

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2019년 6월 13일 (13.06.2019) WIPO | PCT

WO 2019/112204 A1

(51) 국제특허분류: C08K 5/11 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01) 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).
C08K 5/00 (2006.01) C08J 3/075 (2006.01)
C08F 20/04 (2006.01) C08K 5/092 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/014282

공개:

(22) 국제출원일: 2018년 11월 20일 (20.11.2018)

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0168683 2017년 12월 8일 (08.12.2017) KR
10-2018-0005095 2018년 1월 15일 (15.01.2018) KR
10-2018-0139993 2018년 11월 14일 (14.11.2018) KR

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

(72) 발명자: 이슬아 (LEE, Seul Ah); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김기현 (KIM, Ki Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최원문 (CHOI, Wonmun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 임원택 (LIM, Won Taek); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, 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,



WO 2019/112204 A1

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SUPERABSORBENT POLYMER

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a superabsorbent polymer comprising a novel cross-linking agent compound. The method for preparing a superabsorbent polymer, of the present invention, can prepare a superabsorbent polymer comprising a cross-linking agent having a novel structure so as to exhibit excellent absorbency and have excellent deodorizing characteristics. Therefore, according to the present invention, no separate additives for deodorizing characteristics are required, and thus the processability and feasibility of a preparation process can be improved.

(57) 요약서: 본 발명은 신규한 가교제 화합물을 포함하는 고흡수성 수지의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 고흡수성 수지의 제조방법은 신규 구조의 가교제를 포함하여, 우수한 흡수 물성을 나타내며, 소취 특성이 우수한 고흡수성 수지를 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면 소취 특성을 위한 별도의 첨가제가 불필요하므로 제조공정의 공정성 및 경제성을 향상시킬 수 있다.

【발명의 명칭】

고흡수성 수지의 제조 방법

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2017년 12월 8일자 한국 특허 출원 제10-2017-0168683호, 2018년 1월 15일자 한국 특허 출원 제10-2018-0005095호, 및 2018년 11월 14일자 한국 특허 출원 제10-2018-0139993호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 10 일부로서 포함한다.

본 발명은 신규한 가교제 화합물을 포함하는 고흡수성 수지의 제조방법에 관한 것이다.

【배경기술】

15 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 종이기저귀나 생리대 등 위생용품 외에 20 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수제, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

가장 많은 경우에, 이러한 고흡수성 수지는 기저귀나 생리대 등 위생재 분야에서 널리 사용되고 있는데, 이러한 용도를 위해 수분 등에 대한 높은 흡수력을 나타낼 필요가 있고, 외부의 압력에도 흡수된 수분이 빠져 나오지 25 않아야 하며, 이에 더하여, 물을 흡수하여 부피 팽창(팽윤)된 상태에서도 형태를 잘 유지하여 우수한 통액성(permeability)을 나타낼 필요가 있다.

따라서 고흡수성 수지가 우수한 성능을 지니기 위해서는, 가장 중요한 구성이 되는 중합체인 베이스 수지(base resin)가 높은 흡수능을 지녀야 한다.

이러한 베이스 수지를 만들기 위해서 일반적으로 내부 가교제의 존재 30 하에 아크릴산계 단량체를 중합하여 중합체 내부의 가교밀도를 조절할 수 있다.

내부 가교제는 아크릴산계 단량체가 중합된 중합체, 즉, 베이스 수지의 내부를 가교시키기 위한 것으로서, 내부 가교제의 종류 및 함량에 따라 베이스 수지의 내부 가교밀도를 조절할 수 있다. 베이스 수지의 가교밀도가 낮으면 흡수능은 높아지지만 강도가 약하여 후속하는 공정에서 형태가 유지되지 못하는 문제점이 발생할 수 있고, 가교밀도가 너무 높으면 강도는 높아지지만 수분 흡수능이 떨어질 수 있어, 베이스 수지의 강도 및 흡수능의 관점에서 적절한 가교밀도를 조절하는 것이 매우 중요하다.

또한, 아크릴산 단량체를 중합하여 제조한 고흡수성 수지는 아크릴산의 특유의 냄새를 갖고 있고, 기저귀 등의 위생용품에 사용시 뇨(urine) 등의 체액 배설시 불쾌한 냄새 또한 수반되어 이러한 냄새를 효과적으로 줄이는 기능이 요구된다. 이를 위하여, 고흡수성 수지에 다공성 흡착 물질을 혼합하여 사용하는 방법이 개발된 바 있다.

그러나, 다공성 흡착 물질을 고흡수성 수지에 혼합하는 경우, 냄새 저감 효과는 있지만 흡수능이나 투과율과 같은 고흡수성 수지의 물성이 저하되거나, 시간에 따라 고흡수성 수지가 서로 뭉치거나 굳어버리는 케이킹(caking) 현상이 일어난다는 문제점이 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

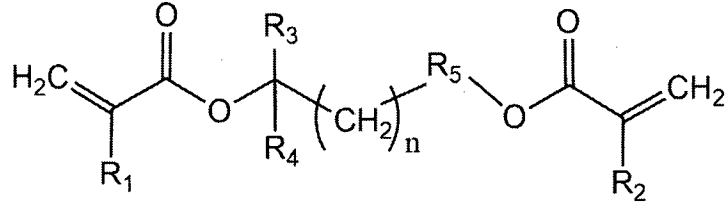
본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위한 것으로, 다공성 흡착 물질과 같은 첨가제를 별도로 사용하지 않아도 소취 특성이 우수하며 기본적인 흡수 특성이 우수한 고흡수성 수지의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【기술적 해결방법】

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체를 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계;
 상기 함수겔 중합체를 건조하여 베이스 수지를 형성하는 단계; 및
 표면가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지를 승온하여 상기 베이스 수지에 대한 표면 개질을 수행하는 단계를 포함하고,

상기 내부 가교제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 고흥수성 수지의 제조방법을 제공한다:

[화학식 1]



5 상기 화학식 1에서,
 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸이고,
 R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl)이고,

 R₅는 탄소수 2 내지 10의 선형 또는 분지형 알케닐(alkenyl)로 치환된,
 10 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬렌(alkylene); 또는 탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형 알케닐렌(alkenylene)이고,

 n은 0 내지 10의 정수이다.

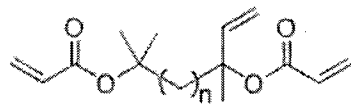
 상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₂가 수소일 수 있다.

 상기 화학식 1에서 R₃ 및 R₄가 탄소수 1 내지 5의 알킬일 수 있다.

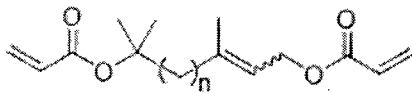
15 화학식 1에서 R₅가 탄소수 1 내지 10의 알케닐로 치환된 선형 또는 분지형의 탄소수 1 내지 10의 알킬렌, 또는 선형 또는 분지형의 탄소수 2 내지 10의 알케닐렌일 수 있다.

 상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 내지 1-3로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것일 수 있다.

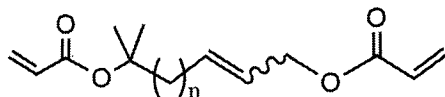
20 [화학식 1-1]



 [화학식 1-2]



 [화학식 1-3]



25

상기 화학식 1-1 및 1-3에서, n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 내부 가교제 총 중량에 대하여 1 내지 100 중량%로 포함될 수 있다.

상기 내부 가교제는 아크릴산계 단량체 100 중량부 대비 0.01 내지 5 중량부로 사용될 수 있다.

상기 함수겔 중합체의 건조는 150 내지 200 °C의 온도 범위에서 수행될 수 있다.

상기 함수겔 중합체의 건조는 10 내지 100 분간 수행될 수 있다.

상기 베이스 수지는 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)이 50 내지 90 g/g일 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명의 고흡수성 수지의 제조방법은 신규 구조의 가교제를 포함하여, 우수한 흡수 물성을 나타내며, 소취 특성이 우수한 고흡수성 수지를 제조할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따르면 소취 특성을 위한 별도의 첨가제가 불필요하므로 제조공정의 공정성 및 경제성을 향상시킬 수 있다.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

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

본 발명의 일 구현예에 따르면,

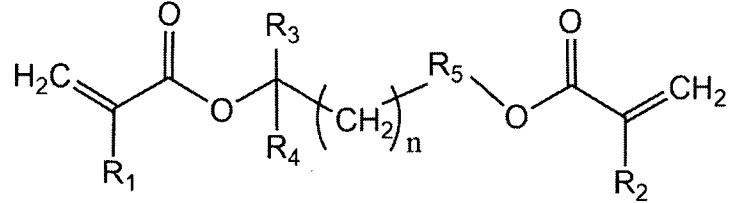
산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체를 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계;

상기 함수겔 중합체를 건조하여 베이스 수지를 형성하는 단계; 및

표면가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지를 승온하여 상기 베이스 수지에 대한 표면 개질을 수행하는 단계를 포함하고,

상기 내부 가교제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 고흡수성 수지의 제조방법이 제공된다:

[화학식 1]



- 5 상기 화학식 1에서,
 R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸이고,
 R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl)이고,
 R₅는 탄소수 2 내지 10의 선형 또는 분지형 알케닐(alkenyl)로 치환된,
 10 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬렌(alkylene); 또는 탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형 알케닐렌(alkenylene)이고,
 n은 0 내지 10의 정수이다.

15 참고로, 본 발명의 명세서에서 "중합체", 또는 "가교 중합체"는 아크릴산계 단량체가 상기 화학식 1의 가교제 화합물을 포함하는 내부 가교제의 존재 하에 중합된 상태인 것을 의미하며, 모든 수분 함량 범위 또는 입경 범위를 포괄할 수 있다. 상기 중합체 중, 중합 후 건조 전 상태의 것으로 함수율(수분 함량)이 약 40 중량% 이상의 중합체를 함수겔 중합체로 지칭할 수 있다.

