

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2014/182128 A1

(43) 국제공개일
2014년 11월 13일 (13.11.2014)

WIPO | PCT

- (51) 국제특허분류: *C08J 3/075* (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)
C08F 20/10 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 135-912 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/004166
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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.
- (22) 국제출원일: 2014년 5월 9일 (09.05.2014)
- (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, 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).
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0052700 2013년 5월 9일 (09.05.2013) KR
10-2014-0054990 2014년 5월 8일 (08.05.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이상기 (LEE, Sang Gi); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박성수 (PARK, Sung Soo); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 유철희 (RYU, Chul Hee); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 원태영 (WON, Tae Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))



WO 2014/182128 A1

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR SUPER ABSORBENT RESIN

(54) 발명의 명칭 : 고흡수성 수지의 제조방법

(57) Abstract: The present invention relates to a preparation method for a super absorbent resin. The preparation method for the super absorbent resin according to one aspect of the present invention comprises the steps of: obtaining a ground hydrogel polymer in the process of preparing the super absorbent resin; thereafter injecting, into the ground polymer, a surface cross-linking solution comprising a surface cross-linking agent, alcohol, and ionic liquid; and crosslinking the surface of the ground polymer. The preparation method for the super absorbent resin uses the ionic liquid, and thus, if a lower alcohol is not used or is used together with the ionic liquid, is capable of minimizing the amount of the alcohol, thereby having the effects of reducing costs and reducing additional drying treatment, and furthermore is capable of preparing the super absorbent resin having an excellent product physical property by controlling swelling of a gel.

(57) 요약서: 본 발명은 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 일 측면에 따른 고흡수성 수지의 제조방법은, 고흡수성 수지를 제조하는 과정에서 분쇄된 함수겔상 중합체를 얻은 다음, 상기 분쇄된 중합체에 표면 가교제, 알코올, 및 이온성 액체를 포함하는 표면가교액을 분사하여 상기 분쇄된 중합체의 표면을 가교하는 단계를 포함한다. 이러한 고흡수성 수지의 제조방법은 이온성 액체를 사용하여 저급 알코올을 사용하지 않거나 함께 사용되는 경우 그 양을 최소로 할 수 있어 비용절감 및 추가적인 건조처리를 줄일 수 있는 효과가 있고, 겔의 팽윤을 조절하여 제품 물성이 우수한 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

고흡수성 수지의 제조방법

【기술분야】

5 본 발명은 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로, 개발업체마다 SAM (Super Absorbency Material), AGM(Absorbent Gel Material) 등 각기 다른 이름
10 으로 명명하고 있다. 상기와 같은 고흡수성 수지는 생리용구로 실용화되기 시작해
 서, 현재는 어린이용 종이기저귀 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축
 용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료
 로 널리 사용되고 있다.

 상기와 같은 고흡수성 수지를 제조하는 방법으로는 역상현탁중합에 의한 방
15 법 또는 수용액 중합에 의한 방법 등이 알려져 있다. 역상현탁중합에 대해서는 예
 를 들면 일본 특개소 56-161408, 특개소 57-158209, 및 특개소 57-198714 등에 개
 시되어 있다. 수용액 중합에 의한 방법으로는 또 다시, 여러 개의 축을 구비한 반
 죽기 내에서 함수겔상 중합체를 파단, 냉각하면서 중합하는 열중합 방법, 및 고농
 도 수용액을 벨트상에서 자외선 등을 조사하여 중합과 건조를 동시에 행하는 광중
20 합 방법 등이 알려져 있다.

 한편, 상기와 같은 중합 반응을 거쳐 얻은 함수겔상 중합체는 일반적으로 건
 조공정을 거쳐 분쇄한 뒤, 원하는 흡수능과 가압흡수능을 갖기 위해 중합체의 표면
 을 선택적으로 가교하는 단계를 거치게 된다. 이러한 선택적 가교에서는 표면 가교
 제의 침투 깊이를 조절하는 것이 필요하며, 이를 위해 알코올과 물을 사용하여 표
25 면 가교제의 침투 깊이를 조절하는 것이 일반적이었다. 그러나, 상기와 같이 알코
 올을 사용하여 가교제의 침투 깊이를 조절하는 경우, 다량의 알코올이 소모되어 비
 용면에서 불리하고, 추가적인 건조 처리가 필요하다는 단점이 있었다.

 따라서, 상기 방법을 해결하기 위해 종래에는 알코올의 사용량을 최소화하거

나 알코올을 사용하지 않는 방법들을 제시한 바 있다. 하지만, 알코올의 사용량을 무리하게 낮출 경우는 물이 중합체에 과도하게 흡수되어 겔의 뭉침현상^{*}으로 인해 효율적인 가교가 어렵다는 문제점이 있었다.

【선행기술문헌】

5 【특허문헌】

(특허문헌 1) 1. 일본 특개소 56-161408호

(특허문헌 2) 2. 일본 특개소 57-158209호

(특허문헌 3) 3. 일본 특개소 57-198714호

【발명의 내용】

10 【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 알코올과 유사한 원리로 물의 흡수정도를 조절하고 표면가교제의 침투깊이를 조절할 수 있는 성분을 포함한 표면가교액을 합수젤 중합체의 표면에 균일하게 분산시켜 표면가교를 행함으로써, 겔의 팽윤을 조절하여 기존 대비 제품 물성을 더욱 향상시킬 수 있는 고흡수성 수지의 제조방법을 제공하는 것이다.

15 【과제의 해결 수단】

본 발명의 일 측면에 따른 고흡수성 수지의 제조방법은, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 모노머 조성물을 열중합 또는 광중합하여 합수젤상 중합체를 형성하는 단계;

상기 합수젤상 중합체를 건조하는 단계;

20 상기 건조된 중합체를 분쇄하는 단계; 및

상기 분쇄된 중합체에 표면가교제, 물 및 이온성 액체를 포함하는 표면가교액을 분사하여 상기 분쇄된 중합체의 표면을 가교하는 단계;를 포함하며,

상기 이온성 액체는 상기 분쇄된 중합체 100 중량부에 대해 0.05 내지 1.0 중량부로 사용한다.

