

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 6월 29일 (29.06.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/111205 A1

- (51) 국제특허분류:
C08J 3/075 (2006.01) C08F 20/06 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) C08F 2/46 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/002725
- (22) 국제출원일: 2016년 3월 17일 (17.03.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0184917 2015년 12월 23일 (23.12.2015) KR
10-2016-0029847 2016년 3월 11일 (11.03.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김주은 (KIM, Ju Eun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김기철 (KIM, Gi Cheul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박세열 (PARK, Se Yeol); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김기현 (KIM, Ki Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

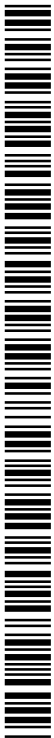
(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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 제 21 조(3))



WO 2017/111205 A1

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF SUPER-ABSORBENT RESIN

(54) 발명의 명칭 : 고흡수성 수지의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for production of a super-absorbent resin. The preparation method of the present invention allows the surface penetration depth of a surface cross-linking agent to be adequately controlled, and also allows a super-absorbent resin having excellent physical properties to be produced through uniform surface cross-linking. Accordingly, it is possible to provide a super-absorbent resin having improved absorption properties without lowering the pressure absorption ability.

(57) 요약서: 본 발명은 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 제조 방법에 따르면, 표면 가교제의 표면 침투 깊이를 적절히 조절할 수 있고 아울러 균일한 표면 가교를 통해 물성이 우수한 고흡수성 수지를 제조할 수 있다. 이에 따라 가압 흡수능의 저하없이 흡수 특성이 향상된 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

고흡수성 수지의 제조 방법

5 【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2015 년 12 월 23 일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0184917 호 및 2016 년 3 월 11 일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0029847 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된
10 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 보수능과 가압 흡수능의 저하없이 흡수 특성이 향상된 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

15 【배경기술】

고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로, 개발업체마다 SAM (Super Absorbency Material), AGM(Absorbent Gel Material) 등
20 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 껌질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

상기와 같은 고흡수성 수지를 제조하는 방법으로는 역상현탁중합에
25 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 함수겔상 중합체를 파단, 냉각하면서 중합하는 열중합 방법, 및 고농도 수용액을 벨트상에서 자외선 등을
30 조사하여 중합과 건조를 동시에 행하는 광중합 방법 등이 알려져 있다.

한편, 상기와 같은 중합 반응을 거쳐 얻은 함수겔상 중합체는 일반적으로 건조 공정을 거쳐 분쇄한 뒤, 원하는 흡수능과 가압 흡수능을 갖기 위해 중합체의 표면을 선택적으로 가교하는 단계를 거치게 된다. 이러한 표면 가교에서는 표면 가교제의 침투 깊이를 조절하는 것이
 5 필요하며, 이를 위해 알코올과 물을 사용하여 표면 가교제의 침투 깊이를 조절하는 것이 일반적이었다. 그러나, 알코올을 사용하여 가교제의 침투깊이를 조절하는 경우, 다량의 알코올이 소모되어 비용 면에서 불리하고, 추가적인 건조 처리가 필요하다는 단점이 있었다.

따라서, 상기 방법을 해결하기 위해 종래에는 알코올의 사용량을
 10 최소화하거나 알코올을 사용하지 않는 방법들을 제시한 바 있다. 하지만, 알코올의 사용량을 무리하게 낮출 경우는 물이 중합체에 과도하게 흡수되어 겔의 뭉침현상으로 인해 효율적인 가교가 어렵다는 문제점이 있었다.

【발명의 내용】

15 【해결하려는 과제】

본 발명은 특정한 조건을 만족하는 표면 가교제를 이용하여 표면 가교 반응을 수행함으로써, 표면 가교제를 침투 깊이를 조절하여 최종 제품의 물성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 특히 가압 흡수능의 저하없이 흡수 특성이 향상되는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

20

【과제의 해결 수단】

상기와 같은 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 측면에 따르면,
 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 모노머
 조성물에 열중합 또는 광중합을 진행하여 함수겔상 중합체를 형성하는 단계;
 25 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계;
 건조된 중합체를 분쇄하는 단계; 및

