



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0005628
 (43) 공개일자 2017년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08J 3/24 (2006.01) C08F 220/10 (2006.01)
 C08J 3/075 (2006.01) C08K 5/00 (2006.01)

(52) CPC특허분류
 C08J 3/245 (2013.01)
 C08F 220/10 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0095926

(22) 출원일자 2015년07월06일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

남혜미

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

황민호

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

유미특허법인

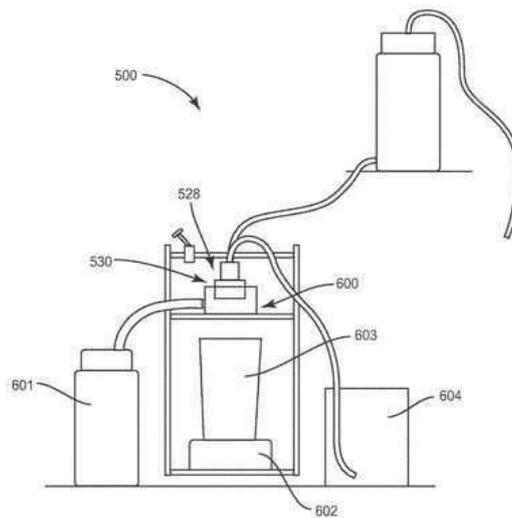
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **고흡수성 수지의 제조 방법 및 이로부터 제조된 고흡수성 수지**

(57) 요약

본 발명은 고흡수성 수지의 제조 방법 및 이로부터 제조된 고흡수성 수지에 관한 것으로, 상기 제조 방법에 의해 수득된 고흡수성 수지는 파쇄 후 최소화된 물성 저하를 보여 기본적인 흡수 제반 성능이 우수할 뿐 아니라 뛰어난 통액성 및 흡수 속도를 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
C08J 3/075 (2013.01)
C08K 5/0025 (2013.01)
C08J 2300/14 (2013.01)

- (72) 발명자

이상기

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

장태환

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이수진

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

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

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

중량평균분자량이 300 내지 1,000,000g/mol인 증점제 및 표면 가교제 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 증점제로 다당류 및 히드록시 함유 고분자 중 선택된 1종 이상이 사용되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 다당류로 잔탄 검(xanthan gum), 아라빅 검(arabic gum), 카라야 검(karaya gum), 트래거캔스 검(tragacanth gum), 가티 검(ghatti gum), 구아 검(guar gum), 로커스트 빈 검(locust bean gum) 및 사일리움 씨드 검(psyllium seed gum)으로 이루어진 군에서 선택된 검 계열 증점제와,

히드록시프로필메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시에틸메틸셀룰로오스, 히드록시메틸프로필셀룰로오스, 히드록시에틸히드록시프로필셀룰로오스, 에틸히드록시에틸셀룰로오스 및 메틸히드록시프로필셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택된 셀룰로오스 계열 증점제 중 선택된 1종 이상이 사용되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 히드록시 함유 고분자로 폴리에틸렌글리콜 및 폴리비닐알코올 중 선택된 1종 이상이 사용되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 증점제는 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.01 내지 1 중량부로 사용되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 표면 가교제로 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-헥탄디올, 2-메틸-2,4-헥탄디올, 트리프로필렌 글리콜 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 폴리올; 또는 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 카보네이트계 화합물이 사용되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 표면 가교제는 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.01 내지 4 중량부로 사용되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 표면 가교층을 형성하는 단계에서 표면 가교층은 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 미만의 무기 물질 존재 하에서 형성되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 표면 가교된 고흡수성 수지를 파쇄하는 단계를 추가로 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 10

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 베이스 수지 분말 상에 형성된 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서, 하기 식 1의 GBP 감소율이 -55% 내지 0%인 고흡수성 수지:

[식 1]

$$\text{GBP 감소율(\%)} = \{(G_1 - G_0)/G_0\} * 100$$

상기 식 1에서

G₀는 고흡수성 수지의 초기 겔 베드 투과율이고,

G₁는 상기 고흡수성 수지를 볼 밀을 이용하여 300rpm의 조건 하에 20 분간 파쇄하고, 분급하여 얻은 300 내지 600 μ m의 입경을 갖는 고흡수성 수지의 겔 베드 투과율이다.

청구항 11

제 11 항에 있어서, 하기 식 2의 가압 흡수능 감소율이 -4% 내지 0%인 고흡수성 수지:

[식 2]

$$\text{가압 흡수능 감소율(\%)} = \{(A_1 - A_0)/A_0\} * 100$$

상기 식 2에서

A₀는 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지의 하기 계산식 4에 의해 산출되는 초기 가압 흡수능 값이고,

A₁는 상기 고흡수성 수지를 볼 밀을 이용하여 300rpm의 조건 하에 20 분간 파쇄하고, 분급하여 얻은 300 내지 600 μ m의 입경을 갖는 고흡수성 수지의 하기 계산식 4에 의해 산출되는 가압 흡수능 값이며,

[계산식 4]

$$\text{5min gel-vac-AUL(g/g)} = [W_6(\text{g}) - W_5(\text{g})] / W_0(\text{g})$$

상기 계산식 4에서, W₀(g)는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고,

W₅(g)는 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고,

W₆(g)는 하중(0.3 psi) 하에 5 분 동안 상기 고흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시키고, 잔여 액체를 진공 장

치료 제거한 후에 측정된 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 불 밀을 이용하여 300rpm의 조건 하에 20 분간 파쇄하고, 분급하여 얻은 300 내지 600 μ m의 입경을 갖는 고흡수성 수지가 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)이 30 내지 32 g/g이고, 생리 식염수에 대한 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)이 20 내지 22 g/g이고, 생리 식염수에 대한 자유 팽윤 겔 베드 투과율(GBP)이 12 내지 100 darcy이고, 0.3 psi의 가압 하에 생리 식염수에 5 분간 팽윤시키고 진공 하에 잔여 액체를 제거하여 측정되는 고흡수성 수지의 가압 흡수능(5min gel-vac-AUL)이 17 내지 19 g/g인 고흡수성 수지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 파쇄 후 물성 저하가 최소화된 고흡수성 수지의 제조 방법 및 이로부터 제조된 고흡수성 수지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로서, 개발업체마다 SAM(Super Absorbency Material), AGM(Absorbent Gel Material) 등 각기 다른 이름으로 명명하고 있다. 상기와 같은 고흡수성 수지는 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이기저귀나 생리대 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

[0004] 가장 많은 경우에, 이러한 고흡수성 수지는 기저귀나 생리대 등 위생재 분야에서 널리 사용되고 있는데, 이러한 용도를 위해 수분 등에 대한 빠른 흡수 속도를 나타낼 필요가 있고, 외부의 압력 하에서도 일정 수준 이상의 흡수 속도를 나타낼 필요가 있다.

[0005] 특히, 최근 기저귀나 생리대 등과 같은 위생재의 박막화에 따라 고흡수성 수지에 보다 높은 흡수 성능이 요구되고 있다. 이 중에서도, 위생재 내에 체액이 신속하게 퍼지며 동시에 빠르게 흡수될 수 있도록 고흡수성 수지의 상반되는 물성인 통액성과 흡수 속도의 동반 향상 등이 중요한 과제로 대두되고 있다.

[0006] 이에, 고흡수성 수지의 통액성과 흡수 속도를 동반 향상시키기 위해 고흡수성 수지 입자 사이에 실리카 등의 무기 입자가 존재하게 하여 고흡수성 수지의 통액성을 향상시키는 방법이 시도되고 있다.

[0007] 그러나, 고흡수성 수지의 충분한 통액성 향상을 위해 다량의 무기 입자가 사용될 경우 오히려 가압 하의 흡수 속도가 저하되는 문제가 나타났다. 또한, 고흡수성 수지의 분쇄 및 분급 공정에서 고흡수성 수지에 첨가된 무기 입자가 이탈되어 원하는 수준의 통액성 향상을 기대하기 어려웠다.

[0008] 이에 따라, 상기와 같은 문제 없이 고흡수성 수지의 통액성 및 흡수 속도를 향상시키기 위한 연구가 절실한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 파쇄 후 물성 저하가 최소화된 고흡수성 수지의 제조 방법 및 이로부터 제조된 고흡수성 수지를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 발명의 일 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 내부 가교제 존재 하에 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 중량평균분자량이 300 내지 1,000,000g/mol인 증점제 및 표면 가교제 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.
- [0013] 상기 표면 가교층을 형성하는 단계에서, 상기 증점제로는 다당류 및 히드록시 함유 고분자 중 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 다당류로는 잔탄 검(xanthan gum), 아라빅 검(arabic gum), 카라야 검(karaya gum), 트래거캔스 검(tragacanth gum), 가티 검(ghatti gum), 구아 검(guar gum), 로커스트 빈 검(locust bean gum) 및 사일리움 씨드 검(PSYLLIUM SEED GUM)으로 이루어진 군에서 선택된 검 계열 증점제와, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시에틸메틸셀룰로오스, 히드록시메틸프로필셀룰로오스, 히드록시에틸히드록시프로필셀룰로오스, 에틸히드록시에틸셀룰로오스 및 메틸히드록시프로필셀룰로오스로 이루어진 군에서 선택된 셀룰로오스 계열 증점제 중 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다. 그리고, 상기 히드록시 함유 고분자로 폴리에틸렌글리콜 및 폴리비닐알코올 중 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.
- [0014] 이러한 증점제는 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.01 내지 1 중량부로 사용되어 고흡수성 수지의 파쇄 후 물성 저하를 최소화할 수 있다.
- [0015] 한편, 상기 표면 가교층을 형성하는 단계에서, 상기 표면 가교제로는 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 트리프로필렌 글리콜 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 폴리올; 또는 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 카보네이트계 화합물이 사용될 수 있다.
- [0016] 이러한 표면 가교제는 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.01 내지 4 중량부로 사용될 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 표면 가교층을 형성하는 단계에서, 표면 가교층은 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 미만의 무기 물질 존재 하에서 형성될 수 있다. 일 구현예에 따른 제조 방법은 무기 물질을 사용하지 않거나 혹은 상술한 범위의 미량의 무기 물질 첨가만으로도 우수한 통액성 및 흡수 속도를 나타낼 수 있는 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.
- [0018] 상기 일 구현예에 따른 제조 방법은 표면 가교된 고흡수성 수지를 파쇄하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0019] 한편, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 베이스 수지 분말 상에 형성된 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서, 하기 식 1의 GBP 감소율이 -55% 내지 0%인 고흡수성 수지가 제공된다.
- [0020] [식 1]
- [0021]
$$\text{GBP 감소율}(\%) = \{(G_1 - G_0)/G_0\} * 100$$
- [0022] 상기 식 1에서
- [0023] G_0 는 고흡수성 수지의 초기 겔 베드 투과율이고,
- [0024] G_1 는 상기 고흡수성 수지를 볼 밀을 이용하여 300rpm의 조건 하에 20 분간 파쇄하고, 분급하여 얻은 300 내지 600 μm 의 입경을 갖는 고흡수성 수지의 겔 베드 투과율이다.
- [0025] 또한, 상기 고흡수성 수지는 파쇄 후에 가압 흡수능의 저하를 최소화시킬 수 있기 때문에 하기 식 2의 가압 흡수능 감소율이 -4% 내지 0%일 수 있다.
- [0026] [식 2]
- [0027]
$$\text{가압 흡수능 감소율}(\%) = \{(A_1 - A_0)/A_0\} * 100$$
- [0028] 상기 식 2에서
- [0029] A_0 는 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지의 하기 계산식 4에 의해 산출되는 초기 가압 흡수능 값이고,

