



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0041644
(43) 공개일자 2020년04월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/24 (2006.01) C08F 2/01 (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
C08J 9/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 3/245 (2013.01)
C08F 2/01 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0121993
(22) 출원일자 2018년10월12일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
허성범
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
원태영
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
한창훈
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
유미특허법인

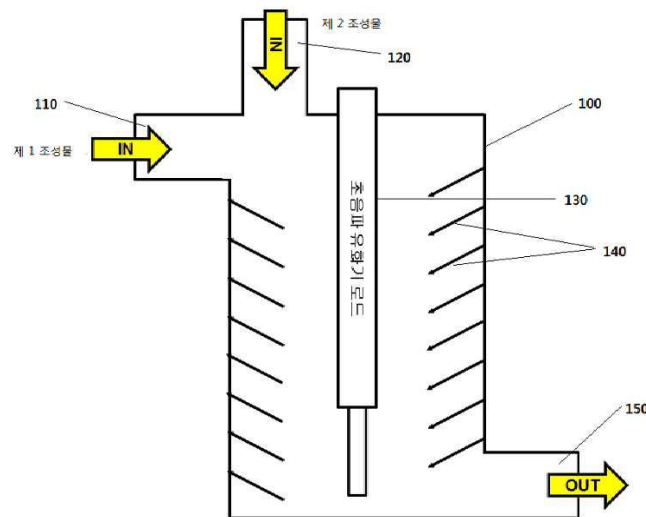
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 고흡수성 수지의 제조 방법 및 고흡수성 수지

(57) 요약

본 발명은 발포제의 사용량을 줄이면서도, 보다 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지의 제조를 가능케 하는 고흡수성 수지의 제조 방법 및 이로부터 제조된 고흡수성 수지에 관한 것이다. 상기 고흡수성 수지의 제조 방법은 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제 및 개시제를 포함하는 제 1 조성물과, 탄산염계 발포제 및 유기산을 포함한 제 2 조성물을 초음파 유화기에서 혼합하여 단량체 조성물을 형성하는 단계; 상기 단량체 조성물을 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 표면 가교제 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함하는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08J 3/075 (2013.01)

C08J 3/12 (2013.01)

C08J 9/08 (2013.01)

C08J 2205/022 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제 및 개시제를 포함하는 제 1 조성물과, 탄산염계 발포제 및 유기산을 포함한 제 2 조성물을 초음파 유화기에서 혼합하여 단량체 조성물을 형성하는 단계;

상기 단량체 조성물을 가교 중합하여 합수겔 중합체를 형성하는 단계;

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

표면 가교제 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 유기산은 구연산을 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 탄산염계 발포제는 소듐 바이카보네이트 및 소듐 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 조성물은 용액 상태로 공급되고, 상기 제 2 조성물은 고체 상태로 공급되어 상기 초음파 유화기 내에서 제 1 조성물에 용해 및 혼합되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 유기산은 단량체 조성물의 전체 중량에 대해 0.1 내지 1.0 중량%의 함량으로 사용되며, 상기 탄산염계 발포제는 단량체 조성물의 전체 중량에 대해 0.1 내지 1.0 중량%의 함량으로 사용되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 초음파 유화기는 제 1 조성물 공급관 및 제 2 조성물 공급관이 각각 형성된 챔버와, 챔버 내에 형성된 초음파 발생부와, 상기 챔버의 내벽에 형성된 복수 단의 교반 수단과, 단량체 조성물 배출관을 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 교반 수단은 상기 챔버의 하부를 향하도록 상기 챔버의 내벽에 사선으로 결합된 복수의 돌출 벽을 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 8

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제 1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및

상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서,

상기 고흡수성 수지는 볼텍스법에 의한 흡수 속도가 5 내지 19초이고, 상기 고흡수성 수지 1 g이 5분 동안 흡수한 염수량(suction power)이 22 mL/g 이상인 고흡수성 수지.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 고흡수성 수지는 EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정된 원심분리 보수능(CRC)이 27 내지 37 g/g 인 고흡수성 수지.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 고흡수성 수지는 EDANA 법 WSP 242.3에 따라 측정된 0.7 psi의 가압 흡수능(AUP)이 15 내지 28 g/g인 고흡수성 수지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 발포제의 사용량을 줄이면서도, 보다 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지의 제조를 가능케 하는 고흡수성 수지의 제조 방법 및 이로부터 제조된 고흡수성 수지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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 종이 기저귀 등 위생 용품 외에 원예용 토양 보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품 유통 분야에서의 신선도 유지제, 및 점질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

[0003] 가장 많은 경우에, 이러한 고흡수성 수지는 기저귀나 생리대 등 위생재 분야에서 널리 사용되고 있다. 이러한 위생재 내에서, 상기 고흡수성 수지는 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 있다.

[0004] 이와 같이, 펄프의 함량이 감소되거나, 펄프가 사용되지 않은 위생재의 경우, 상대적으로 고흡수성 수지가 높은 비율로 포함되며, 이러한 고흡수성 수지 입자들이 위생재 내에 불가피하게 다층으로 포함된다. 이렇게 다층으로 포함되는 전체적인 고흡수성 수지 입자들이 보다 효율적으로 소변 등의 액체를 흡수하기 위해서는, 상기 고흡수성 수지가 기본적으로 높은 흡수 성능 및 흡수 속도를 나타낼 필요가 있다.

[0005] 이에 따라, 최근 들어서는 보다 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지를 제조 및 제공하고자 하는 시도가 계속적으로 이루어지고 있다.

[0006] 흡수 속도를 높이기 위한 가장 일반적인 방법으로는 고흡수성 수지의 내부에 다공성 구조를 형성하여 고흡수성 수지의 표면적을 넓히는 방법을 들 수 있다.

