

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 3월 9일 (09.03.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/039392 A1

- (51) 국제특허분류:
D04H 1/4291 (2012.01) D01D 5/18 (2006.01)
D04H 1/724 (2012.01) D04H 13/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/009856
- (22) 국제출원일: 2016년 9월 2일 (02.09.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0125535 2015년 9월 4일 (04.09.2015) KR
10-2016-0106096 2016년 8월 22일 (22.08.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 서진석 (SEO, Jin-Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김영삼 (KIM, Young Sam); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 이명구 (LEE, Myongku); 06296 서울시 강남구 논현로 38길 12, 한양빌딩 6층, 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).

규칙 4.17에 의한 선언서:

— 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에 관한 선언 (규칙 4.17(ii))

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING SUPER ABSORBENT POLYMER FIBER

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지 섬유 제조 방법

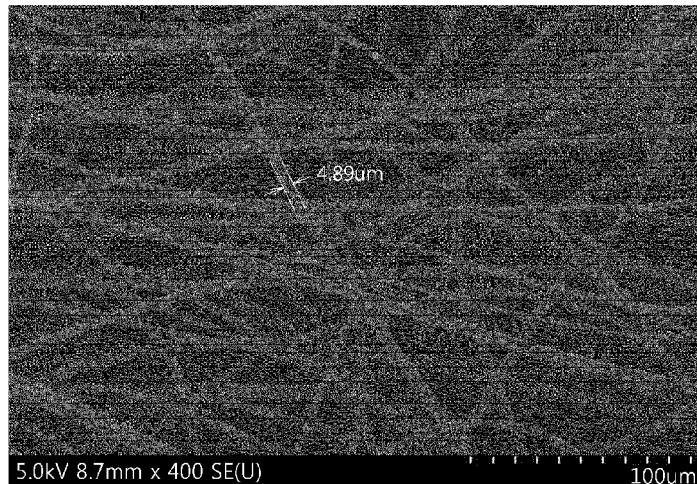


FIG. 2

(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a super absorbent polymer fiber, comprising the steps of: manufacturing a neutralization solution by dissolving a water-soluble ethylene-based unsaturated monomer in an aqueous sodium hydroxide solution; adding a crosslinking agent to the neutralization solution and stirring the same so as to prepare a spinning solution; and injecting the spinning solution into a spinneret, carrying out centrifugal spinning, and then drying the same, and to a super absorbent polymer fiber which, as a novel form of a fiber prepared therefrom having a super absorbent polymer function, has flexibility, thereby being applicable to various fields.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2017/039392 A1



본 발명은 수산화나트륨 수용액에 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 용해시켜 중화용액을 제조하는 단계, 상기 중화용액에 가교제를 첨가하여 교반시켜 방사용액을 제조하는 단계, 및 상기 방사용액을 방사 구급에 넣어 원심방사한 후 건조하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지 섬유의 제조방법 및 이로부터 제조된 고흡수성 수지 기능을 갖는 새로운 형태의 섬유로 유연성을 갖기 때문에 적용 범위가 다양한 고흡수성 수지 섬유에 관한 것이다.

명세서

발명의 명칭: 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2015년 09월 04일자 한국 특허 출원 제10-2015-0125535호 및 2016년 08월 22일자 한국 특허 출원 제10-2016-0106096호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 발명은 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 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 종이기저귀 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다. 따라서, 기존의 흡수제들과 비교할 때 탁월한 흡수 능력을 갖는 것으로 알려진 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)는 그 활용 범위가 점점 넓어지고 있어 시장 가치가 높다고 할 수 있다.
- [4] 현재의 고흡수성 수지는 분말 형태로 제조되어 사용되고 있다. 이러한 분말 형태의 고흡수성 수지는 위생재를 제조할 때나 실제 사용 시 비산되거나 누출될 수 있는 부분이 있고, 특정 형태의 기질(substrate)과 함께 사용되어야 하기 때문에 사용 범위의 제한이 있는 실정이다. 또한 고흡수성 수지 분말 제조 공정은 복잡하고 제어해야 할 요소들이 많이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명은 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer) 기능을 갖는 새로운 형태의 섬유를 제공하며, 따라서, 분말 상태의 고흡수성 수지와는 달리 부직포 형태로 제품으로 적용 시 비산되거나 누출될 우려가 없고, 제조 시 기질 위에 직접 방사할 수 있으므로 공정을 간소화할 수 있다. 또한, 유연성을 갖기 때문에 적용 범위가 다양한 고흡수성 수지 섬유를 제조하는 방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [6] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [7] (1) 수산화나트륨 수용액에 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 용해시켜 중화용액을 제조하는 단계;
- [8] (2) 상기 중화용액에 가교제를 첨가하여 교반시켜 방사용액을 제조하는 단계; 및

- [9] (3) 상기 방사용액을 방사구금에 넣어 원심방사한 후 건조하여 고흡수성 수지 섬유를 제조하는 단계;를 포함하는 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법으로서,
- [10] 상기 중화용액의 중화도는 40 내지 90 몰%인 것을 특징으로 하는, 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법을 제공한다.
- [11] 또한, 본 발명은 상기의 제조 방법으로 제조된 고흡수성 수지 섬유를 제공한다.

