

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2017년 9월 14일 (14.09.2017)



(10) 국제공개번호  
WO 2017/155197 A1

- (51) 국제특허분류:  

C08J 3/24 (2006.01)	C08K 7/26 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)	C08K 3/34 (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01)	C08F 20/06 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)	C08L 33/02 (2006.01)
C08F 6/28 (2006.01)	
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/000057
  - (22) 국제출원일: 2017년 1월 3일 (03.01.2017)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보:  

10-2016-0029834 2016년 3월 11일 (11.03.2016)	KR
10-2016-0103024 2016년 8월 12일 (12.08.2016)	KR
  - (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
  - (72) 발명자: 윤형기 (YOON, Hyung Ki); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 남대우 (NAM, Dae Woo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이혜민 (LEE, Hyemin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한장선 (HAN, Chang Sun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 서성중 (SEO, Sung Jong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).
  - (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT & 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, 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))

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SUPERABSORBENT RESIN, AND SUPERABSORBENT RESIN

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지의 제조 방법, 및 고흡수성 수지

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a superabsorbent resin, which maintains excellent absorption performance and exhibits improved liquid permeability and absorption rate. The method for preparing a superabsorbent resin may comprise the steps of: performing cross-linking polymerization on a water-soluble ethylenically unsaturated monomer having an at least partially neutralized acidic group to form a hydrogel polymer comprising a cross-linked polymer, in the presence of an internal cross-linking agent; drying, pulverizing, and classifying the hydrogel polymer to form a base resin powder; and performing surface cross-linking on the base resin powder by using a surface cross-linking liquid containing a surface cross-linking agent of an alkylene carbonate having 2 to 5 carbon atoms, in the presence of hydrophobic silica particles having a contact angle of greater than 10° and smaller than or equal to 150° with respect to water and hydrophilic silica particles having a contact angle of smaller than or equal to 10° with respect to water.

(57) 요약서: 본 발명은 우수한 흡수 성능을 유지하면서도, 보다 향상된 통액성 및 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 고흡수성 수지의 제조 방법은 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 가교 중합체를 포함하는 함유겔 중합체를 형성하는 단계; 상기 함유겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 물에 대해 10° 초과 150° 이하의 접촉각을 갖는 소수성 실리카 입자 및 물에 대해 10° 이하의 접촉각을 갖는 친수성 실리카 입자의 존재 하에, 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 카보네이트의 표면 가교제를 포함하는 표면 가교액을 사용하여 상기 베이스 수지 분말을 표면 가교하는 단계를 포함할 수 있다.

WO 2017/155197 A1

【명세서】

【발명의 명칭】

고흡수성 수지의 제조 방법, 및 고흡수성 수지

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2016년 3월 11일자 한국 특허 출원 제10-2016-0029834호 및 2016년 8월 12일자 한국 특허 출원 제10-2016-0103024호에 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, 겔 강도 및 흡수 속도 등을 나타내는 고흡수성 수지 및 의 제조 방법에 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, 20 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 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 25 나오지 않아야 하며, 이에 더하여, 물을 흡수하여 부피 팽창(팽윤)된 상태에서도 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 30 흡수 속도 등 흡수 특성이 보다 향상된 고흡수성 수지를 제공하는데 많은

관심이 집중되고 있다. 이와 같은 빠른 흡수 속도 등 우수한 흡수 특성과, 향상된 통액성을 달성하기 위해서는, 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  
5 있게 된다.

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

이로 인해, 기본적인 흡수 성능을 우수하게 유지하면서도, 겔 강도,  
10 통액성 및 흡수 속도 등이 보다 향상된 고흡수성 수지의 제공을 가능케 하는 기술의 개발이 계속적으로 요구되고 있다.

**【발명의 내용】**

**【해결하려는 과제】**

본 발명은 우수한 흡수 성능을 유지하면서도, 보다 향상된 통액성, 겔  
15 강도 및 흡수 속도 등을 나타내는 고흡수성 수지 및 의 제조 방법을 제공하는 것이다.

**【과제의 해결 수단】**

본 발명은 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 가교 중합체를  
20 포함하는 함수겔 중합체를 형성하는 단계;

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

물에 대해 10° 초과 150° 이하의 접촉각을 갖는 소수성 실리카 입자 및 물에 대해 10° 이하의 접촉각을 갖는 친수성 실리카 입자의 존재  
25 하에, 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 카보네이트의 표면 가교제를 포함하는 표면 가교액을 사용하여 상기 베이스 수지 분말을 표면 가교하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

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

30 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가

표면 가교제를 매개로 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함하는 표면 가교층; 및

상기 표면 가교층 상에 분산되어 있고, 물에 대해 10° 이하의 접촉각을 갖는 친수성 실리카 입자를 포함하는 고흡수성 수지로서,

5 하기 식 1로 표시되는 EFFC가 24 내지 28g/g이고, 생리 식염수(0.685 중량% 염화 나트륨 수용액)의 흐름 유도성(SFC;  $\cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$ )이 85 내지 160 ( $\cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$ )이며, 겔 강도(G')가 9,000 내지 15,000 Pa인 고흡수성 수지를 제공한다:

[식 1]

10 
$$\text{EFFC} = (\text{CRC} + \text{AUP})/2$$

상기 식 1에서,

CRC는 상기 고흡수성 수지의 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능을 나타내며, AUP는 상기 15 고흡수성 수지의 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 0.7psi 하에서 1시간 동안의 가압 흡수능을 나타내고,

상기 겔 강도 (G')는 상기 고흡수성 수지에 1 시간 동안 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)를 흡수시켜 팽윤시킨 후에, 레오미터를 이용하여 측정된 고흡수성 수지의 수평 방향 겔 강도를 20 나타낸다.

이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법 등에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 하나의 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 발명의 권리 범위가 한정되는 것은 25 아니며, 발명의 권리 범위내에서 구현예에 대한 다양한 변형이 가능함은 당업자에게 자명하다.

추가적으로, 본 명세서 전체에서 특별한 언급이 없는 한 "포함" 또는 "함유"라 함은 어떤 구성요소(또는 구성 성분)를 별다른 제한없이 포함함을 지칭하며, 다른 구성요소(또는 구성 성분)의 부가를 제외하는 것으로 해석될 30 수 없다.

발명의 일 구현예에 따르면, 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 가교 중합체를 포함하는 함수겔 중합체를 형성하는 단계;

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

물에 대해  $10^\circ$  초과  $150^\circ$  이하의 접촉각을 갖는 소수성 실리카 입자 및 물에 대해  $10^\circ$  이하의 접촉각을 갖는 친수성 실리카 입자의 존재 하에, 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 카보네이트의 표면 가교제를 포함하는 표면 가교액을 사용하여 상기 베이스 수지 분말을 표면 가교하는 단계를  
10 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.