20 또한, "베이스 수지" 또는 "베이스 수지 분말"은 상기 중합체를 건조 및 분쇄하여 파우더(powder) 형태로 만든 것으로, 표면 가교 단계를 수행하기 이전의 중합체로 중합체 표면에 가교 구조가 형성되지 않은 상태의 중합체를 의미한다.

25 상기 화학식 1로 표시되는 가교제 화합물은 열분해성 내부 가교제로, 상기 화학식 1의 화합물과 아크릴산계 단량체가 가교 중합된 중합체의 내부 가교 구조는 열에 의해(예를 들어, 150°C 이상에서) 분해될 수 있다. 이에 따라,

아크릴산계 단량체를 상기 화학식 1의 가교제 화합물을 포함하는 내부 가교제 존재 하에 가교 중합하면 열분해성 내부 가교 구조가 도입된 가교 중합체를 제공할 수 있다.

5 이후, 이러한 가교 중합체를 표면 가교 공정과 같이 고온의 후속 공정에 도입하면, 가교 중합체 내의 상기 화학식 1의 화합물 유래의 가교 구조는 적어도 일부가 분해된다. 이에 따라, 가교 중합체 내의 내부 가교 밀도는 감소하게 된다. 반면, 가교 중합체 표면은 표면 가교제에 의하여 추가 가교되어 외부 가교 밀도는 증가하게 된다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 가교제 화합물의 존재 하에 아크릴산 단량체의 가교 중합을 진행하여 베이스 수지를 제조하고 이 베이스 수지에 대해 표면 가교와 같은 후속 공정을 거치면, 10 가교 중합체 내의 내부 가교 구조는 분해되고, 가교 중합체의 표면은 추가 가교되어 수지의 내부에서 외부로 갈수록 가교 밀도가 증가하는 고흡수성 수지가 얻어질 수 있다.

이렇게 제조된 고흡수성 수지는 기존 고흡수성 수지의 베이스 수지 15 보다 더 감소된 내부 가교 밀도를 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 고흡수성 수지는 기존의 고흡수성 수지 대비 상대적으로 향상된 보수능을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 고흡수성 수지는 내부 가교 결합이 분해된 후, 혹은 분해되면서 표면 가교가 진행되어 기존 고흡수성 수지 대비 보다 두꺼운 표면 가교층을 가질 수 있다. 이에 따라, 상기 고흡수성 수지는 우수한 가압 흡수능을 나타낼 수 있다. 20 그러므로, 일 구현예의 고흡수성 수지는 내부에서 외부로 갈수록 가교 밀도가 증가함에 따라, 보수능 및 가압 흡수능이 서로 반비례 관계에 있다는 기존의 상식과는 달리, 보수능 및 가압 흡수능 등의 제반 물성이 함께 향상되어 모두 우수한 특성을 나타낼 수 있다.

25 이하, 일 구현예의 고흡수성 수지의 제조방법에 대해 보다 상세히 설명한다.

상기 함수겔 중합체를 형성하는 단계에서는, 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체, 상기 화학식 1의 화합물을 포함하는 내부 가교제 30 및 중합 개시제를 포함하는 모노머 조성물을 가교 중합하여 함수겔 중합체를

형성한다.

상기 아크릴산계 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물이다:

[화학식 2]

5 R-COOM

상기 화학식 2에서,

R은 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 알킬 그룹이고,

M은 수소원자, 1가 또는 2가 금속, 암모늄기 또는 유기 아민염이다.

바람직하게는, 상기 아크릴산계 단량체는 아크릴산, 메타크릴산 및
10 이들의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진
군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.

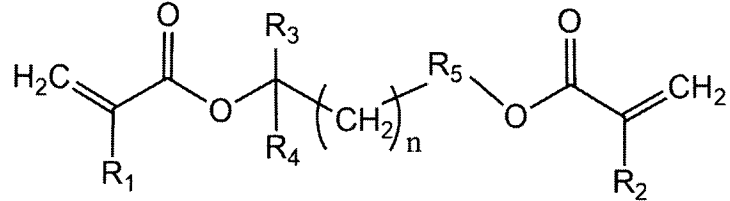
여기서, 상기 아크릴산계 단량체는 산성기를 가지며 상기 산성기의
적어도 일부가 중화된 것일 수 있다. 상기 아크릴산의 중화 정도는 약 50 내지
95 몰%, 혹은 약 60 내지 85 몰%로 조절될 수 있으며, 이러한 범위 내에서
15 중화 시 석출의 우려 없이 보수능이 뛰어난 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.
만일 상기 중화도가 지나치게 높으면 중화된 단량체가 석출되어 중합이 원활히
진행되기 어려울 수 있으며, 반대로 중화도가 지나치게 낮으면 고분자의
흡수력이 크게 떨어질 뿐만 아니라 취급하기 곤란한 탄성 고무와 같은 성질을
나타낼 수 있다.

20 상기 아크릴산계 단량체를 포함한 모노머 조성물 중에서, 상기
아크릴산계 단량체의 농도는, 후술하는 각 원료 물질, 중합 개시제 및 용매
등을 포함하는 전체 모노머 조성물에 대해 약 20 내지 약 60 중량%, 혹은 약
25 내지 약 50 중량%로 될 수 있으며, 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려해
적절한 농도로 될 수 있다. 다만, 상기 단량체의 농도가 지나치게 낮아지면
25 고흡수성 수지의 수율이 낮아지며 경제성에 문제가 생길 수 있고, 반대로
농도가 지나치게 높아지면 단량체의 일부가 석출되거나 중합된 함유젤
중합체의 분쇄 시 분쇄 효율이 낮게 나타나는 등 공정상 문제가 생길 수
있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.

30 본 발명에서, 모노머 조성물은 상기 아크릴산계 단량체가 중합된

중합체의 내부를 가교시키기 위하여 내부 가교제를 포함한다. 내부 가교제는 상기 중합체의 표면을 가교시키기 위한 표면 가교제와는 구분된다. 본 발명에서는 상기 내부 가교제로서 하기 화학식 1의 화합물을 포함한다.

[화학식 1]



5

상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸이고,

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl)이고,

10

R₅는 탄소수 2 내지 10의 선형 또는 분지형 알케닐(alkenyl)로 치환된, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬렌(alkylene); 또는 탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형 알케닐렌(alkenylene)이고,

n은 0 내지 10의 정수이다.

15

본 명세서에 있어서 "알킬(alkyl)"은 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 5개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형의 포화된 1가 탄화수소를 의미한다. 알킬의 예로서 메틸, 에틸, 프로필, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, tert-부틸, sec-부틸, 1-메틸-부틸, 1-에틸-부틸, n-펜틸, 이소펜틸, 네오펜틸, tert-펜틸, n-헥실, 이소헥실, 1-메틸펜틸, 2-메틸펜틸, 4-메틸-2-펜틸, 3,3-디메틸부틸, 2-에틸부틸, n-헵틸, 1-메틸헥실, n-옥틸, tert-옥틸, 1-메틸헵틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, n-노닐, 2,2-디메틸헵틸, 1-에틸-프로필, 1,1-디메틸-프로필, 2-메틸펜틸, 4-메틸헥실, 5-메틸헥실 등을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

20

25

본 명세서에 있어서 "알킬렌(alkylene)"은 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 10개, 보다 바람직하게는 1 내지 5개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형의 포화된 2가 탄화수소를 의미한다. 알킬렌의 예로서 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌 등을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는

것은 아니다.

본 명세서에 있어서 "알케닐(alkenyl)"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 2 내지 20개, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형의 1가 탄화수소를 의미한다.

5 알케닐은 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 및/또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알케닐의 예로서 알릴, 1-프로페닐, 이소프로페닐, 1-부테닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 1-펜테닐, 2-펜테닐, 3-펜테닐, 3-메틸-1-부테닐, 1,3-부타디에닐 등을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

10 본 명세서에 있어서 "알케닐렌(alkenylene)"은 하나 이상의 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 2 내지 20개, 바람직하게는 2 내지 10개, 보다 바람직하게는 2 내지 6개의 탄소 원자의 선형 또는 분지형의 2가 탄화수소를 의미한다. 알케닐렌은 탄소-탄소 이중 결합을 포함하는 탄소 원자를 통해 및/또는 포화된 탄소 원자를 통해 결합될 수 있다. 알케닐렌의 예로서 에테닐렌, 15 프로페닐렌, 부테닐렌 등을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

상기 화학식 1의 가교제 화합물은 디(메트)아크릴레이트계 유도체 화합물로 신규한 구조를 갖는다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 R₁ 및 R₂는 수소일 수 있다.

20 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 R₃ 및 R₄는 탄소수 1 내지 5의 알킬일 수 있다. 바람직하게는, 상기 R₃ 및 R₄는 메틸일 수 있다.

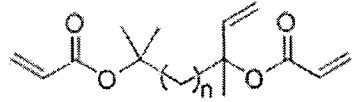
본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 R₅는 탄소수 1 내지 10의 알케닐로 치환된 선형 또는 분지형의 탄소수 1 내지 10의 알킬렌이거나, 또는 선형 또는 분지형의 탄소수 2 내지 10의 알케닐렌일 수 있다. 예를 들어, 상기 R₅는 3- 25 메틸-2-헥실렌(3-methyl-2-hexylene), 3-메틸-1-헥실렌(3-methyl-1-hexylene), 4,8-디메틸-운데카-3,7-디에닐렌(4,8-dimethylundeca-3,7-dienylene) 등이 될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 n은 0 내지 10의 정수일 수 있다. 바람직하게는, 상기 n은 0 내지 5, 또는 0 내지 3의 정수일 수 있다.

