어 있는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 상기 비중합성 유기화합물은 단량체를 준비하는데 사용되는 아크릴산에 미리 포함되어 있거나 첨가되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 비중합성 유기화합물은 중화되지 않은 아크릴산이 단량체 수용액의 준비용으로 사용되도록, 중화되지 않은 아크릴산에 미리 용해되어 있는 것이 바람직하다.

<66> (3) 수분-흡수성 수지 및 아크릴산 조성물의 제조를 위한 중합반응에서 사용되는 아크릴산

<67> 아크릴산을 제조하기 위한 알려진 산업적 방법의 예는 프로필렌 및/또는 아크롤레인(acrolein)의 촉매적 기상 산화 (catalytic gas phase oxidation)법, 에틸렌 시아노히드린(cyanohydrin)법, 고압 렙페(Reppe)법, 개량된 렙페법, 케텐법, 및 아크릴로나이트릴(acrylonitrile) 가수분해법이 있다. 상기 방법들 중, 프로필렌 및/또는 아크롤레인의 촉매적 기상 산화법이 가장 일반적으로 사용되고 있다. 그리고, 본 발명에 있어서, 상기 촉매적 기상 산화법에 의해 수득되는 아크릴산이 사용되는 것이 바람직하다. 촉매적 기상 산화법에 의해 수득되는 이러한 아크릴산은 일반적으로 대략 2000 중량 ppm 이상의 양으로 불순물을 포함한다. 불순물을 함유하고 있는 상기 아크릴산은 여기서는 아크릴산 조성물로도 언급될 수 있다.

<68> 본 발명에 따른 수분-흡수성 수지를 제조하는 방법 중 하나에서, 아크릴산 외에도 1~1000 중량 ppm의 비중합성 유기화합물을 함유하는 아크릴산 조성물이 사용되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 상기 아크릴산 조성물은

1~1000 중량 ppm, 바람직하게는 1~500 중량 ppm, 보다 바람직하게는 1~300 중량 ppm의 총량으로(중화되지 않은 아크릴산에 대한 중량에 기초; 이하 생략) β-히드록시프로피온산(β-hydroxypropionic acid) 및/또는 아크릴산 이량체를 추가로 더 포함하며, 또한 10~200 중량 ppm의 메톡시페놀을 포함한다.

<69> 전술한 메톡시페놀의 구체적인 예로는 o-, m-, p-메톡시페놀 및 메틸, t-부틸, 또는 히드록실 같은 치환기를 적어도 하나를 갖는 메톡시페놀을 포함한다. 본 발명에 있어서, p-메톡시페놀이 특히 바람직하다. 메톡시페놀의 함량은 10~200 중량 ppm 범위, 바람직하게는 10~100 중량 ppm 범위 내, 보다 바람직하게는 10~90 중량 ppm 범위 내, 더욱더 바람직하게는 10~80 중량 ppm 범위 내, 가장 바람직하게는 10~70 중량 ppm 범위 내이다. p-메톡시페놀 함량이 200 중량 ppm 이상인 경우에는, 수득한 수분-흡수성 수지가 착색 (노란색을 띠게 되거나 노란색으로 변함)되는 문제점이 발생한다. 반면, p-메톡시페놀 함량이 10 중량 ppm 이하인 경우, 특히 p-메톡시페놀 함량이 5 중량 ppm 이하인 경우, 다른 말로, 중합반응 저해제인 p-메톡시페놀이 증류와 같은 정제에 의해 제거된 경우에는, 중합반응이 의도적으로 개시되기 전에 일어날 수 있을 뿐만 아니라, 놀랍게도 중합반응속도가 오히려 늦어지게 되는 위험이 있다.

<70> 상기 (ⅰ) 비중합성 유기화합물 및 (ii) β-히드록시프로피온산 및/또는 아크릴산 이량체가 전체 양에서 1 중량 ppm 이하로 함유되면 중합반응에 의해 방출된 열로 인해 중합되는 물질의 온도가 과다하게 상승하여 중합반응을 조절하기 어렵게 되고, 흡수 물성의 열화(degradation)를 유발한다. 상기 (ⅰ) 비중합성 유기화합물 및 (ii) β-히드록시프로피온산 및/또는 아크릴산 이량체가 전체 양에서 너무 많이 함유되어 있으면 수분-흡수성 수지에서 잔류 단량체 함량 (잔류 아크릴산)의 증가를 유발한다.

<71> 메톡시페놀은 별론으로 하고, 다른 중합반응 저해제가 본 발명의 제조방법에서 사용된 아크릴산 조성물에 사용될 수 있다. 예로, 페노티아진(phenothiazine), 히드로퀴논(hydroquinone), 구리염(copper salts) 및 메틸렌 블루는 효과적인 중합반응 저해제이다. 그러나, 상기 중합반응 저해제들은 메톡시페놀과는 다르게 중합반응을 손상시킨다. 상기 중합반응 저해제의 함량이 낮은 것이 바람직한데, 중합반응 저해제의 함량이 0~0.1 중량 ppm인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0 중량 ppm (검출한계 이하)이다.

<72> 본 발명의 제조방법에서 사용되는 아크릴 조성물은 프로토아네모닌 및/또는 푸르푸랄을 함유할 수 있다. 상기 프로토아네모닌 및/또는 푸르푸랄의 함량이 증가함에 따라, 중합반응 시간 (중합반응 온도가 최고점에 도달될 때까지의 경과시간)이 길어져 잔여 단량체 함량이 증가하게 될 뿐만 아니라, 흡수용량(absorption capacity)이 조금 증가하는 것에 비해 수용성 성분 함량이 상당히 증가하여 상대적으로 물성(properties)의 저하를 초래한다. 결과로서 생긴 수분-흡수성 수지의 물성의 증대 및 성능(performances)면에서, 아크릴산의 프로토아네모닌 및/또는 푸르푸랄의 함량이 0~20 중량 ppm 범위 내인 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 아크릴산의 프로토아네모닌 및/또는 푸르푸랄의 함량이 10 중량 ppm 이하인 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 0.01~5 중량 ppm 범위, 더더욱 바람직하게는 0.05~2 중량 ppm, 특히 바람직하게는 0.1~1 중량 ppm 범위 내이다.

<73> 또한, 본 발명의 제조방법에서 사용되는 아크릴산 조성물은 푸르푸랄을 제외한, 알데히드 및/또는 말레인산 함량이 낮은 것이 바람직하다. 상기 알데히드 및/또는 말레인산 함량은 아크릴산의 중량에 대하여 0~5 중량 ppm인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 0~3 중량 ppm, 더더욱 바람직하게는 0~1 중량 ppm, 특히 바람직하게는 0 중량 ppm (검출한계 이하)이다. 푸르푸랄을 제외한 알데히드의 예로 벤조산 알데히드(benzoic aldehyde), 아크롤레인, 및 아세트알데히드가 있다.

<74> 더욱이, 본 발명의 제조방법에서 사용되는 아크릴산 조성물은 아세트산 및/또는 프로피온산으로 구성된 포화 카복실산을 함유한다. 포화 카복실산의 함량은 아크릴산의 중량에 대하여 1000 중량 ppm 이하인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 10~800 중량 ppm, 특히 바람직하게는 100~500 중량 ppm이다. 상기 포화 카복실산은 비중합성이며 휘발성이므로, 상기 포화 카복실산의 함량이 1000 중량 ppm 이상일 경우 냄새문제를 발생시킨다. 그러므로, 결과로서 생긴 수분-흡수성 수지가 안전한 항균활성을 가지도록 해주기 때문에 포화 카복실산의 함량이 낮은 것이 바람직하다.

<75> 본 발명에 있어서, 전술한 아크릴산 조성물을 수득하기 위한 방법의 실시예로는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 하기 방법 (A)에서 (D)를 포함한다. 아크릴산 조성물 내에 함유된 성분의 정량화는 액체크로마토그래피 또는 가수 크로마토그래피에 의해 수행될 수 있다.

<76> 방법 (A): 200 중량 ppm 이상의 함량으로, 중합반응 저해제인 p-메톡시페놀을 함유하는, 상업적으로 입수가능한 아크릴산 또는 이러한 아크릴산의 수용액을 증류하여 메톡시페놀 (예로, p-메톡시페놀 (끓는점: 113~115 ℃/5 mmHg))의 함량을 상기 상술한 함량에 맞추는 단계를 포함하는 방법.

<77> 방법 (B): p-메톡시페놀과 같은 메톡시페놀을 처음에 함유하고 있지 않은 아크릴산 또는 이러한 아크릴산의 수용액에 중합반응 저해제로서 메톡시페놀을 첨가하는 단계를 포함하는 방법.

<78> 방법 (C): 아크릴산을 제조하는 동안, 메톡시페놀 (p-메톡시페놀)의 함량이 본 발명에서 정한 함량에 맞추는 단계를 포함하는 방법.

<79> 방법 (D): 메톡시페놀 (예로, p-메톡시페놀)의 함량이 각기 다른 아크릴산을 블렌딩하여, 메톡시페놀의 함량을 본 발명에서 정한 함량에 맞추는 단계를 포함하는 방법.

<80> 방법 (A) 내지 (D)에 있어서, 아크릴산 (끓는점: 139 ℃)에 상술한 양으로 3~5 $(Jm^{-3})^{1/2}$의 용해도 파라미터를 갖는 비중합성 유기화합물, 및 상술한 양으로 β-히드록시프로피온산 및/또는 아크릴산 이량체가 동시에 준비될 수 있다.

<81> 상기 방법 (A)에서 아크릴산 조성물 (또한 불순물과 같은 미량 성분(trace components)을 함유하는 아크릴산이라고도 함)을 수득하기 위한 방법의 구체적인 예는 증류, 결정화, 또는 이온-교환 수지에 의한 흡착을 포함하는 방법들이 있다. 이하에서는, 증류 및 결정화를 포함하는 방법의 예들을 기술하고자 한다.

<82> 다음 단계를 포함하는 방법: 응축기(condenser), 증류액-추출 튜브(distillate-extracting tube), 및 칼럼의 상단부에는 환류-공급용기(reflux-supplying tube)가 장착되고, 추가적으로 칼럼의 하부에 보일러(boiler)와 원료-물질-액체-공급 튜브(raw-material-liquid-supplying tube)를 가지며, 또한 추가적으로 응축기 상부에는 안정화제 공급 튜브(stabilizing-agent-supplying tube)를 갖는 증류 칼럼(distillation column)에서 상업적으로 입수가능한 아크릴산을 증류하고, 미리 결정된 함량으로 메톡시페놀을 함유하는 아크릴산 조성물을 얻는 단계.

<83> 상업적으로 입수할 수 있는 아크릴산을 결정화장치에 도입하여, 미리 결정된 함량으로 메톡시페놀을 함유하는 아크릴산 조성물을 얻는 단계를 포함하는 방법.

<84> 상기 이전의 방법에서, 증류하는 동안, 메톡시페놀을 첨가하는 방법은 상기 방법에 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 메톡시페놀은 분말형태나 아크릴산 내의 용액형태로 직접 첨가될 수 있다. 상기 나중의 방법에서 사용될 수 있는 적절한 장치는 일본 심사특허 공개공보 제41637/1978호 (특공소 53-41637)에 개시되어 있다.

<85> 수분-흡수성 수지를 제조하는데 있어서, 중합반응을 준비하는 단계에 아크릴산 (불순물로서 미량 성분을 함유하는 아크릴산)의 정제에 의해 중합 저해제 및 아크릴산 이량체와 같은 불순물을 제거하는 기술이 또한 알려져 있다 (일본 비심사 특허 공개공보 제211934/1994, 일본 비심사 특허 공개공보 제31306/1991, 유럽특허번호 제0942014호, 및 유럽특허번호 제0574260호). 그러나, 아크릴산이 중합반응을 준비하는 단계에서 정제되는 경우, 증류 후에는 아크릴산의 p-메톡시페놀 함량이 실질적으로 ND (검출불가능(Non-Detectable)/검출한계 1중량 ppm/UV로 정량화함)가 되는데, 이는 아크릴산과 p-메톡시페놀의 끓는점이 차이 나기 때문이다.

<86> 따라서, 아크릴산을 정제하기 위해 수행되는 종래 기술들이, 200 중량 ppm 이상의 p-메톡시페놀의 함량을 갖는, 상업적으로 입수가능한 아크릴산에도 적용되더라도, 상기 p-메톡시페놀의 함량을 10~200 중량 ppm의 특정 범위내로 조정하는 것은 불가능하거나 극히 어렵다. 상기 조정(adjustment)을 위해, 상기 방법 (A) 내지 (D)와 같은 방법을 의도적으로 수행하는 것이 필요하다.