본 발명자들이 고흡수성 수지의 겔 강도, 통액성 및 흡수 속도를 보다 향상시키기 위해 계속적으로 연구한 결과, 고흡수성 수지의 제조 공정의 조건, 예를 들어, 후술하는 내부 가교제의 종류 및 함량과 중합 조건을 최적화하여 높은 겔 강도를 갖는 베이스 수지 분말을 얻고, 특정한 표면  
15 가교 조건(예를 들어, 특정한 실리카 입자, 보다 구체적으로 2종 이상의 친수성 및 소수성 실리카 입자를 표면 가교시에 동시 또는 분리 사용하는 등) 하에 표면 가교를 진행함에 따라, 이전에 알려진 것보다 크게 향상된 겔 강도, 통액성 및 흡수 속도를 나타내면서도 우수한 흡수 성능(무가압하 및 가압하 흡수량; 후술하는 CRC, AUP 및 EFFC 등)을 유지하는 고흡수성  
20 수지가 제공될 수 있음을 확인하였다.

특히, 소정의 접촉각 범위로 정의되는 특정한 실리카 입자를 표면 가교시에 사용하고, 일정한 승온 조건 등으로 표면 가교를 진행함에 따라, 상기 높은 겔 강도를 갖는 베이스 수지 분말 상에 일정 수준 이상의 두께를 갖는 표면 가교층이 균일하게 형성될 수 있는 것으로 보인다. 이는 특정한  
25 실리카 입자가 표면 가교층의 가교 구조 내에 균일하게 포함되어 이러한 가교 구조를 더욱 단단히 할 수 있을 뿐 아니라, 표면 가교시 상기 승온 조건 하에서 각 실리카 입자 주위로 표면 가교 반응이 적절히 일어나 적절한 가교 구조를 형성될 수 있기 때문으로 예측된다.

이에 따라, 상기 표면 가교층이 고흡수성 수지 입자 각각의 겔 강도를  
30 더욱 높일 수 있으므로, 일 구현예의 고흡수성 수지는 높은 겔 강도와 함께,

크게 향상된 SFC 및 통액성과, 이에 따른 향상된 흡수 속도를 나타낼 수 있다. 또한, 일 구현예의 방법으로 제조된 고흡수성 수지는 내부 가교 구조 및 표면 가교 구조가 최적화됨에 따라, 상대적으로 높은 EFFC(CRC 및 AUP의 산술 평균 값) 로 정의되는 우수한 흡수 성능을 유지할 수 있다.

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

10 이하, 일 구현예의 고흡수성 수지의 제조 방법에 대해 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

통상 고흡수성 수지는, 예를 들어, 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 중합시킨 후, 이를 건조, 분쇄 및 분급하고 표면 15 가교하여 제조될 수 있다. 구체적인 예에서, 상기 일 구현예의 제조 방법에서는, 상기 고흡수성 수지가 상기 단량체를 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합시켜 베이스 수지 분말을 얻은 후, 소정의 표면 가교제와, 소수성 및 친수성 실리카 입자의 존재 하에 상기 베이스 수지 분말을 표면 20 가교시킴으로서 얻을 수 있다.

특히, 내부 가교제의 종류 및 함량과 중합 조건 등을 조절하여 높은 겔 강도를 갖는 베이스 수지 분말을 얻고, 예를 들어, 특정한 실리카 입자, 보다 구체적으로 물에 대한 접촉각 범위로 정의되는 친수성 및 소수성 실리카 입자를 사용하여 표면 가교를 진행함에 따라, 상술한 우수한 물성 및 25 효과 등을 나타내는 고흡수성 수지가 제조될 수 있음이 확인되었다. 바람직한 일 예에서, 이러한 일 구현예의 제조 방법에서는, 특징적으로 이하와 같은 친수성 실리카 입자, 보다 구체적으로 이하와 같은 친수성 및 소수성 실리카 입자를 표면 가교시에 사용할 수 있다.

먼저, 상기 일 구현예의 제조 방법에서는, 표면 가교시 물에 대해 10° 30 초과, 또는 10° 초과 150° 이하, 보다 적절하게는 12° 내지 150° 의

접촉각을 갖는 소수성 실리카 입자와, 물에 대해  $10^\circ$  이하, 또는 1 내지  $10^\circ$ 의 접촉각을 갖는 친수성 실리카 입자를 사용할 수 있다. 이에 따라, 일 구현예의 방법으로 제조된 고흡수성 수지는 상기 베이스 수지 분말의 표면 위, 예를 들어, 표면 가교층 상에 분산되어 있는 친수성 실리카 입자 및/또는 소수성 실리카 입자를 더 포함할 수 있다. 이 때, 상기 친수성 실리카 입자 또는 소수성 실리카 입자가 표면 가교층 상에 분산되어 있다 함은 이들 각각의 실리카 입자가 상기 표면 가교층의 가교 구조 내에 포함/분산되어 있거나, 상기 표면 가교층 표면에 박혀 있음을 의미할 수 있다.

한편, 구체적인 일 예에서, 상기 소수성 실리카 입자는 이하에 더욱 상세히 설명하는 바와 같이, 표면 가교액에 포함되어 처리되거나, 혹은 표면 가교 전에 상기 베이스 수지 분말 상에 별도로 혼합 및 처리될 수도 있다. 따라서, 이러한 소수성 실리카 입자는, 예를 들어, 적어도 일부가 베이스 수지 분말의 표면 위, 예를 들어, 상기 표면 가교층 내에 존재할 수 있으며, 이의 일부는 베이스 수지 분말의 표면에 박힌 상태로 존재할 수 있다. 또한, 상기 친수성 실리카 입자는 상기 표면 가교층 상에 분산되어, 이에 포함된 가교 구조 내에 존재하거나, 그 일부는 표면 가교층 표면에 박힌 상태로 존재할 수 있다.

상술한 방법으로 소수성 및 친수성 실리카 입자를 처리함에 따라, 이들 친수성 및/또는 소수성 실리카 입자가 표면 가교액을 효율적으로 둘러쌀 수 있다. 이 때문에, 표면 가교액이 국부적으로 베이스 수지 분말의 일부에만 빠르게 흡수되는 것을 억제할 수 있고, 베이스 수지 분말 전면에서 걸쳐 균일하게 도포될 수 있다. 따라서, 표면 가교가 균일하게 이루어질 수 있으며, 이들 실리카 입자 역시 표면 가교층 상에 균일하게 분포될 수 있다.

이와 같이 통액성 향상을 위한 친수성 및/또는 소수성 실리카 입자가 적어도 표면 가교층 상에 존재하고, 표면 가교액이 균일하게 도포되어 표면 가교가 베이스 수지 분말 위에서 균일하게 이루어짐에 따라, 이에 의한 향상된 통액성 등 우수한 물성이 장기간 동안 발현 및 유지될 수 있다.