30 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은

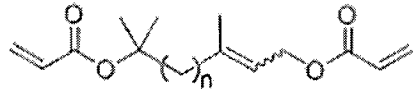
하기 화학식 1-1 내지 1-3으로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[화학식 1-1]

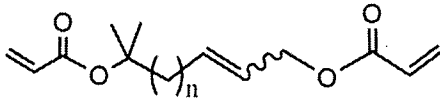


5

[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



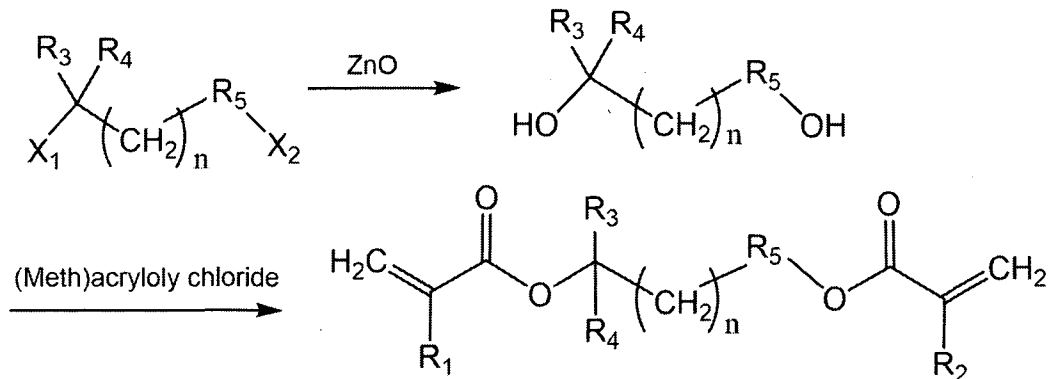
10

상기 화학식 1-1 및 1-3에서, n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 용도는 이에 제한되는 것은 아니나, 아크릴산계 단량체와 중합시 가교제로 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 아크릴산계 단량체의 중합 단계에서 가교제로 역할할 수 있고, 추후 베이스 수지의 가공 공정에서 고온에 노출되면
15 분해되면서 특유의 향기를 나타내어 소취 성능을 갖는다.

한편, 상기 화학식 1의 가교제 화합물은 알려진 유기 합성 방법에 따라 제조할 수 있으며, 예를 들어 하기 반응식 1과 같은 방법으로 제조할 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[반응식 1]



20

상기 반응식 1에서, R₁ 내지 R₅, 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한

바와 같으며, X_1 및 X_2 는 할로겐이다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화학식 1이 상기 화학식 1-1 또는 1-2의 화합물일 때 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니나, 다음과 같은 방법으로 제조될 수 있다.

5 먼저, 미르센(myrcene) 또는 게라니올(geraniol)을 출발물질로 하여 이에 할로겐기를 도입한다. 다음에, 할로겐기를 히드록시기로 치환하여 디올(diol)을 제조한다. 그리고, 상기 디올에 아크릴로일기를 도입하여 상기 화학식 1-1 및 1-2의 혼합물을 수득하고 이들을 분리한다.

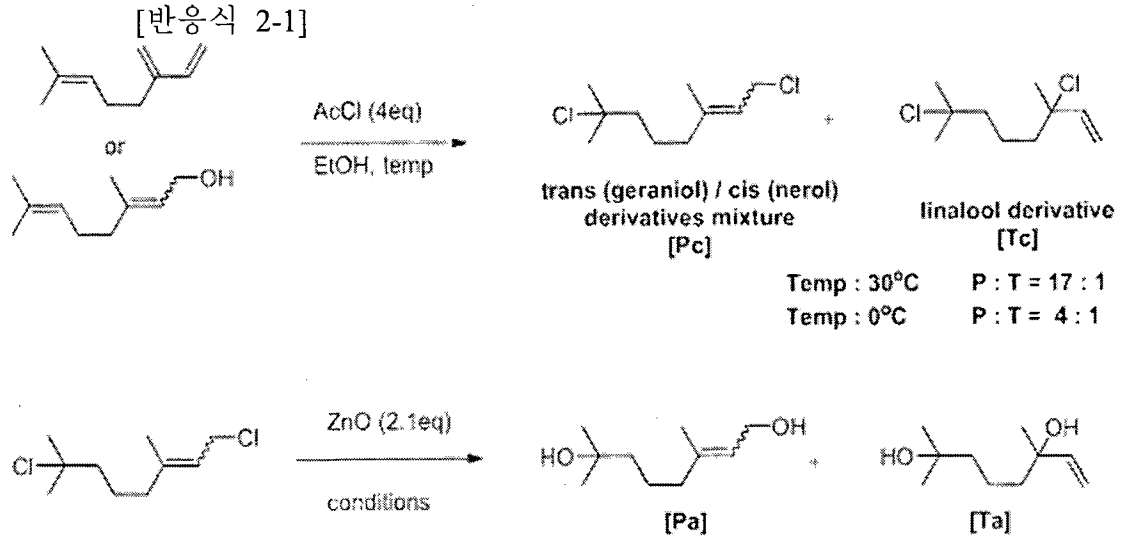
 상기 미르센 및 게라니올은 테르펜(terpene)의 유도체 화합물이다.
 10 테르펜은 동식물에 널리 분포되어 있는 가연성의 불포화 탄화수소로서, 일반식 $(C_5H_8)_k(k \geq 2)$ 을 갖는 탄화수소이다. 테르펜은 분자 내에 이소프렌(C_5H_8) 단위체의 수에 따라 분류하며, 모노테르펜($C_{10}H_{16}$)은 2개, 세스퀴테르펜($C_{15}H_{24}$)은 3개, 디테르펜($C_{20}H_{32}$)은 4개의 이소프렌 단위체를 각각
 15 많이 존재하며 향료의 원료나 의약품, 화학공업의 원료로 사용된다. 또한, 테르펜, 테르펜알코올, 테르펜알데히드, 테르펜케톤, 산화테르펜, 테르펜락톤 등을 총칭하여 테르페노이드라고도 한다.

 미르센(myrcene)은 모노테르펜의 일종으로, 홉, 레몬 잔디, 백리향, 머베나, 및 베이 잎을 포함하는 많은 수의 식물에서 에센셜 오일에서 풍부하게
 20 발견되며, 특유의 허브향이 난다.

 게라니올(geraniol)은 모노테르페노이드의 일종으로, 제라늄, 레몬 등 여러 에센셜 오일에도 포함되어 있다. 물에는 용해되지 않지만 대부분의 가장 일반적인 유기 용매에는 쉽게 용해되며, 장미향과 같은 향이 난다.

 상기 미르센 또는 게라니올과 같은 천연 테르펜을 출발물질로 하여
 25 화학식 1의 화합물을 제조하고, 이를 가교제로 사용하여 중합체를 가교할 경우 상기 가교제가 고온에서 분해될 때 원래의 미르센 또는 게라니올의 향기가 나기 때문에 별도의 첨가제 없이도 소취 효과를 얻을 수 있으며 향기를 발현할 수 있다.

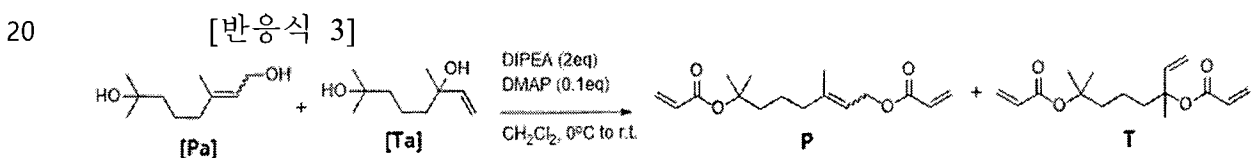
 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에 따르면 상기 화학식 1-1 및
 30 1-2의 가교제 화합물은 하기와 같은 반응식 2-1 및 3에 의해 제조될 수 있다.



상기 반응식 2-1에서, 미르센 또는 게라니올 1당량을 에탄올에 녹인 후 교반한다. 반응 온도를 0 내지 30°C로 유지하면서 아세트릭 클로라이드(acetic chloride, 4당량)을 천천히 적가하여(dropwise) 투입한다. TLC를 이용해 디클로로네이트 (dichloronate) 화합물로의 반응 전환을 확인하고 반응 종결이 확인되면 용매 및 미반응물을 감압증발시켜 제거한다. 얻어진 디클로로네이트 화합물(Pc와 Tc의 혼합물)은 특별한 추가정제 없이 다음 반응에 사용한다. 얻어진 디클로로네이트 혼합물을 약 80% 순도의 아세톤 수용액(aq. acetone)에 넣고 약 2.1당량의 산화아연(ZnO)을 투입한 후, 100°C의 온도에서 환류(reflux)한다.

TLC를 이용해 디올 화합물로의 반응 전환 및 종결이 확인되면 온도를 상온으로 생각한다. 이 후, 고체 침전물을 여과필터를 이용해 제거하고 남은 아세톤을 감압증발하여 제거한다. 남은 유기물과 소량의 물을 분별증류를 통해 제거하여 원하는 디올 화합물(Pa와 Ta의 혼합물)을 얻을 수 있다. 상기 반응식 2-1에 의하여 디올 화합물을 제조하였을 때, 화합물 Pa에 비해 화합물 Ta의 양이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

다음에, 상기 Pa와 Ta의 혼합물에 대해 하기 반응식 3에 의해 아크릴로일기를 도입할 수 있다.

