



(51) 국제특허분류:

C08J 3/24 (2006.01)

C08J 9/06 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/42 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/003967

(22) 국제출원일:

2017년 4월 12일 (12.04.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0146967 2016년 11월 4일 (04.11.2016) KR

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

(72) 발명자: 이수진 (LEE, Soo Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이상기 (LEE, Sang Gi); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 남혜미 (NAM, Hye Mi); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황민호 (HWANG, Min Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한장선 (HAN, Chang Sun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

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

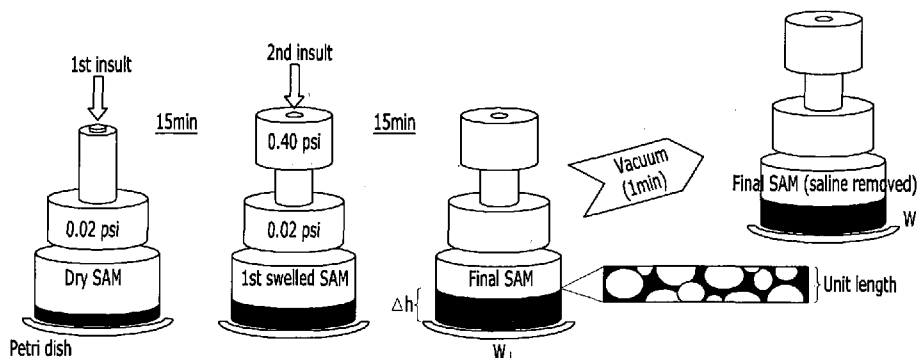
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: SUPERABSORBENT POLYMER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to a superabsorbent polymer and a preparation method therefor. The superabsorbent polymer can effectively prevent a rewetting phenomenon after liquid is absorbed since it is difficult for saline to remain in pores between swollen gel particles. Therefore, a sanitary material such as a diaper or a sanitary napkin, which can provide a dry feeling even after a body fluid is discharged, can be provided using the superabsorbent polymer.

(57) 요약서: 본 발명은 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 고흡수성 수지는 팽윤된 겔 입자 사이의 공간에 염수가 잔류하기 어려워 액체를 흡수한 후에 재습윤 현상을 효과적으로 방지할 수 있다. 이에 따라, 상기 고흡수성 수지를 이용하면 체액이 배출된 후에도 보송보송한 감촉을 부여할 수 있는 기저귀나 생리대 등의 위생재를 제공할 수 있다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

【명세서】

【발명의 명칭】

고흡수성 수지 및 이의 제조 방법

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2016년 11월 4일자 한국 특허 출원 제 10-2016-0146967 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 재습윤 방지 효과가 현저하게 개선된 고흡수성 수지 및 이의
10 제조 방법에 관한 것이다.

【배경기술】

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)
15 등 각기 다른 이름으로 명명하고 있다. 상기와 같은 고흡수성 수지는 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이기저귀나 생리대 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

20 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 않아야 하며, 이에 더하여, 물을 흡수하여 부피 팽창(팽윤)된 상태에서도 형태를 잘 유지하여 우수한 통액성(permeability)을 나타낼 필요가 있다.

25 그런데, 상기 고흡수성 수지의 기본적인 흡수력 및 보수력을 나타내는 물성인 보수능(CRC)과, 외부의 압력에도 흡수된 수분을 잘 보유하는 특성을 나타내는 가압하 흡수능(AUL)은 함께 향상시키기 어려운 것으로 알려져 있다. 이는 고흡수성 수지의 전체적인 가교 밀도가 낮게 제어될 경우, 보수능은 상대적으로 높아질 수 있지만, 가교 구조가 성기게 되고 겔 강도가 낮아져
30 가압하 흡수능은 저하될 수 있기 때문이다. 반대로, 가교 밀도를 높게

제어하여 가압하 흡수능을 향상시키는 경우, 뽁뽁한 가교 구조 사이로 수분이 흡수되기 어려운 상태로 되어 기본적인 보수능이 저하될 수 있다. 상술한 이유로 인해, 보수능 및 가압하 흡수능이 함께 향상된 고흡수성 수지를 제공하는데 한계가 있다.

- 5 그러나, 최근 기저귀나 생리대 등과 같은 위생재의 박막화에 따라 고흡수성 수지에 보다 높은 흡수 성능이 요구되고 있다. 이 중에서도, 상반되는 물성인 보수능과 가압 흡수능의 동반 향상과 통액성의 개선 등이 중요한 과제로 대두되고 있다.

- 또한, 기저귀나 생리대 등의 위생재에는 사용자의 무게에 의해 압력이 가해질 수 있다. 특히, 기저귀나 생리대 등의 위생재에 적용되는 고흡수성 수지가 액체를 흡수한 이후, 이에 사용자의 무게에 의한 압력이 가해지면 고흡수성 수지에 흡수된 일부 액체가 다시 배어 나오는 재습윤(rewet) 현상이 발생할 수 있다. 따라서, 이러한 재습윤 현상을 억제하고자 가압하 흡수능 및 통액성 등을 향상시키는 여러 가지 시도들이 진행되고 있다. 하지만 아직까지
- 10 재습윤 현상을 효과적으로 억제할 수 있는 구체적인 방안이 제시되지 못하고 있는 실정이다.

【발명의 내용】

【해결하려는 과제】

- 본 발명은 액체를 흡수한 후에 재습윤 현상이 효과적으로 억제되어
- 20 보송보송한 감촉을 부여할 수 있는 고흡수성 수지를 제공한다.

또한, 본 발명은 상기 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

【과제의 해결 수단】

- 발명의 일 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합된 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 가교 중합체가 표면 가교제 존재 하에 추가 가교되어, 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있는 표면 가교층을 포함하고, 하기 식 1로 계산되는 SE가 0.05 %/mm 이하인 고흡수성 수지가 제공된다.
- 25

【식 1】

$$SE = \frac{\Delta w}{w_t \times h} \times 100$$

상기 식 1에서,

상기 h는 페트리 접시 내측에 직경 6 cm, 두께 5 mm의 원통을 넣고, 원통 안에 고흡수성 수지 2 g을 고르게 분포시킨 다음, 0.02 psi의 하중을
5 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 부가하고, 피스톤의 주입구에 20 g의 생리 식염수(0.9 중량%의 염화나트륨 수용액)를 주입한 후 15 분 뒤 다시 0.40 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 추가로 부가하고, 피스톤의 주입구에 20 g의 생리 식염수를 추가로 주입한 다음 15 분 뒤 측정된 팽윤된 고흡수성 수지의 높이(단위: mm)이고,

10 상기 w_t 는 고흡수성 수지에 주입된 생리 식염수의 총 량(g)이며,

상기 Δw 는 팽윤된 고흡수성 수지의 높이를 측정한 다음 팽윤된 고흡수성 수지로부터 진공 펌프를 이용하여 5 psi의 진공도로 생리 식염수를 1 분간 추출함으로써 계산되는 추출 전 후의 무게 변화량(g)이다.

상기 고흡수성 수지는 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)이 31
15 내지 40 g/g일 수 있다.

상기 고흡수성 수지는 생리 식염수에 대한 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)이 19 내지 25 g/g일 수 있다.

상기 고흡수성 수지는 생리 식염수에 대한 자유 팽윤 겔 베드 투과율(GBP)이 40 내지 60 darcy일 수 있다.

20 상기 고흡수성 수지는 볼텍스 시간이 40 내지 60 초일 수 있다.

한편, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 내부 가교제 존재 하에 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계;
25 및 표면 가교제 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 함수겔 중합체를 형성하는 단계에서 내부 가교제를 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체에 포함된 산성기를 갖는 단량체의 산성기가 중화되기 전의 수용성 에틸렌계 불포화

단량체 100 중량부에 대해 0.1 내지 0.5 중량부로 사용하고, 상기 표면
가교층을 형성하는 단계에서 베이스 수지 분말을 가열하되, 60℃ 내지
80℃에서 180℃ 내지 200℃에 이르기까지의 승온 시간을 5 분 내지 1 시간으로
제어하고, 180℃ 내지 200℃에서 10 분 내지 40 분간 유지하며, 상기 표면
5 가교층을 형성하는 단계에서 알루미나를 첨가하거나, 혹은 표면 가교층을
형성하는 단계 후에 알루미나를 첨가하거나, 혹은 상기 표면 가교층을
형성하는 단계에서 알루미나를 첨가하고 표면 가교층을 형성하는 단계 후에
다시 알루미나를 첨가하여 상기 식 1로 계산되는 SE가 0.05 %/mm 이하인
고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.

10 상기 함수젤 중합체를 형성하는 단계에서 상기 단량체 혼합물은
발포제로서 탄산마그네슘, 탄산칼슘, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨,
탄산수소칼륨 및 탄산칼륨으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 탄산염을
추가로 포함할 수 있다.

상기 함수젤 중합체를 형성하는 단계에서 상기 단량체 혼합물은 계면
15 활성제로서 탄소수 8 내지 24의 알킬 설페이트 염(alkyl sulfate salt) 및 당
에스테르 계열의 계면활성제(sugar ester-based surfactant)로 이루어진
군에서 선택된 1 종 이상을 추가로 포함할 수 있다.

상기 베이스 수지 분말을 형성하는 단계를 통해 제조된 베이스 수지
분말의 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 34 내지 35.8 g/g일 수
20 있다.

상기 표면 가교층을 형성하는 단계에서는 반응물의 온도가 60℃ 내지
80℃인 시점부터 반응기의 온도가 180℃ 내지 200℃에 이르기까지의 승온
시간을 5 분 내지 1 시간으로 제어하고, 반응기의 온도를 180℃ 내지
200℃에서 10 분 내지 40 분간 유지할 수 있다.

25 한편, 발명의 또 다른 일 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된
산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 내부 가교제의 존재 하에
가교 중합된 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 가교
중합체가 표면 가교제 존재 하에 추가 가교되어, 상기 베이스 수지 분말 상에
형성되어 있는 표면 가교층을 포함하고, 생리 식염수에 대한 0.9 psi의 가압
30 흡수능(AUL)이 19 내지 25 g/g이며, 하기 식 1로 계산되는 SE가 0.05 %/mm

이하인 고흡수성 수지가 제공된다.

[식 1]

$$SE = \frac{\Delta w}{w_t \times h} \times 100$$

상기 식 1에서,

- 5 상기 h는 페트리 접시 내측에 직경 6 cm, 두께 5 mm의 원통을 넣고, 원통 안에 고흡수성 수지 2 g을 고르게 분포시킨 다음, 0.02 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 부가하고, 피스톤의 주입구에 20 g의 생리 식염수(0.9 중량%의 염화나트륨 수용액)를 주입한 후 15 분 뒤 다시 0.40 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 추가로 부가하고, 피스톤의
- 10 주입구에 20 g의 생리 식염수를 추가로 주입한 다음 15 분 뒤 측정된 팽윤된 고흡수성 수지의 높이(단위: mm)이고,

상기 w_t 는 고흡수성 수지에 주입된 생리 식염수의 총 량(g)이며,

- 상기 Δw 는 팽윤된 고흡수성 수지의 높이를 측정한 다음 팽윤된 고흡수성 수지로부터 진공 펌프를 이용하여 5 psi의 진공도로 생리 식염수를 1
- 15 분간 추출함으로써 계산되는 추출 전 후의 무게 변화량(g)이다.

【발명의 효과】

- 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지는 팽윤된 겔 입자 사이의 공극에 염수가 잔류하기 어려워 액체를 흡수한 후에 재습윤 현상을 효과적으로 방지할 수 있다. 이에 따라, 상기 고흡수성 수지를 이용하면 체액이 배출된
- 20 후에도 보송보송한 감촉을 부여할 수 있는 기저귀나 생리대 등의 위생재를 제공할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

- 도 1은 팽윤된 고흡수성 수지의 공극에서 추출된 염수의 비(%saline extracted; SE)를 측정하기 위한 예시적인 장치와 측정 방법을 모식적으로
- 25 도시한 도면이다.

