

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

정정판

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 7월 26일 (26.07.2018)



(10) 국제공개번호

WO 2018/135928 A9

(51) 국제특허분류:

C08J 3/24 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2018/001012

(22) 국제출원일:

2018년 1월 23일 (23.01.2018)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2017-0010606 2017년 1월 23일 (23.01.2017) KR

10-2018-0007962 2018년 1월 22일 (22.01.2018) KR

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

(72) 발명자: 김주은 (KIM, Ju Eun); 34122 대전시 유성구
문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김기철
(KIM, Gi Cheul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG
화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박성수 (PARK, Sung
Soo); 04637 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연
구원, Seoul (KR).

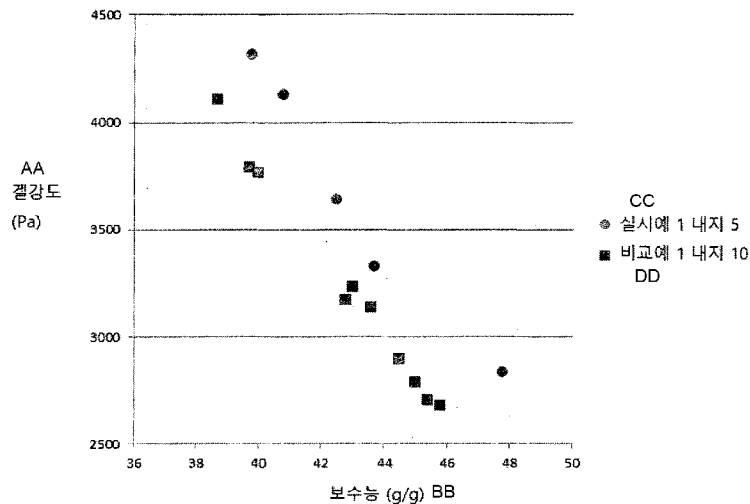
(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW
FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,

(54) Title: SUPER ABSORBENT POLYMER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법

【도 1】



AA ... Gel strength (Pa)
BB ... Centrifuge retention capacity (g/g)
CC ... Examples 1 to 5
DD ... Comparative examples 1 to 10

(57) Abstract: The present invention relates to a super absorbent polymer and a preparation method therefor. According to the super absorbent polymer and the preparation method therefor of the present invention, laponite is contained in a colloidal solution state at the time of polymerization of a monomer composition, achieving a proper crosslinking density, which can contribute to the improvement of physical properties, such as gel strength and centrifuge retention capacity, of the super absorbent polymer.

(57) 요약서: 본 발명은 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 따르면, 모노머 조성물의 중합시 라포나이트를 콜로이드 용액 상태로 포함하여, 적절한 가교 밀도를 달성함으로써 고흡수성 수지의 겔 강도 및 보수능의 물성 향상에 기여할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2018/135928 A9



MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(48) 본 정정판 공개일:

2018 년 12 월 13 일 (13.12.2018)

(15) 정정사항에 관한 정보:

2019 년 2 월 28 일 (28.02.2019) 자 공지 참조

이전의 정정사항:

2018 년 12 월 13 일 (13.12.2018) 자 공지 참조

【발명의 명칭】

고흡수성 수지 및 이의 제조 방법

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2017년 1월 23일자 한국 특허 출원 제 10-2017-0010606호 및 2018년 1월 22일자 한국 특허 출원 제 10-2018-0007962호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10 본 발명은 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

고흡수성 수지(Superabsorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로, 15 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이기저귀, 생리용 위생재 등의 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 껌질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

고흡수성 수지는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 사용하며, 20 음이온성 단량체와 그 염, 비이온계 친수성 함유 단량체 및 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 단량체를 사용할 수 있다. 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 나트륨염 등의 알칼리 금속염이나 가성소다와 같은 염기성 화합물을 사용하여 중화한 후 가교제, 중합 개시제를 포함하여 중합할 수 있는 액을 모노머 조성물이라고 25 한다. 상기의 모노머 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 제조한 후, 건조하고 분쇄하고 분급하여 분말상의 제품으로 만들 수 있다.

고흡수성 수지의 원심분리 보수능(CRC, centrifuge retention capacity)과 일정 압력 하에서 가압 흡수능(AUP, Absorption under pressure)을 향상시키기 위하여 고흡수성 수지의 내부 또는 외부에 다양한 가교제를 첨가할 수 30 있으며, 일반적으로 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 수용성 치환기와

반응할 수 있는 관능기를 갖는 유기 가교제가 사용된다.

최근 고흡수성 수지의 가교제로 나노 클레이를 사용하려는 노력이 있으나, 나노 클레이 표면의 히드록실기(hydroxyl group)과 고흡수성 수지의 반응성이 낮아 가교성이 떨어지고, 고흡수성 수지를 제조하기 위한 모노머 조성물에 나노 클레이를 투입하였을 경우, 중화를 위해 투입한 알칼리 금속염이나 염기성 화합물의 높은 이온 농도 때문에 나노 클레이 입자끼리 서로 응집하려는 문제점이 있다. 또한 모노머 조성물은 pH 5에서 pH 7 사이의 값을 가지는데 상기 범위의 pH 범위에서 나노 클레이가 불안정하여 응집이 유발된다고 알려져 있다.

10 모노머 조성물에서 나노 클레이의 분산성이 좋지 않아 응집이 일어날 경우에는 오히려 고흡수성 수지의 보수능, 압력 하에서 수분 흡수능이 저하될 수 있으며, 모노머 조성물이 불투명한 경우에는 낮은 UV 투과도로 인하여 UV 중합 시 중합도가 낮아지게 되는 문제가 있다.

이처럼 모노머 조성물의 높은 이온 농도와 pH 때문에 나노 클레이는 15 모노머 조성물에서 분산성이 좋지 않다는 문제점이 있어 분산성을 향상하기 위하여 분산제가 처리된 나노 클레이를 첨가하는 방법, 또는 나노 클레이의 표면 또는 가장자리에 (메트)아크릴레이트 작용기와 같은 기능성 작용기를 도입하여 개질된 나노 클레이를 사용하는 방법이 연구되었다.

예를 들어, 대한민국 공개특허 제2016-0016645호에서는 20 (메트)아크릴레이트 작용기가 표면 또는 가장자리에 도입된 개질 나노 클레이를 중합시 투입하여 중합체를 형성하는 방법을 개시하고 있다. 그러나 상기 방법에 의하면 나노 클레이를 사용하기 전 개질 과정을 거쳐야 하는만큼 공정 단계가 복잡해지고 이로 인해 생산 단가가 상승하여 대량 생산 공정에 실용적으로 적용하기 어렵다는 단점이 있다.

