

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2018년 6월 28일 (28.06.2018) WIPO | PCT

WO 2018/117391 A1

- (51) 국제특허분류:
C08J 3/24 (2006.01) C08J 3/075 (2006.01)
C08L 33/06 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01) C08K 5/11 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/011855
- (22) 국제출원일: 2017년 10월 25일 (25.10.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0178407 2016년 12월 23일 (23.12.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 안태빈 (AHN, Tae Bin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김동현 (KIM, Dong Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 김연수 (KIM, Yeon Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이현섭 (LEE, Hyun Sup); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한장선 (HAN, Chang Sun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이명환 (LEE, Myung Han); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,

EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: HIGHLY ABSORBENT RESIN AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a highly absorbent resin which has excellent basic absorption capabilities and exhibits a further improved absorption speed and liquid permeability, and a method for producing the same. The highly absorbent resin comprises: a base resin powder including a first cross-linking polymer of a water-soluble ethylene-based unsaturated monomer having an acidic group of which at least a portion is neutralized; and a surface cross-linking layer formed on the base resin powder, and including a second cross-linking polymer obtained by further cross-linking the first cross-linking polymer by means of a surface cross-linking agent. The 20 cm fixed height absorption magnification (FHA) for a physiological saline (0.9 wt% sodium chloride aqueous solution) is 22.5 g/g to 29 g/g, and the flow conductivity of a physiological saline (SFC) (0.685 wt% sodium chloride aqueous solution) is equal to or greater than 35 ($\cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$). T-20, which indicates the time required for 1 g of a highly absorbent resin to absorb 20 g of a 0.9 wt% sodium chloride and 0.01 wt% carbon 12-14 alcohol ethoxylate aqueous solution, is 180 seconds or less under a pressure of 0.3 psi.

(57) 요약서: 본 발명은 기본적인 흡수 성능이 우수할 뿐 아니라, 보다 향상된 흡수 속도 및 통액성 등을 나타내는 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 고흡수성 수지는 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 제 2 가교 중합체를 포함한 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서, 생리 식염수 (0.9 중량% 염화나트륨 수용액)에 대한 20cm 고정 높이 흡수배율 (FHA) 이 22.5g/g 내지 29g/g 이고, 생리 식염수 (0.685 중량% 염화나트륨 수용액)의 흐름 유도성 (SFC) 이 35 ($\cdot 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{s/g}$) 이상이고, 0.3psi의 가압 하에서, 고흡수성 수지 1g 이 0.9 중량% 염화나트륨 및 0.01 중량% 탄소수 12 내지 14의 알코올 에톡실레이트 수용액 20g을 흡수하는 소요 시간을 나타내는 T-20이 180초 이하인 것이다.



WO 2018/117391 A1

【발명의 명칭】

고흡수성 수지 및 이의 제조 방법

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

5 본 출원은 2016년 12월 23일자 한국 특허 출원 제 10-2016-0178407호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다

 본 발명은 기본적인 흡수 성능이 우수할 뿐 아니라, 보다 향상된 흡수 속도 및 통액성 등을 나타내는 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한
10 것이다.

【배경기술】

 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)
15 등 각기 다른 이름으로 명명하고 있다. 상기와 같은 고흡수성 수지는 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이기저귀 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

20 가장 많은 경우에, 이러한 고흡수성 수지는 기저귀나 생리대 등 위생재 분야에서 널리 사용되고 있는데, 이러한 용도를 위해 수분 등에 대한 높은 흡수능을 나타낼 필요가 있고, 외부의 압력에도 흡수된 수분이 빠져 나오지 않아야 하며, 이에 더하여, 물을 흡수하여 부피 팽창(팽윤)된 상태에서 형태를 잘 유지하여 우수한 통액성(permeability)을 나타낼 필요가
25 있다.

 최근에는 얇은 기저귀에 대한 요구가 높아짐에 따라, 기저귀 내의 흡수성 수지의 비율이 증가하는 경향이 있다. 따라서, 기저귀의 섬유재가 담당하던 성능을 흡수성 수지가 겸비할 필요성이 있으며, 이를 위하여 흡수성 수지의 높은 흡수능은 물론 높은 흡수속도 및 통액성을 가져야 한다.

흡수성 수지의 제조 과정에서, 일반적으로 흡수성 수지의 단량체를 중합하여 제조되는 함수 겔을 분쇄하는 과정이 필요하다. 함수 겔의 분쇄는 고흡수성 수지를 분말 또는 입자 형태로 제조하기 위하여 필요한 과정인데, 상기 과정은 고흡수성 수지의 물성에 많은 영향을 미친다.

5 이에 대한 다양한 연구가 진행되어 왔으며, 일례로 일본특허 등록번호 제3415036호는 함수 배율의 저하를 유발하는 수가용 성분을 줄이기 위하여 함수 겔 분쇄시 함수 겔의 손상을 최소화하는 제조 방법을 개시하였다. 그러나, 상기의 방법으로 높은 흡수능이 가능하나 최근 기저귀에 요구되는 수준의 함수 속도를 얻기에는 불충분하다.

10 또 다른 예로, PCT-JP2011-058829에서는 겔 분쇄 에너지를 조절하여, 높은 흡수 속도를 달성하고자 하였으나, 이 경우 기본적인 흡수능, 예를 들어, 가압 하/ 무가압 하 흡수능이 저하되는 단점이 있었다.

이로 인해, 기본적인 흡수 성능을 우수하게 유지하면서도, 함수 배율, 함수 속도 및 통액성이 보다 향상된 고흡수성 수지의 제공을 가능케 하는
15 기술의 개발이 계속적으로 요구되고 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 발명은 기본적인 흡수 성능이 우수할 뿐 아니라, 보다 향상된 함수 속도 및 통액성 등을 나타내는 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법을 제공하는
20 것이다.

【기술적 해결 방법】

본 발명은 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제1 가교 중합체가 표면 가교체를
25 매개로 추가 가교된 제2 가교 중합체를 포함한 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서, 생리 식염수(0.9 중량% 염화나트륨 수용액)에 대한 20cm 고정 높이 흡수배율(FHA)이 22.5g/g 내지 29g/g이고, 생리 식염수(0.685 중량% 염화나트륨 수용액)의 흐름 유도성(SFC)이 $35 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$ 이상이고, 0.3psi의 가압 하에서, 고흡수성 수지 1 g이 0.9 중량% 염화나트륨 및 0.01 중량%
30 탄소수 12 내지 14의 알코올 에톡실레이트 수용액 20 g을 흡수하는 소요

시간을 나타내는 T-20이 180초 이하인 고흡수성 수지를 제공한다.

본 발명은 또한, 상기 고흡수성 수지의 다른 예로서, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제1 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 제2 가교 중합체를 포함한 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서, 생리 식염수(0.9 중량% 염화나트륨 수용액)에 대한 20cm 고정 높이 흡수배율(FHA)이 22.5g/g 내지 29g/g이고, 생리 식염수(0.9 중량% 염화나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능(CRC)이 26 g/g 내지 34g/g이고, 생리 식염수(0.685 중량% 염화나트륨 수용액)의 흐름 유도성(SFC)이 $35 (\cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g})$ 이상이고, 상기 고흡수성 수지 1 g이 0.9 중량% 염화나트륨 수용액 20 g을 흡수할 때의 속도(FSR, free Swell Rate)가 0.25 g/g/s 내지 0.40 g/g/s인 고흡수성 수지를 제공한다.

