발명의 설명

발명의 명칭: 고흡수성 수지

기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2024년 2월 19일자 한국특허출원 제10-2024-0023680호 및 2024년 9월 24일자 미국특허출원 제18/894,676호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 본 발명은 고흡수성 수지에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 이온 농도 및 전기전도도가 낮은 물에 대해 우수한 흡수 거동을 나타내며, 특히, 초기 흡수 속도가 빠르고 최대 흡수 용량이 큰 고흡수성 수지에 관한 것이다.

배경기술

[4] 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 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

[5] 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 빠져나오지 않아야 하며, 우수한 초기 흡수능을 나타낼 필요가 있다.

[6] 한편, 상기 고흡수성 수지는 위생재 내에서 펄프 내에 퍼진 상태로 포함되는 것이 일반적이다. 그런데, 최근 들어서는, 보다 얇은 두께의 기저귀 등 위생재를 제공하기 위한 노력이 계속되고 있으며, 그 일환으로서 펄프의 함량이 감소되거나, 더 나아가 펄프가 전혀 사용되지 않는 소위 펄프리스(pulpless) 기저귀 등의 개발이 적극적으로 진행되고 있으며, 지금까지 펄프가 담당해 온 초기의 빠른 흡수 속도 역할을 고흡수성 수지 그 자체에 요구하고 있다.

[7] 이와 같이, 펄프의 함량이 감소되거나, 펄프가 사용되지 않은 위생재의 경우, 상대적으로 고흡수성 수지가 높은 비율로 포함되어, 고흡수성 수지 입자들이 위생재 내에 불가피하게 다층으로 포함된다. 이렇게 다층으로 포함되는 전체적인 고흡수성 수지 입자들이 보다 효율적으로 많은 양의 소변 등의 액체를 흡수하기 위해서는, 상기 고흡수성 수지가 기본적으로 높은 흡수 성능뿐만 아니라 빠른 흡수 속도를 나타낼 필요가 있다. 한편, 이러한 흡수 물성을 높이기 위한 가장 일반적인 방법으로는 고흡수성 수지의 내부에 다공성 구조를 형성하여 고흡수성 수지의 표면적을 넓히는 방법을 들 수 있는데, 고흡수성 수지의 표면적을 넓히기 위

해, 단량체 조성물에 발포제를 포함하여 가교 중합을 진행함에 따라 베이스 수지 분말 내에 다공성 구조를 형성하는 방법이 일반적으로 채택되고 있다.

[8] 그러나, 발포제의 사용에 따라 고흡수성 수지의 제반 물성, 예를 들어, 표면 장력, 통액성 또는 부피 밀도 등이 저하되고, 미분 발생량이 증가하는 단점이 수반되며, 이에 따라 발포제의 사용 없이 고흡수성 수지의 흡수 물성을 향상시킬 수 있는 기술의 개발이 계속적으로 요청되고 있다.

[9] 이에 따라, 이러한 문제를 근본적으로 해결할 수 있도록 고흡수성 수지를 미분 발생 없이 제조하면서도, 수분과 접촉 시 빠른 건조 능력을 가지도록 우수한 초기 흡수능을 가지는 새로운 고흡수성 수지의 개발이 계속적으로 요청되고 있다.

발명의 내용

기술적 과제

[10] 본 발명은 이온 농도 및 전기 전도도가 낮은 물에 대해 우수한 초기 흡수 속도 및 최대 흡수 용량을 가지면서도 보수능 및 가압흡수능과 같은 흡수 성능을 동시에 향상시킬 수 있어 해당 수지가 실제 제품에 적용시 우수한 품질을 구현할 수 있는 고흡수성 수지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

[11] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은,

[12] 폴리아크릴산 (염)계 고흡수성 수지로서,

[13] 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 하기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값이 3.0 g/g/sec 이상인,

[14] 고흡수성 수지를 제공한다:

[15] [식 1]

[16]

$$S_t = S_e \times \left(1 - e^{-t/r}\right)$$

[17] 상기 식 1에서,

[18] t는 팽윤 시간(s)을 의미하고,

[19] S_t는 팽윤 시간(s) t에서의 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물의 자유 팽윤 용량(g/g)을 의미하며,

[20] S_e 및 r은 시간(s)에 따른 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물의 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 [식 1]에 따라 모델링함으로써 산출되는 상수이다.

발명의 효과

[21] 본 발명에 따른 고흡수성 수지는 이온 농도 및 전기 전도도가 낮은 물에 대해 우수한 흡수 거동을 나타내어, 해당 수지가 실제 제품에 적용시 우수한 품질을 구현할 수 있는 고흡수성 수지의 제공이 가능하다.

[22] 특히, 초기 흡수 속도를 향상시키면서도 보수능 및 가압흡수능과 같은 흡수 성능을 동시에 향상시켜 물성 밸런스가 우수한 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

[23] 또한, 기저귀 등의 위생재에 적용될 경우, 배출되는 체액을 빠른 속도로 흡수할 수 있으며, 또한, 상대적으로 많은 양을 흡수할 수 있게 하여 위생재 내부에서 체액이 고이거나 외부로 유출된 등의 문제가 발생하지 않도록 할 수 있다.

[24] 즉, 제품에 적용시 체액을 빠르게 흡수할 수 있고 많은 양의 체액을 외부로 유출하지 않고 머금을 수 있는 고흡수성 수지의 제공이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[25] 도 1은 고흡수성 수지의 시간별 자유 팽윤 용량을 개략적으로 도시한 그래프이다.

[26] 도 2는 실시예의 고흡수성 수지에 대해 전기 전도도 110 μS/cm인 물에서의 시간별 흡수 거동을 [식 1]에 따라 모델링한 그래프이다.

[27] 도 3은 비교예의 고흡수성 수지에 대해 전기 전도도 110 μS/cm인 물에서의 시간별 흡수 거동을 [식 1]에 따라 모델링한 그래프이다.

[28] 도 4는 도 2 및 도 3의 그래프를 통합하여 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 본 발명의 일 구현 예에 따르면, 폴리아크릴산 (염)계 고흡수성 수지로서,

[30] 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 하기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값이 3.0 g/g/sec 이상인,

[31] 고흡수성 수지가 제공될 수 있다:

[32] [식 1]

[33]

$$S_t = S_e \times \left(1 - e^{-t/r}\right)$$

[34] 상기 식 1에서,

[35] t는 팽윤 시간(s)을 의미하고,

[36] S_t는 팽윤 시간(s) t에서의 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물의 자유 팽윤 용량(g/g)을 의미하며,

[37] S_e 및 r은 시간(s)에 따른 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물의 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 [식 1]에 따라 모델링함으로써 산출되는 상수이다.

발명의 실시를 위한 형태

[38] 본 명세서에서 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는

실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[39] 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, 상기 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[40] 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.

[41] 본 발명의 명세서에 사용되는 용어 "중합체", 또는 "고분자"는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 중합된 상태인 것을 의미하며, 모든 수분 함량 범위 또는 입경 범위를 포괄할 수 있다.

[42] 또한, 용어 "고흡수성 수지"는 문맥에 따라 가교 중합체, 또는 상기 가교 중합체가 분쇄된 고흡수성 수지 입자로 이루어진 분말(powder) 형태의 베이스 수지를 의미하거나, 또는 상기 가교 중합체나 상기 베이스 수지에 대해 추가의 공정, 예를 들어 건조, 분쇄, 분급, 표면 가교 등을 거쳐 제품화에 적합한 상태로 한 것을 모두 포괄하는 것으로 사용된다.

[43] 또한, 용어 "미분"은 고흡수성 수지 입자 중 150 ㎛ 미만의 입경을 갖는 입자를 의미한다. 이러한 수지 입자의 입경은 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 220.3 방법에 따라 측정될 수 있다.

[44] 또한, 용어 "초핑(chopping)"은 건조 효율을 높이기 위해 함수겔 중합체를 밀리미터 단위의 작은 조각으로 절단하는 것으로, 마이크로 미터 또는 정상 입자 수준까지 분쇄하는 것과는 구분되어 사용된다.

[45] 또한, 용어 "미립화(micronizing, micronization)"는 함수겔 중합체를 수십 내지 수백 마이크로 미터의 입경으로 분쇄하는 것으로, "초핑"과는 구분되어 사용된다.

[46] 또한, 용어 "자유 팽윤(free swelling) "은 고흡수성 수지가 특정 용액을 흡수할 때, 억제하는 하중 없이 팽윤할 수 있는 상태를 의미한다.

[47] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[48] **I. 폴리아크릴산 (염)계 고흡수성 수지**

[49] 본 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지는, 폴리아크릴산 (염)계 고흡수성 수지로서, 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤

용량(g/g) 값을 하기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값이 3.0 g/g/sec 이상인 것을 특징으로 한다:

[50] [식 1]

[51]

$$S_t = S_e \times \left(1 - e^{-t/r}\right)$$

[52] 상기 식 1에서,

[53] t는 팽윤 시간(s)을 의미하고,

[54] S_t는 팽윤 시간(s) t에서의 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물의 자유 팽윤 용량(g/g)을 의미하며,

[55] S_e 및 r은 시간(s)에 따른 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물의 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 [식 1]에 따라 모델링함으로써 산출되는 상수이다.

[56]

[57] 최근 보다 얇은 두께의 위생재를 제공하기 위한 일환으로 위생재 내 펄프의 함량이 감소된 제품의 개발이 적극적으로 진행되고 있는데, 이에 따라 지금까지 펄프가 담당해 온 초기의 빠른 흡수 속도의 역할을 고흡수성 수지 그 자체에 요구하고 있다.

[58] 즉, 고흡수성 수지가 위생재 분야에서 사용되는 경우, 수분과 접촉 시 빠른 건조 능력을 가지도록 우수한 초기 흡수능을 요구하고 있다.

[59] 고흡수성 수지의 시간에 따른 자유 팽윤 용량(g/g)의 흡수 거동은 보이트 모델 방정식을 따르는 것으로 알려져 있다. 즉, 고흡수성 수지를 대상으로 시간대 별로 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 측정한 뒤 시간에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값의 관계를 수식으로 모델링하면 보이트 모델 방정식과 같은 형태로 수식화할 수 있다는 것이다.

[60] "보이트 모델 방정식(voigt model equation)"은 점탄성을 가지는 물질(고분자)의 거동을 표현하기 위해 물질을 점성체(dashpot)과 탄성체(spring)의 병렬로 표현하여 모델링한 것으로, 응력이 가해졌을 때 물질(고분자)의 사슬 이동 또는 재배치 등의 creep 현상을 설명하기 위해 적용되는 모델이다.

[61] 보이트 모델 방정식은 일반적으로 아래와 같은 식으로 표현된다.

[62]

$$\epsilon = \frac{\sigma}{E}\left(1 - e^{-\frac{t}{\gamma}}\right)$$

[63] 고흡수성 수지의 시간에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값의 관계를 보이트 모델 방정식의 형태로 수식화할 경우 고흡수성 수지의 초기 흡수 속도나 최대 흡수 용량 등의 흡수 특성을 예측할 수 있는 장점이 있다.

[64] 도 1은 고흡수성 수지의 시간별 자유 팽윤 용량을 개략적으로 도시한 그래프로서, 도 1에서 보는 것처럼, 시간(t)이 0일 때 접선의 기울기는 고흡수성 수지의 초기 흡수 속도와 관련이 있고, 시간(t)이 무한대일 때의 자유 팽윤 용량은 최대 흡수 용량과 관련이 있기 때문에 고흡수성 수지의 시간에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값의 관계를 보이트 모델 방정식의 형태로 수식화해서 시간(t)이 0일 때 접선의 기울기와 시간(t)이 무한대일 때 자유 팽윤 용량 값을 확인해 보면 고흡수성 수지의 초기 흡수 속도나 최대 흡수 용량이 얼마나 우수한지를 알 수 있다.

[65] 신체에서 배출되는 소변 등과 이온 농도 및 전기 전도도가 유사한 0.9% 염수를 이용해서 시간에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 보이트 모델 방정식의 형태로 수식화할 경우 상기 고흡수성 수지가 실제 위생재 등에 사용되는 경우의 흡수 특성을 파악할 수 있는 장점이 있다.

[66] 하지만, 0.9% 염수의 경우 이온의 농도가 높아서 고흡수성 수지에 흡수되는 흡수량이 적고 흡수 속도가 상대적으로 느린 측면이 있다. 따라서 고흡수성 수지를 보이트 모델 방정식의 형태로 수식화 하더라도 고흡수성 수지 간 흡수 특성을 정확하게 비교하기가 어려운 단점이 있다. 또한, 0.9% 염수가 아닌 다른 물, 즉, 증류수나 수도수와 같이 이온 농도가 낮은 물의 흡수 특성도 예측하기 어려운 단점이 있다.

[67] 동일한 고흡수성 수지를 사용한 경우에 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에서의 흡수 거동과 전기 전도도 약 16,100 μS/cm인 0.9% 염수에서의 흡수 거동은 다를 수밖에 없으며, 이에 따라 전기 전도도 약 16,100 μS/cm인 0.9% 염수의 초기 흡수 속도나 최대 흡수 용량을 이용하여 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물의 초기 흡수 속도나 최대 흡수 용량을 예측할 수 없고, 그 반대도 마찬가지이다.

[68] 따라서, 초기 흡수 속도 및 최대 자유 흡수 용량을 동시에 향상시켜 우수한 물성 밸런스를 가지는 고흡수성 수지를 구현하기 위해서, 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에서의 흡수 성능 및 흡수 속도를 파악하는 것은 전기 전도도 약 16,100 μS/cm인 0.9% 염수를 이용하는 것과 별개로 독립적인 의미가 있다고 할 수 있다.

[69] 이에 본 발명자들은 0.9% 염수에 비해 이온 농도와 전기 전도도가 낮은, 즉, 0.9% 염수의 약 1/100의 전기 전도도를 갖는 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물을 사용해서 고흡수성 수지의 흡수 거동, 특히, 시간에 따른 자유 팽윤 용량(g/g)을 측정했으며, 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물을 대상으로 한 시간에 따른 자유 팽윤 용량(g/g)을 보이트 모델 방정식의 형태로 수식화 하였다.

[70] 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물을 대상으로 고흡수성 수지의 시간에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 보이트 모델 방정식에 따라 모델링하면 하기 [식 1]과 같이 표현된다.

[71] [식 1]

[72]

$$S_t = S_e \times \left(1 - e^{-t/r}\right)$$

[73] 상기 식 1에서,

[74] t는 팽윤 시간(s)을 의미하고,

[75] S_t는 팽윤 시간(s) t에서의 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물의 자유 팽윤 용량(g/g)을 의미하며,

[76] S_e 및 r은 시간(s)에 따른 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물의 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 [식 1]에 따라 모델링함으로써 산출되는 상수이다.

[77] 상기 S_e 및 r 값은 고흡수성 수지의 흡수 특성에 따라서 그 값이 달라진다.

[78] 도 1은 고흡수성 수지의 시간별 흡수 용량을 개략적으로 도시한 그래프이다.

[79] 도 1에서 보는 것처럼, 특정 시간(t)에서의 접선의 기울기는 그 특정 식간에서의 흡수 속도를 의미하므로, t가 0일 때의 접선의 기울기는 초기 흡수 속도를 의미한다고 할 수 있다.

[80] t가 0일 때의 접선의 기울기 값은 Se/r이므로, Se/r 값이 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에서의 초기 흡수 속도와 관계가 있음을 알 수 있다.

[81] 또한, t가 커질수록(t가 무한대로 갈수록) 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물의 자유 팽윤 용량(g/g)이 일정한 값(S_e)으로 수렴하는 것을 알 수 있으며, 이를 통해 S_e 값이 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에서의 최대 흡수 용량과 관계가 있음을 알 수 있다.

[82] 본 발명에 따른 고흡수성 수지는, 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대한 초기 흡수 속도와 관련이 있는 Se/r값이 크고, 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에서의 최대 흡수 용량과 관계가 있는 S_e 값이 큰 특징을 갖는다.