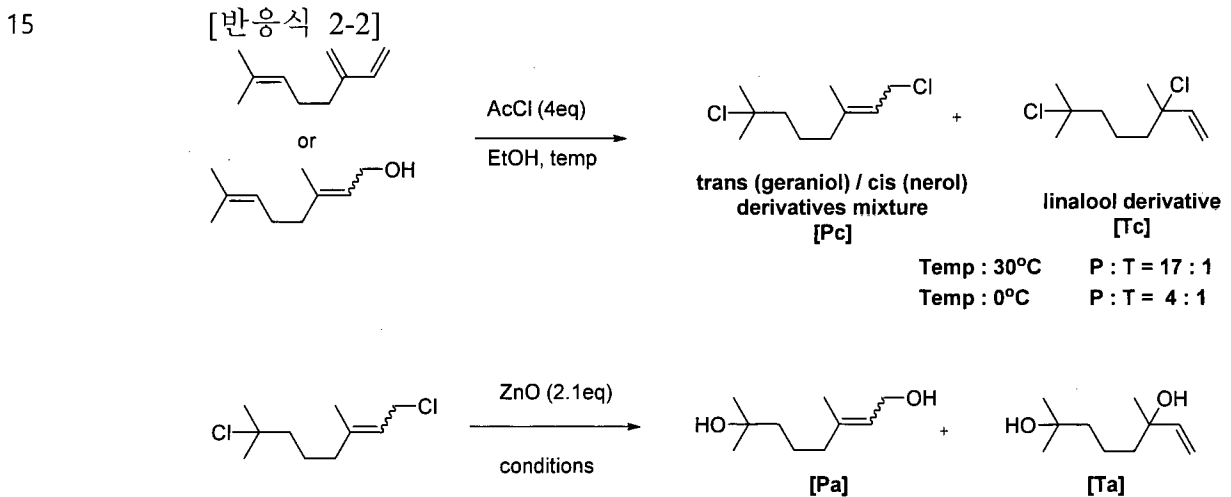


상기 반응식 3에서, 상기 Pa와 Ta의 혼합물을 CH₂Cl₂(1.0M)에 녹여

교반하면서 0℃로 온도를 낮춰준다. 트리에틸아민(triethylamine, TEA) 혹은 N,N-디이소프로필에틸아민(N,N-Diisopropylethylamine, DIPEA) 2당량과 4-디메틸아미노피리딘(4-dimethylaminopyridine, DMAP) 0.1당량을 넣은 후, 아크릴로일 클로라이드(acryloyl chloride) 2당량을 천천히 첨가한다. 첨가가 완료된 후, 반응온도를 상온으로 상승시키고 약 4 ~ 약 12시간동안 교반한다. 반응이 종결된 후, 반응용매를 셀라이트 패드(celite pad)를 통해 필터하고 용매를 진공조건에서 제거한다. 남은 유기물을 물과 에틸아세테이트(ethyl acetate)를 이용해 추출하고 유기물층에 남은 수분을 황산나트륨(Na₂SO₄)를 이용해 제거한다. 고체상을 필터로 제거하고 남은 유기용매를 진공상태에서 제거하면 원하는 P(화학식 1-2 화합물)와 T(화학식 1-1 화합물)를 얻을 수 있다.

상기 수득된 화학식 1-1 및 1-2의 화합물은 분리, 정제하여 사용하거나, 또는 분리하지 않고 혼합물 상태로 사용할 수 있다.

본 발명의 다른 일 실시예에 따르면 상기 화학식 1-1 및 1-2의 가교제 화합물은 하기와 같은 반응식 2-2 및 3에 의해 제조될 수 있다.



상기 반응식 2-2에서, 디클로로네이트(dichloronate) 화합물로의 반응까지는 상기 반응식 1과 동일하게 한다. 다음에, Cl를 OH로 치환하는 반응에 있어, 얻어진 디클로로네이트 혼합물을 아세트산(acetic acid)에 넣고 약 2.1당량의 산화아연(ZnO)을 투입한 후, 상온에서 교반한다.

TLC를 이용해 반응의 전환을 확인하고 종결이 확인되면 고체침전물을 여과필터를 이용해 제거하고 남은 아세트산을 감압증발하여 제거한다. 남은 유기물에 메탄올을 넣고 약 2당량의 탄산칼륨(K₂CO₃)을 첨가한 후 환류하며

교반한다. TLC를 이용해 반응의 전환을 체크하고 반응의 종결이 확인되면 반응 온도를 상온으로 생각한다. 메탄올을 감압증발하여 제거한 후 남은 유기물을 감압증류하면 다음 화합물(Pa와 Ta의 혼합물)을 얻을 수 있다. 한편, 상기 반응식 2-2에 의할 때, 화합물 Ta에 비해 화합물 Pa의 양이 증가하여
5 실질적으로는 화합물 Pa만 검출되는 것을 확인할 수 있다(Pa 화합물: Ta 화합물의 molar ratio가 25:1 이상).

다음에, 상기 Pa와 Ta의 혼합물에 대해 상기 반응식 3에 의해 아크릴로일기를 도입할 수 있다.

이후 마찬가지로 상기 수득된 화학식 1-1 및 1-2의 화합물은 분리,
10 정제하여 사용하거나, 또는 분리하지 않고 혼합물 상태로 사용할 수 있다.

또한, 본 발명의 제조방법에서, 내부 가교제는 상기 화학식 1의 가교제 화합물 외에 종래에 알려진 내부 가교제를 더 포함할 수 있다.

이러한 종래의 내부 가교제로는 분자 내에 2 개 이상의 가교성 관능기를 포함하는 화합물을 사용할 수 있다. 상기 종래의 내부 가교제의
15 구체적인 예로는, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 트리메틸롤프로판 트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메타)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메타)아크릴레이트, 부틸렌글리콜다이(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트,
20 헥산다이올다이(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트, 트리아릴아민, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜, 글리세린, 및
25 에틸렌카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

한편, 본 발명에서 목적하는 고흡수성 수지의 보수능 및 소취 특성을 확보하기 위하여, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 내부 가교제 총 중량에 대하여 1 내지 100 중량%, 또는 50 내지 100 중량% 로 포함될 수 있다.

30 그리고, 상기 내부 가교제는 아크릴산계 단량체 100 중량부 대비 0.01

내지 5 중량부, 0.01 내지 3 중량부, 0.1 내지 3 중량부 혹은 0.2 내지 1.5 중량부로 사용될 수 있다. 이때, 상기 아크릴산계 단량체의 함량은 산성기를 갖는 단량체의 산성기가 중화되기 전의 아크릴산계 단량체 중량을 기준으로 한다. 예를 들어, 아크릴산계 단량체가 아크릴산을 포함하는 경우 아크릴산을 중화시키기 전의 단량체 중량을 기준으로 내부 가교제의 함량을 조절할 수 있다.

또한, 상기 내부 가교제는 상기 단량체 혼합물에 대하여 적절한 농도로 사용될 수 있다.

상기 내부 가교제는 상술한 범위 내로 사용되어 적절한 가교 밀도 구배를 가져 보수능 및 가압 흡수능이 동시에 향상된 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

상기 일 구현예의 고흡수성 수지 제조방법에서, 중합 시 사용되는 중합 개시제는 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

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

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

상기 광중합 개시제로는 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토페논(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 한편, 아실포스핀의 구체예로, 상용하는 lucirin TPO, 즉, 디페닐(2,4,6-트리메틸-벤조일)포스핀 옥사이드(Diphenyl(2,4,6-trimethyl-benzoyl)phosphineoxide)를 사용할 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 모노머 조성물에 대하여 약 0.01 내지 약 1.0 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 광중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고, 광중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다.

또한, 상기 열중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는 2, 2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염(2, 2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2, 2-아조비스-(N, N-디메틸렌)이소부티라마이딘 디하이드로클로라이드(2,2-azobis-(N, N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴(2-(carbamoylazo)isobutyronitril), 2, 2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride), 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등이 있다. 보다 다양한 열중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 'Principle of Polymerization(Wiley, 1981)', p203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

상기 열중합 개시제는 상기 단량체 혼합물에 대하여 약 0.001 내지 약 2.0 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 열중합 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.

상기 단량체 혼합물은 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

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

이 때 사용할 수 있는 상기 용매는 상술한 성분들을 용해할 수 있으면

그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 5 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트 및 N,N-디메틸아세트아미드 등에서 선택된 1 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

상기 용매는 모노머 조성물의 총 함량에 대하여 상술한 성분을 제외한 10 잔량으로 포함될 수 있다.

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

15 구체적으로, 중합 방법은 중합 에너지원에 따라 크게 열중합 및 광중합으로 나뉠 수 있다. 통상 열중합을 진행하는 경우, 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있다. 또한, 열중합을 진행하는 경우 상기 내부 가교제가 열에 의해 분해되지 않도록 약 80℃ 이상 그리고 약 110℃ 미만의 온도에서 진행될 수 있다. 상술한 범위의 중합 온도를 달성하기 위한 20 수단은 특별히 한정되지 않으며, 상기 반응기에 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 25 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.

반면, 광중합을 진행하는 경우, 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 진행될 수 있으나, 상술한 중합 방법은 일 예이며, 본 발명은 상술한 중합 방법에 한정되지 않는다.

30 일 예로, 상술한 바와 같이 교반축을 구비한 니더(kneader)와 같은

반응기에, 열매체를 공급하거나 반응기를 가열하여 열중합을 진행하는 경우, 반응기 배출구로 배출되는 함수겔 중합체를 얻을 수 있다. 이렇게 얻어진 함수겔 중합체는 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라, 수 센티미터 내지 수 밀리미터의 크기로 얻어질 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔 중합체의 크기는 주입되는 모노머 조성물의 농도 및 주입 속도 등에 따라 다양하게 나타날 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 모노머 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라지나, 통상 약 0.5 내지 약 10 cm의 두께를 가진 시트 상의 중합체가 얻어질 수 있도록 모노머 조성물을 공급하는 것이 바람직하다. 시트 상의 중합체의 두께가 지나치게 얇을 정도로 모노머 조성물을 공급하는 경우, 생산 효율이 낮아 바람직하지 않으며, 시트 상의 중합체 두께가 10 cm를 초과하는 경우에는 지나치게 두꺼운 두께로 인해, 중합 반응이 전 두께에 걸쳐 고르게 일어나지 않을 수가 있다.