<87> (4) 염기 조성물(basic composition)

<88> 여기서 "염기 조성물"은 염기 화합물을 함유하는 조성물을 의미한다. 본 발명에 있어서, 상기 염기성 조성물은 상기 염기 화합물뿐만 아니라, 하기에서 기술될 철(즉, 철-함유 화합물)을 포함하는 것이 바람직하다.

<89> 본 발명에서 사용된 것과 같은 염기 화합물의 예로는 알칼리-금속(alkaline-metal) (수소)탄산염((hydrogen)carbonate), 알칼리-금속 수산화물(hydroxides), 암모니아, 및 유기 아민이 있다. 그러나, 보다 우수한 물성을 갖는 수분-흡수성 수지를 얻기 위해, 강-알칼리성 물질, 즉 수산화나트륨(sodium hydroxide), 수산화 칼륨, 및 수산화 리튬 같은 알칼리-금속 수산화물이 바람직하다. 상기 나열된 알칼리-금속 수산화물 중에서 수산화나트륨이 특히 바람직하다. 수산화나트륨은 일반적으로 탄산나트륨(sodium carbonate) 및/또는 염화나트륨을 약 0~5 %의 함량으로 갖는다. 이러한 수산화나트륨 역시 본 발명에 바람직하게 적용된다.

<90> 특허문헌 3에서 개재된 것처럼, 단량체의 수용액에 중금속 함량이 0.1 중량 ppm 이상일 경우 수분-흡수성 수지에서 잔류 단량체의 함량을 증가시킨다는 것이 알려져 있다. 이에 반하여, 본 발명의 방법, 즉 (i) 특정 미량 성분 함유 아크릴산 및 (ii) 특정 양(0.2~5 중량 ppm) (Fe_2O_3 형태의 중량에 기초)의 철 함유 염기 조성물 (바람직하게는, 철 및 가성소다(caustic soda)를 함유하는 염기 조성물)을 사용하여 아크릴산 단량체를 준비하는 단

계를 포함하는 방법에 의할 경우, 본 발명의 방법이 중합반응 시간을 단축하고, 수용성 성분 함량을 감소시키며, 덜 착색된 수분-흡수성 수지를 달성할 수 있음을 알게 되었다.

<91> 또한, 특허문헌 3은 중금속 함량을 0.1 중량 ppm으로, 바람직하게는 0.02 중량 ppm 이하로 감소시키기 위한 기술(tehniques)로서, 아크릴산의 증류 및 가성소다의 활성 탄소 처리를 개시하고 있다. 그러나, 특허문헌 3은 본 발명에서 사용되는 메톡시페놀에 대해서는 개시하고 있지 않다. 특허문헌 3의 아크릴산이 200 중량 ppm 이상의 함량으로 메톡시페놀을 함유하고 있더라도, 높은 끓는점을 갖는 메톡시페놀 (p-메톡시페놀은 끓는점이 113~115 ℃ /5mmHg 임)은 특허문헌 3에서 개시된 것처럼 아크릴산(끓는점: 139 ℃)의 증류 및 정제에 의해 제거된다. 상기 결과로부터, 증류된 아크릴산에서의 메톡시페놀의 함량은 실질적으로 0 중량 ppm (검출한계 이하)이 된다. 또한, 특허문헌 3은 수분-흡수성 수지를 제조하는 방법에서 중합반응 동안 중금속의 효과에 대하여는 전체적으로 개시하고 있지 않다.

<92> 보다 상세하게는, 본 발명에서 사용된 것과 같은 염기 조성물은 염기화합물 및 철을 함유한다. 상기 염기조성물은 필수적으로 염기조성물의 고형분에 대하여 철 함량(Fe_2O_3 형태의 중량에 기초)이 0.01~10.0 중량 ppm이며, 바람직하게는 0.2~5.0 중량 ppm 범위 내, 보다 바람직하게는 0.5~5.0 중량 ppm 범위 내의 철 함량을 갖는다. 철 함량이 0.01 중량 ppm 이하인 경우, 중합반응이 중합반응 개시제의 첨가 이전에 일어날 수 있는 위험이 있을 뿐만 아니라, 심지어 중합반응 개시제를 첨가시킨 후에도 중합반응이 느려질 가능성을 초래한다. 본 발명에서 사용되는 철은 Fe 이온일 수 있다; 그러나, 효과 측면에서 3가 철이 바람직하고, 특히 Fe_2O_3이 바람직하다.

<93> 본 발명에 있어서, 0.01~10.0 중량 ppm의 철 함량을 갖는 염기 조성물을 수득하는 방법의 예는, 이에 제한되는 것은 아니지만, 다음의 방법 (A) 및 (B)가 있다:

<94> 방법 (A): 상업적으로 입수할 수 있는 염기 화합물로부터 철-함유 화합물 함량 (Fe_2O_3 형태의 중량에 기초함)이 0.01~10.0 중량 ppm인 염기 화합물을 선택하는 방법; 및

<95> 방법 (B): 철-함유 화합물 함량 (Fe_2O_3 형태의 중량에 기초함)이 10.0 중량 ppm 이상인 염기 화합물로부터 활성 탄소, 킬레이팅-이온 교환 수지, 킬레이팅제 등을 사용하여 철을 제거하거나 감소시켜, 이에 철을 첨가함으로써 철 함량이 0.01~10.0 중량 ppm의 범위 내가 되도록 염기화합물을 조정하는 방법.

<96> 본 발명에 있어서, Fe_2O_3과 같은 철의 첨가가 필요하다면, 상기 철은 단량체 (즉, 아크릴산 조성물)나 염기조성물에 첨가될 수 있다.

<97> (5) 아크릴산에 알칼리 처리

<98> 본 발명에 따른 수분-흡수성 수지를 제조하는 방법은 미량 성분을 포함하는 전술한 아크릴산으로부터 단량체 성분을 준비하는 단계를 포함한다. 상기 단계에서, 아크릴산을 전술한 염기 조성물로 알칼리 처리함으로써 아크릴산을 염기 조성물로 중화하는 것이 바람직하다. 한 예로, 상기 아크릴산 조성물을 염기 조성물로 중화하는 것이 바람직하다.

<99> 본 발명에서 언급된 것과 같이, 상기 알칼리 처리는 처리되는 아크릴산이 일정 온도 (고-온 중화) 이상의 온도에서 중화되거나, 일정 중화율 (고-중화) 이상의 중화율(neutralization ratio)에서 중화되는 것을 의미한다. 상기 알칼리 처리는 아크릴산의 중합반응을 훨씬 증진시킨다. 이에 대한 구체적인 예는 다음을 포함한다: 아크릴산 조성물이 점진적으로 일정 함량의 염기조성물에 첨가되어 강한 알칼리 영역을 얻는 방법: 및 아크릴산 조성물 및 강-알칼리성 염기 조성물을 함께 관-혼합(line-mixing)하여 중화와 동시에 알칼리 처리를 수행하는 방법.

<100> 고온 중화의 경우, 알칼리 처리에 있어 온도는 일반적인 중화에 있어서의 온도보다 높다. 보다 구체적으로는, 알칼리 처리에서의 온도는 30 ℃에서 끓는점 범위 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 40 ℃에서 끓는점 범위, 더욱더 바람직하게는 50 ℃에서 끓는점 범위, 특히 바람직하게는 60 ℃에서 끓는점 범위 이상인 것이다. 알칼리 처리에 있어서, 온도가 낮거나, 강염기가 사용되지 않거나, 더욱이 중화가 아직 완료되지 않는 경우에는, 상기 중합반응성이 매우 낮아 정제된 아크릴산이 사용되더라도 물성면에서 역시 열등한 결과물이 얻어지게 될 수 있다.

<101> 고 중화(high neutralization)에 관한 한, 이러한 알칼리 처리는 아크릴산의 중화율이 실질적으로 100 mol %가 되도록 과량의 알칼리 존재하에서 수행되는 것이 바람직하다. 알칼리의 양은 아크릴산의 100 mol %를 중화하는데 필요한 함량 이상일 수 있다.

<102> 중화를 위하여 사용되는 염기 조성물에 함유된 염기 화합물의 예는 수산화 나트륨, 수산화 칼륨 및 수산화 리튬 같은 알칼리-금속 수산화물을 포함한다. 상기 열거된 알칼리-금속 수산화물 중에서, 수산화 나트륨이 특히 바람직하다. 알칼리 처리에 있어서, 특히, 강-알칼리 처리에 있어서, 상기 아크릴산은 바람직하게는 10~80 wt %, 보다 바람직하게는 20~60 wt %, 더욱더 바람직하게는 30~50 wt %의 후-중화(post-neutralization) 아크릴산 염 농도를 포함하는 수용액 또는 수분 산액을 형성하는 방식으로 처리된다. 상기 알칼리 처리시간, 특히 과량의 알칼리 존재하에 알칼리 처리를 수행하는 경우에 있어서의 처리시간은 바람직하게는 1초~2시간의 범위 내, 보다 바람직하게는 5초~1시간 범위 내에서 적절히 결정된다.

<103> 더욱이, 상기 알칼리 처리는 안정화를 위해 산소의 존재하에서 수행된다. 바람직하게는, 아크릴산 (또는 염) 수용액 (즉, 아크릴산 조성물의 수용액)이 산소를 바람직하게는 0.5~20 ppm, 보다 바람직하게는 1~15 ppm, 더욱더 바람직하게는 1.5~10 ppm 범위 내로 함유하는 상태에서 상기 알칼리처리가 수행되는 것이다. 산소 함량이 낮은 경우에 알칼리 처리에 있어서 단량체의 안정성 문제가 있다. 알칼리 처리는 산소나 공기 분위기하에서 수행되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 산소나 공기의 송풍 및/또는 전입 과정 동안 수행되는 것이다. 상기 산소 함량은 용존산소계(dissolved oxygen meter) (예로, 막-형 폴라로그래프(membrane-type polarograph))로 측정될 수 있다. 이와 같이 수득한 단량체는 0.5 이하의 혼탁도(turbidity) (JIS K-0101에 의해 표현됨)를 가지는 것이 바람직하다.

<104> (6) 다른 단량체

<105> 단량체는 앞서 특정된 범위 내에서 아크릴산 및/또는 이의 염을 포함한다. 상기 단량체는 다른 단량체와 병용하여 사용될 수 있다. 다른 말로, 본 발명에 있어서, 아크릴산 조성물이 전술한 범위 내에서 아크릴산 및/또는 이의 염을 함유할 수 있고, 또한 다른 단량체도 함유할 수 있다.

<106> 병용하여 사용될 수 있는 이러한 단량체의 예는 후술하는 미국특허 및 유럽특허에 개시되는 단량체들을 포함한다. 이에 대한 구체적인 예는 아크릴산 및/또는 이의 염을 수용성 또는 소수성 불포화 단량체로 공중합 함으로써 수득되는 공중합체(copolymer)를 더 포함한다. 상기 수용성 또는 소수성 불포화 단량체의 예는 메타크릴산(methacrylic acid), (무수의) 말레인산(maleic acid), 푸마르산(fumaric acid), 크로톤산(crotonic acid), 이타콘산(itaconic acid), 비닐설폰산(vinylsulfonic acid), 2-(메트)아크릴아미도-2-메틸프로판설폰산(2-(meth)acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid), (메트)아크릴옥시알칸설폰산((meth)acryloxyalkanesulfonic acid), 및 이들의 알칼리 금속염과 암모늄염, 및 추가로, N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐아세트아미드, (메트)아크릴아미드, N-이소프로필(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴산염, 메톡시폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴산염, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴산염, 이소부틸렌, 및 라우릴(lauryl) (메트)아크릴산염이 있다.

<107> 본 발명에서 사용된 가교방법은 특별히 제한되는 것은 아니나, 이에 대한 예는 다음을 포함한다: (A) 중합반응 동안 및/또는 후에 가교제를 첨가하여 후-가교화(post-crosslinking)하는 단계를 포함하는 방법; (B) 라디칼 중합반응 개시제를이용하여 라디칼 가교를 수행하는 방법; 및 (C) 전자빔에 의한 가교와 같은 방사선 가교를 수행하는 방법. 그러나, 바람직한 방법은 (D) 미리 정해진 양의 내부 가교제를 단량체에 미리 첨가하고 나서, 가교반응이 수행되는 것과 동시 및/또는 후에 중합반응을 수행하는 단계를 포함하는 방법이다.

