



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년02월19일
(11) 등록번호 10-1949457
(24) 등록일자 2019년02월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08K 9/04 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08L 101/14 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08K 9/04 (2013.01)
C08K 3/22 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-0109701
- (22) 출원일자 2015년08월03일
심사청구일자 2016년03월25일
- (65) 공개번호 10-2016-0016713
- (43) 공개일자 2016년02월15일
- (30) 우선권주장
1020140099700 2014년08월04일 대한민국(KR)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문헌
JP2005511304 A*
KR1020110016894 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
- (72) 발명자
주효숙
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
윤기열
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

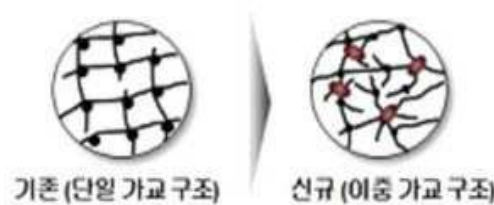
심사관 : 한정선

(54) 발명의 명칭 **고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자 및 고흡수성 수지 제조용 중화액**

(57) 요약

본 발명은 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 작용기를 포함한 반응성 작용기로 표면이 개질된 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자 및 이를 포함한 고흡수성 수지 제조용 중화액에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08K 3/36 (2013.01)
C08L 101/14 (2013.01)
C08K 2201/003 (2013.01)
C08K 2201/006 (2013.01)
C08K 2201/011 (2013.01)

(72) 발명자

김기철

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

최희정

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김주은

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

(30) 우선권주장

1020140099701 2014년08월04일 대한민국(KR)

1020150077872 2015년06월02일 대한민국(KR)

명세서

청구범위

청구항 1

입자 1개당 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기(allyl) 및 비닐기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 함유한 반응성 작용기가 2 내지 500개가 표면에 도입되어 있고, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 함유한 반응성 작용기 2 내지 2000개가 표면에 도입되어 있는 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자;

수용성 에틸렌계 불포화 단량체;

상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 중화할 수 있는 알칼리 금속염 또는 알칼리 화합물;

가교제;

및 중합개시제;를 포함하는,

고흡수성 수지 제조용 중화액.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 표면 개질 무기 나노 입자는 5 내지 600 m^2/g 의 비표면적 및 5 내지 500 nm의 직경을 갖는,

고흡수성 수지 제조용 중화액.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 표면 개질 무기 나노 입자는 실리카 나노 입자 및 알루미늄 나노입자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 나노 입자인,

고흡수성 수지 제조용 중화액.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 표면 개질 무기 나노 입자의 단위면적당 개질된 반응성 작용기의 양은 $0.004 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이상인,

고흡수성 수지 제조용 중화액.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 표면 개질 무기 나노 입자의 단위면적당 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기(allyl) 및 비닐기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 함유한 반응성 작용기가 개질된 양이 0.004 내지 0.8 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인,

고흡수성 수지 제조용 중화액.

청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 표면 개질 무기 나노 입자의 단위면적당 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 함유한 반응성 작용기가 개질된 양이 0.04 내지 4.0 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 인,

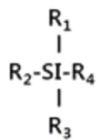
고흡수성 수지 제조용 중화액.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 표면 개질 무기 나노 입자는 하기 화학식 1의 화합물이 표면에 결합된 무기 나노 입자를 포함하는,

고흡수성 수지 제조용 중화액:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_3 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 할로겐으로서, 이들 중 적어도 하나는 알킬기가 아니며,

R_4 는 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 작용기를 말단에 포함한 탄소수 2 내지 20의 지방족 작용기, 또는 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 작용기를 말단에 포함하고 적어도 하나의 탄소가 산소 또는 질소로 치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로 지방족 작용기이다.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 실록산 결합을 통해서 상기 표면 개질 무기 나노 입자의 표면에 결합되는,

고흡수성 수지 제조용 중화액.

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항에 있어서,
 상기 중화액의 투명도가 30% 이상이고, 상기 표면 개질 무기 나노 입자의 침전속도가 10 μm/s 이하인,
 고흡수성 수지 제조용 중화액.

청구항 14

제1항에 있어서,
 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염;
 (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및
 (N,N)-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4급화물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는,
 고흡수성 수지 제조용 중화액.

청구항 15

제1항에 있어서,
 상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 글리세린 디아크릴레이트, 글리세린 트리아크릴레이트, 비개질 또는 에톡실화된 트리메틸올 트리아크릴레이트(TMPTA), 헥산디올디아크릴레이트, 및 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는,
 고흡수성 수지 제조용 중화액.

청구항 16

제1항에 있어서,
 상기 고흡수성 수지 제조용 중화액은 상기 표면 개질 무기 나노 입자 0.01 내지 30중량%; 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 20 내지 85중량%; 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 중화할 수 있는 알칼리 금속염 또는 알칼리 화합물 0.001 내지 30중량%; 가교제 0.001 내지 20중량%; 및 중합개시제 0.001 내지 10중량%;를 포함하는,
 고흡수성 수지 제조용 중화액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자 및 고흡수성 수지 제조용 중화액에 관한 것으로서, 내부의 베이스 수지 분말의 가교 구조가 최적화되어 보다 향상된 겔 강도를 가지며 보수능(CRC) 및 가압 흡수능(AUP)이 함께 향상된 우수한 물성을 나타내는 고흡수성 수지를 제공할 수 있는 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자 및 고흡수성 수지 제조용 중화액에 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 종이기저귀나 생리대 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수제, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.
- [0003] 가장 많은 경우에, 이러한 고흡수성 수지는 기저귀나 생리대 등 위생재 분야에서 널리 사용되고 있는데, 이러한 용도를 위해 수분 등에 대한 높은 흡수력을 나타낼 필요가 있고, 외부의 압력에도 흡수된 수분이 빠져 나오지 않아야 하며, 이에 더하여, 물을 흡수하여 부피 팽창(팽윤)된 상태에서도 형태를 잘 유지하여 우수한 통액성(permeability)을 나타낼 필요가 있다.
- [0004] 그런데, 상기 고흡수성 수지의 기본적인 흡수력 및 보수력을 나타내는 물성인 보수능(CRC)과, 외부의 압력에도 흡수된 수분을 잘 보유하는 특성을 나타내는 가압하 흡수능(AUP)은 함께 향상시키기 어려운 것으로 알려져 있다. 이는 고흡수성 수지의 전체적인 가교 밀도가 낮게 제어될 경우, 보수능은 상대적으로 높아질 수 있지만, 가교 구조가 성기게 되고 겔 강도가 낮아져 가압하 흡수능은 저하될 수 있기 때문이다. 반대로, 가교 밀도를 높게 제어하여 가압하 흡수능을 향상시키는 경우, 뻣뻣한 가교 구조 사이로 수분이 흡수되기 어려운 상태로 되어 기본적인 보수능이 저하될 수 있다.
- [0005] 상술한 이유로 인해, 보수능 및 가압하 흡수능이 함께 향상된 고흡수성 수지를 제공하는데 한계가 있었다. 이를 해결하기 위해, 내부 가교제나, 표면 가교제의 종류 또는 사용량 등을 조절하여, 이들 물성을 함께 향상시키고자 하는 시도가 다양하게 이루어진 바 있지만, 이러한 시도들은 한계에 부딪혀 왔다.
- [0006] 따라서, 보수능 및 가압 흡수능이 함께 향상된 우수한 물성을 나타내는 고흡수성 수지와, 이의 제조를 가능케 하는 기술의 개발이 계속적으로 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본공개특허 제2014-023766호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 이에 본 발명은 내부의 베이스 수지 분말의 가교 구조가 최적화되어 보다 향상된 겔 강도를 가지며 보수능(CRC) 및 가압 흡수능(AUP)이 함께 향상된 우수한 물성을 나타내는 고흡수성 수지를 제공할 수 있는 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자 및 고흡수성 수지 제조용 중화액을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 명세서에서는, (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 작용기를 포함한 반응성 작용기로 표면이 개질된 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자가 제공된다.
- [0010] 또한, 본 명세서에서는, 상기 표면 개질 무기 나노 입자; 수용성 에틸렌계 불포화 단량체; 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 중화할 수 있는 알칼리 금속염 또는 알칼리 화합물; 가교제; 및 중합개시제;를 포함하는, 고흡수성 수지 제조용 중화액이 제공된다.
- [0011] 이하에서는 발명의 구체적인 구현예에 따른 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자 및 고흡수성 수지 제조용 중화액에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0013] 추가적으로, 본 명세서 전체에서 특별한 언급이 없는 한 "포함" 또는 "함유"라 함은 어떤 구성요소(또는 구성 성분)를 별다른 제한없이 포함함을 지칭하며, 다른 구성요소(또는 구성 성분)의 부가를 제외하는 것으로 해석될