발명의 효과

- [12] 본 발명에 따른 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법은 원심방사를 사용하여 장비 구성이 간단하고, 에너지 소모가 적고, 방사할 수 있는 고분자의 제한이 적고, 부직포 형태로 제조되기 때문에 공정을 간소화할 수 있는 장점이 있다. 또한, 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer) 기능을 갖는 새로운 형태의 섬유로 분말 상태의 고흡수성 수지와는 달리 부직포 형태로 제품으로 적용 시 비산되거나 누출될 우려가 없고, 제조 시 기질 위에 직접 방사할 수 있으므로 공정을 간소화할 수 있고, 유연성을 갖기 때문에 적용 범위가 다양한 장점들을 갖는 고흡수성 수지 섬유를 제조할 수 있어, 신규 사용분야로의 용도 확대가 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [13] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 고흡수성 수지 섬유(부직포)의 사진이다.
- [14] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 고흡수성 수지 섬유(부직포)의 주사전자현미경 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [15] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [16] 본 발명은,
- [17] (1) 수산화나트륨 수용액에 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 용해시켜 중화용액을 제조하는 단계;
- [18] (2) 상기 중화용액에 가교제를 첨가하여 교반시켜 방사용액을 제조하는 단계; 및
- [19] (3) 상기 방사용액을 방사구금에 넣어 원심방사한 후 건조하여 고흡수성 수지 섬유를 제조하는 단계;를 포함하는 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법으로서,
- [20] 상기 중화용액의 중화도는 40 내지 90 몰%인 것을 특징으로 하는, 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법에 관한 것이다.
- [21] 먼저, 본 발명에 따른 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법은 상기 단계 (1)에서 수산화나트륨 수용액에 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 용해시켜 중화용액을 제조하는 단계를 거친다.
- [22] 본 발명에 따른 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법에 있어서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로는 고흡수성 수지의 제조에 통상 사용되는 단량체라면 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 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 이소부틸렌, 아크릴산, 폴리아크릴산, 메타아크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄술포산, 2-메타아크릴로일에탄술포산, 2-(메타)아크릴로일프로판술포산, 또는 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸프로판 술포산의 음이온성 단량체 및 그 염; (메타)아크릴아미드, N-치환(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 하이드록시프로필메타아크릴레이트, 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 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것이 바람직하고, 이소부틸렌, 무수말레인산, 폴리아크릴산, 아크릴산, 메틸아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것이 더욱 바람직하다. 가장 바람직하게는 아크릴산 또는 그 염을 사용할 수 있는데, 아크릴산 또는 그 염을 단량체로 하는 경우, 특히 흡수성이 향상된 고흡수성 수지 섬유를 얻을 수 있다는 장점이 있다. 한편, 본 발명에 따른 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법에 있어서, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는 반응 시간 및 반응 조건 등을 고려하여 적절히 선택하여 사용할 수 있으나, 바람직하게는 수산화나트륨 수용액 총 중량에 대하여 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 함량을 10 내지 50 중량%로 할 수 있다. 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도가 10 중량% 미만인 경우, 경제성 면에서 불리하며, 50중량% 초과하는 경우, 점도가 높아져 방사용액이 방사구경을 통해 방사되지 않아 섬유 상을 형성할 수 없게 된다.

- [23] 또한, 상기 단계 (1)에서 제조된 중화용액의 중화도는 40 내지 90 몰%로 설정되는 것이 바람직하고, 50 내지 80 몰%로 설정되는 것이 더욱 바람직하다. 본 발명에서 언급하고 있는 중화도는 수가용 성분 측정 시에 계산되는 식에 의해 계산된 값으로 중화도 값이 낮아짐에 따라 최종 고흡수성 수지 섬유의 흡수능이 낮아지는 결과를 나타낼 수 있다.
- [24] 본 발명은 상기 단계 (2)에서 단계 (1)에서 얻은 중화용액에 가교제를 첨가하여 교반시켜 방사용액을 제조하는 단계를 거칠 수 있다.
- [25] 본 발명에서 첨가되는 가교제는 중합체가 갖는 관능기와 반응 가능한 화합물이라면 그 구성의 한정이 없다. 상기 가교제로서는 바람직하게는 생성되는 고흡수성 수지 섬유의 특성을 향상시키기 위해, 다가 알콜 화합물; 아크릴레이트계 화합물; 에폭시 화합물; 폴리아민 화합물; 할로에폭시 화합물; 할로에폭시 화합물의 축합 산물; 옥사졸린 화합물류; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리딘 화합물; 환상 우레아 화합물; 다가 금속염; 및 알킬렌

카보네이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있고, 에폭시 화합물을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