25 상기에서, 이온성 액체는 양이온 및 음이온으로 구성되고 중성을 띌 수 있다.

그리고, 상기 양이온은 이미다졸, 피리딘, 피라졸, 티아졸, 이소티아졸, 아자티아졸, 옥소티아졸, 옥사인, 옥사졸린, 옥사조보롤, 디티오졸, 트리아졸, 셀레노졸, 옥사포스폴, 피롤, 보롤, 퓨란, 티오펜, 포스폴, 펜타졸, 인돌, 인돌린, 옥

사졸, 이소옥사졸, 이소트리아졸, 테트라졸, 벤조퓨란, 디벤조퓨란, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 티아디아졸, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 피페라진, 피페리딘, 모폴렌, ~~피란, 아놀린, 프탈진, 쿠나졸린, 카녹살린, 쿠놀린, 아소쿠놀린, 타진, 옥~~ 사진, 아자아놀렌, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 및 전이금속계 양이온으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

또한, 상기 양이온은 N-알킬피리디늄, N,N-디알킬이미다졸륨으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

아울러, 상기 알킬은 탄소수 1 내지 4의 알킬기 일 수 있다.

그리고, 상기 음이온은 염화물염, 붕산염, 인산염, 질산염, 황산염, 트리플레이트, 할로젠화 구리염, 안티몬산염, 카르보란, 폴리옥소 금속염, 금속보란, 및 카르복실산염을 구성하는 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

또한, 상기 음이온은 Cl^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , CF_3COO^- , SbF_6^- , $[\text{CuCl}_2]^-$, AsF_6^- , SO_4^- , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$, 및 $[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

상기 이온성 액체는 카르복시산의 음이온이 결합된 형태의 염으로부터 제조되는 산성 이온성 액체를 포함할 수 있다.

또한 상기 표면 가교제는 다가 알코올 화합물; 에폭시 화합물; 폴리아민 화합물; 할로에폭시 화합물; 할로에폭시 화합물의 축합 산물; 옥사졸린 화합물; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리디논 화합물; 환상 우레아 화합물; 다가 금속염; 및 알킬렌 카보네이트 화합물로 이루어진 군으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있다.

여기서, 표면 가교제는 상기 분쇄된 중합체 100 중량부에 대해 0.1 내지 2.0 중량부로 첨가될 수 있다.

상기에서, 표면 가교액은 1가의 저급 알코올을 더 포함할 수 있다. 여기에서, 상기 저급 알코올은 상기 분쇄된 중합체 100 중량부에 0.1 내지 2.0 중량부로 첨가될 수 있다.

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

그리고, 상기 건조된 중합체의 함수율은 0.1 내지 10 중량%일 수 있다.

그리고, 상기 건조된 중합체의 분쇄는 분쇄된 중합체의 중량평균 입경이 150 내지 850 μm 가 되도록 진행할 수 있다.

~~또한, 상기 표면가교 단계는 1분 내지 120분 동안 100 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 에서 진행될 수 있다.~~

5

【발명의 효과】

본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조방법은, 표면가교액 중의 기존 일반적인 1가 알코올 대신 이온성 액체를 사용하여 가교제의 표면침투 깊이를 조절할 수 있고 아울러 균일한 표면가교를 통해 물성이 우수한 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

10

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

15

20

본 발명의 일 구현예에 따르면, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 모노머 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계; 상기 건조된 중합체를 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄된 중합체에 표면가교제, 물 및 이온성 액체를 포함하는 표면가교액을 분사하여 상기 분쇄된 중합체의 표면을 가교하는 단계;를 포함하며, 상기 이온성 액체는 상기 분쇄된 중합체 100 중량부에 대해 0.05 내지 1.0 중량부로 사용하는 고흡수성 수지의 제조방법이 제공된다. 또한 표면 가교액은 1가의 저급 알코올을 더 포함할 수 있다.

25

종래 일반적으로 가교단계에서 표면 가교제의 침투 깊이 조절을 위해 알코올과 물을 사용하여 알코올의 사용량을 줄이기가 어려웠다. 그러나, 본 발명에 따른

고흡수성 수지 제조방법에서는, 표면가교액 중 기존 1가의 알코올 대신 이온성 액체를 추가로 사용함으로써, 메탄올 등의 1가 알코올을 사용하지 않거나 그 사용량을 매우 소량으로 줄이는 경우에도 중합체에 과도한 물의 흡수를 막을 수 있고 또한 비용절감효과를 얻을 수 있으며 물의 흡수에 의한 겔의 팽윤을 조절하여 고흡수성 수지의 물성을 향상시킬 수 있다.

이하, 본 발명의 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조방법에 대하여 보다 상세하게 설명한다.

먼저, 본 발명의 일 실시예에 따른 고흡수성 수지의 제조방법은, 상기 표면가교액의 조성을 제외하고, 모노머 조성물의 중합에 의한 합수겔 중합체의 제조, 중합 조건, 합수겔 중합체의 건조 및 분쇄 과정은 후술하는 방법에 의해 진행할 수 있다. 또한 합수겔 중합체는 1차 분급된 상태의 베이스 수지를 의미할 수 있다.

그러면, 본 발명의 특징인 표면 가교액의 조성에 대해 설명한다.

본 발명은 분쇄된 중합체의 표면 가교를 위해 표면가교액을 사용하는데, 상기 표면 가교액은 표면가교제, 물 및 이온성 액체를 포함한다.

이때, 본 발명은 상기 표면 가교제의 첨가 시, 기존의 알코올을 사용하는 방법과 다르게 추가로 이온성 액체를 함께 혼합하여 첨가할 수 있다. 이온성 액체를 첨가하는 경우, 용액의 이온성을 높여 가교제의 표면 가교 침투 깊이를 조절할 수 있다. 즉, 상기 설명된 바와 같이, 본 발명은 표면가교액 중 기존 포함되는 기존 메탄올과 같은 1가 알코올 대신 이온성 액체를 첨가시킴으로써, 물을 첨가하는 경우보다 합수겔에 대한 물의 흡수에 의한 팽윤 조절을 용이하게 할 수 있다. 상기 1가 알코올은 표면 가교 반응에 참여하지 않는다.