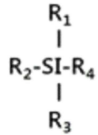
수 없다.

- [0014] 본 명세서에서, (메트)아크릴레이트[(meth)acrylate]는 아크릴레이트(acrylate) 및 메타크릴레이트(methacrylate) 양쪽 모두를 포함하는 의미이다.
- [0016] 발명의 일 구현예에 따르면, (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기(allyl), 비닐기, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 작용기를 포함한 반응성 작용기로 표면이 개질된 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자가 제공된다.
- [0017] 본 발명자들의 실험 결과, 가교 가능하거나, 친수성을 나타내는 소정의 작용기, 예를 들어, (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 또는 아민기 등의 작용기를 포함한 반응성 작용기로 표면 개질된 무기물 입자를 사용하여 가교 중합을 진행하고, 이후의 공정을 거쳐 고흡수성 수지를 제조한 결과, 고흡수성 수지 내부, 예를 들어, 표면 가교층 내부의 베이스 수지 분말에 도입되는 가교 구조가 최적화되어, 보수능 및 가압 흡수능이 함께 향상된 고흡수성 수지가 제조 및 제공될 수 있음을 확인하고 발명을 완성하였다.
- [0018] 이렇게 제조된 고흡수성 수지는, 예를 들어, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 중합된 고분자쇄들이 이전부터 사용되던 내부 가교제의 가교성 작용기를 매개로 가교 결합되어 있을 뿐 아니라, 상기 무기물 입자의 가교성 또는 친수성 작용기를 매개로 결합되어, 이들 작용기에서 유래하는 가교 결합, 산소 함유 결합 또는 질소 함유 결합을 통해 가교 구조를 형성하고 있다.
- [0019] 이에 따라, 일 구현예의 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자를 사용하여 제조된 고흡수성 수지, 특히, 표면 가교층 내부의 베이스 수지 분말은 상기 내부 가교제 및 표면 개질된 무기물 입자를 매개로 하는 이중의 신규한 가교 구조를 갖게 된다. 참고로, 도 1에는 기존의 고흡수성 수지가 갖는 가교 구조와 비교하여, 일 구현예의 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자를 사용하여 제조된 고흡수성 수지가 갖는 이중의 신규한 가교 구조가 모식적으로 나타나 있다.
- [0020] 이러한 이중의 가교 구조로 인해, 일 구현예의 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자를 사용하여 제조된 고흡수성 수지는 기본적으로 높은 가교 밀도 및 상대적으로 높은 겔 강도를 나타낼 수 있으며, 이로 인해 우수한 가압 흡수능을 나타낼 수 있다. 그 결과, 외부의 압력에도 흡수된 수분이 빠져 나오지 않을 뿐 아니라, 물을 흡수하여 부피 팽창(팽윤)된 상태에서도 형태를 잘 유지하여 우수한 통액성(permeability)을 나타낼 수 있다. 또한, 상기 표면 개질 무기 나노 입자를 사용하여 제조된 고흡수성 수지 내부에는 내부에 무기물 입자, 예를 들어 실리카 입자 또는 알루미늄 입자 등이 가교 구조 사이에서 일정 공간을 점유하고 있다. 이 때문에, 상술한 높은 가교 밀도 등에도 불구하고, 기본적으로 많은 양의 수분을 흡수하여 보유할 수 있고, 보다 향상된 보수능을 나타낼 수 있다.
- [0021] 그러므로, 표면 개질 무기 나노 입자를 사용하여 제조된 고흡수성 수지는 상술한 이중의 신규 가교 구조로 인해, 보수능 및 가압 흡수능이 서로 반비례 관계에 있다는 기존의 상식과는 달리, 보수능 및 가압 흡수능 등의 제반 물성이 함께 향상되어 모두 우수한 특성을 나타낼 수 있다. 결국, 표면 개질 무기 나노 입자를 사용하여 제조된 고흡수성 수지는 기존의 고흡수성 수지가 갖던 문제점과 당업계의 기술적 요구를 근본적으로 해결하고, 보다 뛰어난 제반 물성을 나타낼 수 있다.
- [0022] 그리고, 상기 표면 개질 무기 나노 입자는 실리카 나노 입자 및 알루미늄 나노입자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 나노 입자를 사용할 수 있다.
- [0023] 즉, 상기 무기물 입자는 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 작용기를 포함한 반응성 작용기로 표면이 개질될 수 있으며, 구체적으로 상기 무기물 입자는 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 작용기를 포함한 반응성 작용기로 표면이 개질된 실리카 나노 입자 또는 알루미늄 나노 입자일 수 있다.
- [0024] 상기 반응성 작용기는 상술한 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 작용기를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 가교성 또는 친수성 작용기는 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 작용기를 말단에 포함한 탄소수 2 내지 20의 치환기일 수 있다.

[0025] 상기 반응성 작용기는 직접 결합; 카보닐 결합; 우레탄 결합; 실록산 결합; 지방족 작용기; 지환족 작용기; 방향족 작용기; 또는 산소, 질소 또는 규소를 포함한 작용기;를 매개로 상기 무기 나노 입자 표면에 결합될 수 있다.

[0026] 상기 친수성 또는 가교성 작용기로 표면 개질된 무기물 입자의 하나의 예로서, 하기 화학식 1의 화합물이 표면에 결합된 무기물 입자를 들 수 있다.

[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] 상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₃은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기 또는 할로젠으로서, 이들 중 적어도 하나는 알킬기가 아니며,

[0030] R₄는 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 작용기를 말단에 포함한 탄소수 2 내지 20의 지방족 작용기, 또는 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 작용기를 말단에 포함하고 적어도 하나의 탄소가 산소 또는 질소로 치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로 지방족 작용기이다.

[0031] 상기 지방족 작용기는 지방족 탄화 수소, 예를 들어 알케인(alkane), 알킨(alkene), 또는 알카인(alkyne)으로부터 유래한 작용기를 의미한다. 또한 상기 헤테로 지방족 작용기는 상기 지방족 작용기의 탄소 중 적어도 하나가 헤테로 원소, 예를 들어 산소 또는 질소로 치환된 작용기를 의미한다.