[83] 따라서, 본 발명에 따른 고흡수성 수지는 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대한 초기 흡수 속도 및 최대 흡수 용량이 모두 우수함을 알 수 있다.

[84] 한편, 도 2는 실시예의 고흡수성 수지에 대해 전기 전도도 110 μS/cm인 물에서의 시간별 흡수 거동을 [식 1]에 따라 모델링한 그래프이고, 도 3은 비교예의 고흡수성 수지에 대해 전기 전도도 110 μS/cm인 물에서의 시간별 흡수 거동을 [식 1]에 따라 모델링한 그래프로, 상기 도 2 및 도 3에서 보는 것처럼, 고흡수성 수지에 대해 전기 전도도 110 μS/cm인 물에서의 시간에 따른 자유 팽윤 용량 값을 점으로 표시하면 [식 1]에 따른 수식을 만족함을 확인할 수 있다.

[85] 구체적으로, 본 발명의 고흡수성 수지는 폴리아크릴산 (염)계 고흡수성 수지로서, 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량

(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값이 3.0 g/g/sec 이상, 또는 3.3 g/g/sec 이상, 3.5 g/g/sec 이상, 또는 3.7 g/g/sec 이상일 수 있다.

[86] 상술한 바와 같이 상기 고흡수성 수지는 기저귀나 생리대 등 위생재 분야에서 사용되는 경우, 수분과 접촉 시 빠른 건조 능력이 요구되며 우수한 초기 흡수능을 가질 필요가 있는데, 만약 상기 고흡수성 수지가 상기 [식 1]의 Se/r 값이 3.0 g/g/sec 미만인 경우, 물에 대한 즉각적인 흡수가 이루어지지 않아 피부에 접촉 시 불쾌감의 원인이 될 수 있다.

[87] 한편, 본 발명의 고흡수성 수지는 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se 값이 310 g/g 이상, 320 g/g 이상, 또는 330 g/g 이상일 수 있다.

[88] 상술한 바와 같이 Se 값은 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대한 최대 흡수 용량과 관계가 있는데, 상기 Se 값이 310 g/g 미만인 경우, 고흡수성 수지의 제반 물성인 보수능 현저히 떨어질 수 있다.

[89] 한편, 상기 [식 1]에서 t는 팽윤 시간(s)을 의미하는데 이론적으로 t는 무한대일 수 있으며, 구체적으로 1800초 이상일 수 있고, 일례로 0 내지 1800초 일 수 있다.

[90] 또한, S_t는 팽윤 시간(s) t에서의 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물의 자유 팽윤 용량(g/g)으로, 시간에 따라 구체적인 자유 팽윤 용량은 각각 상이하나, 본 발명의 고흡수성 수지의 S_t값은 10초에서 20 g/g이상, 25 g/g 이상, 또는 30 g/g 이상일 수 있고, 20초 에서의 S_t는 40 g/g이상, 45 g/g 이상, 또는 50 g/g 이상일 수 있고, 30초 에서의 S_t는 70 g/g이상, 75 g/g 이상, 또는 80 g/g 이상일 수 있고, 60초 에서의 S_t는 140 g/g이상, 150 g/g 이상, 또는 160 g/g 이상일 수 있고, 120초 에서의 S_t는 200 g/g이상, 220 g/g 이상, 또는 240 g/g 이상일 수 있고, 300초 에서의 S_t는 280 g/g이상, 290 g/g 이상, 또는 300 g/g 이상일 수 있고, 600초 에서의 S_t는 305 g/g이상, 310 g/g 이상, 또는 315 g/g 이상일 수 있고, 1800초 에서의 S_t는 315 g/g이상, 320 g/g 이상, 또는 325 g/g 이상일 수 있다. S_t는 그 값이 클수록 더 많은 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물을 흡수하는 것으로 볼 수 있으나, 일례로 1800초 에서의 S_t는 400 g/g 이하일 수 있다.

[91] 본 발명의 고흡수성 수지는 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값 및 Se 값이 각각 일정 수치 이상을 만족함으로써, 우수한 초기 흡수 속도 및 최대 흡수 용량을 가지면서도 보수능 및 가압흡수능과 같은 흡수 성능을 동시에 향상시켜 물성 밸런스가 우수한 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

[92] 본 발명자들은 상기 0.9% 염수에 비해 이온 농도가 낮은 물로, 0.9% 염수의 전기전도도 약 16,100 μS/cm에 비해 약 1/100의 전기 전도도를 갖는 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물을 사용해서 고흡수성 수지의 흡수 거동을 파악하였다. 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm 범위 내의 물의 경우 흡수 특성에 큰 차이가 없

기 때문에 이들 전기 전도도 범위에 속하는 물을 사용하면 되고, 일예로 전기 전도도 110 μS/cm인 물을 사용할 수 있다.

[93] 증류수와 같이 이온 농도 및 전기 전도도가 거의 0에 가까운 경우에는, 고흡수성 수지가 지나치게 많이 팽창해서 고흡수성 수지 간 흡수 성능을 비교하기가 어렵기 때문에 바람직하지 않다.

[94] 한편 서로 다른 2개의 고흡수성 수지가 0.9% 염수에서 시간에 따른 자유 팽윤 용량을 통해 산출한 S_e 및 r 값이 유사한 경우라도, 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에서 시간에 따른 자유 팽윤 용량을 통해 산출한 S_e 및 r 값은 크게 달라질 수 있으며, 이는 고흡수성 수지 내부의 가교도 등 고흡수성 수지 자체가 가지는 흡수 특성이 영향을 미치기 때문이다.

[95] 이러한 이유로 전기 전도도가 약 16,100 μS/cm인 0.9% 염수에서 시간에 따른 자유 팽윤 용량을 통해 산출한 S_e 및 Se/r 값과 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에서 시간에 따른 자유 팽윤 용량을 통해 산출한 S_e 및 Se/r 값을 직접적으로 대비할 수 없다.

[96] 한편, 본 발명의 고흡수성 수지는 EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정한 보수능(CRC)이 약 33 g/g 이상, 약 34 g/g 이상, 또는 약 35 g/g 이상이면서, 약 50 g/g 이하, 약 45 g/g 이하, 또는 약 40 g/g 이하의 범위를 가질 수 있다.

[97] 또한, 본 발명의 고흡수성 수지는, EDANA 법 WSP 242.3에 따라 측정한 2.07 kPa (0.3 psi)의 가압 흡수능(AUP)이 약 25 g/g 이상, 약 27 g/g 이상, 약 28 g/g 이상, 약 29 g/g 이상, 또는 약 30 g/g 이상이면서, 약 45 g/g 이하, 약 42 g/g 이하, 또는 약 40 g/g 이하의 범위를 가질 수 있다.

[98] 본 발명의 고흡수성 수지는 24.0 ℃에서 볼텍스 측정 방법에 따라 측정한 볼텍스 시간(vortex time)이 40 초 이하일 수 있다.

[99] 보다 구체적으로, 상기 볼텍스 시간(vortex time)은 40 초 이하, 35 초 이하, 33 초 이하, 또는 30 초 이하일 수 있다. 또한, 상기 볼텍스 시간은 그 값이 작을수록 우수하여 상기 볼텍스 시간의 하한은 이론상 0 초이나, 일례로 10 초 이상, 15 초 이상, 또는 20 초 이상일 수 있다.

[100] 상기 고흡수성 수지의 보수능, 가압 흡수능 및 볼텍스 시간을 측정하는 방법은 후술하는 실험예에서 보다 구체적으로 설명한다.

[101] 상술한 바와 같이 본 발명에 따른 고흡수성 수지는 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값을 일정 수준 이상으로 조절함으로써, 보수능(CRC)과 가압 흡수능(AUP), 볼텍스 시간과 같은 흡수 특성이 동등 수준 이상이면서, 수가용 성분(EC) 함량이 낮아져 통액성 및 리웻(rewet) 특성과 같이 흡수 특성과 상반되는 특성을 동시에 향상시킬 수 있다.

[102] 한편, 상기 고흡수성 수지의 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값 및 Se 값

은 고흡수성 수지의 성분/함량, 고흡수성 수지의 제조 공정 조건 등을 조절하여 구현될 수 있다.

[103] 예를 들어, 중합 공정에서 단량체 조성물의 종류 및 함량, 내부 가교제의 종류 및 함량, 중화 및 미립화 단계에서 계면활성제의 종류, 투입량 및 투입 시기, 중화제의 종류, 투입량 및 투입 시기, 미립화 장치의 종류, 회전속도, 홀 사이즈, 미립화 횟수 등의 조절에 의해 상기 고흡수성 수지의 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값을 일정 수준 이상으로 제어할 수 있다.

[104] 이에 대해서는 고흡수성 수지의 제조 방법의 항목 II에서 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[105] 이하, 고흡수성 수지를 이루는 각 성분에 대해서 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[106] 발명의 일 구현예의 폴리아크릴산 (염)계 고흡수성 수지는, 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 내부 가교제의 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지를 포함한다. 상기 가교 중합체는 바람직하게는, 단량체, 내부 가교제, 중합 개시제 등의 성분을 포함하는 단량체 조성물을 중합하여 형성될 수 있다.

[107] 여기서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 고흡수성 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 임의의 단량체일 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[108] [화학식 1]

[109] R-COOM'

[110] 상기 화학식 1에서,

[111] R은 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 알킬 그룹이고,

[112] M'는 수소원자, 1가 또는 2가 금속, 암모늄기 또는 유기아민염이다.

[113] 바람직하게는, 상기 단량체는 (메트)아크릴산, 및 이들 산의 1가 (알칼리) 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[114] 이처럼 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로 (메트)아크릴산 및/또는 그 염을 사용할 경우 흡수성이 향상된 고흡수성 수지를 얻을 수 있어 유리하다. 이밖에도 상기 단량체로는 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄술폰산, 2-메타아크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산 또는 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산, (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아 크릴레이트, (N,N)-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, (N,N)-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드 등이 사용될 수 있다.

[115] 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 산성기를 가진다. 한편, 고흡수성 수지의 제조에서는, 상기 산성기 중 적어도 일부가 중화제에 의해 중화된 단량체를

가교 중합하여 중합체를 형성하였으나, 본 발명에서는 바람직하게는 상기 산성기는 중합 시에 중화되지 않고, 중합체를 형성한 후 중화될 수 있다. 이에 대한 보다 구체적인 내용은 고흡수성 수지의 제조 방법 항목에서 설명하기로 한다.

[116] 상기 단량체 조성물 중 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려하여 적절히 조절될 수 있으며, 약 20 내지 약 60 중량%, 또는 약 20 내지 약 40 중량%로 할 수 있다.

[117] 본 명세서에서 사용하는 용어 '내부 가교제'는 후술하는 고흡수성 수지 입자의 표면을 가교시키는 위한 표면 가교제와 구분짓기 위해 사용하는 용어로, 상술한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체들의 불포화 결합 사이에 가교 결합을 도입하여, 가교 구조를 포함하는 중합체를 형성하는 역할을 한다.

[118] 상기 단계에서의 가교는 표면 또는 내부 구분 없이 진행되나, 후술하는 고흡수성 수지 입자의 표면 가교 공정이 진행되는 경우, 최종 제조된 고흡수성 수지 입자의 표면은 표면 가교제에 의해 새로 가교된 구조를 포함할 수 있고, 고흡수성 수지 입자의 내부는 상기 내부 가교제에 의해 가교된 구조가 그대로 유지될 수 있다.

[119] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 내부 가교제로 다관능 아크릴레이트 계 화합물, 다관능 알릴 계 화합물, 또는 다관능 비닐 계 화합물 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[120] 다관능 아크릴레이트 계 화합물의 비 제한적인 예로, 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 부탄디올 디(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 헥산디올 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 디(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 트리(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타(메트)아크릴레이트, 트리메틸롤프로판 디(메트)아크릴레이트, 트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트, 글리세린 디(메트)아크릴레이트, 및 글리세린 트리(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있으며, 이를 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[121] 다관능 알릴 계 화합물의 비 제한적인 예로, 에틸렌글리콜 디알릴 에테르, 디에틸렌글리콜 디알릴 에테르, 트리에틸렌글리콜 디알릴 에테르, 테트라에틸렌글리콜 디알릴 에테르, 폴리에틸렌글리콜 디알릴 에테르, 프로필렌글리콜 디 알릴 에테르, 트리프로필렌글리콜 디알릴 에테르, 폴리프로필렌글리콜 디알릴 에테르, 부탄디올 디알릴 에테르, 부틸렌글리콜 디알릴 에테르, 헥산디올 디알릴 에테르, 펜타에리트리톨 디알릴 에테르, 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르, 펜타에리트리톨 테트라알릴 에테르, 디펜타에리트리톨 디알릴 에테르, 디펜타에리트

리톨 트리알릴 에테르, 디펜타에리트리톨 테트라알릴 에테르, 디펜타에리트리톨 펜타알릴 에테르, 트리메틸롤프로판 디알릴 에테르, 트리메틸롤프로판 트리알릴 에테르, 글리세린 디알릴 에테르, 및 글리세린 트리알릴 에테르 등을 들 수 있으며, 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[122] 다관능 비닐 계 화합물의 비 제한적인 예로, 에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 트리에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 테트라에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 폴리에틸렌글리콜 디비닐 에테르, 프로필렌글리콜 디비닐 에테르, 트리프로필렌글리콜 디비닐 에테르, 폴리프로필렌글리콜 디비닐 에테르, 부탄디올 디비닐 에테르, 부틸렌글리콜 디비닐 에테르, 헥산디올 디비닐 에테르, 펜타에리트리톨 디비닐 에테르, 펜타에리트리톨 트리비닐 에테르, 펜타에리트리톨 테트라비닐 에테르, 디펜타에리트리톨 디비닐 에테르, 디펜타에리트리톨 트리비닐 에테르, 디펜타에리트리톨 테트라비닐 에테르, 디펜타에리트리톨 펜타비닐 에테르, 트리메틸롤프로판 디비닐 에테르, 트리메틸롤프로판 트리비닐 에테르, 글리세린 디비닐 에테르, 및 글리세린 트리비닐 에테르 등을 들 수 있으며, 이를 단독 혹은 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 바람직하게는, 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르를 사용할 수 있다.

[123] 전술한 다관능 알릴 계 화합물, 또는 다관능 비닐 계 화합물은, 분자 내에 포함되는 2 이상의 불포화 그룹이 수용성 에틸렌계 불포화 단량체들의 불포화 결합, 혹은 다른 내부 가교제의 불포화 결합과 각각 결합하여, 중합 과정에서 가교 구조를 형성할 수 있으며, 분자 내에 에스터 결합(-(C=O)O-)을 포함하는 아크릴레이트 계 화합물과는 달리, 후술하는 중합 반응 이후 중화 과정에서도 가교 결합을 보다 안정적으로 유지할 수 있다.

[124] 이에 따라, 제조되는 고흡수성 수지의 겔 강도가 높아지고, 중합 이후 토출 과정에서 공정 안정성이 높아질 수 있으며, 수가용 성분의 양을 최소화할 수 있다.

[125] 이러한 내부 가교제의 존재 하에서의 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합은, 중합 개시제, 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 존재 하에 수행될 수 있다.

[126] 상기 단량체 조성물에서, 이러한 내부 가교제는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 내부 가교제는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부 대비 0.01 중량부 이상, 0.05 중량부 이상, 또는 0.1 중량부 이상이고, 5 중량부 이하, 3 중량부 이하, 2 중량부 이하, 1 중량부 이하, 또는 0.7 중량부 이하로 사용될 수 있다. 상기 내부 가교제의 함량이 지나치게 낮을 경우 가교가 충분히 일어나지 않아 적정 수준 이상의 강도 구현이 어려울 수 있고, 상기 내부 가교제의 함량이 지나치게 높을 경우 내부 가교 밀도가 높아져 원하는 보수능의 구현이 어려울 수 있다. 특히, 상기 범위 내에서 본 발명의 고흡수성 수지가 가지는 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값을 목적하는 범위로 구현하기에 적합하다.