또한, 본 발명은 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 제 1 가교 중합체를 포함하고, 10000Pa 이상의 겔 강도를 갖는 함수겔 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔 중합체를 분쇄 후의 겔 강도가 상기 분쇄 전의 겔 강도의 35% 내지 95%로 되게 겔 분쇄하는 단계; 상기 겔 분쇄된 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하면서 표면 가교하여 고흡수성 수지 입자를 형성하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법 등에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 하나의 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 발명의 권리 범위가 한정되는 것은 아니며, 발명의 권리 범위내에서 구현예에 대한 다양한 변형이 가능함은 당업자에게 자명하다.

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.

발명의 일 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제1 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 제2 가교 중합체를 포함한 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서, 생리 식염수(0.9 중량% 염화나트륨 수용액)에 대한 20cm 고정 높이 흡수배율(FHA)이 22.5g/g 내지 29g/g이고, 생리 식염수(0.685 중량% 염화나트륨 수용액)의 흐름 유도성(SFC)이 35 ($\cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$) 이상이고, 0.3psi의 가압 하에서, 고흡수성 수지 1 g이 0.9 중량% 염화나트륨 및 0.01 중량% 탄소수 12 내지 14의 알코올 에톡실레이트 수용액 20 g을 흡수하는 소요 시간을 나타내는 T-20이 180초 이하인 고흡수성 수지가 제공된다.

본 발명자들의 계속적인 실험 결과, 후술하는 제조 방법에 따라, 가교 중합 조건을 제어하여 높은 겔 강도를 갖는 함수겔 중합체를 얻고, 이의 겔 분쇄 조건을 제어하여 겔 분쇄 후의 겔 강도가 적절한 범위를 유지하도록 한 후, 후속 공정을 거쳐 고흡수성 수지를 제조하는 경우, 기본적인 흡수능이 우수할 뿐 아니라, 통액성 및 흡수 속도가 크게 향상된 고흡수성 수지가 제조 및 제공될 수 있음을 확인하고 발명을 완성하였다.

즉, 기본적으로 겔 강도가 높은 함수겔 중합체를 얻고, 겔 분쇄 후에도 이러한 함수겔 중합체의 겔 강도가 일정 수준 이상 유지될 수 있도록 겔 분쇄 조건을 조절함에 따라, 상대적으로 높은 겔 강도를 나타내는 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지가 제공될 수 있다. 이에 따라, 일 구현예의 고흡수성 수지는 상대적으로 높은 SFC에 의해 정의되는 우수한 통액성과, 높은 FHA 등에 의해 정의되는 우수한 가압 하 흡인력 등 가압 하 흡수 성능 등을 나타낼 수 있다.

또한, 상기 겔 분쇄 진행에 의해, 다수의 기공이 포함되고 표면적이 넓은 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지가 얻어질 수 있으므로, 일 구현예의 고흡수성 수지는, 예를 들어, 상기 T-20 등의 물성에 의해 정의되는 보다 향상된 흡수 속도를 나타낼 수 있음이 확인되었다.

부가하여, 기본적으로 높은 겔 강도를 갖는 함수겔 중합체를 얻은 후, 겔 분쇄 조건을 제어하여 분쇄 후의 겔 강도를 일정 수준 이상 유지함에 따라, 이러한 방법을 거쳐 얻은 일 구현예의 고흡수성 수지는 그 제조 과정에서

수가용 성분의 발생 및 흡수 성능의 저하를 줄일 수 있다.

따라서, 일 구현예의 고흡수성 수지는 기본적인 흡수 성능을 우수하게 유지할 수 있으면서도, 보다 향상된 흡수 속도 및 통액성 등을 나타낼 수 있으며, 보다 얇은 두께를 갖는 기저귀 등 위생재에 바람직하게 적용될 수 있다.

이하, 일 구현예의 고흡수성 수지에 대해 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

또, 본 명세서에서 지칭하는 '고흡수성 수지'란, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제1 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 제2 가교 중합체를 포함한 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지를 의미한다.

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:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁는 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 알킬 그룹이고, M¹는 수소원자, 1가 또는 2가 금속, 암모늄기 또는 유기 아민염이다.

적절하게는, 상기 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 및 이들 산의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 이처럼 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로 아크릴산 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-메타크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판술폰산의 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.

여기서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 산성기를 가지며, 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 단량체를 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등과 같은 알칼리 물질로 부분적으로 중화시킨 것이 사용될 수 있다.

이때, 상기 단량체의 중화도는 40 내지 95 몰%, 또는 40 내지 80 몰%, 또는 45 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.

상기 '제1 가교 중합체'란, 상술한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합된 것을 의미하고, 상기 '베이스 수지 분말'이란, 이러한 제1 가교 중합체를 포함하는 물질을 의미한다. 또한, 상기 '제2 가교 중합체'란, 상기 제1 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 물질을 의미하며, 이에 따라 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있다. 상기 표면 가교제에 대해서는 후술하기로 한다.

일 구현예의 고흡수성 수지는, 흡수 배율, 흡수 속도 및 통액성이 우수하며, 이는 CRC, FHA, SFC, T-20 또는 FSR 등의 물성에 의해 정의될 수 있다.

구체적으로, 일 구현예의 고흡수성 수지는 생리 식염수(0.9 중량% 염화나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능(CRC)가 26 g/g 이상이고, 바람직하게는 26.5 g/g 이상, 또는 27.0 g/g 이상이다. CRC는 그 값이 높을수록 우수한 것이어서 그 상한에 제한은 없으나, 일례로 34 g/g 이하, 32 g/g 이하, 30 g/g 이하, 또는 29.5 g/g 이하이다. 상기 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 고흡수성 수지를 30분에 걸쳐 생리 식염수에

흡수시킨 후, 다음과 같은 계산식 1에 의해 산출될 수 있다:

[계산식 1]

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

상기 계산식 1에서,

5 $W_0(g)$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고,

$W_1(g)$ 는 고흡수성 수지를 넣지 않은 부직포 봉투를 상온에서 생리 식염수에 30분 동안 함침한 후, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정된 무게이고,

10 $W_2(g)$ 는 고흡수성 수지를 넣은 부직포 봉투를 상온에서 생리 식염수에 30분 동안 함침한 후, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정된 무게이다.

또한, 일 구현예에 따른 고흡수성 수지는 0.3psi 의 가압 하에서 생리 식염수(0.9 중량% 염화나트륨 수용액)에 1시간 흡수시킨 후 측정된 20cm 고정 높이 흡수배율(FHA)이 22.5g/g 이상이고, 바람직하게는 23g/g 이상, 23.5 g/g
15 이상, 또는 23.7 g/g 이상일 수 있으며, 그 상한에 제한은 없으나, 일례로 29 g/g 이하, 27 g/g 이하, 또는 26 g/g 이하일 수 있다. 상기 FHA는 미국 등록 특허 제 7108916 호의 실시예에 기재된 방법으로 측정 및 산출될 수 있다.

이러한 FHA는 일 구현예의 고흡수성 수지가 나타내는 우수한 가압 하 흡인력을 정의할 수 있으며, 일 구현예의 고흡수성 수지는 상대적으로 높은 겔
20 강도를 유지하는 베이스 수지 분말을 포함함에 따라, 우수한 FHA 및 이에 의해 정의되는 뛰어난 가압 하 흡수 성능을 나타낼 수 있다.

또, 일 구현예의 고흡수성 수지는 생리 식염수(0.685 중량% 염화나트륨 수용액)의 흐름 유도성(SFC, $10^{-7}cm^3 \cdot s/g$)이 35 이상이고, 바람직하게는 40 이상, 45 이상, 또는 47 이상이다. SFC는 그 상한에 제한은
25 없으나, 일례로 150 이하, 140 이하, 130 이하, 100 이하, 또는 80 이하이다. 상기 생리 식염수 흐름 유도성(SFC)은 이전부터 당업자에게 잘 알려진 방법, 예를 들어, 미국특허 등록번호 제5562646호의 컬럼 54 내지 컬럼 59에 개시된 방법에 따라 측정 및 산출할 수 있다.