상기 소수성 실리카 입자로는 상술한 접촉각 범위를 갖는 상용화된 소수성 실리카 입자의 1종 이상을 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있고, 보다 적절하게는 상기 소수성 실리카 입자를 표면 가교액에 포함시켜

사용할 경우, 표면 가교액에 대한 분산성 등의 측면에서 10° 초과 50° 이하의 접촉각을 갖는 입자를 사용하거나, 50° 내지 150° 이하의 접촉각을 갖는 입자를 별도의 분산제와 함께 사용할 수도 있다.

5 그리고, 상기 소수성 실리카 입자를 표면 가교 전에 베이스 수지 분말에 별도로 첨가 및 혼합하여 처리할 경우, 보다 효과적인 통액성 및 흡수 속도의 향상 측면에서 50° 내지 150° 이하의 접촉각을 갖는 입자를 보다 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 상기 친수성 실리카 입자로는 상기 10° 이하의 접촉각 범위를 갖는 상용화된 수분산성 실리카 입자의 1종 이상을 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다.

10 보다 구체적으로, 상기 소수성 실리카 입자로는 상품명: **DM30S** 또는 **Aerosil** 등으로 되는 소수성 실리카 입자를 적절히 사용할 수 있고, 상기 친수성 실리카 입자로는 상품명: **ST-O** 또는 **ST-AK** 등으로 되는 수분산성 실리카 입자를 적절히 사용하여, 고흡수성 수지의 통액성이나 흡수 속도 등을 보다 향상시킬 수 있다.

15 그리고, 상기 친수성 및 소수성 실리카 입자를 각각 구분하는 물에 대한 접촉각은 유리 기판 상에서 측정된 각 실리카 입자의 물에 대한 접촉각으로 정의될 수 있다.

한편, 일 구현예의 고흡수성 수지의 제조 방법에서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 20 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염; (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트,

25 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 포함할 수 있다.

30 이중에서도, 아크릴산 또는 이의 염, 예를 들어, 아크릴산의 적어도 일부가



중화된 아크릴산 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.

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 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, 내부 가교 구조가 최적화되고 높은 겔 강도를 갖는 베이스 수지 분말 등이 얻어질 수 있고, 이를 통해 우수한 물성을 충족하는 고흡수성 수지가 보다 적절히 얻어질 수 있다.

또, 상기 특정 내부 가교제를 단량체에 포함된 미중화 상태의 아크릴산 1몰을 기준으로, 0.005 몰 이상, 혹은 0.005 내지 0.1 몰, 혹은 0.005 내지 0.05 몰(혹은 아크릴산의 100 중량부 대비 0.3 중량부 이상, 혹은 0.3 내지 0.6 중량부)의 비율로 사용할 수 있다. 이러한 내부 가교제의 함량 범위에 따라, 표면 가교 전의 겔 강도가 높은 베이스 수지 분말을 적절히 얻을 수 있고, 일 구현예의 방법을 통해 우수한 물성을 갖는 고흡수성 수지를 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, 이러한 분쇄 및 분급 등의 공정을 통해, 베이스 수지 분말 및 이로부터 얻어지는 고흡수성 수지는 150 내지 850 $\mu\text{m}$ 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 $\mu\text{m}$ 의 입경을 가지며, 150 $\mu\text{m}$  미만의 입경을 갖는 미분이 3 중량% 미만, 혹은 1.5 중량% 미만으로 될 수 있다.

5 이와 같이 상기 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지의 입경 분포가 바람직한 범위로 조절됨에 따라, 상기 고흡수성 수지가 이미 상술한 우수한 물성을 보다 적절히 나타낼 수 있다.

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

상기 고흡수성 수지의 제조 방법은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제 및 중합개시체를 포함하는 단량체 조성물에 열 중합 또는 광 중합을 진행하여 가교 중합체를 포함하는 함수겔 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔 중합체를 건조하는 단계; 상기 건조된 중합체를 분쇄 및  
15 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 상기 소수성 및 친수성 실리카 입자의 존재 하에, 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 카보네이트의 표면 가교제를 포함하는 표면 가교액을 사용하여 상기 베이스 수지 분말을 표면 가교하는 단계를 포함할 수 있다.

이러한 제조 방법에서, 상기 단량체 조성물은 수용성 에틸렌계 불포화  
20 단량체, 내부 가교제 및 중합 개시체를 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  
25 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 함수겔 중합체의 분쇄 효율이 낮게 나타나는 등 공정상 문제가 생길 수 있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.

30 또한, 상기 중합 개시체는 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( $\alpha$ -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 0.01 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.

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, 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.

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.

그리고, 상기 단량체 조성물에 함께 포함되는 내부 가교제의 종류에 대해서는 이미 상술한 바와 같으며, 이러한 내부 가교제는 상기 단량체 조성물에 대하여 0.01 내지 0.5 중량%의 농도로 포함되어, 중합된 고분자를 가교시킬 수 있다. 또한, 이미 상술한 바와 같이, 상기 내부 가교제는 단량체 중에 포함된 미중화 상태의 아크릴산 1몰을 기준으로, 0.005 몰 이상, 혹은 0.005 내지 0.1 몰, 혹은 0.005 내지 0.05 몰(혹은 아크릴산의 100 중량부 대비 0.3 중량부 이상, 혹은 0.3 내지 0.6 중량부)의 비율로 사용될 수 있다. 이러한 내부 가교제가 이러한 함량 범위로 사용됨에 따라, 베이스 수지 분말의 높은 겔 강도가 적절히 달성될 수 있고, 이를 사용해 이미 상술한 일 구현예의 물성을 보다 적절히 충족하는 고흡수성 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, 5 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.

10 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 15 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 20 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.

25 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 30 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.

5            이때 이와 같은 방법으로 얻어진 함수겔 중합체의 통상 함수율은 40 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  
10            수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180℃에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

              다음에, 얻어진 함수겔 중합체를 건조하는 단계를 수행한다.

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

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

              이때 조분쇄 단계는 함수겔 중합체의 입경이 2 내지 15mm로 되도록 분쇄할 수 있다.

25            입경이 2 mm 미만으로 분쇄하는 것은 함수겔 중합체의 높은 함수율로 인해 기술적으로 용이하지 않으며, 또한 분쇄된 입자 간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있다. 한편, 입경이 15 mm 초과로 분쇄하는 경우, 추후 이루어지는 건조 단계의 효율 증대 효과가 미미할 수 있다.