[0032] 상기 화학식 1의 화합물은 실록산 결합을 통해서 무기물 입자의 표면에 결합될 수 있으며, 구체적으로 상기 R₁ 내지 R₃ 중 어느 하나 이상이 실리카 입자 또는 알루미늄 입자 표면의 수산화기 또는 산소 함유기와 치환되면서 화학식1의 실리콘 입자를 포함한 실록산 결합이 형성될 수 있다.

[0033] 상기 반응성 작용기로 표면이 개질된 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자는 상기 반응성 작용기를 갖는 표면 개질제와 무기 나노 입자를 반응시켜 제조될 수 있다. 이때, 상기 표면 개질제로는 말단에 상술한 반응성 작용기를 갖는 화합물이라면 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다.

[0034] 이러한 표면 개질제의 일 예로는, 표면 개질제의 구체적인 예로는 4-aminobutyltriethoxysilane, 4-amino-3,3-dimethylbutylmethyldimethoxysilane, 4-amino-3,3-dimethylbutyltrimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylmethyldimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropylsilanetriol, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyltriethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-11-aminoundecyltriethoxysilane, N-(2-aminoethyl)aminomethyltriethoxysilane, 3-(maminophenoxy)propyltriethoxysilane, m-aminophenyltriethoxysilane, paminophenyltriethoxysilane, 3-aminopropylmethyldiethoxysilane, 3-aminopropylethoxysilane, 3-aminopropyletrimethoxysilane, 2-cyanoethyltriethoxysilane, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltriethoxysilane, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilane, 5,6-epoxyhexyltriethoxysilane, (3-glycidoxypropyl)methyldiethoxysilane, (3-glycidoxypropyl)triethoxysilane, (3-slycicoxypropyl)trimethoxysilane, [Hydroxyl(polyethylenoxy)propyl]triethoxysilane, N-(triethoxysilylpropyl)-opolyethylene oxide urethane, ureidopropyltriethoxysilane, 3-(triethoxysilyl)propylisocyanate, (Isocyanatomethyl)methyldimethoxysilane 및 3-isocyanatopropyltrimethoxysilane로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 들 수 있다.

[0035] 상기 표면 개질 무기 나노 입자의 1개를 기준으로 약 2 내지 4000개, 혹은 약 5 내지 3000개, 혹은 약 10 내지 2000개의 상기 반응성 작용기가 도입되어 표면 개질된 것이 적절하다. 이러한 각 표면 개질 무기 나노 입자당 도입되는 적절한 반응성 작용기의 개수를 고려하여, 상기 무기 나노 입자와, 상기 반응성 작용기를 갖는 표면 개질제를 적절한 함량비로 반응시켜 상기 표면 개질 무기 나노 입자를 제조할 수 있다.

- [0036] 상기 표면 개질 무기 나노 입자 1개당 도입되는 반응성 작용기의 개수는 구체적인 작용기에 따라서 달라질 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 개질 무기 나노 입자의 표면에 도입되는 반응성 작용기가 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기(allyl) 및 비닐기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 함유한 반응성 작용기인 경우, 상기 표면 개질 무기 나노 입자 1개당 2 내지 500개가 표면에 결합될 수 있다.
- [0037] 상기 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기(allyl) 및 비닐기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 함유한 반응성 작용기는 일종의 가교제 역할을 할 수 있는데, 상기 표면 개질 무기 나노 입자 1개의 표면에 2개 이상의 상기 반응성 작용기가 결합되면 가교제로서 작용할 수 있다. 다만, 상기 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기(allyl) 및 비닐기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 함유한 반응성 작용기가 과도하게 존재하는 경우 상기 표면 개질 무기 나노 입자의 표면이 소수화될 수 있으며, 이에 따라 상기 표면 개질 무기 나노 입자를 포함한 중화액의 투명성이 저하될 수 있으며, UV 중합을 시도하는 경우 UV투과가 일어나지 않아 중합이 제대로 일어나지 않을 수 있다.
- [0038] 또한, 상기 표면 개질 무기 나노 입자의 표면에 도입되는 반응성 작용기가 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 함유한 반응성 작용기인 경우, 상기 표면 개질 무기 나노 입자 1개당 2 내지 2000개가 표면에 결합될 수 있다. 상기 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 함유한 반응성 작용기가 상기 표면 개질 무기 나노 입자 표면에 결합됨에 따라서, 상기 표면 개질 무기 나노 입자를 포함한 중화액은 보다 높은 분산 안정성 및 투명성을 가질 수 있으며, 상기 표면 개질 무기 나노 입자가 중화액 내에서 응집하는 현상을 방지할 수 있다.
- [0039] 보다 구체적인 예에서, 상기 표면 개질 무기 나노 입자로는 흡드 실리카 또는 콜로이달 실리카와 같은 실리카 나노 입자를 대표적으로 사용할 수 있다. 또한, 상기 표면 개질 무기 나노 입자의 단위면적당 개질된 반응성 작용기의 양은 $0.004 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이상일 수 있다.
- [0040] 상기 흡드 실리카의 경우, 실리카 나노 입자의 표면적 1m^2 을 기준으로 약 $0.004 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이상, 약 $0.04 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이상, 또는 약 $1.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이상, 또는 약 0.04 내지 $4 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 의 비율로 상기 반응성 작용기가 표면 개질되는 함량으로 상기 무기 나노 입자와 표면 개질제를 반응시킬 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 콜로이달 실리카의 경우에는, 실리카 나노 입자의 표면적 1m^2 을 기준으로 약 $0.004 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이상, 약 $0.07 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이상, 또는 약 $1.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 이상, 또는 약 0.07 내지 $7 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 의 비율로 상기 반응성 작용기가 표면 개질되는 함량으로 상기 무기 나노 입자와 표면 개질제를 반응시킬 수 있다.
- [0042] 한편, 상기 표면 개질 무기 나노 입자의 단위면적당 도입되는 반응성 작용기의 양은 구체적인 작용기에 따라서 달라질 수 있다.
- [0043] 예를 들어, 상기 표면 개질 무기 나노 입자의 단위면적당 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기(allyl) 및 비닐기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 함유한 반응성 작용기가 개질된 양은 0.004 내지 $0.8 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 일 수 있다.
- [0044] 또한, 상기 표면 개질 무기 나노 입자의 단위면적당 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 작용기를 함유한 반응성 작용기가 개질된 양은 0.04 내지 $4.0 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 일 수 있다.
- [0045] 상기 표면 개질의 정도는, 하기의 TGA (thermal gravimetric analysis) 결과를 바탕으로 표면 개질량을 계산할 수 있다.
- [0046] [식 1]
- [0047] 표면 개질에 따른 TGA 감소분 계산(이론적 무게감량)
- [0048]
$$T \text{ (TGA Loss \%)} = \frac{A \times C}{(100 + B \times C)} \times 100 \%$$
- [0049] A: 표면 개질제에서 열분해되는 무게비
- [0050] B: 표면 개질제와 실리카 사이에 졸겔 반응 결과 남아 있는 무게비

[0051] C: 실리카 100g당 표면 개질에 참여한 표면 개질제의 무게(g)

[0053] 위의 식을 이용하면 표면 개질에 참여한 표면 개질제의 무게(C)는 하기 식 2와 같이 표현된다.