[0007] 이와 같이, 고흡수성 수지의 표면적을 넓히기 위해, 기존에는 탄산염계 발포제를 사용하여 가교 중합을 진행함

에 따라 베이스 수지 분말 내에 다공성 구조를 형성하거나, 계면 활성제 및/또는 분산제 등의 존재 하에 단량체 조성물 내에 기포를 도입한 후 가교 중합을 진행하여 상기 다공성 구조를 형성하는 방법 등을 적용하였다.

[0008] 그런데, 이전에 알려진 어떠한 방법으로도 일정 수준 이상의 흡수 속도는 달성하기 어려워 추가적인 흡수 속도 향상을 가능케 하는 기술의 개발이 계속적으로 요청되어 왔다.

[0009] 더구나, 기존 방법에 의해 흡수 속도가 더욱 향상된 고흡수성 수지를 얻기 위해서는, 불가피하게 과도한 함량의 발포제 등의 사용을 수반하게 되는 바, 그 결과 고흡수성 수지의 제반 물성, 예를 들어, 기본적인 흡수 성능 또는 흡인력 등이 저하되는 단점이 나타나게 되었다.

[0010] 이에, 발포제의 사용을 줄이면서도, 고흡수성 수지의 흡수 속도를 더욱 향상시킬 수 있는 기술의 개발이 계속적으로 요청되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이에 본 발명은 발포제의 사용량을 줄이면서도, 보다 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지의 제조를 가능케 하는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 또, 본 발명은 상기 제조 방법으로 제조된 보다 향상된 흡수 속도 및 우수한 제반 물성을 나타내는 고흡수성 수지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제 및 개시제를 포함하는 제 1 조성물과, 탄산염계 발포제 및 유기산을 포함한 제 2 조성물을 초음파 유화기에서 혼합하여 단량체 조성물을 형성하는 단계;

[0014] 상기 단량체 조성물을 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계;

[0015] 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및

[0016] 표면 가교제 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

[0017] 본 발명은 또한, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제 1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및

[0018] 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서,

[0019] 상기 고흡수성 수지는 볼텍스법에 의한 흡수 속도가 5 내지 19초이고, 상기 고흡수성 수지 1 g이 5분 동안 흡수한 염수량(suction power)이 22 mL/g 이상인 고흡수성 수지를 제공한다.

[0021] 이하, 발명의 구현예에 따른 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법을 구체적으로 설명하기로 한다.

[0022] 발명의 일 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제 및 개시제를 포함하는 제 1 조성물과, 탄산염계 발포제 및 유기산을 포함한 제 2 조성물을 초음파 유화기에서 혼합하여 단량체 조성물을 형성하는 단계;

[0023] 상기 단량체 조성물을 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계;

[0024] 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및

[0025] 표면 가교제 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.

[0026] 상기 일 구현예의 제조 방법에서는, 탄산염계 발포제와 함께, 구연산 등의 유기산을 사용하며, 탄산염계 발포제 및 구연산과, 단량체 조성물의 나머지 성분들을 각각 초음파 유화기에 공급하여, 초음파의 인가 하에 이들 각

성분을 혼합해 단량체 조성물을 형성하게 된다.

- [0027] 이러한 일 구현예의 방법에 따르면, 발포제와 유기산의 상호 작용으로 인해, 단량체 조성물 내에 다량의 기포가 생성되어 안정화될 수 있다. 특히, 단량체 조성물의 각 성분을 혼합함에 있어서, 초음파 유화기를 적용함에 따라, 이러한 기포의 발생이 더욱 활성화될 수 있으며, 이렇게 발생한 기포를 안정화하여 단량체 조성물 내에 기포들이 장시간 유지되게 할 수 있다.
- [0028] 따라서, 이렇게 형성된 단량체 조성물에 대해 후속 공정을 진행함에 따라, 매우 발달된 다공성 구조를 나타내는 함수겔 중합체 및 고흡수성 수지가 형성될 수 있고, 보다 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지의 제조가 가능하게 된다. 특히, 상기 유기산 및 초음파 유화기의 적용에 따라 발포제의 사용량을 줄이면서도, 보다 향상된 흡수 속도의 달성이 가능하게 되어, 발포제에 의한 물성 저하가 감소되면서도, 우수한 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지의 제조가 가능하게 된다.
- [0029] 한편, 기존에는 상기 유기산이 아닌, 발포제와 함께 유기산의 금속염을 기포 안정제로 사용하는 고흡수성 수지의 제조 방법이 고려된 바 있다. 그러나, 이러한 유기산의 금속염은 용해도 문제로 인해 석출 가능성이 있으며, 기포의 발생 촉진 / 안정화 효과 측면에서 한계가 있었다. 이에 비해, 일 구현예의 방법에서 사용되는 유기산은 발포제와 함께 고체 상태로 초음파 유화기에 투입되어 단량체 조성물의 나머지 성분과 혼합될 수 있으며, 그 자체의 용해도 역시 높으므로, 상기 석출에 의한 문제가 발생할 개연성이 낮다. 더구나, 이하의 실시예에서도 입증되는 바와 같이, 유기산의 금속염에 비해서도 우수한 기포 발생 촉진 / 안정화 효과를 나타낼 수 있으므로, 이러한 유기산을 사용하여 보다 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지가 제조될 수 있다.
- [0031] 이하, 일 구현예의 제조 방법과, 이를 통해 얻어지는 고흡수성 수지에 대해 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0032] 먼저, 상기 일 구현예의 제조 방법에서, 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:
- [0033] [화학식 1]
- [0034] R_1-COOM^1
- [0035] 상기 화학식 1에서,
- [0036] R_1 는 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 알킬 그룹이고,
- [0037] M^1 는 수소원자, 1가 또는 2가 금속, 암모늄기 또는 유기 아민염이다.
- [0038] 바람직하게는, 상기 단량체는 (메트)아크릴산, 및 이들 산의 1가 (알칼리) 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 이처럼 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로 (메트)아크릴산 및/또는 그 염을 사용할 경우 흡수성이 향상된 고흡수성 수지를 얻을 수 있어 유리하다. 이 밖에도 상기 단량체로는 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타아크릴로일에탄 술폰산, 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)아크릴레이트, (N,N)-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, (N,N)-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드 등이 사용될 수 있다.
- [0039] 여기서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 산성기를 가지며, 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 단량체를 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등과 같은 염기성 물질로 부분적으로 중화시킨 것이 사용될 수 있다.
- [0040] 이때, 상기 단량체의 중화도는 55 내지 95 몰%, 또는 60 내지 80 몰%, 또는 65 내지 75 몰%일 수 있다. 상기 중화도의 범위는 최종 물성에 따라 달라질 수 있지만, 중화도가 지나치게 높으면 중화된 단량체가 석출되어 중합이 원활하게 진행되기 어려울 수 있으며, 반대로 중화도가 지나치게 낮으면 고분자의 흡수력이 크게 떨어질 뿐만 아니라 취급하기 곤란한 탄성 고무와 같은 성질을 나타낼 수 있다.
- [0041] 그리고, 상기 단량체를 포함하는 제 1 조성물은, 예를 들어, 수용액 등의 용액 상태로 제공될 수 있는데, 이러