본 발명에서 사용하는 상기 이온성 액체는 일반적으로 유기 또는 무기계 양이온과 음이온으로 구성된 중성을 띠는 이온성이 강한 액체를 의미한다. 또한, 본 발명에서 사용하는 이온성 액체(ionic liquid)는 이온성을 가지는 고체 또는 액체의 형상을 가지나, 상온에서 액체 상태, 예를 들어 15 내지 40℃에서 액체상태를 나타내는 것을 의미하며, 기존 표면 가교액에 주로 사용되는 알코올을 대체하여 물의 흡수에 의한 겔의 팽윤을 조절할 수 있다.

이러한 이온성 액체는 이온성을 함유하는 물질을 용매, 바람직하게 물에 녹

여 사용하는 것이 바람직하며, 이러한 방법은 물을 단순히 첨가하는 경우보다 효과적으로 함수겔의 표면을 처리하는데 도움을 준다. 여기서, 상기 이온성 액체의 농도는 0 내지 10 중량%가 되도록 제조될 수 있다.

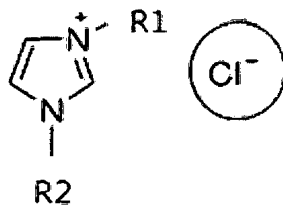
또한, 상기 이온성 액체는 상기 분쇄된 중합체 100 중량부에 대해 0.05 내지 1.0 중량부로 첨가될 수 있다. 이는 이온성 액체를 0.05 중량부 미만으로 첨가할 경우는 순수한 물을 첨가하는 경우와 비교하여 차이가 없고, 1.0 중량부를 초과하게 첨가할 경우는 경제성에 문제가 있기 때문이다.

또한 본 발명의 이온성 액체에서, 양이온은 이미다졸, 피리딘, 피라졸, 티아졸, 이소티아졸, 아자티아졸, 옥소티아졸, 옥사인, 옥사졸린, 옥사조보롤, 디티오졸, 트리아졸, 셀레노졸, 옥사포스폴, 피롤, 보롤, 퓨란, 티오펜, 포스폴, 펜타졸, 인돌, 인돌린, 옥사졸, 이소옥사졸, 이소트리아졸, 테트라졸, 벤조퓨란, 디벤조퓨란, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 티아디아졸, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 피페라진, 피페리딘, 모폴렌, 피란, 아놀린, 프탈진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 타진, 옥사진, 아자아놀렌, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 및 전이금속계 양이온으로 이루어지는 군으로부터 선택될 수 있다.

상기 양이온들 중에서는 피리디늄 또는 이미다졸륨계 양이온이 바람직할 수 있고, 더욱 바람직하게는 N-알킬피리디늄, N,N-디알킬이미다졸륨 양이온으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. N-알킬피리디늄 및 N,N-디알킬이미다졸륨 양이온에서 알킬은 점도가 커지는 것을 방지하고, 부반응 증가에 따른 수율 감소를 방지하기 위해, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 또는 부틸기 인 것이 바람직할 수 있다.

가장 바람직하게, 상기 이온성 액체의 구조는 하기 화학식 1의 이미다졸륨계 양이온을 포함하는 화합물일 수 있다.

[화학식 1]



(상기 식에서, R1 및 R2는 각각 독립적으로 유기물 치환기로서, 탄소수 1 내지 1 내지 20의 직쇄 또는 측쇄의 알킬기이다)

한편, 상기에서 음이온은 주기율표 상의 IB족, IIIA족, IVA족, VA족, VIA족, 및 VIIA족의 원소를 포함하는 염, 또는 카르복시기 또는 할로젠화 염을 구성하는 음이온 등이 사용될 수 있다. 구체적으로는, 상기 음이온은 염화물염, 붕산염, 인산염, 질산염, 황산염, 트리플레이트, 할로젠화 구리염, 안티몬산염, 카르보란, 폴리옥소 금속염, 금속보란, 및 카르복실산염을 구성하는 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으며, 바람직하게는 Cl^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3SO_3^- , CF_3COO^- , SbF_6^- , $[\text{CuCl}_2]^-$, AsF_6^- , SO_4^- , $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3^-$, 및 $[\text{CF}_3\text{SO}_2]_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 아울러, 더욱 바람직하게는 Cl^- , BF_4^- 또는 PF_6^- 일 수 있다.

10 상기 이온성 액체는 그 자체로 사용가능하고, 아울러 산성 이온성 액체로써 사용될 수 있다. 이러한 산성 이온성 액체의 양이온은 상술한 양이온들 중에서 선택되어 사용될 수 있으나, 바람직하게 음이온은 카르복시기를 가지는 것을 특징으로 한다.

15 상기 이온성 액체는 별도의 과정을 통하여 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 양이온과, 카르복시산의 음이온이 결합된 형태의 염으로부터 제조되는, 산성 이온성 액체를 포함할 수 있다. 즉, 상기 산성 이온성 액체는 예를 들어 염화 이미다졸륨을 아세트산 나트륨과 반응시켜 염화 나트륨을 생성한 후 이를 분리하여 제조될 수 있다. 상기 카르복시산은 포름산, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 이소부티르산, 아크릴산, 메타아크릴산, 헥소산, 또는 2-에틸헥소산 등이 있다.

20 한편, 본 발명에서는 상기 분쇄된 함수겔 중합체 분말에 대하여 표면 가교 반응을 진행하기 위해, 표면가교액에 표면 가교제가 첨가될 수 있다. 이때, 사용될 수 있는 표면 가교제로는 중합체가 갖는 관능기와 반응 가능한 화합물이라면 그 구성의 한정이 없다.