[0054] [식 2]

$$C(g) = \frac{100 \times T}{(100 \times A - B \times T)}$$

[0055]

[0057] 이 때 단위면적당 개질된 표면 개질제의 양(D)은 하기 식 3과 같이 계산할 수 있다.

[0058] [식 3]

$$D(\mu \text{ mol/m}^2) = \frac{\frac{C}{M} \times 10^6}{100 \times \text{BET}}$$

[0059]

[0060] M: 표면 개질제의 분자량

[0061] BET: 사용한 실리카의 비표면적 (m^2/g)

[0063] 예를 들어, 비표면적이 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 실리카 입자, GPTMS (MW=236.34 g/mol), TGA loss(200°C 내지 800°C 구간)가 3 wt%일 때, 실리카 100g당 표면 개질에 참여한 표면 개질제의 무게(C)는 6.42g이며 단위면적당 개질된 표면 개질제의 양(D) $1.36 \mu \text{ mol/m}^2$ 이다.

[0064] 그리고, 상기 표면 개질 무기 나노 입자는 약 5 내지 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적 및 약 5 내지 500nm의 직경을 가질 수 있다. 이러한 입자 크기에 따라, 최종 제조된 고흡수성 수지에 적절한 이종의 가교 구조가 도입되는 한편, 상기 무기물 입자가 가교 구조 사이에서 적절한 부피의 공간을 점유하여, 상기 고흡수성 수지가 우수한 가압 흡수능과 함께 뛰어난 보수능을 함께 나타낼 수 있다.

[0066] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 일 구현예의 표면 개질 무기 나노 입자; 수용성 에틸렌계 불포화 단량체; 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 중화할 수 있는 알칼리 금속염 또는 알칼리 화합물; 가교제; 및 중합개시제;를 포함하는, 고흡수성 수지 제조용 중화액이 제공될 수 있다.

[0067] 상술한 바와 같이, 상기 일 구현예의 표면 개질 무기 나노 입자를 포함한 중화액을 이용하면, 고흡수성 수지 내부, 예를 들어, 표면 가교층 내부의 베이스 수지 분말에 도입되는 가교 구조가 최적화되어, 보수능 및 가압 흡수능이 함께 향상된 고흡수성 수지가 제조 및 제공될 수 있다. 이렇게 제조된 고흡수성 수지는, 예를 들어, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 중합된 고분자쇄들이 이전부터 사용되던 내부 가교제의 가교성 작용기를 매개로 가교 결합되어 있을 뿐 아니라, 상기 무기물 입자의 가교성 또는 친수성 작용기를 매개로 결합되어, 이들 작용기에서 유래하는 가교 결합, 산소 함유 결합 또는 질소 함유 결합을 통해 가교 구조를 형성하고 있다.

[0068] 이에 따라, 상기 제조된 고흡수성 수지, 특히, 표면 가교층 내부의 베이스 수지 분말은 상기 내부 가교제 및 표면 개질된 무기물 입자를 매개로 하는 이종의 신규한 가교 구조를 갖게 된다. 참고로, 도 1에는 기존의 고흡수성 수지가 갖는 가교 구조와 비교하여, 상기 중화액을 사용하여 제조된 고흡수성 수지가 갖는 이종의 신규한 가교 구조가 모식적으로 나타나 있다.

[0069] 상기 구현예의 고흡수성 수지 제조용 중화액은 상기 표면 개질 무기 나노 입자를 포함함에 따라서, 높은 투명도를 가지면서도 우수한 분산성을 확보할 수 있으며, 이에 따라 상기 중화액 내에서 무기 나노 입자가 낮은 침전 속도를 유지할 수 있다. 구체적으로 상기 중화액의 투명도가 30% 이상이고, 상기 표면 개질 무기 나노 입자의 침전속도가 $10 \mu \text{ m/s}$ 이하일 수 있다.

[0070] 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염; (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4급

화물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [0071] 상기 가교제는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 글리세린 디아크릴레이트, 글리세린 트리아크릴레이트, 비개질 또는 에톡실화된 트리에틸올 트리아크릴레이트(TMPTA), 핵산디올디아크릴레이트, 및 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [0072] 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.
- [0073] 상기 광중합 개시제는 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다.
- [0074] 상기 광중합 개시제로는 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펜논(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.
- [0075] 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-아미노디프로판)이염산염(2, 2-azobis(2-aminopropane) 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.
- [0076] 한편, 상기 고흡수성 수지 제조용 중화액은 상기 표면 개질 무기 나노 입자 0.01 내지 30중량%; 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 20 내지 85중량%; 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 중화할 수 있는 알칼리 금속염 또는 알칼리 화합물 0.001 내지 30중량%; 가교제 0.001 내지 20중량%; 및 중합개시제 0.001 내지 10중량%;를 포함할 수 있다.
- [0078] 한편, 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자 및 고흡수성 수지 제조용 중화액을 이용하여 제조된 고흡수성 수지가 제공될 수 있다.
- [0079] 이하, 일 구현예의 고흡수성 수지의 구조 및 제조 방법 등에 대해 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0080] 상기 구현예의 고흡수성 수지는 기본적으로 이전의 고흡수성 수지와 마찬가지로 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 가교 중합된 제 1 가교 중합체를 베이스 수지 분말로서 포함하며, 이러한 베이스 수지 분말 상에 형성된 표면 가교층을 포함한다. 이러한 표면 가교층은 상기 제 1 가교 중합체가, 예를 들어, 표면 가교제의 존재 하에 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함한다.
- [0081] 이에 더하여, 상기 구현예의 고흡수성 수지는 제 1 가교 중합체 및 베이스 수지 분말의 제조를 위한 중합 과정에서, 기존부터 사용되던 내부 가교제와 함께, 상술한 바와 같은 (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 작용기를 포함한 반응성 작용기로 표면이 개질된 무기 나노 입자가 사용됨에 따라, 이들 작용기에서 유래한 가교 결합(예를 들어, (메트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기 또는 비닐기의 가교성 작용기에서 유래한 가교 결합), 혹은 산소 함유 결합 또는 질소 함유 결합(예를 들어, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 또는 아민기의 친수성 작용기에서 유래한 에테르 결합, 아민 결합 또는 아마이드 결합 등)을 매개로 무기물 입자가 상기 제 1 가교 중합체의 고분자 쇄들에 화학적 결합(예를 들어, 공유 결합 내지 가교 결합 등)되어 있다. 이로서, 상기 제 1 가교 중합체 및 베이스 수지 분말이 내부 가교제 및 표면 개질된 무기물 입자를 매개로 형성된 이미 상술한 이

중의 가교 구조를 가짐에 따라, 이미 상술한 바와 같은 전반적으로 우수한 물성(특히, 동시에 향상된 보수능 및 가압 흡수능 등)을 나타낼 수 있다.

[0082] 이러한 구현예의 고흡수성 수지에서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로는, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염; (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4급화물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 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.

[0083] 또한, 상기 제 1 가교 중합체 및 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 제 1 가교 중합체 및 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 트리메틸올 트리아크릴레이트(TMPTA), 헥산디올디아크릴레이트, 및 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

[0084] 상술한 구현예의 고흡수성 수지에서, 상기 베이스 수지 분말 상에 형성된 표면 가교층 및 이에 포함되는 제 2 가교 중합체를 형성하기 위한 표면 가교제로는 기존부터 고흡수성 수지의 제조에 사용되던 표면 가교제를 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다. 이의 보다 구체적인 예로는, 에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 프로필렌 글리콜, 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, 글리세롤, 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

[0085] 그리고, 상술한 구현예의 고흡수성 수지는, 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)이 약 20 내지 40 g/g 이고, 생리 식염수에 대한 0.7 psi의 가압 흡수능(AUP)이 약 15 내지 35 g/g 이고, 겔 강도가 약 4000 내지 20000Pa인 특성을 나타낼 수 있다.