[127] 한편, 베이스 수지가 높은 원심분리 보수능(CRC)을 가지도록 하기 위해 내부 가교제의 함량을 작게 사용하는 경우, 형성된 중합체의 겔 강도가 낮아질 수 있으며, 낮은 겔 강도로 인해 함수겔 중합체의 세절 시 세절기 등의 운전이 어려울 수 있다. 이 경우, 고속 회전형 세절기 등의 운전을 위해 2종 이상의 내부 가교제를 혼합하여 사용함으로써 겔 강도를 높여 세절기 등의 운전 안정성을 높일 수 있다.

[128] 상기 형성된 함수겔 중합체는 내부 가교 정도에 따라 입자의 형상이 바뀔 수 있으며, 이러한 내부 가교제를 이용하여 형성된 중합체는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체들이 중합되어 형성된 메인 사슬들이 상기 내부 가교제에 의해 가교되는 형태의 3차원 망상 구조를 가질 수 있다.

[129] 이와 같이, 중합체가 3차원 망상 구조를 갖는 경우, 내부 가교제에 의해 추가 가교되지 않은 2차원 선형 구조의 경우에 비하여 고흡수성 수지의 제반 물성인 보수능 및 가압 흡수능이 현저히 향상될 수 있다.

[130] 상기 중합체는 중합 개시제의 존재하에 단량체 및 내부 가교제가 중합된 것으로서, 중합 개시제의 종류는 특별히 한정되지 않으나, 바람직하게는 상기 중합이 배치식 반응기에서의 열중합 방법을 사용하여 수행될 수 있으며, 이에 따라 상기 중합 개시제로 열중합 개시제가 사용될 수 있다.

[131] 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; $Na_2S_2O_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $K_2S_2O_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; $(NH_4)_2S_2O_8$) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는 2,2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염 (2,2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2,2-아조비스-(N,N-디메틸렌)이소부티라마이딘 디하이드로클로라이드 (2,2-azobis-(N,N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴 (2-(carbamoylazo)isobutylonitril), 2,2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride), 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산) (4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등이 있다. 보다 다양한 열중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 'Principle of Polymerization(Wiley, 1981)', p203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

[132] 이러한 중합 개시제는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부 대비 2 중량부 이하로 사용될 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 상기 범위 보다 높을 경우 네트워크를 이루는 고분자 체인이 짧아져 수가용 성분의 함량이 높아지고 가압 흡수능이 낮아지는 등 수지의 물성이 저하될 수 있어 바람직하지 않다.

[133] 한편, 본 발명의 일 구현예에서는 상기 단량체 조성물에 전술한 중합 개시제와 레독스(Redox) 커플을 이루는 환원제를 함께 투입하여 중합을 개시할 수 있다.

[134] 구체적으로, 상기 개시제와 환원제는 중합체 용액에 투입되었을 때 서로 반응하여 라디칼을 형성한다.

[135] 형성된 라디칼은 단량체와 반응하게 되며, 상기 개시제와 환원제간의 산화-환원 반응은 반응성이 매우 높으므로, 미량의 개시제 및 환원제만이 투입되어도 중합이 개시되어 공정 온도를 높일 필요가 없어 저온 중합이 가능하며, 중합체 용액의 물성 변화를 최소화시킬 수 있다.

[136] 상기 산화-환원 반응을 이용한 중합 반응은 상온(25℃) 부근 또는 그 이하의 온도에서도 원활히 일어날 수 있다. 일례로 상기 중합 반응은 5℃ 이상 25℃ 이하, 또는 5℃ 이상 20℃ 이하의 온도에서 수행될 수 있다.

[137] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 개시제로 과황산염계 개시제를 사용하는 경우, 환원제는 메타중아황산나트륨($Na_2S_2O_5$); 테트라메틸 에틸렌디아민(TMEDA); 황산철(II)과 EDTA의 혼합물($FeSO_4$/EDTA); 소듐폼알데하이드 설폭실레이트(Sodium formaldehyde sulfoxylate); 및 디소듐 2-히드록시-2-설피노아세테이트(Disodium 2-hydroxy-2-sulfinoacteate)로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

[138] 일례로, 개시제로서 과황산칼륨을 사용하고, 환원제로서 디소듐 2-히드록시-2-설피노아세테이트를 사용하거나; 개시제로서 과황산암모늄을 사용하고, 환원제로서 테트라메틸에틸렌디아민을 사용하거나; 개시제로서 과황산나트륨을 사용하고, 환원제로서 소듐폼알데하이드 설폭실레이트를 사용할 수 있다.

[139] 본 발명의 다른 일 구현예에서, 상기 개시제로 과산화수소계 개시제를 사용하는 경우, 환원제는 아스코브산(Ascorbic acid); 수크로오스(Sucrose); 아황산나트륨(Na_2SO_3) 메타중아황산나트륨($Na_2S_2O_5$); 테트라메틸 에틸렌디아민(TMEDA); 황산철(II)과 EDTA의 혼합물($FeSO_4$/EDTA); 소듐폼알데하이드 설폭실레이트(Sodium formaldehyde sulfoxylate); 디소듐 2-히드록시-2-설피노아세테이트(Disodium 2-hydroxy-2-sulfinoacteate); 및 디소듐 2-히드록시-2-설포아세테이트(Disodium 2-hydroxy-2-sulfoacteate)로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[140] 상기 단량체 조성물은 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[141] 그리고, 상기 단량체를 포함하는 단량체 조성물은, 예를 들어, 물과 같은 용매에 용해된 용액 상태일 수 있고, 이러한 용액 상태의 단량체 조성물 중의 고형분 함량, 즉 단량체, 내부 가교제 및 중합 개시제의 농도는 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려하여 적절히 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 단량체 조성물 내의 고형분 함량은 10 내지 80 중량%, 15 내지 60 중량%, 또는 30 내지 50 중량%일 수 있다.

[142] 이때 사용할 수 있는 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.

[143] 이와 같은 방법으로 얻어진 중합체는, 미중화 상태의 에틸렌계 불포화 단량체를 이용하여 중합함에 따라 고분자량을 갖고 분자량 분포가 균일한 중합체를 형성할 수 있으며, 수가용 성분의 함량이 줄어들어 목적하는 값인 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값을 적정 범위로 구현하기에 적합하다.

[144] 또한, 상기 중합체는 함수율이 30 내지 80 중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 중합체의 함수율은 30 중량% 이상, 45 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상이면서, 80 중량% 이하, 70 중량% 이하, 또는 60 중량% 이하일 수 있다.

[145] 상기 중합체의 함수율이 지나치게 낮은 경우 이후 분쇄 단계에서 적절한 표면적을 확보하기 어려워 효과적으로 분쇄되지 않을 수 있고, 상기 중합체의 함수율이 지나치게 높은 경우 이후 분쇄 단계에서 받는 압력이 증가하여 원하는 입도까지 분쇄시키기 어려울 수 있다.

[146] 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는, 적외선 가열을 통해 크럼 상태의 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증발에 따른 무게 감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180℃에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 40분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

[147] 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지는, 전술한 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 내부 가교제의 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 표면 가교제를 매개로 상기 가교 중합체가 추가 가교되어, 상기 베이스 수지 분말 상에 형성된 표면 가교층을 포함한다.

[148] 상기 표면 가교층은 베이스 수지 분말의 표면 중 적어도 일부에 형성되며, 상기 베이스 수지 분말에 포함되어 있는 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교되어 형성된 것일 수 있다.

[149] 상기 표면 가교제로는 기존부터 고흡수성 수지의 제조에 사용되던 표면 가교제를 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 가교제는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 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 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 폴리올; 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 글리세롤 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 카보네이트계 화합물; 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 등의 에폭시 화합물; 옥사졸리디논 등의 옥사졸린 화합물; 폴리아민 화합물; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리디논 화합물; 또는 환상 우레아 화합물; 등을 포함할 수 있다.

[150] 구체적으로, 상기 표면 가교제로 상술한 표면 가교제 중 1종 이상, 2종 이상, 또는 3종 이상이 사용될 수 있는데, 예를 들어, 에틸렌카보네이트-프로필렌카보네이트(ECPC), 프로필렌글리콜 및/또는 글리세롤 카보네이트가 사용될 수 있다.

[151] 이러한 표면 가교제는 상기 고흡수성 수지 입자 100 중량부에 대하여 약 0.001 내지 약 5 중량부로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 가교제는 고흡수성 수지 입자 100 중량부에 대하여 0.005 중량부 이상, 0.01 중량부 이상, 또는 0.05 중량부 이상이고, 5 중량부 이하, 4 중량부 이하, 또는 3 중량부 이하의 함량으로 사용될 수 있다. 표면 가교제의 함량 범위를 상술한 범위로 조절하여 우수한 흡수 제반 물성을 나타내는 고흡수성 수지를 제조할 수 있다. 특히, 상기 범위 내에서 본 발명의 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값을 목적하는 범위로 구현하기에 적합하다.

[152] 또한, 상기 표면 가교층은 상기 표면 가교제에 무기물질을 추가하여 수행될 수 있다. 즉, 상기 표면가교제 및 무기 물질의 존재 하에서, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층이 형성될 수 있다.

[153] 이러한 무기 물질로 실리카(silica), 클레이(clay), 알루미나, 실리카-알루미나 복합재, 티타니아, 아연산화물 및 알루미늄 설페이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 무기 물질을 사용할 수 있다. 상기 무기 물질은 분말 형태 또는 액상 형태로 사용할 수 있으며, 특히 알루미나 분말, 실리카-알루미나 분말, 티타니아 분말, 또는 나노 실리카 용액으로 사용할 수 있다. 또한, 상기 무기 물질은 고흡수성 수지 입자 100 중량부에 대하여 약 0.001 내지 약 1 중량부의 함량으로 사용될 수 있다.

[154] 상기와 같이 베이스 수지 분말 및 상기 베이스 수지 분말 상에 형성된 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지는 전술한 본원의 파라미터인 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에서 1시간 동안 자유 팽윤 시킨 후 측정한 수가용 성분의 함량을 특정 범위로 조절함으로써, 기저귀 등의 위생재에 적용될 경우, 배출되는 체액을 빠른 속도로 흡수할 수 있으며, 또한, 상대적으로 많은 양을 초기에 흡수할 수 있게 하여 위생재 내부에서 체액이 고이거나 외부로 유출된 등의 문제가 발생하지 않도록 할 수 있다.

[155] **Ⅱ. 고흡수성 수지의 제조 방법**

[156] 한편, 종래 고흡수성 수지는 내부 가교제 및 중합 개시제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여

함수겔 중합체를 형성하고, 이렇게 형성된 함수겔 중합체를 건조한 다음 원하는 입도까지 분쇄하여 제조되는데, 이때 통상적으로 함수겔 중합체의 건조를 용이하게 하고, 분쇄 공정의 효율성을 높이기 위해 건조 공정 이전에 함수겔 중합체를 수 밀리미터 크기의 입자로 절단하는 초핑(chopping) 공정이 진행된다. 그러나 이러한 초핑 공정에서 함수겔 중합체의 점착성으로 인하여, 함수겔 중합체는 마이크로 크기의 입자 수준까지 분쇄되지 못하고 응집된 겔 형태가 된다. 이러한 응집된 겔 형태의 함수겔 중합체를 건조하게 되면 판형의 건조체가 형성되게 되고, 이를 마이크로 크기 입자 수준까지 분쇄하기 위해서는 다단의 중합체의 점착성을 낮추는 역할을 분쇄 공정을 거쳐야 하므로, 이 과정에서 많은 미분이 발생된다는 문제가 있어 왔다.

[157] 구체적으로, 종래 고흡수성 수지는 하기와 같은 단계를 포함하여 제조되어 왔다.

[158] (중화) 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 산성기의 적어도 일부를 중화시키는 단계;

[159] (중합) 내부 가교제 및 중합 개시제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계;

[160] (초핑) 상기 함수겔 중합체를 초핑(chopping)하는 단계;

[161] (건조) 초핑된 함수겔 중합체를 건조하는 단계; 및

[162] (분쇄/분급) 상기 건조된 중합체를 분쇄 후 정상 입자 및 미분으로 분급하는 단계;

[163] 상술한 바와 같이, 상기 초핑된 함수겔 중합체는 약 1 cm 내지 10 cm 크기의 응집된 겔 형태를 갖게 되며, 이러한 초핑된 함수겔 중합체는 바닥이 타공판으로 이루어진 벨트 위에 적층되고, 하부 또는 상부에서 공급된 열풍에 의해 건조하게 된다. 상기 건조 방식으로 건조된 중합체는 입자 형태가 아닌 판형을 나타내므로, 분쇄 후 분급하는 단계는, 제조되는 입자들이 정상 입자가 되도록 즉, 150 ㎛ 내지 850 ㎛의 입경을 갖는 입자가 되도록 조분쇄 후 분급한 다음 다시 미분쇄 후 분급하는 단계로 수행되어 왔다. 이와 같은 제조 방법에 의하여 최종 분급 단계에서 분리되는 미분의 양은 최종 제조된 고흡수성 수지 총 중량 대비 약 20 중량% 내지 약 30 중량% 정도로 다량이기 때문에, 분리된 미분을 적당량의 물과 혼합하여 미분 재조립 후 초핑 단계 또는 건조 전 단계에 투입하는 방법으로 재사용하였다.

[164] 그러나, 이러한 미분의 재사용을 위해 물과 혼합한 미분 재조립체를 분쇄 또는 건조 공정에 재투입 시 장치 부하 및/또는 에너지 사용량의 증가를 야기시키는 등의 문제가 발생해왔으며, 분급되지 못하고 남아있는 미분에 의해 고흡수성 수지의 물성의 저하가 야기되었다.

[165] 이를 해결하기 위하여 연구를 거듭한 결과, 통상의 고흡수성 수지의 제조 방법처럼 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 산성기를 중화한 상태에서 중합을 수행

하지 않고, 산성기가 중화되지 않은 상태에서 중합을 먼저 수행하여 중합체를 형성하고, 계면활성제의 존재 하에 상기 함수겔 중합체를 미립화한 후 상기 중합체의 산성기를 중화시키거나, 또는 상기 중합체의 산성기를 중화시켜 함수겔 중합체를 형성한 후 계면활성제의 존재 하에 상기 함수겔 중합체를 미립화하거나, 또는 미립화와 동시에 상기 중합체에 존재하는 산성기를 중화시키면 계면활성제가 상기 중합체의 표면에 다량 존재하며, 중합체의 높은 점착성을 낮추어 중합체가 과도하게 응집하지 않는 것을 방지하고 원하는 수준으로 응집 상태를 조절할 수 있는 역할을 충분히 수행할 수 있음을 확인하였다.

[166] 이때, 상기 미립화 단계에서 고강도의 기계적 전단력을 가하여 초미분쇄하는 경우, 보다 미세 기공을 가지는 응집된 함수겔 입자를 형성할 수 있다.

[167] 상기 고강도의 기계적 전단력을 가하여 초미분쇄하여 제조된 함수겔 중합체는 100㎛ 이하의 안정된 미세 기공을 가지는 입자 형태로 제조되어 이후 보다 마일드한 조건에서 분쇄 및 건조 공정이 진행됨에 따라 공정 중 발생하는 미분 발생량을 보다 감소시킬 수 있다.

[168] 또한, 상기 고강도의 기계적 전단력을 사용한 초미분쇄 공정을 통해 중합 단계에서 별도의 발포제를 사용하지 않아도 함수겔 중합체에 미세 기공을 형성하여 흡수 속도 역시 개선할 수 있으며, 이에 따라 전술한 본원발명의 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값을 목적하는 범위로 제어하기 용이하다.

[169] 한편, 바람직하게는, 상기 함수겔 미립화 공정은 계면활성제의 존재 하에서 진행될 수 있다. 상기 미립화 단계에서 계면활성제를 사용함으로써, 입자의 응집을 효과적으로 제어할 수 있으며, 이에 따라, 기기의 부하를 낮추어 생산성을 보다 향상시킬 수 있다.

