



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0052480
(43) 공개일자 2017년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 3/24 (2006.01) C08F 2/10 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) C08J 3/075 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 3/245 (2013.01)
C08F 2/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0142887
(22) 출원일자 2016년10월31일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020150153879 2015년11월03일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
김동현
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
한장선
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
남대우
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
유미특허법인

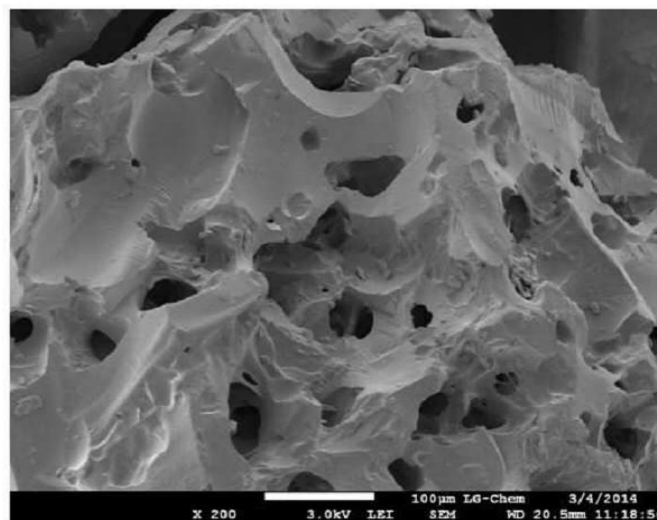
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 고흡수성 수지의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 모노머 조성물에 열중합 또는 광중합을 진행하여 합수겔상 중합체를 형성하는 단계, 상기 합수겔상 중합체를 건조하는 단계, 건조된 중합체를 분쇄하는 단계, 상기 분쇄된 중합체를 입경에 따라 150 μ m 미만의 입경을 갖는 미분과, 150 내지 850 μ m의 입경을 갖는 중합체로 분급하는 단계, 상기 150 μ m 이하의 입경을 갖는 미분 100중량부에 대하여 5 내지 30℃의 물을 50 내지 200중량부 혼합하여 습윤시켜 재조립하는 단계; 및 상기 150 내지 850 μ m의 입경을 갖는 중합체와 미분 재조립체를 혼합하여 표면 가교하는 단계를 포함하며, 높은 미분 응집강도를 갖는 고흡수성 수지를 획득할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 2/44 (2013.01)

C08J 3/075 (2013.01)

C08J 2300/14 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 모노머 조성물에 열중합 또는 광중합을 진행하여 합수젤상 중합체를 형성하는 단계;

상기 합수젤상 중합체를 건조하는 단계;

건조된 중합체를 분쇄하는 단계;

상기 분쇄된 중합체를 입경에 따라 150 μm 미만의 입경을 갖는 미분과, 150 내지 850 μm 의 입경을 갖는 중합체로 분급하는 단계;

상기 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분 100중량부에 대하여 5 내지 30℃의 물을 50 내지 200중량부 혼합하여 습윤시켜 재조립하는 단계; 및

상기 150 내지 850 μm 의 입경을 갖는 중합체와 미분 재조립체를 혼합하여 표면 가교하는 단계;를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 150 내지 850 μm 의 입경을 갖는 중합체와 미분 재조립체는 6:4 내지 8:2의 중량비로 혼합되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 표면 가교하는 단계는 150 내지 850 μm 의 입경을 갖는 중합체와 미분 재조립체 100 중량부에 대해 0.001 내지 5 중량부의 표면 가교제를 사용하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 표면 가교제는 다가 알콜 화합물; 에폭시 화합물; 폴리아민 화합물; 할로에폭시 화합물; 할로에폭시 화합물의 축합 산물; 옥사졸린 화합물류; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리딘 화합물; 환상 우레아 화합물; 다가 금속염; 및 알킬렌 카보네이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 표면 가교하는 단계는 150℃ 내지 300℃의 온도에서 10분 내지 100분 동안 표면 가교 반응시키는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 5 내지 30℃의 물은 미스트 또는 스프레이 장치를 이용하여 상기 미분에 혼합하여 습윤시키는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 제조립 단계에서, 미분은 함수율이 40 내지 60 중량%인 상태에서 제조립하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 함수겔상 중합체의 함수율은 40 내지 60 중량%인 고흡수성 수지의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 건조된 중합체의 함수율은 0.1 내지 10 중량%인 고흡수성 수지의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 높은 미분 응집강도를 갖는 고흡수성 수지의 제조방법에 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 시작해 서, 현재는 어린이용 종이기저귀 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

[0003] 상기와 같은 고흡수성 수지를 제조하는 방법으로는 역상현탁중합에 의한 방법 또는 수용액 중합에 의한 방법 등이 알려져 있다. 역상현탁중합에 대해서는 예를 들면 일본 특개소 56-161408, 특개소 57-158209, 및 특개소 57-198714 등에 개시되어 있다. 수용액 중합에 의한 방법으로는 또 다시, 여러 개의 축을 구비한 반죽기 내에서 중합젤을 파단, 냉각하면서 중합하는 열중합 방법, 및 고농도 수용액을 벨트상에서 자외선 등을 조사하여 중합과 건조를 동시에 행하는 광중합 방법 등이 알려져 있다.

