

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 8월 24일 (24.08.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/142204 A1

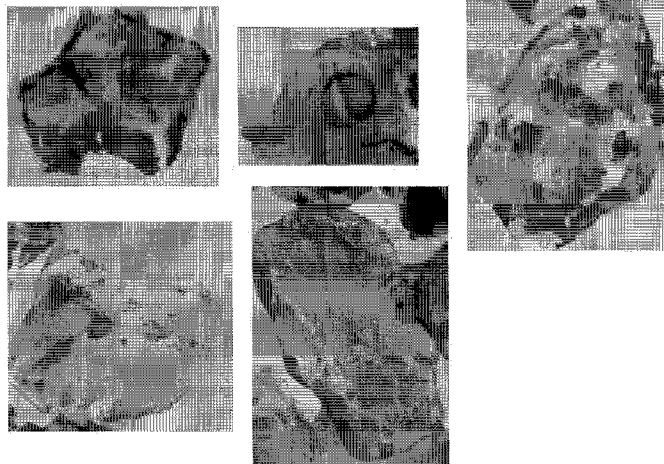
- (51) 국제특허분류: C08J 3/075 (2006.01) C08F 20/18 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) C08K 3/36 (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/000337
- (22) 국제출원일: 2017년 1월 10일 (10.01.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0019951 2016년 2월 19일 (19.02.2016) KR
10-2016-0046495 2016년 4월 15일 (15.04.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 남대우 (NAM, Dae Woo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한장선 (HAN, Chang Sun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이해민 (LEE, Hyemin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정화윤 (JUNG, Hwayoon); 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, DJ, 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, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SUPERABSORBENT RESIN

(54) 발명의 명칭 : 고흡수성 수지

【도 1】



(57) Abstract: The present invention relates to a superabsorbent resin exhibiting a more improved liquid permeability and/or absorption rate while maintaining an excellent absorption performance. The superabsorbent resin contains: a base resin powder comprising a first cross-linked polymer of a water-soluble ethylene-based unsaturated monomer having an acidic group, of which at least a part is neutralized; and a surface cross-linked layer formed on the base resin powder and comprising a second cross-linked polymer, the second cross-linked polymer being obtained by further cross-linking the first cross-linked polymer via an alkylene carbonate having 2 to 5 carbon atoms. The superabsorbent satisfies predetermined physical properties.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2017/142204 A1



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))

본 발명은 우수한 흡수 성능을 유지하면서도, 보다 향상된 통액성 및/또는 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지에 관한 것이다. 이러한 고흡수성 수지는 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제 1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 카보네이트를 매개로 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함하는 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서, 소정의 물성을 충족하는 것이다.

【명세서】

【발명의 명칭】

고흡수성 수지

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2016년 2월 19일자 한국 특허 출원 제10-2016-0019951호 및 2016년 4월 15일자 한국 특허 출원 제10-2016-0046495호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10 본 발명은 우수한 흡수 성능을 유지하면서도, 보다 향상된 통액성 및/또는 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지에 관한 것이다.

【배경기술】

15 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로서, 개발업체마다 SAM(Super Absorbency Material), AGM(Absorbent Gel Material) 등 각기 다른 이름으로 명명하고 있다. 상기와 같은 고흡수성 수지는 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이기저귀 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 껌질용 등의 재료로 널리 사용되고
20 있다.

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

특히, 최근 들어 보다 얇은 두께 및 가벼운 중량을 가지면서도, 우수한 성능을 나타내는 기저귀를 제공하기 위한 노력이 계속됨에 따라, 통액성 및 흡수 속도가 보다 향상된 고흡수성 수지를 제공하는데 많은 관심이 집중되고 있다. 이와 같은 빠른 흡수 속도 및 향상된 통액성을 달성하기 위해서는,
30 고흡수성 수지 입자, 특히 표면 가교층의 표면 강도가 보다 단단하여 높은 겔

강도를 나타낼 필요가 있고, 이로 인해 소변이 기저귀의 흡수체 코어에 고르고 빠르게 분산될 필요가 있게 된다.

그러나, 이전에 알려진 방법으로 겔 강도를 높이고 통액성 및 흡수 속도를 향상시키고자 할 경우, 기본적인 흡수 성능 (무가압하 및 가압하 흡수량) 자체가 크게 저하되는 단점이 있었다.

이로 인해, 기본적인 흡수 성능을 우수하게 유지하면서도, 통액성 및 흡수 속도가 보다 향상된 고흡수성 수지의 제공을 가능케 하는 기술의 개발이 계속적으로 요구되고 있다.

【발명의 내용】

10 【해결하려는 과제】

본 발명은 우수한 흡수 성능을 유지하면서도, 보다 향상된 통액성 및/또는 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지를 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 발명은 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제 1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및

상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 카보네이트를 매개로 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함하는 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서,

생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능(CRC)이 25 내지 35 g/g이고,

생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 0.7psi 하에서 1시간 동안의 가압 흡수능(AUP)이 23.5 내지 30 g/g이고,

생리 식염수(0.685 중량% 염화 나트륨 수용액)의 흐름 유도성(SFC; $\cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$)이 60 내지 130($\cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$)이며,

입자 강도가 1.5kgf 이상, 혹은 .5kgf 내지 2.5kgf인 고흡수성 수지를 제공한다.

상기 고흡수성 수지는, 보다 적절하게는, 고흡수성 수지 1g이 염화나트륨 및 탄소수 12 내지 14의 알코올 에톡실레이트 수용액 20g을 흡수하는 소요 시간을 나타내는 T-20이 100 내지 190초인 특성을 더욱 나타낼 수 있다.

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

5 추가적으로, 본 명세서 전체에서 특별한 언급이 없는 한 "포함" 또는 "함유"라 함은 어떤 구성요소(또는 구성 성분)를 별다른 제한없이 포함함을 지칭하며, 다른 구성요소(또는 구성 성분)의 부가를 제외하는 것으로 해석될 수 없다.

10 발명의 일 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제 1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및

 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 카보네이트를 매개로 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함하는 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서,

15 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능(CRC)이 25 내지 35 g/g이고,

 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 0.7psi 하에서 1시간 동안의 가압 흡수능(AUP)이 23.5 내지 30 g/g이고,

 생리 식염수(0.685 중량% 염화 나트륨 수용액)의 흐름 유도성(SFC; $\cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$)이 60 내지 130($\cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$)이며,

20 입자 강도가 1.5kgf 이상, 혹은 .5kgf 내지 2.5kgf인 고흡수성 수지가 제공된다.

 상기 일 구현예의 고흡수성 수지는, 보다 적절하게는, 고흡수성 수지 1g이 염화나트륨 및 탄소수 12 내지 14의 알코올 에톡실레이트 수용액 20g을 흡수하는 소요 시간을 나타내는 T-20이 100 내지 190초인 특성을 더욱 나타낼 수 있다.

 본 발명자들이 고흡수성 수지의 통액성 및/또는 흡수 속도 등을 보다 향상시키기 위해 계속적으로 연구한 결과, 후술하는 고흡수성 수지의 제조 공정의 조건, 예를 들어, 후술하는 분쇄 및 분급 조건 등을 최적화하여, 예를 들어, 0.22 g/g·s 이상의 높은 FSR을 나타내는 베이스 수지 분말을 얻고,

특정한 표면 가교 조건(예를 들어, 특정한 실리카 입자를 표면 가교시에 함께 사용하는 등) 하에 표면 가교를 진행함에 따라, 이전에 알려진 것보다 크게 향상된 통액성 및/또는 흡수 속도를 나타내면서도 우수한 흡수 성능을 유지하는 고흡수성 수지가 제공될 수 있음을 확인하였다.

5 특히, 특정한 실리카 입자 및 특정 표면 가교제 등을 포함한 표면 가교액을 가하여 일정한 승온 조건 하에서 표면 가교를 진행함에 따라, 높은 강도(예를 들어, 입자 강도 및 겔 강도)와, FSR을 갖는 베이스 수지 분말 상에 일정 수준 이상의 두께를 갖는 표면 가교층이 균일하게 형성될 수 있고, 더 나아가 전체적인 표면 가교율을 크게 높일 수 있음이 확인되었다.

10 이는 상기 실리카 입자가 표면 가교액에 잘 분산된 상태로 표면 가교액과, 베이스 수지 분말이 혼합됨에 따라, 베이스 수지 분말상에 표면 가교제가 균일하게 코팅되고, 그 결과 균일한 표면 가교층이 형성될 수 있기
15 때문으로 보인다. 즉, 상기 실리카 입자가 표면 가교층의 적절한 형성을 보조할 수 있을 뿐 아니라, 제 2 가교 중합체의 가교 구조 내에 포함되어 이러한 가교 구조를 더욱 단단히 할 수 있기 때문으로 보인다. 또한, 표면 가교시 각 실리카
20 입자 주위로 표면 가교 반응이 적절히 일어나 제 2 가교 중합체가 효과적으로 형성될 수 있기 때문으로 예측된다.

 이에 따라, 상기 고흡수성 수지 입자는 높은 강도(예를 들어, 입자 강도 및 겔 강도), 특히, 1.5kgf 이상의 높은 입자 강도와 함께 상기 60 내지
20 130($\cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$)의 SFC로 정의되는 향상된 통액성을 나타낼 수 있다. 또한, 일 구현예의 고흡수성 수지는 내부 가교 구조 및 표면 가교 구조가 최적화됨에 따라, 상기 25 내지 35 g/g의 CRC와, 23.5 내지 30 g/g의 AUP로 정의되는
25 우수한 흡수 성능을 함께 나타낼 수 있으며, 더 나아가, 100 내지 190초의 T-20으로 정의되는 뛰어난 흡수 속도를 나타낼 수 있다.

 따라서, 일 구현예의 고흡수성 수지는 이전에 알려진 것보다 향상된 통액성 및/또는 흡수 속도와 함께, 우수한 흡수 성능을 나타냄에 따라, 펄프의 함량이 감소된 기저귀 등 각종 위생재에 매우 바람직하게 적용될 수 있다.