<108> 본 발명에서 사용된 내부 가교제의 예로는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, (폴리)에틸렌 글리콜 디(메트)아크릴산염, (폴리)프로필렌 글리콜 디(메트)아크실산염, (폴리옥시에틸렌) 트리메틸올프로판(trimethylolpropane) 트리(메트)아크릴산염, 트리메틸올프로판 디(메트)아크릴산염, 폴리에틸렌 글리콜 디(β-아크릴로일옥시프로피온에스테르), 트리메틸올프로판 트리(β-아크릴로일옥시프로피온 에스테르), 폴리(메트)알릴옥시알칸, 폴리에틸렌 글리콜 디글리시딜(diglycidyl) 에테르, 에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜, 및 글리세롤이 있다. 상기 내부-가교제는 단독으로 또는 상호간에 병용하여 사용될 수 있다. 말하자면, 적어도 하나의 내부-가교제가 사용될 때, 예로, 결과로서 생긴 수분-흡수성 수지의 흡수 물성을 고려하여, 필수 성분으로서 적어도 두 개의 중합성 불포화 그룹을 갖는 화합물이 중합반응 동안 사용되는 것이 바람직하다.

<109> 상기 내부 가교제의 양은 전술한 단량체에 대해 바람직하게는 0.005~2 mol %, 보다 바람직하게는 0.01~1 mol %, 더욱더 바람직하게는 0.05~0.2 mol % 범위 내이다. 상기 내부 가교제의 양이 0.005 mol % 미만이거나 2 mol %를 초과하는 경우에는 원하는 흡수 물성(absorption properties)을 얻을 수 없는 가능성이 있다.

<110> 단량체 성분이 이의 수용액 형태로 사용될 때, 역상(reversed-phase) 현탁(suspension) 중합반응 또는 수용액 중합반응이 중합반응 단계에서 수행되는 경우에는, 이러한 수용액 (이하, "단량체 수용액(aqueous monomer

solution)"으로 나타냄)에서의 단량체 성분의 농도는 결과로서 생긴 물성면에서 바람직하게는 10~70 wt %, 보다 바람직하게는 15~65 wt %, 더욱더 바람직하게는 30~55 wt % 이나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 수용액 중합반응 또는 역상 현탁 중합반응이 수행될 때, 물 이외에도 필요시 용매가 병용하여 함께 사용될 수 있고, 병용하여 사용될 수 있는 상기 용매의 종류는 특별히 제한되는 것은 아니다.

<111> 중합반응을 수행함에 있어서, 예로 0~50 wt %, 바람직하게는 0~20 wt %의 수용성 수지 또는 수분-흡수성 수지, 각종 발포제(foaming agents) (예로, 탄산염(carbonate), 아조 화합물, 기포), 계면활성제, 킬레이팅제, 사슬 이동제(chain transfer agents)를, 예를 들면 0~5 wt %, 바람직하게는 0~1 wt %으로 수분-흡수성 수지의 물성을 개선하기 위해 첨가될 수 있다.

<112> (7) 중합반응을 수행하는 단계 (단계 (a)).

<113> 단량체 성분을 중합하는 단계에 있어서, 성능(performance) 또는 중합 조절의 용이성이라는 관점에서, 수용액 중합반응 또는 역상 현탁 중합반응이 상기 단량체 성분이 이의 수용액의 형태로 사용되는 것과 같은 방식으로 수행된다. 이러한 중합반응 방법은 공기 분위기하에서 수행될 수 있다. 상기 중합반응 방법은 질소 또는 아르곤 같은 불활성 가스 분위기 (예로, 1 % 산소 또는 1 % 이하의 산소)에서 수행되는 것이 바람직하다. 또한, 상기 단량체 성분은 대기중 용존 산소가 충분히 비활성 기체로 대체 (1 ppm 이하의 산소)된 후 중합반응용으로 사용되는 것이 바람직하다. 본 발명은 높은 생산성을 가지고, 높은 물성을 주나 종래에 중합반응을 조절하는데 어려움을 야기하는 수용액 중합반응용으로 특히 바람직하다. 특히 바람직한 수용액 중합반응의 예는 연속 벨트 중합반응(continuous belt polymerization) 및 연속 또는 회분식 니더(kneader) 중합반응이 있다.

<114> 상기 역상 현탁 중합반응은 단량체 수용액이 소수성 유기용매에 현탁되는 중합반응 방법이고, 그러한 예들은 미국특허 제4,093,776호, 미국특허 제4,367,323호, 미국특허 제4,446,261호, 미국특허 제4,683,274호, 및 미국특허 제5,244,735호와 같은 미국특허에 기술되어 있다. 상기 수용액 중합반응은 단량체 수용액이 어떠한 분산용매도 사용하지 않고 중합되는 중합반응 방법이며, 이의 예는 미국특허 제4,625,001호, 미국특허 제4,873,299호, 미국특허 제4,286,082호 미국특허 제4,973,632호, 미국특허 제4,985,518호, 미국특허 제5,124,416호, 미국특허 제5,250,640호, 미국특허 제5,264,495호, 미국특허 제5,145,906호, 및 미국특허 제5,380,808호 같은 미국특허, 및 EP 0811636, EP 0955086, EP 0922717, 및 EP 1178059와 같은 유럽특허에 개시되어 있다. 단량체, 가교제, 중합반응 개시제, 및 상기 열거한 특허문헌에서 개시된 다른 첨가물들을 본 발명에 적용할 수 있다.

<115> 더욱이, 본 발명에 있어서, 본 발명의 목적인 ｉ) 개선된 흡수 물성을 갖고 (ii) 착색이 보다 적게 된 수분-흡수성 수지를 얻기 위해, 전술된 단량체 성분이 중합되는 경우, 단량체 성분의 준비 및/또는 아크릴산의 중화의 종점과 중합반응의 개시 사이의 전체 시간이 짧으면 짧을수록 바람직하다.

<116> 구체적으로는, 중합반응은 단량체 성분의 준비 및/또는 아크릴산의 중화 후, 24시간 내에 개시되는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 12시간, 더욱더 바람직하게는 3시간, 특히 바람직하게는 1시간 내이다. 산업적으로, 중화 및/또는 단량체 성분의 준비는 탱크에서 대량으로 수행된다. 그러므로 체류시간(residence time)이 24시간을 초과하는 것이 보통이다. 그러나, 단량체 성분의 준비 및/또는 아크릴산의 중화 후의 시간이 길면 길수록 잔류 단량체 함량이 많아지고, 착색이 나빠진다는 사실을 본 발명자들이 발견하였다. 이와 같이, 체류시간을 짧게 하기 위해, 중합반응이 회분식 또는 연속식으로 수행되도록 연속적으로 중화 및 단량체의 준비가 이루어진다. 바람직하게는, 중합반응이 연속적으로 수행되는 것이다.

<117> 상기 단량체 수용액이 중합되는 경우, 예를 들면 하기 중합반응 개시제 중 적어도 하나가 사용될 수 있다: 과황산(persulfate) 칼륨, 과황산 암모늄, 및 과황산 나트륨 같은 과황산 염; 및 t-부틸 과산화수소(hydroperoxide), 과산화수소(hydrogen peroxide), 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판) 이염산염(dihydrochloride), 2-히드록시-1-페닐프로판-1-온, 및 벤조인 메틸 에테르. 더욱이, 산화환원 개시제는 상기 중합반응 개시제의 분해를 촉진하는 환원제를 상기 중합반응 개시제와 함께 사용하여 서로를 각각 결합시킴으로써 이용될 수 있다. 상기 환원제의 예로는 다음을 포함한다: 아황산 나트륨, 아황산 수소나트륨(sodium hydrogensulfite)과 같은 아황산(sulfurous acid) (또는 (중아황산염((bi)sulfite))); L-아스코브산(또는 이의 염); 제1철(ferrous salt)과 같은 환원성 금속(또는 이의 염); 및 아민; 그리고 상기 환원제를 과황산 염 및/또는 과산화물(peroxide)과 결합시킨 산화환원 중합반응 개시제가 사용되는 것이 바람직하나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다. 사용되는 중합반응 개시제 또는 환원제의 양은 단량체 성분에 대하여 바람직하게는 0.001~2 mol % 범위 내인 것이 일반적이며, 보다 바람직하게는 0.01~0.5 mol % 이다.

<118> 상기 중합반응 개시제 중에서, 본 발명의 수분-흡수성 수지의 훨씬 낮은 착색화도(colorability) 및 낮은 황색

화(yellowing)를 얻기 위하여 바람직하게는 과산화수소 및/또는 (수소)아황산염, 보다 바람직하게는 과산화수소를 사용한다. 다른 중합반응 개시제, 특히 과황산(persulfate) 또는 아조 화합물이 과산화수소 및/또는 (수소)아황산염과 병용하여 추가로 사용될 수 있다. 사용되는 과산화수소 및/또는 (수소)아황산염의 양은 0.00001~0.1 g/(단량체의 mol)의 범위 내가 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.0001~0.01 g/(단량체의 mol)이고, 또한 이와 함께 사용되는 상기 다른 중합반응 개시제의 양보다 작다. 덧붙여 말하자면, 상기 아조 화합물은 낮은 착색화에 대한 훌륭한 효과를 나타내나, 과황산의 과도한 사용은 물성 저하 및/또는 착색화를 초래한다. 그러므로 과황산은 전술한 범위 내에서 병용하여 사용되는 것이 바람직하다.

<119> 또한, 중합반응은 상기 중합반응 개시제를 사용하는 대신, 방사능(radiation), 전자 빔(electron beams), 및 자외선과 같은 활성 에너지선(active energy ray)으로 반응계를 조사(irradiating)하거나, 이러한 활성 에너지선을 상기 중합반응 개시제와 함께 병용하여 사용함으로써 수행될 수 있다.

<120> 상기 중합반응에서 반응온도 및 시간은 특별히 제한되는 것은 아니며, 친수성 단량체와 중합반응 개시제 및 반응온도 각각의 종류와 같은 인자(factors)에 따라 적절히 조절할 수 있다. 그러나, 중합반응은 끓는점보다 높은 않은 온도에서, 바람직하게는 3시간 내에서, 보다 바람직하게는 1시간 내, 더욱더 바람직하게는 0.5시간 내에서 수행되는 것이 일반적이며, 온도는 바람직하게는 150 ℃ 이하의 정점 온도, 보다 바람직하게는 90~120 ℃의 범위 내이다. 또한, 중합반응 동안 기화되는 물 및/또는 아크릴산은 필요시 포집된 후 수분-흡수성 수지를 제조하기 위해 리사이클될 수 있다.

<121> 또한, 본 발명은 라인당 일정 양 이상의 대규모 생산, 특히 연속적인 생산에 적합하다. 본 발명의 효과는 실험실 규모나 시험공장(pilot plant) 또는 간이공장(small-scale plant)에서 제조하는데에는 충분히 나타나지 않을 가능성이 있다. 그러나, 대규모 제조에 대하여, 특히, 라인당 생산면에서 바람직하게는 300 Kg/hour 이상, 보다 바람직하게는 500 Kg/hour 이상, 더욱더 바람직하게는 700 Kg/hour 이상의 대규모 생산의 경우, 또한 단량체의 안정성 및 중합반응 속도라는 관점에서, 본 발명을 대규모 생산에 적용한다면 충분한 물성을 갖는 원하는 수분-흡수성 수지를 얻을 수 있음을 본 발명자들이 확인하였다.

<122> (8) 중합반응 후 중화

<123> 본 발명의 첫 번째 제조방법에 있어서, 일반적으로, 중화된 산-그룹-함유 불포화 단량체가 중합된다(후-중화 중합반응(post-neutralization polymerization)). 본 발명의 두 번째 제조방법은 주성분으로서 특히 중화되지 않은 아크릴산을 함유하는 중화되지 않은 산-그룹-함유 불포화 단량체의 산 그룹이 중합 후 중화되는 중합방법(전-중화 중합반응(pre-neutralization polymerization)) (예로, 미국특허번호 제6187872호, 제6060557호, 제5145906호, 제543323호, 제6602950호, 및 제4985514호와 특허문헌 1)을 채택한다.

<124> 상기 두 번째 제조방법에 있어서, 특히 30~100 mol %, 더욱이 90~100 mol %, 특히 100 mol %의 중화되지 않은 아크릴산 함량을 갖는 단량체에 기초한 가교 폴리머가 본 발명의 수분-흡수성 수지를 제조하는데 상기 가교 폴리머가 전술한 염기조성물, 특히 염기 화합물로서 알칼리 금속 화합물을 함유하는 염기 조성물의 첨가에 의해 부분적으로 알칼리 금속 염기(base)를 갖게 되는 그러한 방식으로 역시 사용될 수 있다. 본 발명에서의 중합반응 방법에 의해 수득되는 수분-흡수성 수지는 흡수능력 및 수용성 폴리머 사이의 상관관계를 더욱 개선한다. 그러므로, 소변에 대한 고 흡수력 및 우수한 안정성을 갖는 흡수성 구조를 수득하는 것이 가능하다. 또한, 전술한 염기 조성물의 사용은 덜-착색되고 덜-열화된(less-degraded) 수분-흡수성 수지를 달성하게 한다.