25 또한 분산성을 향상하기 위하여 분산제가 처리된 나노 클레이를 첨가하면 모노머 조성물 내에서의 분산성은 부여되지만, 잉여의 분산제가 부유하기 때문에 고흡수성 수지에 사용이 어렵다.

대한민국 공개특허 제2013-0018350호에서는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 20nm~1mm의 직경을 갖는 비반응성 미세 입자를 포함하는 모노머 30 조성물에 대해 열중합 또는 UV 중합을 진행하는 고흡수성 수지의

제조방법에 개시되어 있다. 상기 방법에 의하면, 고흡수성 수지 내의 수분 또는 열의 배출을 원활히 하여 낮은 수분 함량과 온도가 낮은 고흡수성 수지를 얻을 수 있으며 보수능(CRC) 및 가압 흡수능(AUP)을 함께 향상시킬 수 있다고 밝히고 있다.

- 5 그러나 상기 방법에 의하면 다량의 비반응성 미세 입자를 사용해야 하여 생산 단가가 상승하며 대량 생산 공정에 실용적으로 적용하기 어렵다는 단점이 있다.

【선행기술문헌】

【특허문헌】

- 10 (특허문헌 1) KR 2013-0018350A
(특허문헌 2) KR 2016-0016645A

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

- 15 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 나노 클레이의 분산성을 높이면서 높은 가교 밀도와 향상된 물성을 나타내는 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【과제의 해결 수단】

- 20 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면은,
수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제, 및 중합 개시제를 포함하는 모노머 조성물을 준비하는 단계;
상기 모노머 조성물 100 중량부에 대하여 0.02 내지 0.09 중량부의 양전하성 라포나이트(positively charged laponite)를 포함하는 라포나이트
25 콜로이드 용액을 상기 모노머 조성물과 혼합하는 단계; 및
상기 모노머 조성물 및 라포나이트 콜로이드 용액의 혼합물에 대해 열중합 또는 광중합을 진행하여 가교 중합체를 형성하는 단계를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.
또한, 본 발명의 다른 일 측면은,
30 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제, 및 중합 개시제를

포함하는 모노머 조성물, 및 상기 모노머 조성물 100 중량부에 대하여 0.02 내지 0.09 중량부의 양전하성 라포나이트(positively charged laponite)를 포함하는 라포나이트 콜로이드 용액의 혼합물을 중합한 가교 중합체를 포함하는, 고흡수성 수지를 제공한다.

5

【발명의 효과】

본 발명의 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 따르면, 모노머 조성물의 중합시 양전하성의 라포나이트를 콜로이드 용액 상태로 포함하여, 가교 중합체의 제조 과정에서 상기 라포나이트가 다른 내부 가교제와 함께
10 이중 가교 구조를 형성하고 적절한 가교 밀도를 달성함으로써 고흡수성 수지의 겔 강도(gel strength), 보수능, 가압 흡수능, 및 통액성 등 제반 물성 향상에 기여할 수 있다. 또한, 양전하성 라포나이트를 입자 상태가 아닌, 콜로이드 용액 상태로 투입함에 따라 소량의 라포나이트만으로도 물성 향상 효과를 달성할 수 있다.

15 또한, 상기 라포나이트 콜로이드 용액은 모노머 조성물 내에서의 분산도가 양호하여 중합 공정을 저해하지 않아 높은 공정 효율을 달성할 수 있다.

또한, 본 발명의 라포나이트 콜로이드 용액은 개질 등의 전처리 없이도 모노머 조성물에서 투명성과 분산성을 유지할 수 있어 결과적으로
20 고흡수성 수지의 물성 향상에 기여할 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 실시예 및 비교예의 가교 중합체의 보수능과 겔 강도와의 관계를 보여주는 그래프이다.

25 도 2는 본 발명의 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 보수능과 겔 강도와의 관계를 보여주는 그래프이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기
30 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은

문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

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

이하, 발명의 구체적인 구현예에 따라 고흥수성 수지 및 이를 제조하는 방법에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.

본 발명의 일 구현예에 따른 고흥수성 수지의 제조방법은, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제, 및 중합 개시제를 포함하는 모노머 조성물을 준비하는 단계; 상기 모노머 조성물 100 중량부에 대하여 0.02 내지 0.09 중량부의 양전하성 라포나이트(positively charged laponite)를 포함하는 라포나이트 콜로이드 용액을 상기 모노머 조성물과 혼합하는 단계; 및 상기 모노머 조성물 및 라포나이트 콜로이드 용액의 혼합물에 대해 열중합 또는 광중합을 진행하여 가교 중합체를 형성하는 단계를 포함한다.

참고로, 본 발명의 명세서에서 "가교 중합체" 또는 "중합체"는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 중합된 상태인 것을 의미하며, 모든 수분 함량 또는 입경 범위를 포괄할 수 있다. 상기 가교 중합체 중, 중합 후 건조 전 상태의 것으로 함수율(수분 함량)이 약 40 중량% 이상의 가교 중합체를 함수겔상 중합체로 지칭할 수 있다. 또한, 상기 가교 중합체 중, "베이스 수지" 또는 "베이스 수지 분말"은 상기 가교 중합체를 건조 및 분쇄하여 파우더(powder) 형태로 만든 것을 의미한다. 또한, "고흡수성 수지"는 문맥에 따라 상기 가교 중합체 또는 베이스 수지 자체를 의미하거나, 또는 상기 가교 중합체나 상기 베이스 수지에 대해 추가의 공정, 예를 들어 표면 가교,

미분 재조립, 건조, 분쇄, 분급 등을 거쳐 제품화에 적합한 상태로 한 것을 포괄하는 것으로 사용된다.

고흡수성 수지의 물성을 향상시키기 위해 내부 가교제로 나노 클레이를 사용하려는 시도가 있다.

- 5 한편, 나노 클레이는 종류에 따라 다르나 표면 또는 가장자리가 음전하 또는 양전하를 띠는 경우가 많으며, 이러한 전하로 인해 서로 응집하려는 성질이 있다.

또한 고흡수성 수지를 제조하기 위한 모노머 조성물에 나노 클레이를 투입하였을 경우, 중화를 위해 투입한 알칼리 금속염이나 염기성 화합물의
10 높은 이온 농도 때문에 나노 클레이 입자끼리 서로 응집하려는 경향이 더욱 강해지게 된다.

또한 모노머 조성물은 pH 5에서 pH 7 사이의 값을 가지는데 상기 범위의 pH 범위에서 나노 클레이가 불안정하여 응집이 유발된다고 알려져 있다.