[0004] 상기와 같은 중합 반응을 거쳐 얻은 함수겔상 중합체는 일반적으로 건조공정을 거쳐 분쇄한 뒤 분말상의 제품으로 시판된다.

[0005] 이때 건조된 중합체의 절단, 분쇄 및 분말화 단계 동안 약 150 μ m 이하의 입자 크기를 갖는 미분(fines)이 발생될 수 있다. 상기 미분을 포함하여 제조된 고흡수성 중합체 입자를 제품에 적용시 사용 전에 이동되거나 저하된 물성을 나타낼 수 있기 때문에 유아용 기저귀 및 성인용 요실금 기구를 포함하는 위생 물품에서 바람직하지 않은 것으로 여겨진다.

[0006] 따라서, 최종 수지 제품 내 미분이 포함되지 않도록 배제시키거나 상기 미분들을 정상 입자 크기가 되도록 응집

시키는 제조립 과정을 거치는데, 제조립 중합체의 응집강도가 낮아 다시 미분으로 파쇄되는 경우가 많다.

[0007] 이에 따라, 높은 미분 응집강도를 가져 제조립 중합체의 미분 발생률을 감소시킬 수 있는 고흡수성 수지의 제조 방법에 대한 연구가 여전히 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 미분 제조립체의 응집강도를 증가시킴으로써 보수능 또는 가압 흡수능의 저하 없이 투과도가 향상된 고흡수성 수지의 제조방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 모노머 조성물에 열중합 또는 광중합을 진행하여 함수겔상 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계; 건조된 중합체를 분쇄하는 단계; 상기 분쇄된 중합체를 입경에 따라 150 μ m 미만의 입경을 갖는 미분과, 150 내지 850 μ m의 입경을 갖는 중합체로 분급하는 단계; 상기 150 μ m 이하의 입경을 갖는 미분 100중량부에 대하여 5 내지 30 $^{\circ}$ C의 물을 50 내지 200중량부 혼합하여 습윤시켜 제조립하는 단계; 및 상기 150 내지 850 μ m의 입경을 갖는 중합체와 미분 제조립체를 혼합하여 표면 가교하는 단계;를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

[0010] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 관하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

[0012] 발명의 일 구현예에 따르면, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 모노머 조성물에 열중합 또는 광중합을 진행하여 함수겔상 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계; 건조된 중합체를 분쇄하는 단계; 상기 분쇄된 중합체를 입경에 따라 150 μ m 미만의 입경을 갖는 미분과, 150 내지 850 μ m의 입경을 갖는 중합체로 분급하는 단계; 상기 150 μ m 이하의 입경을 갖는 미분 100중량부에 대하여 5 내지 30 $^{\circ}$ C의 물을 50 내지 200중량부 혼합하여 습윤시켜 제조립하는 단계; 및 상기 150 내지 850 μ m의 입경을 갖는 중합체와 미분 제조립체를 혼합하여 표면 가교하는 단계;를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0014] 상기 일 구현예의 고흡수성 수지의 제조 방법에서, 상기 고흡수성 수지의 원료 물질인 모노머 조성물은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합 개시제를 포함한다.

[0015] 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 고흡수성 수지의 제조에 통상 사용되는 임의의 단량체를 별다른 제한 없이 사용할 수 있다. 여기에는 음이온성 단량체와 그 염, 비이온계 친수성 함유 단량체 및 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 단량체를 사용할 수 있다.

[0016] 구체적으로는 (메타)아크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타아크릴로일에탄술폰산, 2-(메타)아크릴로일프로판술폰산 또는 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 그 염; (메타)아크릴아미드, N-치환(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌 글리콜(메타)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

[0017] 더욱 바람직하게는 아크릴산 또는 그 염, 예를 들어, 아크릴산 또는 그 나트륨염 등의 알칼리 금속염을 사용할 수 있는데, 이러한 단량체를 사용하여 보다 우수한 물성을 갖는 고흡수성 수지의 제조가 가능해진다. 상기 아크릴산의 알칼리 금속염을 단량체로 사용하는 경우, 아크릴산을 가성소다(NaOH)와 같은 염기성 화합물로 중화시켜 사용할 수 있다.

[0018] 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는, 상기 고흡수성 수지의 원료 물질 및 용매를 포함하는 단량체 조성물에 대해 약 20 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 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 함수결합 중합체의 분쇄 시 분쇄 효율이 낮게 나타나는 등 공정상 문제가 생길 수 있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.