30            상기와 같이 조분쇄되거나, 혹은 조분쇄 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 고흥수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250 °C를 초과하는 경우, 지나치게 중합체 표면만 건조되어, 추후 이루어지는 분쇄 공정에서 미분이 발생할 수도 있고, 최종  
 5 형성되는 고흥수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 따라서 바람직하게는 상기 건조는 150 내지 200 °C의 온도에서, 더욱 바람직하게는 160 내지 180 °C의 온도에서 진행될 수 있다.

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

10 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.

15 다음에, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체를 분쇄하는 단계를 수행한다.

분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 150 내지 850 $\mu$ 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),  
 20 디스크 밀(disc mill) 또는 조그 밀(jog mill) 등을 사용할 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.

그리고, 이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흥수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 분쇄 후 얻어지는 중합체 분말을 입경에 따라 분급하는 별도의 과정을 거칠 수 있다. 바람직하게는 입경이 150 내지  
 25 850 $\mu$ 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.

한편, 상술한 분쇄 및/또는 분급 공정을 거쳐 베이스 수지 분말을 얻은  
 30 후에는, 표면 가교 공정을 통해 일 구현예의 고흥수성 수지를 제조할 수

있다. 이러한 표면 가교 공정에서 사용 가능한 친수성 및/또는 소수성 실리카 입자의 종류에 관해서는 이미 상술한 바 있으므로, 관련 설명은 생략한다.

이러한 표면 가교 공정에서는, 일 예에서, 상기 소수성 실리카 입자, 5  
상기 친수성 실리카 입자, 및 상기 표면 가교제를 포함하는 표면 가교액의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하여 표면 가교하는 방법으로 진행할 수도 있지만, 다른 예에서, 상기 베이스 수지 분말 상에 소수성 실리카 입자를 먼저 혼합 및 첨가하여 처리한 후, 상기 친수성 실리카 입자, 및 상기 표면 가교제를 포함하는 표면 가교액의 존재 하에, 상기 베이스 10  
수지 분말을 열처리하여 표면 가교하는 방법으로 진행할 수도 있다.

또, 상기 일 예에 따른 방법에서는, 소수성 실리카 입자를 표면 가교액에 적절히 분산시켜 사용하기 위해,  $10^\circ$  초과  $50^\circ$  이하의 접촉각을 갖는 입자(즉, 상대적으로 작은 소수성을 나타내는 실리카 입자)를 15  
사용하거나,  $50^\circ$  내지  $150^\circ$  이하의 접촉각을 갖는 입자를 별도의 분산제와 함께 사용할 수도 있다. 이러한 분산제로는 소수성 실리카 입자를 수용매 등 극성 용매에 분산시키기 위해 사용되던 분산제를 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있으며, 예를 들어, Tween계 분산제, Span계 분산제, 또는 다당류계 분산제 등을 사용할 수 있다.

그리고, 상기 소수성 실리카 입자를 별도로 먼저 처리하는 다른 예의 20  
방법에서는, 베이스 수지 분말에 소수성 실리카 입자를 고체 상태로 혼합하여 그 표면을 건식 처리할 수 있는데, 이의 처리 방법은 일반적인 무기 분말의 건식 처리 및/또는 혼합 방법에 따를 수 있다.

또, 상기 소수성 실리카 입자 및 친수성 실리카 입자는 각각 상기 베이스 수지 분말의 100 중량부에 대해, 0.0001 내지 0.3 중량부, 혹은 25  
0.001 내지 0.1 중량부의 함량으로 사용될 수 있다. 이로서, 각 실리카 입자의 사용에 따라, 고흡수성 수지의 통액성 및 흡수 속도를 보다 효과적으로 향상시킬 수 있다.

그리고, 친수성 실리카 입자 및 표면 가교제와, 선택적으로 소수성 실리카 입자를 포함하는 상기 표면 가교액을 베이스 수지 분말에 첨가하는 30  
방법에 대해서도 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.

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

그리고, 상기 표면 가교액은 추가적으로 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.

부가하여, 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 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.

한편, 상기 표면 가교 단계는, 상기 표면 가교액이 첨가된 베이스 수지 분말에 대해 140℃ 내지 200℃, 혹은 150℃ 내지 190℃의 반응 최고 온도에서 5분 내지 80분, 또는 10분 내지 70분, 또는 20분 내지 65분 동안 열처리를 진행하여 표면 가교 반응을 진행시키는 방법으로 진행할 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 표면 가교 단계는 20℃ 내지 130℃, 혹은 40℃ 내지 120℃의 초기 온도에서 10분 내지 40분에 걸쳐 상기 반응 최고 온도로 승온하고, 상기 최고 온도를 5분 내지 80분 동안 유지하여 열처리함으로서 진행될 수 있다.

이러한 표면 가교 공정 조건(특히, 승온 조건 및 반응 최고

온도에서의 반응 조건)의 충족에 의해 우수한 통액성 및 흡수 속도 등을 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.

10

한편, 상술한 방법으로 제조된 고흡수성 수지는 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 제 1 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지 분말; 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함하는 표면 가교층; 및 상기 표면 가교층 상에 분산되어 있고, 물에 대해 10° 이하의 접촉각을 갖는 친수성 실리카 입자를 포함하는 것으로 될 수 있다. 이러한 고흡수성 수지는 상기 표면 가교층 상에 분산되어 있고, 물에 대해 10° 초과 150° 이하의 접촉각을 갖는 소수성 실리카 입자를 더 포함할 수 있다.

20

또, 이미 상술한 바와 같이, 상기 친수성 및/또는 소수성 실리카 입자는 상기 표면 가교층 내의 가교 구조에 포함되어 분산되어 있거나, 상기 표면 가교층 표면에 박혀 있는 상태로 존재할 수 있다.

25

이러한 고흡수성 수지는 표면 가교시 친수성 및/또는 소수성 실리카 입자가 사용되고, 이미 상술한 소정의 조건 하에 베이스 수지 분말이 제조되고, 표면 가교 공정이 진행됨에 따라, 표면 가교층 상에 친수성 및/또는 소수성 실리카 입자가 균일하게 분산된 형태를 가지게 되며, 더 나아가 보다 향상된 통액성, 겔 강도 및 흡수 속도 등과 함께 우수한 흡수 성능을 나타낼 수 있다. 이러한 고흡수성 수지의 제반 물성은 후술하는 각 물성 값들에 의해 정의될 수 있다.

30

먼저, 상기 고흡수성 수지는 원심분리 보수능(CRC)이 25 내지 35 g/g, 혹은 26 내지 31 g/g로 될 수 있다. 이와 같이, 일 구현예의 방법으로 제조된 고흡수성 수지는 무가압 하에서 우수한 흡수성을 나타낼 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]

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

상기 계산식 1에서,

10  $W_0(g)$ 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,  $W_2(g)$ 는 상온에서 생리 식염수에 고흡수성 수지를 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에, 15 고흡수성 수지를 포함하여 측정된 장치 무게이다.