- [26] 구체적으로, 다가 알콜 화합물의 예로는 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 또는 폴리에틸렌 글리콜, 모노프로필렌글리콜, 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.
- [27] 또한, 아크릴레이트계 화합물의 예로는 폴리(에틸렌글리콜)디아크릴레이트를 사용할 수 있다.
- [28] 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.
- [29] 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, 가교 공정의 효율을 높이기 위해, 이들 가교제 중에서 1 종 이상의 다가 알코올 화합물을 포함하여 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 내지 10의 다가 알코올 화합물류를 사용할 수 있다.
- [30] 그리고, 상기와 같이 가교제를 혼합하여, 중합체 입자를 표면 처리하기 위해 첨가되는 가교제의 함량은 구체적으로 추가되는 가교제의 종류나 반응 조건에 따라 적절히 선택될 수 있지만, 통상 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 총 중량에 대하여 가교제 0.001 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.01 내지 3 중량%, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 2 중량%를 사용할 수 있다. 가교제의 함량이 지나치게 적으면, 가교 반응이 거의 일어나지 않으며, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 총 중량에 대해, 5 중량%를 초과하는 경우, 과도한 가교 반응으로 인해 오히려 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.
- [31] 이후, 본 발명은 상기 단계 (3)에서 단계 (2)에서 얻은 방사용액을 방사구금에 넣어 원심방사한 후 건조하여 고흡수성 수지 섬유를 제조하는 단계를 거칠 수 있다.
- [32] 상기 원심방사는 용융 또는 용액 상태의 고분자를 다수의 홀이 있는 방사구금에 넣어 고속으로 회전시키고 이때 작용하는 원심력을 이용하여 고화되지 않은 고분자를 인장시킴으로써 세화하고 고화된 섬유를 수집체에 적층시키는 방법으로 부직포를 제조하는 방법이다. 원심방사의 장점은

장비구성이 간단하고, 에너지 소모가 적고, 사용할 수 있는 고분자의 제한이 적고, 부직포 형태로 제조되기 때문에 공정을 간소화할 수 있다는 점이다.

[33] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 원심방사 시 회전 속도는 3,000 rpm 내지 15,000 rpm 인 것이 바람직하나 이에 한정되지 않는다. 상기 회전 속도로 원심방사 시, 제조 시 기질 위에 직접 방사할 수 있으므로 공정을 간소화할 수 있는 장점을 갖는다.

[34] 상기 단계 (3)에서 건조는 100 내지 250°C의 건조온도에서 10분 내지 120분 동안 수행될 수 있다.

[35] 한편, 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 100°C 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지 섬유의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250°C를 초과하는 경우, 지나치게 섬유 표면만 건조되어, 최종 형성되는 고흡수성 수지 섬유의 물성이 저하될 우려가 있다. 바람직하게 상기 건조는 100°C 내지 250°C의 온도에서, 더욱 바람직하게는 160°C 내지 200°C의 온도에서 진행될 수 있다.

[36] 한편, 건조 시간의 경우에는 그 구성의 한정은 없으나 공정 효율 등을 고려하여, 10분 내지 120분, 더욱 바람직하게는 20분 내지 90분 동안 진행될 수 있다. 그리고, 이와 같은 건조 단계의 건조 방법 역시, 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.

[37] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 섬유는 부직포인 것이 바람직하나 이에 한정되지 않는다.

[38] 본 발명에 따른 고흡수성 수지 섬유는 위생재 또는 수지 성형품의 용도 등으로 적합하게 사용될 수 있다. 여기서, 상기 수지 성형품은 상기 일 구현예의 수지 섬유를 포함하거나, 이러한 수지 섬유로만 이루어질 수도 있다.

[39] 이러한 일회용 수지 성형품의 용도는 특별히 한정되지 않으며, 의학, 화학, 화공, 식료 또는 화장품 등의 다양한 분야에서 사용되는 성형품을 포괄할 수 있다.

[40] 또한, 본 발명은 상기 제조 방법으로 제조된 고흡수성 수지 섬유에 관한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[41] 이하 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시으로써, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허 청구범위 기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다. 또한, 이하의 실시예, 비교예에서 함유량을 나타내는 "%" 및

"부"는 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.

[42] 실시예

[43] 실시예 1. 고흡수성 수지 섬유의 제조

[44] 이소부틸렌/무수말레인산 100g과 가성소다(수산화나트륨) 41.5g을 물 330g에 녹여 고형분이 30중량%, 중화도를 80몰%로 맞춘 용액을 제조하였다. 이후 이 용액에 가교제로 에폭시(Ethylene glycol diglycidyl ether, EX-810)를 이소부틸렌/무수말레인산 대비 0.3 중량%로 첨가하고 완전히 섞이도록 교반시켜 방사용액을 제조하였다. 이 방사용액 5g을 홀 크기 600 μ m의 방사구금에 투입한 후 분당 회전속도 10,000으로 방사하여 시료를 포집하고 그것을 30분간 190°C로 건조하여 고흡수성 수지 섬유 부직포를 제조하였다. 제조된 부직포를 도 1에 나타내었다.

[45] 실시예 2. 고흡수성 수지 섬유의 제조

[46] 가교제로 에폭시를 이소부틸렌/무수말레인산 대비 1 중량%로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지 섬유 부직포를 제조하였다.