상기 고흡수성 수지는 높은 겔 강도를 유지하는 베이스 수지 분말을
30 포함하고, 이에 대한 표면 가교가 진행되어 표면 가교층을 포함함에 따라, 보다

향상된 SFC 및 이에 의해 정의되는 뛰어난 통액성을 나타낼 수 있다.

그리고, 일 구현예의 고흡수성 수지는, 0.3psi의 가압 하에서, 고흡수성 수지 1 g이 염화나트륨 및 탄소수 12 내지 14의 알코올 에톡실레이트 수용액 20 g을 흡수하는 소요 시간을 나타내는 T-20이 180초 이하, 170초 이하, 또는 5 160초 이하이다. T-20은 그 하한에 제한은 없으나, 일례로 80초 이상, 90초 이상, 100초 이상, 또는 120초 이상이다. 상기 T-20은, 증류수 1L에 9 g의 염화나트륨(0.9 중량%) 및 0.1 g의 Lorodac(주성분: 선형 탄소수 12 내지 14의 알코올 에톡실레이트, CAS# 68439-50-9)(0.01 중량%)을 용해시킨 수용액을 만들고, 0.3psi의 가압 하에서 고흡수성 수지 1 g이 이러한 수용액 20 g을 10 흡수하는데 소요되는 시간으로서 산출 및 측정될 수 있다. T-20의 구체적인 측정 방법은 유럽특허 공개번호 제2535027호의 13페이지부터 18페이지에 상세히 기재되어 있다.

일 구현예의 고흡수성 수지는 그 제조 과정에서 함수겔 중합체의 겔 분쇄 조건이 최적화되어, 큰 표면적의 베이스 수지 분말을 포함할 수 있다. 이 15 때문에, 상기 고흡수성 수지는 이전에 알려진 것보다 향상된 흡수 속도를 나타낼 수 있다.

그리고, 일 구현예의 고흡수성 수지는, 고흡수성 수지 1 g이 0.9 중량% 염화나트륨 수용액 20 g을 흡수할 때의 속도(FSR, free Swell Rate)가 0.25 g/g/s 이상이고, 바람직하게는 0.27 g/g/s 이상, 0.28 g/g/s 이상, 또는 0.29 20 g/g/s 이상이다. 상기 FSR는 그 상한에 제한은 없으나, 일례로 0.40 g/g/s 이하, 0.39 g/g/s 이하, 0.38 g/g/s 이하, 0.37 g/g/s 이하, 또는 0.36 g/g/s 이하이다.

이러한 FSR 범위 역시 일 구현예의 고흡수성 수지가 나타내는 높은 흡수 속도를 정의할 수 있다.

한편, 상술한 일 구현예의 고흡수성 수지에서, 상기 베이스 수지 25 분말에 포함된 제1 가교 중합체는 트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜다이(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 30 헥산다이올다이(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트,

트리프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜
 다이(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린
 트리(메트)아크릴레이트 및 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트로 이루어진
 군에서 선택된 폴리올의 폴리(메트) 아크릴레이트계 제 1 내부 가교제; 및
 5 알릴(메트)아크릴레이트계 제 2 내부 가교제의 존재 하에, 상기 단량체가 가교
 중합된 고분자로 될 수 있다. 이들 2종 이상의 특정 내부 가교제의 적용에
 의해, 일 구현예의 고흡수성 수지는 겔 분쇄 및 분쇄 등을 진행한 후에도, 높은
 겔 강도를 유지하는 베이스 수지 분말을 포함하게 되며, 이에 따라, 더욱
 우수한 통액성 및 가압 하 흡수 성능 등을 나타낼 수 있다.

10 상술한 일 구현예의 고흡수성 수지는 150 내지 850 μm 의 입경을 가질
 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 베이스 수지 분말 및 이를 포함한 고흡수성
 수지의 적어도 95 중량% 이상이 150 내지 850 μm 의 입경을 가지며, 150 μm
 미만의 입경을 갖는 미분이 3 중량% 미만으로 될 수 있다.

15 한편, 상술한 일 구현예의 제반 물성을 충족하는 고흡수성 수지는
 가교 중합 조건이 조절되어 보다 높은 겔 강도를 나타내는 함수겔 중합체를
 얻은 후, 겔 분쇄 조건 등이 조절되어 분쇄 후의 겔 강도가 일정 수준을
 유지하는 특정한 제조 방법에 의해 비로소 제조될 수 있다.

이에 발명의 다른 구현예에 따르면, 상술한 고흡수성 수지의 제조
 방법이 제공된다. 이러한 제조 방법은 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가
 20 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 제 1
 가교 중합체를 포함하고, 10000Pa 이상의 겔 강도를 갖는 함수겔 중합체를
 형성하는 단계; 상기 함수겔 중합체를 분쇄 후의 겔 강도가 상기 분쇄 전의 겔
 강도의 35% 내지 95%로 되게 겔 분쇄하는 단계; 상기 겔 분쇄된 함수겔
 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 표면
 25 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하면서 표면 가교하여
 고흡수성 수지 입자를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

이하, 각 단계 별로 상기 제조 방법을 상세히 설명한다.

먼저, 다른 구현예의 제조 방법은 가교 중합에 의해 함수겔 중합체를
 형성하는 단계를 포함한다. 구체적으로, 내부 가교제의 존재 하에 수용성
 30 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합 개시제를 포함하는 단량체 조성물을 열 중합

또는 광 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계이다.

상기 단량체 조성물에 포함되는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 앞서 설명한 바와 같다.

또한, 상기 단량체 조성물에는 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 중합 개시제가 포함될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 중합 개시제로는 중합 방법에 따라 열 중합 개시제 또는 광 중합 개시제 등이 사용될 수 있다. 다만, 광 중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 열 중합 개시제가 추가로 포함될 수 있다.

여기서, 상기 광 중합 개시제로는, 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토페논(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(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.

그리고, 상기 열 중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 및 아스코르빈산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제로는 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; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 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)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)) 등을 예로 들 수 있다. 보다 다양한 열 중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 "Principle of Polymerization(Wiley, 1981년)"의 203
 5 페이지에 개시되어 있으며, 이를 참조할 수 있다.

이러한 중합 개시제는 상기 단량체 조성물에 대하여 약 0.001 내지 1 중량%의 농도로 첨가될 수 있다. 즉, 상기 중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고 최종 제품에 잔존 모노머가 다량으로
 10 추출될 수 있어 바람직하지 않다. 반대로, 상기 중합 개시제의 농도가 지나치게 높을 경우 네트워크를 이루는 고분자 체인이 짧아져 수가용 성분의 함량이 높아지고 가압 흡수능이 낮아지는 등 수지의 물성이 저하될 수 있어 바람직하지 않다.

한편, 상기 단량체 조성물에는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 중합에 의한 수지의 물성을 향상시키기 위한 가교제("내부 가교제")가 포함된다.
 15 상기 가교제는 함수겔 중합체를 내부 가교시키기 위한 것으로서, 후술할 "표면 가교제"와 별개로 사용될 수 있다.

특히, 상기 다른 구현예의 제조 방법에서는, 이미 상술한 2종 이상의 내부 가교제, 예를 들어, 폴리올의 폴리(메트) 아크릴레이트계 제 1 내부 가교제 및 알릴(메트)아크릴레이트계 제 2 내부 가교제를 함께 사용하여, 보다
 20 높은 겔 강도, 예를 들어, 10000Pa 이상, 또는 11000Pa 이상, 또는 120000Pa 이상이고, 특히 제한되지는 않지만 50000Pa 이하, 또는 40000Pa 이하, 또는 38000Pa 이하의 겔 강도를 갖는 함수겔 중합체를 얻을 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 제 1 내부 가교제로는, 트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트,
 25 폴리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 헥산다이올다이(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜
 30 다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트,

다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메트)아크릴레이트 및 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있고, 상기 제 2 내부 가교제로는, 알릴메타크릴레이트 또는 알릴아크릴레이트 등을 사용할 수 있다.