도 2 내지 도 4은 겔 베드 투과율을 측정하기 위한 예시적인 장치와 상기 장치에 구비된 부품의 모식도이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법 등에 대해 설명하기로 한다.

발명의 일 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합된 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 가교 중합체가 표면 가교제 존재 하에 추가 가교되어, 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있는 표면 가교층을 포함하고, 하기 식 1로 계산되는 SE가 0.05 %/mm 이하인 고흡수성 수지가 제공된다.

[식 1]

$$SE = \frac{\Delta w}{w_t \times h} \times 100$$

상기 식 1에서,

상기 h는 페트리 접시 내측에 직경 6 cm, 두께 5 mm의 원통을 넣고, 원통 안에 고흡수성 수지 2 g을 고르게 분포시킨 다음, 0.02 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 부가하고, 피스톤의 주입구에 20 g의 생리 식염수(0.9 중량%의 염화나트륨 수용액)를 주입한 후 15 분 뒤 다시 0.40 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 추가로 부가하고, 피스톤의 주입구에 20 g의 생리 식염수를 추가로 주입한 다음 15 분 뒤 측정된 팽윤된 고흡수성 수지의 높이(단위: mm)이고,

상기 w_t 는 고흡수성 수지에 주입된 생리 식염수의 총 량(g)이며,

상기 Δw 는 팽윤된 고흡수성 수지의 높이를 측정한 다음 팽윤된 고흡수성 수지로부터 진공 펌프를 이용하여 5 psi의 진공도로 생리 식염수를 1 분간 추출함으로써 계산되는 추출 전 후의 무게 변화량(g)이다.

본 발명자들의 실험 결과, 고흡수성 수지의 재습윤 현상은 팽윤된 겔 입자 사이의 공극에 잔류하는 염수의 량에 의존하며, 팽윤된 겔 입자 사이의 공극에 잔류하는 염수의 량을 최소화하는 경우 고흡수성 수지의 기본적인 제반 물성이 뛰어나면서도 재습윤 현상이 효과적으로 방지되는 것을 확인하였다.

특히, 상기 식 1로 계산되는 팽윤된 고흡수성 수지의 공극에서 추출된 염수의 비(%saline extracted; SE)가 0.05 %/mm 이하인 경우 고흡수성 수지는 우수한 흡수 제반 물성을 나타내면서 뛰어난 재습윤 방지 효과를 나타낼 수

있다. 보다 구체적인 SE의 측정 방법은 후술하는 시험예에 기재된 내용을 참고할 수 있다.

상술한 SE 값을 나타내는 고흡수성 수지는 팽윤된 상태에서 겔 입자의 공극에 염수가 거의 잔류할 수 없도록 균형 잡힌 보수능, 가압하 흡수능 및
5 통액성 등을 나타낼 수 있다.

일 예로, 상기 고흡수성 수지는 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)이 31 g/g 내지 40 g/g, 31 g/g 내지 35 g/g 또는 31 g/g 내지 33 g/g일 수 있다. 상기 고흡수성 수지는 생리 식염수에 대한 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)이 19 내지 25 g/g 또는 19 g/g 내지 23 g/g 또는 19 g/g 내지 21
10 g/g일 수 있다. 상기 고흡수성 수지는 생리 식염수에 대한 자유 팽윤 겔 베드 투과율(GBP)이 40 내지 60 darcy, 50 내지 60 darcy 또는 53 내지 57 darcy일 수 있다. 상기 고흡수성 수지는 볼텍스 시간이 40 내지 60 초, 40 내지 55 초 또는 45 내지 50 초일 수 있다.

상기 고흡수성 수지는 상술한 CRC, AUL, GBP 및 볼텍스 시간을 동시에
15 나타낼 수 있다. 이와 같이 균형 잡힌 흡수 제반 특성을 나타내는 고흡수성 수지는 많은 량의 염수를 빠른 속도로 흡수한 후 외부의 압력에도 흡수된 염수를 잘 보유하면서 우수한 통액성을 나타낼 수 있다. 그 결과, 이러한 고흡수성 수지의 팽윤된 겔 입자 사이의 공극에는 염수가 잔류하기 어렵다. 따라서, 상기 고흡수성 수지는 압력이 가해지더라도 흡수된 염수가 다시 배어
20 나오는 재습윤 현상을 효과적으로 방지할 수 있어 체액이 배출된 후에도 보송보송한 감촉을 부여할 수 있는 기저귀나 생리대 등의 위생재를 제공할 수 있다.

한편, 본 명세서에서는 압력 단위로 psi를 주로 사용한다. 1 psi는 6,894.73326 Pa (N/m^2)이므로, psi로 입력된 압력은 SI 단위인 Pa로 환산하여
25 이해할 수 있다.

상기 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 EDANA 법 WSP 241.2의 방법에 따라 측정될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 보수능은 고흡수성 수지를 분급하여 입경이 150 내지 850 μm 의 입경을 가지는 고흡수성 수지를 준비하고, 이를 30 분에 걸쳐 생리 식염수에 흡수시킨 후, 다음과 같은
30 계산식 1에 의해 산출될 수 있다:

[계산식 1]

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

상기 계산식 1에서,

$W_0(g)$ 는 150 내지 850 μm 의 입경을 가지는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고, $W_1(g)$ 는 상온에서 0.9 중량%의 생리 식염수에 고흡수성 수지를 넣지 않은 부직포제 빈 봉투를 30 분 동안 침수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250 G로 3 분간 탈수한 후에 측정된 부직포제 빈 봉투의 무게이고, $W_2(g)$ 는 상온에서 0.9 중량%의 생리 식염수에 150 내지 850 μm 의 입경을 가지는 고흡수성 수지를 30 분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250 G로 3 분간 탈수한 후에, 고흡수성 수지를 포함하여 측정된 부직포제 봉투의 무게이다.

또한, 상기 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)은 EDANA 법 WSP 242.2의 방법에 따라 측정될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 가압 흡수능은 고흡수성 수지를 1 시간에 걸쳐 약 0.9 psi의 가압 하에 생리 식염수에 흡수시킨 후, 하기 계산식 2에 따라 산출될 수 있다:

[계산식 2]

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

상기 계산식 2에서,

$W_0(g)$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고, $W_3(g)$ 는 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고, $W_4(g)$ 는 하중(0.9 psi) 하에 1 시간 동안 상기 고흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시킨 후에, 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.

상기 계산식 1 내지 2에 기재된 $W_0(g)$ 는 고흡수성 수지를 생리 식염수에 흡수시키기 전의 초기 무게(g)에 해당하는 것으로, 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

상기 생리 식염수에 대한 겔 베드 투과율(GBP)은 특허 출원 제 2014-7018005호에 기재된 이하의 방법에 따라 다르시(Darcy) 또는 cm^2 의 단위로 측정될 수 있다. 1 darcy는 1 cm 당 1 기압의 압력 구배 하에서 1 cP의 점성도를 가진 액체가 1 cm^2 을 통하여 1 초당 1 mm를 유동하는 것을 의미한다.

겔 베드 투과율은 면적과 동일한 단위를 가지며 1 darcy는 $0.98692 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 또는 $0.98692 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ 과 같다.

보다 구체적으로, 본 명세서에서 GBP는 0 psi의 자유 팽윤 상태라 불리는 상태하에서 팽윤된 겔 층(또는 베드)에 대한 침투도(또는 투과율)(Gel Bed Permeability(GBP) Under 0psi Swell Pressure Test)를 의미하며, 상기 GBP는 도 2 내지 도 4에 나타난 장치를 이용하여 측정할 수 있다.

도 2 내지 도 4를 참조하면, GBP를 측정하기 위한 장치(500)에서 시험 장치 조립체(528)는 샘플 용기(530) 및 플런저(536)를 포함한다. 플런저는 종축 아래로 뚫린 실린더 홀을 갖는 샤프트(538) 및 샤프트의 바닥에 위치한 헤드(550)를 포함한다. 샤프트 홀(562)의 직경은 약 16 mm이다. 플런저 헤드는, 예를 들면, 접착제에 의해 샤프트에 부착되어 있다. 12 개의 구멍(544)이 샤프트의 방사축으로 뚫려 있으며, 90° 마다 위치한 3 개의 구멍의 직경은 약 6.4 mm이다. 샤프트(538)는 LEXAN 막대 또는 동등한 재료로부터 기계 가공되며, 외경이 약 2.2 cm이고 내경이 약 16 mm이다. 플런저 헤드(550)는 7 개의 내측 구멍(560)과 14 개의 외측 구멍(554)을 가지며, 모든 구멍의 직경은 약 8.8 mm이다. 또한 약 16 mm의 구멍이 샤프트와 일직선으로 되어 있다. 플런저 헤드(550)는 LEXAN 막대 또는 균등한 재료로부터 기계 가공되며, 높이가 약 16 mm이고, 직경은 최소한의 벽 간격(wall clearance)을 갖고 실린더(534) 내부에 꼭 맞지만 여전히 자유롭게 움직일 정도의 크기로 만들어져 있다. 플런저 헤드(550)와 샤프트(538)의 총 길이는 약 8.25 cm이지만, 샤프트의 상부에서 기계 가공되어 플런저(536)의 원하는 크기를 획득할 수 있다. 플런저(536)는 2 축으로 신장되어 팽팽하고, 플런저(536)의 하단에 부착된 100 mesh의 스테인리스 강 클로스 스크린(564)을 포함한다. 스크린을 플런저 헤드(550)에 확실히 접착시키는 적절한 용매를 사용하여 플런저 헤드(550)에 부착시킨다. 과잉의 용매가 스크린의 개구부로 이동하여, 액체 유동을 위한 구멍 면적을 감소시키는 것을 피하도록 주의해야 한다. IPS Corporation(사업장 소재지: 미국 캘리포니아주 가데나)의 아크릴 용매 Weld-on 4가 적합하게 이용될 수 있다. 샘플 용기(530)는 실린더(534) 및 2 축으로 신장되어 팽팽하고 실린더(534)의 하단에 부착된 400 mesh 스테인리스 강 클로스 스크린(566)을 포함한다. 스크린을 실린더에 확실히 접착시키는 적절한 용매를 사용하여

실린더에 부착시킨다. 과잉의 용매가 스크린의 개구부로 이동하여, 액체 유동을 위한 구멍 면적을 감소시키는 것을 피하도록 주의해야 한다. IPS Corporation(사업장 소재지: 미국 캘리포니아주 가데나)의 아크릴 용매 Weld-on 4가 적합하게 이용될 수 있다. 도 3에 568로 표시된 겔 입자 샘플(팽윤된
5 고흡수성 수지)은, 시험하는 동안에 실린더(534) 내부의 스크린(566) 위에 받쳐져 있다.

실린더(534)는 투명한 LEXAN 막대 또는 균등한 재료에 구멍을 뚫거나, LEXAN 관(tubing) 또는 균등한 재료를 절단하여, 내경이 약 6 cm(예를 들면, 단면적이 약 28.27 cm^2), 벽 두께가 약 0.5 cm, 높이가 약 7.95 cm로 제조될
10 수 있다. 스텝은 외경 66 mm를 갖는 부위(534a)가 실린더(534)의 바닥 31 mm에 존재하도록 실린더(534)의 외경을 기계 가공하여 형성할 수 있다. 부위(534a)의 직경을 맞게 하는 오-링(540)을 스텝의 상부에 둘 수 있다.

환형 추(annular weight)(548)는 직경 약 2.2 cm 깊이 1.3 cm의 반대로 뚫어진(counter-bored) 홀을 갖고, 따라서 이것은 샤프트(538) 상으로
15 자유롭게 미끄러진다. 환형 추는 또한 약 16 mm의 스루-보어(thru-bore)(548a)를 갖는다. 환형 추(548)는 스테인리스강 또는 생리 식염수(0.9 중량%의 염화나트륨 수용액)에 의한 부식에 저항할 수 있는 다른 적합한 재료로 만들어질 수 있다. 플런저(536)와 환형 추(548)의 조합 중량은 약 596 g과 같으며, 이것은, 샘플(568)에 가해지는 압력이 약 28.27 cm^2 의 샘플
20 면적에 걸쳐 약 0.3 psi 또는 약 20.7 dyne/cm^2 (2.07 kPa)인 것에 상응한다.