[47] 실시예 3. 고흡수성 수지 섬유의 제조

[48] 폴리아크릴산 100g과 가성소다(수산화나트륨) 27.8g을 물 734.7g에 녹여 고형분이 17.5 중량%, 중화도를 50 몰%로 맞춘 용액을 제조하였다. 이후 이 용액에 가교제로 에폭시(Ethylene glycol diglycidyl ether, EX-810)를 폴리아크릴산 대비 0.3 중량%로 첨가하고 완전히 섞이도록 교반시켜 방사용액을 제조하였다. 이 방사용액 5g을 홀 크기 600 μ m의 방사구금에 투입한 후 분당 회전속도 5,000으로 방사하여 시료를 포집하고 그것을 30분간 140°C로 건조하여 고흡수성 수지 섬유 부직포를 제조하였다.

[49] 실시예 4. 고흡수성 수지 섬유의 제조

[50] 아크릴산, 메틸아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타아크릴레이트 공중합체 100g과 가성소다 27.8g을 물 383.25g에 녹여 고형분이 25 중량%, 중화도를 50몰%로 맞춘 용액을 제조하였다. 이후 이 용액에 가교제로 에폭시(Ethylene glycol diglycidyl ether, EX-810)를 공중합체 대비 0.1 중량%로 첨가하고 완전히 섞이도록 교반시켜 방사용액을 제조하였다. 이 방사용액 5g을 홀 크기 600 μ m의 방사구금에 투입한 후 분당 회전속도 7,000으로 방사하여 시료를 포집한 후, 30분간 140°C로 건조하여 고흡수성 수지 섬유 부직포를 제조하였다.

[51] 비교예 1. 고흡수성 수지 섬유의 제조

[52] 중화도 35몰%의 용액으로 방사한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 고흡수성 수지 섬유 부직포를 제조하였다.

[53] 비교예 2. 고흡수성 수지 섬유의 제조

[54] 중화도 95몰%의 용액으로 방사한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 고흡수성 수지 섬유 부직포를 제조하였다.

[55] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 2의 변인 조정을 하기 [표 1]에

나타내었다.

[56] [표1]

	A 농도(중 량%)	B 농도(중 량%)	중화도(몰%)	분당 회전속도	건조온도(°C)	건조시간(분)
실시예 1	30	0.3	80	10,000	190	30
실시예 2		1				
실시예 3	17.5	0.3	50	5,000	140	
실시예 4	25	0.1	50	7,000	140	
비교예 1	30	1	35	10,000	190	
비교예 2	30	1	95	10,000	190	

[57] A: 수용성 에틸렌계 불포화 단량체

[58] B: 가교제

[59] 실험예

[60] 실험예 1. 고흡수성 수지 섬유 부직포의 물성 평가 - 보수능(CRC, centrifugal retention capacity)

[61] 상기 실시예 1 내지 4로 준비된 고흡수성 수지 섬유 부직포에 대한 보수능을 측정하였다. 상기 보수능의 측정은 EDANA 법 WSP 241.3을 기준으로 하였다. 준비된 고흡수성 부직포 0.2g을 티백에 넣고 0.9 % 염수 용액에 30분간 침전시켰다. 이후 250G(gravity)의 원심력으로 3분간 탈수한 후 염수 용액이 흡수된 양을 측정하였다.

[62] 실험예 2. 고흡수성 수지 섬유 부직포의 물성 평가 - 가압흡수능 (AUL, Absorption Under Load)

[63] 상기 실시예 1 내지 4로 준비된 고흡수성 부직포에 대한 가압흡수능을 측정하였다. 가압흡수능의 측정은 EDANA 법 WSP 242.3을 기준으로 하였다. 준비된 고흡수성 부직포 중 시료 0.16g을 EDANA에서 규정하는 실린더에 넣고 피스톤과 추로 0.3 psi의 압력을 가하였다. 이후 0.9% 염수를 60분간 흡수한 양을 측정하였다.

[64] [표2]

	보수능(g/g)	가압흡수능(g/g)
실시예 1	61.6	7.6
실시예 2	24.4	22.2
실시예 3	18.5	17.9
실시예 4	19.7	19.2
비교예 1	16.3	16.7
비교예 2	22.5	20.4

[65] 실험예 3. 주사전자현미경(SEM) 분석

[66] 본 발명의 도 2는 실시예에 의해 제조된 고흡수성 수지 섬유에 대한 관찰하기 위하여 SEM 분석을 수행한 사진으로, PHENOM WORLD사의 table SEM인 Phenom Pro 모델을 사용하여 측정하였다. 고흡수성 수지 섬유를 확대 관찰한 결과 섬유 한 가닥의 폭은 $4.89\mu\text{m}$ 로 측정되었다.