 한편, 상기 고흡수성 수지는 표면 가교시 특정한 실리카 입자 (예를
30 들어, 흡드 실리카(fumed silica) 입자, 보다 적절하게는 흡드 실리카 입자 및

5 콜로이달 실리카(colloidal silica) 입자)를 함께 사용할 수 있는데, 이들 실리카 입자는 표면 가교액에 포함되어 이러한 표면 가교액이 PET 기재(Mitsubishi Polyester Film사, Grade 명: O300E) 상에서 60° 이하, 혹은 5 내지 60°의 접촉각을 나타내도록 할 수 있다. 이에 따라, 일 구현예의 고흡수성 수지는
 5 상기 표면 가교층 상(예를 들어, 이의 가교 구조 내)에 포함되어 있는 상기 흡드 실리카 입자, 보다 적절하게는 흡드 실리카 입자 및 콜로이달 실리카 입자를 더 포함할 수 있다.

이들 실리카 입자가 표면 가교층 상의 가교 구조 내에 포함되어 있고, 특히, 표면 가교층 상에 균일하게 포함되어 있음에 따라, 일 구현예의 고흡수성
 10 수지가 향상된 통액성 및/또는 흡수 속도를 적절히 나타낼 수 있고, 시간의 경과에도 불구하고 이렇게 향상된 물성이 계속 발현 및 유지될 수 있다.

상기 흡드 실리카 입자로는 상술한 요건을 충족하는 상용화된 실리카 입자, 예를 들어, Aerosil, Tixosil 또는 DM30S 등의 상품명으로 표시되는 실리카
 15 입자 등을 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있고, 상기 콜로이달 실리카 입자로는 마찬가지로 상술한 요건을 충족하는 상용화된 수분산성 실리카 입자, 예를 들어, ST-30, ST-O, ST-N, ST-C 또는 ST-AK 등의 상품명으로 표시되는 수분산성 실리카 입자를 적절히 사용하여, 일 구현예의 고흡수성 수지의 물성을 보다 우수하게 할 수 있다.

한편, 상기 고흡수성 수지는 원심분리 보수능(CRC)이 25 내지 35 g/g,
 20 혹은 26 내지 32 g/g로 될 수 있다.

이때, 상기 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 고흡수성 수지를 30분에 걸쳐 생리 식염수에 흡수시킨 후, 다음과 같은 계산식 1에 의해 산출될 수 있다:

[계산식 1]

25
$$CRC(g/g) = \{[W_2(g) - W_1(g) - W_0(g)]/W_0(g)\}$$

상기 계산식 1에서,

$W_0(g)$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고, $W_1(g)$ 는 고흡수성 수지를 사용하지 않고, 생리 식염수에 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정된 장치 무게이고,
 30 $W_2(g)$ 는 상온에서 생리 식염수에 고흡수성 수지를 30분 동안 침수하여

흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에, 고흡수성 수지를 포함하여 측정된 장치 무게이다.

또한, 한편, 상기 고흡수성 수지는 상기 가압 흡수능(AUP)이 23.5 내지 30 g/g, 혹은 24 내지 28 g/g로 될 수 있다.

5 이러한 가압 흡수능(AUP)은 고흡수성 수지를 1 시간에 걸쳐 0.7 psi의 가압 하에 생리 식염수에 흡수시킨 후, 하기 계산식 2에 따라 산출될 수 있다:

[계산식 2]

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

상기 계산식 2에서,

10 $W_0(g)$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고, $W_3(g)$ 는 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고, $W_4(g)$ 는 하중(0.7 psi) 하에 1시간 동안 상기 고흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시킨 후에, 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.

15 일 구현예의 고흡수성 수지가 상술한 범위의 원심분리 보수능(CRC) 및 가압 흡수능(AUP)을 나타냄에 따라, 상기 고흡수성 수지는 기본적으로 무가압하 및 가압 하에서 우수한 흡수 성능을 나타내어 기저귀 등 각종 위생재에 적합하게 사용될 수 있다.

20 한편, 상기 일 구현예의 고흡수성 수지는 상술한 흡수 성능과 함께, 입자 강도가 1.5kgf 이상, 혹은 1.5kgf 내지 2.5kgf, 혹은 1.6kgf 내지 2.3kgf인 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 입자 강도는 600 내지 850 μ m의 입경을 갖는 단일 고흡수성 수지 입자를 가압하여, 파쇄될 때까지 가해지는 최대 힘으로 측정 및 정의될 수 있다.

25 상기 일 구현예의 고흡수성 수지가 높은 입자 강도를 나타냄에 따라, 상기 고흡수성 수지는 보다 높은 통액성 및 가압 흡수능 등의 흡수 특성을 나타낼 수 있다. 이는 고흡수성 수지가 기저귀 등 위생재에 포함되었을 때, 이에 가해지는 힘에도 불구하고, 우수한 형태 유지성 및 강도를 나타내어, 뛰어난 통액성 및 흡수능을 유지할 수 있기 때문이다.

30 또, 일 구현예의 고흡수성 수지는 1 시간 동안 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)를 흡수시켜 팽윤시킨 후에 측정된 수평 방향 겔 강도

G'가 10,000 내지 15,000 Pa, 혹은 11,000 내지 15,000 Pa인 특성을 나타낼 수 있다.

상기 수평 방향 겔 강도 G'는 상기 고흡수성 수지의 실제 사용 환경 하에서의 우수한 통액성을 보다 잘 반영할 수 있다. 즉, 통상 고흡수성 수지의 통액성은 이러한 고흡수성 수지가 기저귀 등 위생재에 포함되었을 때, 수평 방향으로 가해지는 힘에도 불구하고 우수한 형태 유지성 및 높은 겔 강도를 나타내는지 여부에 따라 보다 관련성 높게 결정될 수 있는데, 상기 수평 방향 겔 강도는 이러한 통액성과 직접적으로 관련된 겔 강도를 잘 반영할 수 있다. 따라서, 이러한 수평 방향 겔 강도 G'가 상술한 범위를 충족하는 일 구현예의 고흡수성 수지는 뛰어난 통액성을 나타냄에 따라, 기저귀 등 위생재에 매우 바람직하게 사용 가능한 것으로 확인되었다.

이러한 수평 방향 겔 강도 G'는 고흡수성 수지에 1 시간 동안 생리 식염수를 흡수시킨 후에, 상용화된 레오미터를 사용하여, 다음의 각 단계를 포함하는 방법으로 측정될 수 있다:

- 1) 상기 고흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시켜 팽윤시키는 단계;
- 2) 상기 팽윤된 고흡수성 수지를 소정의 간격을 갖는 레오미터의 플레이트 사이에 위치시키고 양 플레이트면을 가압하는 단계;
- 3) 진동 하의 레오미터를 사용하여 전단 변형을 증가시키면서, 저장 탄성률 (storage modulus)과, 손실 탄성률 (loss modulus)이 일정한 선형 점탄성 상태 (linear viscoelastic regime) 구간의 전단 변형을 확인하는 단계; 및
- 4) 상기 확인된 전단 변형 하에서 상기 팽윤된 고흡수성 수지의 저장 탄성률과, 손실 탄성률을 각각 측정하고, 상기 저장 탄성률의 평균 값을 겔 강도로서 측정하는 단계를 포함하는 방법.

또, 일 구현예의 고흡수성 수지는 생리 식염수에 대한 생리 식염수 흐름 유도성(SFC)이 60 내지 $130 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$ 혹은 70 내지 $130 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$ 일 수 있다. 이러한 생리 식염수 흐름 유도성(SFC)은 이전부터 당업자에게 잘 알려진 방법, 예를 들어, 미국 등록특허 제 5562646 호의 컬럼 54 내지 컬럼 59에 개시된 방법에 따라 측정 및 산출할 수 있다.

상기 일 구현예의 고흡수성 수지가 이러한 SFC 범위를 나타냄에 따라, 이전에 알려진 것보다 향상된 통액성을 나타낼 수 있다.

부가하여, 상기 일 구현예의 고흡수성 수지는 고흡수성 수지 1g이 염화나트륨 및 탄소수 12 내지 14의 알코올 에톡실레이트 수용액 20g을 흡수하는 소요 시간을 나타내는 T-20이 100 내지 190초, 혹은 130 내지 190초로 될 수 있으며, 이에 의해 정의되는 높은 흡수 속도를 나타낼 수 있다.

5 이러한 T-20은 예를 들어, 증류수 1L에 9g의 염화나트륨 및 1g의 Lorodac(주성분: 선형 탄소수 12 내지 14의 알코올 에톡실레이트, CAS# 68439-50-9)을 용해시킨 수용액을 만들고, 고흡수성 수지 1g이 이러한 수용액 20g을 흡수하는데 소요되는 시간으로서 산출 및 측정될 수 있다. 이러한 T-20의 구체적인 측정 방법은 유럽 공개 특허 제 2535027 호의 p13 내지 p18에

10 상세히 기술되어 있다.

후술하는 제조 방법에서, 상기 고흡수성 수지가 일정한 분쇄 및 분급 과정 등을 거쳐 보다 큰 표면적을 갖도록 제조됨에 따라, 상술한 우수한 통액성 및 흡수 성능 등과 함께, 높은 흡수 속도를 나타낼 수 있는 것으로 보인다.

15 그리고, 상술한 일 구현예의 고흡수성 수지는 이를 20ppmw의 Toluidine Blue O (TBO, CAS# 92-31-9)를 첨가한 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 16 시간 팽윤시킨 후 측정된 표면 가교율이 30% 내지 90%, 또는 33% 내지 60%로 될 수 있다.

이러한 표면 가교율은 본 발명자들이 표면 가교 정도를 객관적으로

20 평가하기 위해 최초로 도입한 지표로서, 상기 TBO를 첨가하여 용해시킨 생리 식염수 50mL에 고흡수성 수지 0.5g(300 내지 600 μ m의 입경을 갖는 분말을 분급 및 취하여 사용)를 16 시간 동안 팽윤시킨 후, Stereotype Microscope로 관찰하여 다음과 같이 평가할 수 있다.

먼저, 10배율로 팽윤 후의 고흡수성 수지의 전체 입자들의 사진(이미지

25 해상도: 1024x768, 투과 모드, Stereo Type)을 촬영화되, 사진 중 전체 입자의 개수가 200~300개가 되도록 사진의 크기 및 장수를 조절한다. 이어서, Microsoft사의 Power Point 2010 버전에서 용지 크기를 A4 크기로 설정한 후, 촬영한 사진을 붙여 넣고, 사진 크기는 19cm x 25.33cm로 조절한다. 그리고, 사진의 contrast를 약 40%로 조절한 흑백으로 하고, 적절한 밝기, 예를 들어,

30 약 18%의 반사율로 사진의 밝기를 조절한다.