- 15 이처럼 모노머 조성물의 높은 이온 농도와 pH 때문에 나노 클레이는 모노머 조성물에서 분산성이 좋지 않다는 문제점이 있어 분산성을 향상하기 위하여 분산제가 처리된 나노 클레이를 첨가하는 방법, 또는 나노 클레이의 표면 또는 가장자리에 (메트)아크릴레이트 작용기와 같은 기능성 작용기를 도입하여 개질된 나노 클레이를 사용하는 방법이 연구되었다.

20 그러나, 분산제가 처리된 나노 클레이를 사용할 경우 분산성은 부여되지만, 잉여의 분산제가 부유하여 불순물로 작용하기 때문에 고흡수성 수지의 물성을 저하시키는 문제가 있다. 또한 나노 클레이를 사용하기 전 개질 과정을 거쳐야 하는만큼 공정 단계가 복잡해지고 이로 인해 생산 단가가 상승하여 대량 생산 공정에 실용적으로 적용하기 쉽지 않다.

- 25 이에, 나노 클레이의 분산성을 높이면서 불순물 발생을 줄이고 공정 효율을 높일 수 있는 방법에 대해 연구를 거듭한 결과, 고흡수성 수지 제조를 위한 모노머 조성물에 양전하를 띠는 라포나이트를 콜로이드 용액 형태로 투입하여 중합함으로써 개질 등의 전처리 없이도 모노머 조성물에서 투명성과 분산성을 유지할 수 있어 모노머 조성물의 중합을 저해하지 않아
30 중합 공정의 효율성이 높으며, 결과적으로 고흡수성 수지의 물성 향상에

기여할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하였다.

또한 본 발명자들의 실험 결과, 상기 모노머 조성물 100 중량부에 대하여 라포나이트 함량이 0.02 내지 0.09 중량부가 되도록 라포나이트를 포함하는 라포나이트 콜로이드 용액을 투입하여 중합을 실시하면, 상기
5 라포나이트가 중합 공정을 저해하지 않으면서 내부 가교제와 함께 작용하여 가교 중합체에 이중 가교 구조를 형성하고 최적화된 가교 밀도, 보수능, 및 가압 흡수능을 달성할 수 있음을 확인하였다.

또한, 일반적으로 개질되지 않는 나노 클레이는 나노 클레이 입자끼리 서로 응집되어 있어 가교 중합체와의 상호작용이 약한 반면,
10 콜로이드 용액 형태로 투입된 양전하성의 라포나이트는 이러한 문제점을 방지할 수 있다. 특히, 중성 또는 음전하성(negatively charged)의 라포나이트보다 양전하성 라포나이트가 수용액 내에서 이온 결합으로 인한 네트워크를 형성하여 보다 우수한 가압 흡수능을 달성할 수 있음을 확인하였다.

15 결과적으로, 상기 본 발명의 제조방법에 의할 때 상기 가교 중합체 및 고흡수성 수지는 양전하성 라포나이트와 내부 가교제로부터 유래한 가교 구조를 포함하여 적절한 가교 밀도, 보수능, 및 가압 흡수능을 나타내어 우수한 물성의 고흡수성 수지가 제공될 수 있음을 확인하였다.

본 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조방법에서, 먼저
20 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제, 및 중합 개시제를 포함하는 모노머 조성물을 준비한다.

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

구체적으로는 (메타)아크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타아크릴로일에탄술폰산, 2-(메타)아크릴로일프로판술폰산 또는 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸 프로판
30 술폰산의 음이온성 단량체와 그 염; (메타)아크릴아미드,

N-치환(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트,
 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트,
 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌
 글리콜(메타)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및
 5 (N,N)-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 또는
 (N,N)-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체
 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수
 있다.

더욱 바람직하게는 아크릴산 또는 그 염, 예를 들어, 아크릴산 또는
 10 그 나트륨염 등의 알칼리 금속염을 사용할 수 있는데, 이러한 단량체를
 사용하여 보다 우수한 물성을 갖는 고흡수성 수지의 제조가 가능해 진다.
 상기 아크릴산의 알칼리 금속염을 단량체로 사용하는 경우, 아크릴산을
 가성소다(NaOH)와 같은 염기성 화합물로 중화시켜 사용할 수 있다.

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

별도로, 상기 모노머 조성물 100 중량부에 대하여 0.02 내지 0.09
 중량부의 양전하 라포나이트를 포함하는 라포나이트 콜로이드 용액을
 준비한다.

본 발명의 고흡수성 수지 제조 방법에서 상기 라포나이트 콜로이드
 용액은, 나노 클레이의 일종인 라포나이트, 그 중에서도 양전하를 띠는
 라포나이트가 물에 균일하게 분산된 분산 수용액을 의미한다.

앞서 설명하였듯이, 상기 라포나이트 콜로이드 용액은, 입자 또는
 분말 형태로 존재하는 라포나이트에 비하여 모노머 조성물에서의 분산도가
 30 좋아 모노머 조성물의 중합 공정을 저해하지 않으며 높은 공정 효율을

달성할 수 있다.

또한, 분말 형태로 투입되는 라포나이트는 고흡수성 수지의 중합 공정에서 일정 크기 이상으로 뭉쳐진 형태로 존재하여 열의 배출을 위한 통로를 구성하는 역할을 하며 가교 중합체와 특별한 상호 작용을 하지 않는다. 그러나, 본 발명에 따른 라포나이트 콜로이드 용액은 미세한 라포나이트가 분산된 상태로, 고흡수성 수지의 중합 공정에서 중합체와 서로 반응하여 가교 구조를 형성하며 이로 인하여 중합체의 물성에 직접적인 영향을 미쳐 겔 강도 및 흡수 특성을 향상시키는 역할을 할 수 있다.

또한 상기 라포나이트 콜로이드 용액은 상기 모노머 조성물 100 중량부에 대하여 양전하성 라포나이트 함량이 약 0.02 중량부, 또는 약 0.04 중량부 이상이면서, 약 0.09 중량부 이하, 또는 약 0.08 중량부 이하가 되도록 모노머 조성물에 포함될 수 있다.

상기 모노머 조성물 대비 라포나이트의 함량이 0.02 중량부보다 낮으면 가교 밀도 향상 정도가 낮아 보수능은 높아질 수는 있지만 겔 강도가 낮고, 반대로 상기 모노머 조성물 대비 라포나이트의 함량이 0.09 중량부를 초과하면 가교 밀도가 높아 겔 강도는 높아지지만 보수능이 낮아질 수 있어 이러한 관점에서 상술한 중량부 범위로 포함하는 것이 바람직하다.