- [0030] A₁는 상기 고흡수성 수지를 볼 밀을 이용하여 300rpm의 조건 하에 20 분간 파쇄하고, 분급하여 얻은 300 내지 600 μ m의 입경을 갖는 고흡수성 수지의 하기 계산식 4에 의해 산출되는 가압 흡수능 값이며,
- [0031] [계산식 4]
- [0032] $5\text{min gel-vac-AUL(g/g)} = [W_6(\text{g}) - W_5(\text{g})] / W_0(\text{g})$
- [0033] 상기 계산식 4에서,
- [0034] W₀(g)는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고,
- [0035] W₅(g)는 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고,
- [0036] W₆(g)는 하중(0.3 psi) 하에 5 분 동안 상기 고흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시키고, 잔여 액체를 진공 장치로 제거한 후에 측정된 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.
- [0037] 부가하여, 상기 고흡수성 수지는 파쇄 후에도 우수한 흡수 제반 성능을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 볼 밀을 이용하여 300rpm의 조건 하에 20 분간 파쇄하고, 분급하여 얻은 입경이 300 내지 600 μ m인 고흡수성 수지는 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)이 30 내지 32 g/g이고, 생리 식염수에 대한 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)이 20 내지 22 g/g이고, 생리 식염수에 대한 자유 팽윤 겔 베드 투과율(GBP)이 12 내지 100 darcy이고, 0.3 psi의 가압 하에 생리 식염수에 5 분간 팽윤시키고 진공 하에 잔여 액체를 제거하여 측정되는 고흡수성 수지의 가압 흡수능(5min gel-vac-AUL)이 17 내지 19 g/g인 특성을 나타낼 수 있다.

발명의 효과

- [0039] 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지는 파쇄 후 최소화된 물성 저하를 보여 기본적인 흡수 제반 성능이 우수할 뿐 아니라 뛰어난 통액성 및 흡수 속도를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1 내지 도 3은 겔 베드 투과율을 측정하기 위한 예시적인 장치와 상기 장치에 구비된 부품의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법 및 이에 따라 제조된 고흡수성 수지 등에 대해 설명하기로 한다.
- [0043] 발명의 일 구현예에 따르면 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 혼합물을 내부 가교제 존재 하에 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 중량평균분자량이 300 내지 1,000,000g/mol인 증점제 및 표면 가교제 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.
- [0044] 본 발명자들의 실험 결과, 점성 혹은 점도를 증가시킬 수 있는 증점제 존재 하에 고흡수성 수지의 표면 가교층이 형성될 경우 파쇄 혹은 분쇄 후 특정 물성이 감소되는 폭을 최소화할 수 있음을 확인하고 발명을 완성하였다. 특히, 고흡수성 수지의 다양한 요구 물성 중 통액성은 고흡수성 수지의 파쇄 혹은 분쇄 후 급격히 저하되는데 상기 일 구현예에 따른 제조 방법을 통해 파쇄 혹은 분쇄 후에도 양호한 통액성을 나타내는 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.
- [0045] 상기 일 구현예에 따른 제조 방법에서는 표면 가교층을 형성하는 단계에서 점성 혹은 점도를 증가시킬 수 있는 증점제를 사용한다는 점을 제외하면 본 발명이 속한 기술분야에 알려진 방법과 같이 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.
- [0046] 이하, 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법을 보다 구체적으로 설명한다.

- [0047] 상기 일 구현예에 따른 제조 방법에서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로는, 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레인산, 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)아크릴아미드, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4급화물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다. 이중에서도, 아크릴산 또는 이의 염, 예를 들어, 아크릴산의 적어도 일부가 중화된 아크릴산 및/또는 이의 나트륨염 등의 알칼리 금속염을 사용할 수 있는데, 이러한 단량체를 사용하여 보다 우수한 물성을 갖는 고흡수성 수지의 제조가 가능해 진다. 상기 아크릴산의 알칼리 금속염을 단량체로 사용하는 경우, 아크릴산을 가성소다(NaOH)와 같은 염기성 화합물로 중화시켜 사용할 수 있다. 이때, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 중화 정도는 약 50 내지 95% 혹은 약 70 내지 85%로 조절될 수 있으며, 이러한 범위 내에서 중화 시 석출의 우려 없이 보수능이 뛰어난 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.
- [0048] 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한 단량체 혼합물 중에서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는, 후술하는 각 원료 물질 및 용매를 포함하는 전체 단량체 혼합물에 대해 약 20 내지 약 60 중량%, 혹은 약 40 내지 약 50 중량%로 될 수 있으며, 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려해 적절한 농도로 될 수 있다. 다만, 상기 단량체의 농도가 지나치게 낮아지면 고흡수성 수지의 수율이 낮고 경제성에 문제가 생길 수 있고, 반대로 농도가 지나치게 높아지면 단량체의 일부가 석출되거나 중합된 합수겔 중합체의 분쇄 시 분쇄 효율이 낮게 나타나는 등 공정상 문제가 생길 수 있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.
- [0049] 상기 베이스 수지 분말에 기본적인 가교 구조를 도입하기 위한 내부 가교제로는, 기존부터 고흡수성 수지의 제조에 사용되던 가교성 작용기를 갖는 내부 가교제를 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다. 다만, 상기 베이스 수지 분말에 적절한 가교 구조를 도입하여 고흡수성 수지의 물성을 보다 향상시키기 위해, 복수의 에틸렌 옥사이드기를 갖는 다관능 아크릴레이트계 화합물이 내부 가교제로 사용될 수 있다. 이러한 내부 가교제의 보다 구체적인 예로는, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 글리세린 디아크릴레이트, 글리세린 트리아크릴레이트, 비개질 또는 에톡실화된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(TMPTA), 헥산디올디아크릴레이트, 및 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다. 이러한 내부 가교제는 상기 단량체 혼합물에 대하여 약 0.01 내지 약 0.5 중량%의 농도로 포함되어, 중합된 고분자를 가교시킬 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 단량체 혼합물은 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되던 중합 개시제를 더 포함할 수 있다.
- [0051] 구체적으로, 상기 중합 개시제는 중합 방법에 따라 열중합 개시제 또는 UV 조사에 따른 광중합 개시제를 사용할 수 있다. 다만, 광중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등의 조사에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 추가적으로 열중합 개시제를 포함할 수도 있다.
- [0052] 상기 광중합 개시제는 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다.
- [0053] 상기 광중합 개시제로는 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펜론(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 한편, 아실포스핀의 구체예로, 상용하는 lucirin TPO, 즉, 2,4,6-트리메틸-벤조일-트리메틸 포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine oxide)를 사용할 수 있다. 보다 다양한 광개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 "UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)" p115에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.
- [0054] 상기 광중합 개시제는 상기 단량체 혼합물에 대하여 약 0.01 내지 약 1.0 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 광중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고, 광중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다.
- [0055] 또한, 상기 열중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는 2,2-아조비스-(2-아미디노프로판) 이염산염

(2,2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2,2-아조비스-(N,N-디메틸렌)이소부티라마이딘 디하이드로클로라이드(2,2-azobis-(N,N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴(2-(carbamoylazo)isobutyronitril), 2,2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride), 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등이 있다. 보다 다양한 열중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 'Principle of Polymerization(Wiley, 1981)', p203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