- [0019] 또한, 상기 중합 개시제는 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않으며, 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.
- [0020] 상기 광중합 개시제는 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다.
- [0021] 상기 광중합 개시제로는 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펜론(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥시레이트(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.
- [0022] 상기 광중합 개시제는 상기 모노머 조성물에 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.
- [0023] 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-aminopropane) dihydrochloride), 2, 2-아조비스-(N, N-디메틸렌)이소부티라마이드인 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.
- [0024] 상기 열중합 개시제는 상기 모노머 조성물에 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.
- [0025] 또한, 상기 모노머 조성물은 고흡수성 수지의 원료 물질로서 내부 가교제를 더 포함할 수 있다. 상기 내부 가교제로는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 1개 이상 가지면서, 에틸렌성 불포화기를 1개 이상 갖는 가교제; 혹은 상기 단량체의 수용성 치환기 및/또는 단량체의 가수분해에 의해 형성된 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 2개 이상 갖는 가교제를 사용할 수 있다.
- [0026] 상기 내부 가교제의 구체적인 예로는, 탄소수 8 내지 12의 비스아크릴아미드, 비스메타아크릴아미드, 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메타)아크릴레이트 또는 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메타)알릴에테르 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로, N, N'-메틸렌비스(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌옥시(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥시(메타)아크릴레이트, 글리세린 디아크릴레이트, 글리세린 트리아크릴레이트, 트리메틸올 트리아크릴레이트, 트리알릴아민, 트리아릴시아누레이드, 트리알릴이소시아네이트, 폴리에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.
- [0027] 이러한 내부 가교제는 상기 모노머 조성물에 대하여 약 0.01 내지 약 0.5 중량%의 농도로 포함되어, 중합된 고분자를 가교시킬 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 일 구현예의 고흡수성 수지 제조 방법의 모노머 조성물은 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제,

보존안정제, 산화방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

- [0029] 상술한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 광중합 개시제, 열중합 개시제, 내부 가교제 및 첨가제와 같은 원료 물질은 용매에 용해된 모노머 조성물 용액의 형태로 준비될 수 있다.
- [0030] 이 때 사용할 수 있는 상기 용매는 상술한 성분들을 용해할 수 있으면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트 및 N, N-디메틸아세트아미드 등에서 선택된 1종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.
- [0031] 상기 용매는 모노머 조성물의 총 함량에 대하여 상술한 성분을 제외한 잔량으로 포함될 수 있다.
- [0032] 한편, 이와 같은 모노머 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 형성하는 방법 또한 통상 사용되는 중합 방법이면, 특별히 구성의 한정이 없다.
- [0033] 구체적으로, 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, 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 진행될 수 있으나, 상술한 중합 방법은 일 예이며, 본 발명은 상술한 중합 방법에 한정되지는 않는다.
- [0034] 일 예로, 상술한 바와 같이 교반축을 구비한 니더(kneader)와 같은 반응기에, 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열중합을 하여 얻어진 함수겔상 중합체는 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라, 반응기 배출구로 배출되는 함수겔상 중합체는 수 센티미터 내지 수 밀리미터 형태일 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔상 중합체의 크기는 주입되는 모노머 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양하게 나타날 수 있는데, 통상 중량 평균 입경이 2 내지 50 mm 인 함수겔상 중합체가 얻어질 수 있다.
- [0035] 또한, 상술한 바와 같이 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 광중합을 진행하는 경우, 통상 얻어지는 함수겔상 중합체의 형태는 벨트의 너비를 가진 시트 상의 함수겔상 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.
- [0036] 이때 이와 같은 방법으로 얻어진 함수겔상 중합체의 통상 함수율은 약 30 내지 약 70 중량%, 바람직하게는 약 40 내지 약 60 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔상 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔상 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.
- [0037] 다음에, 얻어진 함수겔상 중합체를 건조한다.
- [0038] 이때 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 조분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.
- [0039] 이때, 사용되는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(Vertical pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 글라인더(Turbo grinder), 회전 절단식 분쇄기(Rotary cutter mill), 절단식 분쇄기(Cutter mill), 원판 분쇄기(Disc mill), 조각 파쇄기(Shred crusher), 파쇄기(Crusher), 초퍼(chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.
- [0040] 이때 분쇄 단계는 함수겔상 중합체의 입경이 약 2 내지 약 10mm로 되도록 분쇄할 수 있다. 입경이 2mm 미만으로 분쇄하는 것은 함수겔상 중합체의 높은 함수율로 인해 기술적으로 용이하지 않으며, 또한 분쇄된 입자 간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있다. 한편, 입경이 10mm초과로 분쇄하는 경우, 추후 이루어지는 건조 단계의 효율 증대 효과가 미미하다.