25 본 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조방법에서 생성되는 고흡수성 수지의 특성을 향상시키기 위해, 표면 가교제는 2가 이상의 다가 알코올 화합물; 에폭시 화합물; 폴리아민 화합물; 할로에폭시 화합물; 할로에폭시 화합물의 축합산물; 옥사졸린 화합물; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리디논 화합물; 환상 우레아 화합물; 다가 금속염; 및 알킬렌 카보네이트 화합물로 이루어진 군으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상일 수 있다.

구체적으로, 다가 알코올 화합물로는 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 또는 폴리에틸렌 글리콜, 모노프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 2,3,4-~~트리메탈-1,3-펜탄디올, 폴리프로필렌 글리콜, 클리세롤, 폴리글리세롤, 2-부텐~~-1,4-디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 및 1,2-사이클로헥산디메탄올로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.

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

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

그리고, 알킬렌 카보네이트 화합물로는 에틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있다. 또한, 이들을 각각 단독으로 사용하거나 서로 조합하여 사용할 수도 있다.

15 그리고, 상기와 같이 표면 가교제를 혼합하여, 중합체 입자를 표면 처리하기 위해 첨가되는 표면 가교제의 함량은 구체적으로 추가되는 표면 가교제의 종류나 반응 조건에 따라 적절히 선택될 수 있지만, 바람직하게는 중합체 100 중량부에 대해, 0.1 내지 2.0 중량부로 첨가될 수 있다.

20 표면 가교제의 함량이 지나치게 적으면, 표면 가교 반응이 거의 일어나지 않으며, 중합체 100 중량부에 대해, 2.0 중량부를 초과하는 경우, 과도한 표면가교 반응의 진행으로 인해 흡수능력 및 물성의 저하 현상이 발생할 수 있다.

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

한편, 표면 가교제의 침투 깊이 조절을 위해 물을 용매로 사용하나, 물 이외의 용매를 추가하여도 되며, 이러한 용매의 종류는 특별히 한정되지는 아니한다. 상기 표면 가교액에 포함되는 물은 그 함량이 한정되지 않고, 이 분야에 잘 알려진 함량으로 사용 가능하다.

또한, 본 발명은 표면가교액에 1가의 저급 알코올을 추가로 사용 가능하다.

상기 저급 알코올은 상기 분쇄된 중합체 100 중량부에 대해 0.1 내지 2.0 중량부로 첨가될 수 있다. 상기 저급 알코올이 0.1 중량부 미만으로 사용되면 순수한 물을 첨가하는 경우와 비교하여 차이가 없고, 2.0 중량부를 초과하게 첨가할 경우는
5 경제성에 문제가 있기 때문이다.

또한, 종래 물과 알코올을 사용할 경우 일반적으로 분쇄된 중합체 100 중량부에 대하여 물과 알코올을 각각 4 중량부 정도로 사용하였으나, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 알코올을 사용하지 않거나 매우 소량 사용하여도 되는 장점이 있다.

또한 본 발명은 필요에 따르면, 상기 표면가교액에 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트, N,N-디메틸아세트아미드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 용매를 추가로 사용 가능하다. 용매의 사용량은 상기 1가의 저급 알코올의 사용량과 동등하거나, 이 분야에 잘 알려진 함량으로 사용 가능하다.
5

한편, 상술한 구현예에 따른 제조방법에 있어서, 고흡수성 수지 제조를 위한 당해 기술 분야에서 통상 사용되는 단계 및 방법으로 중합체를 준비할 수 있다.

구체적으로, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로는 고흡수성 수지의 제조에 통상 사용되는 단량체라면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다. 크게, 음이온성 단량체와 그 염, 비이온계 친수성 함유 단량체, 및 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.
0

구체적으로는 아크릴산, 메타아크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타아크릴로일에탄술폰산, 2-(메타)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 그 염; (메타)아크릴아미드, N-치환(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메
5

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

- 5 더욱 바람직하게는 아크릴산 또는 그 염을 사용할 수 있는데, 아크릴산 또는 그 염을 단량체로 하는 경우, 특히 흡수성이 향상된 고흡수성 수지를 얻을 수 있다는 있다.

10 또한 상술한 구현예에 따른 제조방법에 있어서, 상기 단량체 조성물은 중합 개시제를 포함하는데, 중합 방법에 따라 광중합 방법에 의할 경우에는 광중합 개시제를, 열중합 방법에 의할 경우에는 열중합 개시제 등을 포함할 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.

15 구체적으로는 열중합 개시제로 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는 2, 2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염(2, 2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2, 20 2-아조비스-(N, N-디메틸렌)이소부티라마이딘 디하이드로클로라이드(2,2-azobis-(N, N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴(2-(carbamoylazo)isobutyronitril), 2, 2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride), 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등을 사용할 25 수 있다. 보다 다양한 열개시제에 대해서는 Odian 저서인 "Principle of Polymerization(Wiley, 1981년)", p203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

 광중합 개시제로는 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펜논(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥

실레이트(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.

한편, 이와 같은 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수젤상 중합체를 준비하는 방법 또한 통상 사용되는 중합 방법이면, 그 구성의 한정이 없다. 구체적으로, 중합 방법은 중합 에너지 원에 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 한정되지 않는다.

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

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

로 설정하여, 함수율을 측정한다.

또한, 본 발명에서 얻어진 함수겔상 중합체는 건조하는 단계를 거치는데, 필요에 따라서는 건조 단계의 효율을 높이기 위해, 건조 전에 간단히 분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.

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

- 10 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 발생할 수도 있고, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 바람직하게 상기 건조는 150°C 내지 200°C의 온도에서, 더욱 바람직하게는 160°C 내지 180°C의 온도에서 진행될 수 있다.

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

- 그리고, 이와 같은 건조 단계의 건조 방법 역시, 함수겔상 중합체의 건조 공정으로 통상 사용되는 것이면, 그 구성의 한정이 없이 선택되어 사용될 수 있다. 구체적으로, 열풍 공급, 적외선 조사, 극초단파 조사, 또는 자외선 조사 등의 방법
20 으로 건조 단계를 진행할 수 있다. 이러한 건조 단계 진행 후의 중합체의 함수율은 0.1 내지 10 중량%일 수 있다.