이러한 결과, 예를 들어, 도 1 내지 3과 같은 사진을 얻을 수 있다. 이때, 도 1과 같이 입자 상에 폭 2mm 이상, 길이 5mm 이상의 줄무늬가 형성된 입자를 표면 가교된 입자로 평가할 수 있고, 도 2 및 3과 같이 이러한 줄무늬가 형성되지 않은 입자를 표면 가교되지 않은 입자로 평가할 수 있다.

5 이러한 기준 하에, 동일 조건 하에 제조된 전체 고흡수성 수지의 입자들 중 상기 표면 가교된 입자의 개수 비율을 상기 표면 가교율로 정의할 수 있다. 참고로, 상기 폭 2mm 이상, 길이 5mm 이상의 줄무늬는 표면 가교층의 고흡수성 수지의 SHELL이 터지면서 관찰되는 것으로서, 이와 같이 SHELL이 팽윤에 의해 터진 자국에 의해 표면 가교 정도를 확인 및 평가할 수 있는

10 것이다. 이러한 표면 가교율(%) = ["표면 가교된 입자로 평가된 입자 개수"/"사진 중의 전체 입자 개수"]x 100의 식에 따라 산출할 수 있다.

이하의 실시예에서도 뒷받침되는 바와 같이, 일 구현예의 고흡수성 수지는 이전의 방법으로 제조된 고흡수성 수지에 비해 높은 표면 가교율을 충족함이 확인되었다. 이는 표면 가교시 특정한 실리카 입자가 사용되어

15 이들이 표면 가교층에 포함됨에 따라, 각 고흡수성 수지 입자 상에 균일한 표면 가교층이 보다 잘 형성될 수 있기 때문으로 추정된다.

일 구현예의 고흡수성 수지 입자가 이러한 높은 표면 가교율을 나타냄에 따라, 높은 입자 강도, 겔 강도 및 향상된 통액성 등을 나타낼 수 있으며, 우수한 흡수 속도 및 흡수 성능(예를 들어, 가압하 흡수성) 등을 나타낼 수

20 있다.

한편, 일 구현예의 고흡수성 수지는 대표적으로 적어도 일부의 카르복시산이 나트륨염 등으로 중화된 아크릴산 및 이의 나트륨염의 혼합물 등과 같이, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 내부 가교제의 존재 하에 중합시켜 얻어질 수 있다. 보다 구체적으로,

25 상기 고흡수성 수지는 상기 단량체를 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합시켜 베이스 수지 분말을 얻은 후, 일정 조건 하에 건조, 분쇄 및 분급하고, 소정의 표면 가교제 및 특정한 실리카 입자의 존재 하에 상기 베이스 수지 분말을 표면 가교시킨 가교 중합체를 제조함으로써 얻을 수 있다.

보다 구체적으로, 내부 가교제의 종류 및 함량과 중합 조건 등을

30 조절하여 높은 겔 강도를 갖는 베이스 수지 분말을 얻고, 분쇄 및 분급 조건

등을 통해 베이스 수지 분말의 FSR을 제어한 후, 예를 들어, 특정한 실리카 입자를 사용하는 등의 특정 조건 하에 표면 가교를 진행함에 따라, 상술한 제반 물성을 나타내는 일 구현예의 고흡수성 수지가 제조될 수 있음이 확인되었다.

5 이러한 일 구현예의 고흡수성 수지의 제조 방법은, 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 제 1 가교 중합체를 포함하는 함수겔 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및

10 흡드 실리카(fumed silica) 입자, 보다 적절하게는 흡드 실리카 입자 및 콜로이드알 실리카(colloidal silica) 입자와, 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 카보네이트의 표면 가교제를 포함하는 표면 가교액의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하여 표면 가교하는 단계를 포함할 수 있다.

상기 표면 가교액은 특정 실리카 입자 등을 포함함에 따라, PET 15 기재(Mitsubishi Polyester Film사, Grade 명: O300E) 상에서 60° 이하, 혹은 5 내지 60°의 접촉각을 나타낼 수 있다.

이러한 제조 방법에 따르면, 표면 가교시 상술한 특정 실리카 입자 및 알킬렌 카보네이트계 표면 가교제를 포함한 표면 가교액을 사용하여 표면 가교를 진행하게 된다. 이로서 일정 수준 이상의 두께를 갖는 표면 가교층이 20 균일하게 형성될 수 있으며, 높은 표면 가교율, 보다 향상된 입자 강도, 겔 강도 및 통액성 등과 함께, 우수한 흡수 성능 등을 나타내는 일 구현예의 고흡수성 수지가 제조될 수 있다.

이러한 고흡수성 수지에서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2- 25 아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염; (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 30 또는 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및

(N,N)-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-
 디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의
 4급화물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 이중에서도,
 아크릴산 또는 이의 염, 예를 들어, 아크릴산의 적어도 일부가 중화된 아크릴산
 5 및/또는 이의 나트륨염 등의 알칼리 금속염을 사용할 수 있는데, 이러한
 단량체를 사용하여 보다 우수한 물성을 갖는 고흡수성 수지의 제조가 가능해
 진다. 상기 아크릴산 및 이의 알칼리 금속염을 단량체로 사용하는 경우,
 아크릴산의 적어도 일부를 가성소다(NaOH)와 같은 염기성 화합물로 중화시켜
 사용할 수 있다.

10 또한, 이러한 단량체를 가교 중합하기 위한 내부 가교제로는 탄소수 8
 내지 12의 비스(메트)아크릴아미드, 탄소수 2 내지 10의 폴리올의
 폴리(메트)아크릴레이트 및 탄소수 2 내지 10의 폴리올의
 폴리(메트)알릴에테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
 보다 구체적으로, 상기 내부 가교제로는 폴리에틸렌글리콜
 15 디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌옥시 디(메트)아크릴레이트, 글리세린
 디아크릴레이트, 글리세린 트리아크릴레이트 및 트리메티롤
 트리아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 폴리올의
 폴리(메트)아크릴레이트를 적절히 사용할 수 있다. 이 중에서도, 상기
 폴리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트 등의 내부 가교제를 사용함에 따라,
 20 내부 가교 구조가 최적화되고 높은 강도를 갖는 베이스 수지 분말 등이 얻어질
 수 있고, 이를 통해 일 구현예의 물성을 충족하는 고흡수성 수지가 보다
 적절히 얻어질 수 있다.

또, 상기 특정 내부 가교제는 단량체에 포함된 미중화 상태의 아크릴산의
 100 중량부 대비 0.3 중량부 이상, 혹은 0.3 내지 1.0 중량부의 비율로 사용될
 25 수 있다. 이러한 내부 가교제의 함량 범위에 따라, 표면 가교 전의 젤 강도가
 높은 베이스 수지 분말을 적절히 얻을 수 있고, 일 구현예의 물성을 충족하는
 고흡수성 수지를 보다 효과적으로 얻을 수 있다.

그리고, 상기 내부 가교제를 사용하여 단량체를 가교 중합시킨 후에는,
 건조, 분쇄 및 분급 등의 공정을 거쳐 베이스 수지 분말을 얻을 수 있는데,
 30 이러한 분쇄 및 분급 등의 공정을 통해, 베이스 수지 분말 및 이로부터

얻어지는 고흡수성 수지는 150 내지 850 μm 의 입경을 갖도록 제조 및 제공됨이 적절하다. 보다 구체적으로, 상기 베이스 수지 분말 및 이로부터 얻어지는 고흡수성 수지의 적어도 95 중량% 이상이 150 내지 850 μm 의 입경을 가지며, 150 μm 미만의 입경을 갖는 미분이 3 중량% 미만, 혹은 1.5 중량% 미만으로
 5 될 수 있다. 특히, 이러한 분쇄 및 분급 조건을 제어하여 높은 FSR을 충족하는 베이스 수지 분말을 얻고, 이로부터 일 구현예의 고흡수성 수지를 적절이 얻을 수 있게 되는데, 이러한 분쇄 및 분급 조건에 대해서는 후술하기로 한다

또한, 일 구현예의 고흡수성 수지는 상술한 방법으로 제조된 제 1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말과, 이러한 제 1 가교 중합체가 표면
 10 가교에 의해 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함하는 표면 가교층을 포함할 수 있다. 상기 표면 가교층을 형성하기 위한 표면 가교는 상기 특정한 실리카 입자와, 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 카보네이트의 표면 가교제를 포함하는 표면 가교액의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하는 방법으로 진행될 수 있다. 이때 사용 가능한 실리카 입자에 대해서는 이미 상술한 바와 같으므로,
 15 이에 관한 추가적인 설명은 생략하기로 한다.

또, 상기 표면 가교제로 사용 가능한 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 카보네이트의 보다 적절한 예로는, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 글리세린 카보네이트 또는 부틸렌 카보네이트 등을 들 수 있고, 이들 중에
 선택된 2종 이상을 함께 사용할 수도 있음은 물론이다.

한편, 이하에서는 상술한 일 구현예의 고흡수성 수지를 제조할 수 있는
 20 방법에 대해 각 단계별로 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이미 상술한 단량체, 내부 가교제, 표면 가교제, 실리카 입자 및 입경 분포 등에 대해서는, 중복 설명을 생략하고, 나머지 공정 구성 및 조건을 단계별로 설명하기로 한다.

상기 고흡수성 수지의 제조 방법은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부
 25 가교제 및 중합개시제를 포함하는 단량체 조성물에 열 중합 또는 광 중합을 진행하여 제 1 가교 중합체를 포함하는 함수겔 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔 중합체를 건조하는 단계; 상기 건조된 중합체를 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 상기 베이스 수지 분말에 대해 상술한 특정한 실리카 입자 및 표면 가교제를 포함한 표면 가교액을 사용하여 표면
 30 가교를 진행하는 단계를 포함할 수 있다.

이러한 제조 방법에서, 상기 단량체 조성물은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제 및 중합 개시제를 포함하는데, 상기 단량체의 종류에 관해서는 이미 상술한 바와 같다.

