(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2019 년 7 월 25 일 (25.07.2019)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2019/143017 A1

(51) 국제특허분류:
C08J 3/24 (2006.01) *C08J 3/075* (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/015191

(22) 국제출원일: 2018 년 12 월 3 일 (03.12.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2018-0005708 2018 년 1 월 16 일 (16.01.2018) KR

(71) 출원인: **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: **박성수 (PARK, Sung Soo)**; 04637 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Seoul (KR). **조정국 (CHO, Jeong Kug)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **민윤재 (MIN, Yoon Jae)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김기철 (KIM, Gicheul)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **백세원 (BAEK, Se Won)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김광현 (KIM, Kwang Hyon)**; 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.

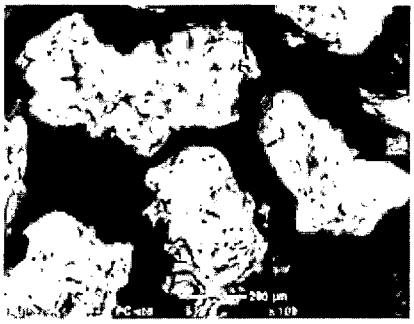
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, 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: METHOD FOR PREPARING SUPER ABSORBENT POLYMER

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지의 제조 방법

【도 6】



(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a super absorbent polymer. More specifically, the present invention relates to a method for preparing a super absorbent polymer, the method being capable of: obtaining effects of energy reduction in drying, reduction of process costs, and reduction of apparatus load, through a reduction in the amount of water used in the reassembling of fines; showing a decrease in the amount of re-ground fines generated; and fabricating a reassembled body of fines, which has excellent physical properties.

(57) 요약서: 본 발명은 고흡수성 수지의 제조방법에 관한 것이다. 보다 자세하게는 미분 재조립시 물 사용량 감소로 건조시 에너지 저감, 공정 비용 감소 및 장치의 부하 감소의 효과를 얻을 수 있으면서도, 감소된 재미분 발생량을 나타내며, 우수한 물성을 갖는 미분 재조립체의 제조를 가능케 하는 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

WO 2019/143017 A1

【발명의 명칭】

고흡수성 수지의 제조 방법

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2018년 1월 16일자 한국 특허 출원 제 10-2018-0005708 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

본 발명은 고흡수성 수지의 제조방법에 관한 것이다. 보다 자세하게는 미분 재조립시 물 사용량 감소로 건조시 에너지 저감, 공정 비용 감소 및 장치의 부하 감소의 효과를 얻을 수 있으면서도, 감소된 재미분 발생량을 나타내며, 우수한 물성을 갖는 미분 재조립체의 제조를 가능케 하는 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

【배경기술】

고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로, 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이 기저귀 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품 유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

이러한 고흡수성 수지의 흡수 메카니즘은 고분자 전해질의 전하가 나타내는 전기적 흡인력의 차이에 의한 침투압, 물과 고분자 전해질 사이의 친화력, 고분자 전해질 이온 사이의 반발력에 의한 분자 팽창 및 가교 결합으로 인한 팽창 억제의 상호 작용에 의하여 지배된다. 즉, 고흡수성 수지의 흡수성은 전술한 친화력과 분자 팽창에 의존하며, 흡수 속도는 흡수성 고분자 자체의 침투압에 크게 좌우되는 것이다.

한편, 고흡수성 수지의 제조 과정에서 불가피하게 생성되는 150㎛ 이하의 입경을 갖는 입자를 미분(fines)라고 부르며, 고흡수성 수지의 제조 과정 중 분쇄 또는 이송 과정에서 약 20 내지 30%의 비율로 미분이 발생하는 것으로 알려져 있다. 고흡수성 수지에 이러한 미분이 포함되는 경우, 고흡수성 수지의 주요 물성이 가압 흡수능 또는 투수성의 감소를 야기할 수 있다. 이 때문에, 고흡수성 수지의 제조 과정 중, 특히 분급 과정에서는 이러한 미분을

분리하여 나머지 고분자 입자로만 고흡수성 수지를 제조하게 된다.

또한, 이렇게 분리된 미분은 재조립 공정을 통해 다시 큰 입자로 제조하게 되며, 이러한 재조립 입자를 다시 고흡수성 수지로 제조/사용하는 방법이 알려져 있다. 특히, 이러한 재조립 방법의 대표적 방법의 하나로서, 상기 미분을 물과 혼합하여 응집시킴으로서, 미분 재조립체 및 고흡수성 수지를 제조하는 방법이 알려져 있다.

그런데, 이러한 재조립 공정에서, 물의 사용량을 증가시킬 경우, 건조시 에너지의 사용량이 증가하고, 이에 따른 공정 비용이 증가하며, 더 나아가 재조립 후 건조에 의해 수분을 제대로 제거하지 않을 경우 고흡수성 수지 제조를 위한 장치의 부하를 증가시키는 등의 문제가 발생할 수 있다.

반대로, 재조립 과정에서의 물의 사용량을 감소시키는 경우에는, 조립체의 응집 강도가 충분치 않게 되어, 재조립이 제대로 이루어지지 못하고 다시 미분으로 환원되는 재미분 발생량이 크게 증가하며, 또한 재조립 공정에 의해 제조된 고흡수성 수지의 흡수능 등 물성이 충분치 못하게 되는 단점이 있다.

이에 따라, 상술한 문제를 해결할 수 있는 미분 재조립 공정의 개발이 계속적으로 요구되고 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

이에 본 발명은 미분 재조립시 물의 사용량을 줄여 공정상 잇점을 가질 수 있으면서도, 감소된 재미분 발생량을 나타내며, 우수한 물성을 갖는 미분 재조립체의 제조를 가능케 하는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

【기술적 해결 방법】

이에 본 발명은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 모노머 조성물에 열중합 또는 광중합을 진행하여 함수겔상 중합체를 제조하는 단계; 상기 함수겔상 중합체를 건조 및 분쇄하여 150㎛ 이하의 입경을 갖는 미분, 및 150㎛ 초과 850㎛ 이하의 입경을 갖는 정상 입자로 분급하는 단계; 상기 미분을 물과 혼합하고, 재조립하여 미분 재조립체를 제조하는 단계; 및 상기 미분 재조립체를 압착, 분쇄 및 분급하여, 압착 미분 재조립체를 제조하는 단계를 포함하고, 상기 미분 재조립체 단계에서는, 상기

미분의 100 중량부에 대해 1 내지 30 중량부의 물을 사용하고, 상기 압착 미분 재조립체 제조 단계는 상기 미분 재조립체를 40 내지 105℃의 온도에서 압착하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

【발명의 효과】

본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조방법은, 미분 재조립시 물 사용량의 감소로 건조시 에너지를 저감할 수 있으며, 공정의 비용을 감소시키고, 최소한의 건조 공정으로 장치의 부하를 줄일 수 있다.