분쇄된 중합체와, 소수성 알코올을 포함하는 표면 가교제를 혼합하여
 표면 가교 반응을 수행하는 단계를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

30

【발명의 효과】

본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은, 표면 가교제로 종래에 일반적으로 사용되는 친수성 알코올 대신 탄소수가 4개 이상인 소수성 알코올을 사용함으로써 표면 가교제의 표면 침투 깊이를 적절히 조절할 수
5 있고 아울러 균일한 표면 가교를 통해 물성이 우수한 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

이에 따라 제품 물성을 더욱 향상시킬 수 있으며, 특히 가압 흡수능의 저하없이 흡수 특성이 향상된 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

10 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징,
15 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수
20 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

이하, 발명의 구체적인 구현예에 따라 고흡수성 수지의 제조 방법에
25 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.

본 발명의 고흡수성 수지의 제조 방법은, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합 개시제를 포함하는 모노머 조성물에 열중합 또는 광중합을
30 진행하여 함수겔상 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계; 건조된 중합체를 분쇄하는 단계; 및 분쇄된 중합체와, 소수성

알코올을 포함하는 표면 가교제를 혼합하여 표면 가교 반응을 수행하는 단계를 포함한다.

참고로, 본 발명의 명세서에서 "중합체", 또는 "고분자"는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 중합된 상태인 것을 의미하며, 모든 수분 함량 범위 또는 입경 범위를 포괄할 수 있다. 상기 중합체 중, 중합 후 건조 전 상태의 것으로 함수율(수분 함량)이 약 40 중량% 이상의 중합체를 함수겔상 중합체로 지칭할 수 있다.

또한, "베이스 수지" 또는 "베이스 수지 분말"은 상기 중합체를 건조 및 분쇄하여 파우더(powder) 형태로 만든 것을 의미한다.

또한, "고흡수성 수지"는 문맥에 따라 상기 중합체 또는 베이스 수지 자체를 의미하거나, 또는 상기 중합체나 상기 베이스 수지에 대해 추가의 공정, 예를 들어 표면 가교, 미분 제조립, 건조, 분쇄, 분급 등을 거쳐 제품화에 적합한 상태로 한 것을 모두 포괄하는 것으로 사용된다.

상술한 일 구현예에 따른 본 발명의 제조 방법에 있어서, 함수겔상 중합체를 형성하는 단계, 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계, 및 건조된 중합체를 분쇄하는 단계는 고흡수성 수지 제조를 위해 당해 기술 분야에서 통상 사용되는 단계 및 방법으로 수행될 수 있다.

먼저 구체적으로, 상기 고흡수성 수지의 원료 물질인 모노머 조성물은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합 개시제를 포함한다.

상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로는 고흡수성 수지의 제조에 통상 사용되는 단량체라면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다. 크게, 음이온성 단량체와 그 염, 비이온계 친수성 함유 단량체, 및 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

구체적으로는 아크릴산, 메타아크릴산, 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
 5 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 바람직하게
 사용할 수 있다.

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.
 10 상기 아크릴산의 알칼리 금속염을 단량체로 사용하는 경우, 아크릴산을
 가성소다(NaOH)와 같은 염기성 화합물로 중화시켜 사용할 수 있다. 이때,
 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 중화 정도는 약 50 내지 약 95%
 또는 약 70 내지 약 85%로 조절될 수 있으며, 이러한 범위 내에서 중화시
 석출의 우려 없이 보수능이 뛰어난 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

15 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는, 상기 고흡수성
 수지의 원료 물질 및 용매를 포함하는 모노머 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
 20 문제가 생길 수 있고, 반대로 농도가 지나치게 높아지면 단량체의 일부가
 석출되거나 중합된 함수겔상 중합체의 분쇄 시 분쇄 효율이 낮게 나타나는
 등 공정상 문제가 생길 수 있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.

본 발명의 고흡수성 수지 제조 방법에서 중합시 사용되는 중합
 개시제는 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 것이면 특별히
 25 한정되지 않는다.

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,
 30 추가적으로 열중합 개시제를 포함할 수도 있다.

상기 광중합 개시제는 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다.