[67] 상기의 결과로부터 본 발명의 따른 고흡수성 수지 섬유는 다양한 보수능과 가압흡수능의 분포 범위를 갖는 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer) 기능을 갖는 새로운 형태의 섬유임을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 1) 수산화나트륨 수용액에 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 용해시켜 중화용액을 제조하는 단계;
2) 상기 중화용액에 가교제를 첨가하여 교반시켜 방사용액을 제조하는 단계; 및
3) 상기 방사용액을 방사구금에 넣어 원심방사한 후 건조하여 고흡수성 수지 섬유를 제조하는 단계;를 포함하는 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법으로서,
상기 중화용액의 중화도는 40 내지 90 몰%인 것을 특징으로 하는, 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 중화용액의 중화도는 50 내지 80 몰%인 것을 특징으로 하는, 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 이소부틸렌, 아크릴산, 폴리아크릴산, 메타아크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄술포산, 2-메타아크릴로일에탄술포산, 2-(메타)아크릴로일프로판술포산, 또는 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸프로판 술포산의 음이온성 단량체 및 그 염; (메타)아크릴아미드, N-치환(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 메틸아크릴레이트, 하이드록시프로필메타아크릴레이트, 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 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 이소부틸렌, 무수말레인산, 폴리아크릴산, 아크릴산, 메틸아크릴레이트, 하이드록시프로필 메타아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 가교제는 다가 알콜 화합물; 아크릴레이트계 화합물; 에폭시 화합물; 폴리아민 화합물; 할로에폭시 화합물; 할로에폭시 화합물의 축합 산물; 옥사졸린 화합물; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리딘 화합물; 환상 우레아 화합물; 다가금속염; 및 알킬렌 카보네이트 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법.

- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 가교제는 에폭시 화합물인 것을 특징으로 하는, 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 원심방사 시 회전 속도는 3,000 rpm 내지 15,000 rpm 인 것을 특징으로 하는, 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 단계 (1)에서 상기 수산화나트륨 수용액 총 중량에 대하여 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 10 내지 50 중량%를 포함하여 중화 용액을 제조하는 것을 특징으로 하는, 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법.
- [청구항 9] 청구항 1에 있어서, 단계 (2)에서 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 총 중량에 대하여 가교제 0.001 내지 5 중량%를 포함하여 방사용액을 제조하는 것을 특징으로 하는, 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법.
- [청구항 10] 청구항 1에 있어서, 단계 (3)에서 건조는 100 내지 250°C의 온도에서 10분 내지 120분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법.
- [청구항 11] 청구항 1에 있어서, 상기 섬유는 부직포인 것을 특징으로 하는, 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법.
- [청구항 12] 청구항 1에 있어서, 상기 고흡수성 수지 섬유는 위생재의 제조에 사용되는 것을 특징으로 하는, 고흡수성 수지 섬유의 제조 방법.

[도1]