더 나아가, 본 발명에 따르면, 상술한 공정상의 잇점을 가지면서도, 특정 조건의 압착 공정의 적용으로, 미분 재조립체의 강도를 향상시킬 수 있으며, 그 결과, 재조립 과정에서의 재미분 발생량을 줄일 수 있고, 보다 우수한 물성, 예를 들어, 높은 흡수 속도 및 우수한 흡수능을 나타내는 미분 재조립체 및 고흡수성 수지를 얻을 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1 내지 5는 비교예 1 내지 5에서 미분과 물을 혼합하여 재조립 과정을 거친 후의 사진(왼쪽)과, 최종 제조된 미분 재조립체의 입자 형태를 나타내는 전자 현미경 사진(오른쪽)이다.

도 6 및 7은 실시예 1 및 2에서 최종 제조된 압착 미분 재조립체의 입자 형태를 나타내는 전자 현미경 사진이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 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, 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.

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

이해되어야 한다.

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

발명의 일 구현예에 따르면, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 모노머 조성물에 열중합 또는 광중합을 진행하여 함수겔상 중합체를 제조하는 단계; 상기 함수겔상 중합체를 건조 및 분쇄하여 150㎛ 이하의 입경을 갖는 미분, 및 150㎛ 초과 850㎛ 이하의 입경을 갖는 정상 입자로 분급하는 단계; 상기 미분을 물과 혼합하고, 재조립하여 미분 재조립체를 제조하는 단계; 및 상기 미분 재조립체를 압착, 분쇄 및 분급하여, 압착 미분 재조립체를 제조하는 단계를 포함하고, 상기 미분 재조립체 단계에서는, 상기 미분의 100 중량부에 대해 1 내지 30 중량부의 물을 사용하고, 상기 압착 미분 재조립체 제조 단계는 상기 미분 재조립체를 40 내지 105℃의 온도에서 압착하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.

본 발명자들의 계속적인 실험 결과, 미분 재조립시의 물 사용량을 상대적으로 줄이면서도, 이러한 미분 재조립 후에 특정 조건 하의 압착 공정, 예를 들어, 40 내지 105℃, 혹은 40 내지 90℃, 혹은 45 내지 75℃로 진행하는 압착 공정을 적용함에 따라, 우수한 강도를 나타내는 압착 미분 재조립체를 얻을 수 있음이 확인되었다.

그 결과, 상기 (압착) 미분 재조립체 및 이를 이용한 고흡수성 수지의 제조 과정에서, 재미분 발생량을 적어도 증가된 물 사용량을 적용한 경우에 준하게 줄일 수 있다. 또한, 물 사용량을 줄이면서도, 우수한 물성, 예를 들어, 높은 흡수 속도 및 우수한 흡수능을 나타내는 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

이에 더하여, 상기 물 사용량의 감소로 인해, 미분 재조립 후 건조시 필요한 에너지를 저감할 수 있으며, 공정의 비용을 감소시키고, 최소한의 건조 공정으로 장치의 부하를 줄일 수 있다.

그러므로, 발명의 일 구현예에 따르면, 다양한 공정상 잇점을 갖는 미분 재조립 공정 및 이를 적용한 고흡수성 수지의 제조 공정이 제공될 수 있으며, 이를 통해 우수한 물성을 나타내는 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

이하, 일 구현예의 고흡수성 수지의 제조 방법을 각 단계별로 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

참고로, 본 명세서에서 "중합체", 또는 "고분자"는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 중합된 상태인 것을 의미하며, 모든 수분 함량 범위, 모든 입경 범위, 모든 표면 가교 상태 또는 가공 상태를 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, 상기 중합체 중, 입경이 150㎛ 이하인 중합체를 "미분"으로 지칭할 수 있다.

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

일 구현예의 제조 방법에서는, 먼저 함수겔상 중합체를 제조한다.

상기 함수겔상 중합체는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 모노머 조성물에 열중합 또는 광중합을 진행함으로써 제조될 수 있다.

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

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

구체적으로는 (메타)아크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타아크릴로일에탄술폰산, 2-(메타)아크릴로일프로판술폰산 또는 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 그 염; (메타)아크릴아미드, N-치환(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트

또는 폴리에틸렌 글리콜(메타)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메타) 아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.

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 가능해 진다. 상기 아크릴산의 알칼리 금속염을 단량체로 사용하는 경우, 아크릴산을 가성소다(NaOH)와 같은 염기성 화합물로 중화시켜 사용할 수 있다.

상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는, 상기 고흡수성 수지의 원료 물질 및 용매를 포함하는 단량체 조성물에 대해 약 20 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 40 내지 약 50 중량%로 될 수 있으며, 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려해 적절한 농도로 될 수 있다. 다만, 상기 단량체의 농도가 지나치게 낮아지면 고흡수성 수지의 수율이 낮고 경제성에 문제가 생길 수 있고, 반대로 농도가 지나치게 높아지면 단량체의 일부가 석출되거나 중합된 함수겔상 중합체의 분쇄 시 분쇄 효율이 낮게 나타나는 등 공정상 문제가 생길 수 있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.

일 구현예의 고흡수성 수지 제조 방법에서 중합시 사용되는 중합 개시제는 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 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, 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.

상기 광중합 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 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.

상기 광중합 개시제는 상기 모노머 조성물에 대하여 약 0.01 내지 약 1.0 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 광중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고, 광중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다.

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; $Na_2S_2O_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $K_2S_2O_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate;$(NH_4)_2S_2O_8$) 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)isobutylonitril), 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.

상기 열중합 개시제는 상기 모노머 조성물에 대하여 0.001 내지 0.5 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 열 중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 추가적인 열중합이 거의 일어나지 않아 열중합 개시제의 추가에 따른 효과가 미미할 수 있고, 열중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면

고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다.

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 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 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, 트리알릴이소시아네이트, 폴리에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

이러한 내부 가교제는 상기 모노머 조성물에 대하여 0.01 내지 0.5 중량%의 농도로 포함되어, 중합된 고분자를 가교시킬 수 있다.

발명의 일 구현예에 의한 제조방법에서, 고흡수성 수지의 상기 모노머 조성물은 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.

이 때 사용할 수 있는 상기 용매는 상술한 성분들을 용해할 수 있으면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤,

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

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

한편, 이와 같은 모노머 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 형성하는 방법 또한 통상 사용되는 중합 방법이면, 특별히 구성의 한정이 없다.

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, 상술한 중합 방법에 한정되지는 않는다.

일 예로, 상술한 바와 같이 교반축을 구비한 니더(kneader)와 같은 반응기에, 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열중합을 하여 얻어진 함수겔상 중합체는 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라, 반응기 배출구로 배출되는 함수겔상 중합체는 수 센티미터 내지 수 밀리미터 형태일 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔상 중합체의 크기는 주입되는 모노머 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양하게 나타날 수 있는데, 통상 중량 평균 입경이 2 내지 50 mm인 함수겔상 중합체가 얻어질 수 있다.