[170] 또한, 미중화 상태에서 중합을 먼저 수행하여 중합체를 형성한 후 상기 중합체에 존재하는 산성기를 중화시키면, 보다 긴 체인의 중합체 형성이 가능하여 가교화가 불완전하여 가교화되지 아니한 상태로 존재하는 수가용 성분의 함량이 줄어드는 효과를 달성할 수 있다.

[171] 상기 수가용 성분은 고흡수성 수지가 액체와 접촉 시 쉽게 용출되는 성질이 있으므로, 수가용 성분 함량이 높은 경우 용출된 수가용 성분이 대부분 고흡수성 수지 표면에 잔류하게 되고 고흡수성 수지를 끈적끈적하게 하여 통액성이 감소하게 되는 원인이 된다. 따라서, 통액성 측면에서 수가용 성분의 함량을 낮게 유지하는 것이 중요하다.

[172] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 미중화 상태에서 중합을 수행함에 따라 수가용 성분 함량이 낮아져 고흡수성 수지의 통액성이 향상될 수 있으며, 이에 따라 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값을 목적하는 범위로 제어하기 용이한 것을 확인하였다.

[173] 이하, 일 구현예의 고흡수성 수지의 제조 방법에 대해 각 단계 별로 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[174] **단계 1: 중합 단계**

[175] 먼저, 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 내부 가교제를 포함하는 단량체 조성물에 대하여 중합을 수행하여, 상기 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 내부 가교제가 가교 중합된 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말을 제조한다.

[176] 상기 단계는, 상기 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제 및 중합 개시제를 혼합하여 단량체 조성물을 준비하는 단계 및 상기 단량체 조성물을 중합하여 중합체를 형성하는 단계로 이루어질 수 있다.

[177] 여기서 각 성분에 대한 내용은 전술한 항목 I의 고흡수성 수지에서 설명한 내용이 모두 동일하게 적용될 수 있다.

[178] 한편, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 산성기를 가진다. 앞서 설명하였듯이 종래의 고흡수성 수지의 제조에서는, 상기 산성기 중 적어도 일부가 중화제에 의해 중화된 단량체를 가교 중합하여 중합체를 형성하였다. 구체적으로, 상기 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제, 중합 개시제 및 중화제를 혼합하는 단계에서 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 산성기 중 적어도 일부가 중화되었다.

[179] 그러나, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 산성기가 중화되지 않은 상태에서 중합을 먼저 수행하여 중합체를 형성한다.

[180] 산성기가 중화되지 않은 상태의 수용성 에틸렌계 불포화 단량체(예, 아크릴산)는 상온에서 액체 상태이며 용매(물)와 혼화성(miscibility)이 높아 단량체 조성물에서 혼합 용액의 상태로 존재한다. 그러나, 산성기가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 상온에서 고체 상태이며 용매(물)의 온도에 따라 다른 용해도를 갖고, 저온일수록 용해도가 낮아지게 된다.

[181] 이처럼 산성기가 중화되지 않은 상태의 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는, 산성기가 중화된 단량체보다 용매(물)에 대한 용해도 또는 혼화도가 높아 낮은 온도에서도 석출되지 않으며, 따라서 저온에서 장시간 중합을 하기에 유리하다. 이에 따라 상기 산성기가 중화되지 않은 상태의 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 이용하여 장시간 중합을 수행하여 보다 고분자량을 갖고 분자량 분포가 균일한 중합체를 안정적으로 형성할 수 있다.

[182] 또한, 보다 긴 체인의 중합체 형성이 가능하여 중합이나 가교화가 불완전하여 가교화되지 아니한 상태로 존재하는 수가용 성분의 함량이 줄어드는 효과를 달성할 수 있으며, 이에 따라 전술한 본원 발명의 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값을 목적하는 범위로 구현하기 적합하다.

[183] 또한, 이처럼 단량체의 산성기가 중화되지 않은 상태에서 중합을 먼저 수행하여 중합체를 형성하고, 중화 후 계면 활성 제의 존재 하에 미립화하거나, 또는 계

면활성제의 존재 하에 미립화 후 중화하거나, 또는 미립화와 동시에 상기 중합체에 존재하는 산성기를 중화시키면 계면활성제가 상기 중합체의 표면에 다량 존재하여 중합체의 점착성을 낮추는 역할을 충분히 수행할 수 있다.

[184] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 단량체 조성물에 대하여 중합을 수행하여 중합체를 형성하는 단계는, 배치식 반응기(batch type reactor)에서 1시간 이상 수행될 수 있다.

[185] 통상의 고흡수성 수지의 제조방법에서 중합 방법은 중합 에너지원에 따라 크게 열중합 및 광중합으로 나뉘며, 통상 열중합을 진행하는 경우 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있으며, 광중합을 진행하는 경우 바닥이 납작한 용기에서 진행될 수 있다.

[186] 한편, 상기 중합이 연속식 중합으로 수행될 경우, 예를 들어 컨베이어 벨트를 구비한 반응기 교반축을 가진 반응기에서의 중합이 수행될 경우, 중합 결과물이 이동하면서 새로운 단량체 조성물이 반응기에 공급되어 연속식으로 중합이 이루어지므로 중합율이 서로 다른 중합체가 섞이게 되며 이에 따라 단량체 조성물 전체에서 고른 중합이 이루어지기 어려워 전체적인 물성 저하가 일어날 수 있다.

[187] 그러나 본 발명의 일 구현예에 따르면, 배치식 반응기에서 정치식으로 중합을 진행함에 따라 중합율이 다른 중합체가 섞일 우려가 적고 이에 따라 고른 품질을 갖는 중합체가 수득될 수 있다.

[188] 또한, 상기 중합 단계는 소정의 부피를 갖는 배치식 반응기에서 수행되며, 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 연속식으로 중합을 수행하는 경우보다 장시간, 예를 들어 1시간 이상, 3시간 이상 또는 6시간 이상의 시간 동안 중합 반응을 수행한다. 상기와 같은 장시간의 중합 반응 시간에도 불구하고, 미중화 상태의 수용성 에틸렌계 불포화 단량체에 대하여 중합을 수행하기 때문에 장시간 중합을 수행하여도 단량체가 잘 석출되지 않으며, 따라서 장시간 중합을 하기에 유리하다.

[189] 한편 본 발명의 배치식 반응기에서의 중합은 열중합 방법을 이용함에 따라 상기 중합 개시제는 열중합 개시제를 사용하며, 해당 성분에 대한 설명은 전술한 바와 같다.

[190] **<u>단계 2 및 3: 미립화 및 중화 단계</u>**

[191] 다음으로, 계면활성제의 존재 하에 상기 함수겔 중합체를 미립화하여 미립화된 함수겔 중합체를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계(단계 2)를 포함한다.

[192] 상기 미립화 단계는 계면활성제의 존재 하에 상기 중합체를 미립화하는 단계로, 상기 중합체를 밀리미터 크기로 초핑하는 것이 아닌, 수십 내지 수백 마이크로미터 크기로의 미립화와 응집이 동시에 이루어지는 단계이다.

[193] 즉, 중합체에 적절한 점착성을 부여함으로써 수십 내지 수백 마이크로미터 크기로 미립화된 1차 입자가 응집된 형상의 2차 응집 입자를 제조하는 단계이다. 이러한 단계로 제조된 2차 응집 입자인 함수 고흡수성 수지 입자는 정상 입도 분포를 가지면서 표면적이 크게 증가하여 흡수 속도가 현저히 개선될 수 있다.

[194] 한편, 상기 미립화 단계에서 고강도의 기계적 전단력을 가하여 500 rpm 내지 4,000 rpm의 회전 속도로 초미분쇄하는 경우, 보다 미세 기공을 가지는 응집된 함수겔 입자를 형성할 수 있다.

[195] 이때, 500 rpm 내지 4,000 rpm의 회전 속도로 초미분쇄하는 경우, 고강도 기계적 전단력이 가해지므로, 중합체에 100㎛ 이하의 미세 기공이 용이하게 형성되는데, 이에 따라 표면의 거칠기가 증가하며, 중합체 입자 내외부에 형성된 기공에 의해 중합체의 전체 표면적이 현저히 증가되게 된다. 상기 미세 기공은 중합 단계에서 발포제를 사용하여 형성된 기공 대비, 안정성을 가지는 형태로 형성되므로 후행하는 공정에서 해당 기공에 의한 미분 발생 정도를 현저히 감소시킬 수 있다. 이러한 단계로 제조된 고흡수성 수지 입자는 표면적이 크게 증가하여 흡수 속도가 현저히 개선될 수 있으며, 이에 따라 전술한 본원 발명의 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값을 목적하는 범위로 구현하기 적합하다.

[196] 상기 초미분쇄 공정은 500 rpm 내지 4,000 rpm의 회전 속도로 수행되는데, 상기 공정의 회전 속도가 500 rpm 미만일 경우, 목적하는 정도로 충분한 기공을 형성하기 어렵기 때문에 빠른 흡수 속도를 기대하기 어려우며, 원하는 수준의 생산성을 확보하기 어렵다. 또한, 4,000 rpm을 초과할 경우 과도한 전단력으로 고분자 사슬이 손상될 수 있으며, 이에 따라 수가용 성분이 증가되어 제조된 고흡수성 수지의 제반 물성이 다소 저하될 수 있다. 바람직하게는, 상기 초미분쇄 공정은 1,000 rpm 내지 3,500 rpm, 또는 2,000 rpm 내지 3,000 rpm에서 수행될 수 있다. 해당 범위에서 전술한 문제없이 목적하는 미세 기공 형성이 용이하다.

[197] 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 미립화 단계는 미립화 장치에 의해 수행되며, 상기 미립화 장치는, 내부에 중합체가 이송되는 이송 공간을 포함하는 바디부; 상기 이송 공간의 내부에 회전 가능하게 설치되어 중합체를 이동시키는 스크류 부재; 상기 스크류 부재에 회전 구동력을 제공하는 구동모터; 상기 바디부에 설치되어 상기 중합체를 분쇄하는 커터 부재; 및 상기 커터 부재에 의해 분쇄된 상기 중합체를 상기 바디부의 외부로 배출하며, 다수의 홀(hole)이 형성된 다공판을 포함할 수 있다.

[198] 이때, 상기 미립화 장치의 다공판에 구비된 홀 크기는 1 mm 내지 25 mm, 5 mm 내지 20 mm, 또는 5 mm 내지 15 mm 일 수 있다.

[199] 이와 같이, 상기 계면활성제와 혼합된 중합체를 미립화 장치를 이용하여 응집을 제어하면서 미립화를 진행할 경우, 보다 작은 입도 분포가 구현되어 이후 건조 및 분쇄 공정을 보다 마일드한 조건에서 수행할 수 있고, 이에 따라 미분 발생 방지하면서 고흡수성 수지의 물성을 향상시킬 수 있으며, 만약 초미분쇄를 진행할 경우 동시에 중합체의 표면에 적정 미세 기공을 형성시켜 표면적의 향상을 통해 흡수 속도를 향상시킬 수 있다.

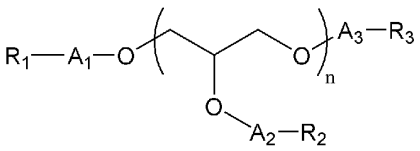
[200] 상기 미립화 단계는 1회 이상 수행될 수 있으며, 바람직하게는 1회 내지 6회, 1회 내지 4회, 또는 1회 내지 3회 수행될 수 있다. 이는 복수 개의 미립화 장치를 사

용하여 수행되거나, 복수 개의 다공판 및/또는 복수 개의 커터 부재를 포함하는 단일의 미립화 장치를 사용하여 수행되거나, 또는 복수 개의 미립화 장치 중에 일부 장치가 복수 개의 다공판 및/또는 복수 개의 커터 부재를 포함하는 것일 수 있다.

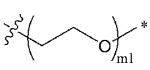
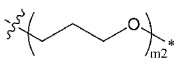
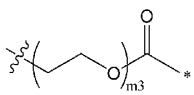
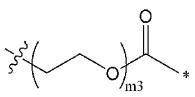
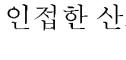
[201] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 미립화 단계에는 계면활성제가 추가 사용될 수 있으며, 이에 따라, 중합체 입자 간의 응집이 효과적으로 제어되어 분쇄 공정에 사용되는 기기의 부하를 낮추어 생산성을 보다 향상시킬 수 있다.

[202] 바람직하게는, 상기 계면활성제는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 이의 염을 사용할 수 있으나 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다:

[203] [화학식 2]

[204] 

[205] 상기 화학식 2에서,

[206] A_1, A_2 및 A_3는 각각 독립적으로, 단일 결합, 카보닐, ,  또는  이고, 단, 이들 중 하나 이상은 카보닐 또는  이고, 여기서, m1, m2 및 m3는 각각 독립적으로, 1 내지 8의 정수이고, 은 각각 인접한 산소 원자와 연결되고, 은 인접한 R_1, R_2 및 R_3와 각각 연결되고,

[207] R_1, R_2 및 R_3는 각각 독립적으로, 수소, 탄소수 6 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬 또는 탄소수 6 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐이고,

[208] n은 1 내지 9의 정수이다.

[209] 상기 계면활성제는 중합체와 혼합되어 미립화 단계가 응집 현상없이 용이하게 이루어질 수 있도록 첨가된다.

[210] 상기 화학식 2로 표시되는 계면활성제는 비이온성의 계면활성제로 미중화된 중합체와도 수소 결합력에 의한 표면 흡착 성능이 우수하며, 이에 따라 목적하는 응집 제어 효과를 구현하기 적합하다. 반면, 비이온성 계면활성제가 아닌 음이온성 계면활성제의 경우, NaOH, Na_2SO_4 등의 중화제로 중화된 중합체와 혼합되는 경우, 중합체의 카르복실기 치환기에 이온화 되어 있는 Na^+ 이온을 매개로 하여 흡착되며, 미중화 중합체에 혼합되는 경우, 중합체의 카르복실기 치환기의 음이온과의 경쟁으로 인해 중합체에 대한 흡착 효율이 상대적으로 저하되는 문제가 있다.

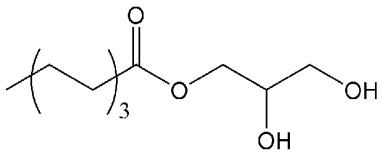
[211] 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 계면활성제에서 소수성 작용기는 말단 작용기인 R_1, R_2, R_3부분(수소가 아닐 경우)이고, 친수성 작용기는 사슬 내의 글리세롤 유래 부분과, 말단의 수산기(A_n가 단일 결합이고, 동시에 R_n가 수소일 경우, n=1~3)를 더 포함하는 데, 상기 글리세롤 유래 부분과, 말단의 수산기는 친수성 작용기로 중합체 표면에 대한 흡착 성능을 향상시키는 역할을 한다. 이에 따라, 고흡수성 수지 입자의 응집을 효과적으로 억제할 수 있다.

[212] 상기 화학식 2에서, 소수성 작용기인 R_1, R_2, R_3부분(수소가 아닐 경우)는 각각 독립적으로, 탄소수 6 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬 또는 탄소수 6 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐이다. 이때, R_1, R_2, R_3부분(수소가 아닐 경우)가 탄소수 6 미만의 알킬 또는 알케닐인 경우 사슬 길이가 짧아 분쇄된 입자들의 응집 제어가 효과적으로 이루어지지 못한다는 문제가 있고, R_1, R_2, R_3부분(수소가 아닐 경우)가 탄소수 18 초과의 알킬 또는 알케닐인 경우 상기 계면활성제의 이동성(mobility)이 감소되어 중합체와 효과적으로 혼합되지 않을 수 있고, 계면활성제의 비용 상승으로 인하여 조성물 단가가 높아지는 문제가 있을 수 있다.