또, 이러한 조성물 중에서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는, 상술한 각 원료 물질 및 용매를 포함하는 전체 단량체 조성물에 대해 20 내지 60 중량%, 혹은 40 내지 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 합수겔 중합체의 분쇄 효율이 낮게 나타나는 등 공정상 문제가 생길 수 있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.

또한, 상기 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 단량체 조성물에 대하여 0.005 내지 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.

5 또한, 상기 열중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 등이 있으며,
 10 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)) 등이 있다. 보다 다양한 열중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 'Principle of Polymerization(Wiley, 1981)', p203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

20 상기 열중합 개시제는 상기 단량체 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.

25 그리고, 상기 단량체 조성물에 함께 포함되는 내부 가교제의 종류에 대해서는 이미 상술한 바와 같으며, 이러한 내부 가교제는 상기 단량체 조성물에 대하여 0.01 내지 2.0 중량%의 농도로 포함되어, 중합된 고분자를 가교시킬 수 있다. 또한, 이미 상술한 바와 같이, 상기 내부 가교제는 단량체 중에 포함된 미중화 상태의 아크릴산의 100 중량부 대비 0.3 중량부 이상,
 30 혹은 0.3 내지 1.0 중량부의 비율로 사용될 수 있다. 이러한 내부 가교제가

이러한 함량 범위로 사용됨에 따라, 표면 가교 전의 높은 겔 강도를 적절히 충족할 수 있고, 이를 사용해 이미 상술한 일 구현예의 물성을 보다 적절히 충족하는 고흥수성 수지가 제조될 수 있다.

또, 상기 단량체 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 단량체 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 단량체 조성물의 총 함량에 대하여 상술한 성분을 제외한 잔량으로 포함될 수 있다.

한편, 이와 같은 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔 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, 본 발명은 상술한 중합 방법에 한정되지는 않는다.

일 예로, 상술한 바와 같이 교반축을 구비한 니더(kneader)와 같은 반응기에, 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열중합을 하여 얻어진 함수겔 중합체는 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라, 반응기 배출구로 배출되는

함수겔 중합체는 수 센티미터 내지 수 밀리미터 형태일 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔 중합체의 크기는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양하게 나타날 수 있는데, 통상 중량 평균 입경이 2 내지 50 mm 인 함수겔 중합체가 얻어질 수 있다.

5 또한, 상술한 바와 같이 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 광중합을 진행하는 경우, 통상 얻어지는 함수겔 중합체의 형태는 벨트의 너비를 가진 시트 상의 함수겔 중합체일 수 있다. 이 때, 중합체 시트의 두께는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라지나, 통상 0.5 내지 5cm의 두께를 가진 시트 상의 중합체가 얻어질 수 있도록 단량체 조성물을
10 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 함수겔 중합체의 통상 함수율은 40
15 내지 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서
20 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180℃에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

다음에, 얻어진 함수겔 중합체를 건조하는 단계를 수행한다.

이때 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 겔분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.

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

이때 겔분쇄 단계는 함수겔 중합체의 입경이 0.5 내지 10mm로 되도록 분쇄할 수 있다. 보다 구체적인 예에서, 상기 겔분쇄 단계는 Meat Chopper(에스엘 기업, SM3-2)나 이에 준하는 초퍼와 같은 분쇄기를 사용하고, 이에 축 제어를 위한 인버터(예를 들어, LS 산전, 모델명: iG5A)를 장착하는 한편, S-13mm 다공판(예를 들어, 개구율 20~40%, 보다 구체적으로, 25% 또는 34%)을 분쇄기의 토출구에 설치하고, 약 10 내지 100Hz(예를 들어, 60Hz)의 속도로 축을 회전시키면서 함수겔 중합체를 분쇄기에 통과시키는 방법으로 진행할 수 있다. 이를 통해, FSR이 0.22 g/g·s 이상인 베이스 수지 분말을 보다 효과적으로 얻을 수 있고, 이를 통해 일 구현예의 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

상기와 같이 겔분쇄되거나, 혹은 겔분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는 150 내지 250 °C일 수 있다. 건조 온도가 150 °C 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250 °C를 초과하는 경우, 지나치게 중합체 표면만 건조되어, 추후 이루어지는 분쇄 공정에서 미분이 지나치게 다량 발생할 수도 있고, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 따라서 바람직하게 상기 건조는 150 내지 200 °C의 온도에서, 더욱 바람직하게는 160 내지 190 °C의 온도에서 진행될 수 있다.

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

상기 건조 단계의 건조 방법 역시 함수겔 중합체의 건조 공정으로 통상 사용되는 것이면, 그 구성의 한정이 없이 선택되어 사용될 수 있다. 구체적으로, 열풍 공급, 적외선 조사, 극초단파 조사, 또는 자외선 조사 등의 방법으로 건조 단계를 진행할 수 있다. 이와 같은 건조 단계 진행 후의 중합체의 함수율은 약 0.1 내지 약 10 중량%일 수 있다. 이러한 함수율은 약 180°C의 온도에서 40 분동안 측정할 수 있다.

다음에, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체를 (미)분쇄하는 단계를 수행한다.

분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 150 내지 850 μ m 일 수

있다. 이와 같은 입경으로 분쇄하기 위해 사용되는 분쇄기는 구체적으로, 핀 밀(pin mill), 해머 밀(hammer mill), 스크류 밀(screw mill), 롤 밀(roll mill), 디스크 밀(disc mill) 또는 조그 밀(jog mill)이나 기타 믹서 형태의 분쇄기 등을 사용할 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.

5 이러한 (미)분쇄 단계의 구체적인 예에서, 푸드믹서 분쇄기(제조사: 한일, 모델명: HMF-3000S)를 사용하여 진행할 수 있으며, 건조된 중합체 분말을 상기 분쇄기에 넣고, 그 양에 따라 적절한 시간(예를 들어, 500g 기준으로 15초) 동안 분쇄를 진행할 수 있다.

10 이를 통해, FSR이 0.22 g/g·s 이상인 베이스 수지 분말을 보다 효과적으로 얻을 수 있고, 이를 통해 일 구현예의 고흡수성 수지를 보다 효과적으로 얻을 수 있다.

그리고, 상술한 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흡수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 분쇄 후 얻어지는 중합체 분말을 입경에 따라 분급하는 별도의 과정을 거칠 수 있다. 이러한 분급 공정은, 예를 들어, 상기 분쇄가
15 진행된 중합체 분말을 분급기(예를 들어, Retsch, AS200 등)에 투입하고, Amplitude 1.5mm로 5분 분급(예를 들어, 분급 mesh 조합: #25/#30/#50/#100/PAN)하고, 각 분급분을 수집할 수 있다. 이후, 필요에 따라, #25의 체 위에서 수집된 거대 입자를 추가로 적절한 시간 동안 분쇄할 수 있으며, 이를 복수회 반복할 수도 있다.

20 상술한 분쇄 및 분급 과정을 거쳐, 바람직하게는 입경이 150 내지 850 μ m인 중합체를 분급하여, 이와 같은 입경을 가진 중합체 분말에 대해서만 표면 가교 반응 단계를 거쳐 제품화할 수 있다. 이러한 과정을 통해 얻어진 베이스 수지 분말의 입경 분포에 관해서는 이미 상술한 바도 있으므로, 이에 관한 더 이상의 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

25 상술한 베이스 수지 분말은 표면 가교 전에, 0.22 g/g·s 이상, 혹은 0.22 g/g·s 내지 0.35 g/g·s의 FSR (Free Swell Ratio)을 나타낼 수 있고, 이로부터 우수한 흡수 속도 등을 나타내는 고흡수성 수지를 적절히 제조할 수 있다. 이러한 베이스 수지 분말의 FSR은 상기 분급분 중 #30~#50으로 분급된 것(예를 들어, 300 내지 600 μ m의 입경을 갖는 것)을 사용하여, 유럽 공개 특허
30 제 2535027 호의 p22~p23에 기재된 방법으로 측정 및 산출될 수 있다.

한편, 상술한 분쇄 및/또는 분급 공정을 거쳐 일정 FSR 범위를 충족하는 베이스 수지 분말을 얻은 후에는, 표면 가교 공정을 통해 일 구현예의 고흡수성 수지를 제조할 수 있다. 이러한 표면 가교 공정에서 사용 가능한 표면 가교제, 실리카 입자의 종류에 관해서는 이미 상술한 바 있으므로, 관련 설명은 생략한다.

이러한 표면 가교 단계에서는, 상술한 실리카 입자, 즉, 흡드 실리카(fumed silica) 입자 및/또는 콜로이달 실리카(colloidal silica) 입자와, 표면 가교제를 포함하는 표면 가교액으로 상기 베이스 수지 분말을 표면 가교할 수 있다.

이러한 표면 가교액은 상기 베이스 수지 분말의 100 중량부를 기준으로, 상기 흡드 실리카 입자의 0.01 내지 0.1 중량부, 상기 콜로이달 실리카 입자의 0.005 내지 0.2 중량부 및 표면 가교제의 0.1 내지 3 중량부를 포함할 수 있다. 또한, 추가적으로, 상기 표면 가교액은 한국 공개 특허 제 2015-0143167 호(한국 특허 출원 제 2014-0072343 호)에 개시된 폴리카르복실산계 공중합체를 더 포함할 수 있으며, 이러한 공중합체는 상기 베이스 수지 분말의 100 중량부를 기준으로, 0.01 내지 0.1의 함량으로 표면 가교액에 포함될 수 있다. 이러한 특정 표면 가교액의 사용에 따라, 일 구현예의 우수한 입자 강도, 통액성 및 흡수 성능 등이 보다 효과적으로 달성될 수 있다.

그리고, 상기 표면 가교액을 베이스 수지 분말에 첨가하는 방법에 대해서는 그 구성의 특별한 한정은 없다. 예를 들어, 표면 가교액과, 베이스 수지 분말을 반응조에 넣고 혼합하거나, 베이스 수지 분말에 표면 가교액을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 베이스 수지 분말과 표면 가교액을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.

상기 표면 가교액은 매질로서 물 및/또는 메탄올을 더 포함할 수 있다. 이로서, 표면 가교제 및 실리카 입자가 베이스 수지 분말 상에 골고루 분산될 수 있는 이점이 있다. 이때, 물 및 메탄올의 함량은 표면 가교제 및 친수성 실리카 입자의 고른 분산을 유도하고 베이스 수지 분말의 뭉침 현상을 방지함과 동시에 표면 가교제의 표면 침투 깊이를 최적화하기 위한 목적으로 베이스 수지 분말 100 중량부에 대한 첨가 비율을 조절하여 적용할 수 있다.