구체적으로는 상기 열중합 개시제로 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는 2, 2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염(2, 2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2, 2-아조비스-(N, N-디메틸렌)이소부티라마이딘 디하이드로클로라이드(2,2-azobis-(N, N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2- (카바모일아조)이소부티로니트릴(2-(carbamoylazo)isobutyronitril), 2, 2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride), 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등을 사용할 수 있다. 보다 다양한 열개시제에 대해서는 Odian 저서인 "Principle of Polymerization(Wiley, 1981년)", p203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

상기 열중합 개시제는 상기 모노머 조성물에 대하여 약 0.001 내지 약 0.5 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 열중합 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.

상기 광중합 개시제로는 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펜론(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl dimethyl ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 한편, 아실포스핀의 구체예로, 상용하는 lucirin TPO, 즉, 2,4,6-트리메틸-벤조일-트리메틸 포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine

oxide)를 사용할 수 있다. 보다 다양한 광개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 "UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)", p115에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

5 상기 광중합 개시제는 상기 모노머 조성물에 대하여 약 0.005 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.

10 본 발명의 일 실시예에 따르면, 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
15 의해 형성된 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 2개 이상 갖는 가교제를 사용할 수 있다.

 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
20 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, 트리메티롤 트리아크릴레이트, 트리알릴아민, 트리아릴시아누레이트,
25 트리알릴이소시아네이트, 폴리에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

 이러한 내부 가교제는 상기 모노머 조성물에 대하여 약 0.001 내지 약 2.0 중량%의 농도로 포함되어, 중합된 고분자를 가교시킬 수 있다.

 본 발명의 제조 방법에서, 고흡수성 수지의 상기 모노머 조성물은
30 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의

첨가제를 더 포함할 수 있다.

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.

- 5 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, 10 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트 및 N, N-디메틸아세트아미드 등에서 선택된 1종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- 15 상기 용매는 모노머 조성물의 총 함량에 대하여 상술한 성분을 제외한 잔량으로 포함될 수 있다.

- 한편, 이와 같은 모노머 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수젤상 중합체를 준비하는 방법 또한 통상 사용되는 중합 방법이면, 그 구성의 한정이 없다. 구체적으로, 중합 방법은 중합 에너지원에 따라 크게 열중합 및 광중합으로 나뉘며, 통상 열중합을 진행하는 경우, 니더(kneader)와 같은 20 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.

- 일 예로, 상술한 바와 같이 교반축을 구비한 니더와 같은 반응기에, 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열중합을 하여 얻어진 함수젤상 25 중합체는 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라, 반응기 배출구로 배출되는 함수젤상 중합체는 수 센티미터 내지 수 밀리미터 형태일 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수젤상 중합체의 크기는 주입되는 모노머 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양하게 나타날 수 있는데, 통상 입도가 2 내지 50 mm인 함수젤상 중합체가 얻어질 수 있다.

- 30 또한, 상술한 바와 같이 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한

반응기에서 광중합을 진행하는 경우, 통상 얻어지는 중합체의 형태는 벨트의 너비를 가진 시트 상의 함수겔상 중합체일 수 있다. 이 때, 중합체 시트의 두께는 주입되는 모노머 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라지나, 통상 약 0.5 내지 약 5cm의 두께를 가진 시트 상의 중합체가 얻어질 수 있도록

5 모노머 조성물을 공급하는 것이 바람직하다. 시트 상의 중합체의 두께가 지나치게 얇을 정도로 모노머 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.

10 한편, 상기에서 열중합 또는 광중합된 함수겔상 중합체의 함수율은 40 내지 80 중량%일 수 있다. 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

15 수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180℃에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

다음에, 얻어진 함수겔상 중합체를 건조한다. 이때 필요에 따라서는

20 건조 단계의 효율을 높이기 위해, 건조 전에 간단히 조분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.

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),

25 원판 분쇄기(Disc mill), 조각 파쇄기(Shred crusher), 파쇄기(Crusher), 초파(chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.

이때 분쇄 단계는 함수겔상 중합체의 입경이 약 2 내지 약 10mm로 되도록 분쇄할 수 있다.