- [0041] 상기와 같이 분쇄되거나, 혹은 분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 합수겔상 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는 약 150 내지 약 250℃일 수 있다. 건조 온도가 150℃ 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250℃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℃의 온도에서, 더욱 바람직하게는 약 160 내지 약 180℃의 온도에서 진행될 수 있다.
- [0042] 한편, 건조 시간의 경우에는 공정 효율 등을 고려하여, 약 20 내지 약 90분 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0043] 상기 건조 단계의 건조 방법 역시 합수겔상 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.
- [0044] 다음에, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체를 분쇄하는데, 이는 2 내지 약 10mm로 되도록 분쇄하는 상기 조분쇄 단계와는 구분되는 것으로, 분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 약 850 μ m 이하일 수 있다. 이와 같은 입경으로 분쇄하기 위해 사용되는 분쇄기로는 구체적으로, 핀 밀(pin mill), 해머 밀(hammer mill), 스크류 밀(screw mill), 롤 밀(roll mill), 디스크 밀(disc mill) 또는 조그 밀(jog mill) 등을 사용할 수 있으나, 상술한 예에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [0045] 그리고, 다음으로는 분쇄 후 얻어지는 중합체를 입경에 따라 150 μ m 미만의 입경을 갖는 미분과, 약 150 내지 약 850 μ m의 입경을 갖는 중합체로 분류한다.
- [0046] 본 발명에서는 일정 입자 크기 이하, 즉 약 150 μ m 미만의 입자 크기를 갖는 미세 입자를 고흡수성 중합체 미분, 중합체 미분, SAP 미분 또는 미분(fines, fine powder)으로 지칭한다. 상기 미분은 중합 공정, 건조 공정 또는 건조된 중합체의 분쇄 단계 동안 발생될 수 있는데, 제품에 포함될 경우 취급이 어렵고 겔 블로킹(gel blocking) 현상을 나타내는 등 물성을 저하시키기 때문에 최종 수지 제품에 포함되지 않도록 배제하거나 정상 입자가 되도록 재사용하는 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 일 구현예의 제조 방법에서는, 상기 150 μ m 이하의 입경을 갖는 미분에 5 내지 30℃의 물을 혼합하여 습윤 상태에서 재조립한다.
- [0048] 상기 5 내지 30℃의 물은 미분 100중량부에 대하여 약 50 내지 200중량부 혼합할 수 있으며, 상기 재조립 단계가 습윤 상태에서 진행되는 것은 재조립체의 응집강도를 높이기 위해서이다. 이때 물의 함량이 높을수록 미분의 응집강도가 높아지나 재조립 공정시 너무 큰 재조립체 덩어리나 부분적으로 수분을 많이 함유하여 단단하게 뭉쳐진 상태의 재조립체 덩어리(젤리볼)가 생겨 후속하는 분쇄 공정 운전시 문제가 생길 수 있다. 또한, 물의 함량이 낮으면 재조립 공정은 용이하나 응집강도가 낮아 재조립 이후 다시 미분으로 파쇄되는 경우가 많다.
- [0049] 또한, 상기 재조립 단계에서는 미분이 상술한 함수율을 갖는 습윤 상태를 형성하기 위하여 약 5 내지 30℃의 저온의 물을 첨가하며 반응을 진행시킬 수 있다. 이 때, 상기 저온의 물은 조립체의 응집강도를 증가시키는 특징을 갖기 때문에, 약 60℃ 이상의 고온의 물을 사용하는 경우에 비하여 건조 및 분쇄 공정 이후에 재미분화 되는 비율이 줄어드는 장점이 있다.
- [0050] 이 때, 상기 5 내지 30℃의 물은 미스트(mist), 스프레이노즐(spray) 장치 등을 이용하여 상기 미분에 혼합하여 습윤시킬 수 있다.
- [0051] 그리고, 상기 재조립 단계에서 미분은 함수율이 약 40 내지 60 중량%인 습윤 상태에서 재조립 공정을 진행할 수 있다. 상술한 바와 같이 미분과 물을 적정 비율로 혼합하면 미분을 함수율 약 40 내지 60 중량%로 습윤시킬 수 있으며, 이러한 상태에서 재조립하여, 보다 높은 응집 강도를 갖는 미분 재조립체를 제조할 수 있다.
- [0052] 다음으로, 상기 150 내지 850 μ m의 입경을 갖는 중합체와 미분 재조립체를 혼합하여 표면 가교한다.
- [0053] 상기 150 내지 850 μ m의 입경을 갖는 중합체는 분쇄된 중합체를 입경에 따라 분류하는 단계에서 도출된 것으로, 정상적인 입경 범위의 중합체에 해당하고, 미분 재조립체는 상기 분류하는 단계에서 도출된 150 μ m 미만의 입경을 갖는 미분을 상술한 방법으로 재조립한 재조립체를 의미한다.
- [0054] 이 때, 상기 미분 재조립체는 상기 미분 재조립 공정에서 도출된 상태로 사용될 수도 있고, 미분 재조립체를 건

조, 분쇄 및 분급 공정을 거친 상태로 사용될 수도 있다.