상기 라포나이트의 전하량은 1 내지 10 mmol/100g, 또는 약 1 내지 5 mmol/100g일 수 있다. 상기 라포나이트의 전하량이 너무 낮으면 라포나이트가 수용액 상태로 존재할 수 있고, 너무 높을 경우 적은 양에서도 라포나이트가 뭉치는 현상(겔화)이 나타날 수 있어 이러한 관점에서 상기 양전하성 라포나이트의 전하량은 상술한 범위 내인 것이 바람직하다. 또한, 상기 양전하성 라포나이트의 예로는, 라포나이트 XLG(Laponite XLG), 라포나이트 RD, 라포나이트 EP, 라포나이트 XL21, 또는 라포나이트 D 등을 들 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 라포나이트 XLG를 사용할 수 있다.

가교 중합체의 겔 강도(Gel strength)는 가교 밀도를 측정하는 척도로, 겔 강도가 높을수록 가교 중합체가 조밀한 가교 밀도를 갖는다는 것을 의미하므로 가압 흡수능(AUP)의 물성이 좋아질 수 있다. 그러나, 겔 강도가

너무 높을 경우 무가압하에서의 수분 흡수가 어려운 상태가 되어 보수능(CRC)은 저하될 수 있다. 즉 겔 강도와 보수능은 고흡수성 수지의 반비례 관계에 있어, 겔 강도와 보수능을 동시에 향상시키기에는 어려움이 있다.

- 5 그러나, 본 발명에 따르면, 모노머 조성물의 중합시 양전하성 라포나이트를 소정의 중량부 범위로 포함하는 라포나이트 콜로이드 용액을 혼합하여 중합을 수행함으로써, 겔 강도와 보수능을 함께 높일 수 있다.

또한, 본 발명의 가교 중합체는 겔 강도와 보수능이 하기 식 1을 만족하는 특징을 갖는다.

- 10 [식 1]

$$4.00 \leq \text{GSI (Gel strength index)} \leq 4.20$$

GSI는 (가교 중합체의 겔 강도(Gel strength, 단위: Pa) + 9,750 * ln(EDANA 법 WSP 241.3의 방법에 따라 측정한 원심분리 보수능(CRC, 단위: g/g)) / 10,000을 의미한다. 또한, ln은 자연로그를 의미한다.

- 15 상기 겔 강도는 상기 가교 중합체에 1시간 동안 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)를 흡수시켜 팽윤시킨 후에 측정한 가교 중합체의 수평 방향 겔 강도를 의미하며, 레오미터를 사용하여 측정할 수 있다.

- 상기 GSI는 보수능에 따른 겔 강도와의 관계를 평가할 수 있는 지표로, 본 발명에 따르면, 가교 중합체의 겔 강도와 보수능을 적절한 수준으로 달성하며, 상기 식 1과 같은 관계식을 만족함으로써 겔 강도와 보수능이 밸런스를 이루어 최적화된 물성을 갖는 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

- 또한, 상기 가교 중합체는 상기 식 1을 만족하는 범위 내에서 EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정한 보수능(CRC)이 약 35 g/g 이상, 또는 약 38 g/g 이상, 또는 약 39 g/g 이상이면서, 약 50 g/g 이하, 또는 약 48 g/g 이하, 또는 약 45 g/g 이하로 우수한 보수능을 보인다.

- 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가교 중합체는 상기 식 1을 만족하는 범위 내에서 겔 강도가 약 2,500 Pa 이상, 또는 약 2,800 Pa 이상, 또는 약 3,000 Pa 이상이면서, 약 5,000 Pa 이하, 또는 약 4,500 Pa 이하,

또는 약 4,400 Pa 이하의 높은 겔 강도를 보인다.

또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 가교 중합체는 EDANA 법 WSP 242.3 에 따라 0.7 psi 하에서 측정된 가압 흡수능(AUP)이 약 20 g/g 이상, 또는 약 21 g/g 이상, 또는 약 22 g/g 이상이면서, 약 30 g/g 이하, 또는 약 28 g/g 이하, 또는 약 26 g/g 이하로 우수한 가압 흡수능을 보인다.

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 라포나이트 콜로이드 용액은 라포나이트를 약 0.5 중량% 이상, 또는 약 1 중량% 이상, 또는 약 2 중량% 이상이면서, 약 10 중량% 이하, 또는 약 5 중량% 이하, 또는 약 4 중량% 이하의 농도로 포함할 수 있다. 상기 라포나이트의 농도가 너무 낮으면 상대적으로 물의 양이 많아지므로 중합 공정의 효율이 떨어질 수 있고, 농도가 너무 높으면 라포나이트의 분산도가 저하되고 점도가 증가되어 상업적으로 사용하기 어려울 수 있으므로 상술한 농도 범위를 갖도록 하는 것이 바람직하다.

또한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 라포나이트 콜로이드 용액의 25℃에서의 점도는 약 1.2 cps 이상, 또는 약 1.5 cps 이상, 또는 약 1.65 cps 이상이면서, 약 10 cps 이하, 또는 약 8 cps 이하, 또는 약 4 cps 이하일 수 있다. 상기 라포나이트 콜로이드 용액의 점도가 너무 낮으면 상대적으로 물이 많이 포함되므로 공정의 효율성이 떨어질 수 있고, 점도가 너무 높으면 이송이 어렵고 공정 제어에 어려움이 있으므로 상술한 점도 범위를 갖도록 하는 것이 바람직하다.

또한 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 라포나이트 콜로이드 용액에 포함되는 라포나이트의 평균 입경은 특별히 제한되지 않으나 약 10nm 이상, 또는 약 15nm 이상, 또는 20nm 이상이면서, 약 100nm 이하, 또는 약 80nm 이하, 또는 약 50nm 이하일 수 있다.

본 발명의 고흡수성 수지 제조 방법에서 중합시 사용되는 중합 개시제는 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않는다.

구체적으로, 상기 중합 개시제는 중합 방법에 따라 열중합 개시제 또는 UV 조사에 따른 광중합 개시제를 사용할 수 있다. 다만 광중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등의 조사에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한

발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 추가적으로 열중합 개시제를 포함할 수도 있다.

상기 광중합 개시제는 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다.

- 5 상기 광중합 개시제로는 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펜(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬 케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl dimethyl ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을
10 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
15 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

- 상기 광중합 개시제는 상기 모노머 조성물에 대하여 약 0.01 내지 약 1.0 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 광중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고, 광중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수
20 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,
25 아조(Azo)계 개시제의 예로는 2, 2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염(2, 2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2, 2-아조비스-(N, N-디메틸렌)이소부티라마이드인 디하이드로클로라이드(2,2-azobis-(N, N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride),
30 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
5 Polymerization(Wiley, 1981)', p203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

상기 열중합 개시제는 상기 모노머 조성물에 대하여 약 0.001 내지
약 0.5 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 열중합 개시제의 농도가
지나치게 낮을 경우 추가적인 열중합이 거의 일어나지 않아 열중합
10 개시제의 추가에 따른 효과가 미미할 수 있고, 열중합 개시제의 농도가
지나치게 높으면 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수
있다.