30 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 10mm 초과로 분쇄하는 경우, 추후 이루어지는 건조 단계의 효율 증대 효과가 미미하다.

상기와 같이 분쇄되거나, 혹은 중합 직후의 함수젤상 중합체는 건조 단계를 거치는데, 바람직하게 상기 건조 단계의 건조 온도는 150℃ 내지 250℃일 수 있다. 본 명세서 전체에서 "건조 온도"는 건조를 위해 공급되는 열매체의 온도 또는 건조 공정에서 열매체 및 중합체를 포함한 건조 반응기의 온도로 정의될 수 있다.

건조 온도가 150℃ 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흥수성 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 고흥수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 바람직하게 상기 건조는 150℃ 내지 200℃의 온도에서, 더욱 바람직하게는 160℃ 내지 180℃의 온도에서 진행될 수 있다.

한편, 건조 시간의 경우에는 그 구성의 한정은 없으나 공정 효율 등을 고려하여, 20분 내지 90분 동안 진행될 수 있다.

그리고, 이와 같은 건조 단계의 건조 방법 역시, 함수젤상 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. 이러한 건조 단계 진행 후의 중합체의 함수율은 0.1 내지 10 중량%일 수 있다.

이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체는 분쇄 단계를 거친다.

최종 분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 중량평균 입경이 150 내지 850 μ m일 수 있다. 이와 같은 중량평균 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 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

그리고, 이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흥수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 분쇄 후 얻어지는 중합체 분말을 입경에 따라

분급하는 별도의 과정을 거칠 수 있다. 바람직하게는 입경이 약 150 내지 약 850 μ m인 중합체를 분급하여, 이와 같은 입경을 가진 중합체 분말에 대해서만 표면 가교 반응 단계를 거칠 수 있다.

다음에, 분쇄된 중합체에 표면 가교제를 첨가하여 표면 가교 반응을
5 진행한다.

표면 가교는 입자 내부의 가교결합 밀도와 관련하여 중합체 입자 표면 근처의 가교결합 밀도를 증가시키는 단계이다. 일반적으로, 표면 가교제는 중합체 입자의 표면에 도포된다. 따라서, 이 반응은 중합체 입자의 표면 상에서 일어나며, 이는 입자 내부에는 실질적으로 영향을 미치지
10 않으면서 입자의 표면 상에서의 가교 결합성은 개선시킨다. 따라서 표면 가교 결합된 중합체 입자는 내부에서보다 표면 부근에서 더 높은 가교 결합도를 갖는다.

본 발명의 고흡수성 수지 제조 방법에서는 소수성 알코올을 포함하는 표면 가교제를 이용하여 표면 가교 반응을 수행한다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 소수성 알코올은 탄소수가 4개 이상인 다가 알코올(alcohol)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다. 보다 구체적으로, 탄소수가 4개 이상 10개 이하, 바람직하게는 탄소수가 4개 이상 7개 이하이고, 분지쇄의 알킬기를 포함하는 다가 알코올로, 바람직하게는 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(2,2-Dimethyl-1,3-
20 propanediol)을 사용할 수 있다.

표면 가교제로 알코올류를 사용하는 방법은 알려져 있으나, 종래에는 친수성을 띠는 알코올, 예를 들어 1,3-프로판디올(1,3-PDO)과 같은 탄소수 3 이하의 알코올을 사용하였다. 그런데 이와 같이 친수성 알코올을 표면 가교제로 사용할 경우, 반응 시간이 증가함에 따라 표면 가교제의 침투
25 정도가 지나치게 깊어져 중합체의 내부까지 가교가 진행되는 경향이 있다. 중합체 내부에도 가교 반응이 진행되면 가교 밀도가 높아져 보수능(CRC)과 가압 흡수능(AUL)이 감소되어 최종 제품의 물성 저하를 야기하게 된다. 한편 이를 방지하기 위하여 표면 가교 반응 시간을 짧게 하거나, 반응 온도를 낮추는 방안도 있지만 이 경우 표면 가교가 충분히 일어나지 못할
30 우려가 있다. 즉, 친수성 표면 가교제를 사용하면 표면 가교제의 침투 깊이

조절이 어려운 문제점이 있었다.

