



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2019년03월13일  
 (11) 등록번호 10-1958014  
 (24) 등록일자 2019년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08J 3/24* (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)  
*C08F 20/06* (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)  
*C08L 33/02* (2006.01)  
 (52) CPC특허분류  
*C08J 3/245* (2013.01)  
*C08F 2/44* (2013.01)  
 (21) 출원번호 10-2016-0030385  
 (22) 출원일자 2016년03월14일  
 심사청구일자 2017년05월25일  
 (65) 공개번호 10-2017-0106799  
 (43) 공개일자 2017년09월22일  
 (56) 선행기술조사문헌  
 US20150283284 A1\*  
 US20040214946 A1  
 EP00668080 A2  
 WO1995011932 A1  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
**주식회사 엘지화학**  
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
 (72) 발명자  
**이승모**  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
**김기철**  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
**김규팔**  
 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
 (74) 대리인  
**유미특허법인**

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 강민구

(54) 발명의 명칭 **고흡수성 수지의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 원심분리 보수능, 흡수 속도 등의 특성이 균형있게 향상된 고흡수성 수지의 제공을 가능하게 한다.

(52) CPC특허분류

*C08F 20/06* (2013.01)

*C08J 3/12* (2013.01)

*C08L 33/02* (2013.01)

*C08J 2300/14* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

아크릴산 또는 이의 염의 가교 중합체를 포함하고, EDANA법 WSP 241.2에 따라 생리 식염수에 대해 측정된 제1 원심분리 보수능(CRC; g/g) 및 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 ml를 600 rpm속도로 교반하는 조건 하에서 수행된 볼텍스 테스트에 따른 제1 흡수 속도(sec)를 갖는 제1 함수겔 중합체를 형성하는 단계;

아크릴산 또는 이의 염의 가교 중합체를 포함하고, 상기 제1 보수능과의 차이가 -2 g/g 내지 2 g/g인 제2 보수능(CRC; g/g) 및 상기 제1 흡수 속도와와의 차이가 15 sec 이상인 제2 흡수 속도(sec)를 갖는 제2 함수겔 중합체를 형성하는 단계;

상기 제1 함수겔 중합체와 상기 제2 함수겔 중합체의 혼합물을 형성하는 단계;

상기 중합체 혼합물을 건조하는 단계;

상기 건조된 중합체 혼합물을 분쇄하는 단계; 및

상기 분쇄된 중합체 혼합물을 표면 가교시키는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제1 함수겔 중합체의 형성 단계는, 아크릴산 또는 이의 염을 포함하는 단량체 수용액을 내부 가교제의 존재 하에 중합하여 제1 가교 중합체를 형성하는 단계와, 상기 제1 가교 중합체를 조분쇄하는 단계를 포함하고;

상기 제2 함수겔 중합체의 형성 단계는, 아크릴산 또는 이의 염을 포함하는 단량체 수용액을 내부 가교제의 존재 하에 중합하여 제2 가교 중합체를 형성하는 단계와, 상기 제2 가교 중합체를 조분쇄하는 단계를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 제1 함수겔 중합체의 형성 단계에서 상기 단량체 수용액은 발포제를 더 포함하거나; 또는

상기 제1 및 제2 가교 중합체의 조분쇄 단계에서 상기 제1 가교 중합체와 제2 가교 중합체는 서로 다른 범위의 크기를 갖도록 분쇄되는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

#### 청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 제1 및 제2 가교 중합체의 형성 단계에서 각 단량체 수용액은 서로 다른 함량의 중합 개시제, 발포제 또는 무기 첨가제를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

#### 청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 제1 및 제2 가교 중합체의 형성 단계에서 각 단량체 수용액은 서로 다른 온도 하에 중합되거나, 서로 다른

조도의 광 조사 하에 중합되는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

상기 제1 및 제2 원심분리 보수능은 각각 25 내지 50 g/g이고, 상기 제1 흡수 속도는 35 내지 50 sec이고, 상기 제2 흡수 속도는 45 내지 80 sec인, 고흡수성 수지의 제조 방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

상기 제1 및 제2 흡수겔 중합체는 각각 0.5 내지 0.7 g/ml의 부피 비중(bulk density)을 갖는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

상기 표면 가교 단계는 분자당 2 이상의 에폭시기를 갖는 다가 에폭시계 화합물의 존재 하에 진행되는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

상기 고흡수성 수지는, EDANA법 WSP 241.2에 따라 생리 식염수에 대해 측정된 30 내지 50 g/g의 원심분리 보수능(CRC); 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 ml를 600 rpm속도로 교반하는 조건 하에서 수행된 볼텍스 테스트에 따른 35 내지 50 sec의 흡수 속도; EDANA법 WSP 242.3에 따라 생리 식염수에 대해 측정된 20 내지 30 g/g의 가압하 흡수능(AUP); 및 0.5 내지 0.7 g/ml의 부피 비중(bulk density)을 갖는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,

상기 제1 및 제2 흡수겔 중합체는 각각 서로 다른 중합 라인에서 형성된 후 혼합되는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 고흡수성 수지(super absorbent polymer, SAP)는 자체 무게의 약 5백 내지 1천배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 합성 고분자 물질로서, SAM(super absorbency material), AGM(absorbent gel material) 등으로도 불리고 있다.

[0003] 고흡수성 수지는 생리 용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 유아용 기저귀 등의 위생 용품, 원예용 토양 보수제, 토목용 지수재, 육묘용 시트, 식품 유통 분야에서의 신선도 유지제 등 다양한 분야에 널리 사용되고 있다.