- [0056] 상기 열중합 개시제는 상기 단량체 혼합물에 대하여 약 0.001 내지 약 0.5 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 열 중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 추가적인 열중합이 거의 일어나지 않아 열중합 개시제의 추가에 따른 효과가 미미할 수 있고, 열중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다.
- [0057] 또, 상기 단량체 혼합물은 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0058] 상술한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 광중합 개시제, 열중합 개시제, 내부 가교제 및 첨가제와 같은 원료 물질은 용매에 용해된 형태로 준비될 수 있다.
- [0059] 이 때 사용할 수 있는 상기 용매는 상술한 성분들을 용해할 수 있으면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥산, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트 및 N,N-디메틸아세트아미드 등에서 선택된 1종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0060] 상기 용매는 단량체 혼합물의 총 함량에 대하여 상술한 성분을 제외한 잔량으로 포함될 수 있다.
- [0061] 한편, 이와 같은 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 방법 또한 통상 사용되는 중합 방법이면, 특별히 구성의 한정이 없다.
- [0062] 구체적으로, 중합 방법은 중합 에너지원에 따라 크게 열중합 및 광중합으로 나뉠 수 있다. 통상 열중합을 진행하는 경우, 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있다. 반면, 광중합을 진행하는 경우, 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 진행될 수 있으나, 상술한 중합 방법은 일 예이며, 본 발명은 상술한 중합 방법에 한정되지는 않는다.
- [0063] 일 예로, 상술한 바와 같이 교반축을 구비한 니더(kneader)와 같은 반응기에, 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열중합을 하여 얻어진 함수겔 중합체는 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라, 반응기 배출구로 배출되는 함수겔 중합체는 수 센티미터 내지 수 밀리미터 형태일 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔 중합체의 크기는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양하게 나타날 수 있는데, 통상 중량 평균 입경이 약 2 내지 50 mm 인 함수겔 중합체가 얻어질 수 있다.
- [0064] 또한, 상술한 바와 같이 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 광중합을 진행하는 경우, 통상 얻어지는 함수겔 중합체의 형태는 벨트의 너비를 가진 시트 상의 함수겔 중합체일 수 있다. 이 때, 중합체 시트의 두께는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라지나, 통상 약 0.5 내지 약 5cm의 두께를 가진 시트 상의 중합체가 얻어질 수 있도록 단량체 조성물을 공급하는 것이 바람직하다. 시트 상의 중합체의 두께가 지나치게 얇을 정도로 단량체 조성물을 공급하는 경우, 생산 효율이 낮아 바람직하지 않으며, 시트 상의 중합체 두께가 5cm를 초과하는 경우에는 지나치게 두꺼운 두께로 인해, 중합 반응이 전 두께에 걸쳐 고르게 일어나지 않을 수가 있다.
- [0065] 이때 이와 같은 방법으로 얻어진 함수겔 중합체의 통상 함수율은 약 40 내지 약 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180℃에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.
- [0066] 그리고, 상기 단량체를 가교 중합시킨 후에는, 건조, 분쇄 및 분급 등의 공정을 거쳐 베이스 수지 분말을 얻을

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

- [0067] 이와 같이 상기 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지의 입경 분포가 바람직한 범위로 조절됨에 따라, 최종 제조된 고흡수성 수지가 이미 상술한 물성 및 보다 우수한 통액성을 나타낼 수 있다.
- [0068] 한편, 상기 건조, 분쇄 및 분급의 진행 방법에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0069] 먼저, 함수겔상 중합체를 건조함에 있어서는, 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 조분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.
- [0070] 이때, 사용되는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(Vertical pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 클라인더(Turbo grinder), 회전 절단식 분쇄기(Rotary cutter mill), 절단식 분쇄기(Cutter mill), 원판 분쇄기(Disc mill), 조각 파쇄기(Shred crusher), 파쇄기(Crusher), 초퍼(chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.
- [0071] 이때 조분쇄 단계는 함수겔 중합체의 입경이 약 2 내지 약 10mm로 되도록 분쇄할 수 있다.
- [0072] 입경이 2 mm 미만으로 분쇄하는 것은 함수겔 중합체의 높은 함수율로 인해 기술적으로 용이하지 않으며, 또한 분쇄된 입자 간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있다. 한편, 입경이 10 mm 초과로 분쇄하는 경우, 추후 이루어지는 건조 단계의 효율 증대 효과가 미미할 수 있다.
- [0073] 상기와 같이 조분쇄되거나, 혹은 조분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는 약 150 내지 약 250 $^{\circ}\text{C}$ 일 수 있다. 건조 온도가 약 150 $^{\circ}\text{C}$ 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 약 250 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하는 경우, 지나치게 중합체 표면만 건조되어, 추후 이루어지는 분쇄 공정에서 미분이 발생할 수도 있고, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 따라서 바람직하게 상기 건조는 약 150 내지 약 200 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서, 더욱 바람직하게는 약 160 내지 약 180 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 진행될 수 있다.
- [0074] 한편, 건조 시간의 경우에는 공정 효율 등을 고려하여, 약 20 내지 약 90분 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0075] 상기 건조 단계의 건조 방법 역시 함수겔 중합체의 건조 공정으로 통상 사용되는 것이면, 그 구성의 한정이 없이 선택되어 사용될 수 있다. 구체적으로, 열풍 공급, 적외선 조사, 극초단파 조사, 또는 자외선 조사 등의 방법으로 건조 단계를 진행할 수 있다. 이와 같은 건조 단계 진행 후의 중합체의 함수율은 약 0.1 내지 약 10 중량%일 수 있다.
- [0076] 다음에, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체를 분쇄하는 단계를 수행한다.
- [0077] 분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 약 150 내지 약 850 μm 일 수 있다. 이와 같은 입경으로 분쇄하기 위해 사용되는 분쇄기는 구체적으로, 볼 밀(ball mill), 핀 밀(pin mill), 해머 밀(hammer mill), 스크류 밀(screw mill), 롤 밀(roll mill), 디스크 밀(disc mill) 또는 조그 밀(jog mill) 등을 사용할 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.
- [0078] 그리고, 이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흡수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 분쇄 후 얻어지는 중합체 분말을 입경에 따라 분급하는 별도의 과정을 거칠 수 있다. 바람직하게는 입경이 약 150 내지 약 850 μm 인 중합체를 분급하여, 이와 같은 입경을 가진 중합체 분말에 대해서만 표면 가교 반응 단계를 거쳐 제품화할 수 있다.
- [0079] 한편, 상술한 베이스 수지 분말의 형성 공정을 진행한 후에는, 상술한 증점제 및 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성할 수 있으며, 이로써 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.
- [0080] 이렇게 증점제 존재 하에 베이스 수지 분말의 표면을 추가로 가교하면 분쇄 후에도 물성 저하를 최소화할 수 있다.

- [0081] 상기 일 구현예의 제조 방법에서, 상기 증점제로는 중량평균분자량이 300 내지 1,000,000g/mol, 300 내지 800,000g/mol 혹은 400 내지 700,000g/mol인 것이 사용될 수 있다. 이러한 범위 정도의 분자량을 가지는 증점제는 충분한 점성 혹은 점도 증가 효과로 과쇄 후에도 표면 가교층의 구조 변형 및 물성 저하를 최소화할 수 있다.
- [0082] 보다 구체적으로, 상술한 효과의 발현을 위해, 증점제로서 다당류를 사용하는 경우에는 중량평균분자량이 300 내지 1,000,000g/mol, 50,000 내지 1,000,000g/mol, 100,000 내지 900,000g/mol 혹은 400,000 내지 800,000g/mol인 다당류가 사용될 수 있고, 히드록시 함유 고분자를 사용하는 경우에는 중량평균분자량이 300 내지 1,000,000g/mol, 300 내지 500,000g/mol, 300 내지 200,000g/mol 혹은 400 내지 150,000g/mol인 고분자가 사용될 수 있다.
- [0083] 본 명세서에서 용어 '과쇄'는 물리적 힘을 가해 입자를 보다 작은 입경의 입자로 형성하는 것을 의미하는 것으로, '분쇄'와 구분 없이 사용된다.
- [0084] 보다 구체적으로, 상기 증점제로는 다당류 및 히드록시 함유 고분자 중 선택된 1 종 이상이 사용될 수 있다.
- [0085] 이 중에서, 상기 다당류로는 검 계열 증점제와 셀룰로오스 계열 증점제 등이 사용될 수 있다. 상기 검 계열 증점제의 구체적인 예로는, 잔탄 검(xanthan gum), 아라빅 검(arabic gum), 카라야 검(karaya gum), 트래거캔스 검(tragacanth gum), 가티 검(ghatti gum), 구아 검(guar gum), 로커스트 빈 검(locust bean gum) 및 사일리움 씨드 검(PSYLLIUM SEED GUM) 등을 들 수 있고, 상기 셀룰로오스 계열 증점제의 구체적인 예로는, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시에틸메틸셀룰로오스, 히드록시메틸프로필셀룰로오스, 히드록시에틸히드록시프로필셀룰로오스, 에틸히드록시에틸셀룰로오스 및 메틸히드록시프로필셀룰로오스 등을 들 수 있다.
- [0086] 한편, 상기 히드록시 함유 고분자의 구체적인 예로는 폴리에틸렌글리콜 및 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.
- [0087] 이러한 증점제는 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.01 내지 1 중량부로 사용되어 과쇄 후 고흡수성 수지의 물성 저하 현상을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0088] 상기 표면 가교층은 기존부터 고흡수성 수지의 제조에 사용되던 표면 가교제를 사용하여 형성할 수 있다. 상기 표면 가교제로는 본 발명이 속하는 기술 분야에 알려진 것을 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다. 이의 보다 구체적인 예로는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 트리프로필렌 글리콜 및 글리세롤 등과 같은 폴리올; 또는 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트 등과 같은 카보네이트계 화합물을 들 수 있다. 이러한 표면 가교제는 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 약 0.01 내지 4 중량부의 함량으로 사용될 수 있다.
- [0089] 한편, 본 발명이 속한 기술분야에는 고흡수성 수지의 통액성과 흡수 속도의 동반 향상을 위해 표면 가교 공정 중에 무기 물질을 사용하는 방법이 알려져 있다. 그러나, 통액성 및 흡수 속도의 충분한 향상을 위해 이러한 무기 물질을 다량 사용하게 되면 오히려 가압 흡수 속도를 저하시킬 수 있다. 그리고, 표면 가교 공정 후 실시되는 고흡수성 수지의 과쇄 시에 무기 물질이 이탈되어 무기 물질로 인한 효과가 충분히 발휘되기 어렵다.
- [0090] 하지만, 상기 일 구현예에 따른 제조 방법에서는 표면 가교층의 형성 시에 증점제를 사용하여 고흡수성 수지로부터 무기 물질이 이탈되는 현상을 효과적으로 방지할 수 있다. 이에 따라, 상기 일 구현예에 따른 제조 방법에서는 매우 소량의 무기 물질을 사용하더라도 통액성 및 흡수 속도의 동반 향상 효과가 충분히 발현될 수 있다.
- [0091] 일 예로, 상기 표면 가교 공정에서는, 상기 베이스 수지 분말 100 중량부 대비 0.50 중량부 미만, 0.30 중량부 미만, 0.10 중량부 미만 혹은 0.07 중량부 미만의 무기 물질을 추가로 첨가하여 표면 가교 반응을 수행할 수 있다. 이렇게 소량의 무기 물질을 첨가하여 제조되는 고흡수성 수지는 다량의 무기 물질로 인한 가압 흡수 속도 저하 없이 우수한 통액성 및 흡수 속도를 나타낼 수 있다. 상기 표면 가교 공정에서는 기존에 필수적으로 채용하였던 무기 물질을 생략할 수 있으므로, 무기 물질의 사용 함량의 하한은 0 중량부일 수 있다.
- [0092] 만일 상기 표면 가교 공정에서 무기 물질을 첨가한다면, 실리카(silica), 클레이(clay), 알루미늄, 실리카-알루미늄 복합재, 티타니아, 아연산화물 및 알루미늄 설페이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 무기 물질 등을 첨가할 수 있다. 이러한 무기 물질은 분말 형태 또는 액상 형태로 사용할 수 있으며, 특히 알루미늄 분말, 실리카-알루미늄 분말, 티타니아 분말, 또는 나노 실리카 용액으로 사용할 수 있다.