GBP를 시험하는 동안에 시험 용액이 시험 장치를 통과하여 유동할 때, 샘플 용기(530)는 일반적으로 웨어(weir)(600) 상에 놓인다. 웨어의 목적은 샘플 용기(530)의 상부에서 오버플로우하는 액체를 우회시키는 것이며, 오버플로우 액체는 별도의 수집 장치(601)로 우회시킨다. 웨어는 비커(603)가
25 놓여 있는 저울(602) 위에 위치시켜, 팽윤된 샘플(568)을 통과하는 생리 식염수를 수집할 수 있다.

"자유 팽윤" 조건하에 겔 베드 투과율 시험을 수행하기 위해, 추(548)가 장치된 플런저(536)를 빈 샘플 용기(530) 안에 위치시키고, 적합한 게이지를 사용하여 정확도 0.01 mm까지, 추(548)의 상부로부터 샘플
30 용기(530)의 바닥까지의 높이를 측정한다. 측정하는 동안에 두께 게이지가

인가하는 힘은 가능한 작아야 하며, 바람직하게는 약 0.74 N 미만이다. 다중 시험 장치를 사용하는 경우, 각각의 비어 있는 샘플 용기(530), 플런저(536) 및 추(548)와 이들이 사용된 트랙을 유지하는 것이 중요하다.

또한, 샘플 용기(530)가 놓여 있는 받침대(base)는 편평하고, 추(548)의 표면은 샘플 용기(530)의 바닥 표면과 평행한 것이 바람직하다. 그리고, GBP를 측정할 고흡수성 수지로부터 시험할 샘플을 준비한다. 일 예로, 미국 표준 30 mesh 스크린은 통과하고, 미국 표준 50 mesh 스크린 위에는 유지되는 약 300 내지 약 600 μm 의 입경을 갖는 고흡수성 수지로 시험 샘플을 준비한다. 약 2.0 g의 샘플을 샘플 용기(530) 안에 넣고, 샘플 용기의 바닥 위에 골고루 펼친다. 이어서, 플런저(536)와 추(548)는 들어 있지 않고 2.0 g의 샘플이 담긴 이 용기를 생리 식염수 속에 약 60 분 동안 담가서 무가압 하에서 샘플이 팽윤되도록 한다. 이때, 샘플 용기(530)가 액체 저장소의 바닥보다 약간 올라오도록 샘플 용기(530)를 액체 저장소 내에 위치된 mesh 위에 올려 놓는다. 상기 mesh로는 샘플 용기(530)로의 생리 식염수의 이동에 영향을 미치지 않는 것을 사용할 수 있다. 이러한 mesh로는 Eagle Supply and Plastic(사업장 소재지: 미국 위스콘신주 애플톤)의 부품 번호 7308이 사용될 수 있다. 포화되는 동안 생리 식염수의 높이는 샘플 용기 내의 표면이 생리 식염수가 아니라 샘플에 의해 규정되도록 조절될 수 있다.

이 기간의 종료시에, 플런저(536)와 추(548)의 조립체를 샘플 용기(530) 내의 포화된 샘플(568) 위에 올려놓은 다음, 샘플 용기(530), 플런저(536), 추(548) 및 샘플(568)을 용액으로부터 꺼낸다. 이후, GBP 측정 전에, 샘플 용기(530), 플런저(536), 추(548) 및 샘플(568)을 편평하고 큰 그리드의 균일한 두께의 비-변형성 플레이트 상에 약 30 초 동안 그대로 둔다. 상기 플레이트는 샘플 용기 내의 액체가 표면 장력으로 인해 편평한 표면 상으로 방출되는 것을 방지할 것이다. 이 플레이트는 전체 치수가 7.6 cm x 7.6 cm이며, 각각의 그리드 치수는 길이 1.59 cm x 폭 1.59 cm x 깊이 1.12 cm일 수 있다. 적합한 플레이트 재료는 McMaster Carr Supply Company(사업장 소재지: 미국 일리노이즈주 시카고)로부터 입수 가능한 포물선형 확산판, 카탈로그 번호 1624K27이며, 이것은 적절한 치수로 절단되어 사용될 수 있다.

그리고, 초기 높이 측정으로부터 제로 지점이 변하지 않았다면, 앞서

사용한 것과 동일한 두께 게이지를 사용하여, 추(548)의 상부로부터 샘플 용기(530)의 바닥까지의 높이를 다시 측정한다. 높이 측정은 두께 게이지를 장치한 후 가능한 한 빨리 이루어져야 한다. 빈 샘플 용기(530) 안에 플런저(536) 및 추(548)가 위치한 빈 조립체의 높이 측정값을 샘플(568)을
 5 포화시킨 후에 획득된 높이 측정값에서 빼야 한다. 그 결과 수득된 값이 포화된 샘플(568)의 두께 또는 높이 "H"이다. 또한, 포화된 샘플(568)을 포함하는 조립체에 플레이트가 포함되어 있다면, 빈 조립체의 높이 측정 시에도 플레이트를 포함하여 높이를 측정하여야 한다.

GBP 측정은 포화된 샘플(568), 플런저(536) 및 추(548)가 들어 있는
 10 샘플 용기(530) 안으로 생리 식염수를 전달하는 것으로 시작된다. 생리 식염수가 실린더(534)의 상부로 오버플로우되도록 용기 안으로의 생리 식염수의 유량(flow rate)을 조정하고, 이에 의해 샘플 용기(530)의 높이와 동등한 일관된 헤드 압력이 나타나도록 한다. 계기 펌프(604) 등이 구비된 실린더의 상부로부터 소량이지만 일관된 양의 오버플로우를 확보하기에 충분한
 15 임의의 수단에 의해 생리 식염수를 첨가할 수 있다. 오버플로우 액체는 별도의 수집 장치(601) 안으로 우회시킨다. 저울(602) 및 비커(603)를 사용하여, 샘플(568)을 통과하는 용액의 양 대 시간을 중량측정법으로 측정한다. 일단 오버플로우가 시작되면, 60 초 이상 동안 매초마다 저울(602)로부터 데이터 포인트들을 수집한다. 데이터 수집은 수동으로 또는 데이터 수집 소프트웨어를
 20 사용하여 획득할 수 있다. 팽윤된 샘플(568)을 통과하는 유량(Q)은, 샘플(568)을 통과하는 액체(g) 대 시간(sec)의 선형 최소제곱 적합(linear least-square fit)에 의해 g/sec 단위로 결정한다.

이렇게 얻어진 데이터를 이용하여 다음의 계산식 3에 따라 상기 GBP(cm^2)를 산출하여 겔 베드 투과율을 확인할 수 있다.

25 [계산식 3]

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

 상기 계산식 3에서,
 K는 겔 베드 투과율 (cm^2)이고,
 Q는 유량 (g/sec)이고,
 30 H는 팽윤된 샘플의 높이(cm)이고,

μ 는 액체 점도(P)(이번 시험에 사용하는 시험 용액의 점도는 약 1 cP)이고,

A는 액체 유동에 대한 단면적(이번 시험에 사용하는 샘플 용기에 대해서는 28.27 cm²)이고,

5 ρ 는 액체 밀도(g/cm³)(이번 시험에 사용하는 시험 용액에 대해서는 약 1 g/cm³)이고,

P는 정수압(dyne/cm²)(정상적으로는 약 7,797 dyne/cm²)이다.

정수압은 식 $P = \rho * g * h$ 로부터 계산되며, 여기서 ρ 는 액체 밀도(g/cm³)이고, g는 중력 가속도(공칭적으로는 981 cm/sec²)이고, h는 액체
10 높이(예를 들면, 본 명세서에 기재된 GBP 시험에 대해서는 7.95 cm)이다.

상기 볼텍스 시간(vortex time)은 국제 공개 출원 제1987-003208호에 기재된 방법에 준하여 초 단위로 측정될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 볼텍스 시간은 50 mL의 생리 식염수에 2 g의 고흡수성 수지를 넣고, 600 rpm으로 교반하여 와류(vortex)가 사라질 때까지의 시간을 초 단위로 측정하여
15 산출될 수 있다.

한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 식 1로 계산되는 SE가 0.05 %/mm 이하인 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.

구체적으로, 상기 고흡수성 수지의 제조 방법은 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을
20 내부 가교제 존재 하에 가교 중합하여 함수젤 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수젤 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 표면 가교제 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 함수젤 중합체를 형성하는 단계에서 내부 가교제를 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체에 포함된
25 산성기를 갖는 단량체의 산성기가 중화되기 전의 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부에 대해 0.1 내지 0.5 중량부로 사용하고, 상기 표면 가교층을 형성하는 단계에서 베이스 수지 분말을 가열하되, 60℃ 내지 80℃에서 180℃ 내지 200℃에 이르기까지의 승온 시간을 5 분 내지 1 시간으로 제어하고, 180℃ 내지 200℃에서 10 분 내지 40 분간 유지하며, 상기 표면
30 가교층을 형성하는 단계에서 알루미나를 첨가하거나, 혹은 표면 가교층을

형성하는 단계 후에 알루미나를 첨가하거나, 혹은 상기 표면 가교층을 형성하는 단계에서 알루미나를 첨가하고 표면 가교층을 형성하는 단계 후에 다시 알루미나를 첨가하는 것을 포함한다.

- 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 (메트)아크릴산, 말레산, 무수말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, 소르브산, 비닐포스폰산, 비닐술폰산, 알릴술폰산, 2-(메트)아크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일옥시에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산 또는 2-(메트)아크릴아미도-2-메틸프로판술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염; (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴아미드, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4급화물;로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 포함할 수 있다.

본 명세서에서 용어 '적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체'는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체에 산성기를 갖는 단량체가 포함되어 있으며, 상기 산성기를 갖는 단량체의 산성기 중 적어도 일부가 중화되어 있음을 의미한다.

- 특히, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 적어도 일부가 상기 음이온성 단량체에 포함된 산성기를 중화시킨 단량체(음이온성 단량체의 염)로 구성될 수 있다.

- 보다 구체적으로, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로는 아크릴산 또는 이의 염을 사용할 수 있으며, 아크릴산을 사용하는 경우에는 적어도 일부를 중화시켜 사용할 수 있다. 이러한 단량체의 사용으로 인해 보다 우수한 물성을 갖는 고흡수성 수지의 제조가 가능해 진다. 일 예로, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로서, 아크릴산의 알칼리 금속염을 사용하는 경우, 아크릴산을 가성소다(NaOH)와 같은 중화제로 중화시켜 사용할 수 있다. 이때, 상기 아크릴산의 중화 정도는 약 50 내지 95 몰% 혹은 약 60 내지 85 몰%로 조절될 수 있으며, 이러한 범위 내에서 중화 시 석출의 우려 없이 보수능이

뛰어난 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한 단량체 혼합물 중에서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는, 후술하는 각 원료 물질, 내부 가교제, 개시제, 용매 및 첨가제 등을 포함하는 전체 단량체 혼합물에 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 고흡수성 수지의 수율이 낮아지며 경제성에 문제가 생길 수 있고, 반대로 농도가 지나치게 높아지면 단량체의 일부가 석출되거나 중합된 함수젤 중합체의 분쇄 시 분쇄 효율이 낮게 나타나는 등 공정상 문제가 생길 수 있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.

상기 내부 가교제는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하기 위해 상기 단량체 혼합물에 포함된다. 내부 가교제는 분자 내에 2 개 이상의 가교성 관능기를 포함하는 화합물로 구성된다. 상기 내부 가교제는 상술한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 원활한 가교 중합 반응을 위해 가교성 관능기로 탄소 간의 이중결합을 포함할 수 있다. 이러한 내부 가교제의 보다 구체적인 예로는, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 글리세린 디아크릴레이트, 글리세린 트리아크릴레이트, 비개질 또는 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 헥산디올디아크릴레이트, 및 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 들 수 있다.