한 단량체 조성물 중의 단량체 농도는 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려하여 적절히 조절될 수 있으며, 예를 들어, 20 내지 90 중량%, 혹은 40 내지 65 중량%일 수 있다.

[0042] 이러한 농도 범위는 고농도 수용액의 중합 반응에서 나타나는 겔 효과 현상을 이용하여 중합 후 미반응 단량체를 제거할 필요가 없도록 하면서도, 후술할 중합체의 분쇄시 분쇄 효율을 조절하기 위해 유리할 수 있다. 다만, 상기 단량체의 농도가 지나치게 낮아지면 고흡수성 수지의 수율이 낮아질 수 있다. 반대로, 상기 단량체의 농도가 지나치게 높아지면 단량체의 일부가 석출되거나 중합된 함수겔상 중합체의 분쇄시 분쇄 효율이 떨어지는 등 공정상 문제가 생길 수 있고, 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.

[0043] 한편, 상술한 단량체는 내부 가교제 및 개시제 등과 수용매 등 용매 내에서 함께 혼합되어 제 1 조성물을 이룰 수 있다.

[0044] 이러한 내부 가교제로는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 중합시 가교 결합의 도입을 가능케 하는 것이라면 어떠한 화합물도 사용 가능하다. 비제한적인 예로, 상기 내부 가교제는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 헥사다이올다이(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트, 트리아릴아민, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜, 글리세린, 또는 에틸렌카보네이트와 같은 다관능성 가교제가 단독 사용 또는 2 이상 병용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 이러한 내부 가교제는 상기 최종 형성될 단량체 조성물의 전체 중량을 기준으로, 0.001 내지 1 중량%, 혹은 0.05 내지 0.9 중량%, 혹은 0.1 내지 0.5 중량%의 농도로 첨가될 수 있다. 즉, 상기 내부 가교제의 농도가 지나치게 낮을 경우 수지의 흡수 속도가 낮아지고 겔 강도가 약해질 수 있어 바람직하지 않다. 반대로, 상기 내부 가교제의 농도가 지나치게 높을 경우 수지의 흡수력이 낮아져 흡수체로서는 바람직하지 않게 될 수 있다.

[0046] 한편, 상기 용액 상태의 제 1 조성물은 다가 금속염, 광개시제, 열개시제 및 폴리알킬렌글리콜계 고분자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0047] 이러한 첨가제는 고흡수성 수지의 통액성 등을 추가로 향상시키거나(다가 금속염 또는 폴리알킬렌글리콜계 고분자 등), 혹은 가교 중합을 원활히 하여(개시제) 고흡수성 수지의 물성을 보다 향상시키기 위해 사용할 수 있다.

[0048] 상술한 첨가제는 각각의 역할에 따라, 상기 단량체의 100 중량부에 대해, 2000ppmw 이하, 혹은 0 내지 2000ppmw, 혹은 혹은 10 내지 1000ppmw, 혹은 혹은 50 내지 500ppmw의 함량으로 사용될 수 있다. 이로서, 고흡수성 수지의 흡수 속도, 통액성 또는 흡수 성능 등의 물성을 추가 향상시킬 수 있다.

[0049] 상술한 첨가제 중, 상기 폴리알킬렌글리콜계 고분자로는, 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜 등을 사용할 수 있다.

[0050] 추가로, 상기 광(중합) 개시제 및/또는 열(중합) 개시제로는, 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 중합 개시제가 모두 사용할 수 있다. 특히, 광 중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 광(중합) 개시제 및/또는 열(중합) 개시제가 함께 사용되어 보다 우수한 흡수 속도 및 제반 물성을 갖는 고흡수성 수지가 제조될 수 있다.

[0051] 상기 열(중합) 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소(H₂O₂) 및 아스코르브산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제로는 황산나트륨(Sodium persulfate; Na₂S₂O₈), 과황산칼륨(Potassium persulfate; K₂S₂O₈), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; (NH₄)₂S₂O₈) 등을 예로 들 수 있다. 또한, 아조(Azo)계 개시제로는 2,2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염(2,2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2,2-아조비스-(N,N-디메틸렌)이소부티라마이드 디하이드로클로라이드(2,2-azobis-(N,N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴(2-(carbamoylazo)isobutyronitril), 2,2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride), 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등을 예로 들 수 있다. 보다 다양한 열 중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 "Principle of Polymerization(Wiley, 1981년)"의 203 페이지에 개시되어 있으며, 이를 참조할 수 있다.