- [0093] 또한, 상기 표면 가교 공정에서는, 상기 무기 물질 대신 혹은 무기 물질과 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 때문이다.
- [0094] 또, 상기 증점제 및 표면 가교제를 베이스 수지 분말에 첨가하는 방법에 대해서는 그 구성의 한정은 없다. 예를 들어, 증점제 및 표면 가교제와 베이스 수지 분말을 반응조에 넣고 혼합하거나, 베이스 수지 분말에 증점제 및 표면 가교제를 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 베이스 수지 분말과 증점제 및 표면 가교제를 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [0095] 상기 증점제 및 표면 가교제의 첨가시, 추가로 물 및 메탄올을 함께 혼합하여 첨가할 수 있다. 물 및 메탄올을 첨가하는 경우, 표면 가교제가 베이스 수지 분말에 골고루 분산될 수 있는 이점이 있다. 이때, 추가되는 물 및 메탄올의 함량은 표면 가교제의 고른 분산을 유도하고 베이스 수지 분말의 뭉침 현상을 방지함과 동시에 가교제의 표면 침투 깊이를 최적화하기 위해 적절하게 조절될 수 있다.
- [0096] 상기 표면 가교제가 첨가된 베이스 수지 분말을 약 100℃ 이상으로 가열시킴으로써 표면 가교 결합 반응이 이루어질 수 있다. 특히, 양호한 제반 물성을 가지는 고흡수성 수지를 제조하기 위해, 상기 표면 가교 공정 조건은 최대 반응온도 약 160℃ 이상, 혹은 약 180 내지 200℃, 최대 반응온도에서의 유지 시간 약 20분 이상, 혹은 약 20분 이상 1시간 이하의 조건으로 될 수 있다. 또한, 최초 반응 개시시의 온도, 예를 들어, 약 100℃ 이상, 혹은 약 160 내지 170℃의 온도에서, 상기 최대 반응온도에 이르기까지의 승온 시간을 약 10 분 이상, 혹은 약 10 분 이상 1 시간 이하로 제어할 수 있으며, 상술한 표면 가교 공정 조건의 충족에 의해 양호한 제반 물성을 가지는 고흡수성 수지가 제조될 수 있음이 확인되었다.
- [0097] 표면 가교 반응을 위한 승온 수단은 특별히 한정되지 않는다. 열매체를 공급하거나, 열원을 직접 공급하여 가열할 수 있다. 이때, 사용 가능한 열매체의 종류로는 스타, 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.
- [0098] 한편, 상술한 표면 가교 공정을 진행한 후에는, 표면 가교된 고흡수성 수지를 파쇄하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0099] 앞서 설명한 바와 같이 본 명세서에서 용어 '파쇄'는 용어 '분쇄'와 동일한 의미로 사용된다.
- [0100] 상기 고흡수성 수지의 파쇄는 상술한 함수겔 중합체를 조분쇄하기 위한 분쇄 기기 혹은 건조된 함수겔 중합체를 분쇄하기 위한 분쇄기 등을 이용하여 수행될 수 있다. 이렇게 파쇄되어 얻어지는 고흡수성 수지 분말의 입경은 약 150 내지 약 850 μ m 일 수 있다. 또한, 상기 파쇄된 고흡수성 수지를 추가로 분급하여 목적하는 입경의 고흡수성 수지를 얻을 수 있다.
- [0101] 상술한 제조 방법에 따라 수득된 고흡수성 수지는 표면 가교 공정에서 사용된 증점제로 인해 파쇄 후 물성 저하를 최소화할 수 있다. 또한, 표면 가교 공정 시에 무기 물질을 사용하지 않거나 매우 소량을 사용하더라도 우수한 통액성 및 흡수 속도를 나타낼 수 있다. 이에 따라, 상기 고흡수성 수지는 가압 하에서 우수한 흡수 속도를 나타내며, 우수한 흡수 속도 및 통액성으로 인해 재습윤 현상을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [0102] 한편, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상술한 제조 방법으로 수득되는 고흡수성 수지가 제공된다. 이러한 고흡수성 수지는 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 베이스 수지 분말 상에 형성된 표면 가교층을 포함할 수 있다. 그리고, 상기 고흡수성 수지는 하기 식 1의 GBP 감소율이 -55% 내지 0%일 수 있다.
- [0103] [식 1]
- [0104] GBP 감소율(%) = $\{(G_1 - G_0)/G_0\} * 100$
- [0105] 상기 식 1에서
- [0106] G₀는 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지의 초기 겔 베드 투과율이고,
- [0107] G₁는 상기 고흡수성 수지를 볼 밀을 이용하여 300rpm의 조건 하에 20 분간 파쇄하고, 분급하여 얻은 300 내지

600 μ m의 입경을 갖는 고흡수성 수지의 겔 베드 투과율이다.

- [0108] 상기 겔 베드 투과율은 후술하는 방법에 의해 측정되며, 자세한 측정 방법은 후술하기로 한다.
- [0109] 한편, 상기 다른 일 구현예의 고흡수성 수지는 파쇄로 인한 가압 흡수능의 저하율이 매우 낮게 나타난다. 보다 구체적으로, 상기 고흡수성 수지는 하기 식 2의 가압 흡수능 감소율이 -4% 내지 0%일 수 있다.
- [0110] [식 2]
- [0111] 가압 흡수능 감소율(%) = $\{(A_1 - A_0)/A_0\} * 100$
- [0112] 상기 식 2에서
- [0113] A₀는 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지의 초기 가압 흡수능 (계산식 4에 의해 산출되는 가압 흡수능 (5min gel-vac-AUL)) 값이고,
- [0114] A₁는 상기 고흡수성 수지를 볼 밀을 이용하여 300rpm의 조건 하에 20 분간 파쇄하고, 분급하여 얻은 300 내지 600 μ m의 입경을 갖는 고흡수성 수지의 가압 흡수능 (상기 계산식 4에 의해 산출되는 가압 흡수능 (5min gel-vac-AUL)) 값이다.
- [0115] 상기 5min gel-vac-AUL은 후술하는 방법에 의해 측정되며, 자세한 측정 방법은 후술하기로 한다.
- [0116] 부가하여, 상기 다른 일 구현예의 고흡수성 수지는 파쇄 후에도 양호한 기본적인 흡수 제반 성능을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 고흡수성 수지를 볼 밀을 이용하여 300rpm의 조건 하에 20 분간 파쇄하고, 분급하여 입경이 300 내지 600 μ m인 고흡수성 수지를 얻은 후 기본적인 흡수 제반 성능을 평가하면 다음과 같은 특성을 나타낼 수 있다. 즉, 파쇄된 고흡수성 수지는 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)이 30 내지 32 g/g이고, 생리 식염수에 대한 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)이 20 내지 22 g/g이고, 생리 식염수에 대한 자유 팽윤 겔 베드 투과율(GBP)이 12 내지 100 darcy이고, 0.3 psi의 가압 하에 생리 식염수에 5 분간 팽윤시키고 진공 하에 잔여 액체를 제거하여 측정되는 고흡수성 수지의 가압 흡수능(5min gel-vac-AUL)이 17 내지 19 g/g인 특성을 나타낼 수 있다.
- [0117] 상기에서 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 EDANA 법 WSP 241.2의 방법에 따라 측정될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 보수능은 고흡수성 수지를 30분에 걸쳐 생리 식염수에 흡수시킨 후, 다음과 같은 계산식 1에 의해 산출될 수 있다:
- [0118] [계산식 1]
- [0119] CRC(g/g) = $\{[W_2(g) - W_1(g)]/W_0(g)\} - 1$
- [0120] 상기 계산식 1에서,
- [0121] W₀(g)는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고, W₁(g)는 고흡수성 수지를 사용하지 않고, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정된 장치 무게이고, W₂(g)는 상온에서 0.9 중량%의 생리 식염수에 고흡수성 수지를 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에, 고흡수성 수지를 포함하여 측정된 장치 무게이다.
- [0122] 또한, 상기 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)은 EDANA 법 WSP 242.2의 방법에 따라 측정될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 가압 흡수능은 고흡수성 수지를 1 시간에 걸쳐 약 0.9 psi의 가압 하에 생리 식염수에 흡수시킨 후, 하기 계산식 2에 따라 산출될 수 있다:
- [0123] [계산식 2]
- [0124] AUL(g/g) = $[W_4(g) - W_3(g)]/ W_0(g)$
- [0125] 상기 계산식 2에서,
- [0126] W₀(g)는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고, W₃(g)는 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고, W₄(g)는 하중(0.9 psi) 하에 1시간 동안 상기 고흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시킨 후에, 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합

이다.