- [0004] 최근 들어서 응용 분야의 증가에 따라, 고흡수성 수지에는 기본적인 흡수 특성(예를 들어, 수분과 같은 목표 용액에 대한 흡수력) 이외에도 가압하 흡수능(adsorbency under pressure, AUP), 투과도(permeability), 흡수 속도 등의 다양한 물성이 요구되고 있다.
- [0005] 그런데, 고흡수성 수지에 요구되는 이러한 흡수 특성들은 트레이드-오프(trade-off)의 관계에 있어, 이들 특성을 동시에 향상시키는데 한계가 있다. 그리고, 이러한 트레이드-오프의 관계는 고흡수성 수지의 구조에 따른 물성 변화에도 적용된다.
- [0006] 예를 들어, 고흡수성 수지의 구조가 치밀할수록 가압 하에서의 흡수능이 향상될 수 있지만, 표면적의 감소로 인해 흡수 속도가 감소하게 된다. 반대로, 고흡수성 수지의 표면적이 넓을수록 흡수 속도가 증가하지만, 흡수 특성은 전체적으로 감소하게 된다.
- [0007] 그에 따라, 고흡수성 수지에 요구되는 어느 하나의 물성을 희생하지 않으면서 전반적인 흡수 특성을 향상시킬 수 있는 기술이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0008] 본 발명은 원심분리 보수능, 흡수 속도 등의 특성이 균형있게 향상된 고흡수성 수지의 제공을 가능케 하는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0009] 본 발명에 따르면,
- [0010] 아크릴산 또는 이의 염의 가교 중합체를 포함하고, EDANA법 WSP 241.2에 따라 생리 식염수에 대해 측정된 제1 원심분리 보수능(CRC; g/g) 및 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 ml를 600 rpm속도로 교반하는 조건 하에서 수행된 볼텍스 테스트에 따른 제1 흡수 속도(sec)를 갖는 제1 함수겔 중합체를 형성하는 단계;
- [0011] 아크릴산 또는 이의 염의 가교 중합체를 포함하고, 상기 제1 보수능과의 차이가 -2 g/g 내지 2 g/g인 제2 보수능(CRC; g/g) 및 상기 제1 흡수 속도와와의 차이가 5 sec 이상인 제2 흡수 속도(sec)를 갖는 제2 함수겔 중합체를 형성하는 단계;
- [0012] 상기 제1 함수겔 중합체와 상기 제2 함수겔 중합체의 혼합물을 형성하는 단계;
- [0013] 상기 중합체 혼합물을 건조하는 단계;
- [0014] 상기 건조된 중합체 혼합물을 분쇄하는 단계; 및
- [0015] 상기 분쇄된 중합체 혼합물을 표면 가교시키는 단계
- [0016] 를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.
- [0018] 이하, 본 발명의 구현 예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 대하여 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0020] 그에 앞서, 본 명세서에 사용되는 전문 용어는 단지 특정 구현예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 그리고, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한 복수 형태들도 포함한다.
- [0021] 또한, 본 명세서에서 사용되는 '포함' 또는 '함유'의 의미는 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소 또는 성분을 구체화하며, 다른 특정 특성, 영역, 정수, 단계, 동작, 요소, 또는 성분의 부가를 제외시키는 것은 아니다.
- [0022] 그리고, 본 명세서에서 '제1' 및 '제2' 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로 사용되며, 상기 서수에 의해 한정되지 않는다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위 내에서 제1 구성요소는 제2 구성요소로도 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소는 제 1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0024] 한편, 본 발명자들의 연구 결과에 따르면, 실질적으로 동일한 원심분리 보수능(CRC)을 가지면서 흡수 속도가 서로 다른 복수의 함수겔 중합체들을 각각 형성한 후 이들을 혼합하여 건조, 분쇄 및 표면 가교시키는 방법으로

고흡수성 수지를 제조할 경우, 트레이드-오프의 관계에 있는 원심분리 보수능, 흡수 속도 등의 특성이 균형있게 향상된 고흡수성 수지의 제공을 가능케 함이 확인되었다.

- [0025] 특히, 상술한 방법에 의해 제조된 고흡수성 수지는, 이의 제조에 사용된 각각의 함수겔 중합체들 및 이로부터 형성된 각각의 고흡수성 수지가 갖는 물성의 산술 평균 값과 대비하여 균형있게 향상된 물성을 나타내는 것으로 확인되었다.
- [0026] 일 예로, 실질적으로 동일한 원심분리 보수능을 가지면서 흡수 속도가 서로 다른 제1 함수겔 중합체 및 제2 함수겔 중합체를 혼합하여 건조, 분쇄 및 표면 가교시키는 방법으로 제조된 고흡수성 수지는, 상기 제1 함수겔 중합체 또는 상기 제2 함수겔 중합체로부터 형성된 각각의 고흡수성 수지가 갖는 물성의 산술 평균 값과 대비하여 동등 이상의 원심분리 보수능을 가지면서도 보다 향상된 흡수 속도를 나타낼 수 있다.
- [0027] 나아가, 상술한 제조 방법에 의한 고흡수성 수지의 물성 향상 효과는 상기 제1 함수겔 중합체로부터 제조된 고흡수성 수지와 상기 제2 함수겔 중합체로부터 제조된 고흡수성 수지를 단순히 물리적으로 혼합하는 방법으로는 달성될 수 없는 것으로 확인되었다.
- [0029] 이러한 발명의 일 구현 예에 따르면,
- [0030] 아크릴산 또는 이의 염의 가교 중합체를 포함하고, EDANA법 WSP 241.2에 따라 생리 식염수에 대해 측정된 제1 원심분리 보수능(CRC; g/g) 및 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 ml를 600 rpm속도로 교반하는 조건 하에서 수행된 볼텍스 테스트에 따른 제1 흡수 속도(sec)를 갖는 제1 함수겔 중합체를 형성하는 단계;
- [0031] 아크릴산 또는 이의 염의 가교 중합체를 포함하고, 상기 제1 보수능과의 차이가 -2 g/g 내지 2 g/g인 제2 보수능(CRC; g/g) 및 상기 제1 흡수 속도와와의 차이가 5 sec 이상인 제2 흡수 속도(sec)를 갖는 제2 함수겔 중합체를 형성하는 단계;
- [0032] 상기 제1 함수겔 중합체와 상기 제2 함수겔 중합체의 혼합물을 형성하는 단계;
- [0033] 상기 중합체 혼합물을 건조하는 단계;
- [0034] 상기 건조된 중합체 혼합물을 분쇄하는 단계; 및
- [0035] 상기 분쇄된 중합체 혼합물을 표면 가교시키는 단계
- [0036] 를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.
- [0038] 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에는 실질적으로 동일한 원심분리 보수능(CRC)을 가지면서 흡수 속도가 서로 다른 복수의 함수겔 중합체들이 사용된다.
- [0039] 여기서, 상기 원심분리 보수능(CRC)은 EDANA법 WSP 241.2에 따라 생리 식염수에 대해 측정된 값을 기준으로 하고; 상기 흡수 속도는 NaCl 용액 50 ml를 600 rpm의 속도로 교반하는 조건 하에서 수행된 볼텍스 테스트에 따라 측정된 값을 기준으로 한다.
- [0040] 발명의 구현예에 따르면, 상기 고흡수성 수지의 제조 방법에 사용되는 함수겔 중합체들은 상기 조건의 물성을 만족하는 것이라면 그 개수가 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 함수겔 중합체들로는 실질적으로 동일한 원심분리 보수능(CRC)을 가지면서 흡수 속도가 서로 다른 2 종 이상의 함수겔 중합체가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 일 구현예와 같이 상기 제1 및 제2 함수겔 중합체가 사용될 수 있다. 이하에서는 2 종의 함수겔 중합체가 사용되는 경우를 기준으로 설명한다. 다만, 이러한 설명이 본 발명을 2 종의 함수겔 중합체를 사용하는 것으로 한정하는 의도는 아니며, 제조 공정에 적용되는 중합 라인의 개수 등을 달리하여 다양한 변형이 가능함은 당업자에게 자명하다.
- [0041] 발명의 구현예에 따르면, 상기 함수겔 중합체의 원심분리 보수능(CRC)이 "실질적으로 동일하다"고 함은 상기 제1 및 제2 함수겔 중합체가 갖는 원심분리 보수능(CRC)의 차이가 -2 g/g 내지 2 g/g, 또는 -1.5 g/g 내지 1.5 g/g, 또는 -1 g/g 내지 1 g/g, 또는 -0.5 g/g 내지 0.5 g/g로 됨을 의미한다.
- [0042] 상기 함수겔 중합체는 실질적으로 동일한 원심분리 보수능(CRC)을 가지면서 서로 다른 흡수 속도를 가져야 한다. 특히, 발명의 구현예에 따른 상술한 효과의 발현을 위하여, 상기 제1 및 제2 함수겔 중합체가 갖는 흡수 속도의 차이는 5 sec 이상, 또는 10 sec 이상, 또는 15 sec 이상인 것이 바람직하다. 다만, 상기 흡수 속도의 차이가 너무 클 경우 제조된 고흡수성 수지의 흡수 속도를 포함한 전체적인 물성을 균형있게 제어하기 어려워져 바람직하지 않을 수 있다. 따라서, 비제한적인 예로, 상기 흡수 속도의 차이는 30 sec 이하, 또는 25 sec

이하, 또는 20 sec 이하인 것이 충분한 효과의 발현에 유리할 수 있다.