[0086] 상술한 구현예의 고흡수성 수지는 표면 가교층 내부의 베이스 수지 분말에 신규한 이중의 가교 구조가 도입됨에 따라, 보다 향상된 겔 강도 및 가압 흡수능과 함께, 우수한 보수능을 함께 나타낼 수 있다. 따라서, 이러한 고흡수성 수지는 기저귀 등 각종 위생 용품에 바람직하게 적용되어 전체적으로 매우 우수한 물성을 나타낼 수 있다.

[0087] 한편, 상기 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:

[0088] [계산식 1]

[0089]
$$CRC(g/g) = \{ [W_2(g) - W_1(g)] / W_0(g) \} - 1$$

[0090] 상기 계산식 1에서,

[0091] $W_0(g)$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고, $W_1(g)$ 는 고흡수성 수지를 사용하지 않고, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정된 장치 무게이고, $W_2(g)$ 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.

[0092] 또한, 상기 0.7 psi의 가압 흡수능(AUP)은 EDANA 법 WSP 242.2의 방법에 따라 측정될 수 있다. 보다

구체적으로, 상기 가압 흡수능은 고흡수성 수지를 1 시간에 걸쳐 약 0.7 psi의 가압 하에 생리 식염수에 흡수시킨 후, 하기 계산식 2에 따라 산출될 수 있다:

[0093] [계산식 2]

[0094]
$$AUP(g/g) = [W_4(g) - W_3(g)] / W_0(g)$$

[0095] 상기 계산식 2에서,

[0096] $W_0(g)$ 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(0.7 psi) 하에 1시간 동안 상기 고흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시킨 후에, 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.

[0097] 상기 계산식 1 내지 2에 기재된 $W_0(g)$ 는 고흡수성 수지를 생리 식염수에 흡수시키기 전의 초기 무게(g)에 해당하는 것으로, 각각 동일하거나 상이할 수 있다.

[0098] 그리고, 상기 겔 강도는 특허 출원 제 2014-01653514 호에 기재된 이하의 방법에 따라 수평 방향 겔 강도 G' 로서 측정될 수 있다.

[0099] 보다 구체적으로, 상기 수평 방향 겔 강도 G' 는 고흡수성 수지에 1 시간 동안 생리 식염수를 흡수시킨 후에, 상용화된 레오미터를 사용하여, 다음의 각 단계를 포함하는 방법으로 측정될 수 있다: 1) 상기 고흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시켜 팽윤시키는 단계; 2) 상기 팽윤된 고흡수성 수지를 소정의 간격을 갖는 레오미터의 플레이트 사이에 위치시키고 양 플레이트면을 가압하는 단계; 3) 진동 하의 레오미터를 사용하여 전단 변형을 증가시키면서, 저장 탄성률 (storage modulus)과, 손실 탄성률 (loss modulus)이 일정한 선형 점탄성 상태 (linear viscoelastic regime) 구간의 전단 변형을 확인하는 단계; 및 4) 상기 확인된 전단 변형 하에서 상기 팽윤된 고흡수성 수지의 저장 탄성률과, 손실 탄성률을 각각 측정하고, 상기 저장 탄성률의 평균 값을 겔 강도로서 측정하는 단계.

[0100] 이러한 수평 방향 겔 강도 G' 의 보다 구체적인 측정 조건 및 방법은 후술하는 실시예에 기재되어 있다.

[0101] 부가하여, 상기 구현예의 고흡수성 수지는 생리 식염수에 대한 약 0.3 psi의 가압 하의 통액성(SFC)이 약 $10 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec}/\text{g}$ 이상으로 될 수 있다. 이러한 통액성은 Darcy의 법칙 및 정상류법(예컨대, "Absorbency", edited by P. K. Chatterjee, Elsevier 1985, pp. 42-43 and Chemical Engineering, Vol. II, 3rd edition, J. M. Coulson and J. F. Richardson, Pergamon Press, 1978, pp. 125-127)을 사용한 방법에 따라 측정될 수 있다.

[0102] 그리고, 상술한 일 구현예의 고흡수성 수지는 약 150 내지 $850 \mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 구형 또는 무정형 등의 입자 형태를 가질 수 있다.

[0104] 한편, 발명의 또는 다른 구현예에 따르면(베트)아크릴레이트계 작용기, 알릴기, 비닐기, 에폭시기, 히드록시기, 이소시아네이트기 및 아민기로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 이상의 작용기를 포함한 반응성 작용기로 표면이 개질된 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자 및 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계를 포함하는 제 1 항의 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0105] 상기 구현예의 제조 방법에서는, 상기 표면 개질 무기 나노 입자를 통상적인 내부 가교제와 함께 사용하여, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합을 진행하고, 이어서 고흡수성 수지의 일반적인 제조 방법에 따라, 건조, 분쇄, 분급 및 표면 가교 등을 진행하여 고흡수성 수지를 제조할 수 있다. 이에 따라, 상기 표면 개질 무기 나노 입자의 중합시 사용에 의해 이미 상술한 이중 가교 구조가 도입된 베이스 수지 분말이 제조될 수 있고, 이로부터 이미 상술한 일 구현예의 고흡수성 수지가 제조될 수 있다.

[0106] 즉, 상기 구현예의 제조 방법에서는, 상기 표면 개질 무기 나노 입자를 중합시에 사용하는 것을 제외하고는, 통상적인 고흡수성 수지의 제조 방법을 따를 수 있으므로, 이하에서는 먼저 상기 표면 개질된 무기물 입자 및 이의 제조 방법에 대해 구체적으로 살핀 후, 이를 사용한 고흡수성 수지의 제조 방법에 대해 각 단계별로 간략히

살피기로 한다.

- [0107] 한편, 상기 구현예의 고흡수성 수지 제조 방법에서는, 먼저, 상술한 표면 개질 무기 나노 입자와, 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성할 수 있다.
- [0108] 이때, 표면 개질된 무기물 입자와, 내부 가교제, 그리고 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 종류 및 구조 등에 관해서는, 이미 상술한 바와 같으므로, 이에 관한 추가적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0109] 또, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 표면 개질된 무기물 입자 및 내부 가교제를 포함한 단량체 조성물 중에서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는, 상술한 각 원료 물질 및 용매를 포함하는 전체 단량체 조성물에 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 함수겔 중합체의 분쇄 시 분쇄 효율이 낮게 나타나는 등 공정상 문제가 생길 수 있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.
- [0110] 또한, 상기 단량체 조성물은 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되던 중합 개시제를 더 포함할 수 있다.
- [0111] 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.
- [0112] 상기 광중합 개시제 및 열중합 개시제에 관한 구체적인 내용은 상술한 바와 같다.
- [0113] 또, 상기 단량체 조성물은 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0114] 상술한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 표면 개질된 무기물 입자, 광중합 개시제, 열중합 개시제, 내부 가교제 및 첨가제와 같은 원료 물질은 용매에 용해된 단량체 조성물 용액의 형태로 준비될 수 있다.
- [0115] 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.
- [0116] 상기 용매는 단량체 조성물의 총 함량에 대하여 상술한 성분을 제외한 잔량으로 포함될 수 있다.
- [0117] 한편, 이와 같은 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 방법 또한 통상 사용되는 중합 방법이면, 특별히 구성의 한정이 없다.
- [0118] 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.
- [0119] 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.
- [0120] 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.