- [0127] 상기 생리 식염수에 대한 겔 베드 투과율(GBP)은 특허 출원 제 2014-7018005호에 기재된 이하의 방법에 따라 다르시(Darcy) 또는 cm^2 의 단위로 측정될 수 있다. 1darcy는 1cm 당 1기압의 압력 구배 하에서 1cP의 점성도를 가진 액체가 1cm^2 을 통하여 1초당 1mm를 유동하는 것을 의미한다. 겔 베드 투과율은 면적과 동일한 단위를 가지며 1darcy는 $0.98692 \times 10^{-12} \text{ m}^2$ 또는 $0.98692 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ 과 같다.
- [0128] 보다 구체적으로, 본 명세서에서 GBP는 0 psi의 자유 팽윤 상태라 불리는 상태하에서 팽윤된 겔 층(또는 베드)에 대한 침투도(또는 투과율)(Gel Bed Permeability(GBP) Under Opsi Swell Pressure Test)를 의미하며, 상기 GBP는 도 1 내지 도 3에 나타난 장치를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0129] 도 1 내지 도 3을 참조하면, GBP를 측정하기 위한 장치(500)에서 시험 장치 조립체(528)는 샘플 용기(530) 및 플런저(536)를 포함한다. 플런저는 종축 아래로 뚫린 실린더 홀을 갖는 샤프트(538) 및 샤프트의 바닥에 위치한 헤드(550)를 포함한다. 샤프트 홀(562)의 직경은 약 16mm이다. 플런저 헤드는, 예를 들면, 접촉체에 의해 샤프트에 부착되어 있다. 12개의 구멍(544)이 샤프트의 방사축으로 뚫려 있으며, 90° 마다 위치한 3개의 구멍의 직경은 약 6.4mm이다. 샤프트(538)는 LEXAN 막대 또는 동등한 재료로부터 기계 가공되며, 외경이 약 2.2cm이고 내경이 약 16mm이다. 플런저 헤드(550)는 7개의 내측 구멍(560)과 14개의 외측 구멍(554)을 가지며, 모든 구멍의 직경은 약 8.8mm이다. 또한 약 16mm의 구멍이 샤프트와 일직선으로 되어 있다. 플런저 헤드(550)는 LEXAN 막대 또는 균등한 재료로부터 기계 가공되며, 높이가 약 16mm이고, 직경은 최소한의 벽 간격(wall clearance)을 갖고 실린더(534) 내부에 꼭 맞지만 여전히 자유롭게 움직일 정도의 크기로 만들어져 있다. 플런저 헤드(550)와 샤프트(538)의 총 길이는 약 8.25cm이지만, 샤프트의 상부에서 기계 가공되어 플런저(536)의 원하는 크기를 획득할 수 있다. 플런저(536)는 2축으로 신장되어 팽팽하고, 플런저(536)의 하단에 부착된 100 mesh의 스테인리스 강 클로스 스크린(564)을 포함한다. 스크린을 플런저 헤드(550)에 확실하게 접촉시키는 적절한 용매를 사용하여 플런저 헤드(550)에 부착시킨다. 과잉의 용매가 스크린의 개구부로 이동하여, 액체 유동을 위한 구멍 면적을 감소시키는 것을 피하도록 주의해야 한다. IPS Corporation(사업장 소재지: 미국 캘리포니아주 가테나)의 아크릴 용매 Weld-on 4가 적합하게 이용될 수 있다. 샘플 용기(530)는 실린더(534) 및 2축으로 신장되어 팽팽하고 실린더(534)의 하단에 부착된 400 mesh 스테인리스 강 클로스 스크린(566)을 포함한다. 스크린을 실린더에 확실하게 접촉시키는 적절한 용매를 사용하여 실린더에 부착시킨다. 과잉의 용매가 스크린의 개구부로 이동하여, 액체 유동을 위한 구멍 면적을 감소시키는 것을 피하도록 주의해야 한다. IPS Corporation(사업장 소재지: 미국 캘리포니아주 가테나)의 아크릴 용매 Weld-on 4가 적합하게 이용될 수 있다. 도 2에 568로 표시된 겔 입자 샘플(팽윤된 고흡수성 수지)은, 시험하는 동안에 실린더(534) 내부의 스크린(566) 위에 받쳐져 있다.
- [0130] 실린더(534)는 투명한 LEXAN 막대 또는 균등한 재료에 구멍을 뚫거나, LEXAN 관(tubing) 또는 균등한 재료를 절단하여, 내경이 약 6cm(예를 들면, 단면적이 약 28.27cm^2), 벽 두께가 약 0.5cm, 높이가 약 7.95cm로 제조될 수 있다. 스텝은 외경 66mm를 갖는 부위(534a)가 실린더(534)의 바닥 31mm에 존재하도록 실린더(534)의 외경을 기계 가공하여 형성할 수 있다. 부위(534a)의 직경을 맞게 하는 오-링(540)을 스텝의 상부에 둘 수 있다.
- [0131] 환형 추(annular weight)(548)는 직경 약 2.2cm 깊이 1.3cm의 반대로 뚫어진(counter-bored) 홀을 갖고, 따라서 이것은 샤프트(538) 상으로 자유롭게 미끄러진다. 환형 추는 또한 약 16mm의 스루-보어(thru-bore)(548a)를 갖는다. 환형 추(548)는 스테인리스강 또는 0.9 중량%의 생리 식염수(염화나트륨 수용액)에 의한 부식에 저항할 수 있는 다른 적합한 재료로 만들어질 수 있다. 플런저(536)와 환형 추(548)의 조합 중량은 약 596g과 같으며, 이것은, 샘플(568)에 가해지는 압력이 약 28.27cm^2 의 샘플 면적에 걸쳐 약 0.3psi 또는 약 $20.7\text{dyne}/\text{cm}^2$ (2.07kPa)인 것에 상응한다.
- [0132] GBP를 시험하는 동안에 시험 용액이 시험 장치를 통과하여 유동할 때, 샘플 용기(530)는 일반적으로 웨어(weir)(600) 상에 놓인다. 웨어의 목적은 샘플 용기(530)의 상부에서 오버플로우하는 액체를 우회시키는 것이며, 오버플로우 액체는 별도의 수집 장치(601)로 우회시킨다. 웨어는 비커(603)가 놓여 있는 저울(602) 위에 위치시켜, 팽윤된 샘플(568)을 통과하는 생리 식염수를 수집할 수 있다.
- [0133] "자유 팽윤" 조건하에 겔 베드 투과율 시험을 수행하기 위해, 추(548)가 장치된 플런저(536)를 빈 샘플 용기(530) 안에 위치시키고, 적합한 게이지를 사용하여 정확도 0.01mm까지, 추(548)의 상부로부터 샘플 용기(530)의 바닥까지의 높이를 측정한다. 측정하는 동안에 두께 게이지가 인가하는 힘은 가능한 작아야 하며, 바람직하게는 약 0.74N 미만이다. 다중 시험 장치를 사용하는 경우, 각각의 비어 있는 샘플 용기(530), 플런저(536) 및 추

(548)와 이들이 사용된 트랙을 유지하는 것이 중요하다.

[0134] 또한, 샘플 용기(530)가 놓여 있는 받침대(base)는 편평하고, 추(548)의 표면은 샘플 용기(530)의 바닥 표면과 평행한 것이 바람직하다. 그리고, GBP를 측정할 고흡수성 수지로부터 시험할 샘플을 준비한다. 일 예로, 미국 표준 30 mesh 스크린은 통과하고, 미국 표준 50 mesh 스크린 위에는 유지되는 약 300 내지 약 600 μ m의 입경을 갖는 고흡수성 수지로 시험 샘플을 준비한다. 약 2.0g의 샘플을 샘플 용기(530) 안에 넣고, 샘플 용기의 바닥 위에 골고루 펼친다. 이어서, 플런저(536)와 추(548)는 들어 있지 않고 2.0g의 샘플이 담긴 이 용기를 0.9 중량 %의 생리 식염수 속에 약 60분 동안 담가서 무가압 하에서 샘플이 팽윤되도록 한다. 이때, 샘플 용기(530)가 액체 저장소의 바닥보다 약간 올라오도록 샘플 용기(530)를 액체 저장소 내에 위치한 mesh 위에 올려 놓는다. 상기 mesh로는 샘플 용기(530)로의 생리 식염수의 이동에 영향을 미치지 않는 것을 사용할 수 있다. 이러한 mesh로는 Eagle Supply and Plastic(사업장 소재지: 미국 위스콘신주 애플튼)의 부품 번호 7308이 사용될 수 있다. 포화되는 동안 생리 식염수의 높이는 샘플 용기 내의 표면이 생리 식염수가 아니라 샘플에 의해 규정되도록 조절될 수 있다.

[0135] 이 기간의 종료시에, 플런저(536)와 추(548)의 조립체를 샘플 용기(530) 내의 포화된 샘플(568) 위에 올려놓은 다음, 샘플 용기(530), 플런저(536), 추(548) 및 샘플(568)을 용액으로부터 꺼낸다. 이후, GBP 측정 전에, 샘플 용기(530), 플런저(536), 추(548) 및 샘플(568)을 편평하고 큰 그리드의 균일한 두께의 비-변형성 플레이트 상에 약 30초 동안 그대로 둔다. 상기 플레이트는 샘플 용기 내의 액체가 표면 장력으로 인해 편평한 표면 상으로 방출되는 것을 방지할 것이다. 이 플레이트는 전체 치수가 7.6cm x 7.6cm이며, 각각의 그리드 치수는 길이 1.59cm x 폭 1.59cm x 깊이 1.12cm일 수 있다. 적합한 플레이트 재료는 McMaster Carr Supply Company(사업장 소재지: 미국 일리노이즈주 시카고)로부터 입수 가능한 포물선형 확산판, 카탈로그 번호 1624K27이며, 이것은 적절한 치수로 절단되어 사용될 수 있다.

[0136] 그리고, 초기 높이 측정으로부터 제로 지점이 변하지 않았다면, 앞서 사용한 것과 동일한 두께 게이지를 사용하여, 추(548)의 상부로부터 샘플 용기(530)의 바닥까지의 높이를 다시 측정한다. 높이 측정은 두께 게이지를 장치한 후 가능한 한 빨리 이루어져야 한다. 빈 샘플 용기(530) 안에 플런저(536) 및 추(548)가 위치한 빈 조립체의 높이 측정값을 샘플(568)을 포화시킨 후에 획득된 높이 측정값에서 빼야 한다. 그 결과 수득된 값이 포화된 샘플(568)의 두께 또는 높이 "H"이다. 또한, 포화된 샘플(568)을 포함하는 조립체에 플레이트가 포함되어 있다면, 빈 조립체의 높이 측정 시에도 플레이트를 포함하여 높이를 측정하여야 한다.