또한, 상술한 바와 같이 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 광중합을 진행하는 경우, 통상 얻어지는 함수겔상 중합체의 형태는 벨트의 너비를 가진 시트 상의 함수겔상 중합체일 수 있다. 이 때, 중합체 시트의 두께는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라지나, 통상 약 0.5 내지 약 5cm의 두께를 가진 시트 상의 중합체가 얻어질 수 있도록 단량체 조성물을 공급하는 것이 바람직하다. 시트 상의 중합체의 두께가 지나치게 얇을 정도로 단량체 조성물을 공급하는 경우, 생산 효율이 낮아 바람직하지 않으며, 시트 상의 중합체 두께가 5cm를 초과하는 경우에는 지나치게 두꺼운 두께로 인해, 중합 반응이 전 두께에 걸쳐 고르게 일어나지

않을 수가 있다.

이때 이와 같은 방법으로 얻어진 함수겔상 중합체의 통상 함수율은 40 내지 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔상 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔상 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180℃에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

발명의 일 구현에에 따르면, 상기에서 수득한 함수겔상 중합체에 대해 조분쇄 공정이 선택적으로 더 수행될 수 있다.

이때, 조분쇄 공정에 사용되는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(Vertical pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 글라인더(Turbo grinder), 회전 절단식 분쇄기(Rotary cutter mill), 절단식 분쇄기(Cutter mill), 원판 분쇄기(Disc mill), 조각 파쇄기(Shred crusher), 파쇄기(Crusher), 초퍼(chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.

이때 조분쇄 단계는 함수겔상 중합체의 입경이 약 2 내지 약 20mm가 되도록 분쇄할 수 있다.

입경이 2mm 미만으로 조분쇄하는 것은 함수겔상 중합체의 높은 함수율로 인해 기술적으로 용이하지 않으며, 또한 분쇄된 입자 간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있다. 한편, 입경이 20mm 초과로 조분쇄하는 경우, 추후 이루어지는 건조 단계의 효율 증대 효과가 미미할 수 있다.

한편, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조방법에서, 상기 함수겔 중합체를 제조한 후에는, 이러한 함수겔상 중합체를 건조 및 분쇄하여 미분과 정상 입자로 분급할 수 있다.

상기 건조 공정은 조분쇄되거나, 혹은 조분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔상 중합체에 대해 수행된다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는

약 150 내지 약 250℃일 수 있다. 건조 온도가 150℃ 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250℃를 초과하는 경우, 지나치게 중합체 표면만 건조되어, 추후 이루어지는 분쇄 공정에서 미분이 발생할 수도 있고, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 따라서 바람직하게 상기 건조는 약 150 내지 약 200℃의 온도에서, 더욱 바람직하게는 약 160 내지 약 180℃의 온도에서 진행될 수 있다.

한편, 건조 시간의 경우에는 공정 효율 등을 고려하여, 약 20 내지 약 90분 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

상기 건조 단계의 건조 방법 역시 함수겔상 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.

다음으로, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체에 대한 분쇄 공정이 수행된다.

분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 약 150 내지 약 850 ㎛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 발명이 한정되는 것은 아니다.

이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흡수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 일반적으로 분쇄 후 얻어지는 중합체 분말을 입경에 따라 분급한다. 바람직하게는 입경이 150㎛ 이하인 입자와, 약 150㎛ 초과 850㎛ 이하인 입자로 분급하는 단계를 거친다.

본 명세서에서는 일정 입자 크기 이하, 즉 약 150㎛ 이하의 입자 크기를 갖는 미분 입자를 고흡수성 중합체 미분, SAP 미분 또는 미분(fines, fine powder)으로 지칭하며, 입경이 150㎛ 초과 850㎛ 이하인 입자를 정상 입자로 지칭한다. 상기 미분은 중합 공정, 건조 공정 또는 건조된 중합체의 분쇄 단계 동안 발생될 수 있는데, 최종 제품에 미분이 포함될 경우 취급이

어렵고 겔 블로킹(gel blocking) 현상을 나타내는 등 물성을 저하시키기 때문에 최종 수지 제품에 포함되지 않도록 배제하거나 정상 입자가 되도록 재사용하는 것이 바람직하다.

한 예로, 상기 미분들을 정상 입자 크기가 되도록 응집시키는 재조립 과정을 거칠 수 있다. 재조립 과정에서 일반적으로 응집 강도를 높이기 위해 미분 입자들을 습윤 상태에서 응집시키는 재조립 공정을 진행한다. 이때 미분의 함수율이 높을수록 미분의 응집 강도가 높아지나 재조립 공정시 너무 큰 재조립체 덩어리가 생겨 공정 운전시 문제가 생길 수 있고, 함수율이 낮으면 재조립 공정은 용이하나 응집강도가 낮아 재조립 이후 다시 미분으로 파쇄되는 경우가 많다(재미분화). 또한, 이렇게 얻어진 미분 재조립체는 정상 입자보다 보수능(CRC)이나 가압흡수능(AUP)과 같은 물성이 저하되어 고흡수성 수지의 품질 하락을 가져오기도 한다.

그러나, 이미 상술한 바와 같이, 일 구현예의 제조 방법에서는, 특정 조건 하의 재조립 및 압착 공정을 진행함에 따라, 재조립시의 물의 사용량을 줄여 재조립을 진행하면서도, 응집 강도가 높고 재미분 발생량이 낮은 압착 미분 재조립체를 얻을 수 있다.

이에 따라, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조방법에서는, 상술한 단계에서 분급한 미분을 이용하여 미분 재조립체를 제조한다. 보다 구체적으로, 이러한 재조립 공정에서는, 상기 미분을 물과 혼합 및 재조립하는 과정을 거치게 되며, 물은 상기 미분의 100 중량부에 대해 1 내지 30 중량부, 혹은 3 내지 27 중량부, 혹은 5 내지 20 중량부의 함량으로 사용할 수 있다.

이때 물의 함량이 1중량부 미만이면, 미분과 물이 혼합 과정에서 미분의 빠른 흡수속도로 인해 적은 양의 물을 고르게 분산하기 어려우므로 미분 재조립체의 균일성이 저하될 우려가 있다. 또 제조되는 미분 재조립체의 함수율이 감소할 경우 후속의 압착 공정 동안에 단단한 덩어리가 형성되어 압착 공정 운전 안정성이 저하될 우려가 있으며, 재미분 발생량이 증가하고, 최종 제조된 고흡수성 수지의 흡수능이 저하될 수 있다. 반대로, 물 함량이 30중량부를 초과할 경우 혼합 과정에서 미분재조립체의 끈적임이 증가해 정상적인 혼합이 이루어지지 못하며, 건조 과정에서 증발시켜야 할 물의 양이 증가하여 건조기의 부하가 증가하는 등의 우려가 있다. 또한, 건조가 제대로

이루어지지 못할 경우, 압착기에서의 부하가 증가하여 압착 공정이 제대로 진행되지 못할 수 있다.

이러한 미분 재조립체 제조 단계는, 전단력을 부가할 수 있는 혼합 장치나 믹서를 사용하여, 상기 미분과 물을 300 내지 2000rpm으로 교반 하에 혼합하는 단계를 통해 진행할 수 있다.