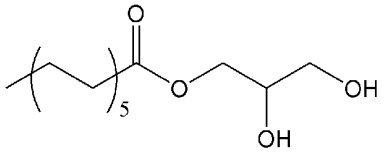
[213] 바람직하게는, R_1, R_2, R_3은 수소이거나, 또는 탄소수 6 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬인 경우, 2-메틸헥실, n-헵틸, 2-메틸헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데카닐, n-운데카닐, n-도데카닐, n-트리데카닐, n-테트라데카닐, n-펜타데카닐, n-헥사데카닐, n-헵타데카닐, 또는 n-옥타데카닐일 수 있으며, 또는 탄소수 6 내지 18의 직쇄 또는 분지쇄의 알케닐인 경우, 2-헥세닐, 2-헵테닐, 2-옥테닐, 2-노네닐, n-데케닐, 2-운데케닐, 2-도데케닐, 2-트리데케닐, 2-테트라데케닐, 2-펜타데케닐, 2-헥사데케닐, 2-헵타데케닐, 또는 2-옥타데케닐일 수 있다.

[214] 상기 계면 활성제는 하기 화학식 2-1 내지 화학식 2-14로 표시되는 화합물로부터 선택될 수 있다:

[215] [화학식 2-1]

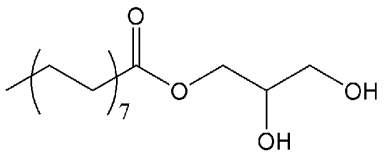
[216] 

[217] [화학식 2-2]

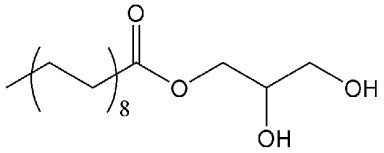
[218] 

[219] [화학식 2-3]

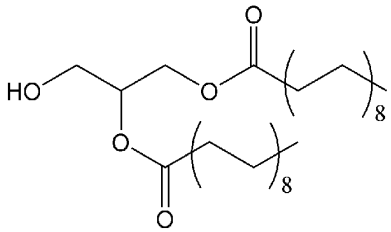
[220]

[221] 

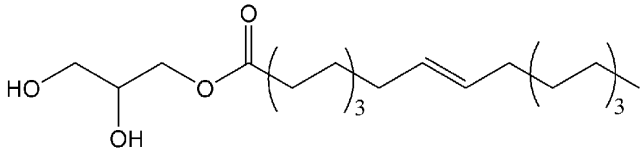
[222] [화학식 2-4]

[223] 

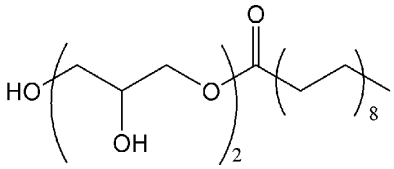
[224] [화학식 2-5]

[225] 

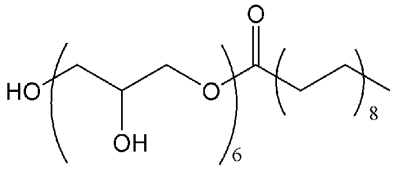
[226] [화학식 2-6]

[227] 

[228] [화학식 2-7]

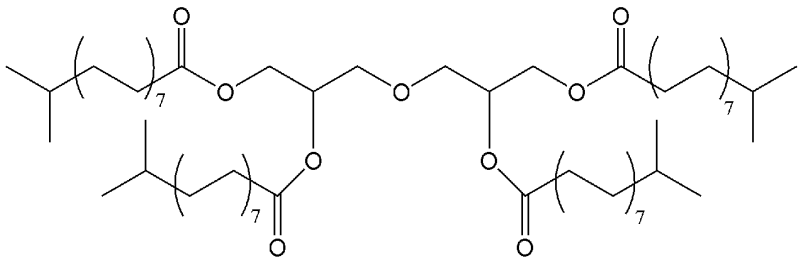
[229] 

[230] [화학식 2-8]

[231] 

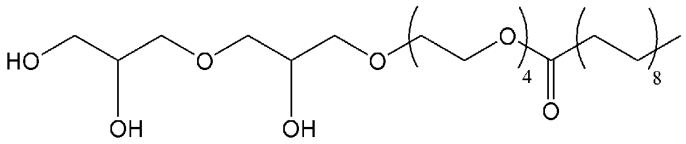
[232] [화학식 2-9]

[233]



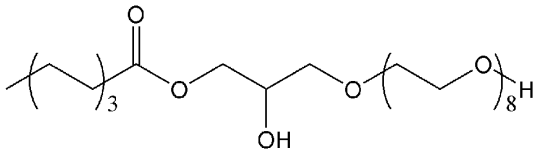
[234] [화학식 2-10]

[235]



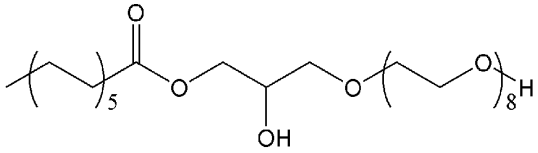
[236] [화학식 2-11]

[237]



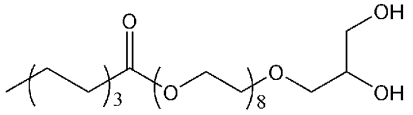
[238] [화학식 2-12]

[239]



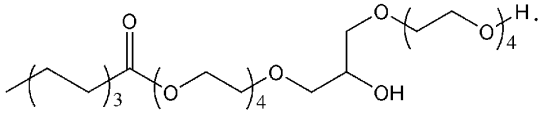
[240] [화학식 2-13]

[241]



[242] [화학식 2-14]

[243]



[244] 한편, 상기 계면활성제의 사용량은 특별히 한정되지 않으나, 생산성 확보 또는 기기 부하 상태에 따라 상기 함수겔 중합체 1,000g 당 0.06g 내지 0.48g 사용될 수 있다.

[245] 상기 계면활성제가 지나치게 적게 사용되는 경우, 상기 계면활성제가 중합체 표면에 골고루 흡착되지 않아 분쇄 후 입자들의 재응집 현상이 발생하거나, 또는 계면활성제가 중합체와 많은 공유로 인해 보수능 및 가압 흡수능과 같은 흡수 성

능이 저하될 수 있다. 한편, 상기 계면활성제가 지나치게 많이 사용되는 경우 표면 장력의 감소로 최종 제조된 고흡수성 수지의 제반 물성이 저하될 수 있다.

[246] 따라서, 예를 들어 상기 계면활성제는 상기 함수겔 중합체 1,000g 당 대비 0.06g 이상, 0.1g 이상, 또는 0.2g 이상이면서, 0.48g 이하, 0.45g 이하, 또는 0.4g 이하로 사용될 수 있으며, 이에 따라 전술한 본원발명의 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에서 1시간 동안 자유 팽윤 시킨 후 측정한 수가용 성분의 함량을 목적하는 범위로 제어하기 용이하다.

[247] 이러한 계면활성제를 중합체에 혼합하는 방법은, 상기 중합체에 이들을 고르게 혼합할 수 있는 방법이라면 특별히 한정되지 않고, 적절히 채택하여 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 계면활성제를 건식으로 혼합하거나, 용매에 용해시킨 후 용액 상태로 혼합하거나, 또는 상기 계면활성제를 용융시킨 다음 혼합할 수 있다.

[248] 이 중 예를 들어, 상기 계면활성제는 용매에 용해된 용액 상태로 혼합될 수 있다. 이때, 용매로는 무기용매 또는 유기용매에 제한없이 모든 종류를 이용할 수 있으나, 건조 과정의 용이성과 용매 회수 시스템의 비용을 생각했을 때 물이 가장 적절하다. 또한, 상기 용액은 상기 계면활성제와 중합체를 반응조에 넣고 혼합하거나, 믹서에 중합체를 넣고 용액을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 중합체와 용액을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.

[249] 한편, 상기 계면활성제를 물에 용해된 용액 상태로 혼합하는 경우, 약 0.01% 내지 10%의 농도를 가지는 수용액으로 희석하여 사용할 수 있다.

[250] 예를 들어, 상기 계면활성제를 함수겔 중합체 1,000g 당 0.1g으로 사용하고자 하는 경우, 0.1g의 계면활성제를 물 99.9g에 녹인 0.1%의 농도를 가지는 수용액 100g을 사용할 수 있다. 또는, 0.1g의 계면활성제를 물 9.9g에 녹인 1%의 농도를 가지는 수용액 10g을 사용할 수도 있다.

[251] 즉, 동일한 양의 계면활성제를 사용하는 경우에 물의 함량을 가감하여 원하는 농도를 가지는 수용액으로 사용할 수 있으며, 상기 농도는 최종 제조하고자 하는 고흡수성 수지의 물성을 고려하여 적절히 조절할 수 있다.

[252] 한편, 상기 계면활성제가 소수성으로 물에 대한 용해도가 매우 작은 경우, 중합체에 계면활성제를 건식으로 혼합하거나, 또는 물에 계면활성제를 투입하여 계면활성제가 물에 분산된 형태로 사용할 수 있다. 예를 들어, 파우더 형태로 건식 혼합하여 중합체에 분산시킬 경우 그 분산 정도가 매우 약하기 때문에 물에 수분산시켜 표면에 고르게 묻도록 함으로써 사용할 수 있다.

[253] 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 중합체의 적어도 일부의 산성기를 중화시키는 단계(단계 3)가 수행되는데, 전술한 단계 2의 미립화 단계 및 단계 3의 중화 단계는, 순차적, 교호적, 또는 동시에 수행될 수 있다.

[254] 즉, 중합체에 중화제를 투입하여 산성기를 먼저 중화시킨 후, 중화된 중합체에 계면활성제를 투입하여 계면활성제가 혼합된 중합체를 미립화하거나(단계 3-> 단계 2의 순서로 수행), 중합체에 중화제와 계면활성제를 동시에 투입하여 중합

체에 대해 중화 및 미립화를 수행할 수도 있다(단계 2 및 단계 3을 동시에 수행). 또는, 계면활성제를 먼저 투입하고 중화제를 이후에 투입할 수도 있다(단계 2-> 단계 3의 순서로 수행). 또는, 중화제와 계면활성제를 교차하여 번갈아 투입할 수도 있다. 또는, 계면활성제를 먼저 투입하여 미립화한 뒤, 중화제를 투입하여 중화하고, 중화된 함수겔 중합체에 추가적으로 계면활성제를 더 투입하여 미립화 공정을 추가로 수행할 수도 있다.

[255] 여기서 상기 중화 단계가 단계 2의 미립화 단계와 별도로 독립하여 수행되는 경우, 이는 중합체를 분쇄하면서 동시에 첨가제가 투입되는 방식으로 수행될 수 있다. 보다 구체적으로 다수의 홀(hole)이 형성된 다공판을 포함하는 스크류형 압출기가 사용될 수 있다. 상기 스크류형 압출기는 전술한 미립화 단계에 사용되는 미립화 장치 대비 마일드한 조건에서 분쇄가 수행되는 장치로, 회전 속도는 약 150 rpm 내지 500 rpm 일 수 있으며, 상기 다공판의 홀은 약 3 mm 내지 25 mm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[256] 상기 스크류형 압출기의 회전 속도 및 다공판 홀의 크기는 압출기에서 토출되는 고흡수성 수지의 토출 상태에 영향을 주며, 상기 토출 상태에 따라 고흡수성 수지의 입자 형상이 바뀔 수 있다.

[257] 특히, 상기 스크류형 압출기의 회전 속도를 150 rpm 내지 500 rpm로 조절함으로써 전술한 본원발명의 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값을 목적하는 범위로 제어할 수 있다.

[258] 이때, 중화제로는 산성기를 중화시킬 수 있는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등과 같은 염기성 물질이 사용될 수 있다.

[259] 또한, 상기 중합체에 포함된 산성기 중 상기 중화제에 의해 중화된 정도를 일컫는 중화도는, 50 내지 90 몰%, 60 내지 85 몰%, 65 내지 85 몰%, 또는 65 내지 80 몰%일 수 있다. 상기 중화도의 범위는 최종 물성에 따라 달라질 수 있으며, 중화도를 조절함으로써 흡수 속도 및 흡수 성능을 조절할 수 있다.

[260] 이때, 중화도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 흡수능이 감소할 수 있고, 입자 표면의 카르복실기의 농도가 지나치게 낮아 후속 공정에서의 표면 가교가 제대로 수행되기 어려워 가압하 흡수 특성 또는 통액성이 감소할 수 있다. 반대로 중화도가 지나치게 낮으면 고분자의 흡수력이 크게 떨어질 뿐만 아니라 취급하기 곤란한 탄성 고무와 같은 성질을 나타낼 수 있다.

[261] 한편, 중합체 전체에 대한 고른 중화를 위하여 중화제의 투입과 미립화 공정 사이에는 일정한 시간 차를 두는 것이 바람직할 수 있다.

[262] **<u>단계 4: 건조 단계</u>**

[263] 다음에, 상기 미립화 및 중화된 중합체를 건조하여, 베이스 수지 분말을 제조하는 단계(단계 4)가 수행된다.

[264] 상기 단계는 중합체의 적어도 일부의 산성기가 중화되고, 상기 중합체를 미립화하여 수득된 중합체인 베이스 수지 분말의 수분을 건조시키는 단계이다.

[265] 통상의 고흡수성 수지의 제조방법에서, 상기 건조 단계는 베이스 수지 분말의 함수율이 약 4 내지 20 중량%, 약 4 내지 약 15 중량% 또는 약 6 내지 약 13 중량%가 되도록 건조한다. 그러나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[266] 상기 단계 4는, 정치식(fixed-bed type) 건조, 유동식(moving type) 건조 또는 이들의 조합의 방식으로 수행될 수 있다.

[267] 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 4는 정치식 건조로 수행될 수 있다.

[268] 상기 정치식 건조는 공기가 통할 수 있는 다공 철판과 같은 바닥에 건조시키고자 하는 물질을 정지시킨 상태에서, 아래에서 위로 열풍이 물질을 통과하여 건조시키는 방식을 일컫는다.

[269] 정치식 건조는 입자의 유동이 없이 판상형으로 건조가 되므로 단순 열풍의 흐름으로 균일한 건조를 진행하기 어렵다. 따라서 정치식 건조는 균일한 고함수율의 건조체를 얻기 위해 열풍과 온도의 섬세한 조절이 필요하다. 본 발명에서는 열풍을 하방에서 상방으로 변경하는 방식을 통해 건조 시 판상형 건조체의 휘어짐을 방지하여 열풍의 새어나감을 방지했다. 또한 건조 온도를 구간별로 변경해 가며 상하좌우, 건조체 내부의 상층-중층-하층이 5% 이내의 함수율 편차로 균일하게 건조될 수 있도록 조절하였다.

[270] 상기 정치식 건조 방식에 의해 건조가 가능한 장치로는, 벨트식 건조기 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[271] 상기 정치식 건조 단계의 경우, 건조 공정은 약 80℃ 내지 200℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는, 90℃ 내지 190℃ 또는 100℃ 내지 180℃일 수 있다. 상기 건조 온도가 80℃ 미만일 경우, 건조 시간이 지나치게 길어질 수 있고, 상기 건조 온도가 200℃를 초과하여 지나치게 높은 경우, 목적하는 함수율 보다 낮은 함수율을 갖는 고흡수성 수지가 얻어질 수 있다. 한편, 상기 건조 온도는 사용되는 열풍의 온도를 의미하거나, 건조 공정 동안 기기의 내부 온도를 의미할 수 있다.

[272] 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 단계 4는 유동식 건조로 수행될 수 있다.

[273] 상기 유동식 건조는 건조되는 동안 건조체를 기계적으로 교반하면서 건조시키는 방식을 일컫는다. 이 때, 열풍이 물질을 통과하는 방향은 물질의 순환 방향과 같을 수도 있고, 상이할 수도 있다. 또는, 건조기 내부에서 순환하고 건조기 외부의 별도의 파이프관으로 열매개 유체(열매유)를 통과시켜 물질을 건조시킬 수도 있다.

[274] 이러한 유동식 건조 방식에 의한 건조가 가능한 장치로는, 횡형 믹서(Horizontal-type mixer), 로터리 킬른(Rotary kiln), 패들 드라이어(Paddle Dryer), 스팀 튜브 드라이어(Steam tube dryer), 또는 일반적으로 사용하는 유동식 건조기 등이 사용될 수 있다.