또한, 상기 고흡수성 수지는 상기 가압 흡수능(AUP)이 24 내지 30 g/g, 혹은 24.2 내지 27 g/g로 될 수 있다. 이와 같이, 상기 고흡수성 수지는 가압 하에서도 우수한 흡수성을 나타낼 수 있다.

이러한 가압 흡수능(AUP)은 고흡수성 수지를 1 시간에 걸쳐 0.7 psi의 20 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,

25  $W_0(g)$ 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.

30 일 구현예의 방법으로 제조된 고흡수성 수지가 상술한 범위의

원심분리 보수능(CRC) 및 가압 흡수능(AUP)을 나타냄에 따라, 상기 고흡수성 수지는 하기 식 1로 정의되는 EFFC가 24 내지 28g/g, 혹은 24.6 내지 28g/g으로 될 수 있다.

[식 1]

5             $EFFC = (CRC + AUP)/2$

상기 식 1에서,

CRC는 상기 고흡수성 수지의 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능을 나타내며,

10            AUP는 상기 고흡수성 수지의 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 0.7psi 하에서 1시간 동안의 가압 흡수능을 나타낸다.

이와 같이, 상기 고흡수성 수지는 기본적인 흡수력 및 가압 하 흡수력 등의 흡수 성능이 우수하게 발현될 수 있다.

또, 상술한 고흡수성 수지는 생리 식염수에 대한 생리 식염수 흐름 유도성(SFC)이 30 내지  $160 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$ , 또는 85 내지  $160 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$ , 또는 85 내지  $120 \cdot 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$  일 수 있다. 이와 같이, 상기 고흡수성 수지는 이전에 알려진 것보다 향상된 통액성을 나타낼 수 있다. 이는 표면 가교층에 소정의 실리카 입자 등이 포함되어 일정 수준 이상의 두께를 갖는 표면 가교층이 균일하게 형성됨에 따른 것으로 보인다.

20            이러한 생리 식염수 흐름 유도성(SFC)은 이전부터 당업자에게 잘 알려진 방법, 예를 들어, 미국공개특허 제2009-0131255호의 컬럼 16의 [0184] 내지 [0189]에 개시된 방법에 따라, 측정 및 산출할 수 있다.

그리고, 상술한 고흡수성 수지는 이러한 고흡수성 수지에 1 시간 동안 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)를 흡수시켜 팽윤시킨 후에, 레오미터를 이용하여 고흡수성 수지의 수평 방향 겔 강도(G')를 측정하였을 때, 상기 겔 강도(G')가 9,000 내지 15,000 Pa, 혹은 9,000 내지 13,000 Pa으로 될 수 있다.

30            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

5 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 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:

- 10 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;
- 15 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.

20

상술한 바와 같이, 일 구현예의 방법에 따라 얻어진 고흡수성 수지는 보수능과 가압 흡수능 등의 흡수 성능이 우수하게 유지되며, 보다 향상된 통액성, 겔 강도 및 흡수 속도 등을 충족할 수 있다. 따라서, 기저귀 등 위생재, 특히, 펄프의 함량이 감소된 초박형 위생재 등을 적절하게 사용될 수 있다.

25

**【발명의 효과】**

본 발명에 따르면, 보수능과 가압 흡수능 등의 흡수 성능이 우수하게 유지되며, 보다 향상된 통액성, 겔 강도 및 흡수 속도 등을 나타내는 고흡수성 수지가 제조 및 제공될 수 있다.

30

이러한 고흡수성 수지는 기저귀 등 위생재, 특히, 펄프의 함량이

감소된 초박형 위생재 등을 적절하게 사용될 수 있다.

【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.

이하의 실시예 및 비교예에서, 소수성 실리카 입자 및 친수성 실리카 입자의 물에 대한 접촉각은 다음과 같이 측정하였다.

먼저, 소수성 실리카 입자는 5 중량%의 농도로 메틸렌클로라이드 용매에 분산시킨 코팅액을 사용하였다. 이러한 코팅액을 웨이퍼에 스펀코팅한 후, 이러한 코팅층 상에 물을 dropwise로 떨어뜨려 접촉각을 측정하였다. 이렇게 측정된 접촉각을 상기 소수성 실리카 입자의 물에 대한 접촉각으로 정의하여 그 측정값을 하기 표 1에 나타내었다.

또, 친수성 실리카 입자의 경우, 20 중량%의 농도로 물에 분산된 코팅액을 사용한 것을 제외하고는, 소수성 실리카 입자와 동일한 방법으로 물에 대한 접촉각을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

실리카 입자	상품명	물에 대한 접촉각(° )
소수성 실리카 입자	Aerosil 200	14
친수성 실리카 입자	ST-O	3

또, 이하의 실시예 및 비교예에서, 각 고흡수성 수지의 물성은 다음의 방법으로 측정 및 평가하였다.

(1) 입경평가

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.

**(2) 원심분리 보수능 (CRC, Centrifuge Retention Capacity)**

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<sub>0</sub>(g, 약 0.2g)을 부직포제의 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 250G로 3분간 물기를 뺀 후에 봉투의 질량 W<sub>2</sub>(g)을 측정했다. 또 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 W<sub>1</sub>(g)을 측정했다.

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

[계산식 1]

15 
$$CRC(g/g) = \{[W_2(g) - W_1(g) - W_0(g)]/W_0(g)\}$$

상기 계산식 1에서,

W<sub>0</sub>(g)는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고,

W<sub>1</sub>(g)는 고흡수성 수지를 사용하지 않고, 생리 식염수에 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정된 장치 무게이고,

W<sub>2</sub>(g)는 상온에서 생리 식염수에 고흡수성 수지를 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에, 고흡수성 수지를 포함하여 측정된 장치 무게이다.

25 **(3) 가압 흡수능(Absorbing under Pressure, AUP)**

실시예 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.

30 먼저, 내경 60 mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh

철망을 장착시켰다. 23±2℃의 온도 및 45%의 상대 습도 조건하에서 철망상에 실시예 1~6 및 비교예 1~3으로 얻어진 수지 W<sub>0</sub>(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  
 5    없고, 상하의 움직임이 방해 받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 중량 W<sub>3</sub>(g)을 측정하였다.

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  
 10    1장을 실었다. 여과지 위에 상기 측정장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1 시간 동안 흡수하였다. 1 시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 W<sub>4</sub>(g)을 측정하였다.

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

15    [계산식 2]

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

상기 계산식 2에서,

W<sub>0</sub>(g)는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고,

20    W<sub>3</sub>(g)는 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고,

W<sub>4</sub>(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.

25    **(4) 생리 식염수 흐름 유도성(SFC; saline flow conductivity)**

미국공개특허 제2009-0131255호의 컬럼 16의 [0184] 내지 [0189]에 개시된 방법에 따라 측정하였다.