한편, 본 발명의 고흡수성 수지 제조 방법에서는 소수성 알코올을 표면 가교제로 사용함으로써 이러한 문제점을 해결하였다. 소수성 알코올을 중합체에 첨가하여 표면 가교 반응을 진행할 경우, 소수성의 특성 때문에 중합체 내부로의 침투가 일어나기 어려워 표면에서만 가교 반응이 일어나게 된다. 따라서, 가교 반응 시간이 증가하여도 중합체 내부 가교가 잘 일어나지 않고 중합체 표면에서만 가교 영역을 형성하며, 베이스 수지의 보수능 및 가압 흡수능이 유지될 수 있게 된다.

상기 소수성 알코올의 함량은 중합체 100 중량부에 대해, 약 0.01 내지 약 10 중량부, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 5 중량부, 더욱 바람직하게는 약 0.01 내지 약 1 중량부를 사용할 수 있다.

상기 소수성 알코올의 함량이 지나치게 적으면, 표면 가교 반응이 거의 일어나지 않으며, 너무 많이 포함될 경우, 과도한 표면 가교 반응의 진행으로 인해 흡수 능력 및 물성의 저하 현상이 발생할 수 있다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 표면 가교 반응시 실리카(silica) 또는 클레이(clay)를 추가로 포함할 수 있다. 상기 실리카나 클레이 등은 다공성을 가지므로 이들을 표면 가교 반응시 첨가함에 따라 고흡수성 수지의 투과율이 보다 향상될 수 있다.

상기 표면 가교제를 중합체에 첨가하는 방법에 대해서는 그 구성의 한정은 없다. 상기 표면 가교제와 중합체 분말을 반응조에 넣고 혼합하거나, 중합체 분말에 표면 가교제를 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 중합체와 표면 가교제를 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.

상기 표면 가교제의 첨가시, 용매로써 물, 저가 알코올(예, 메탄올) 또는 이들을 함께 혼합하여 첨가할 수 있다. 용매를 첨가하는 경우, 표면 가교제가 중합체에 골고루 분산될 수 있는 이점이 있다. 이때, 용매의 함량은 표면 가교제의 고른 분산을 유도하고 중합체 분말의 뭉침 현상을 방지함과 동시에 가교제의 표면 침투 깊이를 최적화하기 위한 목적으로 중합체 100 중량부에 대해, 약 0.1 내지 약 1 중량부의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다.

상기 표면 가교제가 첨가된 중합체 입자에 대해 약 140 내지 약 220℃, 바람직하게는 약 160 내지 약 200℃의 온도에서 약 15 내지 약 120분, 바람직하게는 약 30 내지 약 110분 동안 가열시킴으로써 표면 가교 결합 반응 및 건조가 동시에 이루어질 수 있다. 가교 반응 온도가 140℃ 미만일 경우 표면 가교 반응이 일어나지 않을 수 있고, 220℃를 초과할 경우 탄화로 인한 이물질 및 냄새가 발생하거나, 지나친 반응으로 인하여 물성 저하 및 안정적인 공정 운전 조건을 확보할 수 없는 문제가 발생할 수 있다. 또한 가교 반응 시간이 20분 미만으로 지나치게 짧은 경우, 충분한 가교 반응을 할 수 없고, 가교 반응 시간이 120분을 초과하는 경우, 과도한 표면 가교 반응으로 인해, 중합체 입자의 손상에 따른 물성 저하가 발생할 수 있다.

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.

상기와 같은 본 발명의 제조 방법에 따라 수득된 고흡수성 수지는 향상된 보수능, 가압 흡수능 및 투과율을 가진다.

상기와 같이 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 고흡수성 수지는, EDANA 법 WSP 241.2에 따라 측정한 보수능(CRC)이 약 25 내지 50 g/g, 바람직하게는 약 30 내지 약 40 g/g이며, EDANA 법 WSP 242.2에 따라 측정한 가압 흡수능(AUP)이 약 10 내지 약 30 g/g, 바람직하게는 약 15 내지 약 30 g/g으로, 우수한 보수능 및 가압 흡수능을 보인다. 특히, 가압 흡수능의 경우, 표면 가교제로 소수성 알코올을 사용하지 않았을 경우보다 약 5% 이상, 예를 들어 약 5 내지 약 20%, 또는 약 10 내지 약 20%의 가압 흡수능 향상 효과를 나타낼 수 있다.