- [0044] 발명의 구현 예에 따르면, 상기 제1 함수겔 중합체의 형성 단계는, 아크릴산 또는 이의 염을 포함하는 단량체 수용액을 내부 가교제의 존재 하에 중합하여 제1 가교 중합체를 형성하는 단계와, 상기 제1 가교 중합체를 조분쇄하는 단계를 포함하여 수행될 수 있다.
- [0045] 그리고, 상기 제2 함수겔 중합체의 형성 단계는, 아크릴산 또는 이의 염을 포함하는 단량체 수용액을 내부 가교제의 존재 하에 중합하여 제2 가교 중합체를 형성하는 단계와, 상기 제2 가교 중합체를 조분쇄하는 단계를 포함하여 수행될 수 있다.
- [0046] 본 발명에 있어서, 실질적으로 동일한 원심분리 보수능(CRC)을 가지면서 흡수 속도가 서로 다른 제1 및 제2 함수겔 중합체를 형성하는 데에는, i) 함수겔 중합체의 형성에 발포제의 사용 여부를 달리하거나; ii) 함수겔 중합체의 조분쇄시 서로 다른 범위의 크기를 갖도록 분쇄하거나; iii) 함수겔 중합체의 형성시 개시제, 내부 가교제, 발포제, 또는 무기 첨가제의 함량을 달리하거나; 또는 iv) 함수겔 중합체의 형성시 열 중합의 온도 또는 광 중합의 조도와 같은 중합 조건을 달리하는 등의 방법이 적용될 수 있다.
- [0047] 일 예로, 상기 제1 함수겔 중합체의 형성 단계에서 상기 단량체 수용액은 발포제를 더 포함하고; 상기 제2 함수겔 중합체의 형성 단계에서 상기 단량체 수용액은 발포제를 포함하지 않도록 하여, 상술한 물성 조건을 만족하는 제1 및 제2 함수겔 중합체를 형성할 수 있다.
- [0048] 다른 일 예로, 상기 제1 및 제2 가교 중합체의 조분쇄 단계에서 상기 제1 가교 중합체와 제2 가교 중합체는 서로 다른 범위의 크기를 갖도록 분쇄될 수 있다.
- [0049] 또 다른 일 예로, 상기 제1 및 제2 가교 중합체의 형성 단계에서 각 단량체 수용액은 서로 다른 함량의 중합 개시제, 발포제 또는 무기 첨가제를 포함하도록 하여, 상술한 물성 조건을 만족하는 제1 및 제2 함수겔 중합체를 형성할 수 있다.
- [0050] 또 다른 일 예로, 상기 제1 및 제2 가교 중합체의 형성 단계에서 각 단량체 수용액은 서로 다른 온도 하에 중합되거나, 서로 다른 조도의 광 조사 하에 중합되도록 하여, 상술한 물성 조건을 만족하는 제1 및 제2 함수겔 중합체를 형성할 수 있다.
- [0052] 이하, 상기 고흡수성 수지의 제조 방법에 포함될 수 있는 각 단계의 전반적인 내용과 함께 보다 구체적으로 설명한다.
- [0054] 함수겔 중합체의 형성
- [0055] 상기 고흡수성 수지의 제조 방법에서, 단량체로는 이전부터 고흡수성 수지의 제조에 사용 가능한 것으로 알려진 수용성 에틸렌계 불포화 화합물 또는 이의 염이 별다른 제한 없이 모두 사용될 수 있다.
- [0056] 이러한 단량체의 구체적인 예로는, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염; (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌 글리콜(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 1종 이상을 들 수 있다.
- [0057] 여기서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 산성기를 가지며, 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 단량체를 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등과 같은 알칼리 물질로 부분적으로 중화시킨 것이 사용될 수 있다.
- [0058] 이때, 상기 단량체의 중화도는 40 내지 95 몰%, 또는 40 내지 80 몰%, 또는 45 내지 75 몰%일 수 있다. 상기 중화도의 범위는 최종 물성에 따라 달라질 수 있지만, 중화도가 지나치게 높으면 중화된 단량체가 석출되어 중합이 원활하게 진행되기 어려울 수 있으며, 반대로 중화도가 지나치게 낮으면 고분자의 흡수력이 크게 떨어질 뿐만 아니라 취급하기 곤란한 탄성 고무와 같은 성질을 나타낼 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 단량체 조성물 중 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려하여 적절히 조절될 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 90 중량%, 또는 40 내지 65 중량%일 수 있다. 이러한 농도 범위는 고농도 수용액의 중합 반응에서 나타나는 겔 효과 현상을 이용하여 중합 후 미반응 단량체를 제거할

필요가 없도록 하면서도, 후술할 중합체의 분쇄시 분쇄 효율을 조절하기 위해 유리할 수 있다. 다만, 상기 단량체의 농도가 지나치게 낮아지면 고흡수성 수지의 수율이 낮아질 수 있다. 반대로, 상기 단량체의 농도가 지나치게 높아지면 단량체의 일부가 석출되거나 중합된 함수겔 중합체의 분쇄시 분쇄 효율이 떨어지는 등 공정상 문제가 생길 수 있고, 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.

- [0061] 상기 일 구현예의 제조 방법에서는, 고흡수성 수지의 다공성을 제어하고, 이의 흡수 속도를 보다 향상시키기 위해, 단량체와 함께 발포제가 사용될 수 있다.
- [0062] 상기 발포제로는 단량체의 중합 과정에서 사용되어 다공성 중합체의 형성을 가능케 하는 것으로 알려진 임의의 발포제(기포 형성제)가 사용될 수 있다. 이러한 발포제는 단량체 조성물 중에 기포를 발생시켜 중합된 가교 중합체가 다공성을 나타내게 할 수 있다.
- [0063] 이러한 발포제의 구체적인 예로는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 카보네이트계 염을 들 수 있고, 보다 구체적인 예로는 소듐 비카보네이트(sodium bicarbonate), 소듐 카보네이트(sodium carbonate), 포타슘 비카보네이트(potassium bicarbonate), 포타슘 카보네이트(potassium carbonate), 칼슘 비카보네이트(calcium bicarbonate), 칼슘 카보네이트(calcium carbonate), 마그네슘 비카보네이트(magnesium bicarbonate) 및 마그네슘 카보네이트(magnesium carbonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.
- [0065] 상기 단량체 조성물에는 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 중합 개시제가 포함될 수 있다.
- [0066] 비제한적인 예로, 상기 중합 개시제로는 중합 방법에 따라 열 중합 개시제 또는 광 중합 개시제 등이 사용될 수 있다. 다만, 광 중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 열 중합 개시제가 추가로 포함될 수 있다.
- [0067] 상기 광 중합 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(alpha-aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 그 중 아실포스핀의 구체 예로서, 상용하는 lucirin TPO, 즉, 2,4,6-트리메틸-벤조일-트리메틸 포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine oxide)가 사용될 수 있다.
- [0068] 상기 열 중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 및 아스코르빈산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제로는 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;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) 등을 예로 들 수 있다. 또한, 아조(azo)계 개시제로는 2,2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염(2,2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2,2-아조비스-(N,N-디메틸렌)이소부티라미딘 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)) 등을 예로 들 수 있다.
- [0069] 이러한 중합 개시제는 상기 단량체 조성물에 대하여 약 0.001 내지 1 중량%의 농도로 첨가될 수 있다. 즉, 상기 중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고 최종 제품에 잔존 모노머가 다량으로 추출될 수 있어 바람직하지 않다. 반대로, 상기 중합 개시제의 농도가 지나치게 높을 경우 네트워크를 이루는 고분자 체인이 짧아져 수가용 성분의 함량이 높아지고 가압 흡수능이 낮아지는 등 수지의 물성이 저하될 수 있어 바람직하지 않다.
- [0071] 한편, 상술한 각 성분을 포함하는 단량체 조성물을 수용액 또는 현탁액 상태 등으로 형성한 후, 내부 가교제의 존재 하에 상기 단량체 조성물에 대한 가교 중합을 진행하여 함수겔 중합체를 형성할 수 있다.
- [0072] 상기 내부 가교제로는 상기 단량체의 중합시 가교 결합의 도입을 가능케 하는 것이라면 어떠한 화합물도 사용 가능하다. 구체적인 예로, 상기 내부 가교제는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 트리메틸롤프로판 트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메타)아크릴레이트, 부틸렌글리콜다이(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 헥산다이올다이(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글