- [0121] 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.
- [0122] 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 μ m의 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 μ m의 입경을 가지며, 약 150 μ m 미만의 입경을 갖는 미분이 약 3 중량% 미만으로 될 수 있다.
- [0123] 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.
- [0124] 한편, 상기 건조, 분쇄 및 분급의 진행 방법에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.
- [0125] 먼저, 함수겔상 중합체를 건조함에 있어서는, 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 조분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.
- [0126] 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.
- [0127] 이때 조분쇄 단계는 함수겔 중합체의 입경이 약 2 내지 약 10mm로 되도록 분쇄할 수 있다.
- [0128] 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.
- [0129] 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 ℃일 수 있다. 건조 온도가 약 150 ℃ 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 약 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.
- [0130] 한편, 건조 시간의 경우에는 공정 효율 등을 고려하여, 약 20 내지 약 90분 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0131] 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.
- [0132] 다음에, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체를 분쇄하는 단계를 수행한다.
- [0133] 분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 약 150 내지 약 850 μ m 일 수 있다. 이와 같은 입경으로 분쇄하기 위해 사용되는 분쇄기는 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 한정되는 것은 아니다.
- [0134] 그리고, 이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흡수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 분쇄 후 얻어

지는 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. 이러한 과정을 통해 얻어진 베이스 수지 분말의 입경 분포에 관해서는 이미 상술한 바도 있으므로, 이에 관한 더 이상의 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0135] 한편, 상술한 베이스 수지 분말의 형성 공정을 진행한 후에는, 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성할 수 있으며, 이로써 고흡수성 수지를 제조할 수 있다. 이때, 상기 표면 가교제의 종류에 관해서는, 이미 상술한 바 있으므로, 추가적인 설명은 생략하기로 한다.

[0136] 그리고, 상기 표면 가교 공정에서는, 상기 표면 가교제와 함께, 다가의 금속 양이온을 첨가하여 표면 가교를 진행함에 따라, 고흡수성 수지의 표면 가교 구조를 더욱 최적화할 수 있다. 이는 이러한 금속 양이온이 고흡수성 수지의 카르복시기(COOH)와 킬레이트를 형성함으로써 가교 거리를 더욱 줄일 수 있기 때문으로 예측된다.

[0137] 또, 상기 표면 가교제를 베이스 수지 분말에 첨가하는 방법에 대해서는 그 구성의 한정은 없다. 예를 들어, 표면 가교제와 베이스 수지 분말을 반응조에 넣고 혼합하거나, 베이스 수지 분말에 표면 가교제를 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 베이스 수지 분말과 표면 가교제를 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.

[0138] 상기 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 위한 목적으로 베이스 수지 분말 100 중량부에 대한 첨가 비율을 조절하여 적용할 수 있다.

[0139] 상기 표면 가교제가 첨가된 베이스 수지 분말에 대해 약 160 °C 이상에서 약 20 분 이상 동안 가열시킴으로써 표면 가교 결합 반응이 이루어질 수 있다. 특히, 일 구현예에 따른 물성을 보다 적절히 충족하는 고흡수성 수지를 제조하기 위해, 상기 표면 가교 공정 조건은 최대 반응온도 약 180 내지 200 °C, 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 160°C 이상, 혹은 약 160 내지 170°C의 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 일 구현예의 물성을 적절히 충족하는 고흡수성 수지가 제조될 수 있음이 확인되었다.

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

[0141] 상술한 제조방법에 따라 수득된 고흡수성 수지는 보수능과 가압 흡수능 등의 제반 물성이 함께 향상된 매우 우수한 특성을 나타낼 수 있고, 기저귀 등 위생 용품에 적절하게 사용 가능한 우수한 제반 물성을 나타낼 수 있다.

발명의 효과

[0143] 본 발명에 따르면, 내부의 베이스 수지 분말의 가교 구조가 최적화되어 보다 향상된 겔 강도를 가지며 보수능(CRC) 및 가압 흡수능(AUP)이 함께 향상된 우수한 물성을 나타내는 고흡수성 수지를 제공할 수 있는 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자 및 고흡수성 수지 제조용 중화액이 제공될 수 있다.

[0144] 상기 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자 및 고흡수성 수지 제조용 중화액을 이용하여 제조되는 고흡수성 수지는 기존의 고흡수성 수지가 갖던 문제점과 당업계의 기술적 요구를 근본적으로 해결하고, 보다 뛰어난 제반 물성을 나타낼 수 있으며, 각종 위생용품 등에 매우 바람직하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0145] 도 1은 기존의 고흡수성 수지가 갖는 가교 구조와 비교하여, 고흡수성 수지 제조용 표면 개질 무기 나노 입자 및 고흡수성 수지 제조용 중화액을 이용하여 제조되는 고흡수성 수지가 갖는 이종의 신규한 가교 구조를 모식적으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0146] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0148] **실시예 1**

[0149] 아크릴산 100 g, 내부 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 (Mw=523) 1,000ppm, 히드록시기로 표면 개질된 실리카(입자 입경이 12nm인 Colloidal Silica로 200m²/g의 비표면적을 가지고 있음) 입자 1g, 50% 가성소다 (NaOH) 83.3 g 및 물 89.8 g을 혼합하여, 단량체 농도가 45 중량%인 모노머 수용액 조성물비를 가지도록 제조하였다.

[0150] 이후, 상기 모노머 수용액 810 g을 먼저, 0.18% 아스코빅산 용액 30.54 g과, 1% 과황산나트륨용액 33 g을 먼저 혼합하고 0.15% 과산화수소 용액 30.45 g과 함께 연속으로 중합을 하면서 니딩을 할 수 있는 중합기의 공급부를 통해 투입하여 중합을 실시하였다. 이때 중합기의 온도는 80 °C로 유지하였으며, 중합의 최고온도는 110 °C, 중합시간은 1분 15초이다. 이후 계속 니딩을 실시하여 20분간 중합과 니딩을 실시하였다. 이후 생성된 중합기의 크기는 0.2 cm 이하로 분포되었다. 이때, 최종 형성된 함수겔 중합체의 함수율은 51 중량%였다.

[0151] 이어서, 상기 함수겔 중합체에 대하여 180 °C 온도의 열풍건조기에서 30분 동안 건조하고, 건조된 함수겔 중합체를 핀밀 분쇄기로 분쇄하였다. 그런 다음, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 μm 미만인 중합체와, 입경 약 150 μm 내지 850 μm인 중합체를 분급하였다.

[0152] 이후, 제조된 베이스 수지 분말에 1,3-프로판디올 5 중량% 및 프로필렌글리콜 5 중량%를 포함하는 표면 처리 용액을 분사하고 상온에서 교반하여 베이스 수지 분말에 표면 처리 용액이 고르게 분포하도록 혼합하였다. 이후, 이러한 베이스 수지 분말을 약 190°C로 셋팅된 표면 가교 반응기에 넣고 표면 가교 반응을 진행하였다. 이러한 표면 가교 반응기 내에서, 베이스 수지 분말은 약 160°C 근방의 초기 온도에서 점진적으로 승온되는 것으로 확인되었고, 약 30분 경과 후에 약 185°C의 최대 반응 온도에 도달하는 것으로 확인되었다. 이러한 최대 반응 온도에 도달한 이후에, 약 30분 동안 추가 반응시킨 후 최종 제조된 고흡수성 수지 샘플을 취하였다. 상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지 850 μm인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다. 상기 고흡수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 약 2 중량% 미만이었다.