상술한 흡수 특성을 나타내는 고흡수성 수지를 제공하기 위해서는 표면 가교 전의 베이스 수지의 가교 밀도를 적절한 수준으로 조절할 필요가 있다. 구체적으로, 후술하는 베이스 수지 분말을 형성하는 단계를 통해 제조된 베이스 수지 분말의 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)이 34 내지 35.8 g/g 정도로 조절되어야 표면 가교 후에 균형 잡힌 흡수 제반 물성을 나타내며 재습윤 특성이 우수한 고흡수성 수지를 제공할 수 있다. 상기 베이스 수지의 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 앞서 설명한 방법에서 고흡수성 수지 대신 베이스 수지를 사용하여 측정된 값을 상기 계산식 1에 대입하여 산출할 수 있다.

베이스 수지의 가교 밀도를 상술한 범위로 조절하기 위해, 상기 내부 가교제는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부에 대해 0.1 내지 0.5 중량부 혹은 0.3 내지 0.5 중량부로 사용될 수 있다.

이때, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 함량은 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체에 포함된 산성기를 갖는 단량체의 산성기가 중화되기 전의 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 중량을 기준으로 한다. 예를 들어, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 아크릴산을 포함하는 경우 아크릴산을 중화시키기 전의 단량체 중량을 기준으로 내부 가교제의 함량을 조절할 수 있다.

또한, 상기 내부 가교제는 상기 단량체 혼합물에 대하여 약 0.01 내지 약 2 중량%의 농도로 포함되어, 보수능 및 가압하 흡수능이 우수하면서 빠른 흡수 속도를 나타내는 가교 중합체를 형성할 수 있다.

상기 단량체 혼합물은 고흡수성 수지에 적절한 기공 구조를 형성하여 균형 잡힌 흡수 제반 특성을 나타내기 위해, 발포제 및/또는 계면 활성제를 추가로 포함할 수 있다.

상기 발포제로는 계면 활성제에 의해 안정적인 발포가 가능한 탄산염이 사용될 수 있다. 이러한 탄산염의 보다 구체적인 예로는, 탄산마그네슘(magnesium carbonate), 탄산칼슘(calcium carbonate), 탄산수소나트륨(sodium bicarbonate), 탄산나트륨(sodium carbonate), 탄산수소칼륨(potassium bicarbonate) 및 탄산칼륨(potassium carbonate)으로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상을 들 수 있다.

상기 발포제는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부에 대해 0.05 내지 0.5 중량부로 사용될 수 있다. 이때, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 함량도 수용성 에틸렌계 불포화 단량체에 포함된 산성기를 갖는 단량체의 산성기가 중화되기 전의 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 중량을 기준으로 한다. 그리고, 상기 발포제는 상기 단량체 혼합물에 대하여 약 0.001 내지 0.1 중량%로 사용될 수 있다. 이러한 범위에서, 보수능 및 가압하 흡수능이 우수하면서 빠른 흡수 속도를 나타내는 가교 중합체를 형성할 수 있다.

상기 계면 활성제로는 탄소수 8 내지 24의 알킬 설페이트 염(alkyl

sulfate salt) 및 당 에스테르 계열의 계면활성제(sugar ester-based surfactant)을 사용할 수 있다. 상기 알킬 설페이트 염의 구체적인 예로는 도데실황산나트륨, 고급 알코올 황산나트륨, 라우릴황산나트륨, 로릴황산 트리에탄올아민 등을 들 수 있고, 당 에스테르 계열의 계면활성제의 구체적인 예로는 수크로오스 모노스테아레이트(sucrose monostearate), 수크로오스 모노팔미테이트(sucrose monopalmitate) 등을 들 수 있다. 이 중에서도 도데실황산나트륨을 이용하면 함수겔 중합체를 건조하고 베이스 수지 분말의 표면을 가교할 때 변색될 우려를 최소화할 수 있다.

상기 계면활성제는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부에 대해 0.005 내지 0.1 중량부로 사용될 수 있다. 이때, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 함량도 수용성 에틸렌계 불포화 단량체에 포함된 산성기를 갖는 단량체의 산성기가 중화되기 전의 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 중량을 기준으로 한다. 그리고, 상기 계면활성제는 상기 단량체 혼합물에 대하여 약 0.0001 내지 0.01 중량%로 사용될 수 있다. 이러한 범위에서, 발포제의 발포 효율을 향상시켜 적절한 기공 구조를 갖는 가교 중합체를 형성하게 할 수 있다.

또한, 상기 단량체 혼합물은 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되던 중합 개시제를 더 포함할 수 있다.

구체적으로, 상기 중합 개시제는 중합 방법에 따라 적절하게 선택될 수 있으며, 열중합 방법을 이용할 경우에는 열중합 개시제를 사용하고, 광중합 방법을 이용할 경우에는 광중합 개시제를 사용하며, 혼성 중합 방법(열 및 광을 모두 사용하는 방법)을 이용할 경우에는 열중합 개시제와 광중합 개시제를 모두 사용할 수 있다. 다만, 광중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등의 광 조사에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 추가적으로 열중합 개시제를 사용할 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), 디알킬아세토펜론(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 구체예로는 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 에틸 (2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀에이트 등을 들 수 있다. 보다 다양한 광개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 "UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)" p115에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

상기 광중합 개시제는 상기 단량체 혼합물에 대하여 약 0.0001 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 1.0 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, 중합 개시제, 내부 가교제 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, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트 및 N,N-디메틸아세트아미드 등에서 선택된 1 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

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

이와 같은 단량체 혼합물을 중합하여 함수젤 중합체를 형성하는 방법은 상술한 대로 표면 가교 전 중합체(본 명세서의 베이스 수지 분말)가 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)이 34 내지 35.8 g/g을 나타낼 수 있도록 조절될 수 있다. 상술한 보수능을 나타내는 베이스 수지 분말을 얻을 수 있다면, 함수젤 중합체를 형성하는 방법은 본 발명이 속한 기술분야에 알려진 다양한 중합 방법을 이용할 수 있다.

구체적으로, 중합 방법은 중합 에너지원에 따라 크게 열중합 및 광중합으로 나눌 수 있다. 통상 열중합을 진행하는 경우, 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있다. 이때, 상기 단량체 혼합물의 중합 온도는 약 30 내지 110℃로 조절되어 적절한 가교 구조를 가지는 함수젤 중합체를 형성할 수 있다. 상술한 범위의 중합 온도를 달성하기 위한 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 목표 온도를 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 한편, 직접 공급되는 열원으로는

5 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 한정되지는 않는다.

10 일 예로, 상술한 바와 같이 교반축을 구비한 니더(kneader)와 같은 반응기에, 열매체를 공급하거나 반응기를 가열하여 열중합을 진행하는 경우, 반응기 배출구로 배출되는 함수젤 중합체를 얻을 수 있다. 이렇게 얻어진 함수젤 중합체는 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라, 수 센티미터 내지 수

15 밀리미터 형태일 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수젤 중합체의 크기는 주입되는 단량체 혼합물의 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 함수젤 중합체의 형태는 벨트의 너비를 가진 시트 상의 함수젤 중합체일 수 있다. 이 때, 중합체

20 시트의 두께는 주입되는 단량체 혼합물의 농도 및 주입속도에 따라 달라지나, 통상 약 0.5 내지 약 10 cm의 두께를 가진 시트 상의 중합체가 얻어질 수 있도록 단량체 혼합물을 공급하는 것이 바람직하다. 시트 상의 중합체의 두께가 지나치게 얇을 정도로 단량체 혼합물을 공급하는 경우, 생산 효율이 낮아 바람직하지 않으며, 시트 상의 중합체 두께가 10 cm를 초과하는 경우에는

25 지나치게 두꺼운 두께로 인해, 중합 반응이 전 두께에 걸쳐 고르게 일어나지 않을 수가 있다.

상기 단량체 혼합물의 중합 시간은 후속 공정에서 얻어지는 베이스 수지 분말이 상술한 보수능을 나타낼 수 있도록 이용하는 중합 방식에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 단량체 혼합물의 중합

30 시간은 약 30 초 내지 60 분으로 조절되어 상술한 보수능을 나타내는 베이스

수지 분말을 제조할 수 있다.

이와 같은 방법으로 얻어진 함수겔 중합체의 통상 함수율은 약 30 내지 약 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180℃에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5 분을 포함하여 40 분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

그리고, 상기 단량체를 가교 중합시킨 후에는, 건조, 분쇄 및 분급 등의 공정을 거쳐 베이스 수지 분말을 얻을 수 있는데, 이러한 분쇄 및 분급 등의 공정을 통해, 베이스 수지 분말 및 이로부터 얻어지는 고흡수성 수지는 약 150 내지 850 μm 의 입경을 갖도록 제조 및 제공됨이 적절하다. 보다 구체적으로, 상기 베이스 수지 분말 및 이로부터 얻어지는 고흡수성 수지의 적어도 약 95 중량% 이상이 약 150 내지 850 μm 의 입경을 가지며, 약 150 μm 미만의 입경을 갖는 미분이 약 3 중량% 미만으로 될 수 있다.

이와 같이 상기 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지의 입경 분포가 바람직한 범위로 조절됨에 따라, 최종 제조된 고흡수성 수지가 우수한 흡수 제반 물성을 나타낼 수 있다.

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

먼저, 함수겔 중합체를 건조함에 있어서는, 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 조분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.

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

이때 조분쇄 단계는 함수젤 중합체의 입경이 약 0.2 내지 약 15 mm로 되도록 분쇄할 수 있다.

입경이 0.2 mm 미만으로 분쇄하는 것은 함수젤 중합체의 높은 함수율로 인해 기술적으로 용이하지 않으며, 또한 분쇄된 입자 간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있다. 한편, 입경이 15 mm 초과로 분쇄하는 경우, 추후 이루어지는 건조 단계의 효율 증대 효과가 미미할 수 있다.

상기와 같이 조분쇄되거나, 혹은 조분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수젤 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는 약 50 내지 약 250℃일 수 있다.

10 건조 온도가 약 50℃ 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 약 250℃를 초과하는 경우, 지나치게 중합체 표면만 건조되어, 추후 이루어지는 분쇄 공정에서 미분이 발생할 수도 있고, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다.

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

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

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

25 분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 약 150 내지 약 850 μ m일 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 한정되는 것은 아니다.

30 그리고, 이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흡수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 분쇄 후 얻어지는 중합체 분말을 입경에 따라

분급하는 별도의 과정을 거칠 수 있다. 바람직하게는 입경이 약 150 내지 약 850 μm 인 중합체를 분급하여, 이와 같은 입경을 가진 중합체 분말에 대해서만 표면 가교 반응 단계를 거쳐 제품화할 수 있다. 이러한 과정을 통해 얻어진 베이스 수지 분말의 입경 분포에 관해서는 이미 상술한 바도 있으므로, 이에
5 관한 더 이상의 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

상기 베이스 수지 분말을 형성하는 단계를 통해 얻어지는 베이스 수지 분말은 상술한 대로 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)이 34 내지 35.8 g/g일 수 있다. 이러한 보수능을 나타내는 베이스 수지 분말은 후속 공정인 표면 가교 공정을 통해 우수한 보수능을 나타내면서도 뛰어난 다른 흡수 제반
10 물성을 나타내어 상기 식 1의 SE가 0.05 %/mm 이하일 수 있다.

한편, 상술한 베이스 수지 분말의 형성 공정을 진행한 후에는, 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성할 수 있으며, 이로써 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

상기 표면 가교층은 기존부터 고흡수성 수지의 제조에 사용되던 표면
15 가교제를 사용하여 형성할 수 있다. 상기 표면 가교제로는 본 발명이 속하는 기술 분야에 알려진 것을 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다. 이의 보다 구체적인 예로는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 트리프로필렌 글리콜 및 글리세롤 등과
20 같은 폴리올; 또는 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트 등과 같은 카보네이트계 화합물을 들 수 있다. 이러한 표면 가교제는 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 약 0.01 내지 3 중량부로 사용될 수 있다.