- [0055] 미분 제조립체를 건조, 분쇄 및 분급 공정을 거친 상태로 사용하는 경우에, 미분 제조립체의 건조, 분쇄 및 분급 공정은 상술한 함수겔상 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하는 공정을 제한 없이 적용할 수 있다.
- [0056] 또한, 상기 150 내지 850 μ m의 입경을 갖는 중합체와 미분 제조립체는 약 6:4 내지 8:2의 중량비로 혼합될 수 있다. 이때, 상기 혼합 비율에 특별한 제약은 없으나, 미분의 제조립체의 비율이 증가할수록 정상적인 입경 범위의 중합체만을 사용하는 경우와 비교하여 물성의 저하를 초래하기 때문에, 미분의 제조립체의 함량은 30 중량% 이상을 초과하지 않는 것이 바람직하다.
- [0057] 그리고, 상기 표면 가교 단계는 입자 내부의 가교결합 밀도와 관련하여 고흡수성 고분자 입자 표면 근처의 가교결합 밀도를 증가시키는 단계이다. 일반적으로, 표면 가교제는 고흡수성 수지 입자의 표면에 도포된다. 따라서, 이 반응은 고흡수성 수지 입자의 표면 상에서 일어나며, 이는 입자 내부에는 실질적으로 영향을 미치지 않으면서 입자의 표면 상에서의 가교 결합성은 개선시킨다. 따라서 표면 가교 결합된 고흡수성 수지 입자는 내부에서 보다 표면 부근에서 더 높은 가교 결합도를 갖는다.
- [0058] 이때 상기 표면 가교제로는 중합체가 갖는 관능기와 반응 가능한 화합물이라면 그 구성의 한정이 없다.
- [0059] 바람직하게는 생성되는 고흡수성 수지의 특성을 향상시키기 위해, 상기 표면 가교제로 다가 알콜 화합물; 에폭시 화합물; 폴리아민 화합물; 할로에폭시 화합물; 할로에폭시 화합물의 축합 산물; 옥사졸린 화합물류; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리딘 화합물; 환상 우레아 화합물; 다가 금속염; 및 알킬렌 카보네이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [0060] 구체적으로, 다가 알콜 화합물의 예로는 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 또는 폴리에틸렌 글리콜, 모노프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 2,3,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 폴리글리세롤, 2-부텐-1,4-디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 및 1,2-사이클로헥산디메탄올로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.
- [0061] 또한, 에폭시 화합물로는 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 및 글리시돌 등을 사용할 수 있으며, 폴리아민 화합물류로는 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 폴리에틸렌아민 및 폴리아미드폴리아민로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.
- [0062] 또, 할로에폭시 화합물로는 에피클로로히드린, 에피브로모히드린 및 α -메틸에피클로로히드린을 사용할 수 있다. 한편, 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리딘 화합물로는 예를 들어 2-옥사졸리딘 등을 사용할 수 있다.
- [0063] 그리고, 알킬렌 카보네이트 화합물로는 에틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있다.
- [0064] 한편, 표면가교 후 조립자의 생성을 최소화하고, 표면가교 효율을 증가시키기 위해, 상기 표면 가교제 중에서 1 종 이상의 알킬렌 카보네이트 화합물을 포함하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 에틸렌 카보네이트를 사용할 수 있다.
- [0065] 상기 첨가되는 표면 가교제의 함량은 구체적으로 추가되는 표면 가교제의 종류나 반응 조건에 따라 적절히 선택될 수 있지만, 통상 150 내지 850 μ m의 입경을 갖는 중합체와 미분 제조립체 100 중량부에 대해, 약 0.001 내지 약 5 중량부, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 3 중량부, 더욱 바람직하게는 약 0.05 내지 약 2 중량부를 사용할 수 있다.
- [0066] 표면 가교제의 함량이 지나치게 적으면, 표면 가교 반응이 거의 일어나지 않으며, 중합체 100 중량부에 대해, 5 중량부를 초과하는 경우, 과도한 표면 가교 반응의 진행으로 인해 흡수능력 및 물성의 저하 현상이 발생할 수 있다.
- [0067] 그리고, 상기 표면 가교하는 단계는 150℃ 내지 300℃의 온도에서 10분 내지 100분 동안 표면 가교 반응시킬 수 있다. 즉, 표면 가교제가 첨가된 150 내지 850 μ m의 입경을 갖는 중합체와 미분 제조립체의 혼합물에 대해 가열 시킴으로써 표면 가교 결합 반응이 이루어질 수 있으며, 이 때 건조가 함께 이루어질 수도 있다.
- [0068] 표면 가교 반응을 위한 승온 수단은 특별히 한정되지 않는다. 열매체를 공급하거나, 열원을 직접 공급하여 가열할 수 있다. 이때, 사용 가능한 열매체의 종류로는 스팀, 열풍, 뜨거운 기름과 같은 승온한 유체 등을 사용할 수 있으나, 본 발명이 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 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0069] 본 발명의 고흡수성 수지의 제조 방법에 따르면, 미분 재조립체의 응집강도를 증가시킴으로써 보수능 또는 가압 흡수능의 저하 없이 투과도가 향상된 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0070] 도 1은 제조예 1의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)사진이다.

도 2는 제조예 2의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)사진이다.

도 3은 비교 제조예 3의 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0071] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0073] 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0075] **제조예 및 비교 제조예: 미분 재조립체의 제조 방법**

[0076] 제조예 1

[0077] 150 μ m 이하의 미분 40g을 회전식 믹서를 이용하여 mixing하면서 저온의 물 50g을 스프레이로 투입하여 재조립을 하였다. 함수된 재조립체를 180 $^{\circ}$ C 에서 30분 동안 건조하여 함수량이 3% 이하인 건조된 미분 재조립체를 제조하였다. 분쇄 후 분급하여 입경이 150 내지 850 μ m 범위인 미분 재조립체를 수득하였다.

[0078] 제조예 2

[0079] 150 μ m 이하의 미분 40g을 mixing 하면서 저온의 물 40g을 스프레이로 투입한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 미분 재조립체를 수득하였다.

[0080] 제조예 3

[0081] 150 μ m 이하의 미분 40g을 mixing 하면서 저온의 물 30g을 스프레이로 투입한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 미분 재조립체를 수득하였다.

[0083] 비교 제조예 1

[0084] 150 μ m 이하의 미분 40g을 mixing 하면서 고온의 물 50g을 스프레이로 투입한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 미분 재조립체를 수득하였다.