30    **(5) 겔 강도(Gel Strength; G')**

실시예 및 비교예의 고흡수성 수지/베이스 수지 분말에 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  
5 분 동안 제거하고, 겔에 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,  
10 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 변형 을 증가시키면서, 저장 탄성률 (storage modulus)과, 손실 탄성률 (loss modulus)이 일정한 선형 점탄성 상태 (linear viscoelastic regime) 구간의  
15 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  
20 방향 겔 강도를 구하였다. 참고로, 손실 탄성률은 저장 탄성률에 비해 매우 작은 값으로 측정된다.

### 실시예 1:

25℃로 미리 냉각된 열매체가 순환되는 자켓으로 둘러싸인 2L 용량의  
25 유리 반응기에, 아크릴산 500 g, 내부 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 (PEGDA; Mw=500) 2 g 및 알릴아크릴레이트 0.25g을 주입하고, IRGACURE 819의 개시제를 전체 아크릴산에 대해 100ppmw의 함량으로 주입하였다.

이어서, 상기 유리 반응기에 24중량% 가성소다(NaOH) 수용액 720g을  
30 서서히 가하여 혼합하였다. 상기 가성소다 용액의 적가시에, 중화열에 의해

단량체 조성물의 온도가 약 72℃까지 상승하여, 약 45℃로 냉각될 때까지 대기하였다. 이후, 위와 같이 얻어진 단량체 조성물 중의 아크릴산의 중화율은 약 70몰%로 확인되었다.

5 상기 단량체 조성물의 온도가 약 45℃로 냉각된 후, 상기 혼합 용액에 미리 준비한 과황산나트륨용액 28 g(물에 4 중량%로 희석함)을 주입하고 혼합하였다.

10 이어서, 위 단량체 조성물에 1분간 광을 조사하고, 유리 반응기의 온도를 75℃로 올려 3분간 중합 반응을 진행하였다. 상기 중합 결과 얻어진 중합체를 미트 초퍼(meat chopper)를 사용해 직경이 약 13mm인 홀을 통과시켜 크럼(crump) 상태의 조분쇄된 중합체를 얻었다.

15 계속하여, 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에서, 상기 크럼 상태의 중합체를 건조시켰다. 구체적으로, 180℃의 핫 에어를 15분간 하방에서 상방으로 흐르게 하고, 다시 15분간 상방에서 하방으로 흐르게 하여, 상기 크럼 상태의 중합체를 균일하게 건조시켰으며, 최종 건조된 중합체의 함수율이 약 2 중량% 이하가 되도록 조절하였다.

건조된 중합체를 분쇄기로 분쇄한 다음, 분급하여 입경 약 150 μm 내지 850 μm인 베이스 수지 분말을 얻었다.

20 상기 베이스 수지 분말의 100 g에 대해, Aerosil 200의 소수성 실리카 입자 0.04g, ST-O의 친수성 실리카 입자 0.04 g, 에틸렌 카보네이트 1.5g, 한국 공개 특허 제 2015-0143167 호(한국 특허 출원 제 2014-0072343 호)의 제조예 1에 개시된 폴리카르복실산계 공중합체 0.05g 및 용매로서 물의 4.0g를 포함하는 표면 처리액을 형성하였다. 이러한 표면 가교액을 베이스 수지 분말에 분사하고 상온에서 교반하여 베이스 수지 분말에 표면 처리액이 고르게 분포하도록 혼합하였다. 이후, 이러한 베이스 수지 분말을 25 표면 가교 반응기에 넣고 표면 가교 반응을 진행하였다.

30 이러한 표면 가교 반응기 내에서, 베이스 수지 분말은 180℃ 근방의 초기 온도에서 점진적으로 승온되는 것으로 확인되었고, 30분 경과 후에 190℃의 반응 최고 온도에 도달하도록 조작하였다. 이러한 반응 최고 온도에 도달한 이후에, 65분 동안 추가 반응시킨 후 최종 제조된 고흡수성 수지 샘플을 취하였다. 상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여

입경이 약 150 내지 850  $\mu\text{m}$ 인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

### 실시예 2:

상기 실시예 1과 동일한 방법을 얻은 베이스 수지 분말의 100 g에  
 5 대해, Aerosil 200의 소수성 실리카 입자 0.02g, ST-O의 친수성 실리카 입자  
 0.02 g, 에틸렌 카보네이트 1.5g, 한국 공개 특허 제 2015-0143167 호(한국  
 특허 출원 제 2014-0072343 호)의 제조예 1에 개시된 폴리카르복실산계  
 공중합체 0.05g 및 용매로서 물의 4.0g를 포함하는 표면 처리액을 형성하여  
 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를  
 10 제조하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지  
 850  $\mu\text{m}$ 인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

### 실시예 3:

상기 실시예 1과 동일한 방법을 얻은 베이스 수지 분말의 100 g에  
 15 대해, Aerosil 200의 소수성 실리카 입자 0.03g, ST-O의 친수성 실리카 입자  
 0.03 g, 에틸렌 카보네이트 1.5g, 한국 공개 특허 제 2015-0143167 호(한국  
 특허 출원 제 2014-0072343 호)의 제조예 1에 개시된 폴리카르복실산계  
 공중합체 0.05g 및 용매로서 물의 4.0g를 포함하는 표면 처리액을 형성하여  
 20 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를  
 제조하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지  
 850  $\mu\text{m}$ 인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

### 실시예 4:

상기 실시예 1과 동일한 방법을 얻은 베이스 수지 분말의 100 g에  
 25 대해, Aerosil 200의 소수성 실리카 입자 0.02g, ST-O의 친수성 실리카 입자  
 0.04 g, 에틸렌 카보네이트 1.5g, 한국 공개 특허 제 2015-0143167 호(한국  
 특허 출원 제 2014-0072343 호)의 제조예 1에 개시된 폴리카르복실산계  
 30 공중합체 0.05g 및 용매로서 물의 4.0g를 포함하는 표면 처리액을 형성하여

사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지 850  $\mu\text{m}$ 인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

5

#### 실시예 5:

상기 실시예 1과 동일한 방법을 얻은 베이스 수지 분말의 100 g에 대해, Aerosil 200의 소수성 실리카 입자 0.02g, ST-O의 친수성 실리카 입자 0.06 g, 에틸렌 카보네이트 1.5g, 한국 공개 특허 제 2015-0143167 호(한국  
10 특허 출원 제 2014-0072343 호)의 제조예 1에 개시된 폴리카르복실산계 공중합체 0.05g 및 용매로서 물의 4.0g를 포함하는 표면 처리액을 형성하여 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지  
15 850  $\mu\text{m}$ 인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