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

- 최종 분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 중량평균 입경이 150 내지 850 μ m
25 일 수 있다. 이와 같은 중량평균 입경으로 분쇄하기 위해 사용되는 분쇄기는 구체적으로, 핀 밀(pin mill), 해머 밀(hammer mill), 스크류 밀(screw mill), 롤 밀(roll mill), 디스크 밀(disc mill) 또는 조그 밀(jog mill) 등을 사용할 수 있으나, 상술한 예에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

 그리고 최종적으로 본 발명은 상기 이온성 액체를 첨가한 표면가교액을 사용하여 표면 가교 단계를 거치는데, 이러한 표면 가교 단계는 1분 내지 120분 동안

진행될 수 있고, 100 내지 250℃에서 진행될 수 있다.

여기에서, 표면 가교 반응을 위한 승온 수단으로는, 그 구성의 한정이 없다. 열매체를 공급하거나, 열원을 직접 공급하여 가열할 수 있다. 이때, 사용 가능한 열매체의 종류로는 스팀, 열풍, 뜨거운 기름과 같은 승온한 유체 등을 사용할 수 있으나, 본 발명이 상술한 구현예에 한정되는 것은 아니며, 또한 공급되는 열매체의 온도는 열매체의 수단, 승온 속도 및 승온 목표 온도를 고려하여, 적절히 선택할 수 있다. 한편, 직접 공급되는 열원으로는 전기를 통한 가열, 가스를 통한 가열 방법을 들 수 있으나, 상술한 예에 본 발명이 한정되는 것은 아니다.

한편, 본 명세서 전체에서 표면 가교 반응 온도는 가교반응을 위한 "반응기의 유효 부피"에 포함된 중합체 및 표면 가교제를 포함한 반응물이 표면 가교 반응 전체 시간 중 70 내지 90%의 시간이 경과되었을 때의 평균 온도로 정의될 수 있다.

그리고, 본 명세서 전체에서 "반응기의 유효 부피" 또는 "반응기의 부피"는 반응기의 체적 내에 포함된 반응물의 전체 부피로 정의한다.

상기에서, 표면가교 반응의 온도는 100 내지 250℃임이 바람직하며, 가교 반응을 위한 승온이 이루어진 후, 가교 반응은 1분 내지 120분, 바람직하게는 1분 내지 60분, 가장 바람직하게는 10분 내지 50분 동안 진행될 수 있다.

가교 반응 시간이 1분 미만으로 지나치게 짧은 경우, 충분한 가교반응을 할 수 없고, 가교 반응 시간이 120분을 초과하는 경우, 과도한 표면 가교반응으로 인해, 중합체 입자의 손상에 따른 물성저하가 발생할 수 있다.

이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

<제조예>

베이스 수지의 준비

(1) 베이스 수지1(Base resin 1, 이하 BR-1)

25℃로 미리 냉각된 열매체가 순환되는 자켓으로 둘러 싸여진 2L 들이 유리 반응기에, 아크릴산 500g과 아크릴산에 희석된 1% IRGACURE 819 개시제를 11g

혼합하고, 희석된 5% 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA, 분자량 400) 34g을 혼합한 용액(A 용액)을 주입하고, 24% 가성소다 용액 800g(B 용액)을 서서히 적가하여 혼합하였다.

5 두 용액의 혼합 시 중화열에 의해 혼합액의 온도가 80℃ 이상으로 상승하는 것을 확인 후, 온도가 40℃로 냉각되기를 기다렸다가 반응온도가 40℃에 이르렀을 때 물에 희석된 2% 과황산나트륨 용액 54g을 주입하였다.

10 상기 용액을 광조사 장치가 상부에 장착되고 내부가 80℃로 예열된 정방형 중합기 내에 설치된 Vat 형태의 tray(가로 15cm x 세로 15cm)에 붓고 광조사를 행하여 광개시하였다. 광조사 후 약 25초 후 표면부터 겔이 발생하며 50초 정도가 되면 발포와 동시에 중합반응이 일어나는 것을 확인 후, 그 후 3분을 추가로 반응 시킨 뒤 중합된 시트를 꺼내어 3x3cm 의 크기로 자른 뒤 Meat chopper를 이용하여 chopping 하여 crumb을 제조하였다.

15 상기 crumb을 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에서 건조하였다. 180℃의 hot air를 15분은 하방에서 상방으로, 15분은 상방에서 하방으로 흐르게 하여 균일하게 건조하였으며, 건조 후 건조체의 함수량은 2% 이하가 되게 하였다.

건조 후, 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850 μm 크기를 선별하여 베이스 수지를 준비하였다. 제조된 베이스 수지의 보수능은 39.2g/g, 수가용 성분 함량은 14.1중량%였다.

20 (2) 베이스 수지2(Base resin 2, 이하 BR-2)

60℃로 미리 냉각된 열매체가 순환되는 자켓으로 둘러 싸여진 2L 들이 유리 반응기에, 아크릴산 450g과 아크릴산에 희석된 10% 테트라에틸렌글리콜 디아크릴레이트(TEGDA) 12g을 혼합한 용액(A 용액)을 주입하고, 25% 가성소다 용액 750g(B 용액)을 서서히 적가하여 혼합하였다.

25 두 용액의 혼합 시 중화열에 의해 혼합액의 온도가 80℃ 이상으로 상승하는 것을 확인 후, 온도가 80℃로 냉각되기를 기다렸다가 반응온도가 80℃에 이르렀을 때 물에 희석된 10% 과황산나트륨 용액 22.5g을 주입하였다.

과황산나트륨을 주입하고 수초 교반 후, 바로 중합이 시작되는 것을 확인하였다. 초기에는 맑은 액체였으나 점차 용액이 불투명해지며, 반응기 내에

겔이 형성되었을 때에는 교반이 멈춰지고 발포를 동반한 고분자 중합이 활발히 일어나는 것을 확인하였다. 발포 시 부피 팽창율은 초기 주입된 모노머 용액 부피의 30배 이상이 되는 것을 확인하였다.