리콜 다이(메타)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메타)아크릴레이트 및 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

- [0073] 상기 내부 가교제는 상기 단량체 조성물에 대하여 0.001 내지 약 5 중량%, 약 0.001 내지 약 3 중량%, 약 0.001 내지 약 1 중량% 혹은 약 0.001 내지 약 0.5 중량%의 함량으로 첨가될 수 있다. 특히, 상기 내부 가교제가 상술한 미중화 상태의 수용성 에틸렌계 불포화 화합물, 예를 들어, 미중화 상태의 아크릴산 100 중량부 대비 0.01 내지 5 중량부, 0.01 내지 3 중량부, 0.01 내지 1 중량부 혹은 0.1 내지 0.6 중량부로 사용됨에 따라, 최적화된 가교 구조를 가지며 보다 우수한 물성을 갖는 고흡수성 수지가 제조될 수 있다. 상기 내부 가교제의 농도가 지나치게 낮을 경우 수지의 흡수 속도가 낮아지고 겔 강도가 약해질 수 있어 바람직하지 않다. 반대로, 상기 내부 가교제의 농도가 지나치게 높을 경우 수지의 흡수력이 낮아져 흡수체로서는 바람직하지 않게 될 수 있다.
- [0074] 이 밖에도, 상기 단량체 조성물에는 필요에 따라 무기 첨가제, 증점제, 가소제, 보존 안정제, 산화 방지제 등이 더 포함될 수 있다.
- [0076] 그리고, 이러한 단량체 조성물은 전술한 단량체, 중합 개시제, 발포제, 내부 가교제 등의 원료 물질이 용매에 용해된 용액 또는 분산된 현탁액의 형태로 준비될 수 있다.
- [0077] 이때 사용 가능한 용매로는 전술한 원료 물질들을 용해시킬 수 있는 것이라면 그 구성의 한정 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매로는 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 자일렌, 부티로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트, N, N-디메틸아세트아미드, 또는 이들의 혼합물 등 사용될 수 있다.
- [0079] 그리고, 상기 단량체 조성물의 중합을 통한 함수겔 중합체의 형성은 통상적인 중합 방법으로 수행될 수 있으며, 그 공정은 특별히 한정되지 않는다.
- [0080] 구체적으로, 상기 중합 방법은 중합 에너지원의 종류에 따라 크게 열 중합과 광 중합으로 나뉘는데, 상기 열 중합을 진행하는 경우에는 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있으며, 광 중합을 진행하는 경우에는 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 진행될 수 있다.
- [0081] 일 예로, 교반축이 구비된 니더와 같은 반응기에 상기 단량체 조성물을 투입하고, 여기에 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열 중합함으로써 함수겔 중합체를 얻을 수 있다. 이때, 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라 반응기 배출구로 배출되는 함수겔 중합체는 수 밀리미터 내지 수 센티미터의 입자로 얻어질 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔 중합체는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양한 형태로 얻어질 수 있는데, 통상 중량 평균 입경이 0.1 내지 50 mm인 함수겔 중합체가 얻어질 수 있다.
- [0082] 다른 일 예로, 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 상기 단량체 조성물에 대한 광 중합을 진행하는 경우에는 시트 형태의 함수겔 중합체가 얻어질 수 있다. 이때 상기 시트의 두께는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라질 수 있는데, 시트 전체가 고르게 중합될 수 있도록 하면서도 생산 속도 등을 확보하기 위하여, 통상적으로 0.5 내지 5 cm의 두께로 조절되는 것이 바람직하다.
- [0083] 이와 같은 방법으로 형성되는 함수겔 중합체는 약 40 내지 80 중량%의 함수율을 나타낼 수 있다. 여기서, "함수율"은 함수겔 중합체의 전체 중량에서 수분이 차지하는 중량의 비율이다. 예를 들어, 상기 함수율은 함수겔 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값일 수 있다.
- [0084] 구체적으로, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분 증발에 따른 무게 감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의될 수 있다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180℃에서 유지하는 방식으로 총 건조 시간은 온도 상승 단계 5분을 포함하여 20분으로 설정될 수 있다.
- [0086] 필요에 따라, 후속되는 건조 단계의 효율을 높이기 위해, 상기 함수겔 중합체를 분쇄 (일명 '조분쇄')하는 단계가 수행될 수 있다.
- [0087] 상기 조분쇄에 이용 가능한 분쇄기로는 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), 원판식 절단기(disc cutter) 등을 예로 들 수 있다.