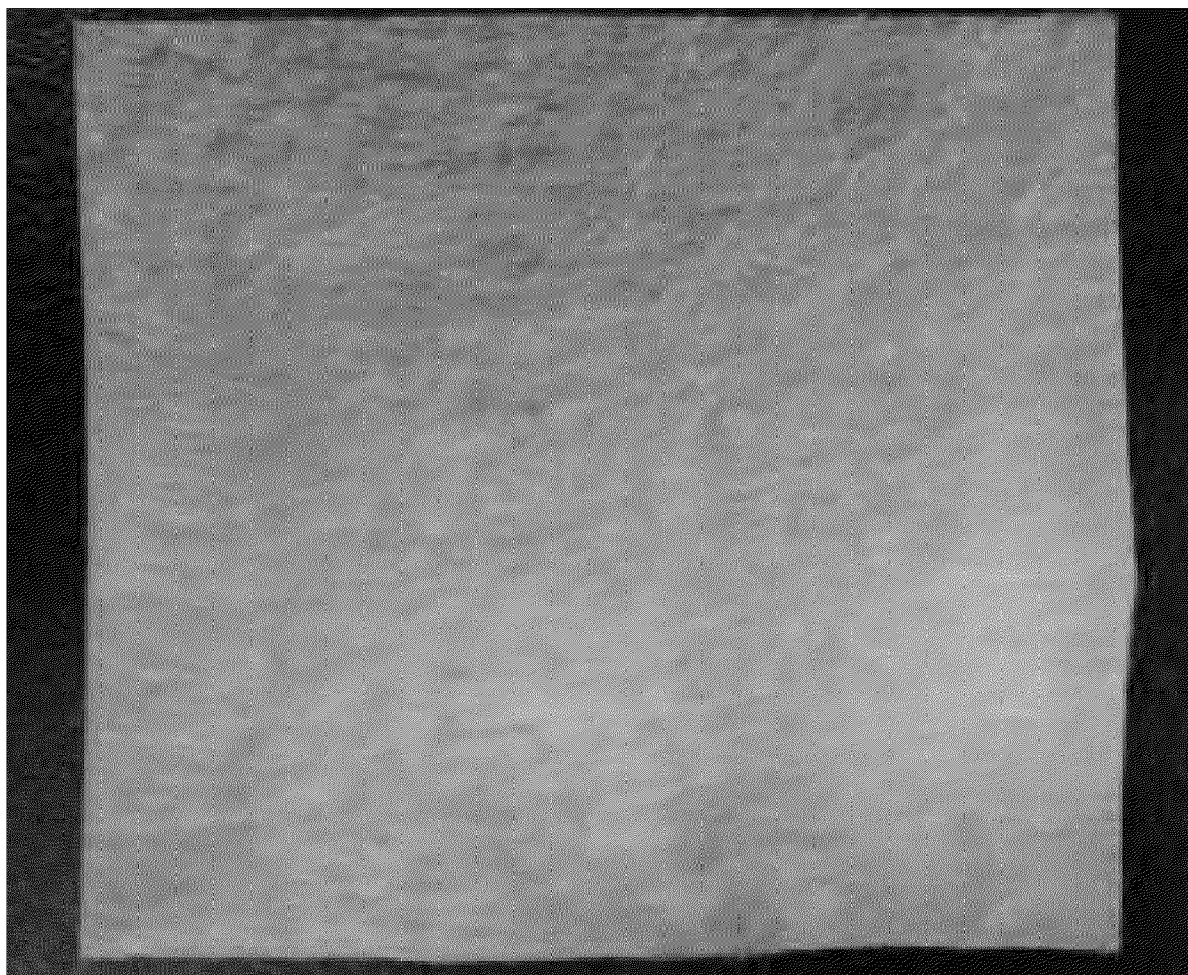


FIG. 1

[도2]

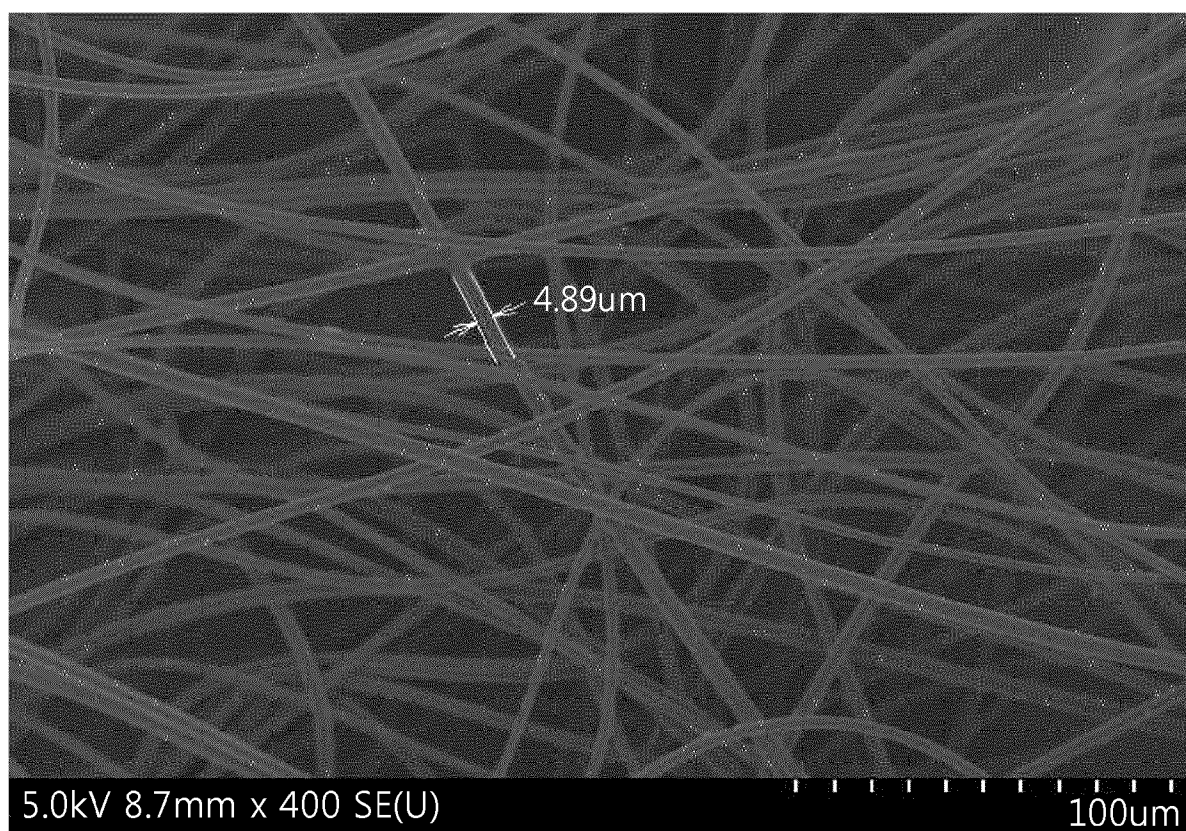


FIG. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/009856**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****D04H 1/4291(2012.01)i, D04H 1/724(2012.01)i, D01D 5/18(2006.01)i, D04H 13/00(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)

D04H 1/4291; D01F 8/10; D01D 5/00; A61F 13/15; D01F 11/06; D01D 10/02; D01F 2/02; D01F 8/02; D01F 8/00; D01D 5/06; D04H 1/724; D01D 5/18; D04H 13/00

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 resin, sodium hydroxide, water soluble ethylene based unsaturated monomer, neutralization solution, crosslinking agent, centrifugal spin, dry, degree of neutralization, sanitary material