3 분 경과 후, 서서히 발포가 가라앉으면서 함수겔상 중합체를 얻을 수 있었다. 이 중합체를 3x3cm 의 크기로 자른 후 Meat chopper를 이용하여 chopping 하여 crumb을 제조하였다. 상기 crumb을 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에서 건조하였다. 180℃의 hot air를 15분은 하방에서 상방으로, 15분은 상방에서 하방으로 흐르게 하여 균일하게 건조하였으며, 건조 후 건조체의 함수량은 2% 이하가 되게 하였다.

10 건조 후, 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 내지 850 μm 크기를 선별하여 베이스 수지를 준비하였다. 이때 베이스 수지의 보수능은 41.4g/g, 수가용 성분 함량은 15.3중량%였다.

실시예 1

15 분급한 베이스 수지 BR-1 분말에 표면 처리 용액을 분사하고 베이스 수지와 표면 가교액을 혼합하였다. 상기 표면 가교 반응에서 가교액과 혼합된 중합체를 하나의 표면 가교반응기에 공급하고, 185℃의 온도에서 40분 동안 함수겔 중합체의 표면 가교 반응을 진행하였다. 상기 표면처리용액은 BR-1 100 중량부에 대해 물 3 중량부에 1,3-프로판디올 0.3 중량부, 이온성 액체(화학식 1([Bmin]Cl) : R1 = butyl, R2 = methyl, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride) 0.5 중량부, Aerosil 200 0.03 중량부를 첨가하여 제조하였다.

저급 알코올류를 가교액에 첨가하지 않아도 가교액 첨가 후 큰 입자의 뭉침이 없이 베이스 수지와 가교액이 잘 혼합됨을 확인하였다.

25 표면 가교 반응 후, ASTM 규격의 표준망체로 분급하여 150 μm 내지 850 μm 의 입자크기를 갖는 고흡수성 수지를 얻었다.

실시예 2

분급한 베이스 수지 BR-2 분말에 표면 처리 용액을 분사하고 베이스 수지와 표면 가교액을 혼합하였다. 상기 표면 가교 반응에서 가교액과 혼합된 중합체를

하나의 표면 가교반응기에 공급하고, 185℃의 온도에서 40분 동안 함수젤 중합체의 표면 가교 반응을 진행하였다. 상기 표면처리용액은 BR-2 100 중량부에 대해 물 3 중량부에 1,3-프로판디올 0.5 중량부, 이온성 액체(화학식 1 ([Bmin]Cl) : R1 = butyl, R2 = methyl, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride) 0.3 중량부, Aerosil 200 0.03 중량부를 첨가하여 제조하였다.

저급 알코올류를 가교액에 첨가하지 않아도 가교액 첨가 후 큰 입자의 뭉침이 없이 베이스 수지와 가교액이 잘 혼합됨을 확인하였다.

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

10

실시예 3

표면가교액 조성에서 BR-1 100 중량부에 대해 Aerosil 200 0.1 중량부를 첨가한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 하여 흡수성 수지를 제조하였다.

15

실시예 4

분급한 베이스 수지 BR-2 분말에 표면 처리 용액을 분사하고 베이스 수지와 표면 가교액을 혼합하였다. 상기 표면 가교 반응에서 가교액과 혼합된 중합체를 하나의 표면 가교반응기에 공급하고, 185℃의 온도에서 40분 동안 함수젤 중합체의 표면 가교 반응을 진행하였다. 상기 표면처리용액은 BR-2 100 중량부에 대해 물 3 중량부에 1,3-프로판디올 0.5 중량부, 프로필렌글리콜 0.1 중량부, 이온성 액체(화학식 1 ([Bmin]Cl) : R1 = butyl, R2 = methyl, 1-butyl-3-methylimidazolium chloride) 0.2 중량부, Aerosil 200 0.1 중량부를 첨가하여 제조하였다.

저급 알코올류를 가교액에 첨가하지 않아도 가교액 첨가 후 큰 입자의 뭉침이 없이 베이스 수지와 가교액이 잘 혼합됨을 확인하였다.

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

실시예 5

표면가교액 조성에서 BR-2 100 중량부에 대해 aluminum sulfate 0.25 중량부를 첨가한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 하여 흡수성 수지를 제조하였다.

5 비교예 1

표면가교액 조성에서 이온성 액체를 사용하지 않고 표면가교를 실시한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 하여 흡수성 수지를 제조하였다.

이온성 액체를 사용하지 않은 경우 가교액 첨가 후 큰 입자의 뭉침이 많고 베이스 수지와 가교액이 잘 혼합되지 않음을 확인하였다.

10

비교예 2

표면가교액 조성에서 이온성 액체를 사용하지 않고, 메탄올을 베이스 수지 대비 3 중량부 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 하여 흡수성 수지를 제조하였다. 이온성 액체를 사용하지 않았지만 메탄올을 사용한 경우로 가교액

15

첨가 후 큰 입자의 뭉침이 없이 베이스 수지와 가교액이 잘 혼합됨을 확인하였다.

<실험예>

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

20

<무하중하 흡수배율 (CRC, Centrifuge Retention Capacity) 측정 방법>

상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여 무하중하 흡수배율에 의한 원심분리 보수능(CRC)을 측정하였다.

즉, 실시예 및 비교예로 얻어진 수지 얻어진 수지를 300~600 마이크로미터 크기로 분급하고 W(g) (약 0.2g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후, 상온에서 0.9 질량%의 생리 식염수에 함침시켰다. 30분 후에 봉투를 원심분리기를 이용하고 250G로 3분간 물기를 뺀 후에 봉투의 질량 W2(g)을 측정했다. 또 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 W1(g)을 측정했다. 얻어진 각 질량을 이용하여 다음과 같은 식에 따라 CRC (g/g)를 산출하였다.