상기 표면 가교액이 첨가된 베이스 수지 분말에 대해 140℃ 내지

200℃, 혹은 150℃ 내지 195℃의 반응 최고 온도에서 5분 내지 60분, 또는 10분 내지 50분, 또는 20분 내지 45분 동안 표면 가교 반응을 진행할 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 표면 가교 단계는 20℃ 내지 130℃, 혹은 40℃ 내지 120℃의 초기 온도에서 10분 내지 30분에 걸쳐 상기 반응 최고 온도로 승온하고, 상기 최고 온도를 5분 내지 60분 동안 유지하여 열처리함으로써 진행될 수 있다.

이러한 표면 가교 공정 조건(특히, 승온 조건 및 반응 최고 온도에서의 반응 조건)의 충족에 의해 일 구현예의 물성을 적절히 충족하는 고흡수성 수지가 제조될 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, 이에 한정되는 것은 아니며, 또한 공급되는 열매체의 온도는 열매체의 수단, 승온 속도 및 승온 목표 온도를 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 한편, 직접 공급되는 열원으로는 전기를 통한 가열, 가스를 통한 가열 방법을 들 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.

상술한 제조방법에 따라 수득된 고흡수성 수지는 보수능과 가압 흡수능 등의 흡수 성능이 우수하게 유지되며, 보다 향상된 입자 강도, 수평 방향 겔 강도, 통액성 및/또는 흡수 속도 등을 충족하여, 일 구현예의 제반 물성을 충족할 수 있으며, 기저귀 등 위생재, 특히, 펄프의 함량이 감소된 초박형 위생재 등을 적절하게 사용될 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 보수능과 가압 흡수능 등의 흡수 성능이 우수하게 유지되며, 보다 향상된 통액성 및/또는 흡수 속도 등을 충족하는 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법이 제공될 수 있다.

이러한 고흡수성 수지는 기저귀 등 위생재, 특히, 펄프의 함량이 감소된 초박형 위생재 등을 적절하게 사용될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 표면 가교율 측정에 있어, 표면 가교된 입자의 예를 나타내는 사진이다.

도 2는 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 표면 가교율 측정에 있어, 표면 미가교된 입자의 예를 나타내는 사진이다.

도 3은 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 표면 가교율 측정에 있어, 표면 가교되지 않고, 몇 개 입자가 응집된 거대 입자의 예를 나타내는 사진이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

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

10

이하의 실시예 및 비교예에서, 표면 가교액의 접촉각 및 각 고흡수성 수지의 물성은 다음의 방법으로 측정 및 평가하였다.

(1) 표면 가교액의 접촉각

15

실시예 및 비교예에 사용된 표면 가교액을 형성한 후, 이를 PET 기재(Mitsubishi Polyester Film사, Grade 명: O300E) 상에 dropwise로 떨어뜨려 접촉각을 측정 및 평가하였다.

(2) 입경평가

20

실시예 및 비교예에서 사용된 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지의 입경은 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 220.3 방법에 따라 측정을 하였다.

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

25

유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 241.3에 따라 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여, 무하중하 흡수배율에 의한 원심분리 보수능(CRC)을 측정하였다.

즉, 실시예 및 비교예의 수지 W_0 (g, 약 0.2g)을 부직포체의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후에, 상온에 0.9 중량%의 염화 나트륨 수용액으로 되는 생리 식염수에 침수했다. 30분 후에 봉투를 원심 분리기를 이용하고

30

250G로 3분간 물기를 뺀 후에 봉투의 질량 $W_2(g)$ 을 측정했다. 또 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 $W_1(g)$ 을 측정했다.

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

5 [계산식 1]

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

상기 계산식 1에서,

$W_0(g)$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고,

10 $W_1(g)$ 는 고흡수성 수지를 사용하지 않고, 생리 식염수에 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정한 장치 무게이고,

$W_2(g)$ 는 상온에서 생리 식염수에 고흡수성 수지를 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에, 고흡수성 수지를 포함하여 측정한 장치 무게이다.

15

(4) 가압 흡수능(Absorbing under Pressure, AUP)

실시에 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여, 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association) 규격 EDANA WSP 242.3의 방법에 따라 가압 흡수능 (AUP: Absorbency under Pressure)을 측정하였다.

20

먼저, 내경 60 mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. $23 \pm 2^\circ C$ 의 온도 및 45%의 상대 습도 조건하에서 철망상에 실시예 1~6 및 비교예 1~3으로 얻어진 수지 $W_0(g)$, 0.90 g)을 균일하게 살포하고 그 위에 4.83 kPa(0.7 psi)의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤(piston)은 외경이 60 mm보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고, 상하의 움직임이 방해 받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 중량 $W_3(g)$ 을 측정하였다.

25

직경 150 mm의 페트로 접시의 내측에 직경 125 mm로 두께 5 mm의 유리 필터를 두고, 0.90 중량% 염화 나트륨으로 구성된 생리 식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 그 위에 직경 120 mm의 여과지

30

1장을 실었다. 여과지 위에 상기 측정장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1 시간 동안 흡수하였다. 1 시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 $W_4(g)$ 을 측정하였다.

이렇게 얻어진 각 질량을 이용하여 다음의 계산식 2에 따라 AUP(g/g)를 산출하여 가압 흡수능을 확인하였다.

[계산식 2]

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

상기 계산식 2에서,

$W_0(g)$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고,

$W_3(g)$ 는 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고,

$W_4(g)$ 는 하중(0.7 psi) 하에 1시간 동안 상기 고흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시킨 후에, 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.

15

(5) 입자 강도

Texture Analyzer(모델명: XT2 Plus, TA사)를 사용하여 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 입자 강도를 다음과 같이 측정하였다.

먼저, 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지 시료 (30 ~ 50 Mesh)를 체로 걸러서 600 내지 850 μm 의 입경을 갖는 시료를 수집하였다. 이렇게 수집된 시료 중 고흡수성 수지의 단일 입자를 추출하여, 위 측정 장비에 평판 모듈을 올린 후 그 평판 모듈 상에 단일 입자를 위치시켰다. 직경 8mm의 실린더를 단일 입자 바로 위까지 평판 모듈과 평행하게 내린 후, 0.01mm/s의 속도로 실린더를 내리면서 정속 가압하였다. 시간별로 단일 입자가 견디는 힘을 측정하고, 파쇄될 때까지 입자에 가해지는 최대 힘을 측정하였다. 이렇게 구해진 파쇄시의 최대 힘을 수 차례 반복 실험을 통해 구하여 평균한 후, 이를 입자 강도로 산출 및 정의하였다.

(6) 겔 강도(Gel Strength; G')

실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여, 수평 방향 겔 강도(Gel

Strength)을 측정하였다.

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

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

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

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

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

미국 등록특허 제 5562646 호의 컬럼 54 내지 컬럼 59에 개시된 방법에 따라 측정 및 산출하였다

(8) FSR (Free Swell Rate)

베이스 수지 분말 또는 고흡수성 수지의 FSR은 분급분 중 #30~#50으로 분급된 것(예를 들어, 300 내지 600 μ m의 입경을 갖는 것)을 사용하여, 유럽 공개 특허 제 2535027 호의 p22~p23에 기재된 방법으로 측정 및 산출하였다

(9) T-20

증류수 1L에 9g의 염화나트륨 및 1g의 Lorodac(주성분: 선형 탄소수 12 내지 14의 알코올 에톡실레이트, CAS# 68439-50-9)을 용해시킨 수용액을 만들고, 고흡수성 수지 1g이 이러한 수용액 20g을 흡수하는데 소요되는 5 시간으로서 산출 및 측정되었다. 이러한 T-20의 구체적인 측정 방법은 유럽 공개 특허 제 2535027 호의 p13 내지 p18에 상세히 기술되어 있다.

(10) 표면 가교율

20ppmw의 Toluidine Blue O (TBO, CAS# 92-31-9)를 첨가한 생리 10 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액) 50mL에 고흡수성 수지 0.5g(300 내지 600 μ m의 입경을 갖는 분말을 분급 및 취하여 사용)을 16 시간 팽윤시켰다. 팽윤 후, 페트리 디쉬에 용액과 고흡수성 수지 분말을 부은 후, 광학 현미경(Stereotype Microscope)로 고흡수성 수지 분말을 관찰하여 다음과 같이 고흡수성 수지의 표면 가교율을 평가하였다.

15 먼저, 10배율로 팽윤 후의 고흡수성 수지의 전체 입자들의 사진(이미지 해상도: 1024x768, 투과 모드, Stereo Type)을 촬영화되, 사진 중 전체 입자의 개수가 200~300개가 되도록 사진의 크기 및 장수를 조절하였다. 이어서, Microsoft사의 Power Point 2010 버전에서 용지 크기를 A4 크기로 설정한 후, 촬영한 사진을 붙여 넣고, 사진 크기는 19cm x 25.33cm로 조절하였다. 그리고, 20 사진의 contrast를 약 40%로 조절한 흑백으로 하고, 배경과 입자의 구분이 가능하도록 적절한 밝기, 예를 들어, 약 18%의 반사율로 사진의 밝기를 조절하였다.

이러한 결과, 예를 들어, 도 1 내지 3과 같은 사진을 얻었다. 이와 같은 전체 입자들을 포함하는 이미지의 사진에서, 입자 상에 폭 2mm 이상, 길이 25 5mm 이상의 줄무늬가 형성된 입자들을 파악하였다. 참고로, 상기 폭 2mm 이상, 길이 5mm 이상의 줄무늬는 표면 가교층의 고흡수성 수지의 SHELL이 터지면서 관찰되는 것으로서, 이와 같이 SHELL이 팽윤에 의해 터진 자국에 의해 표면 가교 정도를 확인 및 평가할 수 있다.