상기 모노머 조성물은 고흡수성 수지의 원료 물질로서 내부 가교제를
포함한다. 상기 내부 가교제로는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의
15 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 1개 이상 가지면서, 에틸렌성
불포화기를 1개 이상 갖는 가교제; 혹은 상기 단량체의 수용성 치환기
및/또는 단량체의 가수분해에 의해 형성된 수용성 치환기와 반응할 수 있는
관능기를 2개 이상 갖는 가교제를 사용할 수 있다.

상기 내부 가교제의 구체적인 예로는, 탄소수 8 내지 12의
20 비스아크릴아미드, 비스메타아크릴아미드, 탄소수 2 내지 10의 폴리올의
폴리(메타)아크릴레이트 또는 탄소수 2 내지 10의 폴리올의
폴리(메타)알릴에테르 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로,
N,N'-메틸렌비스(메타)아크릴레이트, 에틸렌옥시(메타)아크릴레이트,
폴리에틸렌옥시(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥시(메타)아크릴레이트,
25 글리세린 디아크릴레이트, 글리세린 트리아크릴레이트, 트리메티롤
트리아크릴레이트, 트리알릴아민, 트리아릴시아누레이트,
트리알릴이소시아네이트, 폴리에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 및
프로필렌글리콜로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다.

바람직하게는, 상기 내부 가교제로
30 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA)를 사용할 수 있다.

이러한 내부 가교제는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부에 대하여 약 0.01 중량부 이상, 또는 약 0.1 중량부, 또는 약 0.2 중량부 이상이면서, 약 0.5 중량부 이하, 또는 약 0.4 중량부 이하, 또는 약 0.35 중량부 이하의 농도로 포함되어, 중합된 고분자를 가교시킬 수 있다.

- 5 본 발명의 제조방법에서, 고흡수성 수지의 상기 모노머 조성물은 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

- 10 상술한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 광중합 개시제, 열중합 개시제, 내부 가교제, 및 첨가제와 같은 원료 물질은 용매에 용해된 모노머 조성물 용액의 형태로 준비될 수 있다.

- 이 때 사용할 수 있는 상기 용매는 상술한 성분들을 용해할 수 있으면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트 및 N,N-디메틸아세트아미드 등에서 선택된 1종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

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

- 다음에, 이렇게 준비된 모노머 조성물과, 라포나이트 콜로이드 용액을 고르게 혼합하여 상기 모노머 조성물 및 라포나이트 콜로이드 용액의 혼합물에 대해 열중합 또는 광중합을 진행한다. 모노머 조성물과 라포나이트 콜로이드 용액을 혼합하는 순서나 방법은 제한되지 않는다.

- 25 한편, 이와 같은 모노머 조성물을 열중합 또는 광중합하여 가교 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
 5 반응기에, 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열중합을 하여 얻어진 함수겔상 중합체는 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라, 반응기 배출구로 배출되는 함수겔상 중합체는 수 센티미터 내지 수 밀리미터 형태일 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔상 중합체의 크기는 주입되는 모노머 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양하게 나타날 수 있는데, 통상 중량 평균
 10 입경이 2 내지 50 mm인 함수겔상 중합체가 얻어질 수 있다.

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

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

30 다음에, 상기 함수겔상 가교 중합체를 조분쇄한다.

이때, 사용되는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(VERTICAL pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 클라인더(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 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.

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

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

다음에, 얻어진 함수겔상 가교 중합체를 건조한다.

상기와 같이 조분쇄되거나, 혹은 조분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔상 가교 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는 약 150 내지 약 250℃일 수 있다. 건조 온도가 150℃ 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250℃를 초과하는 경우, 지나치게 중합체 표면만 건조되어, 추후 이루어지는 분쇄 공정에서 미분이 발생할 수도 있고, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 따라서 바람직하게 상기 건조는 약 150 내지 약 200℃의 온도에서, 더욱 바람직하게는 약 160 내지 약 180℃의 온도에서 진행될 수 있다.

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

상기 건조 단계의 건조 방법 역시 함수겔상 가교 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.

다음에, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 가교 중합체를

분쇄한다.

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

또한, 최종 제품화되는 고흡수성 수지의 물성을 관리하기 위하여, 상기 분쇄 단계를 통해 얻어지는 중합체 입자에서 150 내지 850 μm 의 입경을 갖는 입자를 선택적으로 분급하는 단계가 더 수행될 수 있다.

전술한 단계를 통해 분쇄된 중합체를 표면 가교제에 의해 표면 가교 반응을 수행하는 단계가 더 수행될 수 있다.

상기 표면 가교 반응은 표면 가교제의 존재 하에 상기 분쇄된 중합체의 표면에 가교 반응을 유도함으로써, 보다 향상된 물성을 갖는 고흡수성 수지를 형성시키는 단계이다. 이러한 표면 가교 반응을 통해 상기 분쇄된 중합체 입자의 표면에는 표면 가교층이 형성된다.

상기 표면 가교 반응은 중합체 입자 표면의 가교 결합 밀도를 증가시키는 통상의 방법으로 수행될 수 있으며, 예를 들어, 표면 가교제를 포함하는 용액과 상기 분쇄된 중합체를 혼합하여 가교 반응시키는 방법으로 수행될 수 있다.

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

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

이상을 사용할 수 있다.

또한, 에폭시 화합물로는 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 및 글리시돌 등을 사용할 수 있으며, 폴리아민 화합물류로는 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타민, 5 펜타에틸렌헥사민, 폴리에틸렌이민 및 폴리아미드폴리아민로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.

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

그리고, 알킬렌 카보네이트 화합물로는 에틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있다. 이들을 각각 단독으로 사용하거나 서로 조합하여 사용할 수도 있다. 한편, 표면 가교 공정의 효율을 높이기 위해, 이들 표면 가교제 중에서 1 종 이상의 다가 알코올 화합물을 포함하여 사용하는 것이 15 바람직하며, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 내지 10의 다가 알코올 화합물류를 사용할 수 있다.

바람직하게는 상기 표면 가교제로 에틸렌 카보네이트를 사용할 수 있다.

상기 첨가되는 표면 가교제의 함량은 구체적으로 추가되는 표면 20 가교제의 종류나 반응 조건에 따라 적절히 선택될 수 있지만, 통상 중합체 100 중량부에 대해, 약 0.001 내지 약 5 중량부, 바람직하게는 약 0.01 내지 약 3 중량부, 더욱 바람직하게는 약 0.05 내지 약 2 중량부를 사용할 수 있다.