[계산식 4]

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

상기 식에서,

W(g)는 흡수성 수지의 무게(g)이고,

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

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

<하중하 흡수배율 (AUL, Absorbency under Load) 측정 방법>

상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여 하중하 흡수배율(AUL)을 측정하였다(EDANA ERT 442).

- 15 얻어진 수지를 300~600 마이크로 크기로 분급하고 즉, 실시예 및 비교예로 얻어진 수지를 300~600 마이크로 크기로 분급하고, W(g) (약 0.16g, A)을 AUL 실린더에 골고루 뿌린 뒤, 0.9psi 추를 올린 뒤 무게를 잰다(B), 0.9 질량%의 생리 식염수가 포함된 Petri dish에 올리고 60분 간 팽윤 시킨다. 60분 후 꺼내서 무게를 측정한다.(C)

- 20 얻어진 각 질량을 이용하여 다음과 같은 식에 따라 CRC (g/g)를 산출하였다.

[계산식 4]

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

상기 식에서,

A는 흡수성 수지의 무게(g)이고,

- 25 B는 흡수성 수지를 넣은 AUL Kit 에셈블리의 무게이며,

C는 상온에서 0.9 중량%의 생리 식염수에서 60분 간 팽윤시킨 후의 AUL Kit 에셈블리의 무게이다.

<겔베드 투과율(GBP) 측정 방법>

상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여 겔베드 투과율(GBP)를 측정하였다. 측정방법은 미국특허 7179851에 명시된 방법에 따라서 측정하였다.

본 발명의 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 2에 비해 이온성 액체를 첨가한 표면처리액으로 함수겔 중합체의 표면 가교를 진행함에 따라, 이온성 액체의 사용량 대비 겔의 뭉침현상이 없이 물의 흡수량이 조절 가능함을 알 수 있다. 또한 이온성 액체를 사용하는 경우, 제품의 물성이 우수하게 평가되는 것을 표 1을 통해 알 수 있었다.

【표 1】

	CRC(g/g)	AUL (g/g)	GBP(darcy)	표면가교시 뭉침현상
실시예 1	33.5	22.2	10.8	없음
실시예 2	33.6	23.6	12.3	없음
실시예 3	33.3	20.1	18.2	없음
실시예 4	32.8	22.8	19.6	없음
실시예 5	34.1	19.5	22.1	없음
비교예 1	36.1	9.4	0.6	있음
비교예 2	32.4	20.7	5.3	없음

10

이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

15

【특허청구범위】

【청구항 1】

수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 모노머 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 형성하는 단계;

상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계;

5 상기 건조된 중합체를 분쇄하는 단계; 및

상기 분쇄된 중합체에 표면가교제, 물 및 이온성 액체를 포함하는 표면가교액을 분사하여 상기 분쇄된 중합체의 표면을 가교하는 단계;를 포함하며,

상기 이온성 액체는 상기 분쇄된 중합체 100 중량부에 대해 0.05 내지 1.0 중량부로 사용하는 고흡수성 수지의 제조방법.

10

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 이온성 액체는 양이온 및 음이온으로 구성되고 중성을 띠는 고흡수성 수지의 제조방법.

15 【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 양이온은 이미다졸, 피리딘, 피라졸, 티아졸, 이소티아졸, 아자티아졸, 옥소티아졸, 옥사인, 옥사졸린, 옥사조보롤, 디티오졸, 트리아졸, 셀레노졸, 옥사포스폴, 피롤, 보롤, 퓨란, 티오펜, 포스폴, 펜타졸, 인돌, 인돌린, 옥사졸, 이소옥사졸, 이소트리아졸, 테트라졸, 벤조퓨란, 20 디벤조퓨란, 벤조티오펜, 디벤조티오펜, 티아디아졸, 피리미딘, 피라진, 피리다진, 피페라진, 피페리딘, 모폴렌, 피란, 아놀린, 프탈진, 퀴나졸린, 퀴녹살린, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 타진, 옥사진, 아자아놀렌, 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 및 전이금속계 양이온으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 고흡수성 수지의 제조방법.

25

【청구항 4】

제3항에 있어서, 상기 양이온은 N-알킬피리디늄, N,N-디알킬이미다졸륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 5】

제2항에 있어서, 상기 음이온은 염화물염, 붕산염, 인산염, 질산염, 황산염, 트리플레이트, 할로젠화 구리염, 안티몬산염, 카르보란, 폴리옥소 금속염, 금속보란, 및 카르복실산염을 구성하는 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는
5 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 음이온은 Cl^- , BF_4^- , PF_6^- , $CF_3SO_3^-$, CF_3COO^- , SbF_6^- , $[CuCl_2]^-$, AsF_6^- , SO_4^- , $CF_3CH_2CH_2COO^-$, $(CF_3SO_2)C^-$, $CF_3(CF_2)_3SO_3^-$, 및 $[CF_3SO_2]_2N^-$ 로 이
10 루어진 군으로부터 선택되는 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 7】

제1항에 있어서, 상기 이온성 액체는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 양이온과, 카르복시산의 음이온이 결합된 형태의 염으로부터 제조되는, 산성
15 이온성 액체를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 8】

제1항에 있어서, 상기 표면 가교제는 2가 이상의 다가 알코올 화합물; 에폭시 화합물; 폴리아민 화합물; 할로에폭시 화합물; 할로에폭시 화합물의 축합
20 산물; 옥사졸린 화합물; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리디논 화합물; 환상 우레아 화합물; 다가 금속염; 및 알킬렌 카보네이트 화합물로 이루어진 군으로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상인 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 9】

제1항에 있어서, 상기 표면 가교제는 상기 분쇄된 중합체 100 중량부에 대해
25 0.1 내지 2.0 중량부로 첨가되는 것인 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 10】

제1항에 있어서, 상기 표면 가교액은 1가의 저급 알코올을 더 포함하는,

고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 11】

제10항에 있어서, 상기 저급 알코올은 상기 분쇄된 중합체 100 중량부에
5 대해 0.1 내지 2.0 중량부로 첨가되는 것인 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 12】

제1항에 있어서, 상기 열중합 또는 광중합된 함수겔상 중합체의 함수율은 40
10 내지 80 중량%인 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 13】

제1항에 있어서, 상기 건조된 중합체의 함수율은 0.1 내지 10 중량%인
고흡수성 수지의 제조방법.