그리고, 제조 방법에서는 표면 가교 공정에서 알루미나를 첨가하거나, 혹은 표면 가교 공정 후에 알루미나를 첨가하거나, 혹은 표면 가교 공정에서
25 알루미나를 첨가하고 표면 가교 공정 후 다시 알루미나를 첨가하여 상기 식 1의 SE가 0.05 %/mm 이하인 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

상기 알루미나는 분말 형태 또는 액상 형태로 사용할 수 있다. 이러한 알루미나는 베이스 수지 분말 100 중량부에 약 0.01 내지 약 0.2 중량부로 사용되어 상기 식 1의 SE가 낮은 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

30 또한, 상기 표면 가교 공정에서는, 필요에 따라 다가의 금속 양이온을

첨가하여 표면 가교를 진행함에 따라, 고흡수성 수지의 표면 가교 구조를 더욱 최적화할 수 있다. 이는 이러한 금속 양이온이 고흡수성 수지의 카르복시기(COOH)와 킬레이트를 형성함으로써 가교 거리를 더욱 줄일 수 있기 때문으로 예측된다.

- 5 또, 상기 표면 가교제, 무기물, 필요에 따라 다가의 금속 양이온을 베이스 수지 분말에 첨가하는 방법에 대해서는 그 구성의 한정은 없다. 예를 들어, 베이스 수지 분말 및 무기물을 교반하면서 이에 표면 가교제 등을 분사하는 방법 등을 사용할 수 있다.

10 상기 표면 가교제의 첨가 시, 추가로 물 및 메탄올 중 어느 하나를 단독으로 첨가하거나 이들을 함께 혼합하여 첨가할 수 있다. 물 및/또는 메탄올을 첨가하는 경우, 표면 가교제가 베이스 수지 분말에 골고루 분산될 수 있는 이점이 있다. 이때, 추가되는 물 및/또는 메탄올의 함량은 표면 가교제의 고른 분산을 유도하고 베이스 수지 분말의 뭉침 현상을 방지함과 동시에 표면 가교제의 표면 침투 깊이를 최적화하기 위해 적절하게 조절될 수 있다.

- 15 상기 표면 가교층을 형성하는 단계에서는 베이스 수지 분말을 적절한 조건에서 가열하여 상기 식 1의 SE가 낮은 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

20 구체적으로, 상기 베이스 수지 분말을 가열하되, 최초 반응 개시시의 온도부터 최대 반응온도에 이르기까지의 승온 시간을 약 5 분 내지 1 시간으로 제어하고, 최대 반응온도에서 10 분 내지 40 분간 유지하여 상기 식 1의 SE가 낮은 고흡수성 수지를 제공할 수 있다. 이때, 최초 반응 개시시의 온도는 약 60°C 내지 80°C 이고, 최대 반응 온도는 180°C 내지 200°C 로 조절될 수 있다.

25 상기 온도는 반응물(즉, 베이스 수지)의 온도이거나 혹은 표면 가교 반응이 수행되는 반응기의 온도일 수 있다. 일 예로, 상기 최초 반응 개시시의 온도는 표면 가교 반응이 개시될 때의 반응물(즉, 베이스 수지)의 온도를 의미할 수 있고, 최대 반응 온도는 표면 가교 반응 동안 가장 높은 반응기의 온도를 의미할 수 있다.

 표면 가교 반응을 위한 승온 수단은 특별히 한정되지 않으며, 단량체 혼합물을 중합하기 위해 사용된 승온 수단이 사용될 수 있다.

- 30 이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다

구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로든 한정되는 것은 아니다.

실시예 1: 고흡수성 수지의 제조

5 유리 반응기에 아크릴산 500 g, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA, 분자량 400) 1.5 g, 에틸렌 옥사이드가 9 몰%로 포함된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated-TMPTA, TMP(EO)9TA, M-3190 미원스페셜티 케미칼사) 0.5 g, IRGACURE 819 0.4 g을 주입하였다. 이때, 사용된 미중화 아크릴산의 총 중량은 500 g이고, 내부 가교제의 총 중량은 2
10 g으로, 내부 가교제는 미중화 아크릴산 100 중량부에 대해 0.4 중량부로 사용되었다.

그리고, 상기 유리 반응기에, 계면 활성제로서 도데실황산나트륨(sodium dodecyl sulfate) 0.05 g을 첨가하고 혼합한 후, 24 중량% 가성소다 용액 800 g을 서서히 적가하여 혼합하였다. 상기 가성소다
15 용액의 적가 시에는 중화열에 의해 혼합 용액의 온도가 약 72℃ 이상까지 상승하여 혼합 용액이 냉각되기를 기다렸다.

상기 혼합 용액의 온도가 약 45℃로 냉각되면, 상기 혼합 용액에 탄산수소나트륨(sodium bicarbonate) 0.5 g을 주입하여 혼합하였다. 이어서, 상기 얻어진 조성물에 1 분간 광을 조사하여 광중합 반응을 진행하였다.

20 그리고, 상기 중합 반응을 통해 얻은 중합체를 미트 초퍼(meat chopper)를 이용해 직경이 13 mm인 홀을 통과시켜 가루(crump)로 제조하였다.

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

건조된 가루를 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850 μm 크기의 베이스 수지를 얻었다.

이후, 제조된 베이스 수지 분말 100 g에 알루미나 0.05 g을 넣고 상온에서 교반하여 베이스 수지 분말과 알루미나를 균일하게 혼합하였다.
30 이어서, 에틸렌 카보네이트 0.5 g, 물 3 g 및 메탄올 3 g을 혼합하여 표면

가교액을 제조하였다. 이후, 표면 가교액을 베이스 수지 분말에 분사하고 상온에서 교반하여 베이스 수지 분말 상에 표면 가교액이 고르게 분포하도록 혼합하였다. 이어서, 표면 가교액과 혼합된 베이스 수지 분말을 표면 가교 반응기에 넣고 표면 가교 반응을 진행하였다.

- 5 이러한 표면 가교 반응기 내에서, 베이스 수지 분말은 80℃ 근방의 초기 온도에서 점진적으로 승온되는 것으로 확인되었다. 그리고, 표면 가교 반응기는 초기 온도로부터 30 분 경과 후에 190℃의 반응 최고 온도에 도달하도록 조작되었다. 이러한 반응 최고 온도에 도달한 이후에, 15 분 동안 추가 반응시켜 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다. 그리고, 이러한 고흡수성
- 10 수지를 분쇄하고 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 입경이 150 μm 내지 850 μm 인 고흡수성 수지를 얻었다.

실시예 2: 고흡수성 수지의 제조

- 실시예 1의 표면 가교 공정에서 반응 최고 온도에 도달한 이후에, 30
- 15 분 동안 추가 반응시켜 표면 가교한 한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교된 고흡수성 수지를 제조하였다.

비교예 1: 고흡수성 수지의 제조

- 실시예 1에서 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 및 에틸렌 옥사이드가
- 20 9 몰%로 포함된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트의 함량을 각각 3.0 g 및 1.0 g으로 조절한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교된 고흡수성 수지를 제조하였다. 비교예 1에 따르면, 사용된 미중화 아크릴산의 총 중량은 500 g이고, 내부 가교제의 총 중량은 4 g으로, 내부 가교제는 미중화 아크릴산 100 중량부에 대해 0.8 중량부로 사용되었다.

25

비교예 2: 고흡수성 수지의 제조

실시예 1의 표면 가교 공정에서 반응 최고 온도에 도달한 이후에, 50 분 동안 추가 반응시키는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교된 고흡수성 수지를 제조하였다.

30

비교예 3: 고흡수성 수지의 제조

실시예 1에서 알루미늄 0.05 g 대신 에어로실 200 (aerosil 200, EVONIK社) 0.05 g을 첨가한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교된 고흡수성 수지를 제조하였다.

5

시험예 1: 고흡수성 수지의 특성 평가

하기와 같은 방법으로 실시예 및 비교예에 따라 제조한 베이스 수지와 고흡수성 수지의 특성을 평가하여 하기 표 1에 나타내었다.

10

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

상기 실시예 및 비교예에 따라 제조한 베이스 수지와 고흡수성 수지의 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 EDANA 법 WSP 241.2의 방법에 따라 측정되었다.

15

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

20

그리고, 입경이 150 내지 850 μm 인 샘플 $W_0(\text{g})$, 약 0.2g)를 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)하였다. 그리고, 상온에서 0.9 중량%의 생리 식염수에 상기 봉투를 침수시켰다. 30 분 후에 봉투를 원심분리기를 사용하여 250 G로 3 분간 탈수한 후에 봉투의 무게 $W_2(\text{g})$ 를 측정하였다. 한편, 샘플을 넣지 않은 빈 봉투를 이용하여 동일한 조작을 한 후 그때의 무게 $W_1(\text{g})$ 를 측정하였다.

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

25

[계산식 1]

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

상기 계산식 1에서,

$W_0(\text{g})$ 는 입경이 150 내지 850 μm 인 샘플의 초기 무게(g)이고,

30

$W_1(\text{g})$ 는 상온에서 0.9 중량%의 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,

$W_2(g)$ 는 상온에서 0.9 중량%의 생리 식염수에 샘플이 담긴 부직포제 봉투를 30 분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250 G로 3 분간 탈수한 후에, 샘플을 포함하여 측정된 부직포제 봉투의 무게이다.

5

(2) 가압 흡수능(AUL, Absorbency under Load)

고흡수성 수지의 생리 식염수에 대한 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)은 EDANA 법 WSP 242.2의 방법에 따라 측정되었다.

구체적으로, 내경이 25 mm인 플라스틱 원통 하단에 스테인리스제 400 mesh 스크린을 장착하였다. 그리고, 상온 및 50%의 습도 하에서 상기 스크린에 가압 흡수능을 측정하고자 하는 고흡수성 수지 $W_0(g)$, 약 0.16g)를 균일하게 살포하였다. 이어서, 상기 고흡수성 수지 위에 6.3 kPa (0.9 psi)의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 부가하였다. 이때, 피스톤으로는 외경이 25 mm 보다 약간 작아 원통의 내벽과 틈이 없으며, 상하로 자유롭게 움직일 수 있도록 제작된 것을 사용하였다. 그리고, 이렇게 준비된 장치의 무게 $W_3(g)$ 를 측정하였다.

이어서, 직경 150 mm의 페트리 접시의 내측에 직경 90 mm, 두께 5 mm의 유리 필터를 넣고, 상기 페트리 접시에 0.9 중량%의 염화나트륨 수용액(생리 식염수)을 부었다. 이때, 생리 식염수의 수면이 유리 필터의 윗면과 수평이 될 때까지 생리 식염수를 부었다. 그리고, 유리 필터 위에 직경 90 mm의 여과지 1 장을 놓았다.

이어서, 여과지 위에 준비된 장치를 얹어 장치 내의 고흡수성 수지가 하중 하에서 생리 식염수에 의해 팽윤되도록 하였다. 1 시간 후, 팽윤된 고흡수성 수지가 담긴 장치의 무게 $W_4(g)$ 를 측정하였다.

이렇게 측정된 무게를 이용하여 다음의 계산식 2에 따라 가압 흡수능을 산출하였다.

[계산식 2]

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

상기 계산식 2에서,

$W_0(g)$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고, $W_3(g)$ 는 고흡수성 수지의

무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고, $W_4(g)$ 는 하중(0.9 psi) 하에 1 시간 동안 상기 고흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시킨 후에, 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.

5

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

고흡수성 수지의 생리 식염수에 대한 자유 팽윤 겔 베드 투과율(GBP)은 특허 출원 제2014-7018005호에 기재된 이하의 방법에 따라 측정되었다.

구체적으로, 자유 팽윤 GBP를 측정하기 위해 도 2 내지 도 4에 도시한 장치를 이용하였다. 우선, 추(548)가 장치된 플런저(536)를 빈 샘플 용기(530) 안에 위치시키고, 적합한 게이지를 사용하여 정확도 0.01 mm까지, 추(548)의 상부로부터 샘플 용기(530)의 바닥까지의 높이를 측정하였다. 측정하는 동안, 두께 게이지가 인가하는 힘은 약 0.74 N 미만으로 조절되었다.