이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에

불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

<실시예>

제조예: 베이스 수지의 제조

- 5 아크릴산(acrylic acid) 100g, 32% 가성소다(NaOH) 121.5g, 열중합 개시제로 과황산나트륨(Sodium persulfate) 0.2g, 광중합 개시제로 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드 0.008g, 폴리에틸렌글리콜 디아실레이트(PEGDA, 상품명: Mirama 280, 입수처: 미원케미칼, 중량평균 분자량: 400 g/mol) 0.23g 및 물 36.6g을 혼합하여 아크릴산 농도가 46
- 10 중량%인 모노머 조성물을 제조하였다.

- 상기 모노머 조성물을 10cm의 폭과 2m의 길이를 갖고 50 cm/min의 속도로 회전하는 회전식 벨트 상에 500 내지 2,000 mL/min의 공급속도로 공급하였다. 상기 모노머 조성물의 공급과 동시에 10 mW/cm²의 세기를 갖는 자외선을 조사하여 60초 동안 중합 반응을 진행하였다. 중합 반응이 완료된
- 15 후 미트 쇼퍼(meat chopper) 방법으로 절단하고 컨벡션 오븐(convection oven)을 이용하여 180℃에서 1시간 동안 건조하였다.

건조 후, 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850μm 크기를 선별하여 보수능이 50 g/g인 베이스 수지를 준비하였다.

20 실시예 1

- 제조예의 베이스 수지(보수능(CRC) 50g/g, 가압 흡수능(AUL) 7.8g/g) 100g에 물 3.2g, 메탄올 4.0g, 2,2-디메틸-1,3-프로판디올 0.088g 및 실리카(상품명 DM30S) 0.008g을 혼합하여 185℃의 온도에서 60분 동안 표면
- 25 가교 반응을 수행하였다.

- 표면 가교 반응 후, ASTM 규격의 표준망체로 분급하여 150μm 내지 850μm의 입자 크기를 갖는 고흡수성 수지를 얻었다.

실시예 2

- 표면 가교 반응을 80분 동안 수행한 것으로 제외하고는 실시예 1과
- 30 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

실시예 3

표면 가교 반응을 110분 동안 수행한 것으로 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

5

비교예 1

제조예의 베이스 수지 100g에 물 3.2g, 메탄올 4.0g, 1,3-프로판디올 0.088g 및 실리카(상품명 DM30S) 0.008g을 혼합하여 185℃의 온도에서 50분 동안 표면 가교 반응을 수행하였다.

10 표면 가교 반응 후, ASTM 규격의 표준망체로 분급하여 150 μ m 내지 850 μ m의 입자 크기를 갖는 고흡수성 수지를 얻었다.

비교예 2

15 표면 가교 반응을 60분 동안 수행한 것으로 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

비교예 3

표면 가교 반응을 90분 동안 수행한 것으로 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

20

<실험예>

실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에 대해, 다음의 방법을 물성을 측정하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

25 1) 보수능 (CRC, Centrifuge Retention Capacity)

상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여 EDANA 법 WSP 241.2에 따라 무하중하 흡수배율에 의한 원심분리 보수능(CRC)을 측정하였다.

구체적으로, 실시예 및 비교예로 얻어진 수지 얻어진 수지를 300~600 마이크로미터(μ m) 크기로 분급하고 W(g) (약 0.2g)을 부직포체의 봉투에
30 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후, 상온에서 0.9 질량%의 생리 식염수에

함침시켰다. 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.