5 또한, 상기 제 1 내부 가교제는 상기 내부 가교제 및 단량체 등을 포함하는 단량체 조성물의 전체 100 중량부에 대해 0.4 중량부 내지 1 중량부, 혹은 0.5 중량부 내지 0.9 중량부, 혹은 0.6 내지 0.8 중량부의 함량으로 포함될 수 있고, 상기 제 2 내부 가교제는 상기 단량체 조성물의 전체 100 중량부에 대해 0.008 중량부 내지 0.5 중량부, 혹은 0.01 내지 0.1 중량부,
10 혹은 0.01 내지 0.05 중량부의 함량으로 포함될 수 있다. 이와 같이 내부 가교제의 종류 및 함량 범위 등 조성을 조절하는 한편, 후술하는 함수겔 중합체의 함수율을 제어함에 따라, 10000Pa 이상의 겔 강도를 나타내는 함수겔 중합체를 보다 효과적으로 얻을 수 있으며, 일 구현예의 물성을 충족하는 고흡수성 수지를 보다 효과적으로 얻을 수 있다. 다만, 상기 내부 가교제의
15 함량이 지나치게 커지면, 고흡수성 수지의 기본적인 흡수 성능이 저하될 수 있다.

이 밖에도, 상기 단량체 조성물에는 필요에 따라 증점제, 가소제, 보존 안정제, 산화 방지제 등의 첨가제가 더 포함될 수 있다.

20 그리고, 이러한 단량체 조성물은 전술한 단량체, 중합 개시제, 내부 가교제 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,
25 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 자일렌, 부티로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트, N,N-디메틸아세트아미드, 또는 이들의 혼합물 등 사용될 수 있다.

30 그리고, 상기 단량체 조성물의 중합을 통한 함수겔 중합체의 형성은

통상적인 중합 방법으로 수행될 수 있으며, 그 공정은 특별히 한정되지 않는다. 비제한적인 예로, 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
5 진행하는 경우에는 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 진행될 수 있다.

일 예로, 교반축이 구비된 니더와 같은 반응기에 상기 단량체 조성물을 투입하고, 여기에 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열 중합함으로써 함수겔 중합체를 얻을 수 있다. 이때, 반응기에 구비된 교반축의
10 형태에 따라 반응기 배출구로 배출되는 함수겔 중합체는 수 밀리미터 내지 수 센티미터의 입자로 얻어질 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔 중합체는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양한 형태로 얻어질 수 있는데, 통상 (중량 평균) 입경이 2 내지 50 mm인 함수겔 중합체가 얻어질 수 있다.

그리고, 다른 일 예로, 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 상기 단량체 조성물에 대한 광 중합을 진행하는 경우에는 시트 형태의 함수겔 중합체가 얻어질 수 있다. 이때 상기 시트의 두께는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라질 수 있는데, 시트 전체가
15 고르게 중합될 수 있도록 하면서도 생산 속도 등을 확보하기 위하여, 통상적으로 0.5 내지 10 cm의 두께로 조절되는 것이 바람직하다.

이와 같은 방법으로 형성되는 함수겔 중합체는 38 내지 60 중량%, 혹은 40 내지 55 중량%의 함수율을 가질 수 있다. 여기서, 함수율은 함수겔 중합체의 전체 중량에서 수분이 차지하는 중량으로서, 함수겔 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값일 수 있다. 구체적으로, 적외선
25 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분 증발에 따른 무게 감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의될 수 있다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 180°C까지 온도를 상승시킨 뒤 180°C에서 유지하는 방식으로 총 건조 시간은 온도 상승 단계 5분을 포함하여 20분으로 설정될 수 있다.

30 상기 함수겔 중합체의 함수율이 상술한 범위로 조절되어 이미 상술한

10000Pa 이상의 겔 분쇄 전 겔 강도가 보다 효과적으로 달성될 수 있을 뿐 아니라, 이후의 겔 분쇄가 효과적으로 진행될 수 있다. 구체적으로, 상기 함수율이 조절된 상태에서 함수겔 중합체가 겔 분쇄 장치에 투입되고, 후술하는 겔 분쇄 조건이 조절됨에 따라, 상기 겔 분쇄 전의 높은 겔 강도 범위가 보다 용이하게 달성될 수 있을 뿐 아니라, 겔 분쇄 후의 겔 강도가 5
상기 분쇄 전의 겔 강도의 35% 내지 95%, 혹은 50% 내지 90%, 혹은 60% 내지 88%로 유지될 수 있게 된다. 그 결과, 베이스 수지 분말 및 이를 포함하는 고흡수성 수지의 내부 표면적이 넓어져 고흡수성 수지가 우수한 흡수 속도를 나타내면서도, 상기 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지가 높은 강도를 10 유지하여 뛰어난 통액성 등을 나타낼 수 있게 된다.

한편, 상술한 가교 중합에 의해 함수겔 중합체를 형성한 후에는, 함수율이 제어된 함수겔 중합체를 겔 분쇄한다. 이러한 겔 분쇄는 분쇄 후의 겔 강도가 분쇄 전의 겔 강도의 35% 내지 95%로 되도록 진행될 수 있다. 구체적인 일 예에서, 겔 분쇄 후의 겔 강도는 5000Pa 내지 30000Pa, 혹은 15 10000Pa 내지 28000Pa로 될 수 있고, 이로서 일 구현예의 물성을 충족하는 고흡수성 수지가 보다 효과적으로 얻어질 수 있다.

상기 겔 분쇄 단계에서, 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 20 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.

한편, 함수겔 중합체의 겔 분쇄는, 상기 함수겔 중합체에 적용되는 25 전단력과 압축력이 작용하게 되는데, 다른 구현예의 제조 방법에서는 이러한 겔 분쇄 조건을 조절함에 따라, 상술한 겔 분쇄 후의 겔 강도 범위를 달성할 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 겔 분쇄는 스크류형 압출기 등 다공판을 구비한 압출기를 내부에 포함하는 분쇄기 내부에서 진행될 수 있다. 이때, 상기 30 다공판에 형성된 복수의 구멍이 9 내지 18mm, 혹은 10 내지 15mm의 직경을

갖도록 하여, 이러한 다공판 및 압출기를 통해 함수겔 중합체를 밀어내면서 겔 분쇄를 진행할 수 있다. 이로서, 겔 분쇄 후에도 함수겔 중합체가 적절한 수준의 겔 강도를 유지할 수 있으면서도, 겔 분쇄가 효과적으로 진행되어 분쇄 후의 중합체가 큰 표면적을 가질 수 있게 된다.

- 5 즉, 상술한 겔 분쇄 공정을 진행하면, 분쇄된 함수겔 중합체의 표면적이 현저히 증가하게 된다. 구체적으로, 상기 분쇄된 함수겔 중합체에서, 피전단 입자 개수의 비율이 0.40 이상 0.95 이하이다. 상기 '피전단 입자'란, 분쇄된 함수겔 중합체 입자 상에 관찰되는 길이 10 μm 이상의 오목부 또는 기공이 3개 이상인 입자를 의미하고, 상기 '피전단 입자 개수의 비율'이란,
- 10 분쇄된 함수겔 중합체 입자의 전체 개수 대비 상기 피전단 입자의 개수를 의미한다. 상기와 같이 피전단 입자가 생성되어 표면적이 넓어져 고흡수성 수지의 흡수 속도 등 물성이 더욱 향상될 수 있고, 일 구현예의 제반 물성을 충족하는 고흡수성 수지가 보다 효과적으로 제조될 수 있다.