표면 가교제의 함량이 지나치게 적으면, 표면 가교 반응이 거의 25 일어나지 않으며, 중합체 100 중량부에 대해, 5 중량부를 초과하는 경우, 과도한 표면 가교 반응의 진행으로 인해 흡수능력 및 물성의 저하 현상이 발생할 수 있다.

상기 표면 가교제를 중합체에 첨가하는 방법에 대해서는 그 구성의 30 한정은 없다. 상기 표면 가교제와 중합체 분말을 반응조에 넣고 혼합하거나, 중합체 분말에 표면 가교제를 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에

중합체와 표면 가교제를 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.

상기 표면 가교제의 첨가시, 추가로 물을 함께 혼합하여 첨가할 수 있다. 물을 첨가하는 경우, 표면 가교제가 중합체에 골고루 분산될 수 있는 이점이 있다. 이때, 추가되는 물의 함량은 표면 가교제의 고른 분산을 유도하고 중합체 분말의 뭉침 현상을 방지함과 동시에 가교제의 표면 침투 깊이를 최적화하기 위한 목적으로 중합체 100 중량부에 대해, 약 1 내지 약 10 중량부의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다.

상기 표면 가교제가 첨가된 중합체 입자에 대해 약 140 내지 약 220℃, 바람직하게는 약 160 내지 약 200℃의 온도에서 약 15 내지 약 90 분, 바람직하게는 약 20 내지 약 80분 동안 가열시킴으로써 표면 가교 결합 반응 및 건조가 동시에 이루어질 수 있다. 가교 반응 온도가 140℃ 미만일 경우 표면 가교 반응 및 알루미늄 규산염의 반응이 일어나지 않을 수 있고, 220℃를 초과할 경우 탄화로 인한 이물질 및 냄새가 발생하거나, 지나친 반응으로 인하여 물성 저하 및 안정적인 공정 운전 조건을 확보할 수 없는 문제가 발생할 수 있다. 또한 가교 반응 시간이 15분 미만으로 지나치게 짧은 경우, 충분한 가교 반응을 할 수 없고, 가교 반응 시간이 90분을 초과하는 경우, 과도한 표면 가교 반응으로 인해, 중합체 입자의 손상에 따른 물성 저하가 발생할 수 있다.

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

상기와 같은 본 발명의 제조 방법에 따라 수득된 고흡수성 수지는 향상된 보수능, 가압 흡수능 및 겔 강도를 가진다.

또한, 상기 모노머 조성물과 라포나이트 콜로이드 용액의 혼합물의

중합에 의해 얻어지며 표면 가교 공정을 거치기 전의 가교 중합체인 베이스 수지 뿐 아니라, 표면 가교 등을 거쳐 상기 가교 중합체의 표면에 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지의 겔 강도와 보수능도 하기 식 1의 관계를 만족한다.

5 [식 1]

$$4.00 \leq \text{GSI (Gel strength index)} \leq 4.20$$

GSI는 (고흡수성 수지의 겔 강도(Gel strength, 단위: Pa) + 9,750 * ln (EDANA 법 WSP 241.3의 방법에 따라 측정한 고흡수성 수지의 원심분리 보수능(CRC, 단위: g/g)) / 10,000을 의미한다.

10 또한, 상기 고흡수성 수지는 상기 식 1을 만족하는 범위 내에서 EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정한 보수능(CRC)이 약 33 g/g 이상, 또는 약 34 g/g 이상, 또는 약 35 g/g 이상이면서, 약 45 g/g 이하, 또는 약 43 g/g 이하, 또는 약 42 g/g 이하로 우수한 보수능을 보인다.

또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고흡수성 수지는 상기 식 15 1을 만족하는 범위 내에서 겔 강도가 약 3,500 Pa 이상, 또는 약 4,000 Pa 이상, 또는 약 4,100 Pa 이상이면서, 약 6,500 Pa 이하, 또는 약 6,000 Pa 이하, 또는 약 5,900 Pa 이하의 높은 겔 강도를 보인다.

또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고흡수성 수지는 EDANA 법 WSP 242.3 에 따라 0.7 psi 하에서 측정한 가압 흡수능(AUP)이 약 20 g/g 20 이상, 또는 약 21 g/g 이상, 또는 약 22 g/g 이상이면서, 약 30 g/g 이하, 또는 약 28 g/g 이하, 또는 약 26 g/g 이하로 우수한 가압 흡수능을 보인다.

본 발명의 다른 일 구현예에 따른 고흡수성 수지는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제, 및 중합 개시제를 포함하는 모노머 조성물, 및 25 상기 모노머 조성물 100 중량부에 대하여 0.02 내지 0.09 중량부의 양전하성 라포나이트(positively charged laponite)를 포함하는 라포나이트 콜로이드 용액의 혼합물을 중합한 가교 중합체를 포함한다.

상기 본 발명의 일 구현예의 고흡수성 수지는, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 가교 중합된 가교 중합체를 베이스 수지(base resin)로서 포함한다.

30 상기 일 구현예의 고흡수성 수지에 있어, 상기 가교 중합체, 즉,

베이스 수지는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제, 및 중합 개시제를 포함하는 모노머 조성물, 및 상기 모노머 조성물 100 중량부에 대하여 0.02 내지 0.09 중량부의 양전하성 라포나이트를 포함하는 라포나이트 콜로이드 용액의 혼합물을 중합 및 가교시킨 것으로, 이에

5 사용되는 구체적인 물질 및 제조방법의 구체적인 설명은 앞서 고흡수성 수지의 제조방법에서 예시적으로 설명한 바와 동일하다. 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 것일 수 있다.

상기 고흡수성 수지의 제조방법에서 설명한 바와 같이, 상기

10 고흡수성 수지는 고흡수성 수지 제조를 위한 모노머 조성물에 양전하 라포나이트를 콜로이드 용액 형태로 투입하여 중합함으로써 개질 등의 전처리 없이도 모노머 조성물에서 투명성과 분산성을 유지할 수 있으며 고흡수성 수지의 물성 향상에 기여할 수 있다.

또한, 상기 모노머 조성물 100 중량부에 대하여 양전하 라포나이트

15 함량이 0.02 내지 0.09 중량부가 되도록 라포나이트를 포함하는 라포나이트 콜로이드 용액을 투입하여 중합을 실시함에 따라, 상기 라포나이트가 중합 공정을 저해하지 않으면서 내부 가교제와 함께 작용하여 가교 중합체 내부에 이중 가교 구조를 형성하고 최적화된 가교 밀도와 보수능을 달성할 수 있다.