- [0088] 이때, 상기 조분쇄는 상기 함수겔 중합체의 입경이 0.1 내지 20 mm가 되도록 수행될 수 있다. 즉, 건조 효율의 증대를 위하여 상기 함수겔 중합체는 20 mm 이하의 입자로 분쇄되는 것이 바람직하다. 하지만, 과도한 분쇄시 입자간 응집 현상이 발생할 수 있으므로, 상기 함수겔 중합체는 0.1 mm 이상의 입자로 분쇄되는 것이 바람직하다.
- [0089] 그리고, 이와 같이 함수겔 중합체의 건조 단계 전에 조분쇄 단계를 거치는 경우, 중합체는 함수율이 높은 상태이기 때문에 분쇄기의 표면에 중합체가 들러붙는 현상이 나타날 수 있다. 이러한 현상을 최소화하기 위하여, 상기 조분쇄 단계에는, 필요에 따라, 스티프, 물, 계면활성제, clay 나 silica 등의 미분 응집 방지제; 과황산염 계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 및 아스코르빈산와 같은 열중합 개시제, 에폭시계 가교제, 디올(diol) 류 가교제, 2 관능기 또는 3 관능기 이상의 다관능기의 아크릴레이트를 포함하는 가교제, 수산화기를 포함하는 1관능기의 화합물과 같은 가교제가 첨가될 수 있다.
- [0091] 상술한 내용을 기초로, 일 구현 예에 따른 함수겔 중합체의 형성 단계는, 실질적으로 동일한 원심분리 보수능(CRC)을 가지면서 흡수 속도가 서로 다른 제1 및 제2 함수겔 중합체를 각각 형성하는 단계를 포함한다.
- [0092] 구체적으로, 상기 제1 함수겔 중합체의 형성 단계는, 아크릴산 또는 이의 염을 포함하는 단량체 수용액을 내부 가교제의 존재 하에 중합하여 제1 가교 중합체를 형성하는 단계와, 상기 제1 가교 중합체를 조분쇄하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0093] 그리고, 상기 제2 함수겔 중합체의 형성 단계는, 아크릴산 또는 이의 염을 포함하는 단량체 수용액을 내부 가교제의 존재 하에 중합하여 제2 가교 중합체를 형성하는 단계와, 상기 제2 가교 중합체를 조분쇄하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0094] 일 구현예에 따르면, 상기 제1 및 제2 함수겔 중합체는 각각 서로 다른 중합 라인을 이용하여 제조될 수 있다. 그리고, 후속되는 단계에서 상기 제1 및 제2 함수겔 중합체의 혼합물을 형성한 후 건조, 분쇄 및 표면 가교 단계를 거쳐 고흡수성 수지로 얻어질 수 있다.
- [0095] 본 발명에 있어서, 실질적으로 동일한 원심분리 보수능(CRC)을 가지면서 흡수 속도가 서로 다른 제1 및 제2 함수겔 중합체를 각각 형성하는 데에는, 각각의 중합 라인에서 i) 함수겔 중합체의 형성에 발포제의 사용 여부를 달리하거나; ii) 함수겔 중합체의 조분쇄시 서로 다른 범위의 크기를 갖도록 분쇄하거나; iii) 함수겔 중합체의 형성시 개시제, 내부 가교제, 발포제, 또는 무기 첨가제의 함량을 달리하거나; 또는 iv) 함수겔 중합체의 형성시 열 중합의 온도 또는 광 중합의 조도와 같은 중합 조건을 달리하는 등의 방법이 적용될 수 있다.
- [0096] 일 예로, 상기 제1 함수겔 중합체의 형성 단계에서 상기 단량체 수용액은 발포제를 더 포함하고; 상기 제2 함수겔 중합체의 형성 단계에서 상기 단량체 수용액은 발포제를 포함하지 않도록 하여, 상술한 물성 조건을 만족하는 제1 및 제2 함수겔 중합체를 형성할 수 있다.
- [0097] 다른 일 예로, 상기 제1 및 제2 가교 중합체의 조분쇄 단계에서 상기 제1 가교 중합체와 제2 가교 중합체는 서로 다른 범위의 크기를 갖도록 분쇄될 수 있다. 구체적으로, 상기 조분쇄 단계에서 상기 제1 가교 중합체는 0.05 내지 1 mm의 크기를 갖도록 분쇄되고, 상기 제2 가교 중합체는 0.2 내지 5 mm의 크기를 갖도록 분쇄될 수 있다.
- [0098] 또 다른 일 예로, 상기 제1 및 제2 가교 중합체의 형성 단계에서 각 단량체 수용액은 서로 다른 함량의 중합 개시제, 발포제 또는 무기 첨가제를 포함하도록 하여, 상술한 물성 조건을 만족하는 제1 및 제2 함수겔 중합체를 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 가교 중합체의 형성 단계에서는 상기 제2 가교 중합체의 형성 단계에 비하여 단량체 수용액에 포함되는 중합 개시제, 발포제 또는 무기 첨가제의 함량을 늘릴 수 있다.
- [0099] 또 다른 일 예로, 상기 제1 및 제2 가교 중합체의 형성 단계에서 각 단량체 수용액은 서로 다른 온도 하에 중합되거나, 서로 다른 조도의 광 조사 하에 중합되도록 하여, 상술한 물성 조건을 만족하는 제1 및 제2 함수겔 중합체를 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 가교 중합체의 형성 단계에서는 상기 제2 가교 중합체의 형성 단계에 비하여 더 높은 온도 또는 조도의 조건 하에서 중합이 수행될 수 있다.
- [0101] 상술한 방법으로 형성된 상기 제1 및 제2 함수겔 중합체는 각각 25 g/g 이상, 또는 25 내지 50 g/g, 바람직하게는 30 내지 50 g/g의 원심분리 보수능(CRC)을 가질 수 있다. 그리고, 상기 제1 및 제2 함수겔 중합체가 갖는 원심분리 보수능은 -2 g/g 내지 2 g/g, 또는 -1.5 g/g 내지 1.5 g/g, 또는 -1 g/g 내지 1 g/g, 또는 -0.5 g/g 내지 0.5 g/g의 차이를 가져 실질적으로 동일할 수 있다.
- [0102] 그리고, 상기 제1 및 제2 함수겔 중합체는 서로 다른 흡수 속도를 가져야 한다. 특히, 발명의 구현예에 따른

상술한 효과의 발현을 위하여, 상기 제1 및 제2 함수겔 중합체가 갖는 흡수 속도의 차이는 5 sec 이상, 또는 10 sec 이상, 또는 15 sec 이상인 것이 바람직하다.

[0103] 다만, 상기 흡수 속도의 차이가 너무 클 경우 제조된 고흡수성 수지의 흡수 속도를 포함한 전체적인 물성을 균형있게 제어하기 어려워져 바람직하지 않을 수 있다. 따라서, 비제한적인 예로, 상기 흡수 속도의 차이는 30 sec 이하, 또는 25 sec 이하, 또는 20 sec 이하인 것이 충분한 효과의 발현에 유리할 수 있다.

[0104] 구체적으로, 상기 제1 함수겔 중합체가 갖는 상기 제1 흡수 속도는 35 내지 50 sec이고, 상기 제2 함수겔 중합체가 갖는 상기 제2 흡수 속도는 45 내지 80 sec 또는 45 내지 70 sec일 수 있다.

[0105] 그리고, 상술한 제반 물성과 함께, 상기 제1 및 제2 함수겔 중합체는 각각 0.5 내지 0.7 g/m, 또는 0.52 내지 0.7 g/ml, 또는 0.52 내지 0.68 g/ml, 또는 0.52 내지 0.65 g/ml의 부피 비중(bulk density)을 가질 수 있다.

[0107] 함수겔 중합체 혼합물의 형성

[0108] 상술한 방법으로 준비된 제1 함수겔 중합체와 제2 함수겔 중합체를 적절한 비율로 혼합하여 함수겔 중합체의 혼합물을 형성한다.

[0109] 발명의 구현예에 따르면, 상기 제1 함수겔 중합체와 제2 함수겔 중합체는 1:99 내지 99:1, 또는 5:95 내지 95:5, 또는 20:80 내지 80:20, 또는 30:70 내지 70:30의 중량비로 혼합되어 혼합물을 형성할 수 있다. 여기서, 상기 함수겔 중합체의 중량비는 최종적인 고흡수성 수지에 부여하고자 하는 물성을 고려하여 조절될 수 있는데, 상기 중량비로 혼합되는 것이 상술한 효과의 발현에 유리할 수 있다.

[0110] 그리고, 상기 혼합물의 형성에는 통상적인 믹서가 이용될 수 있다.