한편, 상기 재조립 공정을 진행한 후에는, 상기 미분 재조립체를 이용하여 압착 미분 재조립체를 제조할 수 있다. 구체적으로, 이러한 압착 미분 재조립체 제조하는 단계는, 상기 미분 재조립체를 압착, 분쇄 및 분급하여, 압착 미분 재조립체를 제조하는 단계로 진행할 수 있으며, 특히, 상기 미분 재조립체를 40 내지 105℃, 혹은 40 내지 90℃, 혹은 45 내지 75℃의 온도에서 압착하는 단계를 포함하여 진행할 수 있다.

이러한 온도 조건 하에 압착 공정을 진행함에 따라, 상술한 재조립 공정에서의 물의 사용량을 줄이면서도, 높은 강도를 갖는 압착 미분 재조립체를 제조함에 따라, 재미분 발생량을 줄이고, 우수한 물성을 나타내는 고흡수성 수지를 얻을 수 있다.

상기 미분 재조립체에 대한 압착 공정은, 예를 들어, (미트) 쵸퍼와 같이 미분 재조립체를 압착 및 절단할 수 있는 통상의 압착기(extruder)를 이용하여 수행될 수 있으며, 상기 절단 공정은, 압착 공정의 후단, 예를 들면 홀 플레이트(hole plate) 토출구에 설치된 블레이드(blade) 또는 스크리퍼(scrapper)와 같은 절단기에 의해 수행될 수 있다.

일 례로, 홀 플레이트 토출구에 2개의 칼날을 갖는 블레이드가 설치된 미트 초퍼를 이용할 경우, 먼저 미트초퍼 내로 미분 재조립체를 투입하면, 미트 초퍼에 의해 미분 재조립체가 압착되고, 압착된 미분 재조립체는 홀 플레이트 토출구 측에 위치한 상기 블레이드에 의해 입자 형태로 절단된다. 이때 입자상으로 절단된 압착 미분 재조립체들은 절단된 부위에서의 점착성으로 인해 재결합하여 줄기 형태의 2차 입자가 된다.

다음으로 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에서는 상기 단계에서 제조한 압착 미분 재조립체를 건조 및 분쇄하고 재조립체 미분(이하 '재미분'이라 함) 및 재조립체 정상 입자로 분급하는 단계를 진행할 수 있다. 상기 재미분과, 재조립체 정상 입자는 각각 150㎛ 이하의 입경 및

150㎛ 초과 850㎛ 이하의 입경을 가질 수 있다.

상기 건조 공정은 통상의 건조 기기를 사용하여 수행될 수 있으나, 발명의 일 구현예에 따르면 패들형 건조기를 이용하여 수행될 수 있다. 패들형 건조기에서 건조 공정을 수행할 경우, 상기 2차 입자화된 줄기 형상의 압착 미분 재조립체가 패들 유동시 발생되는 힘에 의해 쉽게 재결합이 끊어지면서 보다 용이하게 1차 입자화될 수 있다. 그 결과 압착 미분 재조립체에 대한 건조 속도 및 건조 효율을 더욱 증가시킬 수 있다.

또, 상기 건조 공정은 120 내지 220℃의 온도에서 수행될 수 있다. 건조 공정시 온도가 120℃ 미만이면 건조 시간이 길어지고, 220℃를 초과하면 미분 재조립체의 열화로 물성 저하의 우려가 있다. 보다 바람직하게는 150 내지 200℃의 온도에서, 미분 재조립체내 함수율이 1중량% 이하가 되도록 수행될 수 있다.

또 상기한 온도 범위 내에서 건조 공정 초기에 비해 건조 공정 후기로 갈수록 온도를 높여 주는 것이 건조 효율을 더욱 높일 수 있어 바람직하다. 구체적으로는 건조 공정 초기, 구체적으로 건조기 투입구의 온도가 120 내지 160℃이고, 건조 공정 후기, 구체적으로는 건조기 후단 배출구의 온도가 150 내지 200℃인 것이 건조 효율을 높일 수 있어 보다 바람직하다.

또, 상기 건조 공정시 건조를 위한 승온 수단으로는, 그 구성의 한정이 없다. 구체적으로, 열 매체를 공급하거나, 전기 등의 수단으로 직접 가열할 수 있으나, 본 발명이 상술한 예에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로 사용될 수 있는 열원으로는 스팀, 전기, 자외선, 적외선 등이 있으며, 가열된 열유체 등을 사용할 수도 있다.

또, 상기 건조 공정은 건조된 압착 미분 재조립체 내 함수율이 1중량% 이상, 보다 구체적으로는 2중량%가 되도록 수행될 수 있다. 건조된 압착 미분 재조립체내 함수율이 1중량% 미만으로 건조할 경우 미분 재조립체의 물성 저하의 우려가 있다.

상기와 같은 건조 공정에 의해 줄기 형태로 2차 입자화된 미분 재조립체가 단일 입자 형태인 1차 입자화된다.

건조 공정 후 수득되는 상기 압착 미분 재조립체는, 분쇄 단계를 거친 후 다시 미분으로 재파쇄되는 비율, 즉, 재미분화되는 비율이 낮아 높은

응집강도를 가진다.

구체적으로 상기 압착 미분 재조립체는, 분쇄 후 입경이 150㎛ 이하인 미분이 생성된 중량 비율이, 전체 압착 미분 재조립체의 중량에 대하여 약 50중량% 이하, 혹은 45 중량% 이하로 될 수 있다.

또, 분쇄 후 얻어지는 상기 압착 미분 재조립체를 입경에 따라 입경이 150㎛ 이하인 입자, 150㎛ 초과 300 ㎛ 미만인 입자, 300 ㎛ 이상 600㎛ 미만인 입자, 600 ㎛ 이상 850 ㎛ 이하인 입자, 그리고 850 ㎛ 초과인 입자로 분급하여 사용할 수도 있다.

이때, 300 내지 600㎛의 입경을 갖는 압착 미분 재조립체의 EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정한 보수능(CRC)이 33.0 내지 45.0 g/g이고, 볼텍스 법(Vortex)에 의한 흡수 속도가 50초 이하일 수 있다. 상기 볼텍스 법에 의한 측정은, 100 ml 비커에 50 ml 식염수를 마그네틱 교반 바와 함께 넣고, 교반기를 사용하여 마그네틱 교반 바의 교반 속도를 600 rpm으로 지정한 후 교반되고 있는 식염수에 2.0 g의 미분 재조립체를 넣는 동시에 시간을 측정하여 비커 안에 소용돌이가 없어지는 시점까지 걸린 시간(단위: 초)을 볼텍스 시간으로 하여 측정한다. 상기 흡수 속도의 하한값은 특별한 제한은 없으나 약 20초 이상, 또는 약 30초 이상일 수 있다.