[275] 상기 유동식 건조 단계의 경우, 건조 공정은 약 100℃ 내지 300℃의 온도에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는, 120℃ 내지 280℃ 또는 150℃ 내지 250℃일 수 있다. 건조 온도가 100℃ 미만으로 지나치게 낮은 경우 건조 시간이 지나치게 길어

질 수 있고, 상기 건조 온도가 300℃를 초과하여 지나치게 높은 경우, 고흡수성 수지 고분자 사슬이 손상을 입어 제반 물성이 하락할 수 있고 또한 원하는 함수율 보다 낮은 함수율을 갖는 고흡수성 수지가 얻어질 수 있다.

[276] **단계 5: 분쇄 단계**

[277] 다음에, 건조된 베이스 수지 분말을 분쇄하는 단계를 수행한다.

[278] 구체적으로, 상기 분쇄 단계는 건조 베이스 수지 분말을 분쇄하여 정상 입자 수준의 입도, 즉, 150 ㎛ 내지 850 ㎛의 입경을 갖도록 수행될 수 있다.

[279] 이를 위해 사용되는 분쇄기는 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) 또는 원판식 절단기(Disc cutter) 등일 수 있으며, 상술한 예에 한정되지는 않는다.

[280] 또는 분쇄기로, 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 수도 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.

[281] 한편, 본 발명의 제조방법에서는 미립화 단계에서 종래의 초핑 단계에서보다 작은 입도 분포의 고흡수성 수지 입자를 구현할 수 있고, 건조 후의 함수율이 비교적 높게 유지되기 때문에, 보다 적은 분쇄력으로 마일드한 조건에서 분쇄를 수행하여도 150 ㎛ 내지 850 ㎛의 정상 입도의 함량이 매우 높은 고흡수성 수지를 형성할 수 있고, 미분 생성 비율이 크게 줄어들 수 있다.

[282] 상기와 같이 제조된 고흡수성 수지 입자는, 총 중량 대비 150 ㎛ 내지 850 ㎛의 입경을 갖는 고흡수성 수지 입자, 즉 정상 입자를 80 중량% 이상, 85 중량% 이상, 89 중량% 이상, 90 중량% 이상, 92 중량% 이상, 93 중량% 이상, 94 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상 포함할 수 있다. 이러한 수지 입자의 입경은 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 220.3 방법에 따라 측정될 수 있다.

[283] 또한, 상기 고흡수성 수지 입자는, 총 중량 대비 150 ㎛ 미만의 입경을 갖는 미분을 약 20 중량% 이하, 약 18 중량% 이하, 약 15 중량% 이하, 약 13 중량% 이하, 약 12 중량% 이하, 약 11 중량% 이하, 약 10 중량% 이하, 약 9 중량% 이하, 약 8 중량% 이하, 또는 약 5 중량% 이하로 포함할 수 있다. 이는 종래의 제조방법에 따라 고흡수성 수지를 제조하는 경우 약 20 중량% 초과 내지 약 30 중량%의 미분을 갖는 것과는 대조적이다.

[284] **첨가제 투입 단계**

[285] 한편, 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 건조 단계(단계 4)의 전에 미립화 및 중화된 중합체에 첨가제를 투입하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[286] 상기 첨가제 투입 공정은 목적하는 효과를 저해하지 않는 범위 내에서 추가 첨가제를 사용하여 물성을 향상시키기 위한 공정으로, 상기 첨가제의 종류는 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 잔류 모노머를 제거하기 위한 중합 개시제, 흡수

물성을 향상시키기 위한 통액성 향상제, 발생되는 미분을 재순환시키기 위한 미분, 안티-케이킹제, 유동성 향상제, 산화 방지제, 중화제, 계면활성제 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[287] 상기 첨가제 투입 단계는, 단계 2와 동시에, 단계 3과 동시에, 단계 2 및 단계 3 이후 또는 이들 단계 중 적어도 하나 이상의 단계에서 수행될 수 있다. 상기 첨가제 투입 단계는 필요에 따라 복수 회 수행될 수 있으며, 또한, 각각의 단계에서 1회 이상 수행될 수 있다.

[288] 상기 첨가제 투입 단계가 단계 2 및 단계 3과 별도로 독립하여 수행되는 경우, 즉, 단계 2 및 단계 3 이후 단계 4 전에 수행될 경우, 이는 중합체를 분쇄하면서 동시에 첨가제가 투입되는 방식으로 수행될 수 있다.

[289] 상기 분쇄는 통상적으로 전술한 단계 5의 분쇄 단계가 동일하게 적용될 수 있으며, 분쇄 단계에서 첨가제가 1회 또는 복수 회 투입되어 중합체와 혼합될 수 있다.

[290] <u>분급 단계</u>

[291] 다음으로, 상기 베이스 수지 분말을 분쇄하는 단계(단계 5) 이후에, 상기 분쇄된 고흡수성 수지 입자를 입경에 따라 분급하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[292] <u>표면 가교 단계</u>

[293] 또한, 상기 베이스 수지 분말을 분쇄(단계 5) 및/또는 분급한 이후에 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 입자의 표면 중 적어도 일부에 표면 가교층을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 단계에 의해, 상기 베이스 수지 분말에 포함되어 있는 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교되어, 상기 베이스 수지 분말의 표면 중 적어도 일부에 표면 가교층이 형성될 수 있다.

[294] 상기 표면 가교제로에 대한 설명은 전술한 내용이 모두 동일하게 적용될 수 있다.

[295] 또한, 상기 표면 가교제를 베이스 수지 분말과 혼합하는 방법에 대해서는 그 구성의 한정은 없다. 예를 들어, 표면 가교제와 베이스 수지 분말을 포함하는 조성물을 반응조에 넣고 혼합하거나, 상기 조성물에 표면 가교제를 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 수지 조성물과 표면 가교제를 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.

[296] 상기 표면 가교제와 베이스 수지 분말을 혼합 시, 추가로 물 및 메탄올을 함께 혼합하여 첨가할 수 있다. 물 및 메탄올을 첨가하는 경우, 표면 가교제가 수지 조성물에 골고루 분산될 수 있는 이점이 있다. 이때, 추가되는 물 및 메탄올의 함량은 표면 가교제의 고른 분산을 유도하고 수지 조성물의 뭉침 현상을 방지함과 동시에 가교제의 표면 침투 깊이를 최적화하기 위해 적절하게 조절될 수 있다.

[297] 상기 표면 가교 공정은 약 80℃ 내지 약 250℃의 온도에서 수행될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 표면 가교 공정은 약 100℃ 내지 약 220℃, 또는 약 120℃ 내지 약 200℃의 온도에서, 약 20 분 내지 약 2 시간, 또는 약 40 분 내지 약 80 분 동안

수행될 수 있다. 상술한 표면 가교 공정 조건의 충족 시 고흡수성 수지 입자의 표면이 충분히 가교되어 가압 흡수능이 증가될 수 있다.

[298] 상기 표면 가교 반응을 위한 승온 수단은 특별히 한정되지 않는다.

[299] 열매체를 공급하거나, 열원을 직접 공급하여 가열할 수 있다. 이때, 사용 가능한 열매체의 종류로는 스팀, 열풍, 뜨거운 기름과 같은 승온한 유체 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 또한 공급되는 열매체의 온도는 열매체의 수단, 승온 속도 및 승온 목표 온도를 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 한편, 직접 공급되는 열원으로는 전기를 통한 가열, 가스를 통한 가열 방법을 들 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.

[300] <u>후처리 단계</u>

[301] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 베이스 수지 분말의 표면 중 적어도 일부에 표면 가교층을 형성하는 단계 이후에, 상기 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지 입자를 냉각하는 냉각 단계, 상기 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지 입자에 물을 투입하는 가수 단계, 상기 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지 입자에 첨가제를 투입하는 후처리 단계 중 어느 한 단계 이상을 더 포함하여 수행될 수 있다. 이때 상기 냉각 단계, 가수 단계, 및 후처리 단계는 순차적으로 수행되거나, 또는 동시에 수행될 수 있다.

[302] 상기 가수 단계에서 물 또는 염수가 사용될 수 있으며, 이를 통해 무거리 등의 발생량을 제어할 수 있다. 사용되는 물의 양은 목적하는 최종 제품의 함수율 등을 고려하여 적절하게 조절될 수 있으며, 바람직하게는 흡수성 수지 대비 0.1 내지 10 중량%, 0.5 내지 8 중량%, 1 내지 5 중량%가 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[303] 또한, 상기 가수 단계 후에는 숙성 단계를 더 수행할 수 있다.

[304] 상기 가수 단계에서 염수를 이용할 경우 염수의 전도도에 의해 용액 흡수 속도가 상대적으로 낮아져, 숙성 단계에서 염수가 고르게 퍼져 흡수성 수지에 대하여 고른 흡수를 가능하게 한다. 상기 숙성 단계는 통상적으로 사용되는 방법이 특별한 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어 회전형 교반 설비를 사용하여 100℃ 이하, 80℃ 이하, 바람직하게는 50℃ 이하에서 10분 내지 1시간 동안 수행될 수 있다.

[305] 상기 후처리 단계에서 투입하는 첨가제는 계면활성제, 무기 염류, 통액성 향상제, 안티-케이킹(anti-caking)제, 유동성 향상제, 및 산화방지제 등이 될 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[306] 상기 냉각 단계, 가수 단계, 및 후처리 단계를 선택적으로 수행함으로써 무거리 발생 등을 제어하여 최종 고흡수성 수지의 함수율을 향상시키고, 보다 고품질의 고흡수성 수지 제품을 제조할 수 있다.

[307] 이하, 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.

[308] <실시예>

[309] 실시예 1

[310] (단계 1: 중합체 제조 단계)

[311] 교반기, 온도계를 장착한 5L 유리 용기에 아크릴산 1500g, 내부 가교제로 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르(PETTAE) 3.0g, 트리메틸롤프로판 트리아크릴레이트(TMPTA) 0.75g(Miwon사 Miramer M3190 제품)과 물 3406g를 교반·혼합하고, 5℃로 유지하면서 반응시켰다. 상기 혼합물이 포함된 유리 용기에 질소 1,000cc/min을 1시간 동안 유입하여 질소 조건으로 치환하였다. 다음으로, 중합 개시제로 0.3% 과산화수소 수용액 30.0g, 1% 아스코르브산 수용액 15.8g, 2%의 2,2'-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산 수용액 45.0g을 투입하고, 동시에 환원제로 0.01%의 황산철 수용액 22.5g을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상기 혼합물의 온도가 85℃에 도달한 후, 90±2℃에서 약 6시간 중합함으로써 중합체를 수득하였다.

[312] (단계 2 및 3: 미립화 및 중화 단계)

[313] 상기 단계 1에서 수득한 중합체 1,000g에 Glycerol Monolaurate(GML) 0.45wt% 수용액을 20g을 투입하였다. 이후 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 고속 회전형 세절기(F-150/Karl schnell社)를 이용하여 2,000rpm의 회전속도로 10mm의 복수의 홀이 형성된 다공판으로 밀어내서 미립화 공정을 진행하였다.

[314] 이 후 회수된 함수겔 중합체를 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 스크류형 압출기를 이용하여 250 rpm 회전속도로 10mm 복수의 홀이 형성된 다공판으로 3회 밀어내어 추가 분쇄 공정을 수행하였다. 상기 스크류형 압출기의 각 단계별로 32% NaOH 수용액 400g(단계3: 중화 단계)를 투입하여 중합체의 산성기의 일부를 중화하고, 다음으로 미분 100g(추가 첨가제 투입 단계), 5%의 Na_2SO_4 수용액 35.5g(추가 첨가제 투입 단계)을 각각 투입하여, 함수 고흡수성 수지 입자(=미립화 및 중화된 중합체)를 제조하였다.

[315] (단계 4: 건조 단계)

[316] 상기 함수 고흡수성 수지 입자 1,000g을, 상하로 풍량 전이가 가능한 다공판이 포함된 통기형 벨트식 건조기에 투입하였다. 건조 고흡수성 수지의 함수량이 약 10% 가 되도록 200℃와 100℃의 핫에어(hot air)를 각각 순차적으로 5분, 10분 동안 상방에서 하방으로 흐르게 하고, 다시 100℃의 핫에어(hot air)를 15분 동안 하방에서 상방으로 흐르게 하여 상기 중합체를 균일하게 건조하였다.

[317] (단계 5: 분쇄 및 분급 단계)

[318] 상기 건조체를 분쇄기(GRAN-U-LIZER™, MPE)를 사용하고, 분쇄기 롤 간극을 0.12mm로 하여 분쇄한 다음 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 ㎛ 크기의 베이스 수지 분말을 얻었다.

[319] (표면 가교 단계)

[320] 다음으로, 상기 베이스 수지 분말 100g 당, 물 4g, 메탄올 6g, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(EJ-1030S) 0.05g과 프로필렌 글리콜 0.1g 및 알루미늄설페이트 0.2g을 포함하는 표면 가교제 수용액 분사하고 상온에서 교반하여 고흡수성 수

지 분말 상에 표면 가교액이 고르게 분포하도록 혼합하였다. 이어서, 표면 가교액과 혼합된 베이스 수지 분말을 표면 가교 반응기에 넣고 표면 가교 반응을 진행하였다. 이러한 표면 가교 반응기 내에서, 베이스 수지 분말은 약 140℃에서 40분 동안 표면 가교 반응을 진행하여 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

[321] 상기 표면 가교 공정 후, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 ㎛ 내지 850 ㎛의 입경을 갖는 고흡수성 수지를 제조하였다.

[322] **실시예 2**

[323] (단계 1: 중합체 제조 단계)

[324] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합체를 수득하였다.

[325] (단계 2 및 3: 미립화 및 중화 단계)

[326] 상기 단계 1에서 수득한 중합체 1,000g에 Glycerol Monolaurate(GML) 0.45wt% 수용액을 40g을 투입하였다. 이후 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 고속 회전형 세절기(F-150/Karl schnell社)를 이용하여 2,500rpm의 회전속도로 10mm의 복수의 홀이 형성된 다공판으로 밀어내서 미립화 공정을 진행하였다.

[327] 이 후 회수된 함수겔 중합체를 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 스크류형 압출기를 이용하여 150 rpm 회전속도로 10mm 복수의 홀이 형성된 다공판으로 3회 밀어내어 추가 분쇄 공정을 수행하였다. 상기 스크류형 압출기의 각 단계별로 32% NaOH 수용액 400g(단계3: 중화 단계)를 투입하여 중합체의 산성기의 일부를 중화하고, 다음으로 미분 100g(추가 첨가제 투입 단계), 5%의 Na_2SO_4 수용액 35.5g(추가 첨가제 투입 단계)을 각각 투입하여, 함수 고흡수성 수지 입자(=미립화 및 중화된 중합체)를 제조하였다.

[328] (단계 4: 건조 단계)

[329] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합체를 건조하였다.

[330] (단계 5: 분쇄 및 분급 단계)

[331] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 얻었다.

[332] (표면 가교 단계)

[333] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교 반응을 진행하여 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

[334] 상기 표면 가교 공정 후, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 ㎛ 내지 850 ㎛의 입경을 갖는 고흡수성 수지를 제조하였다.

[335] **실시예 3**

[336] (단계 1: 중합체 제조 단계)

[337] 내부 가교제로 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르(PETTAE) 3.0g 및 트리메틸롤프로판 트리아크릴레이트(TMPTA) 0.75g 대신 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르(PETTAE)를 3.75g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합체를 수득하였다.

[338] (단계 2 및 3: 미립화 및 중화 단계)

[339] 상기 단계 1에서 수득한 중합체 1,000g에 Glycerol Monolaurate(GML) 0.45wt% 수용액을 40g을 투입하였다. 이후 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 고속 회전형 세절기(F-150/Karl schnell社)를 이용하여 2,000rpm의 회전속도로 10mm의 복수의 홀이 형성된 다공판으로 밀어내서 미립화 공정을 진행하였다.