한편, GBP를 측정하고자 하는 고흡수성 수지 중 미국 표준 30 mesh 스크린은 통과하고, 미국 표준 50 mesh 스크린 위에는 유지되는 고흡수성 수지를 선별하여 입경이 300 내지 600 μm 인 고흡수성 수지를 얻었다.

이렇게 분급된 약 2.0 g의 고흡수성 수지를 샘플 용기(530) 안에 넣고, 샘플 용기의 바닥 위에 골고루 펼쳤다. 이어서, 플런저(536)와 추(548)가 포함되지 않은 상태의 이 용기를 0.9 중량% 생리 식염수 속에 약 60 분간 담가 무가압 하에서 고흡수성 수지를 팽윤시켰다. 이때, 샘플 용기(530)가 액체 저장소의 바닥보다 약간 올라오도록 샘플 용기(530)를 액체 저장소 내에 위치된 mesh 위에 올려 놓았으며, 상기 mesh로는 샘플 용기(530)로의 생리 식염수의 이동에 영향을 미치지 않는 것을 사용하였다. 포화되는 동안 생리 식염수의 높이를 샘플 용기 내의 표면이 생리 식염수가 아니라 팽윤된 고흡수성 수지에 의해 규정되도록 조절하였다.

이 기간의 종료시에, 플런저(536)와 추(548)의 조립체를 샘플 용기(530) 내의 팽윤된 고흡수성 수지(568) 위에 올려놓은 다음, 샘플 용기(530), 플런저(536), 추(548) 및 팽윤된 고흡수성 수지(568)를 용액으로부터 꺼냈다. 이후, GBP 측정하기 전에, 샘플 용기(530), 플런저(536), 추(548) 및 팽윤된 고흡수성 수지(568)를 편평하고 큰 그리드의 균일한 두께의

비-변형성 플레이트 상에 약 30 초 동안 그대로 두었다. 그리고, 앞서 사용한 것과 동일한 두께 게이지를 사용하여, 추(548)의 상부로부터 샘플 용기(530)의 바닥까지의 높이를 다시 측정하였다. 그리고, 앞서 추(548)가 장치된 플런저(536)를 빈 샘플 용기(530) 안에 위치시킨 장치의 높이 측정값을 팽윤된
5 고흡수성 수지(568)가 포함된 장치의 높이 측정값에서 제하여 팽윤된 고흡수성 수지의 두께 혹은 높이 "H"를 구하였다.

GBP 측정을 위해, 팽윤된 고흡수성 수지(568), 플런저(536) 및 추(548)가 들어 있는 샘플 용기(530) 안으로 0.9 중량% 생리 식염수를 유동시켰다. 생리 식염수가 실린더(534)의 상부로 오버플로우되도록 샘플
10 용기(530) 안으로의 생리 식염수의 유량(flow rate)을 조정하여 샘플 용기(530)의 높이와 동등한 일관된 헤드 압력이 나타나도록 하였다. 그리고, 저울(602) 및 비커(603)를 사용하여, 팽윤된 고흡수성 수지(568)를 통과하는 용액의 양 대 시간을 중량측정법으로 측정하였다. 일단 오버플로우가 시작되면, 60 초 이상 동안 매초마다 저울(602)로부터 데이터 포인트들을 수집하였다.
15 팽윤된 고흡수성 수지(568)를 통과하는 유량(Q)은, 팽윤된 고흡수성 수지(568)를 통과하는 유체(g) 대 시간(sec)의 선형 최소제곱 적합(linear least-square fit)에 의해 g/sec 단위로 결정하였다.

이렇게 얻어진 데이터 값을 이용하여 다음의 계산식 3에 따라 상기 GBP(cm^2)를 산출하였다.

20 [계산식 3]

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

상기 계산식 3에서,

K는 겔 베드 투과율 (cm^2)이고,

Q는 유량 (g/sec)이고,

25 H는 팽윤된 고흡수성 수지의 높이(cm)이고,

μ 는 액체 점도(P)(이번 시험에 사용한 생리 식염수의 점도는 약 1 cP)이고,

A는 액체 유동에 대한 단면적(이번 시험에 사용한 샘플 용기에 대해서는 28.27 cm^2)이고,

30 ρ 는 액체 밀도(g/cm^3)(이번 시험에 사용한 생리 식염수에 대해서는 약

1 g/cm³)이고,

P는 정수압(dyne/cm²)(정상적으로는 약 7,797 dyne/cm²)이다.

정수압은 식 $P = \rho * g * h$ 로부터 계산되며, 여기서 ρ 는 액체 밀도(g/cm³)이고, g 는 중력 가속도(공칭적으로는 981 cm/sec²)이고, h 는 유체
5 높이(예를 들면, 본 명세서에 기재된 GBP 시험에 대해서는 7.95 cm)이다.

최소 2 개의 샘플을 시험하고, 그 결과를 평균하여 고흡수성 수지의 자유 팽윤 GBP를 결정하고, 단위를 darcy로 변환(1 darcy = 0.98692 x 10⁻⁸ cm²)하여 표 1에 나타내었다.

10 (4) 고흡수성 수지의 흡수 속도(vortex time)

고흡수성 수지의 흡수 속도는 국제 공개 출원 제1987-003208호에 기재된 방법에 준하여 초 단위로 측정되었다.

구체적으로, 흡수 속도(혹은 vortex time)는 50 mL의 0.9 중량%의 염화나트륨 수용액(생리 식염수)에 2 g의 수지를 넣고, 600 rpm으로 교반하여
15 와류(vortex)가 사라질 때까지의 시간을 초 단위로 측정하여 산출되었다. 이때, stirring bar로는 Bel Art사의 31.8 x 8mm 규격의 stirring bar가 사용되었다.

(5) 팽윤된 고흡수성 수지의 공극에서 추출된 염수의 비(%saline extracted; SE)

20 팽윤된 고흡수성 수지의 공극에 잔류하는 염수의량을 하기 기재된 방법에 따라 확인하였다.

페트리 접시 내측에 직경 6 cm, 두께 5 mm의 원통을 넣고, 원통 안에 고흡수성 수지 2 g을 고르게 분포시킨 다음, 0.02 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 부가하였다. 상기 피스톤으로는 도 1과 같이
25 주입구가 형성되어 있어 고흡수성 수지에 하중을 가한 상태에서 생리 식염수를 공급할 수 있는 것을 사용하였다. 이어서, 상기 피스톤의 주입구에 20 g의 생리 식염수(0.9 중량%의 염화나트륨 수용액)를 주입하여 상기 고흡수성 수지를 팽윤시켰다. 15 분 뒤, 앞서 부가한 피스톤에 다시 0.40 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 추가로 부가하고, 피스톤의 주입구에 20
30 g의 생리 식염수를 추가로 주입하였다. 15 분 뒤, 팽윤된 고흡수성 수지의

높이(단위: mm)를 측정하였다. 이때, 팽윤된 고흡수성 수지의 높이는, 앞서 부가한 2 개의 피스톤을 그대로 유지한 상태에서 원통의 바닥부터 고흡수성 수지와 피스톤의 경계까지의 최단 거리로 측정되었다.

- 5 팽윤된 고흡수성 수지의 높이를 측정한 다음 팽윤된 고흡수성 수지로부터 진공 펌프(상품명: DA-30D, 제조사: ULVAC)를 이용하여 5 psi의 진공도로 생리 식염수를 1 분간 추출하여 추출 전 후의 무게 변화량 Δw (g)을 계산하였다. 상기 팽윤된 고흡수성 수지의 높이와 계산된 무게 변화량을 하기 식 1에 대입하여 팽윤된 고흡수성 수지의 공극에서 추출된 염수의 비(SE)를 산출하였다.

10 [식 1]

$$SE = \frac{\Delta w}{w_t \times h} \times 100$$

상기 식 1에서,

- 상기 h는 페트리 접시 내측에 직경 6 cm, 두께 5 mm의 원통을 넣고, 원통 안에 고흡수성 수지 2 g을 고르게 분포시킨 다음, 0.02 psi의 하중을
15 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 부가하고, 피스톤의 주입구에 20 g의 생리 식염수(0.9 중량%의 염화나트륨 수용액)를 주입한 후 15 분 뒤 다시 0.40 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 추가로 부가하고, 피스톤의 주입구에 20 g의 생리 식염수를 추가로 주입한 다음 15 분 뒤 측정한 팽윤된 고흡수성 수지의 높이(단위: mm)이고,

- 20 상기 w_t 는 고흡수성 수지에 주입된 생리 식염수의 총 량(g)이며,

상기 Δw 는 팽윤된 고흡수성 수지의 높이를 측정한 다음 팽윤된 고흡수성 수지로부터 진공 펌프를 이용하여 5 psi의 진공도로 생리 식염수를 1 분간 추출함으로써 계산되는 추출 전 후의 무게 변화량(g)이다.

25 【표 1】

	실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
베이스 수지 CRC [g/g]	34.5	34.5	30.5	34.5	34.5
고흡수성 수지 CRC [g/g]	31.8	31.5	28.0	29.0	31.5
AUL [g/g]	19.3	20.5	18.0	18.5	18.0
GBP [darcy]	56	53	50	52	49
블랙스 시간 [초]	49	49	50	55	50

SE [%/mm]	0.03	0.04	0.13	0.18	0.09
-----------	------	------	------	------	------

시험예 2: 기저귀의 특성 평가

팽윤된 고흡수성 수지의 공극에서 추출된 염수의 양이 적을수록 재습윤 특성이 우수함을 확인하기 위해, 상기 SE가 낮은 실시예 1 및 2와 SE가 높은 비교예 1 내지 3에 따라 제조한 고흡수성 수지를 이용하여 기저귀 샘플을 제조하고, 이의 재습윤 특성을 평가하여 하기 표 2에 나타내었다.

(1) 기저귀 샘플의 제조

고흡수성 수지를 입경이 약 600 내지 850 μm (미국 표준 20 및 30 mesh 스크린 이용 분급), 약 300 내지 600 μm (미국 표준 30 및 50 mesh 스크린 이용 분급) 및 약 90 내지 300 μm (미국 표준 50 및 170 mesh 스크린 이용 분급)인 입자가 10:70:20의 중량비율을 가지도록 분급하였다.

이렇게 분급된 고흡수성 수지를 이용하여, 기저귀의 core는 70 중량%의 고흡수성 수지와 30 중량%의 플러프(fluff)로 이루어지고, 상기 core의 위쪽에는 ADL (acquisition distribution layer)와 top cover가 적층된 형태의 기저귀 샘플을 제조하였다.

(2) 기저귀의 재습윤 특성

기저귀의 재습윤 특성은 무가압 혹은 가압 조건에서 재습윤 특성을 확인할 수 있는 Kimberly clark에서 개발한 방법에 따라 평가되었다.

구체적으로, 가압 조건에서의 재습윤 특성을 평가하기 위해, 기저귀에 0.9 중량%의 염화나트륨 수용액(생리 식염수) 85 mL를 주입하고, 생리 식염수를 주입한 기저귀에 0.02 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 추를 올려 놓았다. 15 분 뒤, 상기 기저귀에 0.40 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 추를 추가하여, 총 0.42 psi의 압력을 가하면서 생리 식염수 85 mL를 다시 주입하였다. 15 분 뒤, 기저귀 위에 놓인 추를 잠시 제거한 후 기저귀 위에 30 cm X 10 cm의 페이퍼를 놓은 후 페이퍼 위에 다시 추를 놓아 기저귀와 추 사이에 페이퍼를 개재시켰다. 2 분 후, 기저귀로부터 페이퍼로 배어 나온 염수의 양을 측정하여 다음의 계산식 4에 의해 재습윤량(g)을 산출하였다.