<125> 상기 두 번째 제조방법에 있어서, 중합반응 후 히드로겔 가교 폴리머는 필수적으로 중화된다. 결과로서 생긴 수분-흡수성 수지의 성능(performance), 산업적으로 편리한 상용성, 및 안전성 관점에서 나트륨염 및 칼륨염이 바람직하다. 본 발명에 있어서, 폴리머에 산 그룹의 50~90 mol %, 바람직하게는 60~80 mol %가 알칼리 금속 화합물과의 중화 반응에 의해 알칼리 금속염으로 전환된다. 알칼리 금속화합물을 이용한 히드로겔 가교 폴리머의 중화는, 히드로겔 가교 폴리머가 대략 1 cm^3 또는 그 이하의 작은 조각으로 절단되는 동안, 용매의 중합반응에 의해 수득된 히드로겔 가교 폴리머가 알칼리 금속의 수용액에 첨가되는 그러한 방식으로 달성될 수 있고, 이의 결과로서 수득한 겔은 니더(kneader) 또는 육류 분쇄기(meat chopper)에 의해 가루가 된다. 본 발명의 수분-흡수제를 수득하기 위하여, 중화온도는 50~100 ℃의 범위 내가 바람직하며, 보다 바람직하게는 60~90 ℃ 범위 내이다. 바람직하게, 상기 중화는 균일하게 수행되어, 미국특허번호 제6187872호의 청구항 1에 기재된 첫 번째 중화계수 (200 폴리머 입자에서의 중화도)가 10 이하가 되도록 한다.

<126> (9) 건조 단계 (단계 (b))

<127> 필요시, 중합반응 단계에서 수득한 히드로겔 가교 폴리머 (이하, 또한 "히드로겔 가교 폴리머"라고도 함)는 겔

분쇄기(pulverizer) 등을 사용하여 작은 조각으로 세분화된다. 상기 세분화된 결과물을 특정 온도 조건하에서 건조한 다음, 필요시, 상기 건조된 결과물은 분쇄되거나 분급하고, 추가로 특정 온도 조건하에서 과립화하고 가교화를 수행한다. 본 발명에 따른 수분-흡수성 수지는 우수한 물성을 가지며, 상기 단계를 겪는 동안 더욱 개선된 물성을 가지면서도 냄새가 감소된 수분-흡수성 수지를 얻을 수 있다.

<128> 또한, 본 발명의 목적, 즉 잔류 단량체 함량의 감소와 덜 착색된 수분-흡수성 수지를 얻기 위하여, 중합반응의 종료 후에, 필요시 겔-분쇄 단계를 거쳐, 건조를 개시하기까지의 시간을 가능한 짧게 하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 히드로겔 가교 폴리머는 중합반응이 끝난 다음, 바람직하게는 1시간 내, 보다 바람직하게는 0.5시간 내, 더욱더 바람직하게는 0.1 시간 내에 건조(건조기에 놓아둠)되기 시작한다. 또한, 잔류 단량체 함량의 감소 및 덜 착색된 수분-흡수성 수지를 달성하기 위해, 중합반응의 끝과 건조의 시작 사이의 시간 동안, 히드로겔 가교 폴리머의 온도를 바람직하게는 50~80 ℃의 범위 내, 보다 바람직하게는 60~70 ℃ 범위 내가 되도록 조절한다. 산업적으로, 중합반응은 대량으로 수행되므로, 또한 중합반응 후 체류시간이 3시간을 초과하는 것이 일반적이다. 그러나, 건조의 개시 전 시간이 증가함에 따라 그리고/또는 상기 범위에서 온도가 벗어남에 따라, 잔류 단량체 함량은 증가하거나 결과로서 생긴 수분-흡수성 수지가 현저하게 착색된다는 것을 본 발명자들이 발견하였다. 그러므로, 바람직하게는, 연속적인 중합반응과 연속적인 건조가 체류시간을 단축하기 위하여 수행되는 것이다.

<129> 본 발명에서, 상기 건조는 1차적으로 물을 제거하고, 또한 앞에서 특정된 용해도 파라미터를 갖는 비중합성 유기화합물을 제거하기 위한 조업(operation)이다.

<130> 건조(분말 또는 입자(particle) 1 g을 180 ℃에서 3시간 동안 가열함)에 의해 야기되는 중량손실로부터 결정되는 수지의 고형분이 80 wt % 이상이 되도록 맞춰지는 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 85~99 wt %의 범위 내, 더욱더 바람직하게는 90~98 wt %, 특히 바람직하게는 92~97 wt % 이다. 또한, 건조 온도는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 단계 (b)에서 가열이 비중합성 유기화합물의 끓는점 이상의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다. 보다 구체적으로는, 상기 건조 온도는 바람직하게는 100~300 ℃의 범위 내, 보다 바람직하게는 150~250 ℃ 이다.

<131> 사용가능한 건조 방법의 예는 다음과 같은 다양한 방법들을 포함한다: 열건조; 열풍(hot-air) 건조; 진공 건조(vacuum drying); 적외선 건조(infrared drying); 마이크로파 건조(microwave drying); 드럼 건조기 건조(drum drier drying); 소수성 유기용매를 사용한 공비(azeotropy)에 의한 탈수; 및 고-온 증기에 의한 고-수분 건조. 바람직한 건조방법은 수분-흡수성 수지의 물성 및 비중합성 유기화합물의 제거에 있어 효율성이라는 관점에서, 이슬점이 바람직하게는 40~100 ℃, 보다 바람직하게는 50~100 ℃, 더욱더 바람직하게는 60~90 ℃를 갖는 가스를 이용한 열풍 건조방법이다.

<132> (10) 표면-가교화 단계 (c)

<133> 다음으로, 본 발명에 있어서 이하의 설명은 표면-가교화에 관한 것이다. 수분-흡수성 수지의 "표면-가교화(surface-crosslinking)"는 폴리머 내부에 균등하게 가교된 구조를 갖는 수분-흡수성 수지의 표면층(표면 주위: 일반적으로 표면으로부터 수십 ㎛ 내인 주위)에 높은 가교 밀도를 갖는 부분을 추가적으로 형성하는 것을 의미한다. 본 발명에서 수득한 수분-흡수성 수지는 낮은 수용성 성분 함량과 높은 흡수용량을 가지므로, 우수한 표면-가교화 효과를 이루고, 게다가 보다 우수한 물성 및 성능을 발휘하며, 이의 가압하에서의 흡수용량(AAP) 및 가압하에서의 액상투과성(PPUP)을 증가시키고, 이의 냄새를 감소시키는 효과를 갖는다.

<134> 다양한 표면-가교제가 상기 표면-가교화를 수행하는데 사용될 수 있다. 그러나 물성면에서, 카복실 그룹과 반응할 수 있는 가교제가 일반적으로 사용된다. 상기 가교제의 예들은 다음과 같다: 다가 알코올(polyhydric alcohol) 화합물, 에폭시 화합물, 폴리아민 화합물 또는 폴리아민 화합물과 염화에폭시(haloepoxy) 화합물 간의 축합 산물(condensation products); 옥사졸린(oxazoline) 화합물; 모노-, 디-, 또는 폴리옥사졸리디논(polyoxazolidinone) 화합물; 다가(polyvalent) 금속염; 및 알킬렌 카르보네이트(alkylene carbonate) 화합물.3

<135> 본 발명에서 사용되는 표면-가교제는 미국특허번호 제6,228,930호, 미국특허번호 제6,071,976호, 및 미국특허번호 제6,254,990호와 같은 특허문헌에 보다 구체적으로 예시되어 있다. 이에 대한 예로는 다음을 포함한다: 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 또는 폴리에틸렌 글리콜, 모노프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 2,3,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 폴리글리세롤, 2-부텐-1,4-디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 및 1,2-씨클로헥산디메탄올 같은 다가 알코올 화합물; 에틸렌 글리

콜 디글리씨딜(diglycidyl) 에테르 및 글리씨돌(glycidol)과 같은 에폭시 화합물; 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 폴리에틸렌이민, 및 폴리아미도폴리아민과 같은 폴리아민 화합물; 에피클로로히드린, 에피브로모히드린 및 α-메틸에피클로로히드린과 같은 할로에폭시 화합물; 상기 폴리아민 화합물과 상기 할로에폭시 화합물 사이의 축합 생성물; 2-옥사졸리디논과 같은 옥사졸리디논 화합물; 및 에틸렌 카르보네이트와 같은 알킬렌 카르보네이트 화합물. 그러나, 이에 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 가교제 중에서, 본 발명의 효과를 극대화하기 위해서는 적어도 다가 알코올이 사용되는 것이 바람직하고, 2~10 탄소 원자, 바람직하게는 3~8 탄소 원자를 갖는 다가 알코올이 사용되는 것이다.

<136> 사용되는 표면-가교제의 양은 사용되는 화합물의 유형과 이의 조합과 같은 요인에 의존하나, 수지(resin)의 고형분 100 중량부에 대하여 0.001~10 중량부 범위 내인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 0.01~5 중량부이다. 본 발명에 있어서, 물이 표면-가교화를 위해 사용되는 것이 바람직하다. 이때 사용되는 물의 양은 사용되는 수분-흡수성 수지의 수분 함량에 의존하나, 일반적으로 수분-흡수성 수지의 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0.5~20 중량부의 범위 내, 보다 바람직하게는 0.5~10 중량부 범위 내이다. 또한, 본 발명에 있어서, 친수성 유기용매가 물 대신 사용될 수 있다. 이때 사용되는 친수성 용매의 양은 일반적으로 수분-흡수성 수지의 100 중량부에 대하여, 바람직하게는 0~10 중량부의 범위 내, 보다 바람직하게는 0~5 중량부, 더욱더 바람직하게는 0~3 중량부 범위 내이다. 가교제 용액의 온도는 혼합성(mixability) 및 안정성 관점에서, 바람직하게는 0 ℃에서 끓는점까지의 범위, 보다 바람직하게는 5~50 ℃ 범위, 더욱더 바람직하게는 10~30 ℃ 범위로 설정한다. 또한, 가교제 용액과 혼합하기 전, 수분-흡수성 수지 분말의 온도는 혼합성 관점에서 0~80 ℃의 범위 내가 바람직하며, 보다 바람직하게는 40~70 ℃이다.

<137> 더욱이, 본 발명에서, 하나의 바람직한 혼합방법은 필요시 표면-가교제를 물 및/또는 친수성 유기용매로 예비혼합(premixing)한 다음, 결과로서 생긴 수용액을 상기 수분-흡수성 수지에 분무하거나 적가하여 (바람직하게는, 분무) 함께 혼합하는 단계를 포함하는 방법이다. 분무되는 액적의 평균 크기는 바람직하게는 1~300 ㎛, 보다 바람직하게는 10~200 ㎛이다. 또한, 혼합단계에서, 불수용성 미세입자 분말 및/또는 계면활성제가 본 발명의 효과를 손상시키지 않는 범위 내, 예로 수분-흡수성 수지에 대하여 0~10 wt %의 범위 내, 바람직하게는 0~5 wt %, 보다 바람직하게는 0~1 wt % 범위 내에서 병존하는 것이 허용될 수 있다. 사용된 계면활성제 및 이의 양은 국제공개특허 WO 2005JP1689 (국제출원일: 2005.02.04)에 예시되어 있다.

<138> 전술한 혼합단계 동안 사용된 바람직한 혼합기구는 균질혼합을 보증하기 위해 상당한 혼합력을 발생시킬 수 있는 것이어야 한다. 다양한 혼합기계들이 본 발명에서 사용될 수 있으나, 고속 교반형 혼합기(high-speed agitation type mixers)가 바람직하며, 특히 바람직하게는 고속 교반형 연속 혼합기이다. 상기 혼합기의 예로는 터불리저(Turbulizer) (제품명; 호소가와 밀크론 Co. Ltd의 제품, 일본) 및 뢰디게 믹서(제품명; 게브루더 뢰디게 마쉬넨바우 지엠비하(GmbH), 독일)가 있다.