#### 실시예 6:

상기 실시예 1과 동일한 방법을 얻은 베이스 수지 분말의 100 g에 대해, Aerosil 200의 소수성 실리카 입자 0.04g, ST-O의 친수성 실리카 입자  
20 0.02 g, 에틸렌 카보네이트 1.5g, 한국 공개 특허 제 2015-0143167 호(한국 특허 출원 제 2014-0072343 호)의 제조예 1에 개시된 폴리카르복실산계 공중합체 0.05g 및 용매로서 물의 4.0g를 포함하는 표면 처리액을 형성하여 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지  
25 850  $\mu\text{m}$ 인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

#### 실시예 7:

상기 실시예 1과 동일한 방법을 얻은 베이스 수지 분말의 100 g에  
30 대해, Aerosil 200의 소수성 실리카 입자 0.06g, ST-O의 친수성 실리카 입자

0.02 g, 에틸렌 카보네이트 1.5g, 한국 공개 특허 제 2015-0143167 호(한국 특허 출원 제 2014-0072343 호)의 제조예 1에 개시된 폴리카르복실산계 공중합체 0.05g 및 용매로서 물의 4.0g를 포함하는 표면 처리액을 형성하여 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를  
 5 제조하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지 850  $\mu\text{m}$ 인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

**비교예 1:**

10 상기 실시예 1과 동일한 방법을 얻은 베이스 수지 분말의 100 g에 대해, 에틸렌 카보네이트 1.5g, 한국 공개 특허 제 2015-0143167 호(한국 특허 출원 제 2014-0072343 호)의 제조예 1에 개시된 폴리카르복실산계 공중합체 0.05g 및 용매로서 물의 4.0g를 포함하는 표면 처리액을 형성하여 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를  
 15 제조하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지 850  $\mu\text{m}$ 인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

**비교예 2:**

20 상기 실시예 1과 동일한 방법을 얻은 베이스 수지 분말의 100 g에 대해, Aerosil 200의 소수성 실리카 입자 0.06g, 에틸렌 카보네이트 1.5g 및 용매로서 물의 4.0g를 포함하는 표면 처리액을 형성하여 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

상기 표면 가교 공정 후, 시브(sieve)를 이용하여 입경이 약 150 내지  
 25 850  $\mu\text{m}$ 인 표면 가교된 고흡수성 수지를 얻었다.

상기 실시예 1 내지 7, 비교예 1 및 2의 고흡수성 수지에 대하여 CRC, AUP, SFC 및 겔 강도의 각 물성 측정 및 평가를 수행하였으며, 측정된 물성값은 하기 표 2에 나타낸 바와 같다. 또한, 상기 측정된 CRC,  
 30 AUP로부터, 식 1의 EFFC 값을 산출하여, 하기 표 2에 함께 나타내었다.

[표 2]

	CRC(g/g)	AUP(g/g)	EFFC(g/g)	SFC( $10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{s/g}$ )	겔 강도 (Pa)
실시예 1	29.3	22.0	25.7	89	9158
실시예 2	28.1	22.2	25.1	91	9437
실시예 3	27.8	21.4	24.6	115	12365
실시예 4	28	22.0	25	93	9957
실시예 5	28.1	21.5	24.8	97	10588
실시예 6	28.1	21.7	24.9	99	11268
실시예 7	28	21.6	24.8	99	11302
비교예 1	28.1	22.3	25.2	61	6935
비교예 2	28.8	21.3	25.1	82	7186

5      상기 표 2를 참고하면, 실시예 1 내지 7의 고흡수성 수지는 비교예에 비해, 동등 수준 이상의 흡수 특성(CRC, AUP 및 EFFC)과, 보다 향상된 겔 강도 및 통액성을 나타냄이 확인되었다.

## 【청구범위】

## 【청구항 1】

내부 가교체의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 가교 중합체를 포함하는  
5 함수겔 중합체를 형성하는 단계;

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

물에 대해  $10^\circ$  초과  $150^\circ$  이하의 접촉각을 갖는 소수성 실리카 입자 및 물에 대해  $10^\circ$  이하의 접촉각을 갖는 친수성 실리카 입자의 존재  
10 하에, 탄소수 2 내지 5의 알킬렌 카보네이트의 표면 가교제를 포함하는 표면 가교액을 사용하여 상기 베이스 수지 분말을 표면 가교하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

## 【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 표면 가교 단계는 상기 소수성 실리카 입자,  
15 상기 친수성 실리카 입자, 및 상기 표면 가교제를 포함하는 표면 가교액의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하여 표면 가교하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

## 【청구항 3】

제 2 항에 있어서, 상기 소수성 실리카 입자는 물에 대해  $50^\circ$  내지  $150^\circ$ 의 접촉각을 가지며, 상기 표면 가교액은 분산제를 더 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

## 【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 소수성 실리카 입자 및 친수성 실리카 입자는 각각 상기 베이스 수지 분말의 100 중량부에 대해, 0.0001 내지 0.3 중량부의 함량으로 사용되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

## 【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염;

5 (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-

10 디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4급화물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

**【청구항 6】**

15 제 1 항에 있어서, 상기 내부 가교제는 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 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

20

**【청구항 7】**

제 1 항에 있어서, 상기 베이스 수지 분말은 150 내지 850 $\mu$ m의 입경을 갖도록 분쇄 및 분급되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

25 **【청구항 8】**

제 1 항에 있어서, 상기 표면 가교 단계는 20 $^{\circ}$ C 내지 130 $^{\circ}$ C의 초기 온도에서 10분 내지 40분에 걸쳐 140 $^{\circ}$ C 내지 200 $^{\circ}$ C의 최고 온도로 승온하고, 상기 최고 온도를 5 분 내지 80분 동안 유지하여 열처리함으로써 진행되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

30



**【청구항 9】**

제 1 항에 있어서,

하기 식 1로 표시되는 EFFC가 24g/g 이상 28g/g 이하인 고흡수성 수지를 제조하는 고흡수성 수지의 제조 방법:

5

[식 1]

$$EFFC = (CRC + AUP)/2$$

상기 식 1에서,

10 CRC는 상기 고흡수성 수지의 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능을 나타내며,

AUP는 상기 고흡수성 수지의 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 0.7psi 하에서 1시간 동안의 가압 흡수능을 나타낸다.