20 이에 상기 가교 중합체는 라포나이트와 내부 가교제로부터 유래한 가교 구조를 포함하여 적절한 가교 밀도, 보수능, 및 가압 흡수능을 나타내어 결과적으로 우수한 물성의 고흡수성 수지가 제공될 수 있다.

또한 상기 본 발명의 일 구현예의 고흡수성 수지에 있어, 상기 가교 중합체는 하기 식 1을 만족할 수 있다:

25 [식 1]

$$4.00 \leq \text{GSI (Gel strength index)} \leq 4.20$$

GSI는 (가교 중합체의 겔 강도(Gel strength, 단위: Pa) + 9,750 * ln (EDANA 법 WSP 241.3의 방법에 따라 측정된 가교 중합체의 원심분리 보수능(CRC, 단위: g/g)) / 10,000을 의미한다.

30 상기과 같은 본 발명의 가교 중합체 및 상기 가교 중합체의 표면에

형성된 표면 가교층을 더 포함하는 고흡수성 수지는 모두 상기 식 1을 만족하면서 동시에 향상된 보수능, 가압 흡수능 및 겔 강도를 가진다.

예를 들어, 상기 가교 중합체는 상기 식 1을 만족하는 범위 내에서 EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정한 보수능(CRC)이 약 35 g/g 이상, 또는
5 약 38 g/g 이상, 또는 약 39 g/g 이상이면서, 약 50 g/g 이하, 또는 약 48 g/g 이하, 또는 약 45 g/g 이하로 우수한 보수능을 보인다.

또한, 상기 가교 중합체는 상기 식 1을 만족하는 범위 내에서 겔 강도가 약 2,500 Pa 이상, 또는 약 2,800 Pa 이상, 또는 약 3,000 Pa 이상이면서, 약 5,000 Pa 이하, 또는 약 4,500 Pa 이하, 또는 약 4,400 Pa
10 이하의 높은 겔 강도를 보인다.

또한, 상기 가교 중합체는 EDANA 법 WSP 242.3 에 따라 0.7 psi 하에서 측정한 가압 흡수능(AUP)이 약 20 g/g 이상, 또는 약 21 g/g 이상, 또는 약 22 g/g 이상이면서, 약 30 g/g 이하, 또는 약 28 g/g 이하, 또는 약 26 g/g 이하로 우수한 가압 흡수능을 보인다.

또한, 상기 가교 중합체의 표면에 형성된 표면 가교층을 더 포함하는 고흡수성 수지는 상기 식 1을 만족하는 범위 내에서 EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정한 보수능(CRC)이 약 33 g/g 이상, 또는 약 34 g/g 이상, 또는 약 35 g/g 이상이면서, 약 45 g/g 이하, 또는 약 43 g/g 이하, 또는 약 42 g/g 이하로 우수한 보수능을 보인다.

또한, 상기 고흡수성 수지는 상기 식 1을 만족하는 범위 내에서 겔 강도가 약 3,500 Pa 이상, 또는 약 4,000 Pa 이상, 또는 약 4,100 Pa 이상이면서, 약 6,500 Pa 이하, 또는 약 6,000 Pa 이하, 또는 약 5,900 Pa 이하의 높은 겔 강도를 보인다.

또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고흡수성 수지는 EDANA 법 WSP 242.3 에 따라 0.7 psi 하에서 측정한 가압 흡수능(AUP)이 약 20 g/g 이상, 또는 약 21 g/g 이상, 또는 약 22 g/g 이상이면서, 약 30 g/g 이하, 또는 약 28 g/g 이하, 또는 약 26 g/g 이하로 우수한 가압 흡수능을 보인다.

본 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에
30 의하여 한정되는 것은 아니다.

<실시예>

실시예 1

아크릴산 100g, 내부 가교제로

5 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(Mw=523) 0.34g, UV 개시제로 디페닐 2,4,6-트리메틸벤조일옥시드 0.008g, 32% 가성소다 121.5g, 나트륨 퍼설페이트 0.2g 및 물 36.6g을 혼합하여 아크릴산 모노머 농도가 46 중량 %인 모노머 조성물을 제조하였다.

라포나이트(Laponite XLG, Positive charge 4-5 mmol/100g, 평균 입경 10 30nm)가 물에 분산된 2 wt% 농도의 라포나이트 콜로이드 용액(25℃에서의 점도 3.68 cps)을 별도로 준비하였다. 모노머 조성물 100 중량부 대비 0.04 중량부의 라포나이트가 포함되도록 모노머 조성물에 상기 라포나이트 콜로이드 용액을 혼합하였다.

상기 혼합물을 10cm의 폭, 2m 길이를 갖고, 50cm/min의 속도로 15 회전하는 회전식 벨트상에 500ml/min 내지 2000ml/min의 공급속도로 공급하였다. 상기 혼합물의 공급과 동시에 10mW/cm²의 세기를 갖는 자외선을 조사하여, 60초 동안 중합 반응을 진행하였다.

중합 반응이 완료된 후, meat chopper 방법으로 절단하고 Air-flow oven을 이용하여 185℃에서 40분간 건조하여 베이스 수지인 가교 중합체를 20 얻었다.

실시예 2

실시예 1에서, 내부 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(Mw=523)을 0.31g으로 사용한 것을 25 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 가교 중합체를 제조하였다.

실시예 3

모노머 조성물 100 중량부 대비 0.08 중량부의 라포나이트가 포함되도록 모노머 조성물에 상기 라포나이트 콜로이드 용액을 혼합한 것을 30 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 가교 중합체를 제조하였다.

실시예 4

라포나이트(Laponite XLG, Positive charge 4-5 mmol/100g, 평균 입경 30nm)가 물에 분산된 1 wt% 농도의 라포나이트 콜로이드 용액(25℃에서의 점도 1.65 cps)을 별도로 준비하여, 모노머 조성물 100 중량부 대비 0.04 중량부의 라포나이트가 포함되도록 모노머 조성물에 상기 라포나이트 콜로이드 용액을 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 가교 중합체를 제조하였다.

10 실시예 5

실시예 1에서, 내부 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(Mw=523)을 0.1g으로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 가교 중합체를 제조하였다.

15 비교예 1

아크릴산 100g, 내부 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(Mw=523) 0.28g, UV 개시제로 디페닐 2,4,6-트리메틸벤조일옥시드 0.008g, 32% 가성소다 121.5g, 나트륨 퍼설페이트 0.2g 및 물 36.6g을 혼합하여 아크릴산 모노머 농도가 46 중량 %인 모노머 조성물을 제조하였다.