[0085] 비교 제조예 2

[0086] 150 μ m 이하의 미분 40g을 mixing 하면서 고온의 물 40g을 스프레이로 투입한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 미분 재조립체를 수득하였다.

[0087] 비교 제조예 3

[0088] 150 μ m 이하의 미분 40g을 mixing 하면서 고온의 물 30g을 스프레이로 투입한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 미분 재조립체를 수득하였다.

표 1

	미분량(g)	물량(g)	합수량(%)	온도(℃)
제조예 1	40	50	43	20
제조예 2	40	40	48	
제조예 3	40	30	58	
비교 제조예 1	40	50	44	80
비교 제조예 2	40	40	50	
비교 제조예 3	40	30	58	

실시에 및 비교예: 고흡수성 수지의 제조 방법

실시예 1

아크릴산(수용성 에틸렌계 불포화 단량체) 단량체 100g, 가성소다(NaOH) 40g 및 물 137g을 혼합하고, 상기 혼합 물에 igacure 819(광중합 개시제) 0.008g, 소디움퍼설페이트(열중합 개시제) 0.2g, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(가교제) 0.5g 및 헥산다이올아크릴레이트(가교제) 0.05g를 포함하는 모노머 조성물을 준비하였다. 상기 모노머 조성물을 내부온도가 80℃인 챔버에서 10mV UV 램프 광원으로 자외선을 1분간 조사하고, 추가로 2분간 무광원 상태에서 중합 반응을 진행하였다. 중합 반응 진행 후, meat chopper를 이용하여 10mm 이하의 입자로 절단하고, 열풍 건조기를 이용하여 180℃에서 30분간 건조하였다. 이후 분쇄, 분급하여 입경이 150 내지 850 μ m인 고흡수성 베이스 수지를 얻었다.

다음으로, 상기 150 내지 850 μ m 의 입경을 갖는 고흡수성 베이스 수지 70g과 제조예 1의 미분 제조립체 30g을 혼합한 후 에틸렌 카보네이트 0.4g, 물 3g, 옥살산 0.22g, DM30S 0.02g를 투입하여 균일하게 혼합하고, 180℃에서 40분 동안 표면가교를 진행하였다. 분쇄 후 시브(sieve)를 이용하여 입경 크기가 150 내지 850 μ m의 표면처리된 고흡수성 수지를 수득하였다.

실시예 2

180℃에서 60분 동안 표면가교를 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 수득하였다.

비교예 1

실시예 1의 베이스 수지 70g과 비교 제조예 1의 미분 제조립체 30g을 혼합하고 180℃에서 40분 동안 표면가교를 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 수득하였다.

비교예 2

실시예 1의 베이스 수지 70g과 비교 제조예 1의 미분 제조립체 30g을 혼합하고 180℃에서 60분 동안 표면가교를 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 수득하였다.

비교예 3

미분 제조립체를 혼합하지 않고, 실시예 1의 베이스 수지 100g을 이용하여 180℃에서 40분 동안 표면가교를 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 수득하였다.

비교예 4

미분 제조립체를 혼합하지 않고, 실시예 1의 베이스 수지 100g을 이용하여 180℃에서 60분 동안 표면가교를 진행한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 수득하였다.

시험예 1: 미분 제조립체의 물성 평가

(1) 입도 평가

상기 제조예 및 비교 제조예에서 제조한 미분 제조립체의 입도는 EDANA법 및 WSP 220.2 방법에 따라

측정하였다. 그 결과는 표 2에 나타내었다.

[0111] (2) 자유 팽창률(FSR, Free Swell Rate) 측정

[0112] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 1.00g(=W1)의 고흡수성 수지 입자를 25 ml의 제1유리 비커에 균일하게 분배하였다. 그리고, 20ml(=W2)의 0.9중량% 염화나트륨 용액을 제2유리 비커로 디스펜싱하고, 이 비커의 내용물을 제1유리 비커로 신속하게 첨가한 후 스톱워치를 눌렀다. 액체 표면에서 반사 소멸에 의해 확인되는 염용액의 마지막 방울을 흡수하자마자, 스톱워치를 정지하였다. 이 때, 표면에서 마지막 액체 방울의 소멸은 시간 t로서 규정된다. 그리고, 자유 팽창률(FSR)은 다음과 같은 식에 따라 계산하여 표 3에 기재하였다:

[0113] [식 1]

[0114]
$$FSR(g/gs)=W2/(W1*t)$$

[0116] (3) 무하중하 흡수배율 (CRC, Centrifuge Retention Capacity)

[0117] EDANA법 WSP 241.2에 따라 상기 제조예 및 비교 제조예의 고흡수성 수지에 대하여 무하중하 흡수배율에 의한 보수능을 측정하여 표 3에 기재하였다.

[0118] 즉, 실시예 및 비교예로 얻어진 수지 W(g) (약 0.1g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후, 상온에서 0.9 질량%의 생리 식염수에 침수시켰다. 30분 후에 봉투를 원심 분리기를 이용하고 250G로 3분간 물기를 뺀 후에 봉투의 질량 W2(g)을 측정했다. 또 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 W1(g)을 측정했다. 얻어진 각 질량을 이용하여 다음과 같은 식에 따라 CRC (g/g)를 산출하였다.