[340] 이 후 회수된 함수겔 중합체를 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 스크류형 압출기를 이용하여 250 rpm 회전속도로 10mm 복수의 홀이 형성된 다공판으로 3회 밀어내어 추가 분쇄 공정을 수행하였다. 상기 스크류형 압출기의 각 단계별로 32% NaOH 수용액 450g(단계3: 중화 단계)를 투입하여 중합체의 산성기의 일부를 중화하고, 다음으로 미분 100g(추가 첨가제 투입 단계), 5%의 Na_2SO_4 수용액 35.5g(추가 첨가제 투입 단계)을 각각 투입하여, 함수 고흡수성 수지 입자(=미립화 및 중화된 중합체)를 제조하였다.

[341] (단계 4: 건조 단계)

[342] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합체를 건조하였다.

[343] (단계 5: 분쇄 및 분급 단계)

[344] 상기 건조체를 분쇄기(GRAN-U-LIZER™, MPE)를 사용하고, 분쇄기 롤 간극을 0.20mm로 하여 분쇄한 다음 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 ㎛ 크기의 베이스 수지 분말을 얻었다.

[345] (표면 가교 단계)

[346] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교 반응을 진행하여 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

[347] 상기 표면 가교 공정 후, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 ㎛ 내지 850 ㎛의 입경을 갖는 고흡수성 수지를 제조하였다.

[348] **실시예 4**

[349] (단계 1: 중합체 제조 단계)

[350] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합체를 수득하였다.

[351] (단계 2 및 3: 미립화 및 중화 단계)

[352] 상기 단계 1에서 수득한 중합체 1,000g에 Glycerol Monolaurate(GML) 0.45wt% 수용액을 30g을 투입하였다. 이후 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 고속 회전형 세절기(F-150/Karl schnell社)를 이용하여 1,500rpm의 회전속도로 10mm의 복수의 홀이 형성된 다공판으로 밀어내서 미립화 공정을 진행하였다.

[353] 이 후 회수된 함수겔 중합체를 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 스크류형 압출기를 이용하여 300 rpm 회전속도로 10mm 복수의 홀이 형성된 다공판으로 3회 밀어내어 추가 분쇄 공정을 수행하였다. 상기 스크류형 압출기의 각 단계별로 32% NaOH 수용액 400g(단계3: 중화 단계)를 투입하여 중합체의 산성기의 일부를 중화하고, 다음으로 미분 100g(추가 첨가제 투입 단계), 5%의 Na_2SO_4 수용액 35.5g(추가 첨가제 투입 단계)을 각각 투입하여, 함수 고흡수성 수지 입자(=미립화 및 중화된 중합체)를 제조하였다.

[354] (단계 4: 건조 단계)

[355] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합체를 건조하였다.

[356] (단계 5: 분쇄 및 분급 단계)

[357] 상기 건조체를 분쇄기(GRAN-U-LIZER™, MPE)를 사용하고, 분쇄기 롤 간극을 0.18mm로 하여 분쇄한 다음 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 ㎛ 크기의 베이스 수지 분말을 얻었다.

[358] (표면 가교 단계)

[359] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교 반응을 진행하여 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

[360] 상기 표면 가교 공정 후, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 ㎛ 내지 850 ㎛의 입경을 갖는 고흡수성 수지를 제조하였다.

[361] **실시예 5**

[362] (단계 1: 중합체 제조 단계)

[363] 내부 가교제로 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르(PETTAE) 3.0g 및 트리메틸롤 프로판 트리아크릴레이트(TMPTA) 0.75g 대신 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르(PETTAE)를 3.75g을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합체를 수득하였다.

[364] (단계 2 및 3: 미립화 및 중화 단계)

[365] 상기 단계 1에서 수득한 중합체 1,000g에 Glycerol Monolaurate(GML) 0.45wt% 수용액을 20g을 투입하였다. 이후 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 고속 회전형 세절기(F-150/Karl schnell社)를 이용하여 1,280rpm의 회전속도로 10mm의 복수의 홀이 형성된 다공판으로 밀어내서 미립화 공정을 진행하였다.

[366] 이 후 회수된 함수겔 중합체를 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 스크류형 압출기를 이용하여 500 rpm 회전속도로 10mm 복수의 홀이 형성된 다공판으로 3회 밀어내어 추가 분쇄 공정을 수행하였다. 상기 스크류형 압출기의 각 단계별로 50% NaOH 수용액 350g(단계3: 중화 단계)를 투입하여 중합체의 산성기의 일부를 중화하고, 다음으로 미분 100g(추가 첨가제 투입 단계), 5%의 Na_2SO_4 수용액 35.5g(추가 첨가제 투입 단계)을 각각 투입하여, 함수 고흡수성 수지 입자(=미립화 및 중화된 중합체)를 제조하였다.

[367] (단계 4: 건조 단계)

[368] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중합체를 건조하였다.

[369] (단계 5: 분쇄 및 분급 단계)

[370] 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 얻었다.

[371] (표면 가교 단계)

[372] 베이스 수지 분말 100g 당 물을 6g 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교 반응을 진행하여 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

[373] 상기 표면 가교 공정 후, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 ㎛ 내지 850 ㎛의 입경을 갖는 고흡수성 수지를 제조하였다.

[374] **비교예 1**

[375] (단계 1: 중합체 제조 단계)

[376] 교반기, 온도계를 장착한 5L 유리 용기에 아크릴산 1500g, 내부 가교제로 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르(PETTAE) 5.0g과 물 3406g를 교반·혼합하고, 5℃로 유지하면서 반응시켰다. 상기 혼합물이 포함된 유리 용기에 질소 1,000cc/min을 1시간 동안 유입하여 질소 조건으로 치환하였다. 다음으로, 중합 개시제로 0.3% 과산화수소 수용액 30.0g, 1% 아스코르브산 수용액 15.8g, 2%의 2,2'-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산 수용액 45.0g을 투입하고, 동시에 환원제로 0.01%의 황산철 수용액 22.5g을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상기 혼합물의 온도가 85℃에 도달한 후, 90±2℃에서 약 6시간 중합함으로써 중합체를 수득하였다.

[377] (단계 2 및 3: 미립화 및 중화 단계)

[378] 상기 단계 1에서 수득한 중합체 1,000g에 Glycerol Monolaurate(GML) 0.45wt% 수용액을 20g을 투입하였다. 이후 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 고속 회전형 세절기(F-150/Karl schnell社)를 이용하여 500rpm의 회전속도로 10mm의 복수의 홀이 형성된 다공판으로 밀어내서 미립화 공정을 진행하였다.

[379] 이 후 회수된 함수겔 중합체를 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 스크류형 압출기를 이용하여 250 rpm 회전속도로 10mm 복수의 홀이 형성된 다공판으로 3회 밀어내어 추가 분쇄 공정을 수행하였다. 상기 스크류형 압출기의 각 단계별로 32% NaOH 수용액 400g(단계3: 중화 단계)를 투입하여 중합체의 산성기의 일부를 중화하고, 다음으로 미분 100g(추가 첨가제 투입 단계), 5%의 Na_2SO_4 수용액 35.5g(추가 첨가제 투입 단계)을 각각 투입하여, 함수 고흡수성 수지 입자(=미립화 및 중화된 중합체)를 제조하였다.

[380] (단계 4: 건조 단계)

[381] 상기 함수 고흡수성 수지 입자 1,000g을, 상하로 풍량 전이가 가능한 다공판이 포함된 통기형 벨트식 건조기에 투입하였다. 건조 고흡수성 수지의 함수량이 약 10% 가 되도록 200℃와 100℃의 핫에어(hot air)를 각각 순차적으로 5분, 10분 동안 상방에서 하방으로 흐르게 하고, 다시 100℃의 핫에어(hot air)를 15분 동안 하방에서 상방으로 흐르게 하여 상기 중합체를 균일하게 건조하였다.

[382] (단계 5: 분쇄 및 분급 단계)

[383] 상기 건조체를 분쇄기(GRAN-U-LIZER™, MPE)를 사용하고, 분쇄기 롤 간극을 0.12mm로 하여 분쇄한 다음 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 ㎛ 크기의 베이스 수지 분말을 얻었다.

[384] (표면 가교 단계)

[385] 다음으로, 상기 베이스 수지 분말 100g 당, 물 4g, 메탄올 6g, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(EJ-1030S) 0.05g과 프로필렌 글리콜 0.1g 및 알루미늄설페이트 0.2g을 포함하는 표면 가교제 수용액 분사하고 상온에서 교반하여 고흡수성 수

지 분말 상에 표면 가교액이 고르게 분포하도록 혼합하였다. 이어서, 표면 가교액과 혼합된 베이스 수지 분말을 표면 가교 반응기에 넣고 표면 가교 반응을 진행하였다. 이러한 표면 가교 반응기 내에서, 베이스 수지 분말은 약 140℃에서 40분 동안 표면 가교 반응을 진행하여 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

[386] 상기 표면 가교 공정 후, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 ㎛ 내지 850 ㎛의 입경을 갖는 고흡수성 수지를 제조하였다.

[387] **비교예 2**

[388] (단계 1: 중합체 제조 단계)

[389] 교반기, 온도계를 장착한 5L 유리 용기에 아크릴산 1500g, 내부 가교제로 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르(PETTAE) 3.0g과 물 3406g를 교반·혼합하고, 5℃로 유지하면서 반응시켰다. 상기 혼합물이 포함된 유리 용기에 질소 1,000cc/min을 1시간 동안 유입하여 질소 조건으로 치환하였다. 다음으로, 중합 개시제로 0.3% 과산화수소 수용액 30.0g, 1% 아스코르브산 수용액 15.8g, 2%의 2,2'-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산 수용액 45.0g을 투입하고, 동시에 환원제로 0.01%의 황산철 수용액 22.5g을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상기 혼합물의 온도가 85℃에 도달한 후, 90±2℃에서 약 6시간 중합함으로써 중합체를 수득하였다.

[390] (단계 2 및 3: 미립화 및 중화 단계)

[391] 상기 단계 1에서 수득한 중합체 1,000g에 Glycerol Monolaurate(GML) 0.45wt% 수용액을 20g을 투입하였다. 이후 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 고속 회전형 세절기(F-150/Karl schnell社)를 이용하여 500rpm의 회전속도로 10mm의 복수의 홀이 형성된 다공판으로 밀어내서 미립화 공정을 진행하였다.

[392] 이 후 회수된 함수겔 중합체를 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 스크류형 압출기를 이용하여 250 rpm 회전속도로 10mm 복수의 홀이 형성된 다공판으로 3회 밀어내어 추가 분쇄 공정을 수행하였다. 상기 스크류형 압출기의 각 단계별로 32% NaOH 수용액 380g(단계3: 중화 단계)를 투입하여 중합체의 산성기의 일부를 중화하고, 다음으로 미분 100g(추가 첨가제 투입 단계), 5%의 Na_2SO_4 수용액 35.5g(추가 첨가제 투입 단계)을 각각 투입하여, 함수 고흡수성 수지 입자(=미립화 및 중화된 중합체)를 제조하였다.

[393] (단계 4: 건조 단계)

[394] 상기 함수 고흡수성 수지 입자 1,000g을, 상하로 풍량 전이가 가능한 다공판이 포함된 통기형 벨트식 건조기에 투입하였다. 건조 고흡수성 수지의 함수량이 약 10% 가 되도록 200℃와 100℃의 핫에어(hot air)를 각각 순차적으로 5분, 10분 동안 상방에서 하방으로 흐르게 하고, 다시 100℃의 핫에어(hot air)를 15분 동안 하방에서 상방으로 흐르게 하여 상기 중합체를 균일하게 건조하였다.

[395] (단계 5: 분쇄 및 분급 단계)

[396] 상기 건조체를 분쇄기(GRAN-U-LIZER™, MPE)를 사용하고, 분쇄기 롤 간극을 0.12mm로 하여 분쇄한 다음 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 ㎛ 크기의 베이스 수지 분말을 얻었다.

[397] (표면 가교 단계)

[398] 다음으로, 상기 베이스 수지 분말 100g 당, 물 4g, 메탄올 6g, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(EJ-1030S) 0.05g과 프로필렌 글리콜 0.1g 및 알루미늄설페이트 0.2g을 포함하는 표면 가교제 수용액 분사하고 상온에서 교반하여 고흡수성 수지 분말 상에 표면 가교액이 고르게 분포하도록 혼합하였다. 이어서, 표면 가교액과 혼합된 베이스 수지 분말을 표면 가교 반응기에 넣고 표면 가교 반응을 진행하였다. 이러한 표면 가교 반응기 내에서, 베이스 수지 분말은 약 140℃에서 40분 동안 표면 가교 반응을 진행하여 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

[399] 상기 표면 가교 공정 후, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 ㎛ 내지 850 ㎛의 입경을 갖는 고흡수성 수지를 제조하였다.

[400] **비교예 3**

[401] (단계 1: 중합체 제조 단계)

[402] 교반기, 온도계를 장착한 5L 유리 용기에 아크릴산 1500g, 내부 가교제로 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르(PETTAE) 2.0g과 물 3406g를 교반·혼합하고, 5℃로 유지하면서 반응시켰다. 상기 혼합물이 포함된 유리 용기에 질소 1,000cc/min을 1시간 동안 유입하여 질소 조건으로 치환하였다. 다음으로, 중합 개시제로 0.3% 과산화수소 수용액 30.0g, 1% 아스코르브산 수용액 15.8g, 2%의 2,2'-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산 수용액 45.0g을 투입하고, 동시에 환원제로 0.01%의 황산철 수용액 22.5g을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상기 혼합물의 온도가 85℃에 도달한 후, 90±2℃에서 약 6시간 중합함으로써 중합체를 수득하였다.

[403] (단계 2 및 3: 미립화 및 중화 단계)

[404] 상기 단계 1에서 수득한 중합체 1,000g에 Glycerol Monolaurate(GML) 0.45wt% 수용액을 20g을 투입하였다. 이후 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 고속 회전형 세절기(F-150/Karl schnell社)를 이용하여 500rpm의 회전속도로 10mm의 복수의 홀이 형성된 다공판으로 밀어내서 미립화 공정을 진행하였다.

[405] 이 후 회수된 함수겔 중합체를 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 스크류형 압출기를 이용하여 500 rpm 회전속도로 10mm 복수의 홀이 형성된 다공판으로 3회 밀어내어 추가 분쇄 공정을 수행하였다. 상기 스크류형 압출기의 각 단계별로 32% NaOH 수용액 400g(단계3: 중화 단계)를 투입하여 중합체의 산성기의 일부를 중화하고, 다음으로 미분 100g(추가 첨가제 투입 단계), 5%의 Na_2SO_4 수용액 35.5g(추가 첨가제 투입 단계)을 각각 투입하여, 함수 고흡수성 수지 입자(=미립화 및 중화된 중합체)를 제조하였다.

[406] (단계 4: 건조 단계)

[407] 상기 함수 고흡수성 수지 입자 1,000g을, 상하로 풍량 전이가 가능한 다공판이 포함된 통기형 벨트식 건조기에 투입하였다. 건조 고흡수성 수지의 함수량이 약 10% 가 되도록 200℃와 100℃의 핫에어(hot air)를 각각 순차적으로 5분, 10분 동안 상방에서 하방으로 흐르게 하고, 다시 100℃의 핫에어(hot air)를 15분 동안 하방에서 상방으로 흐르게 하여 상기 중합체를 균일하게 건조하였다.

[408] (단계 5: 분쇄 및 분급 단계)

[409] 상기 건조체를 분쇄기(GRAN-U-LIZER™, MPE)를 사용하고, 분쇄기 롤 간극을 0.12mm로 하여 분쇄한 다음 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 ㎛ 크기의 베이스 수지 분말을 얻었다.