[0112] 중합체 혼합물의 건조

[0113] 상기와 같이 조분쇄되거나 혹은 조분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔 중합체의 혼합물에 대한 건조가 수행된다.

[0114] 이러한 건조 단계는 120 내지 250 °C, 또는 150 내지 200 °C, 또는 160 내지 180 °C의 온도 하에서 수행될 수 있다. 상기 온도는 건조를 위해 공급되는 열 매체의 온도 또는 건조 공정에서 열 매체 및 중합체를 포함하는 건조 반응기 내부의 온도로 정의될 수 있다.

[0115] 건조 온도가 낮아 건조 시간이 길어질 경우 최종 수지의 물성이 저하될 수 있는데, 이를 방지하기 위하여 건조 온도는 120 °C 이상인 것이 바람직하다. 또한, 건조 온도가 필요 이상으로 높을 경우 함수겔 중합체의 표면만 건조되어 후술할 분쇄 공정에서 미분 발생이 많아질 수 있고, 최종 수지의 물성이 저하될 수 있는데, 이를 방지하기 위하여 건조 온도는 250 °C 이하인 것이 바람직하다.

[0116] 상기 건조 단계에서의 건조 시간은 특별히 한정되지 않으나, 공정 효율 등을 고려하여 상기 건조 온도 하에서 20 내지 90 분으로 조절될 수 있다.

[0117] 상기 건조 단계의 건조 방법 역시 함수겔 중합체의 건조 공정으로 통상적으로 사용될 수 있는 것이라면 그 구성이 한정없이 적용 가능하다. 구체적으로, 상기 건조 단계는 열풍 공급, 적외선 조사, 극초단파 조사, 또는 자외선 조사 등의 방법이 적용될 수 있다.

[0118] 이러한 방법으로 건조된 중합체는 약 0.1 내지 10 중량%의 함수율을 나타낼 수 있다. 즉, 중합체의 함수율이 0.1 중량% 미만인 경우 과도한 건조로 인한 제조 원가의 상승 및 가교 중합체의 분해(degradation)가 일어날 수 있어 유리하지 않다. 그리고, 중합체의 함수율이 10 중량%를 초과할 경우 후속 공정에서 불량이 발생할 수 있어 바람직하지 않다.

[0120] 건조된 중합체 혼합물의 분쇄

[0121] 상기 분쇄 단계는 건조된 중합체 혼합물의 표면적을 최적화하기 위한 단계로서, 분쇄된 중합체의 입경이 150 내지 850 μm가 되도록 수행될 수 있다.

[0122] 이와 같은 입경으로 분쇄하기 위해 사용 가능한 분쇄기로는 핀 밀(pin mill), 해머 밀(hammer mill), 스크류 밀(screw mill), 롤 밀(roll mill), 디스크 밀(disc mill), 조그 밀(jog mill) 등을 예로 들 수 있다.

[0123] 필요에 따라, 최종 제품화되는 고흡수성 수지의 물성을 관리하기 위하여, 상기 분쇄 단계를 통해 얻은 중합체 분말에서 150 내지 850 μm의 입경을 갖는 입자를 선택적으로 분급하는 단계가 더 수행될 수 있다.

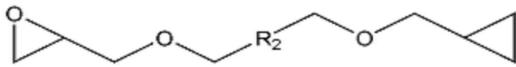
[0125] 분쇄된 중합체 혼합물의 표면 가교

[0126] 상기 표면 가교는 수지 입자 표면의 가교 결합 밀도를 증가시키는 단계로서, 가교제 (일명 '표면 가교제')를 포함하는 용액과 상기 분쇄된 중합체 혼합물을 혼합하여 가교 반응시키는 방법으로 수행될 수 있다.

[0127] 여기서, 상기 표면 가교제로는 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 프로필렌글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 에틸렌 카보네이트, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라 에틸렌 글리콜, 프로판 다이올, 디프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 글리세린, 폴리글리세린, 부탄다이올, 헵탄다이올, 헥산다이올 트리메틸올프로판, 펜타에리스리콜, 소르비톨, 칼슘 수산화물, 마그네슘 수산화물, 알루미늄 수산화물, 철 수산화물, 칼슘 염화물, 마그네슘 염화물, 알루미늄 염화물, 및 철 염화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물이 사용될 수 있다.

[0128] 일 구현예에 따르면, 보다 우수한 흡수 특성 등을 얻기 위해, 에폭시계 표면 가교제가 적절히 사용될 수 있다. 이의 구체적인 예로는, 분자당 2 이상의 에폭시기를 갖는 다가 에폭시계 화합물을 들 수 있다. 이러한 다가 에폭시계 화합물은, 예를 들어, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0129] [화학식 1]



[0130] [0131] 상기 화학식 1에서, R<sub>2</sub>는 C<sub>1-3</sub> 알킬렌이다.

[0133] 그리고, 상기 표면 가교 공정에서는, 상기 표면 가교제와 함께, 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.

[0134] 상기 표면 가교제의 함량은 가교제의 종류나 반응 조건 등에 따라 적절히 조절될 수 있으며, 바람직하게는 상기 분쇄된 중합체 혼합물 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5 중량부로 조절될 수 있다. 상기 표면 가교제의 함량이 지나치게 낮아지면, 표면 가교가 제대로 도입되지 못해, 최종 수지의 물성이 저하될 수 있다. 반대로 상기 표면 가교제가 지나치게 많은 함량으로 사용되면 과도한 표면 가교 반응으로 인해 수지의 흡수력이 오히려 낮아질 수 있어 바람직하지 않다.

[0135] [0136] 한편, 상기 표면 가교를 수행하기 위해서는, 상기 표면 가교제를 함유한 용액 (이하 '표면 가교 용액')과 상기 분쇄된 중합체 혼합물을 반응조에 넣고 혼합하는 방법, 상기 분쇄된 중합체 혼합물에 상기 표면 가교 용액을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 상기 분쇄된 중합체 혼합물과 상기 표면 가교 용액을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등이 이용될 수 있다.

[0137] 그리고, 상기 표면 가교 용액이 첨가될 때 추가적으로 물, 메탄올과 같은 용매가 첨가될 수 있다. 물, 메탄올과 같은 용매가 함께 첨가됨으로써 표면 가교제의 보다 고른 분산이 유도될 수 있고, 중합체 분말의 뭉침 현상이 방지되고, 중합체 분말에 대한 표면 가교제의 침투 깊이가 보다 최적화될 수 있다. 이러한 목적 및 효과를 감안하여, 첨가되는 물의 함량은 상기 분쇄된 중합체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 10 중량부로 조절될 수 있다.

[0138] 그리고, 상기 표면 가교는 100 내지 250 °C의 온도 하에서 진행될 수 있으며, 비교적 고온으로 진행되는 상기 건조 및 분쇄 단계 이후에 연속적으로 이루어질 수 있다.

[0139] 구체적으로, 상기 표면 가교 공정의 조건은 최대 반응온도 140 °C 이상, 혹은 160 내지 200 °C, 최대 반응온도에서의 유지 시간 20 분 이상, 혹은 20 분 이상 1 시간 이하의 조건으로 될 수 있다. 또한, 최초 반응 개시시의 온도, 예를 들어, 약 30 °C 이상, 혹은 30 내지 120 °C의 온도에서, 상기 최대 반응온도에 이르기까지의 승온 시간을 10 분 이상, 혹은 10 분 이상 1 시간 이하로 제어할 수 있으며, 상술한 표면 가교 공정 조건의 충족에 의해 표면 가교 구조가 최적화되어 보다 우수한 흡수 특성 등을 나타내는 고흡수성 수지가 제조될 수 있다.