- [0052] 또, 상기 광(중합) 개시제로는, 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펜(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥살레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 그 중 아실포스핀의 구체 예로서, 상용하는 lucirin TPO, 즉, 2,4,6-트리메틸-벤조일-트리메틸 포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine oxide)가 사용될 수 있다. 보다 다양한 광 중합 개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 "UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)"의 115 페이지에 개시되어 있으며, 이를 참조할 수 있다.
- [0053] 이러한 개시제는 상기 단량체 100 중량부에 대해, 5000ppmw 이하, 혹은 3000ppmw 이하, 혹은 100 내지 2500ppmw의 함량으로 첨가될 수 있다. 즉, 상기 중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고 최종 제품에 잔존 모노머가 다량으로 추출될 수 있어 바람직하지 않다. 반대로, 상기 중합 개시제의 농도가 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.
- [0054] 한편, 상술한 각 성분 외에도, 상기 제 1 조성물에는 필요에 따라 증점제, 가소제, 보존 안정제, 산화 방지제 등의 첨가제가 더 포함될 수 있다.
- [0055] 그리고, 상술한 제 1 조성물은 전술한 단량체 등의 원료 물질이 용매에 용해된 용액의 형태로 준비될 수 있다. 이때 사용 가능한 용매로는 전술한 원료 물질들을 용해시킬 수 있는 것이라면 그 구성의 한정 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매로는 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에테르, 톨루엔, 자일렌, 부티로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트, N,N-디메틸아세트아미드, 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0056] 한편, 상술한 제 1 조성물과 별도로, 단량체 조성물을 형성하기 위한 탄산염계 발포제 및 유기산을 포함한 제 2 조성물이 별도로 준비된다. 이러한 제 2 조성물은 이들 2 가지 성분이 혼합된 고체 상태로 공급될 수 있고, 후술하는 조음과 유화기 내에서, 제 1 조성물과 조음과 인가 하에 혼합되어 최종 단량체 조성물을 형성될 수 있다.
- [0057] 이러한 제 2 조성물이 고체 상태로 준비되었다가, 제 1 조성물과 혼합됨에 따라, 유기산 등의 보관시 경시 변화의 문제점이 발생하지 않으며, 단량체 조성물로부터의 석출 등에 의한 문제점도 발생할 우려가 실질적으로 없어진다. 따라서, 발포제 및 유기산 투입에 의한 기포 발생 및 안정화 효과가 극대화될 수 있고, 더욱 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지가 제조될 수 있다.
- [0058] 상기 제 2 조성물에 포함되는 탄산염계 발포제의 예로는, 소듐 바이카보네이트 및 소듐 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있으며, 유기산의 구체적인 예로는, 구연산을 들 수 있다. 이들 탄산염계 발포제 및 유기산의 사용으로 단량체 조성물 내에 적절한 수준의 다량의 미세 기포가 발생 및 안정화되어 이전에 알려진 것보다 우수한 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지의 제공이 가능해진다. 특히, 이러한 흡수 속도 향상의 측면에서, 상기 탄산염계 발포제로는 소듐 바이카보네이트를 적절히 사용할 수 있다.
- [0059] 상기 제 2 조성물에서, 상기 유기산은 최종 형성될 단량체 조성물의 전체 중량에 대해 0.1 내지 1.0 중량%, 혹은 0.1 내지 0.9 중량%, 혹은 0.15 내지 0.8 중량%의 함량으로 사용될 수 있으며, 상기 탄산염계 발포제는 상기 단량체 조성물의 전체 중량에 대해 0.1 내지 1.0 중량%, 혹은 0.1 내지 0.9 중량%, 혹은 0.15 내지 0.8 중량%의 함량으로 사용될 수 있다.
- [0060] 만일, 유기산 또는 발포제의 함량이 지나치게 증가하면, 흡수 속도의 추가적 향상이 거의 없고 고흡수성 수지의 흡수 특성 등 다른 물성이 저하될 수 있다. 반대로 유기산 또는 발포제의 함량이 지나치게 감소하면 흡수 속도의 향상이 충분치 못할 수 있다.
- [0061] 한편, 상술한 바와 같은 용액 상태의 제 1 조성물 및 고체 상태의 제 2 조성물을 각각 공급한 후에는, 이들을 각각 조음과 유화기에 공급하여, 조음과 인가 하에 이들을 혼합하여 단량체 조성물을 형성할 수 있다. 특히, 이러한 단량체 조성물의 형성 과정에서, 단량체 조성물 내에 다량의 기포가 발생 및 안정화될 수 있으며, 그 결과 매우 발달된 다공성 구조를 가짐에 따라 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지가 제조될 수 있다.