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103160952 B (DONGHUA UNIVERSITY) 08 April 2015 See abstract; claim 1; paragraphs [0008]-[0031], [0039]-[0046], [0095]-[0096], [0114]-[0115].	1-12
Y	KR 10-2008-0030939 A (WEYERHAEUSER CO., LTD.) 07 April 2008 See abstract; claims 1-9; paragraphs [0001], [0005]-[0006], [0008]-[0016], [0037], [0051].	1-12
A	WO 2013-083698 A1 (BASF SE. et al.) 13 June 2013 See abstract; claims 1-12; page 6.	1-12
A	JP 2002-540302 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 26 November 2002 See abstract; claims 55-64; paragraphs [0071], [0119].	1-12
A	US 2004-0265612 A1 (DOHRN, W. et al.) 30 December 2004 See the entire document.	1-12



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

12 DECEMBER 2016 (12.12.2016)

Date of mailing of the international search report

16 DECEMBER 2016 (16.12.2016)

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/KR2016/009856

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
CN 103160952 B	08/04/2015	NONE	
KR 10-2008-0030939 A	07/04/2008	CN 101161881 A	16/04/2008
		EP 1925323 A1	28/05/2008
		US 2008-0079188 A1	03/04/2008
		US 2008-0081189 A1	03/04/2008
		US 2008-0081190 A1	03/04/2008
		US 7455902 B2	25/11/2008
WO 2013-083698 A1	13/06/2013	US 2013-146810 A1	13/06/2013
JP 2002-540302 A	26/11/2002	CN 1286635 A	07/03/2001
		CN 1286702 A	07/03/2001
		EP 1034194 A1	13/09/2000
		EP 1034194 B1	01/03/2006
		EP 1042013 A2	11/10/2000
		EP 1042013 B1	24/09/2008
		EP 1169502 A1	09/01/2002
		EP 1169502 B1	09/12/2009
		EP 2011462 A1	07/01/2009
		JP 2001-523733 A	27/11/2001
		JP 2001-523737 A	27/11/2001
		JP 4168161 B2	22/10/2008
		JP 4837824 B2	14/12/2011
		JP 4847643 B2	28/12/2011
		KR 10-2001-0032226 A	16/04/2001
		KR 10-2001-0032287 A	16/04/2001
		US 2001-0001312 A1	17/05/2001
		US 2001-0007064 A1	05/07/2001
		US 2001-0029358 A1	11/10/2001
		US 2001-0044612 A1	22/11/2001
		US 2002-0007166 A1	17/01/2002
		US 2002-0015846 A1	07/02/2002
		US 2003-0014027 A1	16/01/2003
		US 2007-0250024 A1	25/10/2007
		US 5981689 A	09/11/1999
		US 6072101 A	06/06/2000
		US 6121409 A	19/09/2000
		US 6159591 A	12/12/2000
		US 6194631 B1	27/02/2001
		US 6222091 B1	24/04/2001
		US 6235965 B1	22/05/2001
		US 6342298 B1	29/01/2002
		US 6376072 B1	23/04/2002
		US 6392116 B1	21/05/2002
		US 6509512 B1	21/01/2003
		US 6555502 B1	29/04/2003
		US 6590137 B2	08/07/2003
		US 6596921 B2	22/07/2003

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/009856

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2004-0265612 A1	30/12/2004	US 6596922 B2	22/07/2003
		US 6603055 B2	05/08/2003
		US 6603056 B2	05/08/2003
		US 6623576 B2	23/09/2003
		US 7855315 B2	21/12/2010
		WO 00-56959 A1	28/09/2000
		WO 02-100032 A1	12/12/2002
		WO 99-25393 A2	27/05/1999
		WO 99-25745 A1	27/05/1999
		CN 100561411 A	05/01/2005
		EP 1415025 A1	06/05/2004
		JP 2005-507466 A	17/03/2005
		KR 10-0588280 B1	12/06/2006
		KR 10-2004-0028969 A	03/04/2004
		US 7052775 B2	30/05/2006
		WO 03-012182 A1	13/02/2003