15 **【청구항 14】**

제1항에 있어서, 상기 건조된 중합체의 분쇄는 분쇄된 중합체의 중량평균
입경이 150 내지 850 μ m가 되도록 진행하는 것인 고흡수성 수지의 제조방법.

【청구항 15】

20 제1항에 있어서, 상기 표면 가교 단계는 1분 내지 120분 동안 100 내지
250 $^{\circ}$ C에서 진행되는 것인 고흡수성 수지의 제조방법.

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/075(2006.01)i, C08F 20/10(2006.01)i, B01J 20/26(2006.01)i, C08J 3/24(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; A61F 13/53; C08K 7/00; C08J 3/24; C08J 3/28; C08F 20/10; B01J 20/26

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: ethylenically unsaturated monomer, polymerization initiator, polymerization, aqueous gel-phase polymer, surface cross-linking agent, cross-linking, Super Absorbent Polymer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0059169 A (LG CHEM. LTD.) 08 June 2012 See abstract and claims 1-15.	1-15
A	KR 10-2012-0054836 A (LG CHEM. LTD.) 31 May 2012 See abstract and claims 1-13.	1-15
A	KR 10-2011-0049072 A (LG CHEM. LTD.) 12 May 2011 See abstract and claims 1-10.	1-15
A	US 2009-0299315 A1 (FLOHR, A. et al.) 03 December 2009 See abstract and claims 1-5.	1-15
A	KR 10-2012-0049004 A (LG CHEM. LTD.) 16 May 2012 See abstract and claim 1.	1-15

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

25 AUGUST 2014 (25.08.2014)

Date of mailing of the international search report

25 AUGUST 2014 (25.08.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR



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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0059169 A	08/06/2012	EP 2646497 A2	09/10/2013
		US 2014-0051813 A1	20/02/2014
		WO 2012-074254 A2	07/06/2012
		WO 2012-074254 A3	04/10/2012
KR 10-2012-0054836 A	31/05/2012	EP 2643392 A2	02/10/2013
		US 2014-0058048 A1	27/02/2014
		US 8697812 B2	15/04/2014
		WO 2012-070845 A2	31/05/2012
		WO 2012-070845 A3	27/09/2012
KR 10-2011-0049072 A	12/05/2011	NONE	
US 2009-0299315 A1	03/12/2009	AR 054672 A1	11/07/2007
		AT 484298 T	15/10/2010
		AU 2006-274865 A1	23/02/2006
		BR P10513537 A	06/05/2008
		CA 2573442 A1	23/02/2006
		CN 101076358 A	21/11/2007
		DE 602004029569 D1	25/11/2010
		EP 1629854 A1	01/03/2006
		EP 1629854 B1	13/10/2010
		JP 2008-506528 A	06/03/2008
		KR 10-2007-0039050 A	11/04/2007
		US 2006-0020053 A1	26/01/2006
		US 7588777 B2	15/09/2009
		US 7871640 B2	18/01/2011
		WO 2006-020161 A2	23/02/2006
WO 2006-020161 A3	01/06/2006		
ZA 200700147 A	28/05/2008		
KR 10-2012-0049004 A	16/05/2012	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08J 3/075(2006.01)i, C08F 20/10(2006.01)i, B01J 20/26(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 C08J 3/075; A61F 13/53; C08K 7/00; C08J 3/24; C08J 3/28; C08F 20/10; B01J 20/26

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: 에틸렌계 불포화 단량체, 중합개시제, 중합, 함수겔상 중합체, 표면가교제, 가교, 고흡수성 수지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2012-0059169 A (주식회사 엘지화학) 2012.06.08. 요약 및 청구항 1-15 참조.	1-15
A	KR 10-2012-0054836 A (주식회사 엘지화학) 2012.05.31. 요약 및 청구항 1-13 참조.	1-15
A	KR 10-2011-0049072 A (주식회사 엘지화학) 2011.05.12. 요약 및 청구항 1-10 참조.	1-15
A	US 2009-0299315 A1 (FLOHR, A. 외) 2009.12.03. 요약 및 청구항 1-5 참조.	1-15
A	KR 10-2012-0049004 A (주식회사 엘지화학) 2012.05.16. 요약 및 청구항 1 참조.	1-15

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 2014년 08월 25일 (25.08.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 08월 25일 (25.08.2014)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 신주철 전화번호 +82-42-481-8656
---	------------------------------------



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0059169 A	2012/06/08	EP 2646497 A2	2013/10/09
		US 2014-0051813 A1	2014/02/20
		WO 2012-074254 A2	2012/06/07
		WO 2012-074254 A3	2012/10/04
KR 10-2012-0054836 A	2012/05/31	EP 2643392 A2	2013/10/02
		US 2014-0058048 A1	2014/02/27
		US 8697812 B2	2014/04/15
		WO 2012-070845 A2	2012/05/31
		WO 2012-070845 A3	2012/09/27
KR 10-2011-0049072 A	2011/05/12	없음	
US 2009-0299315 A1	2009/12/03	AR 054672 A1	2007/07/11
		AT 484298 T	2010/10/15
		AU 2006-274865 A1	2006/02/23
		BR PI0513537 A	2008/05/06
		CA 2573442 A1	2006/02/23
		CN 101076358 A	2007/11/21
		DE 602004029569 D1	2010/11/25
		EP 1629854 A1	2006/03/01
		EP 1629854 B1	2010/10/13
		JP 2008-506528 A	2008/03/06
		KR 10-2007-0039050 A	2007/04/11
		US 2006-0020053 A1	2006/01/26
		US 7588777 B2	2009/09/15
		US 7871640 B2	2011/01/18
		WO 2006-020161 A2	2006/02/23
WO 2006-020161 A3	2006/06/01		
ZA 200700147 A	2008/05/28		
KR 10-2012-0049004 A	2012/05/16	없음	