도 1과 같이 고흡수성 수지 입자 상에 폭 2mm 이상, 길이 5mm 이상의 30 줄무늬가 형성된 입자들을 표면 가교된 고흡수성 입자로 평가하였다 또, 도 2

5 및 3과 같이 이러한 줄무늬가 형성되지 않은 입자를 표면 가교되지 않은 입자로 평가하였다. 참고로, 도 2는 단일 입자 상에 위 줄무늬가 형성되지 않은 표면 미가교된 고흡수성 수지 입자의 예시적 사진이며, 도 3은 복수의 입자들이 응집된 거대 입자의 예시적 사진으로서, 이러한 거대 입자 상에도
 5 상기 줄무늬가 관찰되지 않아 표면 가교되지 않은 것으로 평가하였다.

이러한 기준 하에, 동일 조건 하에 제조된 전체 고흡수성 수지의 입자들 중 상기 표면 가교된 입자의 개수 비율을 상기 표면 가교율로 산출하였다. 이러한 표면 가교율(%) = ["표면 가교된 입자로 평가된 입자 개수"/"사진 중의 전체 입자 개수"] x 100의 식에 따라 산출하였다.

10

실시예 1

아크릴산 100 g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 (Mw=523) 0.5 g, 50% 가성소다(NaOH) 83.3 g 및 물 89.8 g을 혼합하여, 단량체 농도가 45 중량%인 모노머 수용액 조성물비를 가지도록 제조하였다.

15

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

25

이어서, Meat Chopper(에스엘 기업, SM3-2) 분쇄기를 사용하고, 이에 축 제어를 위한 인버터(예를 들어, LS 산전, 모델명: iG5A)를 장착하는 한편, 10mm 직경의 홀을 갖는 다공판(개구율 25%)을 분쇄기의 토출구에 설치한 겔 분쇄기를 사용하여 겔 분쇄를 진행하였다. 보다 구체적으로, 상기 겔 분쇄기에 함수겔 중합체를 통과시키면서, 60Hz의 속도로 겔 분쇄기의 축을 회전시켜 겔 분쇄를 진행하였다.

30

이어서, 175 ℃ 온도의 열풍건조기에서 30분 동안 건조하고, 건조된 함수겔 중합체를 다음의 방법으로 분쇄하였다.

먼저, 분쇄기로는 푸드믹서 분쇄기(제조사: 한일, 모델명: HMF-3000S)를 사용하였고, 건조된 중합체 분말 500g을 상기 분쇄기에 넣고, 강도 "약"으로 15초 동안 분쇄하였으며, 추가로 500g을 더 사용하여 동일 방법으로 분쇄하였다.

5 이렇게 분쇄된 중합체 분말 1kg을 Restsch, AS200의 분급기에 투입하고, Amplitude 1.5mm로 5분 분급(분급 mesh 조합: #25/#30/#50/#100/PAN)하였으며, 각 분급분을 수집하였다. 또, #25의 체 위에서 수집된 거대 입자를 추가로 15초간 분쇄하였으며, 이러한 추가 분쇄를 2회 반복하였다.

10 위 방법으로, 입경 약 150 μm 내지 850 μm 인 중합체를 분급하여 얻었고, 이러한 방법으로 베이스 수지 분말을 얻은 후, 이의 FSR을 측정한 결과, 0.24 g/g·s로 확인되었다.

이후, 제조된 베이스 수지 분말 100 중량부를 기준으로, 에틸렌 카보네이트 0.4 중량부, 물 3.5 중량부, Aerosil 200의 흡드 실리카 입자 0.04 중량부, ST-O의 콜로이드 실리카 입자 0.01 중량부 및 한국 공개 특허 제 15 2015-0143167 호(한국 특허 출원 제 2014-0072343 호)의 제조예 1에 개시된 폴리카르복실산계 공중합체 0.05 중량부를 혼합하여 표면 처리액을 형성하였다. 이러한 표면 처리액을 베이스 수지 분말에 분사하고 상온에서 교반하여 베이스 수지 분말에 표면 처리액이 고르게 분포하도록 혼합하였다. 이후, 이러한 베이스 수지 분말을 표면 가교 반응기에 넣고 표면 가교 반응을 진행하였다.

20 이러한 표면 가교 반응기 내에서, 베이스 수지 분말은 20℃ 근방의 초기 온도에서 점진적으로 승온되는 것으로 확인되었고, 20분 경과 후에 185℃의 반응 최고 온도에 도달하도록 조작하였다. 이러한 반응 최고 온도에 도달한 이후에, 40분 동안 추가 반응시킨 후 최종 제조된 고흡수성 수지 샘플을 취하였다. 상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 25 내지 850 μm 인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다. 상기 고흡수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 1.0 중량% 미만이었다.

실시예 2

30 실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다. 이의 FSR을 측정한 결과, 0.24 g/g·s로 확인되었다.

이후, 베이스 수지 분말 100 중량부를 기준으로, 에틸렌 카보네이트 0.4 중량부, 물 3.5 중량부, Aerosil 200의 흡드 실리카 입자 0.04 중량부, ST-O의 콜로이드 실리카 입자 0.02 중량부 및 실시예 1과 동일한 폴리카르복실산계 공중합체 0.05 중량부를 혼합하여 표면 처리액을 형성하였다. 이어서, 실시예 5 1과 동일한 방법으로 표면 가교를 진행하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지 850 μm 인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다. 상기 고흡수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 1.0 중량% 미만이었다.

10 실시예 3

실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다. 이의 FSR을 측정한 결과, 0.24 g/g · s로 확인되었다.

이후, 베이스 수지 분말 100 중량부를 기준으로, 에틸렌 카보네이트 0.4 중량부, 물 3.5 중량부, Aerosil 200의 흡드 실리카 입자 0.04 중량부, ST-O의 15 콜로이드 실리카 입자 0.03 중량부 및 실시예 1과 동일한 폴리카르복실산계 공중합체 0.05 중량부를 혼합하여 표면 처리액을 형성하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교를 진행하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지 850 μm 인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다. 상기 고흡수성 수지의 제품에 20 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 1.0 중량% 미만이었다.

실시예 4

실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다. 이의 FSR을 측정한 결과, 0.24 g/g · s로 확인되었다.

이후, 베이스 수지 분말 100 중량부를 기준으로, 에틸렌 카보네이트 0.4 중량부, 물 3.5 중량부, Aerosil 200의 흡드 실리카 입자 0.04 중량부, ST-O의 25 콜로이드 실리카 입자 0.04 중량부 및 실시예 1과 동일한 폴리카르복실산계 공중합체 0.05 중량부를 혼합하여 표면 처리액을 형성하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교를 진행하였다.

30 상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지

850 μm 인 표면 가교된 고희수성 수지를 얻었다. 상기 고희수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 1.0 중량% 미만이었다.

실시예 5

5 실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다. 이의 FSR을 측정한 결과, 0.24 g/g·s로 확인되었다.

이후, 베이스 수지 분말 100 중량부를 기준으로, 에틸렌 카보네이트 0.4 중량부, 물 3.5 중량부, Aerosil 200의 흡드 실리카 입자 0.02 중량부, ST-O의 콜로이드 실리카 입자 0.06 중량부 및 실시예 1과 동일한 폴리카르복실산계
10 공중합체 0.05 중량부를 혼합하여 표면 처리액을 형성하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교를 진행하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지 850 μm 인 표면 가교된 고희수성 수지를 얻었다. 상기 고희수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 1.0 중량% 미만이었다.

15

실시예 6

실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다. 이의 FSR을 측정한 결과, 0.24 g/g·s로 확인되었다.

이후, 베이스 수지 분말 100 중량부를 기준으로, 에틸렌 카보네이트 0.4
20 중량부, 물 3.5 중량부, 메탄올 3.5 중량부, DM30S의 흡드 실리카 입자 0.02 중량부, ST-O의 콜로이드 실리카 입자 0.06 중량부 및 실시예 1과 동일한 폴리카르복실산계 공중합체 0.05 중량부를 혼합하여 표면 처리액을 형성하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교를 진행하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지
25 850 μm 인 표면 가교된 고희수성 수지를 얻었다. 상기 고희수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 1.0 중량% 미만이었다.

실시예 7

30 실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다. 이의 FSR을 측정한 결과, 0.24 g/g·s로 확인되었다.

이후, 베이스 수지 분말 100 중량부를 기준으로, 에틸렌 카보네이트 0.4 중량부, 물 3.5 중량부, 메탄올 3.5 중량부, DM30S의 흡드 실리카 입자 0.04 중량부, ST-O의 콜로이달 실리카 입자 0.06 중량부 및 실시예 1과 동일한 폴리카르복실산계 공중합체 0.05 중량부를 혼합하여 표면 처리액을 형성하였다. 5
이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교를 진행하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지 850 μm 인 표면 가교된 고희수성 수지를 얻었다. 상기 고희수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 1.0 중량% 미만이었다.

10 실시예 8

실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다. 이의 FSR을 측정한 결과, 0.24 g/g·s로 확인되었다.

이후, 베이스 수지 분말 100 중량부를 기준으로, 에틸렌 카보네이트 0.4 중량부, 물 3.5 중량부, 메탄올 3.5 중량부, Aerosil 200의 흡드 실리카 입자 15
0.04 중량부, ST-AK의 콜로이달 실리카 입자 0.06 중량부 및 실시예 1과 동일한 폴리카르복실산계 공중합체 0.05 중량부를 혼합하여 표면 처리액을 형성하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교를 진행하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지 850 μm 인 표면 가교된 고희수성 수지를 얻었다. 상기 고희수성 수지의 제품에 20
약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 1.0 중량% 미만이었다.

실시예 9

실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다. 이의 FSR을 측정한 결과, 0.24 g/g·s로 확인되었다.

이후, 베이스 수지 분말 100 중량부를 기준으로, 에틸렌 카보네이트 0.4 중량부, 물 3.5 중량부, 메탄올 3.5 중량부, DM30S의 흡드 실리카 입자 0.04 중량부, ST-AK의 콜로이달 실리카 입자 0.06 중량부 및 실시예 1과 동일한 폴리카르복실산계 공중합체 0.05 중량부를 혼합하여 표면 처리액을 형성하였다. 25
이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교를 진행하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지

850 μm인 표면 가교된 고희수성 수지를 얻었다. 상기 고희수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 1.0 중량% 미만이었다.

비교예 1

5 실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다. 이의 FSR을 측정한 결과, 0.24 g/g·s로 확인되었다.