[0140] 표면 가교 반응을 위한 승온 수단은 특별히 한정되지 않는다. 열매체를 공급하거나, 열원을 직접 공급하여 가열할 수 있다. 이때, 사용 가능한 열매체의 종류로는 스팀, 열풍, 뜨거운 기름과 같은 승온한 유체 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 또한 공급되는 열매체의 온도는 열매체의 수단, 승온 속도 및 승온 목

표 온도를 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 한편, 직접 공급되는 열원으로는 전기를 통한 가열, 가스를 통한 가열 방법을 들 수 있다.

- [0142] 상술한 제조 방법에 따라 수득된 고흡수성 수지는 원심분리 보수능, 흡수 속도 등의 특성이 균형있게 향상될 수 있고, 기저귀와 같은 위생 용품에 적절하게 사용 가능한 우수한 제반 물성을 나타낼 수 있다.
- [0143] 특히, 상술한 방법에 의해 제조된 고흡수성 수지는, 이의 제조에 사용된 각각의 함수겔 중합체들 및 이로부터 형성된 각각의 고흡수성 수지가 갖는 물성의 산술 평균 값과 대비하여 동등 이상의 원심분리 보수능을 가지면서도 보다 향상된 흡수 속도를 나타낼 수 있다.
- [0144] 일 구현예에 따르면, 상술한 제조 방법에 따라 수득된 고흡수성 수지는, EDANA법 WSP 241.2에 따라 생리 식염수에 대해 측정된 30 g/g 이상, 또는 30 내지 50 g/g, 또는 35 내지 50 g/g, 또는 36 내지 48 g/g의 원심분리 보수능(CRC)을 가질 수 있다.
- [0145] 그리고, 상기 고흡수성 수지는 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 ml를 600 rpm속도로 교반하는 조건 하에서 수행된 볼텍스 테스트에 따른 55 sec 이하, 또는 50 sec 이하, 또는 45 sec 이하, 또는 35 내지 55 sec의 흡수 속도를 가질 수 있다.
- [0146] 또한, 상기 고흡수성 수지는 EDANA법 WSP 242.3에 따라 생리 식염수에 대해 측정된 20 내지 30 g/g의 가압하 흡수능(AUP) 및 0.5 내지 0.7 g/ml의 부피 비중(bulk density)을 가질 수 있다.

**발명의 효과**

- [0147] 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 원심분리 보수능, 흡수 속도 등의 특성이 균형있게 향상된 고흡수성 수지의 제공을 가능하게 한다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0148] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들을 제시한다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.
- [0150] 이하의 제조예, 실시예 및 비교예에서 힘수겔 중합체 및 고흡수성 수지의 물성은 다음의 방법으로 측정하였다.
- [0152] (1) 원심분리 보수능(CRC)
- [0153] 유럽 부직포 산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA)의 규격 EDANA WSP 241.3에 따라 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능을 측정하였다.
- [0154] 구체적으로, 수지 W<sub>0</sub>(g, 약 0.2g)를 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉한 후, 상온에 0.9 중량%의 염화 나트륨 수용액으로 되는 생리 식염수에 침수했다. 30분 후에 봉투를 원심 분리기를 이용하여 250G로 3분간 물기를 뺀 후에 봉투의 질량 W<sub>2</sub>(g)을 측정했다. 또 수지를 넣지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 W<sub>1</sub>(g)을 측정했다.
- [0155] 이렇게 얻어진 각 질량을 이용하여 다음의 계산식 1에 따라 CRC (g/g)를 산출하였다.
- [0156] [계산식 1]
- [0157] 
$$CRC (g/g) = \{ [W_2(g) - W_1(g) - W_0(g)] / W_0(g) \}$$
- [0158] 상기 계산식 1에서,
- [0159] W<sub>0</sub>(g)는 수지의 초기 무게(g)이고,
- [0160] W<sub>1</sub>(g)는 수지를 넣지 않고, 생리 식염수에 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정된 장치 무게이고,
- [0161] W<sub>2</sub>(g)는 상온에서 생리 식염수에 수지를 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에, 수지를 포함하여 측정된 장치 무게이다.
- [0163] (2) 흡수 속도 (소용돌이 실험, vortex test)

- [0164] 100 ml 비커에, 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 ml를 넣은 후, 교반기를 이용하여 600 rpm로 교반하면서, 수지 2.00 g을 각각 첨가하였다. 그리고, 교반에 의해 생기는 액체의 소용돌이(vortex)가 없어져, 매끄러운 표면이 생길 때까지의 시간을 초 단위로 측정하였다.
- [0166] (3) 가압하 흡수능 (absorbency under pressure, AUP)
- [0167] 유럽 부직포 산업협회(EDANA)의 규격 EDANA WSP 242.3에 따라 생리 식염수에 대한 가압하 흡수능을 측정하였다.
- [0168] 구체적으로, 내경 60mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. 상온 및 습도 50%의 조건하에서 철망 상에 흡수성 수지 W(g) (약 0.90g)을 균일하게 살포하고, 그 위에 4.83 kPa(0.7 psi)의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤은 외경 60mm 보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고 상하 움직임이 방해받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 중량  $W_a(g)$ 을 측정하였다.
- [0169] 직경 150mm의 페트로 접시의 내측에 직경 90mm 및 두께 5mm의 유리 필터를 두고, 0.90 중량% 염화나트륨으로 구성된 생리식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 그 위에 직경 90mm의 여과지 1장을 실었다. 여과지 위에 상기 측정장치를 싣고, 액을 하중하에서 1시간 동안 흡수하였다. 1시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량  $W_b(g)$ 을 측정하였다.
- [0170] 이렇게 얻어진 각 중량을 이용하여 다음의 계산식 2에 따라 AUP (g/g)를 산출하였다.
- [0171] [계산식 2]
- [0172]  $AUP (g/g) = \{W_b - W_a\} / W$
- [0174] (4) 부피 비중(bulk density, BD)
- [0175] 유럽 부직포 산업협회(EDANA)의 규격 EDANA WSP 250.3에 따라 부피 비중을 측정하였다.
- [0176] 부피 비중의 측정을 위하여, 스테인레스 스틸 재질의 원통형 계량컵(용량  $100.0 \pm 0.5$  mL, 내부 지름  $45.0 \pm 0.1$  mm, 내부 높이  $63.1 \pm 0.1$  mm)과 깔때기(하단 지름  $10.00 \pm 0.01$  mm, 높이  $145.0 \pm 0.5$  mm, 내부 기울기 20도)를 준비하였다. 빈 계량컵의 중량  $W_1(g)$ 을 측정한 뒤, 계량컵 상단으로부터 깔때기 하단까지의 거리가  $40.0 \pm 2$  mm가 되도록 배치하였다. 깔때기 하단을 막은 상태로 고흡수성 수지 100g을 계량하여 깔때기에 넣은 뒤, 깔때기 하단을 열어 고흡수성 수지가 계량컵에 담기도록 하였다. 그림 칼(paint knife)을 이용하여 계량컵 상단 높이가 이상으로 쌓여있는 고흡수성 수지를 제거한 뒤, 고흡수성 수지가 담겨있는 계량컵의 중량  $W_2(g)$ 을 측정하였다.
- [0177] 이렇게 얻어진 각 중량을 이용하여 다음의 계산식 3에 따라 부피 비중을 산출하였다.
- [0178] [계산식 3]
- [0179]  $BD (g/mL) = \{W_2 - W_1\} / 100$
- [0181] 제조예 1
- [0182] (제1 함수겔 중합체의 제조)
- [0183] 아크릴산 100 g, 내부 가교제인 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Mw 598) 0.31 g, UV 개시제인 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥시드 0.008 g, 31.5% 가성소다(NaOH) 123.5 g, 나트륨 퍼설페이트 0.200 g,  $NaHCO_3$  0.18 g, 수크로스 스테아레이트(sucrose stearate)계 유화제인 S-1670 0.008 g, 및 물 38.4 g을 혼합하여, 단량체 농도가 44 중량%인 모노머 조성물을 제조하였다.
- [0184] 상기 모노머 조성물을 연속 이동하는 컨베이어 벨트가 구비된 중합기의 공급부를 통해 투입하였고, UV 조사 장치를 통해 자외선을 조사(조사량  $2 \text{ mW/cm}^2$ )하여 2 분 동안 UV 중합을 진행하여 제1 함수겔 중합체를 제조하였다.
- [0185] 상기 제1 함수겔 중합체에 8.9 g의 물을 추가 투입한 뒤 절단기로 이송하여 0.2 cm로 절단하였다. 이때 절단된 함수겔 중합체의 함수율은 50 중량%였다.
- [0187] 제조예 2
- [0188] (제2 함수겔 중합체의 제조)
- [0189] 아크릴산 100 g, 내부 가교제인 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Mw 598) 0.23 g, UV 개시제인 디페닐(2,4,6-