- 한편, 상기 함수겔 중합체의 겔 분쇄는, 상기 함수겔 중합체의 입경이
- 15 0.1 mm 내지 10 mm가 되도록 수행될 수 있다. 즉, 건조 효율의 증대를 위하여 상기 함수겔 중합체는 10 mm 이하의 입자로 분쇄되는 것이 바람직하다. 하지만, 과도한 분쇄시 입자간 응집 현상이 발생할 수 있으므로, 상기 함수겔 중합체는 0.1 mm 이상의 입자로 겔 분쇄되는 것이 바람직하다.

- 또한, 상기 함수겔 중합체의 겔 분쇄는, 함수율이 상대적으로 낮은
- 20 상태에서 수행되기 때문에 겔 분쇄기의 표면에 함수겔 중합체가 들러붙는 현상이 나타날 수 있다. 이러한 현상을 최소화하기 위하여, 필요에 따라, 스팀, 물, 계면활성제, 응집 방지제(예를 들어 clay, silica 등); 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 열중합 개시제, 에폭시계 가교제, 디올(diol)류 가교제, 2 관능기 또는 3 관능기 이상의 다관능기의 아크릴레이트를 포함하는
- 25 가교제, 수산화기를 포함하는 1 관능기의 가교제 등이 함수겔 중합체에 첨가될 수 있다.

- 상술한 겔 분쇄 후에는, 함수겔 중합체를 건조시킬 수 있다. 상기 건조는 120 내지 250 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 140 내지 200 $^{\circ}\text{C}$, 보다 바람직하게는 150 내지 190 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 하에서 수행될 수 있다. 이때, 상기 건조 온도는
- 30 건조를 위해 공급되는 열 매체의 온도 또는 건조 공정에서 열 매체 및

중합체를 포함하는 건조 반응기 내부의 온도로 정의될 수 있다. 건조 온도가 낮아 건조 시간이 길어질 경우 공정 효율성이 저하되므로, 이를 방지하기 위하여 건조 온도는 120℃ 이상인 것이 바람직하다. 또한, 건조 온도가 필요 이상으로 높을 경우 함수젤 중합체의 표면이 과하게 건조되어 후속 공정인 분쇄 단계에서 미분 발생이 많아질 수 있고, 최종 수지의 물성이 저하될 수 있는데, 이를 방지하기 위하여 건조 온도는 250℃ 이하인 것이 바람직하다.

이때, 상기 건조 단계에서의 건조 시간은 특별히 제한되지 않으나, 공정 효율 및 수지의 물성 등을 고려하여, 상기 건조 온도 하에서 20분 내지 90분으로 조절할 수 있다.

상기 건조는 통상의 매체를 이용하여 이루어질 수 있는데, 예를 들어, 상기 분쇄된 함수젤 중합체에 대한 열풍 공급, 적외선 조사, 극초단파 조사, 또는 자외선 조사 등의 방법을 통해 수행될 수 있다.

그리고, 이러한 건조는 건조된 중합체가 약 0.1 내지 10 중량%의 함수율을 갖도록 수행되는 것이 바람직하다. 즉, 건조된 중합체의 함수율이 0.1 중량% 미만인 경우 과도한 건조로 인한 제조 원가의 상승 및 가교 중합체의 분해(degradation)가 일어날 수 있어 바람직하지 않다. 그리고, 건조된 중합체의 함수율이 10 중량%를 초과할 경우 후속 공정에서 불량이 발생할 수 있어 바람직하지 않다.

상기 건조 후에는, 건조 중합체를 분쇄할 수 있고, 이로서 중합체의 입경 및 표면적이 적절한 범위로 조절될 수 있다. 상기 분쇄는, 분쇄된 중합체의 입경이 150 내지 850 μm 가 되도록 수행할 수 있다.

이때 사용할 수 있는 분쇄기로는 핀 밀(pin mill), 해머 밀(hammer mill), 스크류 밀(screw mill), 롤 밀(roll mill), 디스크 밀(disc mill), 조그 밀(jog mill) 등 통상의 것이 사용될 수 있다.

또한, 최종 제품화되는 고희수성 수지의 물성을 관리하기 위하여, 상기 분쇄 단계를 통해 얻어지는 중합체 입자에서 150 내지 850 μm 의 입경을 갖는 입자를 선택적으로 분급하는 단계가 더 수행될 수 있다.

한편, 상기 분급을 통하여 150 μm 미만의 입경을 갖는 중합체 입자(미분말)를 상기 가교 중합 단계에서 사용 가능한 용매(예를 들어, 물 등의 수용매)로 조립하여 미분 재조립체를 얻을 수 있다. 상기 미분 재조립체는,

예를 들어, 상기 건조 전의 함수겔 중합체, 보다 구체적으로 상기 겔 분쇄 단계 직전 내지 직후와, 건조 단계 사이의 함수겔 중합체에 추가 혼합할 수 있다.

이러한 미분 재조립체는 상기 건조 전의 함수겔 중합체의 100 중량부를 기준으로 10 내지 30 중량부, 혹은 15 내지 28 중량부의 함량으로 혼합될 수 있다. 이러한 미분 재조립체의 추가 투입으로 인해, 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지의 내부 표면적이 보다 넓어질 수 있고, 고흡수성 수지가 보다 향상된 흡수 속도를 나타낼 수 있다. 또한, 상술한 함량 범위의 미분 재조립체 투입에 의해 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지의 강도가 적절한 범위로 제어되어, 일 구현예의 제반 물성이 보다 효과적으로 달성될 수 있다.

한편, 상술한 분급 공정까지를 거쳐 베이스 수지 분말을 제조한 후에는, 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하면서 표면 가교하여 고흡수성 수지 입자를 형성할 수 있다.

상기 표면 가교는 제2 가교제(표면 가교제)의 존재 하에 상기 베이스 수지 분말의 표면에 가교 반응을 유도하는 것으로, 이러한 표면 가교를 통해 상기 베이스 수지 분말의 표면에는 표면 개질층(표면 가교층)이 형성될 수 있다.

상기 표면 가교는, 예를 들어, 제2 가교제(표면 가교제)를 포함하는 용액과 상기 베이스 수지 분말을 혼합하여 가교 반응시키는 방법으로 수행될 수 있다.

여기서 상기 표면 가교제는 상기 중합체가 갖는 관능기와 반응 가능한 화합물로서, 알킬렌 카보네이트계 화합물 또는 다가 알코올계 화합물을 사용할 수 있으며, 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 카보네이트가 바람직하다. 보다 바람직하게는, 상기 표면 가교제로서 에틸렌 카보네이트를 사용할 수 있다. 또한, 상기 표면 가교제와 함께, 실리카(silica)나 클레이(clay) 등을 더 사용할 수 있다. 또한, 상기 표면 가교제의 침투 속도 및 깊이를 조절하기 위하여 필요에 따라 산성 화합물이나 고분자 등을 더 첨가할 수도 있다.

이때, 상기 표면 가교제의 함량은 가교제의 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 개질이 제대로 이루어지지 못해, 최종 수지의 물성이 저하될 수 있다. 반대로 과량의 표면 가교제가 사용되면 과도한 표면 가교 반응으로 인해 수지의 기본적인 흡수능이 오히려 저하될 수 있어 바람직하지 않다.

5 한편, 상기 표면 가교 단계는, 상기 표면 가교제를 포함한 표면 가교액을 베이스 수지 분말을 반응조에 넣고 혼합하는 방법, 베이스 수지 분말에 표면 가교제를 포함한 표면 가교액을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 베이스 수지 분말과, 표면 가교액을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등 통상적인 방법으로 수행될 수 있다.