또, 상기 압착 미분 재조립체는 함수율이 30% 이하로, 이와 같이 낮은 함수율을 가짐에도 불구하고 우수한 입자 강도를 나타낼 수 있다.

다음으로, 상기 건조된 압착 미분 재조립체를 분쇄 및 분급한다.

상기 분쇄는 건조된 압착 미분 재조립체를 입경이 약 150 내지 약 850㎛가 되도록 수행할 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 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흡수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 일반적으로 분쇄 후 얻어지는 중합체 분말을 입경에 따라 분급한다. 바람직하게는 입경이 150㎛ 이하의 입경을 갖는 재미분, 및 150 ㎛ 초과 850㎛ 이하의 입경을 갖는 재조립체 정상 입자로 분급하는 단계를 거친다.

한편, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에서 상술한 방법으로 제조된 압착 미분 재조립체, 특히, 재조립체 정상 입자를 단독으로 사용하여 고흡수성 수지를 제조할 수도 있지만, 미분 재조립되지 않은 정상 입자와 혼합하여 선택적으로 표면 가교함으로서 고흡수성 수지를 제조할 수도 있다.

구체적으로, 상기 분급 후 150㎛ 이하의 입경을 갖는 재미분은 미분 재조립 공정 공정으로 순환시키고, 150 ㎛ 초과 850㎛ 이하의 입경을 갖는 재조립체 정상 입자는 이미 상술한 정상 입자와 혼합한다. 또, 상기 혼합 공정 후 추가적으로 상기 재조립체 정상 입자와 정상 입자를 표면가교 혼합기 내로 유입하여 표면 가교 공정을 선택적으로 수행할 수도 있다.

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

이때 상기 표면 가교제로는 중합체가 갖는 관능기와 반응 가능한 화합물이라면 그 구성의 한정이 없다.

바람직하게는 생성되는 고흡수성 수지의 특성을 향상시키기 위해, 상기 표면 가교제로 다가 알콜 화합물; 에폭시 화합물; 폴리아민 화합물; 할로에폭시 화합물; 할로에폭시 화합물의 축합 산물; 옥사졸린 화합물류; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리디논 화합물; 환상 우레아 화합물; 다가 금속염; 및 알킬렌 카보네이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.

구체적으로, 다가 알콜 화합물의 예로는 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 또는 폴리에틸렌 글리콜, 모노프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 2,3,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 폴리글리세롤, 2-부텐-1,4-디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 및 1,2-사이클로헥산디메탄올로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.

또한, 에폭시 화합물로는 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 및 글리시돌 등을 사용할 수 있으며, 폴리아민 화합물류로는 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 폴리에틸렌이민 및 폴리아미드폴리아민로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.

그리고 할로에폭시 화합물로는 에피클로로히드린, 에피브로모히드린 및 α-메틸에피클로로히드린을 사용할 수 있다. 한편, 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리디논 화합물로는 예를 들어 2-옥사졸리디논 등을 사용할 수 있다.

그리고, 알킬렌 카보네이트 화합물로는 에틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있다. 이들을 각각 단독으로 사용하거나 서로 조합하여 사용할 수도 있다. 한편, 표면 가교 공정의 효율을 높이기 위해, 이들 표면 가교제 중에서 1 종 이상의 다가 알코올 화합물을 포함하여 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 내지 10의 다가 알코올 화합물류를 사용할 수 있다.

상기 첨가되는 표면 가교제의 함량은 구체적으로 추가되는 표면 가교제의 종류나 반응 조건에 따라 적절히 선택될 수 있지만, 통상 중합체 100 중량부에 대해, 약 0.001 내지 약 5 중량부, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 3 중량부, 더욱 바람직하게는 약 0.05 내지 약 2 중량부를 사용할 수 있다.

표면 가교제의 함량이 지나치게 적으면, 표면 가교 반응이 거의 일어나지 않으며, 중합체 100 중량부에 대해, 5 중량부를 초과하는 경우, 과도한 표면 가교 반응의 진행으로 인해 흡수능력 및 물성의 저하 현상이 발생할 수 있다.

표면 가교제가 첨가된 중합체 입자에 대해 가열시킴으로써 표면 가교 결합 반응 및 건조가 동시에 이루어질 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.

또, 상기 표면 가교 후, 150㎛ 이하의 입경을 갖는 표면가교 미분, 및 150㎛ 초과 850㎛ 이하의 입경을 갖는 표면가교 정상 입자로 분급하고, 150㎛ 이하의 입경을 갖는 표면가교 미분은 미분 재조립을 위한 공정으로 재투입하고, 표면 가교 정상 입자는 제품화하여 사용될 수 있다.

상술한 방법으로 제조된 고흡수성 수지는, 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 중합시킨 중합체 중 입경이 150㎛ 이하인 미분에 대해, 물을 혼합하여 재조립된 압축 미분 재조립체를 표면 가교시킨 고흡수성 수지로, EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정한 보수능(CRC)이 33.0 내지 45.0 g/g이고; 볼텍스 법(Vortex)에 의한 흡수 속도가 50초 이하일 수 있다.

일 구현예의 고흡수성 수지에 있어, 상기 중합체는 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 중합시킨 것으로, 이에 사용되는 구체적인 물질 및 제조방법의 구체적인 설명은 앞서 예시적으로 설명한 바와 동일하다.

이하 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 실시예, 비교예에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.

<실시예>

고흡수성 수지 입자의 제조

제조예

아크릴산 100 g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 0.3 g, 개시제 로 과황산나트륨 0.033 g, 가성소다(NaOH) 38.9 g, 및 물 103.9 g의 비율로 혼합하여, 단량체 농도가 50 중량%인 단량체 혼합물을 준비하였다.

이후, 상기 단량체 혼합물을 연속 이동하는 콘베이어 벨트상에 투입하고 자외선을 조사(조사량: 2mW/cm^2)하여 2분 동안 UV 중합을 진행하여 함수겔상 중합체를 얻었다.

상기 함수겔상 중합체를 미트 초퍼(홀 크기 10 mm)로 분쇄하여 조분쇄 함수겔상 중합체를 얻었다. 이를 170℃ 온도의 열풍 건조기에서 1시간 동안 건조하고, 핀밀 분쇄기로 분쇄한 후 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150㎛ 초과 850㎛ 이하의 입자 크기를 갖는 정상 입자와, 150㎛ 이하의 입경을 갖는 미분 입자를 수득하였다.

미분 재조립체의 제조 실시예

비교예 1

상기 제조예 1에서 제조된 고흡수성 수지 중 150㎛ 이하의 입경을 갖는 미분 100g을 Mixer에 넣고 650rpm으로 교반하면서 물 5g을 투입한 후, 1분간 혼합하여 미분 재조립체를 얻었다. 이때의 사진을 도 1의 왼쪽에 도시하였으며, 육안상으로 물과 혼합되지 않는 미분이 관찰되었다.