상기 모노머 조성물의 중합 시간은 특별히 한정되지 않으며, 약 30 초 내지 60 분으로 조절될 수 있다.

이때 이와 같은 방법으로 얻어진 함수겔상 중합체의 통상 함수율은 약 40 내지 약 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔상 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔상 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 180°C까지 온도를 상승시킨 뒤 180°C에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

다음에, 얻어진 함수겔상 중합체를 건조하는 단계를 수행한다.

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

이때, 사용되는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(Vertical pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 글라인더(Turbo grinder), 회전 절단식 분쇄기(Rotary cutter mill), 절단식 분쇄기(Cutter mill), 원판 분쇄기(Disc mill), 조각 파쇄기(Shred crusher), 파쇄기(Crusher), 초퍼(chopper) 및
5 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.

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

입경이 2mm 미만으로 분쇄하는 것은 함수겔상 중합체의 높은 함수율로
10 인해 기술적으로 용이하지 않으며, 또한 분쇄된 입자 간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있다. 한편, 입경이 10mm초과로 분쇄하는 경우, 추후 이루어지는 건조 단계의 효율 증대 효과가 미미하다.

상기와 같이 분쇄되거나, 혹은 분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔상 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는
15 약 150 내지 약 250°C 일 수 있다. 건조 온도가 150°C 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250°C를 초과하는 경우, 지나치게 중합체 표면만 건조되어, 추후 이루어지는 분쇄 공정에서 미분이 발생할 수도 있고, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 따라서 바람직하게
20 상기 건조는 약 150 내지 약 200°C의 온도에서, 더욱 바람직하게는 약 160 내지 약 190°C의 온도에서 진행될 수 있다.

한편, 건조 시간의 경우에는 공정 효율 등을 고려하여, 약 10 내지 약 90분 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

상기 건조 단계의 건조 방법 역시 함수겔상 중합체의 건조 공정으로
25 통상 사용되는 것이면, 그 구성의 한정이 없이 선택되어 사용될 수 있다. 구체적으로, 열풍 공급, 적외선 조사, 극초단파 조사, 또는 자외선 조사 등의 방법으로 건조 단계를 진행할 수 있다. 이와 같은 건조 단계 진행 후의 중합체의 함수율은 약 0.1 내지 약 10 중량%일 수 있다.

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

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

그리고, 이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흥수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 분쇄 후 얻어지는 중합체 분말을 입경에 따라 분급하는 별도의 과정을 거칠 수 있으며, 상기 중합체 분말을 입경 범위에 따라 일정 중량비가 되도록 분급할 수 있다.

10 상기와 같이 제조된 베이스 수지는, 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)이 약 50 내지 90 g/g, 또는 60 내지 85 g/g일 수 있다. 상기 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 EDANA 법 NWSP 241.0.R2의 방법에 따라 측정될 수 있다

15 한편, 상술한 분급 단계를 거쳐 베이스 수지를 분말 형태로 얻은 후에는, 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지를 승온하여 상기 베이스 수지에 대한 표면 개질을 진행한다.

일반적인 고흥수성 수지의 제조방법에서, 건조, 분쇄 및 분급된 중합체, 즉 베이스 수지에 표면 가교제를 포함하는 표면 가교 용액을 혼합한 다음, 이들 혼합물에 열을 가하여 승온함으로써 상기 분쇄된 중합체에 대해 표면 20 가교 반응을 수행한다.

상기 표면 가교 단계는 표면 가교제의 존재 하에 상기 분쇄된 중합체의 표면에 가교 반응을 유도함으로써, 보다 향상된 물성을 갖는 고흥수성 수지를 형성시키는 단계이다. 이러한 표면 가교를 통해 상기 분쇄 및 분급된 중합체 25 입자의 표면에는 표면 가교층(표면 개질층)이 형성된다.

일반적으로, 표면 가교제는 베이스 수지 입자의 표면에 도포되므로 표면 가교 반응은 베이스 수지 입자의 표면 상에서 일어나며, 이는 입자 내부에는 실질적으로 영향을 미치지 않으면서 입자의 표면 상에서의 가교 결합성은 개선시킨다. 따라서 표면 가교된 고흥수성 수지 입자는 베이스 수지 표면의 30 가교 중합체가 추가 가교되어 내부에서보다 표면 부근에서 더 높은 가교

결합도를 갖는다.

한편, 상기 표면 가교제로는 베이스 수지가 갖는 관능기와 반응 가능한 화합물을 사용하며, 일례로 다가 알코올계 화합물, 다가 에폭시계 화합물, 폴리아민 화합물, 할로에폭시 화합물, 할로에폭시 화합물의 축합 산물, 옥사졸린 화합물류, 또는 알킬렌 카보네이트계 화합물 등을 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다.

구체적으로, 다가 알코올계 화합물의 예로는 디-, 트리-, 테트라- 또는 폴리에틸렌 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-사이클로헥산디메탄올로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.

또한, 다가 에폭시계 화합물로는 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 및 글리시돌 등을 사용할 수 있으며, 폴리아민 화합물로는 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 폴리에틸렌이민 및 폴리아미드폴리아민로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.

그리고 할로에폭시 화합물로는 에피클로로히드린, 에피브로모히드린 및 α -메틸에피클로로히드린을 사용할 수 있다. 한편, 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리디논 화합물로는 예를 들어 2-옥사졸리디논 등을 사용할 수 있다.

그리고, 알킬렌 카보네이트계 화합물로는 에틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있다. 이들을 각각 단독으로 사용하거나 서로 조합하여 사용할 수도 있다.

상기 첨가되는 표면 가교제의 함량은 구체적으로 추가되는 표면 가교제의 종류나 반응 조건에 따라 적절히 선택될 수 있지만, 통상 베이스 수지 100 중량부에 대해, 약 0.001 내지 약 5 중량부, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 3 중량부, 더욱 바람직하게는 약 0.05 내지 약 2 중량부를 사용할 수 있다.

표면 가교제의 함량이 지나치게 적으면, 표면 가교 반응이 거의 일어나지 않으며, 중합체 100 중량부에 대해, 5 중량부를 초과하는 경우, 과도한

표면 가교 반응의 진행으로 인해 보수능 등의 흡수 특성 저하가 나타날 수 있다.

또, 상기 표면 가교제를 베이스 수지 분말에 첨가하는 방법에 대해서는 그 구성의 한정은 없다. 예를 들어, 표면 가교제와 베이스 수지 분말을 반응조에 넣고 혼합하거나, 베이스 수지 분말에 표면 가교제를 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 베이스 수지 분말과 표면 가교제를 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.

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

한편, 상기 베이스 수지, 및 표면 가교 용액의 혼합물에 열을 가하여 승온함으로써 상기 베이스 수지에 대해 표면 개질 단계를 수행한다.

상기 표면 개질 단계는 표면 가교제의 종류에 따라 잘 알려진 조건 하에 진행할 수 있으며, 예를 들어, 100 내지 200℃의 온도에서 20분 내지 60분 동안 진행할 수 있다. 보다 구체적인 일 예에서, 상기 표면 가교제가 다가에폭시계 화합물인 경우, 약 120 내지 약 180℃, 혹은 약 120 내지 약 150℃의 온도에서 약 10 내지 약 50 분, 혹은 약 20 내지 약 40 분 동안 가열시킴으로써 수행할 수 있다. 상기 표면 개질 단계의 온도가 100℃ 미만이거나 반응 시간이 너무 짧을 경우 표면 가교 반응이 제대로 일어나지 않아 투과도가 낮아질 수 있고, 200℃를 초과하거나 반응 시간이 너무 길 경우 보수능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

표면 개질 반응을 위한 승온 수단은 특별히 한정되지 않는다. 열매체를 공급하거나, 열원을 직접 공급하여 가열할 수 있다. 이때, 사용 가능한 열매체의 종류로는 스팀, 열풍, 뜨거운 기름과 같은 승온한 유체 등을 사용할 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 또한 공급되는 열매체의 온도는 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 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

상술한 바와 같이, 본 발명에 따라 제조되는 고흡수성 수지는 상기 화학식 1의 신규한 가교제 화합물의 특성으로 인해 열분해성 내부 가교 구조의 일부가 중합 공정 후의 고온의 후속 공정에서 일부 분해되어 내부에서 외부로 갈수록 가교 밀도가 증가하는 형태를 가짐에 따라 보수능과 가압 흡수능 등의 제반 물성이 함께 향상된 매우 우수한 특성을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 가교제 화합물의 구조적 특성에 의한 특유의 향기로 인하여, 별도의 첨가제가 없이도 고흡수성 수지 특유의 냄새 및/또는 위생용품으로 사용시 발생하는 악취를 저감하는 소취 성능을 나타내며 우수한 사용감을 제공할 수 있다.

이에 따라, 상기 고흡수성 수지는 고온의 생산 공정을 거치더라도 우수한 흡수 제반 물성과 냄새 특성을 나타내는 기저귀 등 위생 용품을 제공할 수 있다.

구체적으로, 상기와 같이 제조된 고흡수성 수지는, 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)이 약 40 내지 90 g/g, 또는 45 내지 85 g/g일 수 있다. 상기 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 EDANA 법 NWSF 241.0.R2의 방법에 따라 측정될 수 있다.