<139> 표면-가교제와 혼합한 다음, 결과로서 생긴 수분-흡수성 수지를 가열 처리하는 것이 바람직하다. 상기 가열처리는 바람직하게는 단계 (c)에서 가열처리 온도가 비중합성 유기화합물의 끓는점 이상인 조건하에서 수행되는 것이다. 상기 가열온도는 바람직하게는 120~250 ℃의 범위 내, 보다 바람직하게는 150~250 ℃ 범위 내이다. 가열시간은 1분~2시간의 범위 내가 바람직하다. 상기 가열처리는 종래 건조기(dryers) 또는 가열로(heating-furnaces)를 사용하여 수행될 수 있다. 상기 건조기의 예로는 채널형 혼합 건조기(channel type blending dryers), 회전 건조기(rotary dryers), 디스크 건조기(disk dryers), 유동상 건조기(fluidized-bed dryers), 기체 블로잉 (유압식) 건조기(gas blowing type (pneumatic type) dryers), 및 적외선 건조기(infrared dryers)가 있다. 또한, 가열된 후, 필요할 경우, 상기 수분-흡수성 수지를 냉각시킬 수 있다.

<140> 이러한 표면-가교화 방법은 또한 다음 문헌에 개시되어 있다: 유럽특허번호 제0349240호, 제0605150호, 제0450923호, 제0812873호, 제0450924호, 및 제0668080호와 같은 다양한 유럽특허; 일본 비심사 특허 공개번호 제242709/1995호 및 제224304/1995호와 같은 다양한 일본특허; 미국특허번호 제5409771호, 제5597873호, 제5385983호, 제5610220호, 제5633316호, 제5674633호, 및 제5462972호와 같은 다양한 미국특허; 및 WO 99/42494, WO 99/43720, 및 WO 99/42496과 같은 다양한 국제특허공보. 이러한 표면-가교화 방법들을 역시 본 발명에 적용할 수 있다.

<141> (11) 수분-흡수성 수지의 물성(Properties) 및 형태

<142> 본 발명에서 수득되는 수분-흡수성 수지의 형태는 특별히 제한되는 것은 아니나, 이에 대한 예로는 다음을 포함한다: 불규칙한 분쇄형(pulverized form) 및 구형(spherical form)과 같은 미립자(particulate) 또는 분말(powder) 형태; 및 겔형(gel form), 시트형(sheet form), 막대형(rodlike form), 섬유질형(fibrous form), 및

필름형(film form). 또한, 상기 수지는 섬유질 물질과 같은 물질에 결합되거나 지지될 수 있다. 그러나, 일반적으로, 상기 수분-흡수성 수지는 흡수성 물품, 원예, 식목(tree planting)과 같은 수분-흡수성 수지 용도를 고려하여 미립자 또는 분말형인 것이 바람직하다. 수분-흡수성 수지가 분말형인 경우, 과립형 입자 또는 1차 입자(primary particle)가 될 수 있고, 표면-가교화 전 또는 후에 이의 중량-평균 입자지름(weight-average particle diameter)이 일반적으로 10~2000 ㎛ 범위 내이다. 본 발명에 있어서, 상기 과립형 입자(granulated particles)는 또한 응집 입자(agglomerate particles)로도 나타낼 수 있다. 물성면에서, 중량-평균 입자지름은 바람직하게는 100~1000 ㎛ 범위 내, 보다 바람직하게는 200~600 ㎛, 특히 바람직하게는 300~500 ㎛이다. 입자지름이 850~150 ㎛ 범위 내인 입자의 양은 바람직하게는 90~100 wt % 범위 내이며, 보다 바람직하게는 95~100 wt % 범위 내, 특히 바람직하게는 98~100 wt % 범위 내이다.

<143> 본 발명의 수분-흡수성 수지는 수분-흡수성 수지의 상반된 물성인 흡수용량과 수용성 폴리머 사이의 상관관계 개선한다. 그러므로, 본 발명의 수분-흡수성 수지는 표면-가교화를 수행함으로써 더욱더 높은 물성을 가질 수 있다.

<144> 보다 상세하게는, 본 발명에 따른 수분-흡수성 수지는 가압(4.8 kPa) 하에서 생리식염수에 대해 바람직하게는 15 g/g 이상, 보다 바람직하게는 20 g/g 이상, 더욱더 바람직하게는 23 g/g 이상, 더더욱 바람직하게는 25 g/g의 흡수용량 갖는다. 또한, 가압(1.9 kPa) 하에서 생리식염수에 대하여 흡수용량은 또한 일반적으로 15 g/g 이상, 바람직하게는 20 g/g, 보다 바람직하게는 25 g/g 이상, 더욱더 바람직하게는 28 g/g 이상, 특히 바람직하게는 32 g/g 이다. 무하중하에서의 흡수용량(GVs)은 또한 25 g/g 이상, 보다 바람직하게는 28 g/g 이상, 특히 바람직하게는 32 g/g 이상이다. 가압하에서의 흡수용량 및 무하중하에서의 흡수용량에 대한 특별한 상한은 없다. 그러나, 그대신 상한은 (i) 다른 물성과의 균형 및 (ii) 가격 측면에서 일반적으로 대략 60 g/g 정도이다.

<145> 더욱이, 가압하에서의 액상-투과도 (PPUP)는 20~100 %의 범위 내가 바람직하며, 보다 바람직하게는 30~100 %, 더욱더 바람직하게는 40~100 %, 가장 바람직하게는 50~100 % 이다.

<146> 가압하에서의 액상-투과도 (liquid permeability under pressure)는 가압하에서의 흡수용량(absorption capacity under pressure) (AAP: 0.9 g)과는 다르며, 수분-흡수성 수지의 양(측정시, 단위 면적당 수지의 양)이 0.90 g에서 5.0 g 까지 증가할 때, 가압하에서의 흡수용량(AAP) 안정도(가압하에서의 흡수용량의 감소가 없음)를 측정하는 것임을 유념하라. 가압하에서의 액상 투과도는 본 발명에서 새롭게 정의된 파라미터이다. 예로, 수분-흡수성 수지의 양(측정시, 단위 면적당 수지의 양)은 동일한 기저귀(diaper)에서 조차 부위에 따라 다양할 수 있다. 가압하에서의 흡수용량 (AAP)의 변화는 기저귀의 부위에 따라 변화하는 수분-흡수성 수지의 양에 기인하며, 실제 사용시 기저귀 물성저하의 원인이 된다. 하기에 기술된 것과 같이 실시예에서 정의된 가압하에서의 액상 투과도 (PPUP)가 매우 높을 때, 기저귀는 기저귀내에서의 수분-흡수성 수지의 양(농도)에 관계없이 안정하게 높은 물성을 나타낼 수 있고, 또한 높은 액상 투과도를 나타낼 수 있다. 가압하에서의 액상 투과도 (PPUP)에 대한 상세한 설명은 일본특허 출원번호 제109779/2005호 (2005.04.06일 출원)에 기재되어 있으며, 일본특허 출원번호 제109779/2005호의 상세한 설명 또한 본 발명에 적용된다.

<147> 본 발명의 제조방법에서 수득된 수분-흡수성 수지의 수용성 성분의 함량은 바람직하게는 25 wt % 이하, 보다 바람직하게는 15 wt % 이하, 더욱더 바람직하게는 10 wt % 이하이다. 또한, 흡수용량 (GVs)과 가용성 물질 함량 사이의 상관관계에 따라 정의되는 GEX 값 (실시예에서 정의함)은 17 이상이 바람직하며, 보다 바람직하게는 18 이상, 특히 바람직하게는 19 이상이다.

<148> 또한, 이하-언급된 본 발명의 몇몇 바람직한 구체예의 상세한 설명 및 전술한 본 발명의 목적에 기재되어 있는 것처럼, 본 발명의 제조방법에 의해 제조된 수분-흡수성 수지는 덜 착색되고 (황색화 착색이 약간이거나 없음), 낮은 잔류 단량체 함량을 갖는다. 상세하게는, 이의 착색된 상태는 YI 값(황색도(Yellow Index), 유럽특허번호 제0942014호 및 제1108745호 참조)이 바람직하게는 0~15의 범위 내, 보다 바람직하게는 0~13, 더욱더 바람직하게는 0~10, 가장 바람직하게는 0~5의 범위 내를 나타내어 노란색의 엷은 색조가 거의 없는 것이다. 또한, 잔류 단량체 함량은 낮으며 바람직하게는 0~400 중량 ppm의 범위 내, 보다 바람직하게는 0~300 중량 ppm 이다.

<149> 본 발명의 수분-흡수성 수지가 다양한 기능을 가지게 하기 위해, 킬레이팅제, 산화제, (수소)아황산염 같은 환원제, 아미노 카복실산 같은 킬레이팅제, 불수용성 무기 분말 또는 불수용성 유기 분말, 탈취제(deodorizer), 항균제, 및 폴리머 폴리아민과 같은 물질들을 0~10 중량부, 바람직하게는 0~1 중량부의 양으로 첨가할 수 있다.

<150> (12) 킬레이팅제의 첨가

<151> 중합반응의 촉진, 착색의 방지, 품질저하 방지를 위해 본 발명은 바람직하게 킬레이팅제, 특히 0 ppm 이상, 바

람직하게는 10 ppm 내지 1%의 다가 카복실산 및 이의 염을, 바람직하게는 (a) 중합되기 전 단량체 또는 (b) 중합된 후 히드로겔 가교 폴리머에, (a) 또는 (b)의 중화(neutralization)에 앞서 또는 후에 첨가할 수 있다. 상기 킬레이팅제는 수용액 형태 (수분-흡수성 수지에 대하여 0.1~10% 물)로 첨가되는 것이 바람직하다.

<152> 본 발명의 미립자 수분-흡수제에 사용하기에 적절한 킬레이팅제는 Fe 또는 Cu에 대한 높은 이온 차단성 또는 킬레이팅 능력을 갖는 킬레이팅제가 바람직하다. 보다 상세하게는, 상기 킬레이팅제는 Fe 이온에 대해 적어도 10; 바람직하게는 적어도 20의 안정화상수(stability constant)를 갖는 킬레이팅제가 바람직하며, 보다 바람직하게는 아미노 폴리카복실산 및 이의 염, 특히 바람직하게는 적어도 3개의 카복실 그룹 및 이의 염을 갖는 아미노 폴리카복실산이다.

<153> 아미노 폴리카복실산의 예로는 디에틸렌트리아민펜타아세테이트, 트리에틸렌테트라아민헥사아세테이트, 씨클로헥산-1,2-디아민테트라아세테이트, N-히드록시에틸에틸렌디아민트리아세테이트, 에틸렌 글리콜 디에틸 에테르 디아민테트라아세테이트, 에틸렌디아민테트라프로피오네이트, N-알킬-N'-카복시메틸 아스파르테이트, N-알케닐-N'카복시메틸 아스파르테이트, 및 이들의 알칼리 금속 염, 알칼리 토금속 염, 암모늄염, 및 아민염을 포함한다. 상기 아미노 폴리카복실산 중에서, 디에틸렌트리아민펜타아세테이트, 트리에틸렌테트라아민헥사아세테이트, N-히드록시에틸에틸렌디아민트리아세테이트, 및 이들의 염이 가장 바람직하다.

<154> (13) 본 발명에 따른 수분-흡수성 수지의 용도

<155> 본 발명에 따른 방법은 무가압하에서의 흡수용량 (= GVs = Gel Volume in saline = Centrifuge retention capacity), 가압하에서의 흡수용량 (AAP), 및 가용분 사이의 탁월한 밸런스로 우수한 흡수 물성을 갖는 수분-흡수성 수지의 편리한 제조를 제공한다. 생성된 수분-흡수성 수지는 농업용, 원예용 수분-보지(water-retaining)제, 산업용 수분-보지제, 습기-흡수제, 제습제, 및 건축재료(building materials)와 같은 다양한 용도로 폭넓게 사용되나, 본 발명에 따른 수분-흡수성 수지는 일회용 기저귀, 요실금용 패드(incontinent pads), 모유 패드(수유용 패드) (mother's breast pads (nursing pads)) 및 위생용 냅킨 같은 위생재(sanitary materials) 용도로 사용되는 것이 특히 바람직하다.

<156> 더욱이, 본 발명에 따른 수분-흡수성 수지는 상기 물성의 밸런스가 좋고 우수해서 수분-흡수성 수지 농도 (수분-흡수성 수지 및 섬유 물질의 전체 중량에 대한 수분-흡수성 수지의 중량비)가 바람직하게는 30~100 중량 %, 보다 바람직하게는 40~100 중량 %, 더욱 바람직하게는 50~95 중량 %인 고농도로 수분-흡수성 수지가 위생재(예로, 일회용 기저귀) 내에서 사용될 수 있다.