[0137] GBP 측정은 포화된 샘플(568), 플런저(536) 및 추(548)가 들어 있는 샘플 용기(530) 안으로 0.9% 생리 식염수를 전달하는 것으로 시작된다. 생리 식염수가 실린더(534)의 상부로 오버플로우되도록 용기 안으로의 생리 식염수의 유량(flow rate)을 조정하고, 이에 의해 샘플 용기(530)의 높이와 동등한 일관된 헤드 압력이 나타나도록 한다. 계기 펌프(604) 등이 구비된 실린더의 상부로부터 소량이지만 일관된 양의 오버플로우를 확보하기에 충분한 임의의 수단에 의해 생리 식염수를 첨가할 수 있다. 오버플로우 액체는 별도의 수집 장치(601) 안으로 우회시킨다. 저울(602) 및 비커(603)를 사용하여, 샘플(568)을 통과하는 용액의 양 대 시간을 중량측정법으로 측정한다. 일단 오버플로우가 시작되면, 60초 이상 동안 매초마다 저울(602)로부터 데이터 포인트들을 수집한다. 데이터 수집은 수동으로 또는 데이터 수집 소프트웨어를 사용하여 획득할 수 있다. 팽윤된 샘플(568)을 통과하는 유량(Q)은, 샘플(568)을 통과하는 액체(g) 대 시간(sec)의 선형 최소제곱 적합(linear least-square fit)에 의해 g/sec 단위로 결정한다.

[0138] 이렇게 얻어진 데이터를 이용하여 다음의 계산식 3에 따라 상기 GBP(cm²)를 산출하여 겔 베드 투과율을 확인할 수 있다.

[0139] [계산식 3]

[0140]
$$K = [Q * H * \mu] / [A * \rho * P]$$

[0141] 상기 계산식 3에서,

[0142] K는 겔 베드 투과율 (cm²)이고,

[0143] Q는 유량 (g/sec)이고,

[0144] H는 팽윤된 샘플의 높이(cm)이고,

[0145] μ 는 액체 점도(P)(이번 시험에 사용하는 시험 용액의 점도는 약 1cP)이고,

- [0146] A는 액체 유동에 대한 단면적(이번 시험에 사용하는 샘플 용기에 대해서는 28.27cm^2)이고,
- [0147] ρ 는 액체 밀도(g/cm^3)(이번 시험에 사용하는 시험 용액에 대해서는 약 $1\text{ g}/\text{cm}^3$)이고,
- [0148] P는 정수압(dyne/cm^2)(정상적으로는 약 $7,797\text{dyne}/\text{cm}^2$)이다.
- [0149] 정수압은 식 $P = \rho * g * h$ 로부터 계산되며, 여기서 ρ 는 액체 밀도(g/cm^3)이고, g 는 중력 가속도(공칭적으로 $981\text{cm}/\text{sec}^2$)이고, h 는 액체 높이(예를 들면, 본 명세서에 기재된 GBP 시험에 대해서는 7.95cm)이다.
- [0150] 마지막으로, 0.3 psi의 가압 하에 생리 식염수에 5 분간 팽윤시키고 진공 하에 잔여 액체를 제거하여 측정되는 고흡수성 수지의 가압 흡수능(5min gel-vac-AUL)은 가압 하의 흡수 속도 및 성능을 평가하기 위한 인자로 다음과 같이 측정될 수 있다. 우선, 약 0.3 psi의 가압 하에서 고흡수성 수지에 5분에 걸쳐 생리 식염수를 흡수시킨다. 그리고, 고흡수성 수지에 흡수되지 않은 잔여 액체를 진공 하에 제거한다. 이때, 고흡수성 수지 입자들 사이에 흡수되지 않은 잔여 액체는 제거되며, 고흡수성 수지에 흡수된 액체는 진공 하에 제거되지 않는다. 이러한 5min gel-vac-AUL 측정 방법에 따르면, 기존의 가압 흡수능 측정 방법과는 달리 고흡수성 수지 입자 사이에 존재할 수 있는 잔여 액체가 측정 값에 영향을 미치지 않아 보다 명확하게 고흡수성 수지의 가압 흡수능을 평가할 수 있다.
- [0151] 상기 고흡수성 수지의 5min gel-vac-AUL은 하기 계산식 4를 통해 산출할 수 있다:
- [0152] [계산식 4]
- [0153] $5\text{min gel-vac-AUL}(\text{g}/\text{g}) = [W_6(\text{g}) - W_5(\text{g})] / W_0(\text{g})$
- [0154] 상기 계산식 4에서,
- [0155] $W_0(\text{g})$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고,
- [0156] $W_5(\text{g})$ 는 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고,
- [0157] $W_6(\text{g})$ 는 하중(0.3 psi) 하에 5 분 동안 상기 고흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시키고, 잔여 액체를 진공 장치로 제거한 후에 측정된 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.
- [0158] 상기 계산식 1, 2 및 4에 기재된 $W_0(\text{g})$ 는 고흡수성 수지를 생리 식염수에 흡수시키기 전의 초기 무게(g)에 해당하는 것으로, 각각 동일하거나 상이할 수 있다.
- [0159] 상기와 같은 물성을 통해, 일 구현예의 제조 방법은 파쇄 후의 물성 감소를 효과적으로 방지할 수 있음이 확인된다. 특히, 상기 제조 방법은 고흡수성 수지의 파쇄로 인해 현저한 물성 감소가 불가피한 통액성 저하를 최소화할 수 있다.
- [0160] 이에 따라, 상기 다른 일 구현예의 고흡수성 수지는 파쇄 후 물성 저하를 최소화하여 기본적인 흡수 제반 성능이 우수할 뿐 아니라 우수한 통액성과 뛰어난 무가압 및 가압 하의 흡수 속도를 나타낼 수 있다. 그 결과, 상기 고흡수성 수지는 기저귀 등 각종 위생 용품에 적용되어 전체적으로 매우 우수한 물성을 나타낼 수 있다.
- [0163] 이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로든 한정되는 것은 아니다.
- [0165] 실시예 1: 고흡수성 수지의 제조
- [0166] 아크릴산에 0.5%로 희석된 IRGACURE 819 개시제 11g (단량체 조성물에 대하여 110 ppm)과 아크릴산에 5%로 희석된 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA, 분자량 400) 26g을 혼합한 용액 (A 용액)을 제조하였다.
- [0167] 그리고, 에틸렌 옥사이드가 9 몰%로 포함된 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated-TMPTA,

TMP(EO)9TA, M-3190 미원스페셜티 케미칼사)를 아크릴산에 5%로 희석한 용액 (B 용액)을 제조하였다.

- [0168] 25℃로 미리 냉각된 열매체가 순환되는 자켓으로 둘러 싸여진 2L 용량의 유리 반응기에 상기 A 용액 37g을 주입하고, B 용액 14g을 주입하였다. 그리고, 상기 유리 반응기에, 24% 가성소다 용액 800g (C 용액)을 서서히 적가하여 혼합하였다. 상기 C 용액의 적가 시에는 중화열에 의해 혼합 용액의 온도가 약 72℃ 이상까지 상승하여 혼합 용액이 냉각되기를 기다렸다. 이렇게 얻어진 혼합 용액에서 아크릴산의 중화 정도는 약 70몰%이었다.
- [0169] 이어서, 상부에 광조사 장치가 장착되어 있고 내부가 80℃로 예열된 정방향 중합기 내에 설치된 Vat 형태의 트레이(tray, 가로 15cm X 세로 15cm)에 상기에서 준비한 혼합 용액을 부었다. 이후, 상기 혼합 용액에 광을 조사하였다. 광 조사 시부터 약 20초 후에 표면에 겔이 형성되는 것이 확인되었고, 광 조사 시부터 약 30초 후에 중합 반응이 일어나는 것이 확인되었다. 이후, 추가로 2 분간 중합 반응을 진행하고, 중합된 시트를 꺼내어 3cm X 3cm의 크기로 재단하였다. 그리고, 미트 초퍼(meat chopper)를 이용하는 다지기 공정(chopping)을 통해 상기 재단된 시트를 가루(crump)로 제조하였다.
- [0170] 이어서, 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에서 상기 가루(crump)를 건조시켰다. 건조된 가루의 함수량이 약 2% 이하가 되도록 180℃의 핫 에어(hot air)를 15분간 하방에서 상방으로 흐르게 하고, 다시 15분간 상방에서 하방으로 흐르게 하여 상기 가루(crump)를 균일하게 건조시켰다. 건조된 가루를 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850 μ m 크기의 베이스 수지를 얻었다.
- [0171] 이후, 100g의 베이스 수지를, 물 3g, 메탄올 3.5g, 에틸렌 카보네이트 0.4g, 폴리비닐알코올(중량평균분자량: 80,000g/mol, 수화도: 88%) 0.05g, 에어로실 380 (aerosil 380, EVONIK社) 0.05g을 혼합한 가교제 용액과 혼합한 다음 190℃에서 30분 동안 표면 가교 반응을 시켰다. 그리고, 얻어진 생성물을 이용하여 파쇄 전 고흡수성 수지의 물성을 평가하였다.
- [0172] 한편, 상기 생성물을 볼 밀을 이용하여 300rpm 조건 하에서 20분간 파쇄하였다. 그리고, 파쇄된 고흡수성 수지를 미국 표준 30 mesh 스크린 및 미국 표준 50 mesh 스크린을 이용하여 분급함으로써 입경이 약 300 내지 약 600 μ m인 파쇄된 고흡수성 수지를 얻었다. 이를 이용하여 파쇄 후 고흡수성 수지의 물성을 평가하였다.

[0174] 실시예 2: 고흡수성 수지의 제조

[0175] 실시예 1에서 폴리비닐알코올(중량평균분자량: 80,000g/mol, 수화도: 88%)을 0.1g으로 사용하고, 에어로실 380을 사용하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 파쇄 전 고흡수성 수지와 파쇄된 고흡수성 수지를 얻었다.

[0177] 실시예 3: 고흡수성 수지의 제조

[0178] 실시예 1에서 폴리비닐알코올(중량평균분자량: 80,000g/mol, 수화도: 88%) 대신 아라빅 검(중량평균분자량: 600,000g/mol) 0.05g을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 파쇄 전 고흡수성 수지와 파쇄된 고흡수성 수지를 얻었다.