- [0062] 이러한 단량체 조성물의 형성을 위해, 대표적으로 사용 가능한 초음파 유화기의 개략적인 모식도를 도 1에 도시하였다.
- [0063] 도 1을 참고하면, 상기 초음파 유화기는 제 1 및 제 2 조성물을 챔버(100) 내로 각각 공급하기 위한 제 1 및 제 2 조성물 공급관(110, 120), 상기 챔버(100) 내에 형성되어 상기 제 1 및 제 2 조성물의 혼합 과정에서 초음파를 인가하기 위한 초음파 발생부(130)와, 상기 챔버(100)의 내벽에 형성된 복수 단의 교반 수단(140)과, 제 1 및 제 2 조성물로부터 형성된 단량체 조성물을 배출하기 위한 단량체 조성물 배출관(150)을 포함할 수 있다.
- [0064] 특히, 이러한 초음파 유화기는, 회전 날개 등의 교반 수단을 갖는 통상적인 초음파 유화기와는 달리, 상기 챔버(100)의 하부를 향하도록 상기 챔버(100)의 내벽에 사선으로 결합된 복수의 돌출 벽 형태의 교반 수단(130)을 가질 수 있다.
- [0065] 이러한 초음파 유화기 내에서는, 상기 제 1 및 제 2 조성물이 돌출 벽 형태의 교반 수단(130)에 충돌하면서 제 2 조성물이 제 1 조성물에 용해되는 형태로 혼합되어 단량체 조성물이 형성될 수 있다. 그 과정에서 초음파가 인가되어, 상기 단량체 조성물 내에 다량의 미세 기포가 형성되어 유기산/발포제 등의 작용으로 안정화될 수 있다.
- [0066] 특히, 이러한 형태의 초음파 유화기가 적용됨에 따라, 적절한 수준의 미세 기포가 형성될 수 있고, 이러한 기포 유지 시간도 증가되어 고흡수성 수지의 흡수 속도가 더욱 향상될 수 있다.
- [0067] 반대로, 회전 날개 형태의 교반 수단이 구비된 통상의 초음파 유화기를 적용하는 경우에는, 미세 기포가 지나치게 많이 형성되어 제대로 안정화되지 못하며, 상당수의 기포가 고흡수성 수지의 다공성 형성에 제대로 기여하지 못할 수 있다.
- [0068] 따라서, 도 1에 도시된 형태의 초음파 유화기를 사용함에 따라, 회전 날개가 구비된 초음파 유화기를 사용한 경우에 비해, 흡수 속도 및 여타 물성이 더욱 향상된 고흡수성 수지가 제조될 수 있다. 이러한 초음파 유화기로는, 예를 들어, 가나테크사 제 등의 상용화된 초음파 유화기를 사용할 수 있으며, 기타 도 1에 도시된 형태를 갖는 초음파 유화기를 제작 또는 상업적으로 입수하여 사용할 수 있다.
- [0069] 한편, 상술한 초음파 유화기 내에서 단량체 조성물을 형성한 후에, 상술한 단량체 조성물의 초기 온도를 30 내지 60℃의 온도를 갖도록 제어할 수 있으며, 이에 대해 빛 에너지 또는 열 에너지가 가해져 가교 중합이 진행될 수 있다. 이러한 가교 중합을 통해 함수겔 중합체를 형성할 수 있다.
- [0070] 이와 같은 단량체 조성물의 가교 중합을 통한 함수겔 중합체의 형성은 통상적인 중합 방법으로 수행될 수 있으며, 그 공정은 특별히 한정되지 않는다. 다만, 상술한 방법으로 형성된 단량체 조성물 내의 기포를 안정적으로 유지하면서 중합을 진행하기 위해(즉, 보다 발달된 다공성 구조를 갖는 중합체를 형성하기 위해), 상기 가교 중합은 (수)용액 중합으로 진행함이 보다 바람직하다.
- [0071] 또, 상기 중합 방법은 중합 에너지원의 종류에 따라 크게 열 중합과 광 중합으로 나뉘는데, 상기 열 중합을 진행하는 경우에는 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있으며, 광 중합을 진행하는 경우에는 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 진행될 수 있다.
- [0072] 일 예로, 교반축이 구비된 니더와 같은 반응기에 상기 단량체 조성물을 투입하고, 여기에 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열 중합함으로써 함수겔상 중합체를 얻을 수 있다. 이때, 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라 반응기 배출구로 배출되는 함수겔상 중합체는 수 밀리미터 내지 수 센티미터의 입자로 얻어질 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔상 중합체는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양한 형태로 얻어질 수 있는데, 통상 (중량 평균) 입경이 2 내지 50 mm인 함수겔상 중합체가 얻어질 수 있다.
- [0073] 그리고, 다른 일 예로, 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 상기 단량체 조성물에 대한 광 중합을 진행하는 경우에는 시트 형태의 함수겔상 중합체가 얻어질 수 있다. 이때 상기 시트의 두께는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라질 수 있는데, 시트 전체가 고르게 중합될 수 있도록 하면서도 생산 속도 등을 확보하기 위하여, 통상적으로 0.5 내지 5 cm의 두께로 조절되는 것이 바람직하다.
- [0074] 이때 이와 같은 방법으로 얻어진 함수겔 중합체의 통상 함수율은 40 내지 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 포

함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

- [0075] 한편, 상술한 방법으로 함수겔 중합체를 제조한 후에는, 상기 함수겔 중합체를 건조 및 분쇄하는 단계를 진행할 수 있다. 이러한 건조 전에는, 먼저, 상기 함수겔 중합체를 조분쇄하여 평균 입경이 작은 함수겔 중합체를 제조하는 단계를 먼저 진행할 수도 있다.
- [0076] 이러한 조분쇄 단계에서는, 함수겔 중합체를 1.0 mm 내지 2.0 mm로 분쇄할 수 있다.
- [0077] 상기 조분쇄시 사용하는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(VERTICAL pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 글라인더(Turbo grinder), 회전 절단식 분쇄기(Rotary cutter mill), 절단식 분쇄기(Cutter mill), 원판 분쇄기(Disc mill), 조각 파쇄기(Shred crusher), 파쇄기(Crusher), 초퍼(chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.
- [0078] 또한, 조분쇄의 효율을 위하여 입경의 크기에 따라 조분쇄를 복수회로 수행할 수 있다. 예를 들어, 함수겔 중합체를 평균 입경 약 10 mm로 1차 조분쇄하고, 이를 다시 평균 입경 약 5 mm로 2차 조분쇄한 다음, 상술한 입경으로 3차 조분쇄할 수 있다.
- [0079] 한편, 상기 선택적인 조분쇄 후에는, 상기 함수겔 중합체를 건조할 수 있다. 이러한 건조 온도는 50 내지 250℃ 일 수 있다. 건조 온도가 50℃ 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250℃를 초과하는 경우, 지나치게 중합체 표면만 건조되어, 미분이 발생할 수도 있고, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 보다 바람직하게 상기 건조는 150 내지 200℃의 온도에서, 더욱 바람직하게는 160 내지 190℃의 온도에서 진행될 수 있다. 한편, 건조 시간은 공정 효율 등을 고려하여, 20분 내지 15시간 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0080] 상기 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 0.05 내지 10 중량%일 수 있다.
- [0081] 다음에, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체를 (미)분쇄하는 단계를 수행한다.
- [0082] 분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 150 내지 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.
- [0083] 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.
- [0084] 이러한 분급 단계는, 예를 들어, 150 내지 850 μm 의 입경을 갖는 정상 입자와, 이러한 입경 범위를 벗어나는 미분 또는 거대 입자를 분리하는 방법으로 진행될 수 있다.
- [0085] 이러한 분급 단계는 일반적인 고흡수성 수지의 분급 방법에 따라, 표준 체를 사용하여 진행할 수 있다.
- [0086] 이와 같은 입경, 즉, 150 내지 850 μm 의 입경을 갖는 베이스 수지 분말에 대해 후술할 표면 가교 반응 단계를 거쳐 제품화할 수 있다.
- [0087] 한편, 상술한 분급까지를 진행한 후에는, 베이스 수지 분말의 표면을 가교하는 단계로서, 표면 가교제를 포함하는 표면 가교액의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하여 표면 가교를 수행함에 따라 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.
- [0088] 여기서, 상기 표면 가교액에 포함되는 표면 가교제의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 비제한적인 예로, 상기 표면 가교제는 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 폴리(에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르), 글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 프로필렌글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 에틸렌 카보네이트, 에틸렌글리콜, 다이(에틸렌글리콜), 프로필렌글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라에틸렌 글리콜, 프로판다이올, 다이프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 글리세린, 폴리글리세린, 부탄다이올, 헥산다이올, 헥산다이올 트리메틸올프로판, 펜타에리스리콜, 소르비톨, 칼슘 수산화물, 마그네슘 수산화물, 알루미늄 수산화물, 철 수산화물, 칼슘 염화물, 마그네슘 염화물, 알루미늄 염화물, 및 철 염화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