<157> [실시예]

<158> 이하에는, 하기 실시예에 따른 본 발명을 기술하고자 한다. 다만, 본 발명이 하기 실시예의 기재에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 청구항 및 본 발명의 실시예에서 언급된 물성(properties)은 다음의 측정 방법에 의해 결정된 것이다.

<159> (1) 무가압하에서의 흡수용량 (= GVs = Gel Volume in saline = Centrifuge retention capacity)

<160> 부직포(nonwoven fabric)로 만들어진 백(bag)(60 ㎜ × 60 ㎜)에 0.2 g의 수분-흡수성 수지를 균일하게 놓았다. 상기 백을 밀봉한 다음, 25(±3)℃로 조절된 0.9 wt % 염화나트륨 수용액(생리 식염수) 100 g에 침적시켰다. 60분 후, 상기 백을 끄집어낸 다음, 3분 동안 원심분리기로 원심분리 (250G의 원심력)하여 물을 제거하였고, 그 다음 상기 백의 중량 W1을 측정하였다. 또한, 수분-흡수성 수지 없이 상기와 같은 동일한 과정을 수행한 다음, 수득한 결과물의 중량 W2를 측정하였다. 그런 다음, 상기 W1 및 W2로부터 하기 식(1)에 따라 흡수용량을 계산하였다:

<161> GVs = (W1 - W2)/0.2 - 1 ...(식 1).

<162> (2) 수용성 폴리머 함량 (이는 또한 "가용분 함량 (soluble component content)" 및 "가용함량(soluble content)"으로도 나타낼 수 있음)

<163> 뚜껑을 가진, 용량 250 ㎖의 플라스틱 용기 내로, 0.90 wt % 염화나트륨 수용액 184.3 g을 달아 넣었다. 다음, 수분-흡수성 수지 1.00 g을 상기 수용액에 첨가하고, 이를 16시간 동안 교반하여 상기 수지로부터 가용분을 추출하였다. 상기 수득한 추출액을 필터 종이 (두께: 0.26 ㎜, 포획입자의 직경: 5 ㎛) (ADVANTEC Toyo Co., Ltd. 제품, 상품명: (JIS P 3801, No.2))로 여과한 다음, 수득한 여과물 50.0 g을 달아 넣고 이를 측정용액으로 사용하였다.

<164> 먼저, 생리식염수만 일차적으로 0.1N NaOH 수용액으로 pH가 10이 될 때까지 적정한 다음, 결과물로서 생긴 용액을 pH가 2.7이 될 때까지 0.1N HCl 수용액으로 적정하여 공시험 적정량(blank titration amounts)([bNaOH] ㎖ 및 [bHCl] ㎖)을 얻었다. 또한 측정 용액에 대하여 동일한 적정과정을 수행하여 적정량([NaOH] ㎖ 및 [HCl] ㎖)을 얻었다. 예로, 만약 수분-흡수성 수지가 알려진 양으로 아크릴산 및 이의 나트륨염을 포함하였다면, 상기 수분-흡수성 수지의 가용분 함량 (주성분으로서 추출된 수분-흡수성 폴리머의 함량)은 단량체의 평균 분자량과 상기 과정으로부터 얻을 수 있는 적정량으로부터 하기 식(2)에 따라 계산될 수 있다. 함량이 알려지지 않은 경우라면, 단량체의 평균 분자량은 하기 식(3)에 따라 적정에 의해 결정되는 중화율로부터 계산될 수 있다.

<165> 가용분 함량 (wt %) = 0.1 × (평균 분자량) × 184.3 × 100 × ([HCl] - [bHCl])/1000/1.0/50.0 ...(식 2).

<166> 중화율 (mol %) = [1 - ([NaOH] - [bNaOH])/([HCl] - [bHCl]) × 1000 ...(식 3)

<167> (3) GEX 값

<168> 보통은, 흡수용량 (GVs)이 높으면 높을수록, 수용성 성분의 함량도 높다. 따라서 수분-흡수성 수지의 상반된 물성인 GVs 값과 수용성 성분 함량(x) 사이의 상관관계가 수분-흡수성 수지에서 중요하다. 상기 GEX 값은 x가 1 중량 %를 초과할 경우에 상기 상관관계를 평가하기 위해 측정한다. GEX 값이 높으면 높을수록, 성능도 높다.

<169> 상기 GVs 값과 가용분 함량을 y(g/g) 및 x (중량 %)로 각각 나타낼 때, GEX 값은 하기 식(4)와 같이 정의된다.

<170> GEX 값 = (y) / ln(x) ... (식 4).

<171> GEX 값의 계산을 위해 요구되는 GVs 값 y (g/g) 및 가용분 함량 (wt %)은, 상기 섹션(1) 및 (2)에서 얻은 값이 사용됨을 유의하라.

<172> (4) 잔류 단량체 함량

<173> 건조 후, 수분-흡수성 수지 분말의 잔류 단량체(잔류 아크릴산 및 이의 염) 함량은 다음의 방법으로 결정되었다. 상기 섹션(2)에서, 2시간 동안 교반 후 별도로 준비된 여과액은 또한 수분-흡수성 수지의 잔류 단량체 함량 ppm (수분-흡수성 수지에 대한)을 분석하기 위해 액체 크로마토그래피로 UV-분석되었다. 또한, 건조 전, 히드로겔 폴리머의 잔류 단량체 함량은 하기와 같이 결정되었다: 수지 고형분에 약 500 mg의 세분화된 히드로겔 폴리머를 16시간 동안 교반하고; 상기 여과액을 마찬가지로 액체 크로마토그래피로 UV-분석하며; 그리고 그 다음 고형분을 보정함.

<174> (5) 가압하에서의 흡수용량 (Absorption capacity under pressure) (AAP)

<175> (a) 4.8 kPa의 압력하에서 0.9 wt % 염화나트륨 수용액에 대한 흡수 능력 (AAP: 0.90g/Absorbency Against Pressure)

<176> 400 메시(meshes)의 스크린(screen)(메시 눈크기(opening size): 38 ㎛)인 스테인리스 금속망 (stainless metal gauze)을 내부직경 60 mm인 플라스틱 서포팅 실린더의 기저부에 융착시켰다. 그리고 나서, 상기 금속망 위에, 수분-흡수성 수지(입자상 수분-흡수제) 0.900 g을 균일하게 살포한 다음, 추가로 그 위에 피스톤(커버플레이트(cover plate))을 설치하였다. 상기 피스톤은 단지 60 mm보다 약간 작은 외부 직경을 가지고, 서포팅 실린더의 내부 벽 표면과 간격이 없도록 제작되었으나, 상하로 움직일 때 방해되지 않았다. 그리고 나서, 중량 W3 (g), 즉, 서포팅 실린더, 수분-흡수성 수지 (또는 입자상 수분-흡수제), 및 피스톤의 전체 중량을 측정하였다. 상기 피스톤 위로, 로드(load)를 피스톤 위에 놓았다. 피스톤의 중량을 포함하여 4.9 kPa의 로드가 수분-흡수성 수지 (또는 입자상 수분-흡수제)에 균일하게 가해지도록 상기 로드를 조정하였다. 이것으로 측정장치의 한 세트가 준비되었다. 직경 90 mm, 두께 5 mm인 글래스필터(glass filter)를 직경 150 mm의 페트리 디쉬(Petri dish) 내부에 장착한 다음, 온도가 25±2 ℃로 맞춰진 생리식염수를 글래스필터의 상부면과 동일한 레벨까지 첨가하고, 직경 9 cm인 여과종이 (Toyo Roshi Kaish, Ltd.제품; No. 2)를 그 위에 두어, 여과종이 전체 표면을 적시고, 또한. 과량의 액체를 제거하였다.

<177> 측정장치 한 세트를 상기 젖은 여과종이 위에 설치한 다음, 이에 의하여 로드하에 흡수된 액체를 수득하였다. 액체레벨을 글래스필터의 위쪽면으로부터 상기 액체를 첨가함으로써 마무리하여 상기 액체를 일정 액체레벨로 유지시켰다. 1시간 후, 측정장치의 한 세트를 로드를 제거하기 위해 들어올리고, 중량 W4 (g) (서포팅 실린더, 팽윤(swelling) 수분-흡수성 수지 (또는 입자상 수분-흡수제), 및 피스톤의 전체 중량)을 측정하였다. 그런 다음, 하기 식에 따라 W3 및 W4로부터 가압하에서의 흡수용량 (g/g)을 측정하였다:

<178> 가압하에서의 흡수용량 (AAP: 0.90 g) (g/g) = (중량 W4 (g) - 중량 W3 (g) / 수분-흡수성 수지(또는 입자상 수분-흡수제)의 중량 (g)).

<179> (b) 로드하에서의 액체투과도(PPUP/Permeability Potential Under Pressure)

<180> 4.9 kPa에서의 가압 (AAP: 0.90 g) 하에서의 상기 (a) 흡수용량의 측정에 있어서, 가압하에서의 흡수용량 (AAP:5.0 g) 값을 얻기 위해서 수분-흡수성 수지의 양을 0.900 g에서부터 5.000 g까지 변화시킨 것을 제외하고, 상기와 같은 동일한 과정을 수행하였다. 상기 과정에 있어서, 가압하에서의 흡수용량 (AAP: 5.0 g)이 높은 경우에는 팽윤된 수분-흡수성 수지 (또는 입자상 수분-흡수제) 층의 높이가 극단적으로 높게 될 가능성이 있다. 이러한 관점에서, 사용되는 서포팅 실린더가 충분한 높이를 갖는 것이 필요하다. 상기 과정에서 얻어진, 가압하에서의 흡수용량 (AAP: 0.90 g 및 AAP: 5.0 g)을 이용함으로써, 가압하에서의 액상 투과도 (PPUP)는 하기 식으로부터 얻을 수 있다:

<181> 가압하에서의 액상투과도 (PPUP) (%) = (AAP: 5.0 g (g/g) / AAP: 0.90 g (g/g)) × 100.

<182> 4.9 kPa (수분-흡수성 수지 0.90 g)의 로드는 또한 AAP 4.9 kPa로도 나타낸다. 만약 상기 로드가 1.9 kPa로 변한다면, 상기 로드 1.9 kPa는 AAP 1.9 kPa로도 나타낸다.

<183> (7) 최대시간(Peak time)과 유도시간(Induction time):

<184> 중합반응 동안 단량체 또는 결과로서 생긴 폴리머 겔의 온도를 온도계(thermometer)로 측정하였다. 개시제의 첨가와 단량체의 온도 또는 결과로서 생긴 폴리머 겔의 온도 상승 사이의 시간(분)은 유도시간(induction time)으로 정의되며, 개시제의 첨가와 중합반응계의 최대온도(정점(peak) 온도)에 도달 사이의 시간은 최대시간(peak time)으로 정의되는 것으로 본다.

<185> (8) 중량-평균 입자 직경 (Weight-average particle diameter) (D50):

<186> 850 ㎛, 710 ㎛, 600 ㎛, 500 ㎛, 425 ㎛, 300 ㎛, 212 ㎛, 150 ㎛, 106 ㎛, 75 ㎛ 같은 메시 눈크기를 갖는 JIS 표준 체(sieves) (JIS Z8801-1(2000) 등의 체)로 상기 수분-흡수성 수지 분말 또는 수분-흡수제를 체로 쳐서 분급한 다음, 상기 체 위에 남은 잔류물의 퍼센티지를 로그 확률 모눈종이(logarithmic probability paper)에 도시하였다. 이로부터, 중량-평균 입자 직경 (D50)을 읽었다.

<187> 분급(classification)은 다음과 같이 수행되었다. 실내온도 (20~25 ℃) 및 50±5 % RH의 상대습도 조건하에서, 수분-흡수성 수지 분말 또는 수분-흡수제 10 g을 JIS 표준 체(THE IIDA TESTING SIEVE: 내부직경 = 80 mm) 위에 놓고, 체 진동기(sieve shaker) (IIDA SEISAKUSHO 제품의 체 진동기; 타입: ES-65)로 10분 동안 분급하였다. 미국특허번호 제5051259호 및 다른 문헌에서 기재된 것과 같이, 중량-평균 입자 직경 (D50)은 전체 입자들에 대하여 50 wt % 입자들이 체를 통하여 통과할 수 있는 표준 체의 특정 메시 눈크기이다.