[0119] [식 2]

[0120]
$$CRC(g/g) = \{(W2(g) - W1(g)) / W(g)\} - 1$$

[0122] (4) 수가용성분 (EC, Extractable content)

[0123] EDANA법 WSP 270.2에 개시되어 있는 순서와 동일한 방법으로 수가용 성분을 측정하여 표 3에 기재하였다. 본 발명에서 언급하고 있는 중화도는 수가용 성분 측정시에 계산되어지는 식에 의해 계산된 중화도 값이다.

[0125] (5) 미분 재조립체의 주사전자현미경(SEM) 이미지

[0126] 도 1 내지 3은 각각 상기 제조예 1 내지 2 및 비교 제조예 3에 따른 미분 재조립체를 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 사진이다.

[0127] 도 1 내지 3을 참고하면, 제조예 1(도 1), 제조예 2(도 2)와 비교 제조예 3(도 3)을 비교할 때, 표면상태가 제조예 1, 2가 더 매끄럽고 공극이 적어 보인다. 따라서, 저온의 물을 재조립 단계에서 사용한 제조예 1, 2가 비교 제조예 3에 비하여 공극이 적고, 재조립 미분의 강도가 더 높은 것을 알 수 있다.

[0129] (6) 미분 재조립체의 파쇄강도 측정

[0130] Text Analyzer(TA)의 XT2plus 장비를 사용하여 고흡수성 수지 단일 입자를 직경 8 mm의 실린더로 0.01 mm/s의 속도로 정속 가압하여 걸리는 힘을 측정하였다. 장치가 내려가면서 고흡수성 수지가 버티는 힘이 점점 증가하며 일정 이상 되면 파쇄가 일어나는데, 이 때 입자가 견디는 최대 힘을 파쇄 강도(kgForce)로 정의하고 10회 측정 후 정규 분포 곡선을 그려 좌우 5%를 배제한 뒤 평균을 구하였다. 그리고, 이 평균 값을 표 3에 기재하였다.

표 2

[0132]

	입자(μm) 비율(%)				
	850이상	600~850	300~600	150~300	150이하

제조예 1	6	26	25	17	26
제조예 2	6	23	25	17	28
제조예 3	7	24	20	15	34
비교 제조예 1	4	18	24	19	34
비교 제조예 2	4	21	24	16	34
비교 제조예 3	4	19	20	20	38

표 3

	물성			
	FSR	CRC	EC	파쇄강도
제조예 1	0.27	28.1	12	0.51 (± 0.32)
제조예 2	0.26	27.6	12.5	0.33 (± 0.10)
제조예 3	0.36	28.6	12.7	0.25 (± 0.08)
비교 제조예 1	0.38	27.2	11.5	0.34 (± 0.17)
비교 제조예 2	0.38	27	12.3	0.24 (± 0.07)
비교 제조예 3	0.48	27.5	12	0.21 (± 0.07)

시험예 2: 고흡수성 수지의 물성 평가

(1) 가압 흡수량 (Absorbing under Pressure, AUP) 측정

실시에 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여 EDANA법 WAP 242.2의 방법에 따라 가압 흡수량을 측정하여 표 4에 기재하였다.

간단한 가압 흡수능(AUP: Absorbency under Pressure)의 측정 방법은 다음과 같다.

즉, 내경 60mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. 상온, 습도 50%의 조건하에서 철망상에 흡수성 수지 0.90g을 균일하게 살포하고, 그 위에 4.83 kPa(0.7 psi)의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤(piston)은, 외경이 60 mm 보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고, 상하의 움직임이 방해받지 않게하였다. 이때 상기 장치의 중량 $W_a(g)$ 을 측정하였다.

직경 150 mm의 페트로 접시의 내측에 직경 90mm로 두께 5mm의 유리 필터를 두고, 0.90 중량%의 염화 나트륨으로 구성된 생리 식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 그 위에 직경 90mm의 여과지 1장을 실었다. 여과지 위에 상기 측정장치를 싣고, 액을 하중하에서 1시간 동안 흡수하였다. 1시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 $W_b(g)$ 을 측정하였다.

그리고 W_a , W_b 로부터 다음 식에 따라 가압 흡수능을 산출하였다.

[식 3]

$$AUP (g/g) = [W_b(g) - W_a(g)] / \text{흡수 수지의 질량 (g)}$$

(2) 무하중하 흡수배율 (CRC, Centrifuge Retention Capacity)

상기 미분 제조업체의 물성 평가 방법 중 (3) 무하중하 흡수배율 측정 방법과 동일한 방법으로 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 무하중하 흡수배율을 측정하여 표 4에 기재하였다.

(3) 용액 투과도(SFC, permeability) 측정

[0148] SFC(생리 식염수 흐름 유도성)은 2.07kPa 하중 하에서의 흡수성 수지에 대한 0.69 중량% 염화나트륨 수용액의 통액성을 의미하며, 미국 특허 제 5669894 호에 기재된 SFC 시험 방법에 따라 측정하여 표 4에 기재하였다.