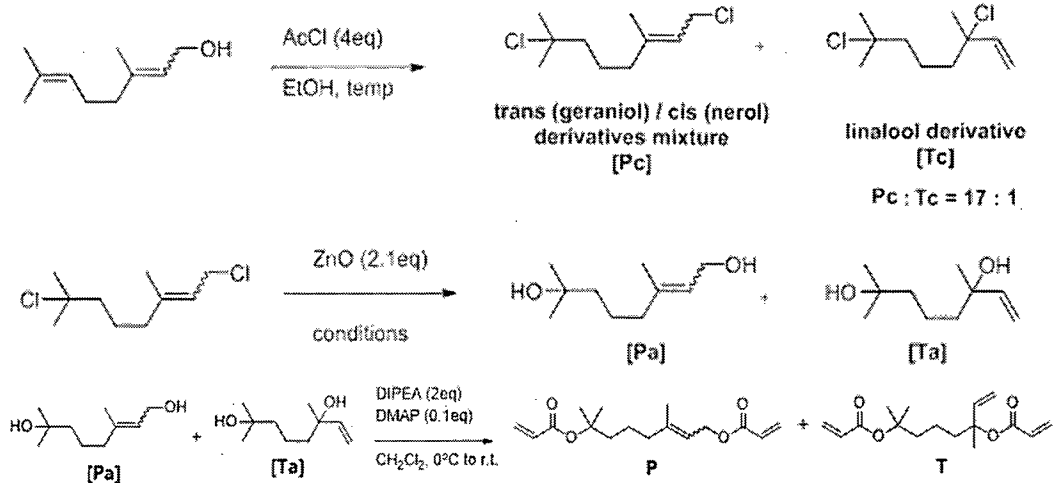
이하, 본 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

<실시예>

<가교제 화합물의 합성 실시예>

합성예 1

25



합성예 1-1

게라니올(geraniol) 408.7g을 에탄올 700ml에 녹인 후 교반하였다. 반응 온도를 30℃로 유지하면서 아세트 클로라이드(acetic chloride) (942g, 856.4ml, 4당량)을 천천히 적가하여(dropwise) 투입하였다. TLC를 이용해 반응의 conversion을 확인하고 반응종결이 확인되면 용매 및 미반응물을 감압증발시켜 제거하였다. 얻어진 디클로로네이트 화합물(Pc와 Tc의 혼합물)은 추가정제 없이 다음 반응에 사용하였다.

Pc (CDCl₃, 500MHz) : 5.50-5.45 (m, 1H), 4.13 – 4.07 (m, 2H), 2.16 - 2.06(m, 2H), 1.83 – 1.53 (m, 13H)

Tc (CDCl₃, 500MHz) : 6.00 (dd, *J* = 16.87, 11.00, 1H) 5.27 (d, *J* = 16.87, 1H), 5.12 (d, *J* = 11.00, 1H), 2.16 – 2.06 (m, 2H), 1.83 – 1.53 (m, 13H).

합성예 1-2

상기 합성예 1-1 단계에서 얻은 디클로로네이트 화합물(Pc와 Tc의 혼합물) (522.9g, 기준물질)을 약 80% 순도의 aq. Acetone (1.5L)에 넣고 ZnO (427.2g, 2.1당량)를 투입한 후, 100℃의 온도에서 환류(reflux)하였다. TLC를 이용해 반응의 conversion을 확인하고 종결이 확인되면 온도를 상온으로 냉각하였다. 이 후, 고체 침전물을 여과필터를 이용해 제거하고 남은 아세톤을 감압증발하여 제거하였다. 남은 유기물과 소량의 물을 분별증류를 통해 원하는 디올 화합물(Pa와 Ta의 혼합물)을 얻었다.

Pa (CDCl₃, 500MHz) : 5.43-5.41 (m, 1H), 4.17 – 4.12 (m, 2H), 2.12 – 1.97 (m,

2H), 1.75 – 1.13 (m, 13H)

Ta (CDCl₃, 500MHz) : 5.91 (dd, *J* = 17.10, 10.52, 1H) 5.22 (d, *J* = 17.09, 1H),
5.07 (d, *J* = 10.52, 1H), 2.06 – 1.97 (m, 2H), 1.76 – 1.13 (m, 13H).

5 합성예 1-3

상기 합성예 1-2 단계에서 얻은 디올 화합물(51.7g, 기준물질)을 CH₂Cl₂ (300ml)에 녹여 교반하면서 0°C로 온도를 낮춰주었다. 트리에틸아민(91.1g, 125.4ml, 3당량)과 4-디메틸아미노피리딘 (7.3g, 0.1당량)을 넣은 후, 아크릴로일 클로라이드(57.0g, 51.0ml, 2.1당량)을 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료된 후,
10 반응온도를 상온으로 상승시키고 약 6 시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 후, 반응용매를 celite pad를 통해 필터하고 용매를 진공조건에서 제거하였다. 남은 유기물을 물과 에틸아세테이트(EA)를 이용해 추출하고 유기물층에 남은 수분을 Na₂SO₄를 이용해 제거하였다. 고체상을 필터로 제거하고 남은 유기용매를 진공상태에서 제거하여 2,6-dimethyloct-7-ene-2,6-diyl diacrylate (화합물 T)와 3,7-
15 dimethyloct-2-ene-1,7-diyl diacrylate (화합물 P)의 혼합물을 약 61%의 수율로 얻었다.

2,6-dimethyloct-7-ene-2,6-diyl diacrylate (CDCl₃, 500MHz) : 6.15 – 5.96 (m, 5H), 5.82 – 5.71 (m, 2H), 5.18 – 5.12 (m, 2H), 2.15 – 2.03 (m, 2H), 1.91 – 1.17 (m, 13H).

3,7-dimethyloct-2-ene-1,7-diyl diacrylate (CDCl₃, 500MHz) : 6.39 – 6.02 (m,
20 2H), 6.01 – 5.80 (m, 2H), 5.75 – 5.72 (m, 2H), 5.44 – 5.37 (m, 2H), 4.69 – 4.65 (m, 2H), 2.15 – 2.03 (m, 2H), 1.77 – 1.23 (m, 13H).

합성예 2

합성예 2-1

25 상기 합성예 1-1 단계에서 얻은 디클로로네이트 화합물(Pc와 Tc의 혼합물(313.7g, 기준물질)을 acetic acid (2L)에 넣고 ZnO (256.3g, 2.1당량)를 투입한 후, 상온에서 교반하였다. TLC를 이용해 반응의 conversion을 확인하고 종결이 확인되면 고체침전물을 여과필터를 이용해 제거하고 남은 acetic acid를 감압증발하여 제거하였다. 남은 유기물에 메탄올 (1L)을 넣고 K₂CO₃ (470.0g,
30 2당량)를 첨가한 후 환류하며 교반하였다. TLC를 이용해 반응의 conversion을

체크하고 반응의 종결이 확인되면 반응온도를 상온으로 냉각하였다. 메탄올을 감압증발하여 제거한 후 남은 유기물을 감압증류하여 디올 화합물(Pa 화합물: Ta 화합물 > 25:1 molar ratio 로 실질적으로 Pa 화합물만 검출됨)을 얻었다.

Pa (CDCl₃, 500MHz) : 5.43-5.41 (m, 1H), 4.17 – 4.12 (m, 2H), 2.12 – 1.97 (m, 2H), 1.75 – 1.13 (m, 13H)

합성예 2-2

상기 합성예 2-1 단계에서 얻은 디올 화합물(Pa 화합물) (51.7g, 기준물질)을 CH₂Cl₂ (300ml)에 녹여 교반하면서 0℃로 온도를 낮춰주었다. 트리에틸아민 (91.1g, 125.4ml, 3당량)과 4-디메틸아미노피리딘 (7.3g, 0.1당량)을 넣은 후, 아크릴로일 클로라이드(57.0g, 51.0ml, 2.1당량)을 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 반응온도를 상온으로 상승시키고 약 6 시간동안 교반하였다. 반응이 종결된 후, 반응용매를 celite pad를 통해 필터하고 용매를 진공조건에서 제거하였다. 남은 유기물을 물과 에틸아세테이트(EA)를 이용해 추출하고 유기물층에 남은 수분을 Na₂SO₄를 이용해 제거하였다. 고체상을 필터로 제거하고 남은 유기용매를 진공상태에서 제거하여 3,7-dimethyloct-2-ene-1,7-diyl diacrylate (화합물 P)를 약 63%의 효율로 얻었다.

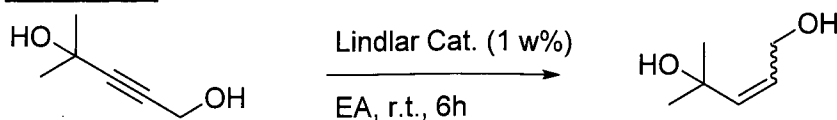
3,7-dimethyloct-2-ene-1,7-diyl diacrylate (CDCl₃, 500MHz) : 6.39 – 6.02 (m, 2H), 6.01 – 5.80 (m, 2H), 5.75 – 5.72 (m, 2H), 5.44 – 5.37 (m, 2H), 4.69 – 4.65 (m, 2H), 2.15 – 2.03 (m, 2H), 1.77 – 1.23 (m, 13H).

합성예 3

상기 합성예 1-3 단계에서 얻은 화합물 T와 화합물 P의 혼합물을 크로마토그래피를 통해 분리하여 화합물 T를 선택적으로 확보하였다.