10 또한, 상기 표면 가교제를 첨가할 때 추가적으로 물이 첨가될 수 있다. 이처럼 표면 가교제와 물이 함께 첨가됨으로써 표면 가교제의 고른 분산이 유도될 수 있고, 베이스 수지 분말의 뭉침 현상이 방지되고, 베이스 수지 분말에 대한 표면 가교제의 침투 깊이가 보다 최적화할 수 있다. 이러한 목적 및 효과를 고려하여, 표면 가교제와 함께 첨가되는 물의 함량은 상기 베이스
15 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.5 내지 10 중량부로 조절될 수 있다.

 그리고, 상기 표면 가교 단계는 100 내지 250℃의 온도 하에서 진행될 수 있다. 또한 상기 표면 가교는 1분 내지 120분, 바람직하게는 1분 내지 100분, 보다 바람직하게는 10분 내지 80분 동안 진행할 수 있다. 즉, 최소 한도의 표면 가교 반응을 유도하면서도 과도한 반응시 중합체 입자가 손상되어
20 물성이 저하되는 것을 방지하기 위하여, 상기 표면 가교 단계는 전술한 조건으로 수행될 수 있다.

【발명의 효과】

 본 발명에 따른 고흡수성 수지는, 기본적인 흡수 성능을 우수하게 유지할 수 있으면서도, 보다 향상된 흡수 속도 및 통액성 등을 나타낼 수
25 있으며, 보다 얇은 두께를 갖는 기저귀 등 위생재에 바람직하게 적용될 수 있다.

【발명의 실시를 위한 형태】

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

실시에 1

고흡수성 수지의 제조 장치로는 중합공정, 함수겔 분쇄공정, 건조공정, 분쇄공정, 분급공정, 표면 가교 공정, 냉각 공정, 분급 공정 및 각 공정을
5 연결하는 수송 공정으로 구성되는 연속 제조 장치를 사용하였다.

(단계 1)

아크릴산 100 중량부에 내부 가교제로 폴리에틸렌글리콜
다이하크릴레이트(중량평균분자량: ~ 500 g/mol) 0.7 중량부(7000ppm)와
알릴메타크릴레이트 0.015 중량부(150ppm) 및 광개시제로 IRGACURE 819
10 0.01 중량부를 혼합하여 단량체 용액을 제조하였다. 이어, 상기 단량체 용액을
정량 펌프로 연속 공급하면서, 동시에 24 중량% 수산화나트륨 수용액 160
중량부를 연속적으로 라인믹싱하여 단량체 수용액을 제조하였다. 이때
중화열에 의하여 상승한 온도를 40℃로 조절하였다. 또한, 4 중량%
과황산나트륨 수용액 6 중량부를 연속적으로 라인 믹싱한 후, 양단에 독을
15 구비한 평면상의 중합 벨트를 가지는 연속 중합기에 연속적으로 공급하였다.
그 후에 1분 동안 UV를 조사하고, 2분 동안 추가로 열중합을 실시하여
함수겔을 제조하였다. 이러한 함수겔의 함수율은 45 중량%로 확인되었다.

(단계 2)

상기 함수겔을 평균 크기가 약 300 mm 이하가 되도록 절단한 후에,
20 하기 표 1에 나타난 바와 같이 미분 재조립체와 함께 분쇄기(11mm의 직경을
갖는 복수의 구멍을 포함하는 다공판 구비함)에 투입하고 각각의 조건으로
분쇄하였다. 여기서, 상기 미분 재조립체는 이하의 단계 4에서 제조한 미분
재조립체를 사용하였으며, 투입 비율은 함수겔 대비 20 중량%로 하기 표 1에
나타낸 바와 같았다.

(단계 3)

25 이어서, 상기 단계 2에서 분쇄된 함수겔을 상하로 풍량 전이가 가능한
건조기에서 건조시켰다. 건조된 가루의 함수량이 약 2% 이하가 되도록
180℃의 핫 에어(hot air)를 15분 동안 하방에서 상방으로 흐르게 하고, 다시
15분 동안 상방에서 하방으로 흐르게 하여 상기 함수겔을 균일하게 건조시켰다.

(단계 4)

30

상기 단계 3에서 건조된 수지를 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850 μm 크기의 베이스 수지를 얻었다. 한편, 상기 분급을 통하여 150 μm 미만의 입경을 갖는 중합체 입자를 물로 조립하여, 상술한 단계 2의 미분 재조립체로 사용하였다.

5 (단계 5)

이후, 상기 단계 4에서 제조한 베이스 수지 100 중량부를, 물 4 중량부, 에틸렌 카보네이트 1 중량부를 혼합한 가교제 용액과 혼합한 다음 180 $^{\circ}\text{C}$ 에서 40분 동안 표면 가교 반응시켰다. 그리고, 얻어진 생성물을 냉각시킨 후 분급하여 입경이 150 내지 850 μm 인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

10

실시에 2 내지 8 및 비교예 1 내지 4

내부 가교제의 함량 범위, 겔 분쇄기에 구비된 다공판의 구멍 직경, 함수겔의 함수율, 미분 재조립체의 투입 비율을 하기 표 1과 정리된 바와 같이 15 달리한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

하기 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 4에서, 겔 분쇄 전후의 함수겔의 겔 강도는 다음에서 정리된 방법으로 측정하였으며, 그 측정 결과는 20 하기 표 1에 함께 정리하여 나타내었다.

* 함수겔의 겔 강도 측정 방법

A. 측정 대상 샘플의 준비 방법:

먼저, 측정 대상 함수겔(겔 분쇄 전 함수겔 시트 및 겔 분쇄 후 함수겔)을 지름: 약 2.5cm, 두께: 약 2~5mm 크기로 준비하였다. 준비된 샘플을 25 마이크로 저울에 로딩하고, 분무기를 이용하여 적당한 양의 증류수를 고르게 분사하였다(이때, 함수겔의 초기 함수율을 사전에 측정하여(함수율 측정기 조건: 180 $^{\circ}\text{C}$, 40분) 초기 함수율에 맞추기 위해 필요한 물의 양을 계산함.). 샘플 내부의 함수율을 균일하게 조절하기 위해, 비닐 안에 밀봉하여 12 시간 이상 상온에서 보관하였다.

30 B. 측정 방법:

5 함수율이 조절된 함수겔 샘플을 레오미터(ARES-G2)의 두 플레이트 사이에 로딩하고, 샘플이 플레이트의 전면에 모두 접촉되도록 3N의 힘으로 두 플레이트를 가압하여 간격을 맞추었다. 5분 동안 Rest Time을 주어 샘플을 안정화하였다. 측정시 먼저 10 rad/s의 frequency에서 strain을 증가시키면서 Storage Modulus (G')와 Loss Modulus (G'')가 일정한 Linear Viscoelastic Regime 구간의 Strain을 확인하였다.