[0180] 실시예 4: 고흡수성 수지의 제조

[0181] 실시예 1에서 폴리비닐알코올(중량평균분자량: 80,000g/mol, 수화도: 88%) 0.05g 대신 폴리에틸렌글리콜(중량평균분자량: 8,000g/mol) 0.1g을 사용하고, 에어로실 380을 사용하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 파쇄 전 고흡수성 수지와 파쇄된 고흡수성 수지를 얻었다.

[0183] 비교예 1: 고흡수성 수지의 제조

[0184] 실시예 1에서 에어로실 380을 0.1g으로 사용하고, 폴리비닐알코올을 사용하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 파쇄 전 고흡수성 수지와 파쇄된 고흡수성 수지를 얻었다.

[0186] 비교예 2: 고흡수성 수지의 제조

- [0187] 실시예 1에서 에어로실 380 0.05g 대신 에어로실 200 (aerosil 200, EVONIK社) 0.1g을 사용하고, 폴리비닐알코올을 사용하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 파쇄 전 고흡수성 수지와 파쇄된 고흡수성 수지를 얻었다.
- [0189] 시험예: 고흡수성 수지의 평가
- [0190] 하기와 같은 방법으로 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에서 제조한 파쇄 전 고흡수성 수지 및 파쇄된 후 고흡수성 수지의 특성을 평가하여 하기 표 1 및 표 2에 나타내었다.
- [0192] (1) 원심분리 보수능 (CRC, Centrifuge Retention Capacity)
- [0193] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에서 제조한 파쇄 전 고흡수성 수지 및 파쇄된 고흡수성 수지의 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 EDANA 법 WSP 241.2의 방법에 따라 측정되었다.
- [0194] 구체적으로, 원심분리 보수능을 측정하고자 하는 고흡수성 수지 중 미국 표준 30 mesh 스크린은 통과하고, 미국 표준 50 mesh 스크린 위에는 유지되는 입경이 300 내지 600 μ m인 고흡수성 수지를 준비하였다.
- [0195] 그리고, 입경이 300 내지 600 μ m인 고흡수성 수지 W_0 (g, 약 0.2g)를 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)하였다. 그리고, 상온에서 0.9 중량%의 생리 식염수에 상기 봉투를 침수시켰다. 30분 후에 봉투를 원심분리기를 사용하여 250G로 3 분간 탈수한 후에 봉투의 무게 W_2 (g)를 측정하였다. 한편, 고흡수성 수지를 넣지 않은 빈 봉투를 이용하여 동일한 조작을 한 후 그때의 무게 W_1 (g)를 측정하였다.
- [0196] 이렇게 얻어진 각 무게를 이용하여 다음의 계산식 1에 의해 원심분리 보수능을 확인하였다.
- [0197] [계산식 1]
- [0198]
$$CRC(g/g) = \{[W_2(g) - W_1(g)]/W_0(g)\} - 1$$
- [0199] 상기 계산식 1에서,
- [0200] W_0 (g)는 입경이 300 내지 600 μ m인 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고,
- [0201] W_1 (g)는 고흡수성 수지를 사용하지 않고, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정된 장치 무게이고,
- [0202] W_2 (g)는 상온에서 0.9 중량%의 생리 식염수에 고흡수성 수지를 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에, 고흡수성 수지를 포함하여 측정된 장치 무게이다.
- [0204] (2) 가압 흡수능(AUL, Absorbency under Load)
- [0205] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에서 제조한 파쇄 전 고흡수성 수지 및 파쇄된 고흡수성 수지의 생리 식염수에 대한 0.9 psi의 가압 흡수능(AUL)은 EDANA 법 WSP 242.2의 방법에 따라 측정되었다.
- [0206] 구체적으로, 내경이 25mm인 플라스틱 원통 하단에 스테인리스제 400 mesh 스크린을 장착하였다. 그리고, 상온 및 50%의 습도 하에서 상기 스크린에 가압 흡수능을 측정하고자 하는 고흡수성 수지 W_0 (g, 약 0.16g)를 균일하게 살포하였다. 이어서, 상기 고흡수성 수지 위에 6.3 kPa (0.9 psi)의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 부가하였다. 이때, 피스톤으로는 외경이 25mm 보다 약간 작아 원통의 내벽과 틈이 없으며, 상하로 자유롭게 움직일 수 있도록 제작된 것을 사용하였다. 그리고, 이렇게 준비된 장치의 무게 W_3 (g)를 측정하였다.
- [0207] 이어서, 직경 150mm의 페트로 접시의 내측에 직경 90mm, 두께 5mm의 유리 필터를 넣고, 상기 페트로 접시에 0.9 중량%의 생리 식염수를 부었다. 이때, 생리 식염수의 수면이 유리 필터의 윗면과 수평이 될 때까지 생리 식염수를 부었다. 그리고, 유리 필터 위에 직경 90mm의 여과지 1장을 놓았다.
- [0208] 이어서, 여과지 위에 준비된 장치를 얹어 장치 내의 고흡수성 수지가 하중 하에서 생리 식염수에 의해 팽윤되도록

록 하였다. 1 시간 후, 팽윤된 고흡수성 수지가 담긴 장치의 무게 $W_4(g)$ 를 측정하였다.

[0209] 이렇게 측정된 무게를 이용하여 다음의 계산식 2에 따라 가압 흡수능을 산출하였다.

[0210] [계산식 2]

[0211]
$$AUL(g/g) = [W_4(g) - W_3(g)] / W_0(g)$$

[0212] 상기 계산식 2에서,

[0213] $W_0(g)$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고, $W_3(g)$ 는 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고, $W_4(g)$ 는 하중(0.9 psi) 하에 1 시간 동안 상기 고흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시킨 후에, 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.

[0215] (3) 겔 베드 투과율 (GBP, Gel Bed Permeability)

[0216] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에서 제조한 과제 전 고흡수성 수지 및 과제된 고흡수성 수지의 생리 식염수에 대한 자유 팽윤 겔 베드 투과율(GBP)은 특허 출원 제2014-7018005호에 기재된 이하의 방법에 따라 측정되었다.

[0217] 구체적으로, 자유 팽윤 GBP를 측정하기 위해 도 1 내지 도 3에 도시한 장치를 이용하였다. 우선, 추(548)가 장치된 플런저(536)를 빈 샘플 용기(530) 안에 위치시키고, 적합한 케이지를 사용하여 정확도 0.01mm까지, 추(548)의 상부로부터 샘플 용기(530)의 바닥까지의 높이를 측정하였다. 측정하는 동안, 두께 케이지가 인가하는 힘은 약 0.74N 미만으로 조절되었다.

[0218] 한편, GBP를 측정하고자 하는 고흡수성 수지 중 미국 표준 30 mesh 스크린은 통과하고, 미국 표준 50 mesh 스크린 위에는 유지되는 고흡수성 수지를 선별하여 입경이 300 내지 600 μ m인 고흡수성 수지를 얻었다.

[0219] 이렇게 분급된 약 2.0g의 고흡수성 수지를 샘플 용기(530) 안에 넣고, 샘플 용기의 바닥 위에 골고루 펼쳤다. 이어서, 플런저(536)와 추(548)가 포함되지 않은 상태의 이 용기를 0.9% 생리 식염수 속에 약 60 분간 담가 무가압 하에서 고흡수성 수지를 팽윤시켰다. 이때, 샘플 용기(530)가 액체 저장소의 바닥보다 약간 올라오도록 샘플 용기(530)를 액체 저장소 내에 위치한 mesh 위에 올려 놓았으며, 상기 mesh로는 샘플 용기(530)로의 생리 식염수의 이동에 영향을 미치지 않는 것을 사용하였다. 포화되는 동안 생리 식염수의 높이를 샘플 용기 내의 표면이 생리 식염수가 아니라 팽윤된 고흡수성 수지에 의해 규정되도록 조절하였다.

[0220] 이 기간의 종료시에, 플런저(536)와 추(548)의 조립체를 샘플 용기(530) 내의 팽윤된 고흡수성 수지(568) 위에 올려놓은 다음, 샘플 용기(530), 플런저(536), 추(548) 및 팽윤된 고흡수성 수지(568)를 용액으로부터 꺼냈다. 이후, GBP 측정하기 전에, 샘플 용기(530), 플런저(536), 추(548) 및 팽윤된 고흡수성 수지(568)를 편평하고 큰 그리드의 균일한 두께의 비-변형성 플레이트 상에 약 30초 동안 그대로 두었다. 그리고, 앞서 사용한 것과 동일한 두께 케이지를 사용하여, 추(548)의 상부로부터 샘플 용기(530)의 바닥까지의 높이를 다시 측정하였다. 그리고, 앞서 추(548)가 장치된 플런저(536)를 빈 샘플 용기(530) 안에 위치시킨 장치의 높이 측정값을 팽윤된 고흡수성 수지(568)가 포함된 장치의 높이 측정값에서 제하여 팽윤된 고흡수성 수지의 두께 혹은 높이 "H"를 구하였다.

[0221] GBP 측정을 위해, 팽윤된 고흡수성 수지(568), 플런저(536) 및 추(548)가 들어 있는 샘플 용기(530) 안으로 0.9 중량% 생리 식염수를 유동시켰다. 생리 식염수가 실린더(534)의 상부로 오버플로우되도록 샘플 용기(530) 안으로의 생리 식염수의 유량(flow rate)을 조정하여 샘플 용기(530)의 높이와 동등한 일관된 헤드 압력이 나타나도록 하였다. 그리고, 저울(602) 및 비커(603)를 사용하여, 팽윤된 고흡수성 수지(568)를 통과하는 용액의 양 대 시간을 중량측정법으로 측정하였다. 일단 오버플로우가 시작되면, 60초 이상 동안 매초마다 저울(602)로부터 데이터 포인트들을 수집하였다. 팽윤된 고흡수성 수지(568)를 통과하는 유량(Q)은, 팽윤된 고흡수성 수지(568)를 통과하는 유체(g) 대 시간(sec)의 선형 최소제곱 적합(linear least-square fit)에 의해 g/sec 단위로 결정하였다.

[0222] 이렇게 얻어진 데이터 값을 이용하여 다음의 계산식 3에 따라 상기 GBP(cm^2)를 산출하였다.