[계산식 4]

$$\text{재습윤량(g)} = W_6(\text{g}) - W_5(\text{g})$$

상기 계산식 4에서,

- 5 $W_5(\text{g})$ 는 페이퍼의 초기 무게이고, $W_6(\text{g})$ 는 가압 하에 상기 기저귀에 생리 식염수를 주입한 후에, 하중(0.42 psi) 하에 2 분 동안 기저귀로부터 배어 나온 액체를 흡수한 페이퍼의 무게이다.

【표 2】

	실시에 1	실시에 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
SE [%/mm]	0.03	0.04	0.11	0.18	0.09
재습윤량 [g]	11.9	13.2	20.4	26.1	19.6

- 10 상기 표 2를 참고하면, 팽윤된 겔 입자 사이의 공극에 잔류하는 염수의 양이 적은 실시예의 고흡수성 수지를 이용한 경우 비교예의 고흡수성 수지를 이용한 경우 대비 더 우수한 재습윤 특성을 나타내는 것이 확인된다.

【부호의 설명】

- | | | |
|----|--------------------------------|----------------|
| | 500: GBP 측정 장치 | 528: 시험 장치 조립체 |
| 15 | 530: 샘플 용기 | 534: 실린더 |
| | 534a: 외경 66mm를 갖는 부위 | 536: 플런저 |
| | 538: 시프트 | 540: 오-링 |
| | 544, 554, 560: 구멍 | 548: 환형 추 |
| | 548a: 스루-보어 | 550: 플런저 헤드 |
| 20 | 562: 샤프트 홀 | |
| | 564: 100 mesh의 스테인리스 강 클로스 스크린 | |
| | 566: 400 mesh 스테인리스 강 클로스 스크린 | |
| | 568: 샘플 | 600: 웨어 |
| | 601: 수집 장치 | 602: 저울 |
| 25 | 603: 비커 | 604: 계기 펌프 |

【청구범위】

【청구항 1】

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합된 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및

상기 가교 중합체가 표면 가교제 존재 하에 추가 가교되어, 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있는 표면 가교층을 포함하고,

하기 식 1로 계산되는 SE가 0.05 %/mm 이하인 고흡수성 수지:

[식 1]

$$SE = \frac{\Delta w}{w_t \times h} \times 100$$

상기 식 1에서,

상기 h는 페트리 접시 내측에 직경 6 cm, 두께 5 mm의 원통을 넣고, 원통 안에 고흡수성 수지 2 g을 고르게 분포시킨 다음, 0.02 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 부가하고, 피스톤의 주입구에 20 g의 생리 식염수를 주입한 후 15 분 뒤 다시 0.40 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 추가로 부가하고, 피스톤의 주입구에 20 g의 생리 식염수를 추가로 주입한 다음 15 분 뒤 측정된 팽윤된 고흡수성 수지의 높이로서, 단위는 mm이며,

상기 w_t 는 고흡수성 수지에 주입된 생리 식염수의 총 량으로, 단위는 g이며,

상기 Δw 는 팽윤된 고흡수성 수지의 높이를 측정한 다음 팽윤된 고흡수성 수지로부터 진공 펌프를 이용하여 5 psi의 진공도로 생리 식염수를 1 분간 추출함으로써 계산되는 추출 전 후의 무게 변화량으로, 단위는 g이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능이 31 내지 40 g/g인 고흡수성 수지.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 생리 식염수에 대한 0.9 psi의 가압 흡수능이 19 내지 25 g/g인 고흡수성 수지.

【청구항 4】

5 제 1 항에 있어서, 생리 식염수에 대한 자유 팽윤 겔 베드 투과율이 40 내지 60 darcy인 고흡수성 수지.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 볼텍스 시간이 40 내지 60 초인 고흡수성 수지.

10

【청구항 6】

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 내부 가교제 존재 하에 가교 중합하여 합수겔 중합체를 형성하는 단계;

15 상기 합수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및

표면 가교제 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함하고,

상기 합수겔 중합체를 형성하는 단계에서 내부 가교제를 상기 수용성
20 에틸렌계 불포화 단량체에 포함된 산성기를 갖는 단량체의 산성기가 중화되기 전의 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부에 대해 0.1 내지 0.5 중량부로 사용하고,

상기 표면 가교층을 형성하는 단계에서 베이스 수지 분말을 가열하되,
60℃ 내지 80℃에서 180℃ 내지 200℃에 이르기까지의 승온 시간을 5 분 내지
25 1 시간으로 제어하고, 180℃ 내지 200℃에서 10 분 내지 40 분간 유지하며,

상기 표면 가교층을 형성하는 단계에서 알루미나를 첨가하거나, 혹은
표면 가교층을 형성하는 단계 후에 알루미나를 첨가하거나, 혹은 상기 표면
가교층을 형성하는 단계에서 알루미나를 첨가하고 표면 가교층을 형성하는
단계 후에 다시 알루미나를 첨가하여 하기 식 1로 계산되는 SE가 0.05 %/mm
30 이하인 고흡수성 수지의 제조 방법:

[식 1]

$$SE = \frac{\Delta w}{w_t \times h} \times 100$$

상기 식 1에서,

- 상기 h는 페트리 접시 내측에 직경 6 cm, 두께 5 mm의 원통을 넣고,
 5 원통 안에 고흡수성 수지 2 g을 고르게 분포시킨 다음, 0.02 psi의 하중을
 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 부가하고, 피스톤의 주입구에 20 g의 생리
 식염수를 주입한 후 15 분 뒤 다시 0.40 psi의 하중을 균일하게 부여할 수
 있는 피스톤을 추가로 부가하고, 피스톤의 주입구에 20 g의 생리 식염수를
 추가로 주입한 다음 15 분 뒤 측정된 팽윤된 고흡수성 수지의 높이로서,
 10 단위는 mm이고,

상기 w_t 는 고흡수성 수지에 주입된 생리 식염수의 총 량으로, 단위는
 g이며,

- 상기 Δw 는 팽윤된 고흡수성 수지의 높이를 측정한 다음 팽윤된
 고흡수성 수지로부터 진공 펌프를 이용하여 5 psi의 진공도로 생리 식염수를 1
 15 분간 추출함으로써 계산되는 추출 전 후의 무게 변화량으로, 단위는 g이다.

【청구항 7】

- 제 6 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 발포제로서 탄산마그네슘,
 탄산칼슘, 탄산수소나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소칼륨 및 탄산칼륨으로
 20 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 탄산염을 추가로 포함하는, 고흡수성
 수지의 제조 방법.

【청구항 8】

- 제 6 항에 있어서, 상기 단량체 혼합물은 계면 활성제로서 탄소수 8
 25 내지 24의 알킬 설페이트 염 및 당 에스테르 계열의 계면활성제로 이루어진
 군에서 선택된 1 종 이상을 추가로 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 9】

제 6 항에 있어서, 상기 베이스 수지 분말을 형성하는 단계를 통해

제조된 베이스 수지 분말의 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능이 34 내지 35.8 g/g인 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 10】

5 제 6 항에 있어서, 상기 표면 가교층을 형성하는 단계에서 반응물의 온도가 60℃ 내지 80℃인 시점부터 반응기의 온도가 180℃ 내지 200℃에 이르기까지의 승온 시간을 5 분 내지 1 시간으로 제어하고, 반응기의 온도를 180℃ 내지 200℃에서 10 분 내지 40 분간 유지하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

10

【청구항 11】

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합된 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및

15 상기 가교 중합체가 표면 가교제 존재 하에 추가 가교되어, 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있는 표면 가교층을 포함하고,

생리 식염수에 대한 0.9 psi의 가압 흡수능이 19 내지 25 g/g이며,

하기 식 1로 계산되는 SE가 0.05 %/mm 이하인 고흡수성 수지:

[식 1]

$$SE = \frac{\Delta w}{w_t \times h} \times 100$$

20

상기 식 1에서,

상기 h는 페트리 접시 내측에 직경 6 cm, 두께 5 mm의 원통을 넣고, 원통 안에 고흡수성 수지 2 g을 고르게 분포시킨 다음, 0.02 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 부가하고, 피스톤의 주입구에 20 g의 생리 식염수를 주입한 후 15 분 뒤 다시 0.40 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 추가로 부가하고, 피스톤의 주입구에 20 g의 생리 식염수를 추가로 주입한 다음 15 분 뒤 측정된 팽윤된 고흡수성 수지의 높이로서, 단위는 mm이고,

25

상기 w_t 는 고흡수성 수지에 주입된 생리 식염수의 총 량으로, 단위는

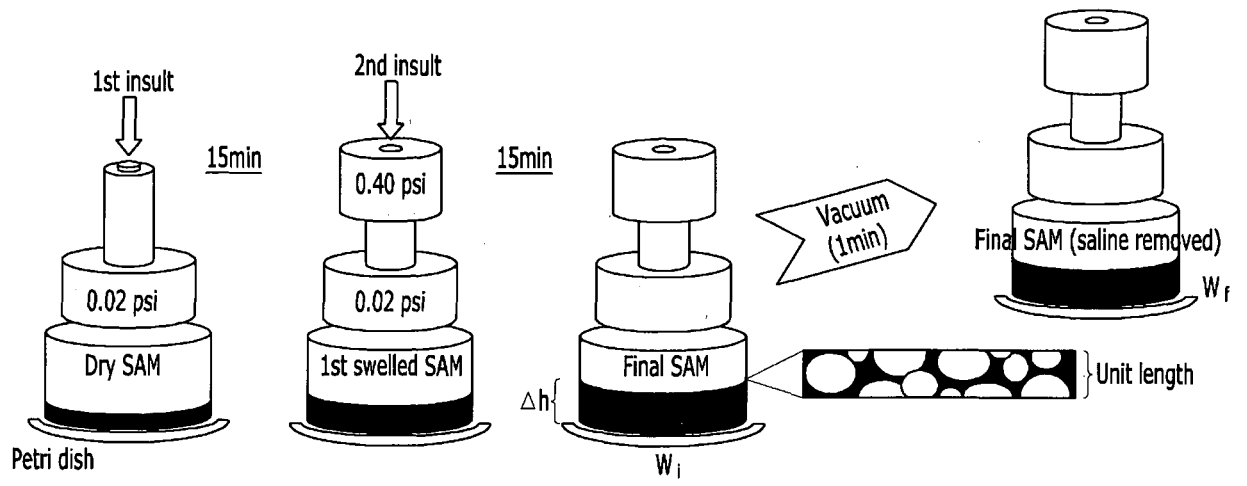
g이며,

상기 Δw 는 팽윤된 고흥수성 수지의 높이를 측정한 다음 팽윤된 고흥수성 수지로부터 진공 펌프를 이용하여 5 psi의 진공도로 생리 식염수를 1 분간 추출함으로써 계산되는 추출 전 후의 무게 변화량으로, 단위는 g이다.