Linear Regime 구간의 Strain 값 (통상 0.1%)을 찾은 후, 일정한 frequency(10 rad/s)에서 60초 동안 점탄성(G', G'')을 측정하였다. 3회 이상 측정 후, G'의 평균 값을 겔 강도(G')로서 산출하였다

10

[표 1]

	내부가교제 (P/A*; ppm)	다공판 구멍 직경(mm)	함수겔 함수율(중량%)	미분 제조립체 투입 비율(중량%)	겔분쇄전 함수겔 겔강도(Pa)	겔분쇄후 함수겔 겔강도(Pa)	겔분쇄 전후 겔강도 비율(%)
실시예1	7000/150	11	45	20	23300	18500	79.4
실시예2	7000/150	11	40	20	27700	20800	75.1
실시예3	7000/150	11	50	20	19200	15900	82.8
실시예4	8000/200	11	40	20	37400	26900	71.9
실시예5	5000/100	11	50	20	15600	10300	66.0
실시예6	7000/150	11	45	20	23100	17600	76.2
실시예7	7000/150	13	40	25	27800	21500	77.3
실시예8	7000/150	16	40	20	27600	23700	85.9
비교예1	5000/100	11	65	20	6500	6000	92.3
비교예2	7000/150	7	45	20	23200	7900	34.1
비교예3	7000/150	20	45	20	23300	22600	97.0
비교예4	3000/50	11	45	20	8500	7000	82.4

* 내부가교제 P/A: 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트/알릴메타크릴레이트

상기 표 1을 참고하면, 실시예 1 내지 8은 내부 가교제 종류, 함량, 함수율 등이 조절되어, 겔분쇄 전 함수겔이 10000Pa 이상의 겔 강도를 가지며, 겔 분쇄기의 다공판 구멍 직경 및 함수율 등이 조절되어 겔 분쇄 후 겔 강도가 겔 분쇄 전의 35~95%의 범위를 충족하는 것이다.

- 5 이에 비해, 비교예 1은 겔 분쇄 전 함수겔의 함수율이 지나치게 높아서 겔 분쇄 전/후에 함수겔이 낮은 겔 강도를 나타내는 것이며, 비교예 4 또한 내부 가교제 함량이 지나치게 낮아 겔 분쇄 전에 함수겔이 낮은 겔 강도를 나타내는 것이다. 또, 비교예 2 및 3은 상기 겔 분쇄기의 다공판 구멍 직경이 적절한 수준을 유지하지 못하여, 겔 분쇄 후의 겔 강도가 적절한 범위를 벗어나는 것이다.

실험예

실시예 및 비교예에서 제조한 각 고흡수성 수지의 물성을 다음의 방법으로 측정 및 평가하였다.

15

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

- 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 241.3에 따라 무하중하 흡수배율에 의한 원심분리 보수능(CRC)을 측정하였다. 고흡수성 수지 $W_0(g)$, 약 0.2g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후에, 상온에 0.9 중량%의 염화나트륨 수용액의 생리 식염수에 침수시켰다. 30분 후에 봉투를 원심 분리기를 이용하여 250G로 3분간 물기를 뺀 후에 봉투의 질량 $W_2(g)$ 을 측정했다. 또한, 고흡수성 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 $W_1(g)$ 을 측정했다. 이렇게 얻어진 각 질량을 이용하여 다음의 계산식 1에 따라 CRC (g/g)를 산출하여 보수능을 확인하였다.

25

[계산식 1]

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

(2) 생리 식염수 흐름 유도성(SFC; saline flow conductivity)

30

미국특허 등록번호 제5562646호의 컬럼 54 내지 컬럼 59에 개시된

방법에 따라 측정 및 산출하였다.

(3) T-20

증류수 1L에 9 g의 염화나트륨 및 0.1 g의 Lorodac(주성분: 선형 탄소수 12 내지 14의 알코올 에톡실레이트, CAS# 68439-50-9)을 용해시킨 수용액을 만들고, 0.3psi의 가압 하에서, 고흡수성 수지 1 g이 이러한 수용액 20 g을 흡수하는데 소요되는 시간으로서 산출 및 측정하였다. 이러한 T-20의 구체적인 측정 방법은 유럽특허 공개번호 제2535027호의 13 페이지 내지 18 페이지에 상세히 기술되어 있다.

10

(4) FSR (Free Swell Rate)

베이스 수지 분말 또는 고흡수성 수지의 FSR은 분급분 중 #30-#50으로 분급된 것(예를 들어, 300 내지 600 μ m의 입경을 갖는 것)을 사용하여, 유럽특허 공개번호 제2535027호의 22 페이지 내지 23 페이지에 기재된 방법으로 측정 및 산출하였다.

15

(5) FHA

0.3psi의 가압 하에서, 고흡수성 수지를 1 시간 동안 생리 식염수(0.9 중량% 염화나트륨 수용액)에 흡수시킨 후 측정하였으며, 20cm 고정 높이 흡수배율(FHA)로서 측정 및 산출하였다. 기타 구체적인 측정 및 산출 방법은 미국 등록 특허 제 7108916 호의 실시예에 기재된 방법과 동일하게 하였다.

20

위 방법으로 측정된 실시예 1 내지 8 및 비교예 1 내지 4의 각 물성 값을 하기 표 2에 정리하여 나타내었다.

25

[표 2]

	CRC	FHA	FSR	SFC	T-20
단위	g/g	g/g	g/g/s	10 ⁻⁷ cm ³ ·s/g	s
실시예 1	28.5	24.5	0.32	55	140
실시예 2	28.1	24.2	0.33	53	133

실시예 3	29.0	24.6	0.30	56	145
실시예 4	27.1	24.0	0.36	63	123
실시예 5	28.8	23.7	0.30	47	147
실시예 6	28.3	24.3	0.32	51	139
실시예 7	28.6	24.5	0.30	55	146
실시예 8	28.7	24.6	0.29	57	154
비교예 1	29.0	22.0	0.19	18	233
비교예 2	25.6	21.1	0.33	23	134
비교예 3	27.1	23.3	0.18	57	241
비교예 4	29.1	22.8	0.20	18	213

상기 표 2를 참고하면, 실시예 1 내지 8은 CRC로 정의되는 기본적인 흡수 성능이 우수할 뿐 아니라, FHA에 의해 정의되는 가압 하 흡인력 및 SFC로 정의되는 통액성이 뛰어나면서도, T-20 또는 FSR에 의해 정의되는 흡수 속도 또한 뛰어난 것으로 확인되었다.

이에 비해, 비교예 1 내지 4는 실시예에 비해, 통액성, 흡수 속도 또는 가압 하 흡수능의 하나 이상이 열악한 것으로 확인되었다.

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)-
 5 디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의
 4급화물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고흡수성 수지.

【청구항 5】

제1항에 있어서,
 10 상기 제1 가교 중합체는 트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트,
 에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜
 다이(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트,
 폴리프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메트)아크릴레이트,
 부틸렌글리콜다이(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트,
 15 헥산다이올다이(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트,
 트리프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜
 다이(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린
 트리(메트)아크릴레이트 및 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트로 이루어진
 군에서 선택된 폴리올의 폴리(메트)아크릴레이트계 제 1 내부 가교제; 및
 20 알릴(메트)아크릴레이트계 제 2 내부 가교제의 존재 하에, 상기 단량체가 가교
 중합된 고분자를 포함하는 고흡수성 수지.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 150 내지 850 μm의 입경을 갖는 고흡수성 수지.
 25

【청구항 7】

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화
 단량체의 제1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및
 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제1 가교 중합체가
 30 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 제2 가교 중합체를 포함한 표면 가교층을

포함하는 고흡수성 수지로서,

생리 식염수(0.9 중량% 염화나트륨 수용액)에 대한 20cm 고정 높이 흡수배율(FHA)이 22.5g/g 내지 29g/g이고,

5 생리 식염수(0.9 중량% 염화나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능(CRC)이 26 g/g 내지 34g/g이고,

생리 식염수(0.685 중량% 염화나트륨 수용액)의 흐름 유도성(SFC)이 35 ($\cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$) 이상이고,

10 상기 고흡수성 수지 1 g이 0.9 중량% 염화나트륨 수용액 20 g을 흡수할 때의 속도(FSR, free Swell Rate)가 0.25 g/g/s 내지 0.40 g/g/s인 고흡수성 수지.