- [0089] 이때, 상기 표면 가교제의 함량은 이의 종류나 반응 조건 등에 따라 적절히 조절될 수 있으며, 바람직하게는 상기 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5 중량부로 조절될 수 있다. 상기 표면 가교제의 함량이 지나치게 낮아지면, 표면 가교가 제대로 도입되지 못해, 최종 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다. 반대로 상기 표면 가교제가 지나치게 많은 함량으로 사용되면 과도한 표면 가교 반응으로 인해 고흡수성 수지의 흡수력이 오히려 낮아질 수 있어 바람직하지 않다.
- [0090] 또한, 상기 표면 가교액은 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-디메틸아세트아미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 용매는 상기 베이스 수지 100 중량부에 대하여 0.5 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [0091] 또한, 상기 표면 가교액은 증점제를 추가로 포함할 수 있다. 이렇게 증점제 존재 하에 베이스 수지 분말의 표면을 추가로 가교하면 분쇄 후에도 물성 저하를 최소화할 수 있다. 구체적으로, 상기 증점제로는 다당류 및 히드록시 함유 고분자 중 선택된 1 종 이상이 사용될 수 있다. 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. 한편, 상기 히드록시 함유 고분자의 구체적인 예로는 폴리에틸렌글리콜 및 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.
- [0092] 한편, 상기 표면 가교를 수행하기 위해서는, 상기 표면 가교액과 상기 베이스 수지를 반응조에 넣고 혼합하는 방법, 상기 베이스 수지에 표면 가교 용액을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 상기 베이스 수지와 표면 가교액을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등이 이용될 수 있다.
- [0093] 그리고, 상기 표면 가교는 100 내지 250℃의 온도 하에서 진행될 수 있으며, 비교적 고온으로 진행되는 상기 건조 및 분쇄 단계 이후에 연속적으로 이루어질 수 있다. 이때, 상기 표면 가교 반응은 1 내지 120분, 또는 1 내지 100분, 또는 10 내지 60분 동안 진행될 수 있다. 즉, 최소 한도의 표면 가교 반응을 유도하면서도 과도한 반응시 중합체 입자가 손상되어 물성이 저하되는 것을 방지하기 위하여 진술한 표면 가교 반응의 조건으로 진행될 수 있다.
- [0094] 상술한 바와 같이 제조된 고흡수성 수지는, 매우 발달된 다공성 구조를 가짐에 따라, 향상된 흡수 속도를 나타낼 수 있으며, 이와 함께 여타 제반 물성 역시 우수한 특성을 유지할 수 있다.
- [0095] 이에 발명의 다른 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제 1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서,
- [0096] 상기 고흡수성 수지는 볼텍스법에 의한 흡수 속도가 5 내지 19초, 혹은 10 내지 18초, 혹은 13 내지 17초이고, 상기 고흡수성 수지 1 g이 5분 동안 흡수한 염수량(suction power)이 22 mL/g 이상, 혹은 22 내지 30 mL/g, 혹은 23 내지 28 mL/g인 고흡수성 수지가 제공된다.
- [0097] 상기 다른 구현예의 고흡수성 수지는 기존에 달성이 어려웠던 19초 이하의 볼텍스 흡수 속도로 정의되는 매우 향상된 흡수 속도를 나타낼 수 있고, 더 나아가 발포제의 사용량을 실질적으로 줄이면서도 우수한 흡수 속도를 갖게 제조됨에 따라, 흡인력 등 다른 물성의 측면에서도 우수한 특성을 유지할 수 있다.
- [0098] 상기 다른 구현예의 고흡수성 수지에서, 상기 흡수 속도는 생리 식염수에 고흡수성 수지를 가하여 교반시켰을 때, 빠른 흡수에 의해 액체의 소용돌이(vortex)가 없어지는 시간(time, 단위: 초)을 측정하는 방법으로 확인될 수 있다. 또, 상기 흡인력은 후술하는 실시예에 기재된 방법에 따라 측정될 수 있다.
- [0099] 상기 다른 구현예의 고흡수성 수지는 EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정된 보수능(CRC)이 27 내지 37g/g, 혹은 28 내지 34g/g, 혹은 29 내지 33g/g의 범위를 가질 수 있다. 이러한 보수능은 상기 고흡수성 수지의 우수한 흡수능

을 반영할 수 있다.