Mixer 내부에서 회수한 재조립체를 강제 순환형 건조기에서 온도 185℃, 1시간 건조하였다. 건조한 재조립체를 Hammer mill로 분쇄한 후 분급한 결과, 150㎛ 이하의 입자크기를 갖는 재미분 비율은 81.2중량%로 확인되었다. 이렇게 제조된 미분 재조립체의 입자 형상을 전자 현미경으로 분석하여 그 사진을 도 1의 오른쪽에 도시하였다.

비교예 2

재조립 과정에서 물 10g을 사용한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 미분 재조립체를 제조하였다. 재조립 후의 사진을 도 2의 왼쪽 사진으로 도시하였고, 물과 혼합되지 않은 미분이 관찰되었다.

또한, 최종 제조된 미분 재조립체의 입자 형상을 전자 현미경으로 분석하여 그 사진을 도 2의 오른쪽에 도시하였다. 이러한 비교예 2의 재미분 비율은 64.1중량%로 확인되었다.

비교예 3

재조립 과정에서 물 20g을 사용한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 미분 재조립체를 제조하였다. 재조립 후의 사진을 도 3의 왼쪽 사진으로 도시하였고, 물과 혼합되지 않은 미분이 관찰되지 않았다.

또한, 최종 제조된 미분 재조립체의 입자 형상을 전자 현미경으로 분석하여 그 사진을 도 3의 오른쪽에 도시하였다. 이러한 비교예 3의 재미분 비율은 53.1중량%로 확인되었다.

비교예 4

재조립 과정에서 물 40g을 사용한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 미분 재조립체를 제조하였다. 재조립 후의 사진을 도 4의 왼쪽 사진으로 도시하였고, 물과 혼합되지 않은 미분이 관찰되지 않았다.

또한, 최종 제조된 미분 재조립체의 입자 형상을 전자 현미경으로 분석하여 그 사진을 도 4의 오른쪽에 도시하였다. 이러한 비교예 4의 재미분 비율은 54.1중량%로 확인되었다.

비교예 5

재조립 과정에서 물 120g을 사용한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 미분 재조립체를 제조하였다. 재조립 후의 사진을 도 5의 왼쪽 사진으로 도시하였고, 물과 혼합되지 않은 미분이 관찰되지 않았다.

또한, 최종 제조된 미분 재조립체의 입자 형상을 전자 현미경으로 분석하여 그 사진을 도 5의 오른쪽에 도시하였다. 이러한 비교예 5의 재미분 비율은 22.8중량%로 확인되었다.

실시예 1

상기 제조예 1에서 제조된 고흡수성 수지 중 150㎛ 이하의 입경을 갖는 미분 100g을 Mixer에 넣고 650rpm으로 교반하면서 물 20g을 투입한 후, 1분간 혼합하여 미분 재조립체를 얻었다.

믹서 내부에서 회수한 재조립체를 외벽의 온도가 가열된 쵸퍼에 투입하여 압착하였다. 이때, 토출되는 압착 미분 재조립체의 온도는 45℃로 확인되었다. 회수한 압착 미분 재조립체를 강제 순환형 건조기에서 온도 185℃, 1시간 건조하였다. 건조한 재조립체를 Hammer mill로 분쇄한 후 분급한 결과, 150㎛ 이하의 입자크기를 갖는 재미분 비율은 47.7중량%로 확인되었다. 이렇게 제조된 압착 미분 재조립체의 입자 형상을 전자 현미경으로 분석하여

그 사진을 도 6 에 도시하였다.

실시예 2

압착 과정에서 쵸퍼에서 토출되는 압착 미분 재조립체의 온도를 75℃로 제어한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 미분 재조립체 및 압착 미분 재조립체를 제조하였다.

최종 제조된 압착 미분 재조립체의 입자 형상을 전자 현미경으로 분석하여 그 사진을 도 7 에 도시하였다. 이러한 실시예 2의 재미분 비율은 22.7중량%로 확인되었다.

비교예 6

상기 제조예 1에서 제조된 고흡수성 수지 중 150㎛ 이하의 입경을 갖는 미분 100g을 Mixer에 넣고 650rpm으로 교반하면서 물 120g을 투입한 후, 1분간 혼합하여 미분 재조립체를 얻었다.

믹서 내부에서 회수한 재조립체를 쵸퍼에 투입하여 압착하였다. 조립체는 쵸퍼에서 압착은 되었으나, 쵸퍼 내부의 과부하로 인해 쵸퍼는 정지하고 재조립체가 쵸퍼 외부로 토출되지 못하였으며, 압착 미분 재조립체가 제조되지 못하였다.

비교예 7

상기 제조예 1에서 제조된 고흡수성 수지 중 150㎛ 이하의 입경을 갖는 미분 100g을 Mixer에 넣고 650rpm으로 교반하면서 물 20g을 투입한 후, 1분간 혼합하여 미분 재조립체를 얻었다.

믹서 내부에서 회수한 재조립체를 쵸퍼에 투입하여 압착하였다. 조립체는 쵸퍼에서 압착은 되었으나, 쵸퍼는 정지하고 재조립체가 쵸퍼 외부로 토출되지 못하였으며, 압착 미분 재조립체가 제조되지 못하였다.

상기 비교예 1 내지 5와, 실시예 1 및 2의 실험 결과에 따르면, 실시예 1 및 2는 미분 재조립시 약 20 중량부의 물만을 사용하면서도, 압착 미분 재조립체가 높은 강도로 얻어짐에 따라, 비교예 1 내지 4에 비해 낮은

재미분화 비율을 나타냄이 확인되었다. 더 나아가, 실시예 2는 물 20 중량부만을 사용하면서도, 물 120 중량부를 사용한 비교예 5에 준하는 낮은 재미분화 비율을 나타냄이 확인되었다.

이에 비해, 비교예 5는 물 120 중량부를 사용함에 따라, 미분 재조립 후의 수분을 제거하기 위한 건조를 위한 에너지 소모가 매우 큰 것으로 확인되었다. 만일, 이러한 수분을 제대로 제거되지 못하는 경우, 비교예 6 및 7과 같이 장치의 과부하로 인해, (압착) 미분 재조립체가 제대로 제조될 수 없는 것으로 확인되었다.

<실험예>

(압착) 미분 재조립체의 물성을 평가하기 위해 상기 비교예 3, 5, 실시예 1 및 2에서 제조한 (압착) 미분 재조립체를 분급한 후 300 ㎛ 이상 600 ㎛ 미만의 입경을 갖는 재조립체에 대해 하기 방법으로 물성을 측정하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

(1) 보수능 (CRC, Centrifugal Retention Capacity)

보수능의 측정은 EDANA 법 WSP 241.3을 기준으로 하였다. 준비된 미분 재조립체 중 입경 300 ㎛ 이상 600 ㎛ 미만인 시료 0.2 g을 티백에 넣고 0.9 % 염수 용액에 30분간 침전한다. 이후 250G (gravity)의 원심력으로 3분간 탈수한 후 염수 용액이 흡수된 양 $W_2(g)$을 측정하였다. 또 압착 미분 재조립체를 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.