이후, 베이스 수지 분말 100 중량부를 기준으로, 에틸렌 카보네이트 0.4 중량부, 물 3.5 중량부 및 실시예 1과 동일한 폴리카르복실산계 공중합체 0.05 중량부를 혼합하여 표면 처리액을 형성하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한
10 방법으로 표면 가교를 진행하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지 850 μm인 표면 가교된 고희수성 수지를 얻었다. 상기 고희수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 1.0 중량% 미만이었다.

15 **비교예 2**

실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다. 이의 FSR을 측정한 결과, 0.24 g/g·s로 확인되었다.

이후, 베이스 수지 분말 100 중량부를 기준으로, 1,3-프로판디올 0.4 중량부, 실시예 1과 동일한 폴리카르복실산계 공중합체 0.05 중량부 및 물 3.5
20 중량부를 혼합하여 표면 처리액을 형성하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교를 진행하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지 850 μm인 표면 가교된 고희수성 수지를 얻었다. 상기 고희수성 수지의 제품에 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 1.0 중량% 미만이었다.

25 **비교예 3**

실시예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지 분말을 제조하였다. 이의 FSR을 측정한 결과, 0.24 g/g·s로 확인되었다.

이후, 베이스 수지 분말 100 중량부를 기준으로, 1,3-프로판디올 0.4
30 중량부, 물 3.5 중량부, 황산알루미늄 0.5 중량부 및 실시예 1과 동일한

폴리카르복실산계 공중합체 0.05 중량부를 혼합하여 표면 처리액을 형성하였다. 이어서, 실시예 1과 동일한 방법으로 표면 가교를 진행하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지 850 μm 인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다. 상기 고흡수성 수지의 제품에
5 약 150 μm 이하의 입경을 갖는 미분의 함량은 1.0 중량% 미만이었다.

상기 실시예 1 내지 9 및 비교예 1 내지 3의 고흡수성 수지에 대하여 CRC, AUP, SFC, 겔 강도(G'), T-20 및 표면 가교율의 물성 측정 및 평가를 수행하였으며, 측정된 물성값은 하기 표 1에 나타낸 바와 같다.

10 [표 1]

	표면 가교율(%)	CRC(g/g)	AUP(g/g)	SFC($\cdot 10^7$ $\text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$)	T-20(s)	입자강도 (kgf)	겔 강도(Pa)
실시예 1	35.7	27.2	24.1	69	173	1.61	11405
실시예 2	40.8	27.4	23.5	84	152	1.73	11047
실시예 3	43.1	27.3	23.8	94	138	1.82	11153
실시예 4	45.6	27.6	24.4	116	145	2.01	12553
실시예 5	46.2	27.1	24.1	112	152	1.91	12027
실시예 6	42.1	27.3	23.7	90	140	1.58	11305
실시예 7	47.3	27.4	23.8	98	152	1.52	10069
실시예 8	42.1	27.9	23.6	87	156	1.55	11203
실시예 9	46.2	27.3	23.5	91	145	1.53	11032
비교예 1	26.0	26.2	21.6	47	160	1.23	9006
비교예 2	22.1	26.4	21.1	43	156	1.17	9001
비교예 3	26.3	25.8	21.8	48	133	1.10	9332

상기 표 1을 참고하면, 실시예는 비교예 대비 높은 표면 가교율과, 우수한 흡수 성능(특히, 가압 흡수능) 및 통액성, 그리고 뛰어난 입자 강도 및 겔 강도 등을 나타내는 것으로 확인되었다. 특히, 실시예에서는, 표면 가교시
15 다양한 콜로이달 실리카 입자 및 흡드 실리카 입자를 사용함에 따라, 우수한 물성이 발현되는 것으로 확인되었다.

【청구범위】

【청구항 1】

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제 1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및

5 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 카보네이트를 매개로 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함하는 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서,

 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능(CRC)이 25 내지 35 g/g이고,

10 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 0.7psi 하에서 1시간 동안의 가압 흡수능(AUP)이 23.5 내지 30 g/g이고,

 생리 식염수(0.685 중량% 염화 나트륨 수용액)의 흐름 유도성(SFC; $\cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$)이 60 내지 130($\cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$)이며,

 입자 강도가 1.5kgf 내지 2.5kgf인 고흡수성 수지.

15

【청구항 2】

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제 1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 및

20 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 카보네이트를 매개로 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함하는 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지로서,

 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능(CRC)이 25 내지 35 g/g이고,

25 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 0.7psi 하에서 1시간 동안의 가압 흡수능(AUP)이 23.5 내지 30 g/g이고,

 생리 식염수(0.685 중량% 염화 나트륨 수용액)의 흐름 유도성(SFC; $\cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$)이 60 내지 130($\cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$)이며,

30 고흡수성 수지 1g이 염화나트륨 및 탄소수 12 내지 14의 알코올 에톡실레이트 수용액 20g을 흡수하는 소요 시간을 나타내는 T-20이 100 내지 190초이고,

입자 강도가 1.5kgf 이상인 고흡수성 수지.

【청구항 3】

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 표면 가교층 상에 분산되어 있는
5 흡드실리카(fumed silica) 입자를 더 포함하는 고흡수성 수지.

【청구항 4】

제 3 항에 있어서, 상기 표면 가교층 상에 분산되어 있는 콜로이달
10 실리카(colloidal silica) 입자를 더 포함하는 고흡수성 수지.

【청구항 5】

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 고흡수성 수지에 1 시간 동안
생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)를 흡수시켜 팽윤시킨 후에 측정된
15 고흡수성 수지의 수평 방향 겔 강도(G')가 10,000 내지 15,000 Pa인 고흡수성
수지.

【청구항 6】

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 고흡수성 수지를 20ppmw의
Toluidine Blue O (TBO)를 첨가한 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨
20 수용액)에 16 시간 팽윤시킨 후 측정된 표면 가교율이 30% 내지 90%인
고흡수성 수지.

【청구항 7】

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화
25 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-
아크릴로일에탄. 술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-
(메트)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판
술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염; (메트)아크릴아미드, N-
30 치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-
히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트

또는 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4급화물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고흡수성 수지.

5

【청구항 8】

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 제 1 가교 중합체는 탄소수 8 내지 12의 비스(메트)아크릴아미드, 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메트)아크릴레이트 및 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메트)알릴에테르로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 내부 가교제의 존재 하에, 상기 단량체가 가교 중합된 고분자를 포함하는 고흡수성 수지.

10

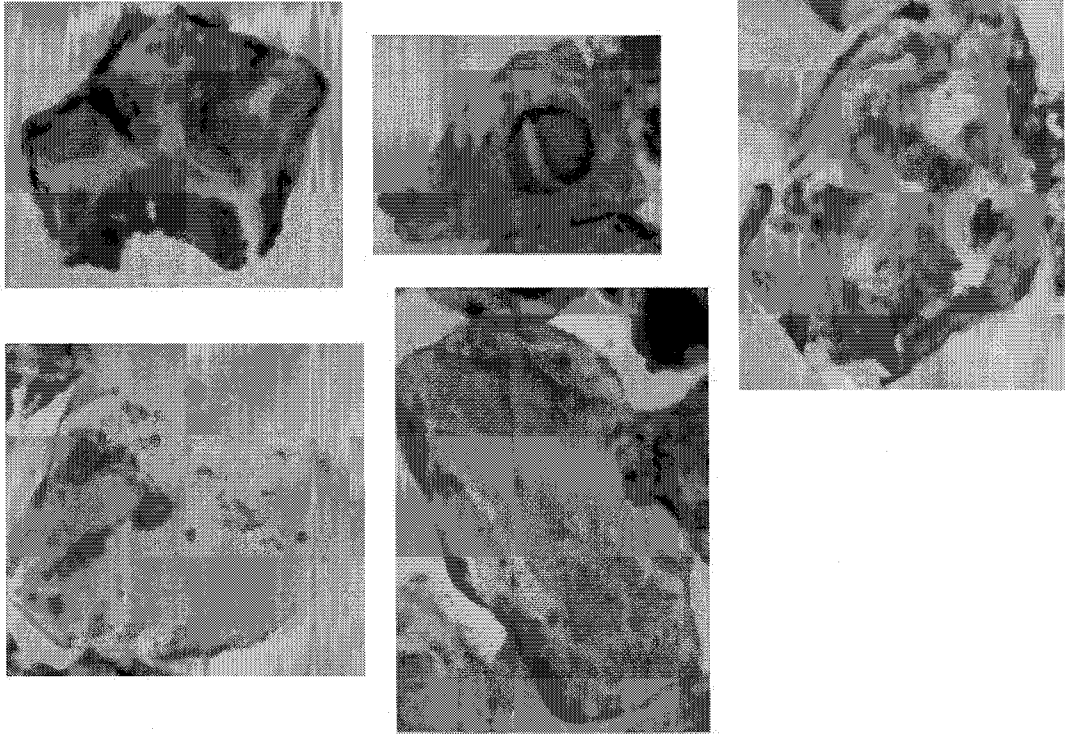
【청구항 9】

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 150 내지 850 μm 의 입경을 갖는 고흡수성 수지.