[410] (표면 가교 단계)

[411] 다음으로, 상기 베이스 수지 분말 100g 당, 물 6g, 메탄올 6g, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(EJ-1030S) 0.05g과 프로필렌 글리콜 0.1g 및 알루미늄설페이트 0.2g을 포함하는 표면 가교제 수용액 분사하고 상온에서 교반하여 고흡수성 수지 분말 상에 표면 가교액이 고르게 분포하도록 혼합하였다. 이어서, 표면 가교액과 혼합된 베이스 수지 분말을 표면 가교 반응기에 넣고 표면 가교 반응을 진행하였다. 이러한 표면 가교 반응기 내에서, 베이스 수지 분말은 약 140℃에서 40분 동안 표면 가교 반응을 진행하여 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

[412] 상기 표면 가교 공정 후, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 ㎛ 내지 850 ㎛의 입경을 갖는 고흡수성 수지를 제조하였다.

[413] **<u>비교예 4</u>**

[414] (단계 1: 중합체 제조 단계)

[415] 교반기, 온도계를 장착한 5L 유리 용기에 아크릴산 1500g, 내부 가교제로 펜타에리트리톨 트리알릴 에테르(PETTAE) 2.5g, 트리메틸롤프로판 트리아크릴레이트(TMPTA) 0.5g(Miwon사 Miramer M3190 제품)과 물 3406g를 교반·혼합하고, 5℃로 유지하면서 반응시켰다. 상기 혼합물이 포함된 유리 용기에 질소 1,000cc/min을 1시간 동안 유입하여 질소 조건으로 치환하였다. 다음으로, 중합 개시제로 0.3% 과산화수소 수용액 30.0g, 1% 아스코르브산 수용액 15.8g, 2%의 2,2'-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산 수용액 45.0g을 투입하고, 동시에 환원제로 0.01%의 황산철 수용액 22.5g을 첨가하여 중합을 개시하였다. 상기 혼합물의 온도가 85℃에 도달한 후, 90±2℃에서 약 6시간 중합함으로써 중합체를 수득하였다.

[416] (단계 2 및 3: 미립화 및 중화 단계)

[417] 상기 단계 1에서 수득한 중합체 1,000g에 Glycerol Monolaurate(GML) 0.45wt% 수용액을 15g을 투입하였다. 이후 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 고속 회전형 세절기(F-150/Karl schnell社)를 이용하여 500rpm의 회전속도로 10mm의 복수의 홀이 형성된 다공판으로 밀어내서 미립화 공정을 진행하였다.

[418] 이 후 회수된 함수겔 중합체를 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 스크류형 압출기를 이용하여 250 rpm 회전속도로 10mm 복수의 홀이 형성된 다공판으로 3회 밀어내어 추가 분쇄 공정을 수행하였다. 상기 스크류형 압출기의 각 단계별로 32% NaOH 수용액 400g(단계3: 중화 단계)를 투입하여 중합체의 산성기의 일부를 중화하고, 다음으로 미분 100g(추가 첨가제 투입 단계), 5%의 Na_2SO_4 수용액 35.5g(추가 첨가제 투입 단계)을 각각 투입하여, 함수 고흡수성 수지 입자(=미립화 및 중화된 중합체)를 제조하였다.

[419] (단계 4: 건조 단계)

[420] 상기 함수 고흡수성 수지 입자 1,000g을, 상하로 풍량 전이가 가능한 다공판이 포함된 통기형 벨트식 건조기에 투입하였다. 건조 고흡수성 수지의 함수량이 약 10% 가 되도록 200℃와 100℃의 핫에어(hot air)를 각각 순차적으로 5분, 10분 동안 상방에서 하방으로 흐르게 하고, 다시 100℃의 핫에어(hot air)를 15분 동안 하방에서 상방으로 흐르게 하여 상기 중합체를 균일하게 건조하였다.

[421] (단계 5: 분쇄 및 분급 단계)

[422] 상기 건조체를 분쇄기(GRAN-U-LIZER™, MPE)를 사용하고, 분쇄기 롤 간극을 0.12mm로 하여 분쇄한 다음 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 ㎛ 크기의 베이스 수지 분말을 얻었다.

[423] (표면 가교 단계)

[424] 다음으로, 상기 베이스 수지 분말 100g 당, 물 8g, 메탄올 6g, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(EJ-1030S) 0.05g과 프로필렌 글리콜 0.1g 및 알루미늄설페이트 0.2g을 포함하는 표면 가교제 수용액 분사하고 상온에서 교반하여 고흡수성 수지 분말 상에 표면 가교액이 고르게 분포하도록 혼합하였다. 이어서, 표면 가교액과 혼합된 베이스 수지 분말을 표면 가교 반응기에 넣고 표면 가교 반응을 진행하였다. 이러한 표면 가교 반응기 내에서, 베이스 수지 분말은 약 140℃에서 40분 동안 표면 가교 반응을 진행하여 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

[425] 상기 표면 가교 공정 후, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 ㎛ 내지 850 ㎛의 입경을 갖는 고흡수성 수지를 제조하였다.

[426] **<실험예>**

[427] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 고흡수성 수지에 대해 하기와 같은 방법으로 물성을 평가하여 하기 표 1에 기재하였다.

[428] 다르게 표기하지 않는 한, 하기 물성 평가는 모두 항온 항습(23±1℃, 상대습도 50±10%)에서 진행하였다.

[429] 측정하고자 하는 샘플 시료를 항온 항습 조건에서 24시간 방치 후 각각의 물성을 평가하였다.

[430] 또한, 다르게 표기하지 않는 한, 표면 가교된 최종 고흡수성 수지에 대한 물성 평가는 ASTM 규격의 체로 분급한 150㎛ ~ 850㎛의 입경을 갖는 수지에 대해 수행하였다.

[431] **(1) 전기 전도도 110 μS/cm인 물에서의 시간에 따른 자유 팽윤 용량(Free Swell Capacity)**

[432] 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 전기 전도도 110 μS/cm인 물에서의 시간에 따른 자유 팽윤 용량(FSC_{110}, g/g)을 하기와 같은 방법으로 측정하였다.

[433] 1) 먼저 1.0 g(W_1)의 고흡수성 수지를 부직포 봉투(18 cm X 28 cm)에 넣고 24℃의 전기 전도도 값이 110 μS/cm인 물 1000 mL에 각각 (10초/20초/30초/60초/120초/300초/600초/1800초) 동안 침수시켰다.

[434] 2) (10초/20초/30초/60초/120초/300초/600초/1800초) 후 팽윤된 고흡수성 수지가 들어있는 봉투를 전기 전도도 110 μS/cm인 물에서 꺼낸 후 매달아 1분 동안 방치하였다. 이후 봉투의 질량(W_3)을 측정하였다.

[435] 3) 또한, 고흡수성 수지를 사용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그 때의 질량(W_2)을 측정하였다.

[436] 4) 이렇게 얻어진 각 질량을 이용하여 하기 수학식 1에 따라 전기 전도도 값이 110 μS/cm인 물에서의 시간에 따른 자유 팽윤 용량(FSC_{110}, g/g)을 산출하였다.

[437] [수학식 1]

[438] 전기 전도도 값이 110 μS/cm인 물에서의 자유 팽윤 용량(FSC_{110}, g/g) = {[W_3(g) - W_2(g) - W_1(g)]/W_1(g)}

[439] 상기 실시예 및 비교예의 전기 전도도 110 μS/cm인 물에서의 시간에 따른 자유 팽윤 용량(FSC_{110}, g/g) 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[440] [표1]

	전기 전도도 110 μS/cm인 물에서의 시간에 따른 자유 팽윤 용량(FSC_{110}, g/g)							
	팽윤 시간, t (s)							
	10	20	30	60	120	300	600	1800
실시예 1	54	85	121	188	261	339	359	384
실시예 2	53	84	107	171	249	336	363	388
실시예 3	30	50	82	192	303	319	319	328
실시예 4	40	59	94	168	245	320	354	371
실시예 5	52	87	132	182	252	325	334	338
비교예 1	28	50	73	136	203	287	310	307
비교예 2	16	29	47	104	168	284	346	376
비교예 3	33	49	70	106	182	268	314	371
비교예 4	35	56	79	117	187	264	306	336

[441] **(2) 보이트 모델 방정식(voigt model equation)을 이용하여 전기 전도도 110 μS/cm인 물에서의 Se 값 및 Se/r 값의 계산**

[442] 표 1의 시간(s)에 따른 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물의 자유 팽윤 용량(FSC_{110}, g/g) 값을 S_t로 하여 [식 1]의 수식을 사용해서 모델링하였다.

[443] 구체적으로 피팅 커브에 대한 raw 데이터를 Origin 프로그램을 사용하여 피팅 후, 그래프 커브 값을 추출하여 Se 값과 r값을 구하였다.

[444] 상기 도출된 Se 값과 r값을 이용하여 Se/r 값을 계산하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[445] 도 2 및 3은 각각 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에 대해 전기 전도도 110 μS/cm인 물에서의 시간별 흡수 거동을 [식 1]에 따라 모델링한 그래프이고, 도 4는 상기 도 2 및 도 3의 그래프를 통합한 그래프이다.

[446] [표2]

Sample	Fitted curve			
	S_e	r	S_e/r	R2
	(g/g)	(s)	(g/g/s)	
실시예 1	363	84	4.32	0.988
실시예 2	368	97	3.79	0.987
실시예 3	330	74	4.46	0.967
실시예 4	356	102	3.51	0.994
실시예 5	331	72	4.62	0.989
비교예 1	308	109	2.83	0.999
비교예 2	371	203	1.83	0.998
비교예 3	345	171	2.02	0.980
비교예 4	317	133	2.38	0.984

[447] **(3) 원심분리 보수능 (CRC, Centrifuge Retention Capacity, g/g)**

[448] 상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 무하중 하 흡수 배율에 의한 보수능을 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 241.3에 따라 측정하였다.

[449] EDANA WSP 241.0에 기술되어 있는 것과 같이 온도 23±2℃, 상대습도 45±15%에서 측정을 수행하였다.

[450] 구체적으로, 실시예 및 비교예를 통해 각각 얻은 고흡수성 수지 W_4(g) (약 0.2g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후, 상온에서 생리식염수(0.9 중량%)에 침수시켰다. 30분 경과 후, 원심 분리기를 이용하여 250G의 조건 하에서 상기 봉투로부터 3분간 물기를 빼고, 봉투의 질량 W_6(g)을 측정하였다. 또, 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 W_5(g)을 측정하였다.

[451] 얻어진 각 질량을 이용하여 하기 수학식 2에 따라 CRC(g/g)를 산출하였다.

[452] [수학식 2]

[453] $CRC\ (g/g) = \{[W_6(g) - W_5(g)]/W_4(g)\} - 1$

[454] **(4) 가압 흡수능(AUP: Absorbency under Pressure, g/g)**

[455] 상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 2.07 kPa (0.3 psi)의 가압 흡수능을 EDANA법 WSP 242.3에 따라 측정하였다.

[456] EDANA WSP 242.0에 기술되어 있는 것과 같이 온도 23±2℃, 상대습도 45±15%에서 측정을 수행하였다.

[457] 구체적으로, 내경 25 mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. 상온 및 습도 50%의 조건 하에서 철망 상에 고흡수성 수지 W_7(g) (0.9 g)을 균일하게 살포하고, 그 위에 2.07 kPa (0.3 psi)의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤을 외경 25 mm 보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고 상 하 움직임이 방해받지 않게 설치하였다. 이때 상기 장치의 중량 W_8(g)을 측정하였다.

[458] 직경 150 mm의 페트리 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 실었다. 여과지 위에 상기 측정 장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1시간 동안 흡수시켰다. 1시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 W_9(g)을 측정하였다.

[459] 얻어진 각 질량을 이용하여 하기 수학식 3에 따라 가압 흡수능(g/g)을 산출하였다.

[460] [수학식 3]

[461] $AUP(g/g) = [W_9(g) - W_8(g)]/W_7(g)$

[462] **(5) 볼텍스 시간(vortex time)**

[463] 상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 볼텍스 시간(vortex time)을 하기와 같은 방법으로 측정하였다.

[464] ① 먼저, 바닥이 평평한 100 mL의 비커에 100 mL의 Mass Cylinder를 이용하여 50 mL의 0.9% 염수를 넣었다.

[465] ② 다음으로, 상기 비커가 마그네틱 교반기 중앙에 오도록 놓은 후, 상기 비커 안에 원형 마그네틱 바(직경 30 mm)를 넣었다.

[466] ③ 이후, 상기 마그네틱 바가 600 rpm으로 교반하도록 교반기를 작동시키고, 교반에 의해 생긴 와류(vortex)의 가장 아래 부분이 상기 마그네틱 바의 위에 닿도록 하였다.

[467] ④ 비커 내 염수의 온도가 24.0℃가 된 것을 확인한 후 2±0.01 g의 고흡수성 수지 시료를 투입하면서 동시에 스톱 와치를 작동시키고, 와류가 사라지면서 액 표면이 완전 수평이 될 때까지의 시간을 초 단위로 측정하였고, 이를 볼텍스 시간으로 하였다.

[468] [표3]

	CRC(g/g)	0.3AUP(g/g)	Vortex time(sec)
실시예 1	37.6	32.1	19
실시예 2	37.7	32.3	26
실시예 3	35.2	33.5	28

실시예 4	37.1	32.5	27
실시예 5	36.0	32.2	27
비교예 1	32.5	28.4	27
비교예 2	38.8	25.6	39
비교예 3	40.6	22.2	43
비교예 4	37.5	27.1	41

[469] 상기 표 3에서 확인할 수 있듯이, 본원발명의 경우 보이트 모델 방정식을 통해 산출되는 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대한 초기 흡수 속도(Se/r)를 일정 수준 이상으로 조절함으로써, 흡수 속도를 향상시키면서도 보수능 및 가압 흡수능과 같은 흡수 성능을 동시에 향상시켜 우수한 물성 밸런스를 나타낼 수 있음을 확인하였다.

산업상 이용가능성

[470] 본 발명은 고흡수성 수지에 적용 가능하다.

청구범위

[청구항 1] 폴리아크릴산 (염)계 고흡수성 수지로서,
전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 하기 [식 1]로 모델링했을 때 Se/r 값이 3.0 g/g/sec 이상인,
고흡수성 수지:
[식 1]

$$S_t = S_e \times \left(1 - e^{-t/r}\right)$$

상기 식 1에서,
t는 팽윤 시간(s)을 의미하고,
S_t는 팽윤 시간(s) t에서의 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물의 자유 팽윤 용량(g/g)을 의미하며,
S_e 및 r은 시간(s)에 따른 전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물의 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 [식 1]에 따라 모델링함으로써 산출되는 상수이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
전기 전도도 100 내지 130 μS/cm인 물에 대해 시간(s)에 따른 자유 팽윤 용량(g/g) 값을 상기 [식 1]로 모델링했을 때 Se 값이 310 g/g 이상인, 고흡수성 수지.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
Se/r 값이 3.7 g/g/sec 이상인, 고흡수성 수지.

[청구항 4] 제2항에 있어서,
Se 값이 330 g/g 이상인, 고흡수성 수지.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 고흡수성 수지는 EDANA 법 WSP 241.3의 방법에 따라 측정한 보수능(CRC)이 33 g/g 이상인, 고흡수성 수지.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 고흡수성 수지는 EDANA 법 WSP 242.3에 따라 2.07 kPa (0.3 psi) 하에서 측정한 가압 흡수능(AUP)이 25 g/g 이상인, 고흡수성 수지.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
24.0 ℃에서 볼텍스 측정 방법에 의해 측정한 볼텍스 시간(vortex time)이 40초 이하인, 고흡수성 수지.

[청구항 8] 제1항에 있어서,

상기 폴리아크릴산(염)계 고흡수성 수지는 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 내부 가교제의 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말을 포함하는, 고흡수성 수지.

[청구항 9] 제8항에 있어서,

상기 폴리아크릴산(염)계 고흡수성 수지는 표면 가교제를 매개로 상기 가교 중합체가 추가 가교되어, 상기 베이스 수지 분말 상에 형성된 표면 가교층을 포함하는, 고흡수성 수지.