<188> (9) 수분-흡수성 수지의 착색 평가 (YI 값)

<189> 본 평가는 유럽특허번호 제942014호 및 제1108745호에 따라 수행되었다. 보다 상세하게는, 수분-흡수성 수지 분말의 착색 평가는 분광 색차계 (spectroscopic color difference meter) (SZ-∑80 COLOR MEASURING SYSTEM, Nippon Denshoku Kogyo Co., Ltd. 제품)를 이용하여 다음의 방법으로 수행하였다. 이하에서 언급되는 분말-페이스트 샘플 스탠드 (powder-paste sample stand)에, 수분-흡수성 수지 약 6 g을 충진하여 (이러한 샘플 스탠드 약 60 %를 채움) 설정조건 (set condition) (반사 측정/부속 분말-페이스트 샘플 스탠드 (내부 직경: 30 mm)/표준으로서 분말-페이스트용 표준 라운드 화이트 보드(round white board) 번호 2/30 mm Φ 프로젝터 파이프), 실온(20~25 ℃) 및 상대습도 50 RH % 조건하에서 수분-흡수성 수지의 표면색 (YI 값 (황색도))을 측정하였다.

<190> 또한, 또 다른 척도인 색차 (L, a, b) 또는 WB (훈터 칼라)가 상기와 동일한 기구를 사용하여 동일한 방법으로 동시에 측정가능하다. L/WB가 클수록, a/b가 작을수록 염료 착색화가 보다 낮아지고, 색이 실질적으로 흰색에 보다 가까워진다.

<191> (10) 냄새 평가 (Odor evaluation)

<192> 시료는 하기 방식에 의해 준비되었다: 수분-흡수성 수지 입자 2 g을 내부 직경 55 mm, 높이 70 mm인 폴리프로필렌 컵에 분무하였고, 이온-교환수(ion-exchanged water) 50 g을 상기 컵에 부어 수분-흡수성 수지 입자를 교질화(겔화) 하였다. 교질화 후, 상기 교질화된 수분-흡수성 수지 입자들을 밀봉하였고, 1시간 동안 30 ℃에서 가열하였다. 그런 다음, 교질화된 수분-흡수성 수지 입자들의 냄새를 10명의 성인 피시험자(test subjects)를 통해 평가하였다. 폴리머 겔의 경우, 폴리머 겔의 냄새는 이온-교환수를 혼합하지 않고, 폴리프로필렌 컵에 직접

투입된 폴리머 겔 자체로 평가하였다.

<193> 상기 평가는 다음 방식으로 결정하였다: 냄새의 정도를 나타내는 평가값은 "냄새 없음" (0 점)에서 "강한 냄새" (5 점)까지의 다섯 단계로 나타내었다. 10명의 피시험자에 의해 보고된 평가값으로부터, 냄새 포인트를 얻기 위해 평균 평가값을 결정하였다. 상기 냄새 포인트의 낮은 수치는 냄새가 덜 나는 것임을 나타낸다.

<194> (11) 자외선의 양 측정

<195> 자외선의 양은 리시버 UVD-S365 (Ushio Inc. 제품)가 부착된 축적 UV 미터 UIT-150 (Ushio Inc. 제품)를 사용하여 측정되었다. 측정은 수분-흡수성 수지의 제조방법에 있어서 중합반응을 위한 조건들과 동일한 조건하에서 (즉, 자외선 조사 위치 및 자외선 조사 시간) 수행되었다.

<196> (12) p-메톡시페놀의 정량

<197> UV 분석은 액체 크로마토그래피에 의해 수행되었다.

<198> (13) 프로토아네모닌 함량 및 푸르푸랄 함량

<199> 이러한 것들은 기체 크로마토그래피 (GC-7A 모델, Shimadnu Corporation 제품) 및 데이타 프로세서 (C-R6A 모델, Shimadnu Corporation 제품)로 표준 샘플의 기초하에 정량적으로 분석되며, 분석조건은 다음과 같다:

<200> 검출기(Detector): FID

<201> 수소 양(Quantity of hydrogen): 30 mL/min

<202> 공기 양(Quantity of air): 0.5 L/min

<203> 칼럼(Column): 내부직경 3 mm, 길이 3.1 m인 경질 유리관(Hard glass tube)

<204> 필러(Filler): 크로모솔브 W(Chromosorb W)

<205> 칼럼 인큐베이터의 온도: 100 ℃

<206> 샘플-투입부(Sample-injecting part)의 온도: 150 ℃

<207> 운반기체(carrier gas)의 유속: 질소 40 mL/min

<208> [제조예 1]

<209> 아크릴산 조성물의 준비

<210> 촉매적 기상 산화반응에 의해 얻어진, 상업적으로 입수가능한 아크릴산 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.로부터 입수 가능한 특급시약)을 50개의 이중-흐름(dual-flow) 유공판(perforated plate)을 갖는 고비점-불순물 분리 칼럼(high-boiling-point-impurities-separating column)의 칼럼 기저부에 공급한 다음, 환류비(reflux ratio) 1로 증류하였으며, 이를 추가로 재증류하여 99 % 이상의 농도의 아크릴산 및 오직 미량의 불순물 (주로, 물)로 이루어진 아크릴산 조성물 (A) (또한 정제된 아크릴산으로 지칭함)을 수득하였다.

<211> 이러한 아크릴산 조성물 (A)는 ND(1 중량 ppm 이하)의 p-메톡시페놀 함량을 가졌으며, 또한 ND(1 중량 ppm 이하)의 프로토아네모닌 함량, ND(1 중량 ppm 이하)의 푸르푸랄 함량을 가졌다. 상기 아크릴산 조성물 (A)에서, 페노티아진 함량은 0 중량 ppm, 알데히드 함량은 1 중량 ppm 이하, 말레인산 함량은 1 중량 ppm 이하, 아세트산은 200 중량 ppm, 및 프로피온산 함량은 200 중량 ppm이었다.

<212> 상기 아크릴산 조성물 (A)에 (아크릴산의 고형분에 대하여) p-메톡시페놀 80 중량 ppm, 프로토아네모닌 5 중량 ppm, 및 푸르푸랄 2 ppm을 첨가하여 아크릴산 조성물 (A1)을 얻었다. 유사하게, 상기 아크릴산 조성물 (A)에 p-메톡시페놀 80 중량 ppm, 프로토아네모닌 14 중량 ppm, 및 푸르푸랄 2 ppm을 첨가하여 아크릴산 조성물 (A2)를 얻었다.

<213> [제조예 2]

<214> 수산화 나트륨 수용액의 준비

<215> 상업적으로 입수가능한 48 wt % 수산화 나트륨 수용액 (Kanegafuchi Chemical Ind. Co., Ltd.)에서, Fe_2O_3 함량은 ICP 빛 방출 분석(light emission analysis)에 의해 측정되었으며, 이는 JISK1200-6에 상술되어 있다. 측정 결과, 상기 Fe_2O_3 함량은 0.5 중량 ppm이었다. 0.5 중량 ppm으로부터 철 함량이 계산되었다. 상기 철 함량은

0.35 중량 ppm (0.5 × 55.85 × 2 ÷ 158.7 = 0.35)이었다. 또한, 수산화 나트륨의 고형분에 대한 철 함량은 0.72 중량 ppm (0.35 × 100 ÷ 48 = 0.72)이었다. 상기 수산화 나트륨 수용액은 수산화 나트륨 수용액 (S1)으로 지칭된다. 수산화 나트륨 수용액 (S1)에, 각각 5 중량 ppm, 8 중량 ppm, 11 중량 ppm (수산화 나트륨 고형분에 대한)의 철 함량을 갖는 수산화 나트륨 수용액 (S2), (S3), 및 (S4)를 얻기 위하여 Fe_2O_3가 첨가되었다.

<216> [제조예 3]

<217> 두 개의 드로핑 펀넬(Dropping funnel), pH 미터기, 온도계, 및 교반 블래이드를 갖춘 용량 5 리터의 5개의 목이 있는 플라스크(five-necked flask)에 이온-교환수 1598 g을 부었다. 또한, 개별적으로, 실온에서 제조예 1에서 수득한 아크릴산 조성물 (A1) 1280 g 및 실온에서 제조예 2에서 기재된 48 wt % 수산화 나트륨 수용액 (S1) 1488 g을 두 개의 드로핑 펀넬 각각에 놓고, 5 리터 플라스크를 물-냉각배스(water-cooling bath)에 담갔다.

<218> 다음으로, 교반하에서 5-리터 플라스크에서 중화반응계의 온도를 35 ℃ 이하로 유지하는 동안, 상기 48 wt % 수산화 나트륨 수용액 (S1) 및 아크릴산 조성물 (A1)을 플라스크 각각에 동시에 적가하였다. 아크릴산 조성물 (A1)의 적가는 약 35분 후에 완료되었으며, 상기 48 wt % 수산화 나트륨 수용액 (S1)의 적가는 약 45분 후에 완료되었다. 상기 아크릴산 조성물 (A1)의 적가 완료 후, 이의 드로핑 펀넬을 이온-교환수 100 g으로 씻어낸 다음, 사용된 모든 세정수(washing water)를 플라스크에 투입하였다. 또한, 상기 48 wt % 수산화 나트륨 수용액 (S1)의 적가가 완료된 다음, 이의 드로핑 펀넬을 유사하게 100 g의 이온-교환수로 씻어낸 후, 사용된 모든 세탁수를 플라스크에 첨가시켰다.

<219> 모든 적가가 완료된 후, 결과로서 생긴 용액의 온도를 20~35 ℃ 범위 내로 조정하고, 상기 반응혼합물을 20분 동안 숙성시켰다. 상기 숙성 후, 아크릴산 조성물 (A1)의 극히 작은 양을 pH 10 (±0.1)으로 맞추기 위해 적가하여, 37 wt %의 농도 및 100 mol %의 중화율을 갖는 아크릴산 나트륨염(sodium acrylate) 수용액 (SA1)을 얻었다.

<220> [제조예 4~7]

<221> 상기 아크릴산 조성물 (A1) 및 48 wt % 수산화 나트륨 수용액 (S1)의 조합이 상기 아크릴산 조성물 (A1) 및 48 wt % 수산화 나트륨 수용액 (S2)의 조합으로, 상기 아크릴산 조성물 (A1) 및 48 wt % 수산화 나트륨 수용액 (S3)의 조합으로, 상기 아크릴산 조성물 (A1) 및 48 wt % 수산화 나트륨 수용액 (S4)의 조합으로, 상기 아크릴산 조성물 (A2) 및 48 wt % 수산화 나트륨 수용액 (S1)의 조합으로 대체된 것을 제외하고는, 제조예 3에서와 같은 동일한 과정을 수행한 결과, 아크릴산 나트륨염 수용액 (SA2), (SA3), (SA4), 및 (SA5)를 얻었으며, 이들 각각은 37 wt %의 단량체 농도 및 100 mol %의 중화율을 갖는다.

<222> [수분-흡수성 수지의 제조]

<223> (실시예 1)

<224> 두 개의 시그마 타입 블레이드가 장착된 니더(kneader) 내에서, 38 wt %의 단량체 농도 및 75 mol %의 중화율을 갖는 아크릴산 (염) 단량체 수용액을 제조하였다. 상기 아크릴산 (염) 단량체 수용액을 상기 제조예 1에서 수득한 아크릴산 조성물 (A1)과 상기 제조예 3에서 수득한 아크릴산 나트륨염 수용액 (SA1), 및 이온-교환수를 함께 혼합하여 제조하였다. 아크릴산 (염) 단량체 수용액 내로, 내부-가교제로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산염 (n=9)을 단량체에 대하여 0.05 mol %의 양으로 용해시켰다.

<225> 그 다음, 질소 기체를 단량체 수용액에 도입하였으며, 이에 따라 전체 반응용기 내에서 질소 기체로 상기 단량체 수용액에서 공기를 제거하였고, 단량체 수용액의 산소 함량을 1 ppm 이하로 감소시켰다. 그 다음, 단량체 수용액이 유사하게 두 개의 시그마 타입 블레이드가 회전되면서 교반되는 동안, 이에 0.05 mol % 양인 과황산 나트륨과 0.0006 mol % 양인 L-아스코브산을 포함하는 중합반응 개시제를 첨가시켜, 중합반응을 니더에서 수행시켰다. 그 결과, 약 2 ㎜의 평균 입자 직경을 갖는 히드로겔 가교 폴리머 (1)을 수득하였다. 중합반응 후 즉시, 상기 수득한 히드로겔 폴리머 (1)을 170 ℃ 열풍건조기에서 45분 동안 건조하였다. 그 결과로서 생긴 건조 산물을 롤러 밀 분쇄기(roller mill crusher)로 분쇄하였고, 850 ㎛의 JIS 표준 체를 통해 통과된 건조 산물 입자를 분급하여, 150 ㎛ 이하의 입자 직경을 갖는 입자의 비율이 3%인, 390 ㎛의 중량-평균 입자 직경을 갖는 수분-흡수성 수지 분말 (P1)을 수득하였다.