트리메틸벤조일)-포스핀 옥시드 0.008 g, 31.5% 가성소다(NaOH) 123.5 g, 나트륨 퍼셀레이트 0.200 g, 및 물 36.6 g을 혼합하여, 단량체 농도가 47 중량%인 모노머 조성물을 제조하였다.

[0190] 상기 모노머 조성물을 연속 이동하는 컨베이어 벨트가 구비된 중합기의 공급부를 통해 투입하였고, UV 조사 장치를 통해 자외선을 조사(조사량 2 mW/cm<sup>2</sup>)하여 2 분 동안 UV 중합을 진행하여 제2 함수겔 중합체를 제조하였다.

[0191] 상기 제2 함수겔 중합체에 8.9 g의 물을 추가 투입한 뒤 절단기로 이송하여 0.2 cm로 절단하였다. 이때 절단된 함수겔 중합체의 함수율은 50 중량%였다.

[0193] 실시예 1

[0194] (함수겔 중합체의 혼합물 준비)

[0195] 상기 제조예 1에 따른 제1 함수겔 중합체와 상기 제조예 2에 따른 제2 함수겔 중합체를 50:50의 중량비로 혼합한 혼합물을 준비하였다.

[0196] (상기 함수겔 중합체의 혼합물을 사용한 고흡수성 수지의 제조)

[0197] 상기 중합체 혼합물을 스테인레스 와이어 거즈 위에 약 30mm 두께로 펼쳐놓고 185 °C 열풍 오븐에서 40 분 동안 건조시켰다. 이렇게 얻어진 건조된 중합체 혼합물을 핀밀 분쇄기를 이용하여 분쇄하고, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 입도(평균 입경) 150 내지 850 $\mu$ m인 수지 분말을 얻었다.

[0198] 그리고, 상기 수지 분말 100g에, 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르 0.1 g, 메탄올 4 g 및 물 4 g을 포함하는 표면 가교 용액을 가하면서 고르게 혼합한 후, 140°C 열풍 오븐에서 30분간 건조시켜 표면 가교된 고흡수성 수지 분말을 얻었다.

[0200] 비교예 1

[0201] (고흡수성 수지의 제조)

[0202] 상기 제조예 1에 따른 제1 함수겔 중합체를 스테인레스 와이어 거즈 위에 약 30mm 두께로 펼쳐놓고 185 °C 열풍 오븐에서 40 분 동안 건조시켰다. 이렇게 얻어진 건조된 중합체 혼합물을 핀밀 분쇄기를 이용하여 분쇄하고, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 입도(평균 입경) 150 내지 850 $\mu$ m인 수지 분말을 얻었다.

[0203] 그리고, 상기 수지 분말 100g에, 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르 0.1 g, 메탄올 4 g 및 물 4 g을 포함하는 표면 가교 용액을 가하면서 고르게 혼합한 후, 140°C 열풍 오븐에서 30분간 건조시켜 표면 가교된 수지 분말을 얻었다.

[0205] 비교예 2

[0206] (고흡수성 수지의 제조)

[0207] 상기 제조예 2에 따른 제2 함수겔 중합체를 스테인레스 와이어 거즈 위에 약 30mm 두께로 펼쳐놓고 185 °C 열풍 오븐에서 40 분 동안 건조시켰다. 이렇게 얻어진 건조된 중합체 혼합물을 핀밀 분쇄기를 이용하여 분쇄하고, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 입도(평균 입경) 150 내지 850 $\mu$ m인 수지 분말을 얻었다.

[0208] 그리고, 상기 수지 분말 100g에, 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르 0.1 g, 메탄올 4 g 및 물 4 g을 포함하는 표면 가교 용액을 가하면서 고르게 혼합한 후, 140°C 열풍 오븐에서 30분간 건조시켜 표면 가교된 수지 분말을 얻었다.

[0210] 시험예 1

[0211] 상기 제조예에 따른 함수겔 중합체 및 실시예에 사용된 함수겔 중합체의 혼합물에 대하여 상술한 방법으로 물성을 측정하였고, 그 값을 아래 표 1에 나타내었다.

[0212] (함수겔 중합체 및 함수겔 중합체의 혼합물의 물성)

**표 1**

	제조예			실시예 1 (혼합물)
	1	2	산술 평균	
흡수 속도 (sec)	48	65	56.5	52
CRC (g/g)	44.5	44.2	44.35	44.3

BD (g/ml)	0.54	0.62	0.58	0.58
-----------	------	------	------	------

[0214] 시험예 2

[0215] 상기 실시예 및 비교예에 따른 고흡수성 수지에 대하여 상술한 방법으로 물성을 측정하였고, 그 값을 아래 표 2에 나타내었다.

[0216] (고흡수성 수지의 물성)

**표 2**

	비교예			실시예 1 (SAP)
	1	2	산술 평균	
흡수 속도 (sec)	39	57	48	42
CRC (g/g)	36.5	35.1	35.8	36.2
AUP (g/g)	21.3	22.8	22.05	23.0
BD (g/ml)	0.52	0.62	0.57	0.58

[0218] 상기 표 1 및 표 2를 참고하면, 실시예에 따른 함수겔 중합체의 혼합물과 고흡수성 수지는, 이의 제조에 사용된 각각의 함수겔 중합체들(제조예 1 및 2)과 이를 사용하여 형성된 고흡수성 수지(비교예 1 및 2)가 갖는 물성의 산술 평균 값과 비교하여, 동등 이상의 균형있게 향상된 물성을 나타내는 것으로 확인되었다.