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) D04H 1/4291(2012.01)i, D04H 1/724(2012.01)i, D01D 5/18(2006.01)i, D04H 13/00(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) D04H 1/4291; D01F 8/10; D01D 5/00; A61F 13/15; D01F 11/06; D01D 10/02; D01F 2/02; D01F 8/02; D01F 8/00; D01D 5/06; D04H 1/724; D01D 5/18; D04H 13/00 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: 고흡수성 수지, 수산화나트륨, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 중화용액, 가교제, 원심방사, 건조, 중화도, 위생제																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103160952 B (DONGHUA UNIVERSITY) 2015.04.08 요약; 청구항 1; 단락 [0008]-[0031], [0039]-[0046], [0095]-[0096], [0114]-[0115] 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2008-0030939 A (웨이어해유저 컴파니) 2008.04.07 요약; 청구항 1-9; 단락 [0001], [0005]-[0006], [0008]-[0016], [0037], [0051] 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2013-083698 A1 (BASF SE 등) 2013.06.13 요약; 청구항 1-12; 페이지 6 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-540302 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 2002.11.26 요약; 청구항 55-64; 단락 [0071],[0119] 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2004-0265612 A1 (DOHRN, W. 등) 2004.12.30 전체 문헌 참조.</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	Y	CN 103160952 B (DONGHUA UNIVERSITY) 2015.04.08 요약; 청구항 1; 단락 [0008]-[0031], [0039]-[0046], [0095]-[0096], [0114]-[0115] 참조.	1-12	Y	KR 10-2008-0030939 A (웨이어해유저 컴파니) 2008.04.07 요약; 청구항 1-9; 단락 [0001], [0005]-[0006], [0008]-[0016], [0037], [0051] 참조.	1-12	A	WO 2013-083698 A1 (BASF SE 등) 2013.06.13 요약; 청구항 1-12; 페이지 6 참조.	1-12	A	JP 2002-540302 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 2002.11.26 요약; 청구항 55-64; 단락 [0071],[0119] 참조.	1-12	A	US 2004-0265612 A1 (DOHRN, W. 등) 2004.12.30 전체 문헌 참조.	1-12
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
Y	CN 103160952 B (DONGHUA UNIVERSITY) 2015.04.08 요약; 청구항 1; 단락 [0008]-[0031], [0039]-[0046], [0095]-[0096], [0114]-[0115] 참조.	1-12																		
Y	KR 10-2008-0030939 A (웨이어해유저 컴파니) 2008.04.07 요약; 청구항 1-9; 단락 [0001], [0005]-[0006], [0008]-[0016], [0037], [0051] 참조.	1-12																		
A	WO 2013-083698 A1 (BASF SE 등) 2013.06.13 요약; 청구항 1-12; 페이지 6 참조.	1-12																		
A	JP 2002-540302 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 2002.11.26 요약; 청구항 55-64; 단락 [0071],[0119] 참조.	1-12																		
A	US 2004-0265612 A1 (DOHRN, W. 등) 2004.12.30 전체 문헌 참조.	1-12																		
☐ 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 신구성 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 2016년 12월 12일 (12.12.2016)		국제조사보고서 발송일 2016년 12월 16일 (16.12.2016)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
CN 103160952 B	2015/04/08	없음	
KR 10-2008-0030939 A	2008/04/07	CN 101161881 A EP 1925323 A1 US 2008-0079188 A1 US 2008-0081189 A1 US 2008-0081190 A1 US 7455902 B2	2008/04/16 2008/05/28 2008/04/03 2008/04/03 2008/04/03 2008/11/25
WO 2013-083698 A1	2013/06/13	US 2013-146810 A1	2013/06/13
JP 2002-540302 A	2002/11/26	CN 1286635 A CN 1286702 A EP 1034194 A1 EP 1034194 B1 EP 1042013 A2 EP 1042013 B1 EP 1169502 A1 EP 1169502 B1 EP 2011462 A1 JP 2001-523733 A JP 2001-523737 A JP 4168161 B2 JP 4837824 B2 JP 4847643 B2 KR 10-2001-0032226 A KR 10-2001-0032287 A US 2001-0001312 A1 US 2001-0007064 A1 US 2001-0029358 A1 US 2001-0044612 A1 US 2002-0007166 A1 US 2002-0015846 A1 US 2003-0014027 A1 US 2007-0250024 A1 US 5981689 A US 6072101 A US 6121409 A US 6159591 A US 6194631 B1 US 6222091 B1 US 6235965 B1 US 6342298 B1 US 6376072 B1 US 6392116 B1 US 6509512 B1 US 6555502 B1 US 6590137 B2 US 6596921 B2	2001/03/07 2001/03/07 2000/09/13 2006/03/01 2000/10/11 2008/09/24 2002/01/09 2009/12/09 2009/01/07 2001/11/27 2001/11/27 2008/10/22 2011/12/14 2011/12/28 2001/04/16 2001/04/16 2001/05/17 2001/07/05 2001/10/11 2001/11/22 2002/01/17 2002/02/07 2003/01/16 2007/10/25 1999/11/09 2000/06/06 2000/09/19 2000/12/12 2001/02/27 2001/04/24 2001/05/22 2002/01/29 2002/04/23 2002/05/21 2003/01/21 2003/04/29 2003/07/08 2003/07/22

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2016/009856

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 6596922 B2	2003/07/22
		US 6603055 B2	2003/08/05
		US 6603056 B2	2003/08/05
		US 6623576 B2	2003/09/23
		US 7855315 B2	2010/12/21
		WO 00-56959 A1	2000/09/28
		WO 02-100032 A1	2002/12/12
		WO 99-25393 A2	1999/05/27
		WO 99-25745 A1	1999/05/27
US 2004-0265612 A1	2004/12/30	CN 100561411 A	2005/01/05
		EP 1415025 A1	2004/05/06
		JP 2005-507466 A	2005/03/17
		KR 10-0588280 B1	2006/06/12
		KR 10-2004-0028969 A	2004/04/03
		US 7052775 B2	2006/05/30
		WO 03-012182 A1	2003/02/13