- [0223] [계산식 3]
- [0224] $K = [Q * H * \mu] / [A * \rho * P]$
- [0225] 상기 계산식 3에서,
- [0226] K는 겔 베드 투과율 (cm^2)이고,
- [0227] Q는 유량 (g/sec)이고,
- [0228] H는 팽윤된 고흡수성 수지의 높이(cm)이고,
- [0229] μ 는 액체 점도(P)(이번 시험에 사용한 생리 식염수의 점도는 약 1cP)이고,
- [0230] A는 액체 유동에 대한 단면적(이번 시험에 사용한 샘플 용기에 대해서는 28.27cm^2)이고,
- [0231] ρ 는 액체 밀도(g/cm^3)(이번 시험에 사용한 생리 식염수에 대해서는 약 1g/cm^3)이고,
- [0232] P는 정수압(dyne/cm^2)(정상적으로는 약 $7,797\text{dyne/cm}^2$)이다.
- [0233] 정수압은 식 $P = \rho * g * h$ 로부터 계산되며, 여기서 ρ 는 액체 밀도(g/cm^3)이고, g 는 중력 가속도(공칭적으로 981cm/sec^2)이고, h 는 유체 높이(예를 들면, 본 명세서에 기재된 GBP 시험에 대해서는 7.95cm)이다.
- [0234] 최소 2개의 샘플을 시험하고, 그 결과를 평균하여 고흡수성 수지의 자유 팽윤 GBP를 결정하고, 단위를 darcy로 변환($1\text{darcy} = 0.98692 \times 10^{-8} \text{cm}^2$)하여 표 2에 나타내었다.
- [0236] (4) 5min gel-vac-AUL
- [0237] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2에서 제조한 파쇄 전 고흡수성 수지 및 파쇄된 고흡수성 수지의 5min gel-vac-AUL은 하기 방법에 따라 측정되었다.
- [0238] 구체적으로, 내경이 25mm인 플라스틱 원통 하단에 스테인리스제 400 mesh 스크린을 장착하였다. 그리고, 상온 및 50%의 습도 하에서 상기 스크린에 5min gel-vac-AUL을 측정하고자 하는 고흡수성 수지 $W_0(\text{g})$ 를 균일하게 살포하였다. 이어서, 상기 고흡수성 수지 위에 0.3 psi의 하중을 균일하게 부여할 수 있는 피스톤을 추가하였다. 이때, 피스톤으로는 외경이 25mm 보다 약간 작아 원통의 내벽과 틈이 없으며, 상하로 자유롭게 움직일 수 있도록 제작된 것을 사용하였다. 그리고, 이렇게 준비된 장치의 무게 $W_5(\text{g})$ 를 측정하였다.
- [0239] 이어서, 직경 150mm의 페트로 접시의 내측에 직경 90mm, 두께 5mm의 유리 필터를 넣고, 상기 페트로 접시에 0.9 중량%의 생리 식염수를 부었다. 이때, 생리 식염수의 수면이 유리 필터의 윗면과 수평이 될 때까지 생리 식염수를 부었다. 그리고, 유리 필터 위에 직경 90mm의 여과지 1장을 놓았다.
- [0240] 이어서, 여과지 위에 준비된 장치를 얹어 장치 내의 고흡수성 수지가 하중 하에서 생리 식염수에 의해 팽윤되도록 하였다. 5분 후, 진공 펌프를 이용하여 잔여 액체를 제거하였다. 이때, 팽윤된 고흡수성 수지 입자들 사이의 흡수되지 않은 잔여 액체가 제거되었다. 이후, 고흡수성 수지가 담긴 장치의 무게 $W_6(\text{g})$ 를 측정하였다.
- [0241] 이렇게 측정된 무게를 이용하여 다음의 계산식 4에 따라 5min gel-vac-AUL을 산출하였다.
- [0242] [계산식 4]
- [0243] $5\text{min gel-vac-AUL}(\text{g/g}) = [W_6(\text{g}) - W_5(\text{g})] / W_0(\text{g})$
- [0244] 상기 계산식 4에서,
- [0245] $W_0(\text{g})$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고,
- [0246] $W_5(\text{g})$ 는 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고,
- [0247] $W_6(\text{g})$ 는 하중(0.3 psi) 하에 5 분 동안 상기 고흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시키고, 팽윤된 고흡수성 수지

입자들 사이의 잔여 액체를 진공 펌프로 제거한 후에 측정된 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.

표 1

	CRC [g/g]			0.9 AUL [g/g]		
	파쇄 전	파쇄 후	증감율[%]	파쇄 전	파쇄 후	증감율[%]
실시예 1	30.4	31.4	3.2	22.3	20.8	-7.2
실시예 2	29.8	31.1	4.2	22.8	21.4	-6.5
실시예 3	29.4	31.0	5.2	22.0	21.1	-4.3
실시예 4	30.7	31.5	2.5	22.0	20.9	-5.3
비교예 1	30.4	31.0	1.9	21.1	19.9	-6.0
비교예 2	30.0	30.9	2.9	21.0	19.5	-7.7

[0249]

표 2

	GBP [darcy]			5min gel-vac AUL [g/g]		
	파쇄 전	파쇄 후	증감율[%]	파쇄 전	파쇄 후	증감율[%]
실시예 1	30.5	17.3	-43.3	18.5	18.0	-2.8
실시예 2	27.5	15.2	-44.7	18.6	18.3	-1.6
실시예 3	34.0	16.0	-52.9	18.5	18.0	-2.8
실시예 4	30.0	14.5	-51.7	18.5	18.2	-1.6
비교예 1	38.0	9.0	-76.3	17.5	16.5	-6.1
비교예 2	36.0	10.0	-72.2	18.0	17.2	-4.7

[0250]

상기 표 1 및 표 2에서 증감율은 파쇄 후의 측정 값에서 파쇄 전의 측정 값을 뺀 값을 파쇄 전의 측정 값으로 나눈 후 100을 곱하여 산출하였다.

[0251]

상기 표 1 및 표 2를 참조하면, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지는 우수한 흡수 제반 성능을 나타낼 뿐 아니라, 기존의 고흡수성 수지 대비 파쇄 후 현저하게 감소된 물성 저하율을 보이는 것이 확인된다.

[0252]

부호의 설명

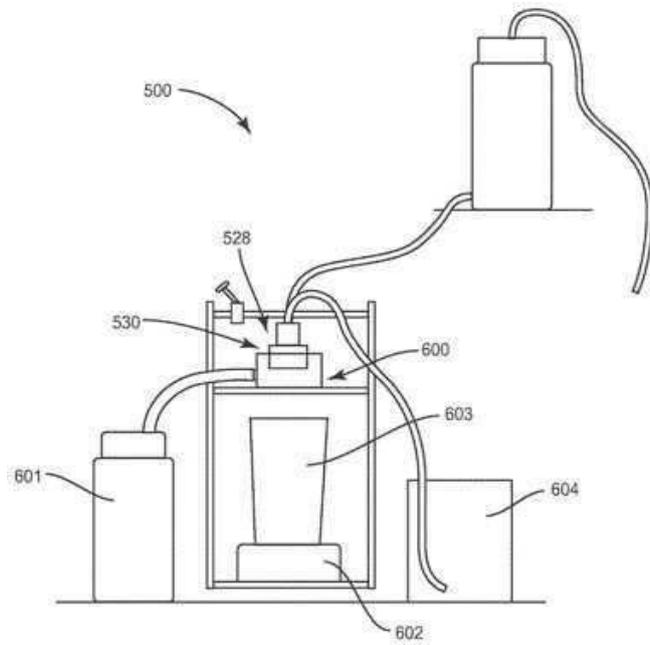
[0254]

- 500: GBP 측정 장치
- 528: 시험 장치 조립체
- 530: 샘플 용기
- 534: 실린더
- 534a: 외경 66mm를 갖는 부위
- 536: 플런저
- 538: 시프트
- 540: 오-링
- 544, 554, 560: 구멍
- 548: 환형 추
- 548a: 스루-보어
- 550: 플런저 헤드
- 562: 샤프트 홀

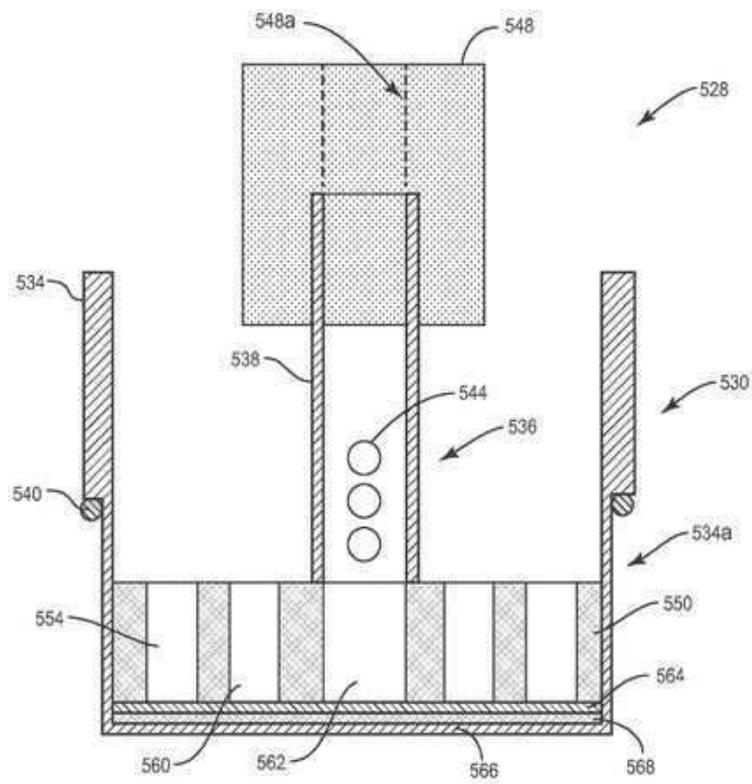
- 564: 100 mesh의 스테인리스 강 클로스 스크린
- 566: 400 mesh 스테인리스 강 클로스 스크린
- 568: 샘플
- 600: 웨어
- 601: 수집 장치
- 602: 저울
- 603: 비커
- 604: 계기 펌프

도면

도면1



도면2



도면3