[0150] (4) 투과도 측정

[0151] 문헌(Buchholz, F.L and Graham, A.T., "Modern Superabsorbent Polymer Technology", John Wiley&Sons(1998), page 161)에 기술된 방법에 따라 0.9% 염수용액을 사용하여 0.3psi 하중 하에서 측정하였다. 샘플 0.2g을 취하여 준비된 실린더에 투입하고, 여기에 50g의 0.9% 염수 용액을 투입하고 30분간 방치하였다. 이후, 0.3psi 무게의 추를 0.9% 염수 용액을 흡수한 샘플에 올려놓고 1분간 방치하였다. 이후 실린더 아래에 위치한 스탑콕(stopcock)을 열어 0.9% 염수 용액이 실린더에 미리 표시된 상한선에서부터 하한선을 통과하는 시간을 측정하였다. 모든 측정은 $24 \pm 1^\circ\text{C}$ 의 온도 및 $50 \pm 10\%$ 의 상대습도 하에서 실시하였다. 상기 상한선에서부터 하한선을 통과하는 시간을 각각의 샘플에 대해서와 고흡수성 수지의 투입 없이 측정하여 하기 식에 따라 투과도를 계산하여 표 4에 기재하였다.

[0152] [식 4]

[0153] 투과도(sec)= 시간(샘플)-시간(고흡수성 수지의 투입 없이 측정)

표 4

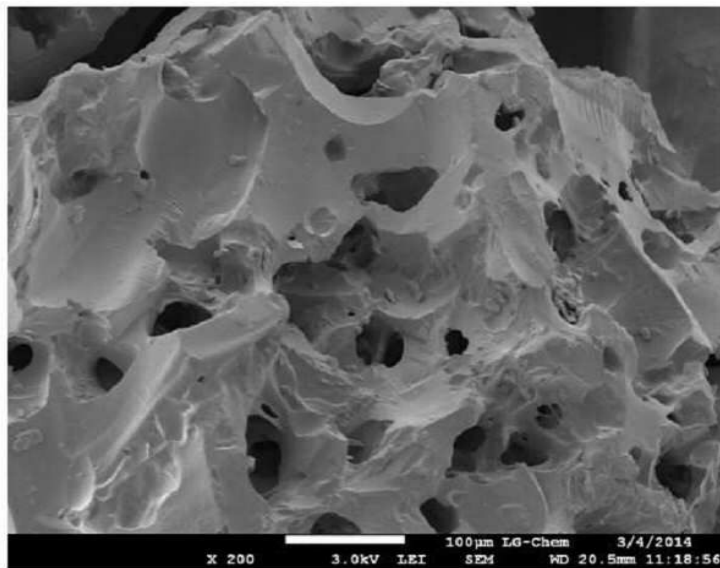
	CRC	AUP	SFC	투과도
실시예 1	27.6	22.9	78	52
실시예 2	26.8	22.6	87	47
비교예 1	27.4	22.8	66	60
비교예 2	26.7	23.1	79	50
비교예 3	29.1	23.2	56	79
비교예 4	27.7	23	68	59

[0156] 상기 표 4을 참고하면, 실시예 1 내지 2와 같이 미분 재조립체를 제조하는 과정에서 저온의 물을 사용하는 경우, 응집강도가 우수한 재조립체를 제조할 수 있고, 이를 150 내지 $850\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 중합체와 혼합 및 표면가교 하여 제조한 고흡수성 수지는 비교예와 유사한 흡수능력(CRC, AUP)에서 우수한 투과도를 나타냄을 확인할 수 있다.

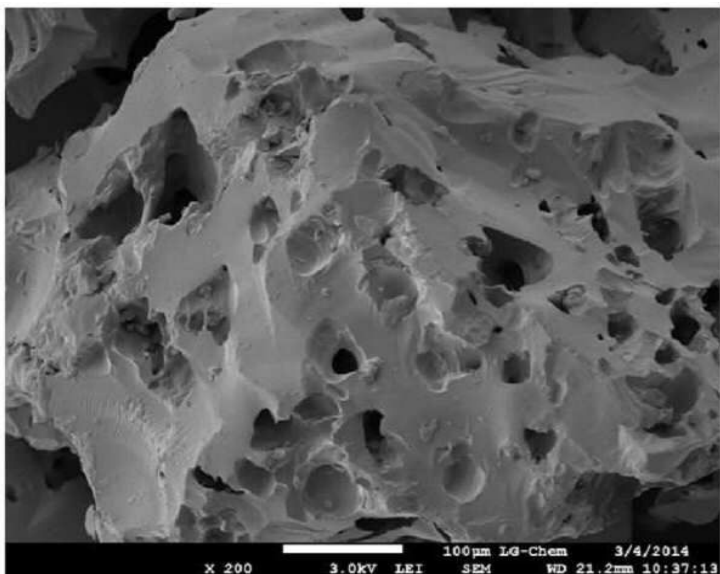
[0157] 또한, 실시예 1 내지 2는 미분 재조립체의 조립강도가 증가하게 되어 이송 및 분쇄, 표면가교 과정에서 입도가 하향되는 양이 줄어들게 되어 기공이 유지되는 면에서 유리하기 때문에 높은 용액 투과도(SFC) 값을 갖는다.

도면

도면1



도면2



도면3