[수학식 1]

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

상기 계산식 1에서,

$W_0(g)$는 압착 미분 재조립체의 초기 무게(g)이고,

$W_1(g)$는 압착 미분 재조립체를 사용하지 않고, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정한 장치 무게이고,

$W_2(g)$는 상온에서 0.9 중량% 생리 식염수에 압착 미분 재조립체를

30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에, 압착 미분 재조립체를 포함하여 측정한 장치 무게이다.

(2) 흡수 속도(Vortex)

압착 미분 재조립체에 대해 흡수 속도를 측정하였다. 흡수 속도의 측정은 50 ml 식염수를 100 ml 비커에 마그네틱 바와 함께 넣었다. 교반기를 사용하여 교반 속도를 600 rpm으로 지정하였다. 교반되고 있는 식염수에 2.0 g의 압착 미분 재조립체를 넣는 동시에 시간을 측정하였다. 비커 안에 소용돌이가 없어지는 시점에 시간 측정을 종료하였다.

【표 1】

	투입물(g) (미분 100 대비)	조립체 온도 (℃)	압착 유/무 (O/X)	재미분율 (%)	CRC (g/g)	Vortex(sec)
비교예 5	120	20	X	22.8	39.3	52
비교예 3	20	20	X	53.1	32.9	21
실시예 1	20	45	O	47.7	38.7	33
실시예 2	20	75	O	22.7	43.4	48

상기 표 1을 참조하면, 실시예 1 및 2의 압착 미분 재조립체는 비교예 3, 5와 비교하여 동등 수준 이상이 흡수능(보수능)과, 우수한 흡수 속도를

나타냄이 확인되었다.

이에 비해, 비교예 3은 흡수능이 열악하고 재미분화 비율이 크게 나타나는 단점이 확인되었고, 비교예 5는 이미 상술한 바와 같이 매우 큰 물 사용량으로 인해 건조 과정에서의 큰 에너지 소모가 야기될 뿐 아니라, 열악한 흡수 속도를 나타냄이 확인되었다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

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

상기 함수겔상 중합체를 건조 및 분쇄하여 150㎛ 이하의 입경을 갖는 미분, 및 150㎛ 초과 850㎛ 이하의 입경을 갖는 정상 입자로 분급하는 단계;

상기 미분을 물과 혼합하고, 재조립하여 미분 재조립체를 제조하는 단계; 및

상기 미분 재조립체를 압착, 분쇄 및 분급하여, 압착 미분 재조립체를 제조하는 단계를 포함하고,

상기 미분 재조립체 단계에서는, 상기 미분의 100 중량부에 대해 1 내지 30 중량부의 물을 사용하고,

상기 압착 미분 재조립체 제조 단계는 상기 미분 재조립체를 40 내지 105℃의 온도에서 압착하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

상기 압착은 상기 미분 재조립체를 압착 및 절단하는 쵸퍼(chopper)에서 수행되는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

상기 미분 재조립체 제조 단계는 상기 미분과 물을 전단력 인가 가능한 혼합 장치에서 혼합하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 4】

제3항에 있어서,

상기 미분 재조립체 제조 단계에서는 상기 미분과 물을 300 내지 2000rpm으로 교반 하에 혼합하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

상기 압착 미분 재조립체 제조 단계는 상기 미분 재조립체를 압착 및 절단하도록 절단기가 구비된 압착기 내에서 진행되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 6】

제1항에 있어서,

상기 압착 미분 재조립체 제조 단계는 상기 압착과, 분쇄 사이에 건조 단계를 더 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 7】

제6항에 있어서,

상기 건조는 120 내지 220℃에서 수행되는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 압착 미분 재조립체 제조 단계는 상기 압착 및 분쇄된 미분 재조립체를 150㎛ 이하의 입경을 갖는 재조립체 미분, 및 150㎛ 초과 850㎛ 이하의 입경을 갖는 재조립체 정상 입자로 분급하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 300 내지 600㎛의 입경을 갖는 상기 압착 미분 재조립체는 EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정한 보수능(CRC)이 33.0 내지 45.0 g/g이고, 볼텍스 법(Vortex)에 의한 흡수 속도가 50초 이하인 고흡수성 수지의 제조 방법.

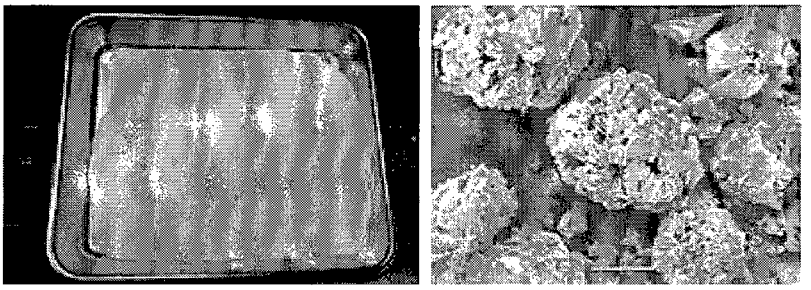
【청구항 10】

제1항에 있어서,

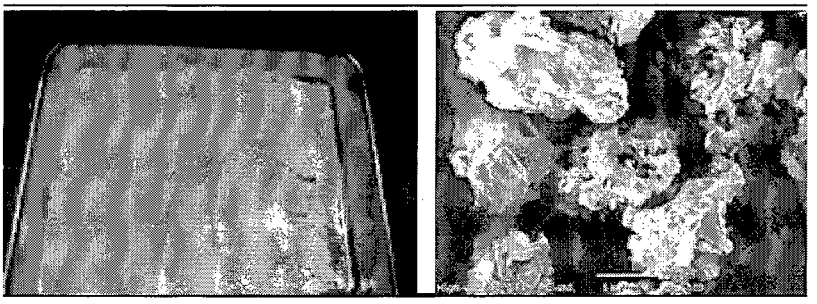
상기 압착 미분 재조립체를 표면 가교하는 단계를 더 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【도면】