[0100] 또한, 상기 다른 구현예의 고흡수성 수지는, EDANA 법 WSP 242.3에 따라 측정한 0.7 psi의 가압 흡수능(AUP)이 15 내지 28 g/g, 혹은 18 내지 27 g/g의 범위를 가질 수 있다. 이러한 범위를 충족함에 따라, 상기 고흡수성 수지는 가압 하에서도 우수한 흡수능 및 수분 유지 특성을 나타낼 수 있다.

발명의 효과

[0101] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따르면, 발포제 등의 과도한 사용 없이도, 보다 향상된 고흡수성 수지의 제조를 가능케 하는 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0102] 이러한 방법으로 제조된 고흡수성 수지는 보다 향상된 흡수 속도를 나타낼 수 있으며, 상기 발포제 등에 의한 물성 저하가 최소화되고, 흡수 속도 외의 우수한 제반 물성을 유지할 수 있다,

도면의 간단한 설명

[0103] 도 1은 일 구현예에 의한 고흡수성 수지의 제조 방법에 사용되는 초음파 유화기의 일 예를 나타내는 개략적인 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0104] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들이 제시된다. 그러나 하기의 실시예들은 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[0106] 실시예 1: 고흡수성 수지의 제조

[0107] (1) 베이스 수지 분말의 제조

[0108] 아크릴산 100 중량부, 50중량% 가성소다(NaOH) 83.3 중량부, 물 89.8 중량부, 및 하기의 성분(각 성분의 함량은 아크릴산 100 중량부에 대한 함량으로 기재)들을 혼합하여 단량체 수용액을 제조하였다.

[0109] - 내부 가교제: 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA; Mw=400) 0.29 중량부(2900 ppmw) 및 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) 0.029 중량부(290 ppmw)

[0110] - 중합 개시제: H₂O₂ 0.1 중량부(1000 ppmw), 아스코르브산 0.02 중량부(200 ppmw), 과황산칼륨 (KPS) 0.1 중량부(1000 ppmw)

[0111] - 발포제: 소듐 비카보네이트(SBC) 0.15 중량부(1500 ppmw)

[0112] - 계면 활성제: 소듐도데실설페이트(SDS) 0.02 중량부(200 ppmw)

[0113] - 유기산: 구연산 단량체 수용액 전체 중량 기준 0.15 중량부

[0114] 이들 성분은 다음의 방법으로 도 1에 도시된 초음파 유화기(가나테크 사 제작)에서 혼합하여 단량체 조성물을 제조하였다.

[0115] 먼저, 아크릴산 및 염의 단량체, 내부 가교제, 중합개시제, 계면활성제의 혼합용액은 도 1의 제 1 조성물 공급관(110)을 통해 공급하고, 발포제와 유기산은 제 2 조성물 공급관(120)을 통해 공급하였다.

[0116] 그리고 초음파 유화기를 작동시키며, 초음파 인가 하에, 각 성분을 혼합하고, 이러한 혼합에 의해 형성된 단량체 수용액을 단량체 조성물 배출관(150)으로 배출시켰다.

[0117] 상기 단량체 수용액으로 열중합 반응을 진행하여 중합된 시트를 얻었다.

[0118] 중합된 시트를 꺼내어 3 cm X 3 cm의 크기로 자른 후, 미트 쇼퍼(meat chopper)를 이용하여 다지기 공정(chopping)을 실시하여 가루(crumb)를 제조하였다.

[0119] 상기 가루(crumb)를 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에서 건조하였다. 구체적으로, 180℃의 핫 에어(hot air)를 15분은 하방에서 상방으로, 15분은 상방에서 하방으로 흐르게 하여 균일하게 건조하였으며, 건조 후 건조체의 함수량은 2중량% 이하게 되도록 하였다.

- [0120] 건조 후, 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 입경이 150 내지 850 μm 인 것을 선별하여 베이스 수지 분말을 제조하였다.
- [0121] (2) 고흡수성 수지의 제조
- [0122] 상기 제조한 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여, 물 4 중량부, 메탄올 4 중량부, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(ethyleneglycol diglycidyl ether) 0.3 중량부, 실리카(Aerosil 200) 0.06 중량부, 및 옥살산 0.2 중량부를 첨가하여 혼합한 다음, 표면가교 온도로 180℃에서 40분 동안 반응시키고, 분쇄 후 시브(sieve)를 이용하여 입경이 150 내지 850 μm 의 표면 처리된 고흡수성 수지를 얻었다.
- [0124] 실시예 2: 고흡수성 수지의 제조
- [0125] 유기산으로서의 구연산을 단량체 수용액 전체 중량 기준 0.3 중량부로 사용하고, 발포제의 함량을 0.3 중량부로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [0127] 실시예 3: 고흡수성 수지의 제조
- [0128] 유기산으로서의 구연산을 단량체 수용액 전체 중량 기준 0.8 중량부로 사용하고, 발포제의 함량을 0.8 중량부로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [0130] 실시예 2: 고흡수성 수지의 제조
- [0131] 유기산으로서의 구연산을 단량체 수용액 전체 중량 기준 0.3 중량부로 사용하고, 발포제의 함량을 0.8 중량부로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [0133] 비교예 1: 고흡수성 수지의 제조
- [0134] 단량체 수용액 형성시 초음파 유화기를 사용하지 않고 각 성분을 단순 혼합하였으며, 유기산으로서 구연산을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [0136] 비교예 2: 고흡수성 수지의 제조
- [0137] 단량체 수용액 형성시 초음파 유화기를 사용하지 않고 각 성분을 단순 혼합하였으며, 유기산으로서 구연산을 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [0139] 비교예 3: 고흡수성 수지의 제조
- [0140] 단량체 수용액 형성시 초음파 유화기를 사용하지 않고, 구연산 대신 구연산 알루미늄염의 0.15 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [0142] 비교예 4: 고흡수성 수지의 제조
- [0143] 단량체 수용액 형성시 초음파 유화기를 사용하지 않고, 구연산 대신 구연산 알루미늄염의 0.3 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지를 제조하였다.
- [0145] **실험예: 고흡수성 수지의 물성 평가**
- [0146] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지의 물성을 이하의 방법으로 평가하였으며, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0148] (1) 흡수 속도(Vortex time)

[0149] 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 흡수 속도는 국제특허 공개번호 제1987-003208호에 기재된 방법에 준하여 초 단위로 측정되었다.