합성예 4

합성예 4-1

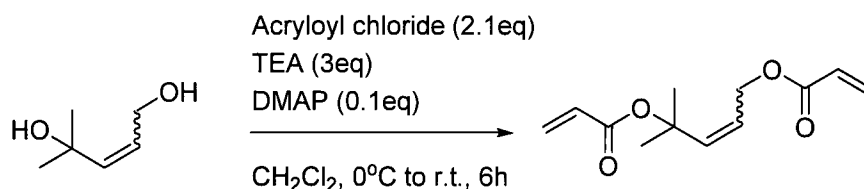


100ml의 압력용기에 4-methylpent-2-yne-1,4-diol (1g)를 ethyl acetate

25

(20ml)에 녹여 교반하면서 질소 분위기로 치환하였다. Lindlar catalyst (10mg, 1w%)를 조심히 투입하고 압력용기를 밀폐하였다. 압력용기 내 질소를 5bar의 수소로 모두 치환하고 약 6시간 동안 교반하였다. 반응이 종료된 후, 수소를 조심히 제거하고 반응용액의 고체를 celite filter를 통해 제거하였다. 여액의 용매를 감압증류하여 제거하여 4-methylpent-2-ene-1,4-diol (650mg)를 수득하였다.

합성예 4-2



10 상기 합성예 4-1 단계에서 얻은 4-methylpent-2-ene-1,4-diol (3.5g, 기준물질)을 CH₂Cl₂ (30ml)에 녹여 교반하면서 0°C로 온도를 낮춰주었다. 트리에틸아민 (9.2g, 12ml, 3당량)과 4-디메틸아미노피리딘 (0.7g, 0.1당량)을 넣은 후, 아크릴로일 클로라이드(5.7g, 5ml, 2.1당량)을 천천히 첨가하였다. 첨가가 완료된 후, 반응온도를 상온으로 상승시키고 약 6 시간동안 교반하였다. 반응이
15 종결된 후, 반응용매를 celite pad를 통해 필터하고 용매를 진공조건에서 제거하였다. 남은 유기물을 물과 에틸아세테이트(EA)를 이용해 추출하고 유기물층에 남은 수분을 Na₂SO₄를 이용해 제거하였다. 고체상을 필터로 제거하고 남은 유기용매를 진공상태에서 제거하여 4-methylpent-2-ene-1,4-diyl diacrylate를 약 72%의 효율로 얻었다.

20 4-methylpent-2-ene-1,4-diyl diacrylate (CDCl₃, 500MHz) : 6.44 – 6.05 (m, 2H), 6.09 – 5.86 (m, 2H), 5.75 – 5.71 (m, 2H), 5.61 – 5.57 (m, 2H), 4.33 – 4.22 (m, 2H), 1.39 (m, 6H).

<고흡수성 수지의 제조 실시예>

25 **실시예 1**

 아크릴산(acrylic acid) 100g, 32% 가성소다(NaOH) 123.5g, 열중합 개시제로 과황산나트륨 0.2g, 광중합 개시제로 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥사이드 0.008g, 합성예 1-3에서 얻은 T 화합물 0.6g, 물 55.0g을

혼합하여 전체 고형분 농도가 43.8 중량%인 모노머 조성물을 제조하였다.

- 상기 모노머 조성물을 10 cm의 폭, 2 m의 길이를 갖고, 50 cm/min의 속도로 회전하는 회전식 벨트 상에, 500 mL/min 내지 2,000 mL/min의 공급속도로 공급하였다. 상기 모노머 조성물의 공급과 동시에 10 mW/cm²의 세기를 갖는 자외선을 조사하여, 60초 동안 중합 반응을 진행하였다. 중합 반응 진행 후, meat chopper방법으로 절단하고, Air-flow oven을 이용하여 185℃에서 40분 동안 건조하여 베이스 수지를 제조하였다.

실시예 2

- 합성예 2-2에서 얻은 P 화합물 0.6g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 베이스 수지를 제조하였다.

실시예 3

- 합성예 3의 가교제 화합물 0.6g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 고흡수성 수지를 제조하였다.

실시예 4

- 합성예 4-2의 가교제 화합물 0.6g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 고흡수성 수지를 제조하였다.

실시예 5

- 실시예 1에서 제조한 베이스 수지 분말 100 g에 초순수 3.2 g, 메탄올 4.0 g, 에틸렌 카보네이트 0.088 g, 실리카 (상품명: DM30S) 0.01 g을 혼합한 용액을 투여하고 1 분간 혼합한 다음 185℃에서 60 분 동안 표면 가교 반응을 시켰다. 그리고, 얻어진 생성물을 분쇄하고 분급하여 입경이 150 내지 850 μm인 고흡수성 수지를 얻었다.

실시예 6

- 실시예 1에서 제조된 베이스 수지 대신 실시예 2에서 제조된 베이스 수지를 사용한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를

제조하였다.

비교예 1

내부 가교제로 폴리에틸렌 글리콜디아크릴레이트(PEGDA)을 0.26g
5 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 베이스 수지를 제조하였다.

비교예 2

실시예 1에서 제조된 베이스 수지 대신 비교예 1에서 제조된 베이스
수지를 사용한 것을 제외하고, 실시예 5와 동일한 방법으로 고흡수성 수지를
10 제조하였다.

<실험예>

베이스 수지의 열분해성 평가

본 발명의 가교제 화합물과 아크릴산계 단량체가 중합된 중합체에
15 있어, 고온에서의 열분해성과 이에 따른 흡수능 변화를 평가하기 위해 실시예
및 비교예의 고흡수성 수지에 대해 185℃에서 열처리를 하고 시간에 따른
원심분리 보수능의 변화를 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

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

20 상기 고흡수성 수지의 생리 식염수에 대한 무하중하 흡수 배율에 의한
보수능을 EDANA NWSP 241.0.R2에 따라 측정하였다.

구체적으로, 원심분리 보수능을 측정하고자 하는 고흡수성 수지 중
미국 표준 20 mesh 스크린은 통과하고, 미국 표준 100 mesh 스크린 위에는
유지되는 입경이 150 내지 850 μm인 샘플을 준비하였다.

25 그리고, 입경이 150 내지 850 μm인 샘플 W0 (g, 약 0.2 g)를 부직포제의
봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)하였다. 그리고, 상온에서 0.9 중량%의
염화나트륨 수용액(생리 식염수)에 상기 봉투를 침수시켰다. 30 분 후에 봉투를
원심분리기를 사용하여 250G로 3 분간 탈수한 후에 봉투의 무게 W2(g)를
측정하였다. 한편, 샘플을 넣지 않은 빈 봉투를 이용하여 동일한 조작을 한 후
30 그때의 무게 W1(g)를 측정하였다.

이렇게 얻어진 각 무게를 이용하여 다음의 계산식 1에 의해 원심분리 보수능을 확인하였다.

[계산식 1]

$$CRC (g/g) = \{[W2(g) - W1(g)]/W0(g)\} - 1$$

5

상기 계산식 1에서,

W0(g)는 입경이 150 내지 850 μm인 샘플의 초기 무게(g)이고,

W1(g)는 상온에서 생리 식염수에 샘플을 넣지 않은 부직포제 빈 봉투를 30 분 동안 침수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250 G로 3 분간 탈수한 후에 측정된 부직포제 빈 봉투의 무게이고,

10

W2(g)는 상온에서 생리 식염수에 샘플이 담긴 부직포제 봉투를 30 분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3 분간 탈수한 후에, 샘플을 포함하여 측정된 부직포제 봉투의 무게이다.

[표 1]

	열처리 시간(분, 185 °C)	CRC(g/g)
실시예 1	0	66.0
	20	68.0
	40	69.0
	60	69.4
실시예 2	0	72.6
	20	79.6
	40	81.4
	60	81.8
실시예 3	0	66.0
	20	68.0
	40	69.0

	60	69.4
실시예 4	0	70.2
	20	77.3
	40	79.2
	60	80.7
	80	81.5
비교예 1	0	50.2
	20	51.9
	40	50.6

표 1을 참조하면, 화학식 1의 신규 가교제 화합물의 존재 하에 아크릴산 단량체를 가교 중합한 실시예 1 내지 4의 경우 고온(185℃)에서 열처리를 하였을 때 시간에 따라 보수능이 증가하였다. 이는, 고온에 의해 중합체의 내부 가교 구조가 분해되어 가교 밀도가 낮아지기 때문인 것으로 볼 수 있다.

반면, 종래의 가교제를 사용한 비교예 1은 열처리 시간이 경과하여도 보수능의 유의미한 증가를 보이지 않았다.

10 **고흡수성 수지의 물성 평가**

표면 가교 처리된 실시예 5, 6 및 비교예 2의 고흡수성 수지에 대하여 다음과 같은 방법으로 물성을 평가하였다.

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

15 EDANA NWSP 241.0.R2에 따라 원심분리 보수능을 측정하였다. 구체적인 실험방법은 상기 베이스 수지의 원심분리 보수능 측정법과 동일하다.

(2) 가압 흡수능 (AUP)

20 각 수지의 0.7 psi의 가압 흡수능을, EDANA법 NWSP 242.0.R2에 따라 측정하였다.

구체적으로, 내경 25 mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. 상온 및 습도 50%의 조건 하에서 철망 상에 고흡수성 수지 $W_0(g)$ (0.9 g)을 균일하게 살포하고, 그 위에 0.7 psi의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤은 외경 25 mm 보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고 상하 움직임이 방해받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 5 중량 $W_3(g)$ 을 측정하였다.

직경 150 mm의 페트로 접시의 내측에 직경 90mm 및 두께 5mm의 유리 필터를 두고, 0.9 중량% 염화나트륨으로 구성된 생리식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 그 위에 직경 90mm의 여과지 1장을 10 실었다. 여과지 위에 상기 측정 장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1시간 동안 흡수시켰다. 1시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 $W_4(g)$ 을 측정하였다.

얻어진 각 질량을 이용하여 다음 식에 따라 가압 흡수능(g/g)을 산출하였다.