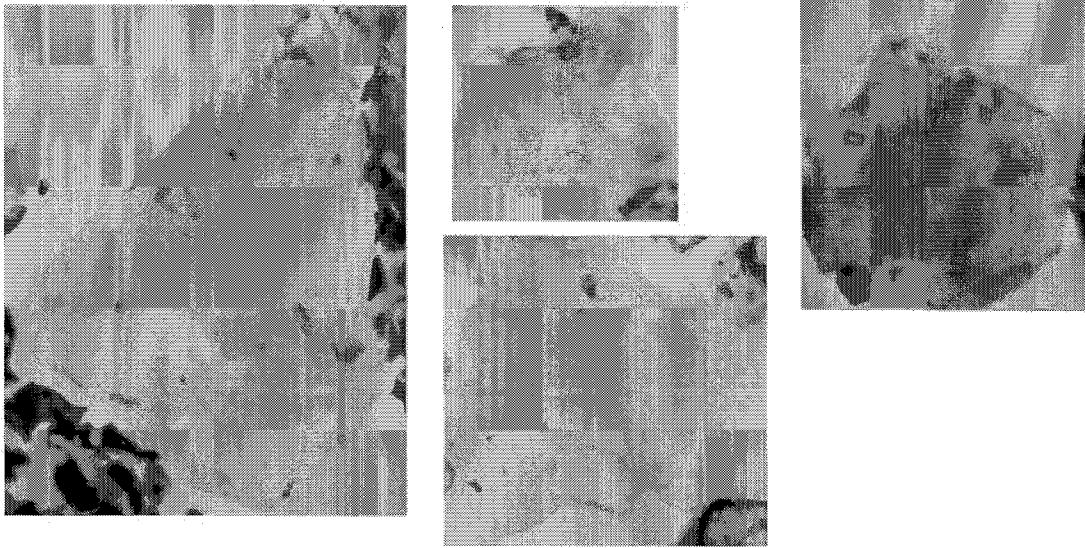
15

【도면】

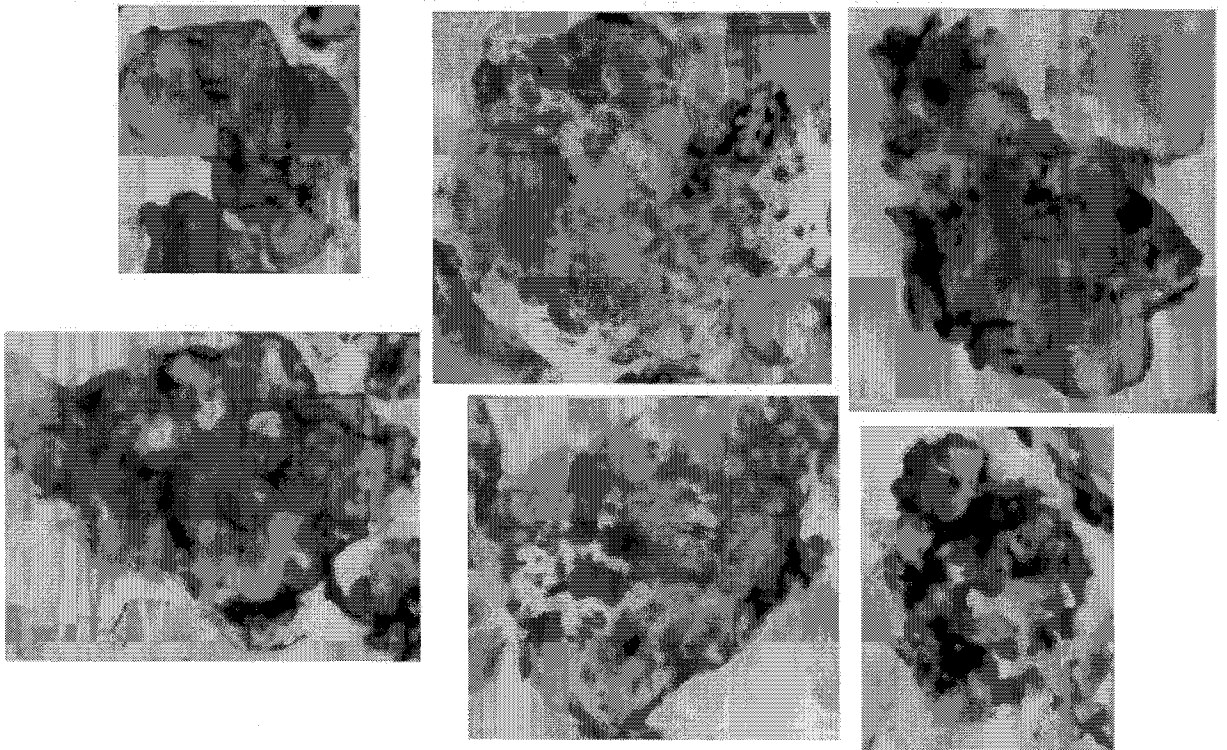
【도 1】



【도 2】



【도 3】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/000337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08F 20/18(2006.01)i, C08K 3/36(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 20/10; C09K 17/22; C08F 2/00; C08J 3/00; C08F 8/14; C08F 10/02; B01J 20/26; C08J 3/24; C08F 20/06; C08F 20/18; C08K 3/36

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: absorbing resin, super absorbent, diaper, centrifugation repairing performance, CRC, pressurizing absorption, AUP, flowage, SFC, strength

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0020030 A (LG CHEM, LTD.) 25 February 2015 See paragraphs [0024]-[0026], [0036], [0058], [0059], [0078], [0089], [0128], [0133], [0134]; examples 1, 2; and claims 1, 8-10, 16.	1-9
Y	KR 10-0143402 B1 (NIHON SHOKUBAI K.K.) 15 July 1998 See page 1, lines 18, 19; page 2, lines 19, 20; page 4, lines 56-61; page 5, lines 7-9.	1-9
A	KR 10-2015-0067729 A (LG CHEM, LTD.) 18 June 2015 See claims 1-9.	1-9
A	KR 10-2015-0142636 A (LG CHEM, LTD.) 22 December 2015 See claims 1-11.	1-9
A	JP 2009-531158 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 03 September 2009 See claims 1-24.	1-9

 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

28 APRIL 2017 (28.04.2017)

Date of mailing of the international search report

01 MAY 2017 (01.05.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/000337

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0020030 A	25/02/2015	KR 10-1527585 B1	09/06/2015
KR 10-0143402 B1	15/07/1998	CN 101059153 A	04/03/1992
		CN 101059153 C	19/11/1995
		EP 0450923 A2	09/10/1991
		EP 0450923 B1	21/11/2001
		JP 04-214734 A	05/08/1992
		JP 2539957 B2	02/10/1996
		US 5140076 A	18/08/1992
		KR 10-2015-0067729 A	18/06/2015
EP 3067370 A1	14/09/2016		
JP 2017-502108 A	19/01/2017		
KR 10-1700907 B1	31/01/2017		
US 2016-0311985 A1	27/10/2016		
WO 2015-088200 A1	18/06/2015		
KR 10-2015-0142636 A	22/12/2015		
JP 2009-531158 A	03/09/2009	CN 101410177 A	15/04/2009
		CN 101410177 B	27/06/2012
		CN 101410424 A	15/04/2009
		CN 101410424 B	24/08/2011
		CN 102698719 A	03/10/2012
		CN 102698719 B	27/04/2016
		EP 2010316 A1	07/01/2009
		EP 2010316 A4	09/03/2016
		EP 2013251 A1	14/01/2009
		EP 2013251 B1	14/09/2011
		JP 2009-531467 A	03/09/2009
		JP 2014-025075 A	06/02/2014
		JP 2015-221910 A	10/12/2015
		JP 5301159 B2	25/09/2013
		US 2009-0208748 A1	20/08/2009
		US 2009-0298685 A1	03/12/2009
		US 2012-0305842 A1	06/12/2012
		US 8198209 B2	12/06/2012
		US 8383746 B2	26/02/2013
		US 9180220 B2	10/11/2015
WO 2007-116777 A1	18/10/2007		
WO 2007-116778 A1	18/10/2007		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08F 20/18(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)j

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 3/075; C08F 2/10; C08F 20/10; C09K 17/22; C08F 2/00; C08J 3/00; C08F 8/14; C08F 10/02; B01J 20/26; C08J 3/24; C08F 20/06; C08F 20/18; C08K 3/36

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: 흡수성 수지, 고흡수, 기저귀, 원심분리보수능, CRC, 가압흡수, AUP, 통액성, SFC, 강도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0020030 A (주식회사 엘지화학) 2015.02.25 단락 [0024]-[0026], [0036], [0058], [0059], [0078], [0089], [0128], [0133], [0134]; 실시예 1, 2; 및 청구항 1, 8-10, 16 참조.	1-9
Y	KR 10-0143402 B1 (니혼 쇼쿠바이 가가꾸 고오교 가부시끼 가이샤) 1998.07.15 페이지 1, 라인 18, 19; 페이지 2, 라인 19, 20; 페이지 4, 라인 56-61; 페이지 5, 라인 7-9 참조.	1-9
A	KR 10-2015-0067729 A (주식회사 엘지화학) 2015.06.18 청구항 1-9 참조.	1-9
A	KR 10-2015-0142636 A (주식회사 엘지화학) 2015.12.22 청구항 1-11 참조.	1-9
A	JP 2009-531158 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2009.09.03 청구항 1-24 참조.	1-9

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

국제조사의 실제 완료일

2017년 04월 28일 (28.04.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 05월 01일 (01.05.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



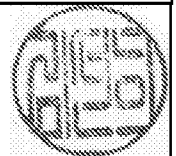
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김선희

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0020030 A	2015/02/25	KR 10-1527585 B1	2015/06/09
KR 10-0143402 B1	1998/07/15	CN 101059153 A	1992/03/04
		CN 101059153 C	1995/11/19
		EP 0450923 A2	1991/10/09
		EP 0450923 B1	2001/11/21
		JP 04-214734 A	1992/08/05
		JP 2539957 B2	1996/10/02
		US 5140076 A	1992/08/18
KR 10-2015-0067729 A	2015/06/18	CN 105814088 A	2016/07/27
		EP 3067370 A1	2016/09/14
		JP 2017-502108 A	2017/01/19
		KR 10-1700907 B1	2017/01/31
		US 2016-0311985 A1	2016/10/27
		WO 2015-088200 A1	2015/06/18
KR 10-2015-0142636 A	2015/12/22	CN 106459265 A	2017/02/22
JP 2009-531158 A	2009/09/03	CN 101410177 A	2009/04/15
		CN 101410177 B	2012/06/27
		CN 101410424 A	2009/04/15
		CN 101410424 B	2011/08/24
		CN 102698719 A	2012/10/03
		CN 102698719 B	2016/04/27
		EP 2010316 A1	2009/01/07
		EP 2010316 A4	2016/03/09
		EP 2013251 A1	2009/01/14
		EP 2013251 B1	2011/09/14
		JP 2009-531467 A	2009/09/03
		JP 2014-025075 A	2014/02/06
		JP 2015-221910 A	2015/12/10
		JP 5301159 B2	2013/09/25
		US 2009-0208748 A1	2009/08/20
		US 2009-0298685 A1	2009/12/03
		US 2012-0305842 A1	2012/12/06
		US 8198209 B2	2012/06/12
		US 8383746 B2	2013/02/26
		US 9180220 B2	2015/11/10
		WO 2007-116777 A1	2007/10/18
		WO 2007-116778 A1	2007/10/18