[0150] 구체적으로, 흡수 속도(혹은 vortex time)는 23℃ 내지 24℃의 50 mL의 생리 식염수에 2g의 고흡수성 수지를 넣고, 마그네틱 바(직경 8 mm, 길이 31.8 mm)를 600 rpm으로 교반하여 와류(vortex)가 사라질 때까지의 시간을 초 단위로 측정하여 산출되었다.

[0152] (2) 원심분리 보수능(CRC: Centrifuge Retention Capacity)

[0153] 각 수지의 무하중하 흡수 배율에 의한 보수능을 EDANA WSP 241.3에 따라 측정하였다.

[0154] 구체적으로, 실시예 및 비교예를 통해 각각 얻은 수지에서, #30-50의 체로 분급한 수지를 얻었다. 이러한 수지 $W_0(g)$ (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 $W_2(g)$ 을 측정하였다. 또, 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 $W_1(g)$ 을 측정하였다. 얻어진 각 질량을 이용하여 다음과 같은 식에 따라 CRC(g/g)를 산출하였다.

[0155] [수학식 1]

[0156]
$$CRC(g/g) = \{[W_2(g) - W_1(g)]/W_0(g)\} - 1$$

[0158] (3) 가압 흡수능 (AUP: Absorbency under Pressure)

[0159] 각 수지의 0.7 psi의 가압 흡수능을, EDANA법 WSP 242.3에 따라 측정하였다.

[0160] 먼저, 가압 흡수능 측정시에는, 상기 CRC 측정시의 수지 분급분을 사용하였다.

[0161] 구체적으로, 내경 25 mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. 상온 및 습도 50%의 조건 하에서 철망 상에 흡수성 수지 $W_0(g)$ (0.16 g)을 균일하게 살포하고, 그 위에 0.7 psi의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤은 외경 25 mm 보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고 상하 움직임이 방해받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 중량 $W_3(g)$ 을 측정하였다.

[0162] 직경 150 mm의 페트로 접시의 내측에 직경 90mm 및 두께 5mm의 유리 필터를 두고, 0.9 중량% 염화나트륨으로 구성된 생리식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 그 위에 직경 90mm의 여과지 1장을 실었다. 여과지 위에 상기 측정 장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1시간 동안 흡수시켰다. 1시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 $W_4(g)$ 을 측정하였다.

[0163] 얻어진 각 질량을 이용하여 다음 식에 따라 가압 흡수능(g/g)을 산출하였다.

[0164] [수학식 2]

[0165]
$$AUP(g/g) = [W_4(g) - W_3(g)]/W_0(g)$$

[0167] (4) 흡인력 (Suction Power)

[0168] W02016/104962의 도 5에 도시된 측정 기구를 사용하여, 다음의 방법으로 흡인력을 측정하였다.

[0169] 구체적으로, 측정 기구의 오른쪽에 내경 20 mm의 유리관 0 mL 눈금까지 염수(0.9% NaCl)를 채웠다. 측정 기구의 왼쪽에 내경 50 mm 원기둥형 깔대기 바닥에는 100 마이크로미터 glass filter를 장착하고, 23℃, 상대 습도 50%의 조건 하에서 glass filter상에 고흡수성 수지 1.0 g을 균일하게 살포하였다. 고흡수성 수지를 살포함과 동시에 측정 기구의 뷰렛의 콕을 열고 5분간 고흡수성 수지 1 g이 흡수한 염수량(g)을 측정하였다.

표 1

[0171]

	초음파 유화기	투입량 (중량%)		베이스 수지 분 말		고흡수성 수지			
		유기산	발포제	CRC (g/g)	Vortex (초)	CRC (g/g)	AUP (g/g)	Vortex (초)	흡인력 (mL/g)
비교예 1	미사용	0	0.15	40	34	33	27	25	17
비교예 2	미사용	0	0.3	37	30	30	25	22	19
비교예 3	미사용	유기산염(구연산 알루미늄염): 0.15	0.15	39	31	32	24	23	17
비교예 4	미사용	유기산염(구연산 알루미늄염): 0.30	0.3	37	27	30	23	20	20
실시예 1	사용(도 1에 도시된 형태; 제조원: 가나 테크)	구연산0.15	0.15	39	28	32	25	17	25
실시예 2	사용(도 1에 도시된 형태; 제조원: 가나 테크)	구연산0.3	0.3	36	24	29	22	15	25
실시예 3	사용 (도 1에 도시 된 형태; 제조 원: 가나테크)	구연산0.8	0.8	32	23	27	18	14	23
실시예 4	사용(도 1에 도시된 형태; 제조원: 가나 테크)	구연산0.3	0.8	33	23	28	19	15	24

[0172]

상기 표 1을 참고하면, 실시예 1 내지 4는 보수능, 가압 흡수능이 비교예와 동등 수준 이상이면서도, 비교예에 비해 향상된 흡수 속도 및 흡인력을 나타냄이 확인되었다.

부호의 설명

[0173]

- 100: 챔버;
- 110: 제 1 조성물 공급관
- 120: 제 2 조성물 공급관
- 130: 초음파 발생부
- 140: 교반 수단(돌출 벽)
- 150: 단량체 조성물 배출관

도면

도면1