[계산식 2]

15
$$AUP(g/g) = [W_4(g) - W_3(g)]/W_0(g)$$

[표2]

	CRC(g/g)	AUP (g/g, 0.7psi)
실시예 5	48.6	20.6
실시예 6	50.6	19.4
비교예 2	36.9	23.7

상기 표 2를 참조하면, 실시예 5 및 6의 고흡수성 수지 비교예에 20 비하여 현저히 향상된 보수능 및 동등 수준의 가압 흡수능을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

【청구의 범위】

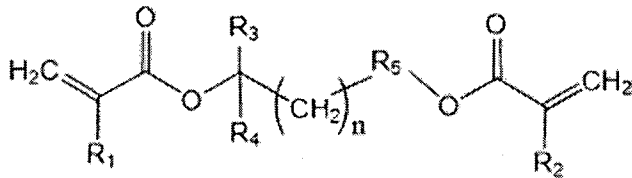
【청구항 1】

산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체를 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계;

5 상기 함수겔 중합체를 건조하여 베이스 수지를 형성하는 단계; 및
 표면가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지를 승온하여 상기 베이스 수지에 대한 표면 개질을 수행하는 단계를 포함하고,

상기 내부 가교제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 고흡수성 수지의 제조방법:

10 [화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로, 수소 또는 메틸이고,

15 R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로, 수소 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl)이고,

R₅는 탄소수 2 내지 10의 선형 또는 분지형 알케닐(alkenyl)로 치환된, 선형 또는 분지형 탄소수 1 내지 20의 알킬렌(alkylene); 또는 탄소수 2 내지 20의 선형 또는 분지형 알케닐렌(alkenylene)이고,

n은 0 내지 10의 정수이다.

20

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 내부 가교제가 상기 화학식 1에서 R₁ 및 R₂가 수소인 화합물을 포함하는, 고흡수성 수지의 제조방법.

25

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 내부 가교제가 상기 화학식 1에서 R₃ 및 R₄가 탄소수 1 내지 5의

알킬인 화합물을 포함하는, 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

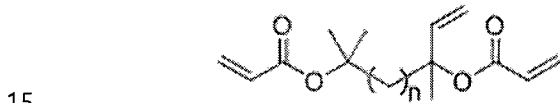
5 상기 내부 가교제가 상기 화학식 1에서 R₅가 탄소수 1 내지 10의 알케닐로 치환된 선형 또는 분지형의 탄소수 1 내지 10의 알킬렌, 또는 선형 또는 분지형의 탄소수 2 내지 10의 알케닐렌인 화합물을 포함하는, 고흡수성 수지의 제조방법.

10 **【청구항 5】**

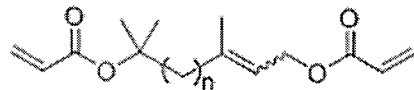
제1항에 있어서,

상기 화학식 1은 하기 화학식 1-1 및 1-3으로 표시되는 화합물 중에서 선택되는 것인, 고흡수성 수지의 제조방법:

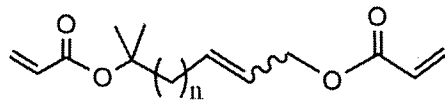
[화학식 1-1]



[화학식 1-2]



[화학식 1-3]



상기 화학식 1-1 및 1-3에서, n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

25 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 내부 가교제 총 중량에 대하여 1 내지 100 중량%로 포함되는, 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 내부 가교제는 아크릴산계 단량체 100 중량부 대비 0.01 내지 5 중량부로 사용되는, 고흡수성 수지의 제조방법.

5 【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 함수겔 중합체의 건조는 150 내지 200 °C의 온도 범위에서 수행되는, 고흡수성 수지의 제조방법.

10 【청구항 9】

제1항에 있어서,

상기 함수겔 중합체의 건조는 10 내지 100 분간 수행되는, 고흡수성 수지의 제조방법.

15 【청구항 10】

제1항에 있어서,

상기 베이스 수지는 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)이 50 내지 90 g/g인, 고흡수성 수지의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/014282

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 5/11(2006.01)i, C08K 5/00(2006.01)i, C08F 20/04(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08K 5/092(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)

C08K 5/11; A61F 13/49; A61F 13/53; B01J 20/26; C08F 10/02; C08F 2/00; C08F 2/04; C08F 2/44; C08J 3/075; C08J 3/24; C08K 5/00; C08F 20/04; C08K 5/092

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), STN (Registry, Caplus), Google & Keywords: internal crosslinking agent, alkenylene, diacrylate, absorbent polymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1700907 B1 (LG CHEM, LTD.) 31 January 2017 See claim 1; and paragraphs [0041], [0072]-[0073].	1-10
Y	O'BRIEN, N. et al., "Facile, Versatile and Cost Effective Route to Branched Vinyl Polymers", Polymer, 2000, vol. 41, pages 6027-6031 See abstract; and page 6028.	1-10
A	US 2008-0140037 A1 (NEWMAN, T. H.) 12 June 2008 See claims 1, 8; and paragraphs [0061]-[0064].	1-10
A	WO 2017-170501 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 05 October 2017 See the entire document.	1-10
A	KR 10-2016-0117180 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 10 October 2016 See the entire document.	1-10
PX	KR 10-2018-0043143 A (LG CHEM, LTD.) 27 April 2018 See claims 1-9.	1-10



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

08 MARCH 2019 (08.03.2019)

Date of mailing of the international search report

08 MARCH 2019 (08.03.2019)

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.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/014282

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1700907 B1	31/01/2017	CN 105814088 A	27/07/2016
		CN 105814088 B	16/03/2018
		EP 3067370 A1	14/09/2016
		JP 06321805 B2	09/05/2018
		JP 2017-502108 A	19/01/2017
		US 2016-0311985 A1	27/10/2016
		US 9701796 B2	11/07/2017
		WO 2015-088200 A1	18/06/2015
US 2008-0140037 A1	12/06/2008	CN 101094695 A	26/12/2007
		CN 101094695 B	09/11/2011
		EP 1835941 A2	26/09/2007
		JP 2008-522003 A	26/06/2008
		WO 2006-062609 A2	15/06/2006
WO 2017-170501 A1	05/10/2017	CN 109070052 A	21/12/2018
		EP 3437729 A1	06/02/2019
		KR 10-2018-0127437 A	28/11/2018
KR 10-2016-0117180 A	10/10/2016	TW 201700552 A	01/01/2017
		WO 2016-159600 A1	06/10/2016
KR 10-2018-0043143 A	27/04/2018	CN 108779262 A	09/11/2018
		EP 3404050 A1	21/11/2018
		EP 3406638 A1	28/11/2018
		EP 3406652 A1	28/11/2018
		EP 3406654 A2	28/11/2018
		KR 10-2018-0043713 A	30/04/2018
		KR 10-2018-0071851 A	28/06/2018
		KR 10-2018-0075313 A	04/07/2018
		WO 2018-074665 A1	26/04/2018
		WO 2018-074669 A2	26/04/2018
		WO 2018-074670 A1	26/04/2018
WO 2018-074671 A1	26/04/2018		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08K 5/11(2006.01)i, C08K 5/00(2006.01)i, C08F 20/04(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08K 5/092(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08K 5/11; A61F 13/49; A61F 13/53; B01J 20/26; C08F 10/02; C08F 2/00; C08F 2/04; C08F 2/44; C08J 3/075; C08J 3/24; C08K 5/00; C08F 20/04; C08K 5/092

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), STN (Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 내부 가교제, 알케닐렌, 디아크릴레이트, 흡수성 수지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1700907 B1 (주식회사 엘지화학) 2017.01.31 청구항 1; 및 단락 [0041], [0072]-[0073] 참조.	1-10
Y	O` BRIEN, N. 등, 'Facile, versatile and cost effective route to branched vinyl polymers', Polymer, 2000, 제41권, 페이지 6027-6031 초록; 및 페이지 6028 참조.	1-10
A	US 2008-0140037 A1 (NEWMAN, T. H.) 2008.06.12 청구항 1, 8; 및 단락 [0061]-[0064] 참조.	1-10
A	WO 2017-170501 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2017.10.05 전체 문헌 참조.	1-10
A	KR 10-2016-0117180 A (한화케미칼 주식회사) 2016.10.10 전체 문헌 참조.	1-10
PX	KR 10-2018-0043143 A (주식회사 엘지화학) 2018.04.27 청구항 1-9 참조	1-10

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일 2019년 03월 08일 (08.03.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 03월 08일 (08.03.2019)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1700907 B1	2017/01/31	CN 105814088 A	2016/07/27
		CN 105814088 B	2018/03/16
		EP 3067370 A1	2016/09/14
		JP 06321805 B2	2018/05/09
		JP 2017-502108 A	2017/01/19
		US 2016-0311985 A1	2016/10/27
		US 9701796 B2	2017/07/11
		WO 2015-088200 A1	2015/06/18
US 2008-0140037 A1	2008/06/12	CN 101094695 A	2007/12/26
		CN 101094695 B	2011/11/09
		EP 1835941 A2	2007/09/26
		JP 2008-522003 A	2008/06/26
		WO 2006-062609 A2	2006/06/15
WO 2017-170501 A1	2017/10/05	CN 109070052 A	2018/12/21
		EP 3437729 A1	2019/02/06
		KR 10-2018-0127437 A	2018/11/28
KR 10-2016-0117180 A	2016/10/10	TW 201700552 A	2017/01/01
		WO 2016-159600 A1	2016/10/06
KR 10-2018-0043143 A	2018/04/27	CN 108779262 A	2018/11/09
		EP 3404050 A1	2018/11/21
		EP 3406638 A1	2018/11/28
		EP 3406652 A1	2018/11/28
		EP 3406654 A2	2018/11/28
		KR 10-2018-0043713 A	2018/04/30
		KR 10-2018-0071851 A	2018/06/28
		KR 10-2018-0075313 A	2018/07/04
		WO 2018-074665 A1	2018/04/26
		WO 2018-074669 A2	2018/04/26
		WO 2018-074670 A1	2018/04/26
WO 2018-074671 A1	2018/04/26		