**【청구항 10】**

15 제 1 항에 있어서, 생리 식염수(0.685 중량% 염화 나트륨 수용액)의 흐름 유도성(SFC;  $\cdot 10^{-7}cm^3 \cdot s/g$ )이 85 내지 160 ( $\cdot 10^{-7}cm^3 \cdot s/g$ )인 고흡수성 수지를 제조하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

**【청구항 11】**

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

상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 제 1 가교 중합체가 표면 가교체를 매개로 추가 가교된 제 2 가교 중합체를 포함하는 표면 가교층; 및

25 상기 표면 가교층 상에 분산되어 있고, 물에 대해 10° 이하의 접촉각을 갖는 친수성 실리카 입자를 포함하는 고흡수성 수지로서,

하기 식 1로 표시되는 EFFC가 24 내지 28g/g이고,

생리 식염수(0.685 중량% 염화 나트륨 수용액)의 흐름 유도성(SFC;  $\cdot 10^{-7}cm^3 \cdot s/g$ )이 85 내지 160 ( $\cdot 10^{-7}cm^3 \cdot s/g$ )이며,

30 젤 강도(G')가 9,000 내지 15,000 Pa인 고흡수성 수지;

[식 1]

$$\text{EFFC} = (\text{CRC} + \text{AUP})/2$$

상기 식 1에서,

- 5           CRC는 상기 고흡수성 수지의 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능을 나타내며, AUP는 상기 고흡수성 수지의 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 0.7psi 하에서 1시간 동안의 가압 흡수능을 나타내고,

- 10           상기 겔 강도 (G')는 상기 고흡수성 수지에 1 시간 동안 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)를 흡수시켜 팽윤시킨 후에, 레오미터를 이용하여 측정된 고흡수성 수지의 수평 방향 겔 강도를 나타낸다.

**【청구항 12】**

- 15           제 11 항에 있어서, 상기 표면 가교층 상에 분산되어 있고, 물에 대해 10° 초과 150° 이하의 접촉각을 갖는 소수성 실리카 입자를 더 포함하는 고흡수성 수지.

**【청구항 13】**

- 20           제 11 항 또는 제 12 항에 있어서, 상기 친수성 실리카 입자 또는 상기 소수성 실리카 입자는 상기 표면 가교층 내에 분산되어 있거나, 상기 표면 가교층 표면에 박혀 있는 고흡수성 수지.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/000057

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i, C08F 6/28(2006.01)i, C08K 7/26(2006.01)i, C08K 3/34(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08L 33/02(2006.01)i*  
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 3/24; C08F 2/10; A61F 13/49; B01J 20/32; C08F 2/00; C08F 265/06; C08F 10/02; B01J 20/26; C08J 3/12; C08J 3/075; C08F 2/44; C08F 6/28; C08K 7/26; C08K 3/34; C08F 20/06; C08L 33/02

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, silica, 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 10-2016-0016714 A (LG CHEM, LTD.) 15 February 2016 See paragraphs [0021], [0082], [0087], [0116], [0133], [0221]; and claims 1-3, 6-13.	1-13
Y	KR 10-2015-0020030 A (LG CHEM, LTD.) 25 February 2015 See paragraphs [0036], [0089]; and claims 1, 6.	1-13
A	KR 10-2015-0113042 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 07 October 2015 See claims 1-16.	1-13
A	KR 10-2015-0067729 A (LG CHEM, LTD.) 18 June 2015 See claims 1-9.	1-13
A	KR 10-2015-0056572 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 26 May 2015 See claims 1-20.	1-13

 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

"&amp;" document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

18 APRIL 2017 (18.04.2017)

Date of mailing of the international search report

18 APRIL 2017 (18.04.2017)

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/KR2017/000057**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0016714 A	15/02/2016	CN 106133031 A	16/11/2016
		EP 3088446 A1	02/11/2016
		KR 10-2016-0016713 A	15/02/2016
		WO 2016-021914 A1	11/02/2016
KR 10-2015-0020030 A	25/02/2015	KR 10-1527585 B1	06/09/2015
KR 10-2015-0113042 A	07/10/2015	EP 2952537 A1	09/12/2015
		JP 5952431 B2	13/07/2016
		US 2015-0360204 A1	17/12/2015
		WO 2014-119553 A1	07/08/2014
KR 10-2015-0067729 A	18/06/2015	CN 105814088 A	27/07/2016
		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 10-2015-0056572 A	26/05/2015	CN 104619755 A	13/05/2015
		EP 2896645 A1	22/07/2015
		JP 5914677 B2	11/05/2016
		US 2015-0225514 A1	13/08/2015
		WO 2014-041968 A1	20/03/2014

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
**C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i, C08F 6/28(2006.01)i, C08K 7/26(2006.01)i, C08K 3/34(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08L 33/02(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**  
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
 C08J 3/24; C08F 2/10; A61F 13/49; B01J 20/32; C08F 2/00; C08F 265/06; C08F 10/02; B01J 20/26; C08J 3/12; C08J 3/075; C08F 2/44; C08F 6/28; C08K 7/26; C08K 3/34; C08F 20/06; C08L 33/02

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, 실리카, 강도

**C. 관련 문헌**

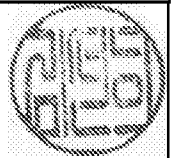
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0016714 A (주식회사 엘지화학) 2016.02.15 단락 [0021], [0082], [0087], [0116], [0133], [0221]; 및 청구항 1-3, 6-13 참조.	1-13
Y	KR 10-2015-0020030 A (주식회사 엘지화학) 2015.02.25 단락 [0036], [0089]; 및 청구항 1, 6 참조.	1-13
A	KR 10-2015-0113042 A (가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이) 2015.10.07 청구항 1-16 참조.	1-13
A	KR 10-2015-0067729 A (주식회사 엘지화학) 2015.06.18 청구항 1-9 참조.	1-13
A	KR 10-2015-0056572 A (가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이) 2015.05.26 청구항 1-20 참조.	1-13

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 2017년 04월 18일 (18.04.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 04월 18일 (18.04.2017)
--	---

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 10-2016-0016714 A	2016/02/15	CN 106133031 A EP 3088446 A1 KR 10-2016-0016713 A WO 2016-021914 A1	2016/11/16 2016/11/02 2016/02/15 2016/02/11
KR 10-2015-0020030 A	2015/02/25	KR 10-1527585 B1	2015/09/06
KR 10-2015-0113042 A	2015/10/07	EP 2952537 A1 JP 5952431 B2 US 2015-0360204 A1 WO 2014-119553 A1	2015/12/09 2016/07/13 2015/12/17 2014/08/07
KR 10-2015-0067729 A	2015/06/18	CN 105814088 A EP 3067370 A1 JP 2017-502108 A KR 10-1700907 B1 US 2016-0311985 A1 WO 2015-088200 A1	2016/07/27 2016/09/14 2017/01/19 2017/01/31 2016/10/27 2015/06/18
KR 10-2015-0056572 A	2015/05/26	CN 104619755 A EP 2896645 A1 JP 5914677 B2 US 2015-0225514 A1 WO 2014-041968 A1	2015/05/13 2015/07/22 2016/05/11 2015/08/13 2014/03/20