5 [계산식 1]

$$\text{CRC(g/g)} = \{(W2(\text{g}) - W1(\text{g}) - W(\text{g})) / W(\text{g})\}$$

상기 식에서,

W(g)는 흡수성 수지의 무게(g)이고,

10 W1(g)는 흡수성 수지를 넣지 않은 부직포 봉투를 상온에서 0.9 중량%의 생리식염수에 30분 동안 함침한 후 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후 측정한 장치 무게이고,

W2(g)는 상온에서 0.9 중량%의 생리 식염수에 흡수성 수지를 넣은 부직포 봉투를 30분 동안 함침한 다음에 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후 흡수성 수지를 포함하여 측정한 장치 무게이다.

15

2) 가압 흡수능 (AUL, Absorbency under Load)

상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여 EDANA 법 WSP 242.2에 따라 가압 흡수능(AUL)을 측정하였다.

20 구체적으로, 얻어진 수지를 300~600 마이크로미터(μm) 크기로 분급하고, W(g) (약 0.16g, A)을 AUL 실린더에 골고루 뿌린 뒤, 0.9psi 추를 올린 뒤 무게를 잰다(B). 0.9 질량%의 생리 식염수가 포함된 Petri dish에 올리고 60분 간 팽윤시켰다. 60분 후 꺼내서 무게를 측정하였다(C),

얻어진 각 질량을 이용하여 다음과 같은 식에 따라 AUL(g/g)를 산출하였다.

25 [계산식 2]

$$\text{AUL(g/g)} = (C - B) / A$$

상기 식에서,

A는 흡수성 수지의 무게(g)이고,

B는 흡수성 수지를 넣은 AUL Kit 에셈블리의 무게이며,

30 C는 상온에서 0.9 중량%의 생리 식염수에서 60분 간 팽윤시킨 후의

AUL Kit 에셈블리의 무게이다.

【표 1】

	CRC(g/g)	AUL (g/g)
실시예 1	34.9	25.9
실시예 2	33.7	26.1
실시예 3	30.5	26.3
비교예 1	35.2	25.9
비교예 2	33.8	24.6
비교예 3	30.9	23.4

5 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 소수성 알코올을 표면
가교제로 사용한 실시예의 경우, 동일한 반응 조건에서 친수성 알코올을
사용한 비교예에 비해 향상된 가압 흡수능 범위를 보였다.

10 또한, 비교예 1 내지 3을 보면, 표면 가교 반응 시간이 증가함에 따라
보수능과 가압 흡수능이 모두 감소하였지만, 실시예 1 내지 3에서는
보수능은 소폭 감소하지만 가압 흡수능은 감소하지 않고 유지되는 결과를
보였다.

【특허청구범위】

【청구항 1】

수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 모노머
 조성물에 열중합 또는 광중합을 진행하여 함수겔상 중합체를 형성하는 단계;
 5 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계;
 건조된 중합체를 분쇄하는 단계; 및
 분쇄된 중합체와, 소수성 알코올을 포함하는 표면 가교제를 혼합하여
 표면 가교 반응을 수행하는 단계를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

10 【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 소수성 알코올은 탄소수가 4개 이상 10개
 이하이고, 분지쇄의 알킬기를 포함하는 다가 알코올로 이루어진 군으로부터
 선택되는 것인, 고흡수성 수지의 제조 방법.

15 【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 소수성 알코올은 2,2-디메틸-1,3-프로판디올(2,2-
 Dimethyl-1,3-propanediol)인, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 4】

20 제1항에 있어서, 상기 소수성 알코올은 상기 중합체 100 중량부에
 대해, 0.01 내지 10 중량부로 포함되는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 5】

25 제1항에 있어서, 표면 가교 반응시 다공성 실리카(silica) 또는
 클레이(clay)를 더 포함하여 수행하는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 고흡수성 수지의 보수능(CRC)은 25 내지 50
 g/g이고, 가압 흡수능(AUP)은 10 내지 30 g/g인, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 표면 가교 반응은 140 내지 220℃의 온도에서 15 내지 120분 동안 수행되는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/002725**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08K 3/34(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i, C08F 2/46(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 3/075; C08F 2/10; C08F 20/18; C08J 3/24; C08F 2/00; C08F 20/00; C08K 3/34; C08F 20/06; C08F 2/44; C08F 2/46

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: super absorbent polymer, water soluble ethylene based unsaturated monomer, polymerization initiator, polymer, dry, pulverization, hydrophobic alcohol, surface crosslinking agent, cross-linking