[0154] **실시예 2**

[0155] 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 (Mw=523)의 를 3400ppm으로 사용하고, 히드록시기로 표면 개질된 실리카 입자 (입자 입경이 12nm인 Colloidal Silica로 200m²/g의 비표면적을 가지고 있음) 0.1g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 2의 고흡수성 수지를 제조하였다. 상기 고흡수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 약 2 중량% 미만이었다.

[0157] **실시예 3**

[0158] 히드록시기로 표면 개질된 실리카 입자(입자 입경이 12nm인 Colloidal Silica로 200m²/g의 비표면적을 가지고 있음) 0.27g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 실시예 3의 고흡수성 수지를 제조하였다. 상기 고흡수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 약 2 중량% 미만이었다.

[0160] **실시예 4**

[0161] 히드록시기로 표면 개질된 실리카 입자(입자 입경이 12nm인 Colloidal Silica로 200m²/g의 비표면적을 가지고 있음) 1g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 실시예 4의 고흡수성 수지를 제조하였다. 상기 고흡수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 약 2 중량% 미만이었다.

[0163] **실시예5**

[0164] (1) 실리카 표면의 개질

[0165] Ludox LS (입자 입경이 12nm인 Colloidal Silica로 215 m²/g의 비표면적을 가지고 있음)을 양이온교환수지 (Amberjet 1200 hydrogen form, Aldrich 社)를 이용하여 안정제로 들어있는 Na⁺이온을 제거한 후, Ludox LS 100g(silica 함유량 30wt%)에 IPA(iso propyl alcohol) 30g, MPTMS(3-methacryloxypropyltrimethoxysilane)

2g을 투입하였다. 상기 액을 50℃에서 12시간 이상 stirring하여 표면개질을 진행하였다. 개질 후 acetone으로 washing한 후 개질량을 식1의 TGA loss를 측정하여 계산하였다.

[0167] [식 1] 표면 개질에 따른 TGA 감소분 계산(이론적 무게감량)

$$T \text{ (TGA Loss \%)} = A \times \frac{C}{(100 + B \times C)} \times 100 \%$$

[0169] A: 표면 개질제에서 열분해되는 무게비

[0170] B: 표면 개질제와 실리카 사이에 줄겔 반응 결과 남아 있는 무게비

[0171] C: 실리카 100g당 표면 개질에 참여한 표면 개질제의 무게(g)

[0173] **(2) 고흡수성 수지의 제조**

[0174] 상기 3-MPTMS로 표면이 개질된 실리카 입자 5g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 5의 고흡수성 수지를 제조하였다. 상기 고흡수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 약 2 중량% 미만이었다.

[0176] **실시예 6**

[0177] 3-메타아크릴옥시프로필 트리메톡시실란 2g 대신에 3-메타아크릴옥시프로필 트리메톡시실란 4.5g을 투입한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 표면이 개질된 실리카를 제조하고 이를 이용하여 실시예6의 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0179] **실시예 7**

[0180] **(1) 실리카 표면의 개질**

[0181] Aerosil 200 (Evonik사, 입자 입경이 12nm인 Fumed Silica 로 200 m²/g 의 비표면적을 가지고 있음)을 water에 5wt%로 분산시킨 100g의 용액에 acetic acid를 1ml 투입하여 pH 3을 맞춘 후, 3-글리시딜옥시프로필 트리메톡시실란(3-GPTMS) 2g을 투입하였다. 상기 3-GPTMS가 투입된 용액에 지름 약 1mm의 비드(지르코늄 산화물)70g을 넣고 24시간 동안 혼합하여 실리카 입자의 표면 개질을 진행하였다. 상기 표면 개질 과정 완료 후, 얻어진 실리카를 n-부틸 아세테이트로 세척하고, 표면 개질량을 상기 실시예5에서 기재한 식1에 따라 계산하였다

[0182] **(2) 고흡수성 수지의 제조**

[0183] 상기 3-GPTMS 로 표면이 개질된 실리카 입자 5g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 13의 고흡수성 수지를 제조하였다. 상기 고흡수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 약 2 중량% 미만이었다.

[0185] **실시예 8**

[0186] 3-글리시딜옥시프로필 트리메톡시실란 12g 대신에 3-글리시딜옥시프로필 트리메톡시실란 6g 을 사용한 점을 제외하고, 실시예 13와 동일한 방법으로 표면이 개질된 실리카를 제조하고 이를 이용하여 실시예15의 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0188] **실시예 9**

[0189] 3-글리시딜옥시프로필 트리메톡시실란 12g 대신에 3-글리시딜옥시프로필 트리메톡시실란 1g 을 사용한 점을 제외하고, 실시예 13와 동일한 방법으로 표면이 개질된 실리카를 제조하고 이를 이용하여 실시예16의 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0191] **실시예 10**

[0192] 3-글리시딜옥시프로필 트리메톡시실란 12g 대신에 3-글리시딜옥시프로필 트리메톡시실란 3g 을 사용한 점을 제외하고, 실시예 13와 동일한 방법으로 표면이 개질된 실리카를 제조하고 이를 이용하여 실시예17의 고흡수성 수지를 제조하였다.

[0194] **비교예 1**

[0195] 히드록시기로 표면 개질된 무기물 입자를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 1의 고흡수성 수지를 제조하였다. 상기 고흡수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은

약 2 중량% 미만이었다.

비교예 2

히드록시기로 표면 개질된 무기물 입자를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 비교예 2의 고흡수성 수지를 제조하였다. 상기 고흡수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 약 2 중량% 미만이었다.

비교예 3

표면 개질되지 않은 실리카(Aerosil 200)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 실험을 진행하였다.

시험예

상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여 다음과 같은 방법으로 물성 평가를 수행하였으며, 측정된 물성값은 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

(1) TGA를 이용한 표면 개질량의 확인

상기 실시예 5 내지 12 및 비교예 3에서 제조한 표면 개질 실리카에 대하여 TGA (Thermogravimetric analysis)를 이용하여 200 내지 800℃ 구간에서의 표면 개질된 실리카의 무게 감량을 측정하여 표면 개질량을 확인하였고, 그 결과를 하기 표1에 기재하였다.

표 1

	TGA Loss (%)	가교성 관능기(3-MPTMS) 표면 개질량 (umol/m ²)	친수성 관능기(3-GPTMS) 표면 개질량 (umol/m ²)
실시예 5	1.0	0.37	0
실시예 6	2.1	0.80	0
실시예 7	5	0	2.35
실시예 8	4.3	0	1.98
실시예 9	3.1	0	1.49
실시예 10	2.1	0	0.95
비교예 3	0	0	0

(2) 투과도의 확인

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 중화액을 이용하여, 2mm 두께의 중화액을 통과하는 470 nm에서의 중화액의 투과도를 측정하였다.