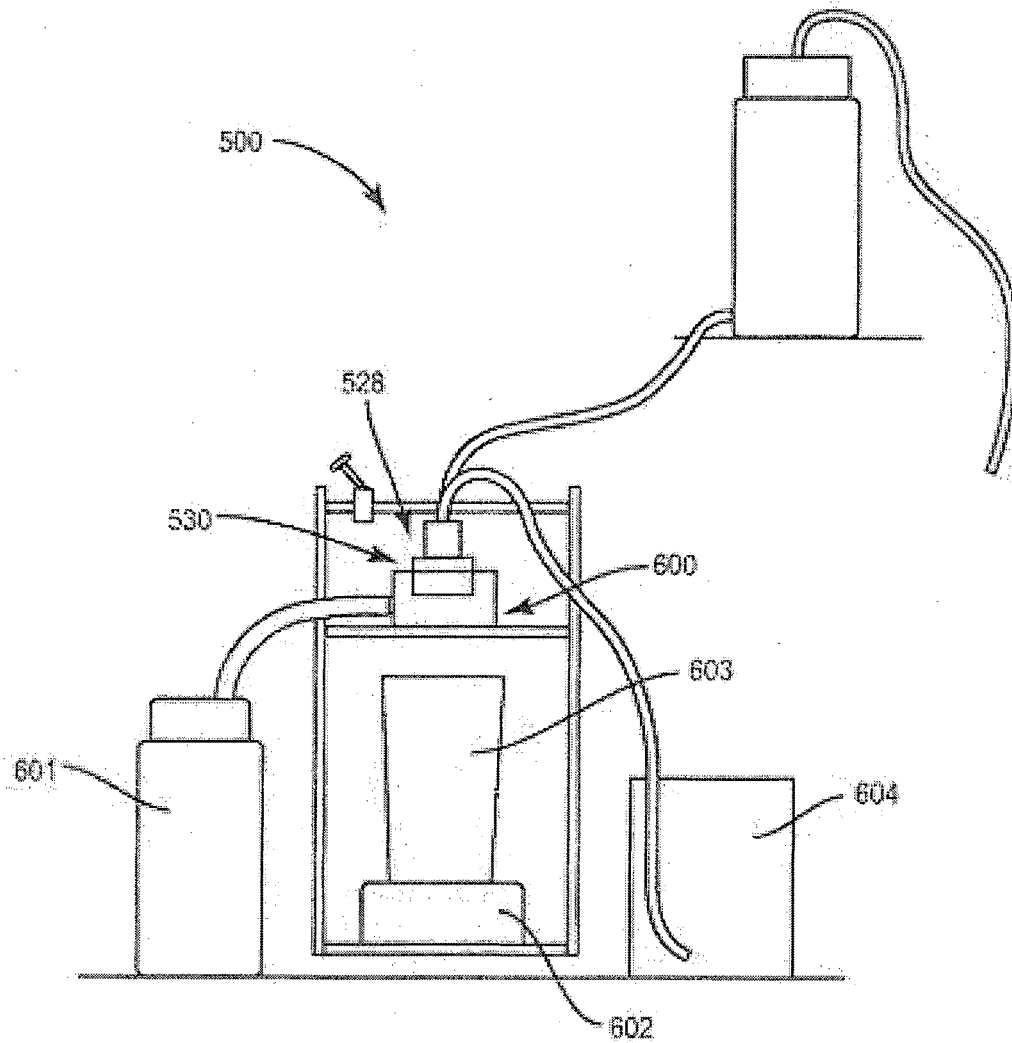
5

【도면】

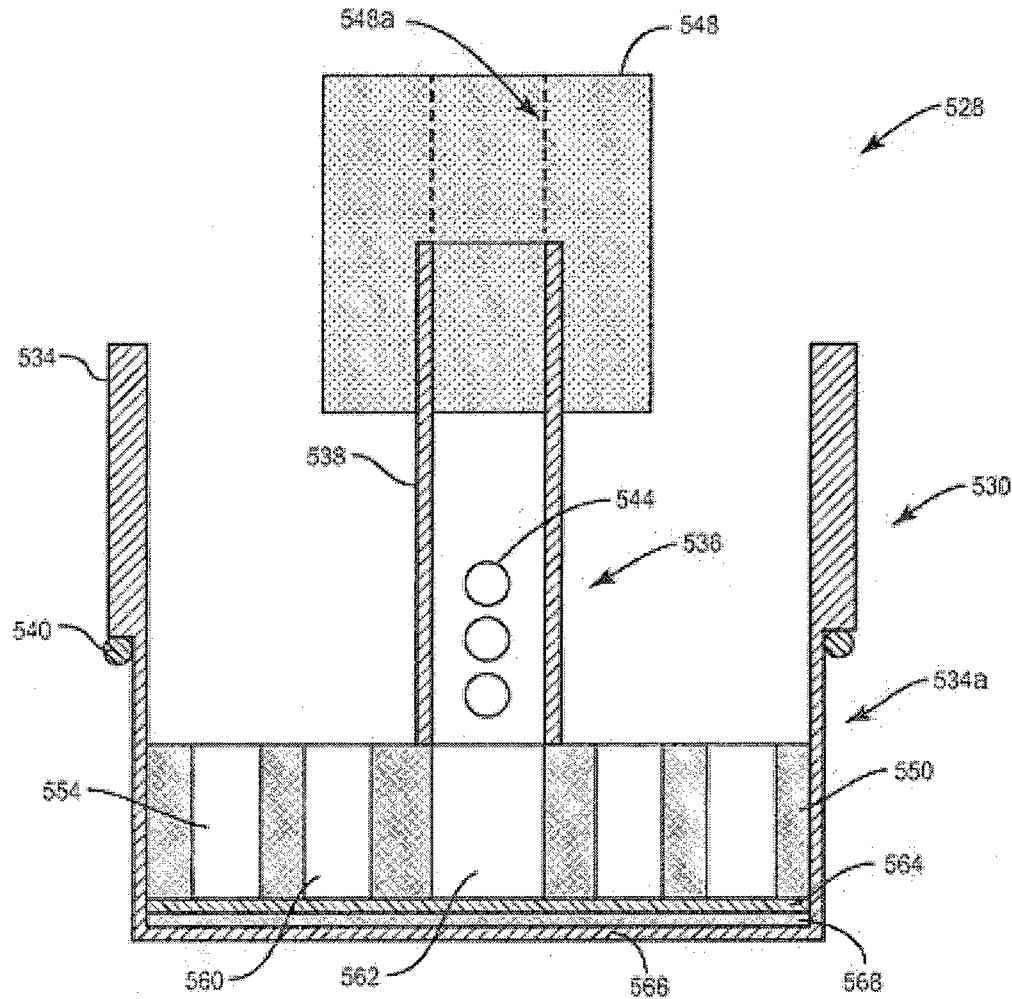
【도 1】



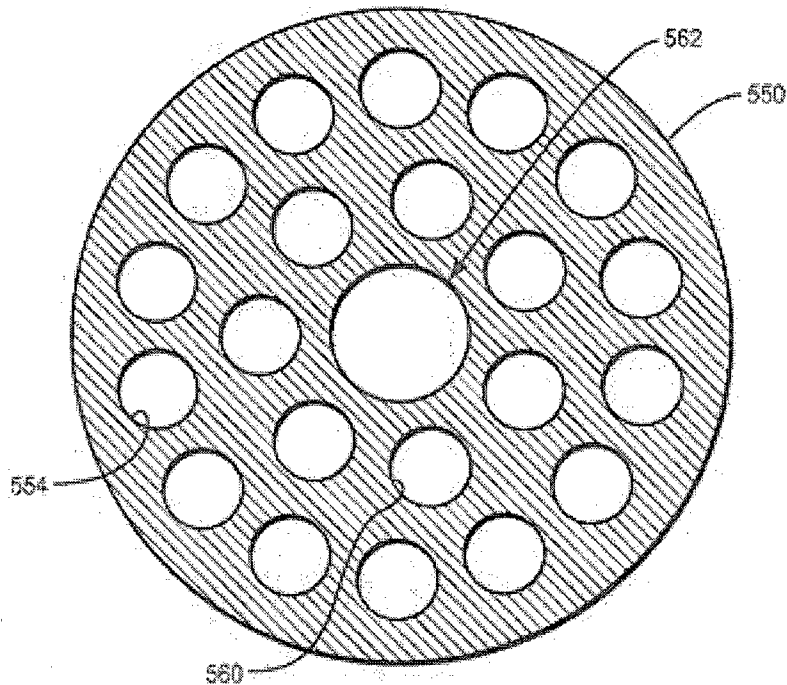
【도 2】



【도 3】



【도 4】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/003967**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08J 9/06(2006.01)i, C08K 5/10(2006.01)i, C08K 5/42(2006.01)i*

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 3/24; C08F 2/10; C08J 3/075; C08F 20/10; C08J 3/20; C08F 2/00; C08F 20/06; C08J 3/12; C08K 3/22; C08J 9/06; C08K 5/10; C08K 5/42

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

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: super absorbent, inner cross-linked, surface cross-linked, alumina, cross-linker

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2015-0064649 A (LG CHEM, LTD.) 11 June 2015 See claim 1; and paragraphs [0060], [0067]-[0072].	1-11
A	KR 10-2016-0091242 A (LG CHEM, LTD.) 02 August 2016 See claims 1, 6; and paragraphs [0131]-[0137].	1-11
A	WO 2015-133440 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 11 September 2015 See claims 1-10.	1-11
A	KR 10-2016-0004967 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 13 January 2016 See the entire document.	1-11
A	KR 10-1507287 B1 (LG CHEM, LTD.) 30 March 2015 See the entire document.	1-11
A	JP 2002-226599 A (SANYO CHEM. IND. LTD.) 14 August 2002 See the entire document.	1-11



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

11 AUGUST 2017 (11.08.2017)

Date of mailing of the international search report

11 AUGUST 2017 (11.08.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/003967

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0064649 A	11/06/2015	CN 105722863 A EP 3078678 A1 JP 2016-540106 A KR 10-1507287 B1 US 2016-0271584 A1 WO 2015-084059 A1	29/06/2016 12/10/2016 22/12/2016 30/03/2015 22/09/2016 11/06/2015
KR 10-2016-0091242 A	02/08/2016	WO 2016-117842 A1	28/07/2016
WO 2015-133440 A1	11/09/2015	CN 106103495 A KR 10-2016-0128350 A US 2017-0066862 A1 WO 2015-133440 A1	09/11/2016 07/11/2016 09/03/2017 11/09/2015
KR 10-2016-0004967 A	13/01/2016	TW 201609885 A	16/03/2016
KR 10-1507287 B1	30/03/2015	CN 105722863 A EP 3078678 A1 JP 2016-540106 A KR 10-2015-0064649 A US 2016-0271584 A1 WO 2015-084059 A1	29/06/2016 12/10/2016 22/12/2016 11/06/2015 22/09/2016 11/06/2015
JP 2002-226599 A	14/08/2002	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08K 3/22(2006.01)i, C08J 9/06(2006.01)i, C08K 5/10(2006.01)i, C08K 5/42(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 3/24; C08F 2/10; C08J 3/075; C08F 20/10; C08J 3/20; C08F 2/00; C08F 20/06; C08J 3/12; C08K 3/22; C08J 9/06; C08K 5/10; C08K 5/42

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 고흡수성, 내부 가교, 표면 가교, 알루미늄, 가교제

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2015-0064649 A (주식회사 엘지화학) 2015.06.11 청구항 1; 및 단락 [0060], [0067]-[0072] 참조.	1-11
A	KR 10-2016-0091242 A (주식회사 엘지화학) 2016.08.02 청구항 1, 6; 및 단락 [0131]-[0137] 참조.	1-11
A	WO 2015-133440 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2015.09.11 청구항 1-10 참조.	1-11
A	KR 10-2016-0004967 A (한화케미칼 주식회사) 2016.01.13 전체 문헌 참조.	1-11
A	KR 10-1507287 B1 (주식회사 엘지화학) 2015.03.30 전체 문헌 참조.	1-11
A	JP 2002-226599 A (SANYO CHEM. IND. LTD.) 2002.08.14 전체 문헌 참조.	1-11

☐ 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

2017년 08월 11일 (11.08.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 08월 11일 (11.08.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

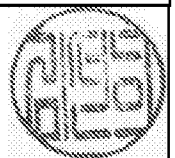
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0064649 A	2015/06/11	CN 105722863 A EP 3078678 A1 JP 2016-540106 A KR 10-1507287 B1 US 2016-0271584 A1 WO 2015-084059 A1	2016/06/29 2016/10/12 2016/12/22 2015/03/30 2016/09/22 2015/06/11
KR 10-2016-0091242 A	2016/08/02	WO 2016-117842 A1	2016/07/28
WO 2015-133440 A1	2015/09/11	CN 106103495 A KR 10-2016-0128350 A US 2017-0066862 A1 WO 2015-133440 A1	2016/11/09 2016/11/07 2017/03/09 2015/09/11
KR 10-2016-0004967 A	2016/01/13	TW 201609885 A	2016/03/16
KR 10-1507287 B1	2015/03/30	CN 105722863 A EP 3078678 A1 JP 2016-540106 A KR 10-2015-0064649 A US 2016-0271584 A1 WO 2015-084059 A1	2016/06/29 2016/10/12 2016/12/22 2015/06/11 2016/09/22 2015/06/11
JP 2002-226599 A	2002/08/14	없음	