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2012-0054836 A (LG CHEM. LTD.) 31 May 2012 See paragraphs [0023], [0038], [0049], [0050], [0053], [0054], [0063]; and claims 1, 14.	1-7
X	KR 10-2013-0120300 A (LG CHEM. LTD.) 04 November 2013 See paragraph [0031]; and claims 1-5.	1-7
A	KR 10-2011-0049072 A (LG CHEM. LTD.) 12 May 2011 See claims 1, 7, 10.	1-7
A	KR 10-1995-0006118 B1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 09 June 1995 See pages 3, 5; and claims 22, 29.	1-7
A	KR 10-2011-0136597 A (LG CHEM. LTD.) 21 December 2011 See claims 1, 10.	1-7



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

24 AUGUST 2016 (24.08.2016)

Date of mailing of the international search report

24 AUGUST 2016 (24.08.2016)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/002725

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0054836 A	31/05/2012	EP 2643392 A2	02/10/2013
		EP 2643392 B1	31/12/2014
		KR 10-1290740 B1	29/07/2013
		US 2014-0058048 A1	27/02/2014
		US 8697812 B2	15/04/2014
		WO 2012-070845 A2	31/05/2012
		WO 2012-070845 A3	27/09/2012
KR 10-2013-0120300 A	04/11/2013	KR 10-1507299 B1	30/03/2015
KR 10-2011-0049072 A	12/05/2011	KR 10-1350958 B1	24/01/2014
KR 10-1995-0006118 B1	09/06/1995	EP 0496594 A3	12/08/1992
		EP 0496594 B1	22/04/1998
		JP 05-043610 A	23/02/1993
		JP 3145459 B2	12/03/2001
		US 5478879 A	26/12/1995
KR 10-2011-0136597 A	21/12/2011	KR 10-1393681 B1	13/05/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08K 3/34(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i, C08F 2/46(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 3/075; C08F 2/10; C08F 20/18; C08J 3/24; C08F 2/00; C08F 20/00; C08K 3/34; C08F 20/06; C08F 2/44; C08F 2/46

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: 고흥수성 수지, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 중합개시제, 중합체, 건조, 분쇄, 소수성 알코올, 표면 가교제, 가교

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2012-0054836 A (주식회사 엘지화학) 2012.05.31 단락 [0023], [0038], [0049], [0050], [0053], [0054], [0063]; 및 청구항 1, 14 참조.	1-7
X	KR 10-2013-0120300 A (주식회사 엘지화학) 2013.11.04 단락 [0031]; 및 청구항 1-5 참조.	1-7
A	KR 10-2011-0049072 A (주식회사 엘지화학) 2011.05.12 청구항 1, 7, 10 참조.	1-7
A	KR 10-1995-0006118 B1 (가부시끼가이샤니혼쇼꾸바이) 1995.06.09 페이지 3, 5; 및 청구항 22, 29 참조.	1-7
A	KR 10-2011-0136597 A (주식회사 엘지화학) 2011.12.21 청구항 1, 10 참조.	1-7

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 08월 24일 (24.08.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 08월 24일 (24.08.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

조기윤

전화번호 +82-42-481-5655



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0054836 A	2012/05/31	EP 2643392 A2 EP 2643392 B1 KR 10-1290740 B1 US 2014-0058048 A1 US 8697812 B2 WO 2012-070845 A2 WO 2012-070845 A3	2013/10/02 2014/12/31 2013/07/29 2014/02/27 2014/04/15 2012/05/31 2012/09/27
KR 10-2013-0120300 A	2013/11/04	KR 10-1507299 B1	2015/03/30
KR 10-2011-0049072 A	2011/05/12	KR 10-1350958 B1	2014/01/24
KR 10-1995-0006118 B1	1995/06/09	EP 0496594 A3 EP 0496594 B1 JP 05-043610 A JP 3145459 B2 US 5478879 A	1992/08/12 1998/04/22 1993/02/23 2001/03/12 1995/12/26
KR 10-2011-0136597 A	2011/12/21	KR 10-1393681 B1	2014/05/13