<226> (실시예 2)

<227> 상기 아크릴산 나트륨염 수용액 SA2가 아크릴산 나트륨염 수용액 SA1 대신 사용된 것을 제외하고는, 실시예 1과

동일한 방법으로 수분-흡수성 수지 분말 (P2)를 얻었다.

<228> (실시예 3)

<229> 상기 아크릴산 조성물 (A1) 229 g, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산염 (n=9) 0.75 g, 45 wt % 트리소듐 디에틸렌트리아민 펜타아세테이트 수용액 0.014 g, 이가큐어(Irgacure) 184 (Ciba Specialty Chemicals 제조) 0.028 g을 함께 혼합하여 용액 (Ⅰ)을 제조하였다. 48 wt % 수산화 나트륨 수용액 (S1) 187.6 g과 이온-교환수 200 g을 함께 혼합하여 수산화 나트륨 수용액 (Ⅱ)를 준비하였다. 교반되는 동안 상기 용액 (Ⅰ)을 수산화 나트륨 수용액 (Ⅱ)와 혼합시켰다. 그 결과, 액체 온도가 중화열 및 용해열에 의해 대략 98 ℃까지 상승된 단량체 용액을 얻었다. 그 다음에, 10% 과황산 나트륨염 수용액 3.86g을 상기 수득한 단량체 용액에 첨가하였다. 수초 동안 교반 후 즉시, 상기 결과로서 생긴 용액을 열린계(open system)로 250 ㎜ × 250 ㎜의 바닥 표면을 갖는 알루미늄 용기에 주입하였다. 상기 알루미늄 용기는 테프론 테이프가 부착되고 130 ℃의 핫 플레이트(hot plate)위에 놓여지도록 하였다. 수증기, 팽창, 및 거품형성이 모든 방향으로 일어나는 동안 중합반응은 진행된다. 주입으로부터 3분 경과 후, 박판(thin-sheet) 형태로 수화된 폴리머가 수득되었다. 주입 후, 1.5분이 경과된 시점과 3분이 경과된 시점 사이의 기간 동안, UV 럼프 (TOSCURE401; Toshiba 제품)를 사용하여 1.15 mW/cm^2의 방사선 조사 세기(irradiation intensity)로 자외선을 상기 용액에 조사하였다. 미세하게 절단된 후, 상기 결과로서 생긴 폴리머를 온도가 180 ℃로 조절된 열풍 건조기에서 40분간 건조하였다. 상기 결과로서 생긴 건조 산물을 롤러 밀 분쇄기로 분쇄하였고, 850 ㎛의 JIS 표준 체를 통해 통과된 건조 산물 입자를 분급하여, 150 ㎛ 이하의 입자 직경을 갖는 입자의 비율이 3%인, 390 ㎛의 중량-평균 입자 직경을 갖는 수분-흡수성 수지 분말 (P3)을 수득하였다.

<230> (실시예 4)

<231> 중합반응 용기로 뚜껑 달린 용량 1 리터의 원통형 폴리프로필렌 용기를 준비하였다. 상기 제조예 1에서 얻어진 아크릴산 조성물 (A1) 72.07 g, 이온-교환수 293.06 g, 및 내부-가교제로서 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴산염 (산화에틸렌(ethylene oxide)의 첨가 중합반응의 몰-수-평균도(molar-number-average degree) "n" = 8.2) 0.05 mol % (전체 단량체에 대한)을 함께 혼합하여 20 중량 ppm의 p-메톡시페놀 함량, 20 wt %의 단량체 농도 및 0 mol %의 중화율을 갖는 단량체 수용액 (4)를 얻었다. 더욱이, 20 ℃로 유지되는 동안, 상기 단량체 수용액 (4)를 상기 원통형 용기에 충진한 다음, 질소 기체를 상기 용액에 도입하여 상기 용액에서 공기를 제거하여 용존산소 함량을 1 ppm 이하로 감소시켰다. 다음, 상기 원통형 용기가 단열상태로 열적으로 고립되는 동안, L-아스코브산 (0.0018 g/(전체 단량체의 mol)(이하, g/mol로 약칭함)의 비율로)의 수용액과 과황산 나트륨 수용액 (0.12 g/mol의 비율로)의 조합을 포함하는 중합반응 개시제를 정적인 중합반응을 개시시키기 위해 단량체 수용액 (4)에 첨가시켰다. 일정시간 경과 후, 중합반응이 시작되었으며, 이를 지속시킨 다음, 최대온도에 도달된 후, 상기 중합반응을 30분 더 수행하여 원통형 히드로겔 가교 폴리머 (4)를 수득하였다. 상기 수득한 히드로겔 가교 폴리머 (4)는 약 1 ㎜의 크키의 조각으로 세분화되었으며, 그 다음 이에 48 wt % 수산화 나트륨 수용액 (S1) 62.5 g을 첨가하여 상기 폴리머의 산(acid) 그룹의 75 mol %를 중화시켰다.

<232> 상기 방법으로 수득된 상기 중화된 히드로겔 가교 폴리머 (4)의 경우, 중합률(polymerization conversion)은 98.4 % (잔류 단량체 함량은 16000 중량 ppm 임)이었다. 다음, 상기 히드로겔을 850 ㎛의 금속망 위에 살포한 다음, 160 ℃ (이슬점: 60 ℃) 기체로 60분간 열-풍-건조시킨 후, 진동 밀로 분쇄하였고, 850 ㎛의 JIS 표준 체를 통과한 건조 산물 입자를 분급하여, 150 ㎛ 이하의 입자 직경을 갖는 입자의 비율이 2%인, 380 ㎛의 중량-평균 입자 직경을 갖는 수분-흡수성 수지 분말 (P4)를 수득하였다.

<233> (실시예 5)

<234> 상기 수분-흡수성 수지 분말 (P4)의 100 중량부를 1,4-부탄디올 0.4 중량부, 프로필렌 글리콜 0.6 중량부, 이온-교환수 3.0 중량부, 이소프로판올 0.5 중량부, 디에틸렌트리아민 펜타아세테이트 0.01 중량부를 포함하는 표면-가교제와 분무혼합하였고, 상기 결과로서 생긴 혼합물을 210 ℃에서 40분간 열처리함으로써, 표면-가교 수분-흡수성 수지 분말 (P5)를 수득하였다. 상기 수분-흡수성 수지 분말 (P5)는 다음의 물성을 갖는다: AAP 1.9 kPa = 28 g/g; AAP 4.9 kPa = 25 g/g; 및 PPUP = 50 %.

<235> (실시예 6)

<236> 상기 수분-흡수성 수지 분말 (P1)이 상기 수분-흡수성 수지 분말 (P4) 대신 사용된 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 수분-흡수성 수지 분말 (P10)을 얻었다. 상기 수분-흡수성 수지 분말 (P10)은 다음의 물성을 갖는다: AAP 1.9 kPa = 30 g/g; AAP 4.9 kPa = 28 g/g; 및 PPUP = 60 %.

<237> (실시예 7)

<238> 상기 수분-흡수성 수지 (P2)이 상기 수분-흡수성 수지 분말 (P4) 대신 사용된 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 수분-흡수성 수지 분말 (P11)을 얻었다. 상기 수분-흡수성 수지 분말 (P11)은 다음의 물성을 갖는다: AAP 1.9 kPa = 29 g/g; AAP 4.9 kPa = 24 g/g; 및 PPUP = 58 %.

<239> (비교예 1)

<240> 상기 아크릴산 나트륨염 수용액 (SA3)이 상기 아크릴산 나트륨염 수용액 (SA1) 대신 사용된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수분-흡수성 수지 분말 (P6)을 얻었다.

<241> (비교예 2)

<242> 상기 아크릴산 수용액 (SA4)가 상기 아크릴산 나트륨염 수용액 (SA1) 대신 사용된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수분-흡수성 수지 분말 (P7)을 얻었다.

<243> (비교예 3)

<244> 상기 아크릴산 조성물 (A2)가 상기 아크릴산 조성물 (A1) 대신 사용되고, 상기 아크릴산 나트륨염 수용액 (SA2)가 상기 아크릴산 나트륨염 수용액 (SA1) 대신 사용된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 수분-흡수성 수지 분말 (P8)을 얻었다.

<245> (비교예 4)

<246> 상기 아크릴산 나트륨염 수용액 (S4)가 상기 48 wt % 아크릴산 나트륨염 수용액 (S1) 대신 사용된 것을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 수분-흡수성 수지 분말 (P9)을 얻었다.

<247> (비교예 5)

<248> 상기 수분-흡수성 수지 (P9)가 상기 수분-흡수성 수지 분말 (P4) 대신 사용된 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 수분-흡수성 수지 분말 (P12)를 얻었다. 상기 수분-흡수성 수지 분말 (P12)는 다음의 물성을 갖는다: AAP 1.9 kPa = 15 g/g; AAP 4.9 kPa = 12 g/g; 및 PPUP = 11 %.

<249> (수분-흡수성 수지의 분석 결과) 표 1

<250> 표 1은 실시예 1~4 및 비교예 1~4에서 수득한 수분-흡수성 수지의 중합반응 시간, 수용성 성분 함량, 및 색상계 (color phase)를 나타낸다.

<251> 특허문헌 3에서 기술된 것과 같이, 단량체 수용액에서 0.1 중량 ppm 이상의 중금속 함량은 수분-흡수성 수지에서 잔류단량체 함량을 증가시킨다는 것이 알려져 있었다. 반면, 동일한 중합반응 방법이 채택된 실시예 1, 2 및 비교예 1~4의 대비로부터 명확하듯이, (ⅰ) 특정 미량성분 함유 아크릴산 및 (ii) 특정 양 (0.2~5 중량 ppm)의 철(Fe_2O_3) 및 염기 화합물 (가성소다)를 함유하는 염기 조성물을 사용하여 단량체를 준비하는 단계를 포함하는 본 발명의 방법은 중합반응 시간의 단축, 수용성분 함량의 감소, GEX 값의 개선, 및 냄새가 나지 않는 덜-착색된 수분-흡수성 수지를 실현한다.

<252> 비교예 1 및 2에서 수득한 수분-흡수성 수지와는 달리, 실시예 1 및 2에서 수득한 수분-흡수성 수지는 상기 수분-흡수성 수지가 37 ℃에서 25배의 흡수용량으로 팽윤되고 16시간 동안 고정된 상태로 두더라도 겔의 저하(소변 저하)가 없음을 나타내었다(표 1에서는 나타내지 않음).

표 1

<253>

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교 실시예 1	비교 실시예 2	비교 실시예 3	비교 실시예 4
아크릴산 조성물	A1	A1	A1	A1	A1	A1	A2	A1
프로토아네모닌 (ppm)	5	5	5	5	5	5	14	5
푸르푸랄 (ppm)	2	2	2	2	2	2	2	2
메톡시페놀 (ppm)	80	80	80	80	80	80	80	80
수산화 나트륨 수용액	S1	S2	S1	S1	S3	S4	S1	S4
철 (ppm)	0.7	5	0.7	0.7	8	11	0.7	11

중합반응시간 (min)	10.8	12.8	3.0	10.8	13.8	14.2	16.3	3.0
수분-흡수성 수지 분말	P1	P2	P3	P4	P6	P7	P8	P9
수분-흡수용량 (g/g)	37.2	37.7	42.0	37.2	38.4	38.9	42.0	52.0
수용성 성분 함량	7.6	7.7	14.0	7.6	9.4	10.0	10.0	33.5
(중량 %)	18.3	18.5	22.3	18.3	17.1	16.9	18.2	19.5
GEX 값	69.9	70.2	70.9	69.9	66.2	65.4	69.4	64.9
색상 WB	87.4	87.5	89.85	87.4	85.9	85.5	87.2	85.25
L	-0.7	-0.6	-0.8	-0.7	-0.1	0.1	-0.6	0.0
a	5.3	5.2	5.66	5.3	6.2	6.5	5.3	6.78
b	흰색	흰색	흰색	흰색	노란색	노란색	흰색	노란색
착색(육안관찰에 의함)								

산업상 이용 가능성

<254> 본 발명은 수분-흡수성 수지의 상반된 물성인 흡수용량과 수용성 폴리머 사이에 개선된 상관관계를 갖고, 중합 반응 동안 쉽게 조절되며, 냄새가 나지 않고, 착색이 덜 되며, 고흡수성을 갖는 수분-흡수성 수지를 고효율로 제조할 수 있도록 한다.