【청구항 8】

내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 제 1 가교 중합체를 포함하고,
15 10000Pa 이상의 겔 강도를 갖는 함수겔 중합체를 형성하는 단계;

상기 함수겔 중합체를 분쇄 후의 겔 강도가 상기 분쇄 전의 겔 강도의 35% 내지 95%로 되게 겔 분쇄하는 단계;

상기 겔 분쇄된 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및

20 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하면서 표면 가교하여 고흡수성 수지 입자를 형성하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 9】

25 제 8 항에 있어서, 상기 내부 가교제는 폴리올의 폴리(메트)아크릴레이트계 제 1 내부 가교제 및 알릴(메트)아크릴레이트계 제 2 내부 가교제를 포함하고,

상기 제 1 내부 가교제는 상기 내부 가교제 및 단량체를 포함하는

단량체 조성물의 100 중량부에 대해 0.4 중량부 내지 1 중량부의 함량으로 포함되고, 상기 제 2 내부 가교제는 상기 단량체 조성물의 100 중량부에 대해 0.008 중량부 내지 0.5 중량부의 함량으로 포함되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

5

【청구항 10】

제 8 항에 있어서, 상기 겔 분쇄 단계에서, 상기 함수겔 중합체는 38 내지 60 중량%의 함수율을 가지며, 직경 9 내지 18mm의 복수의 구멍을 갖는 다공판을 구비한 압출기를 통해 상기 함수겔 중합체를 겔 분쇄하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

10

【청구항 11】

제 8 항에 있어서, 상기 분급 단계 후에 150 μ m 미만의 입경을 갖는 미분말을 회수하는 단계;

15

상기 미분말을 수용매의 존재 하에 재조립하는 단계; 및

상기 미분말의 재조립체를 상기 건조 전의 함수겔 중합체와 혼합하는 단계를 더 포함하고,

상기 재조립체는 상기 건조 전의 함수겔 중합체의 100 중량부를 기준으로 10 내지 30 중량부의 함량으로 사용되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

20

【청구항 12】

제 8 항에 있어서, 상기 표면 가교제는 알킬렌 카보네이트계 화합물 또는 다가 알코올계 화합물을 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/011855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/24(2006.01)i, C08L 33/06(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i, C08K 5/11(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 3/24; C08F 2/10; C08J 3/075; C08F 220/06; C08F 2/44; A61L 15/60; C08F 2/04; C08L 33/06; C08J 3/12; C08K 5/11

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: water-soluble ethylene-based unsaturated monomer, surface crosslinking agent, internal crosslinking agent, allyl methacrylate, super absorbent polymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2016-0016714 A (LG CHEM, LTD.) 15 February 2016 See paragraphs [0010]-[0028], [0070]-[0228]; claim 1; and tables 2, 4.	1-4,6-8,10-12
Y		5,9
Y	KR 10-2014-0107491 A (EVONIK CORPORATION) 04 September 2014 See paragraphs [0057]-[0069], [0111]-[0229]; claim 1; and tables 2-5.	5,9
X	KR 10-2016-0117180 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 10 October 2016 See paragraphs [0063], [0207]-[0211]; claim 1; and table 1.	1-4,6-8,10-12
PX	KR 10-2017-0112856 A (LG CHEM, LTD.) 12 October 2017 See paragraphs [0013]-[0131], [0145]-[0179]; claim 1; and table 2.	1-4,6-8,10-12
PX	KR 10-2017-0111295 A (LG CHEM, LTD.) 12 October 2017 See paragraphs [0033]-[0107], [0160]-[0237]; claim 1; and table 2.	1-4,6-8,10-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

08 FEBRUARY 2018 (08.02.2018)

Date of mailing of the international search report

08 FEBRUARY 2018 (08.02.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/011855

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0016714 A	15/02/2016	CN 106133031 A	16/11/2016
		EP 3088446 A1	02/11/2016
		KR 10-1790241 B1	26/10/2017
		KR 10-2016-0016713 A	15/02/2016
		US 2017-0073478 A1	16/03/2017
		US 9751995 B2	05/09/2017
		WO 2016-021914 A1	11/02/2016
KR 10-2014-0107491 A	04/09/2014	CN 104024291 A	03/09/2014
		EP 2797972 A1	05/11/2014
		EP 2797972 B1	21/09/2016
		JP 2015-503645 A	02/02/2015
		KR 10-1686309 B1	13/12/2016
		TW 201325637 A	01/07/2013
		US 2013-0172180 A1	04/07/2013
		US 8420567 B1	16/04/2013
		US 8476189 B1	02/07/2013
		WO 2013-098045 A1	04/07/2013
KR 10-2016-0117180 A	10/10/2016	AR 104116 A1	28/06/2017
		TW 201700552 A	01/01/2017
		WO 2016-159600 A1	06/10/2016
KR 10-2017-0112856 A	12/10/2017	NONE	
KR 10-2017-0111295 A	12/10/2017	WO 2017-164459 A1	28/09/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08J 3/24(2006.01)i, C08L 33/06(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i, C08K 5/11(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08J 3/24; C08F 2/10; C08J 3/075; C08F 220/06; C08F 2/44; A61L 15/60; C08F 2/04; C08L 33/06; C08J 3/12; C08K 5/11

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 표면 가교제, 내부 가교제, 알릴메타크릴레이트, 고흡수성 수지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2016-0016714 A (주식회사 엘지화학) 2016.02.15 단락 [0010]-[0028], [0070]-[0228]; 청구항 1; 및 표 2, 4 참조.	1-4, 6-8, 10-12
Y		5, 9
Y	KR 10-2014-0107491 A (에보닉 코퍼레이션) 2014.09.04 단락 [0057]-[0069], [0111]-[0229]; 청구항 1; 및 표 2-5 참조.	5, 9
X	KR 10-2016-0117180 A (한화케미칼 주식회사) 2016.10.10 단락 [0063], [0207]-[0211]; 청구항 1; 및 표 1 참조.	1-4, 6-8, 10-12
PX	KR 10-2017-0112856 A (주식회사 엘지화학) 2017.10.12 단락 [0013]-[0131], [0145]-[0179]; 청구항 1; 및 표 2 참조.	1-4, 6-8, 10-12
PX	KR 10-2017-0111295 A (주식회사 엘지화학) 2017.10.12 단락 [0033]-[0107], [0160]-[0237]; 청구항 1; 및 표 2 참조.	1-4, 6-8, 10-12

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2018년 02월 08일 (08.02.2018)	국제조사보고서 발송일 2018년 02월 08일 (08.02.2018)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 김선희 전화번호 +82-42-481-5405
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0016714 A	2016/02/15	CN 106133031 A EP 3088446 A1 KR 10-1790241 B1 KR 10-2016-0016713 A US 2017-0073478 A1 US 9751995 B2 WO 2016-021914 A1	2016/11/16 2016/11/02 2017/10/26 2016/02/15 2017/03/16 2017/09/05 2016/02/11
KR 10-2014-0107491 A	2014/09/04	CN 104024291 A EP 2797972 A1 EP 2797972 B1 JP 2015-503645 A KR 10-1686309 B1 TW 201325637 A US 2013-0172180 A1 US 8420567 B1 US 8476189 B1 WO 2013-098045 A1	2014/09/03 2014/11/05 2016/09/21 2015/02/02 2016/12/13 2013/07/01 2013/07/04 2013/04/16 2013/07/02 2013/07/04
KR 10-2016-0117180 A	2016/10/10	AR 104116 A1 TW 201700552 A WO 2016-159600 A1	2017/06/28 2017/01/01 2016/10/06
KR 10-2017-0112856 A	2017/10/12	없음	
KR 10-2017-0111295 A	2017/10/12	WO 2017-164459 A1	2017/09/28