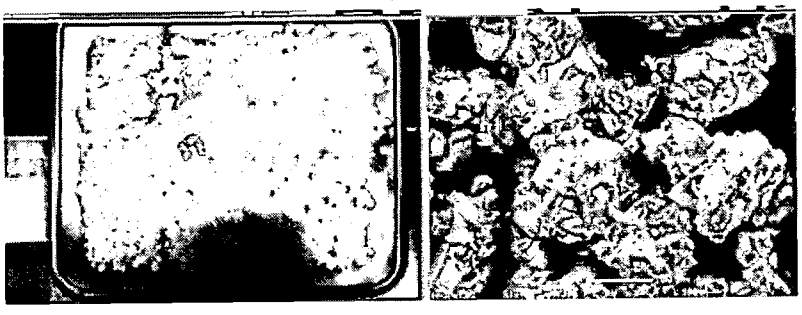
【도 1】



【도 2】



【도 3】



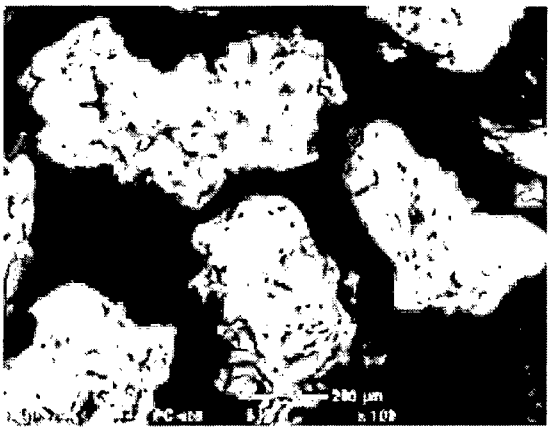
【도 4】



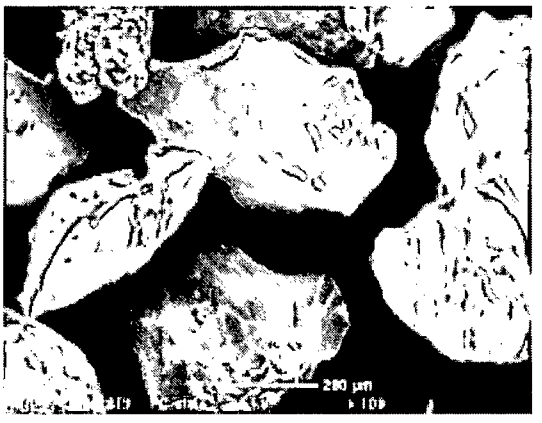
【도 5】



【도 6】



【도 7】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2018/015191

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08J 3/075(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; B01J 20/26; B29B 9/12; C08F 2/10; C08F 2/44; C08F 2/50; C08F 20/10; C08J 3/075; C08J 3/12

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 absorption, absorption, fines, assembling, reassembling, pressing, pressurization

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0106154 A (LG CHEM, LTD.) 20 September 2017 See claims 1, 10, 17.	1-10
Y	KR 10-2014-0145810 A (LG CHEM, LTD.) 24 December 2014 See claims 1, 4, 10; paragraphs [0060], [0066]-[0072], [0074], [0078].	1-10
Y	KR 10-2017-0052480 A (LG CHEM, LTD.) 12 May 2017 See claims 1, 6, 7.	1-10
Y	KR 10-2017-0007094 A (LG CHEM, LTD.) 18 January 2017 See claims 1, 2, 12.	1-10
A	KR 10-0269980 B1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 16 October 2000 See claim 1.	1-10
A	WO 2015-163519 A1 (SONGWON INDUSTRIAL CO., LTD.) 29 October 2015 See the entire document.	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
18 MARCH 2019 (18.03.2019)	**18 MARCH 2019 (18.03.2019)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2018/015191

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0106154 A	20/09/2017	CN 108137725 A	08/06/2018
		EP 3333198 A1	13/06/2018
		KR 10-1853401 B1	30/04/2018
		US 2018-0305503 A1	25/10/2018
		WO 2017-155173 A1	14/09/2017
KR 10-2014-0145810 A	24/12/2014	KR 10-1632058 B1	20/06/2016
KR 10-2017-0052480 A	12/05/2017	CN 107207745 A	26/09/2017
		EP 3225649 A1	04/10/2017
		US 10086362 B2	02/10/2018
		US 2017-0354952 A1	14/12/2017
		WO 2017-078369 A1	11/05/2017
KR 10-2017-0007094 A	18/01/2017	CN 106661235 A	10/05/2017
		EP 3321306 A1	16/05/2018
		US 10066063 B2	04/09/2018
		US 2017-0233534 A1	17/08/2017
		WO 2017-010660 A1	19/01/2017
KR 10-0269980 B1	16/10/2000	CN 1171129 A	21/01/1998
		CN 1171129 C	05/02/2003
		DE 69534703 T2	24/08/2006
		EP 0789047 A1	13/08/1997
		EP 0789047 B1	21/12/2005
		JP 2004-002891 A	08/01/2004
		JP 3481250 B2	22/12/2003
		JP 3970818 B2	05/09/2007
		TW 387840 B	21/04/2000
		US 6133193 A	17/10/2000
		WO 96-13542 A1	09/05/1996
WO 2015-163519 A1	29/10/2015	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2018/015191

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 3/24; B01J 20/26; B29B 9/12; C08F 2/10; C08F 2/44; C08F 2/50; C08F 20/10; C08J 3/075; C08J 3/12

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: 고흡수,흡수,미분,조립,재조립,압착,가압

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0106154 A (주식회사 엘지화학) 2017.09.20 청구항 1, 10, 17 참조.	1-10
Y	KR 10-2014-0145810 A (주식회사 엘지화학) 2014.12.24 청구항 1, 4, 10; 단락 [0060], [0066]-[0072], [0074], [0078] 참조.	1-10
Y	KR 10-2017-0052480 A (주식회사 엘지화학) 2017.05.12 청구항 1, 6, 7 참조.	1-10
Y	KR 10-2017-0007094 A (주식회사 엘지화학) 2017.01.18 청구항 1, 2, 12 참조.	1-10
A	KR 10-0269980 B1 (니폰 쇼쿠바이 컴파니 리미티드) 2000.10.16 청구항 1 참조.	1-10
A	WO 2015-163519 A1 (SONGWON INDUSTRIAL CO., LTD.) 2015.10.29 전체 문헌 참조.	1-10

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2019년 03월 18일 (18.03.2019)	2019년 03월 18일 (18.03.2019)

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

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2018/015191

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0106154 A	2017/09/20	CN 108137725 A	2018/06/08
		EP 3333198 A1	2018/06/13
		KR 10-1853401 B1	2018/04/30
		US 2018-0305503 A1	2018/10/25
		WO 2017-155173 A1	2017/09/14
KR 10-2014-0145810 A	2014/12/24	KR 10-1632058 B1	2016/06/20
KR 10-2017-0052480 A	2017/05/12	CN 107207745 A	2017/09/26
		EP 3225649 A1	2017/10/04
		US 10086362 B2	2018/10/02
		US 2017-0354952 A1	2017/12/14
		WO 2017-078369 A1	2017/05/11
KR 10-2017-0007094 A	2017/01/18	CN 106661235 A	2017/05/10
		EP 3321306 A1	2018/05/16
		US 10066063 B2	2018/09/04
		US 2017-0233534 A1	2017/08/17
		WO 2017-010660 A1	2017/01/19
KR 10-0269980 B1	2000/10/16	CN 1171129 A	1998/01/21
		CN 1171129 C	2003/02/05
		DE 69534703 T2	2006/08/24
		EP 0789047 A1	1997/08/13
		EP 0789047 B1	2005/12/21
		JP 2004-002891 A	2004/01/08
		JP 3481250 B2	2003/12/22
		JP 3970818 B2	2007/09/05
		TW 387840 B	2000/04/21
		US 6133193 A	2000/10/17
		WO 96-13542 A1	1996/05/09
WO 2015-163519 A1	2015/10/29	없음	