(3) 침강 속도의 확인

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 중화액을 이용하였다. Lumisizer(LUM GmbH사)를 통해 2mm두께의 Polyamide cell에 중화액에 실리카를 각 5%첨가한 용액을 0.4ml 투입하여 1,000rpm으로 회전한다. 원심력에 의해 침강되는 실리카의 속도를 침강속도라고 하며, 470nm에서 투명도를 비교하여 침강에 의해 투명도가 감소하는 속도로 중화액에서의 실리카의 침강속도를 측정하였다.

(4) 중합된 수지의 가교도 확인

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 중화액을 중합하여 제조된 수지 각각에 대한 가교도를 측정하였다. 가교도 측정은 중합된 수지 중 입도 150 내지 850 μm 또는 기 분급된 시료 2g을 60분간 증류수에 담근 후 종이 필터로 걸러 100℃ 오븐에서 12시간 건조한 후 잔류 수지의 무게를 측정하여 하기 일반식과 같이 계산할 수 있다.

[일반식]

$$\text{가교도 (\%)} = \frac{\text{잔류 수지의 무게 (g)}}{\text{투입된 수지의 무게 (g)}} \times 100$$

표 2

	투과도(%)	침강속도(um/s)	가교도 (%)
실시예 5	90	0	55
실시예 6	90	0	68
실시예 7	71	0.28	89
실시예 8	84	0	81
실시예 9	59	5.50	79
실시예 10	36	3.14	75
비교예 3	69	110	25

[0221]

[0223]

상기 표1 및 2에서 확인되는 바와 같이, 반응성 작용기로 표면이 개질됨에 따라서 무기 나노 입자의 투명도가 상승하고 분산성이 높아져서 침강 속도가 낮아지는 결과를 확인할 수 있다. 또한, 반응성 작용기로 표면이 개질된 무기 나노 입자는 고흡수성 수지와 화학적으로 가교하여 가교도가 상승하였다.

[0225]

(5) 원심분리 보수능 (CRC, Centrifuge Retention Capacity)

[0226]

유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 241.2에 따라 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여, 무하중하 흡수배율에 의한 원심분리 보수능(CRC)을 측정하였다.

[0227]

즉, 상기 실시예 및 비교예의 수지 W₀(g, 약 0.2g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후에, 상온에 0.9 중량%의 염화 나트륨 수용액으로 되는 생리 식염수에 침수했다. 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.

[0228]

이렇게 얻어진 각 질량을 이용하여 다음의 계산식 1에 따라 CRC (g/g)를 산출하여 보수능을 확인하였다.

[0229]

[계산식 1]

[0230]

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

[0231]

상기 계산식 1에서,

[0232]

W₀(g)는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고,

[0233]

W₁(g)는 고흡수성 수지를 사용하지 않고, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정된 장치 무게이고,

[0234]

W₂(g)는 상온에서 0.9 중량% 생리 식염수에 고흡수성 수지를 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에, 고흡수성 수지를 포함하여 측정된 장치 무게이다.

[0236]

(6) 겔 강도(Gel Strength)

[0237]

상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여, 수평 방향 겔 강도(Gel Strength)을 측정하였다.

[0238]

먼저, 상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지 시료 (30 ~ 50 Mesh)를 체로 걸러서 0.5g을 칭량하였다. 칭량된 시료를 생리 식염수 50 g에 1시간 동안 충분히 팽윤시켰다. 그 후에, 흡수되지 않은 용매는 aspirator를 이용하여 4 분 동안 제거하고, 겔에 묻은 용매는 여과지에 골고루 분포시켜 1회 닦아 내었다.

[0239]

팽윤된 고흡수성 수지 시료 2.5g을 레오미터(Rheometer)와 2개 평행판(직경 25mm, 하부에 2mm 정도의 샘플이 빠져나가지 않게 하는 벽이 있음) 사이에 놓고, 두 평행판 사이의 간격을 1mm로 조절하였다. 이때, 팽윤된 고흡수성 수지 시료가 평행판 면에 모두 접촉되도록 약 3N의 힘으로 가압하여 상기 평행판 사이의 간격을 조절하였다.

[0240]

상기 레오미터를 사용하여 10 rad/s의 Oscillation frequency에서, 전단 변형 을 증가시키면서, 저장 탄성률 (storage modulus)과, 손실 탄성률 (loss modulus)이 일정한 선형 점탄성 상태 (linear viscoelastic regime) 구간의 전단 변형을 확인하였다. 일반적으로 팽윤된 고흡수성 수지 시료에서, 전단 변형 0.1%는 상기 선형 점탄성 상태 구간 내에 있다.

[0241] 일정한 10 rad/s의 Oscillation frequency에서, 선형 점탄성 상태 구간의 전단 변형 값으로 60 초 동안 팽윤된 고흥수성 수지의 저장 탄성률과, 손실 탄성률을 각각 측정하였다. 이때 얻어진 저장 탄성률 값을 평균하여, 수평 방향 겔 강도를 구하였다. 참고로, 손실 탄성률은 저장 탄성률에 비해 매우 작은 값으로 측정된다.

[0243] (7) 단위 중량당 흡습량(Water absorption)

[0244] 상기 실시예 및 비교예의 수지 W₀(g, 약 0.2g)을 상온에서 증류수에 침수했다. 30분 후에 3분간 물기를 뺀 후에 봉투의 질량 W₁(g)을 측정했다.

[0245] 이렇게 얻어진 각 질량을 이용하여 다음의 계산식 1에 따라 Water absorption (g/g)를 산출하였다.

[0246] [계산식 1]

[0247] $Water\ absorption(g/g) = W_1(g)/W_0(g)$

[0248] 상기 계산식 1에서,

[0249] W₀(g)는 고흥수성 수지의 초기 무게(g)이고,

[0250] W₁(g)는 고흥수성 수지를 증류수에 30분 침지한 후, 3분간 물기를 빼고 측정한 값이다.

[0252] 상술한 방법으로 측정된 실시예 및 비교예의 고흥수성 수지의 물성을 표 3 내지 5에 정리하였다.

표 3

[0254]

	Water absorption (g/g)
실시예 5	171
실시예 6	177
실시예 8	246
실시예 9	258
비교예 3	168

표 4

[0256]

	원심분리 보수능 (CRC, Centrifuge Retention Capacity) [단위:g/g]
실시예 1	35.6
실시예 2	41.2
실시예 3	32.5
실시예 4	31.1
비교예 1	55.0
비교예 2	43.3

표 5

[0258]

	겔 강도(Gel Strength) [단위: Pa]
실시예 1	3560
실시예 2	3456
실시예 3	5517
실시예 4	5999
실시예 5	4553
실시예 6	4078
실시예 7	5440
실시예 8	5063
실시예 9	4572

실시예 10	4782
비교예 1	510
비교예 2	3310

[0261]

상기 표 3 내지 5에서 확인되는 바와 같이, 비교예에서는 내부 가교제의 함량에 따라 보수능 및 흡수 성능이 서로 반비례 관계에 있는데 비해, 실시예에서는 내부 가교제의 함량 증가에도 불구하고, 보수능이 거의 그대로 유지되거나 오히려 향상되면서, 보다 향상된 흡수 성능을 내며 겔 강도 또한 비교예에 비하여 높은 수준으로 확보된다는 점이 확인되었다. 즉, 실시예에서는 보수능 및 흡수능 등의 제반 물성이 함께 향상되어 모두 우수한 특성을 나타내는 고흡수성 수지가 제공될 수 있다는 점이 확인된다.

도면

도면1