상기 모노머 조성물을 10cm의 폭, 2m 길이를 갖고, 50cm/min의 속도로 회전하는 회전식 벨트상에 500ml/min 내지 2000ml/min의 공급속도로 공급하였다. 상기 모노머 조성물의 공급과 동시에 10mW/cm²의 세기를 갖는 자외선을 조사하여, 60초 동안 중합 반응을 진행하여 가교 중합체를 제조하였다.

중합 반응이 완료된 후, meat chopper 방법으로 절단하고 Air-flow oven을 이용하여 185℃에서 40분간 건조하였다.

비교예 2

30 비교예 1에서, 내부 가교제로

폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(Mw=523)을 0.31g으로 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 가교 중합체를 제조하였다.

비교예 3

5 모노머 조성물 100 중량부 대비 0.01 중량부의 라포나이트가 포함되도록 모노머 조성물에 상기 라포나이트 콜로이드 용액(25℃에서의 점도 1.15 cps)을 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 가교 중합체를 제조하였다.

10 비교예 4

모노머 조성물 100 중량부 대비 0.15 중량부의 라포나이트가 포함되어도록 모노머 조성물에 상기 라포나이트 콜로이드 용액(25℃에서의 점도 3.68 cps)을 혼합한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 가교 중합체를 제조하였다.

15

비교예 5

아크릴산	100g,	내부	가교제로
폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(Mw=523)	0.34g,	UV	개시제로 디페닐
2,4,6-트리메틸벤조일옥시드	0.008g, 32%	가성소다	121.5g, 나트륨 퍼설페이트
0.2g, 및 물	36.6g을 혼합하여	아크릴산	모노머 농도가 46 중량 %인 모노머
조성물을 제조하였다.			

상기 모노머 조성물 100 중량부 대비 0.04 중량부의 라포나이트(평균 입경 30nm)를 분말 형태로 상기 모노머 조성물에 투입하였다.

상기 모노머 조성물에 대해 실시예 1과 동일한 중합 공정으로 중합
25 반응을 실시하여 가교 중합체를 제조하였다.

비교예 6

	아크릴산	100g,	내부	가교제로
	폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(Mw=523)	0.34g,	UV	개시제로 디페닐
30	2,4,6-트리메틸벤조일옥시드	0.008g, 32%	가성소다 121.5g,	나트륨 퍼설페이트

0.2g, 및 물 36.6g을 혼합하여 아크릴산 모노머 농도가 46 중량 %인 모노머 조성물을 제조하였다.

상기 모노머 조성물 100 중량부 대비 0.08 중량부의 라포나이트(평균 입경 30nm)를 분말 형태로 상기 모노머 조성물에 투입하였다.

- 5 상기 모노머 조성물에 대해 실시예 1과 동일한 중합 공정으로 중합 반응을 실시하여 가교 중합체를 제조하였다.

비교예 7

- | | | | | |
|--|------|-------|----|------|
| | 아크릴산 | 100g, | 내부 | 가교제로 |
|--|------|-------|----|------|
- 10 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(Mw=523) 0.1g, UV 개시제로 디페닐 2,4,6-트리메틸벤조일옥시드 0.008g, 32% 가성소다 121.5g, 나트륨 퍼설페이트 0.2g, 및 물 36.6g을 혼합하여 아크릴산 모노머 농도가 46 중량 %인 모노머 조성물을 제조하였다.

- 15 상기 모노머 조성물 100 중량부 대비 0.39 중량부의 라포나이트(평균 입경 30nm)를 분말 형태로 상기 모노머 조성물에 투입하였다.

상기 모노머 조성물에 대해 실시예 1과 동일한 중합 공정으로 중합 반응을 실시하여 가교 중합체를 제조하였다.

비교예 8

- 20 실시예 1에서, 라포나이트로 Laponite XLG 대신 Laponite XLS (Negative charge 50-55 mmol/100g, 평균 입경 30nm)가 물에 분산된 2 wt% 농도의 라포나이트 콜로이드 용액(25℃에서의 점도 3.68 cps)을 준비하고, 모노머 조성물 100 중량부 대비 0.02 중량부의 라포나이트가 포함되도록 모노머 조성물에 상기 라포나이트 콜로이드 용액을 혼합하였다.

- 25 나머지 공정 및 성분은 실시예 1과 동일하게 하여 가교 중합체를 제조하였다.

비교예 9

- 30 실시예 1에서, 라포나이트로 Laponite XLG 대신 Laponite XLS (Negative charge 50-55 mmol/100g, 평균 입경 30nm)가 물에 분산된 2 wt% 농도의

라포나이트 콜로이드 용액(25℃에서의 점도 3.68 cps)을 준비하고, 모노머 조성물 100 중량부 대비 0.04 중량부의 라포나이트가 포함되도록 모노머 조성물에 상기 라포나이트 콜로이드 용액을 혼합하였다.

나머지 공정 및 성분은 실시예 1과 동일하게 하여 가교 중합체를
5 제조하였다.

비교예 10

실시예 1에서, 라포나이트로 Laponite XLG 대신 Laponite XLS (Negative charge 50-55 mmol/100g, 평균 입경 30nm)가 물에 분산된 2 wt% 농도의
10 라포나이트 콜로이드 용액(25℃에서의 점도 3.68 cps)을 준비하고, 모노머 조성물 100 중량부 대비 0.08 중량부의 라포나이트가 포함되도록 모노머 조성물에 상기 라포나이트 콜로이드 용액을 혼합하였다.

나머지 공정 및 성분은 실시예 1과 동일하게 하여 가교 중합체를
15 제조하였다.

상기 실시예들 및 비교예들의 주요 공정 조건을 하기 표 1에
나타내었다.

【표 1】

	라포나이트 투입형태 및 종류	라포나이트 함량 (단위: 모노머 조성물 대비 중량부)	내부 가교제 함량 (단위: 아크릴산 대비 중량부)
실시예 1	콜로이드 용액, Laponite XLG	0.04	0.34
실시예 2	콜로이드 용액, Laponite XLG	0.04	0.31
실시예 3	콜로이드 용액, Laponite XLG	0.08	0.31
실시예 4	콜로이드 용액, Laponite XLG	0.04	0.34
실시예 5	콜로이드 용액,	0.04	0.1

	Laponite XLG		
비교예 1	-	-	0.28
비교예 2	-	-	0.31
비교예 3	콜로이드 용액, Laponite XLG	0.01	0.34
비교예 4	콜로이드 용액, Laponite XLG	0.15	0.34
비교예 5	분말, Laponite XLG	0.04	0.34
비교예 6	분말, Laponite XLG	0.08	0.34
비교예 7	분말, Laponite XLG	0.39	0.1
비교예 8	콜로이드 용액, Laponite XLS	0.02	0.34
비교예 9	콜로이드 용액, Laponite XLS	0.04	0.34
비교예 10	콜로이드 용액, Laponite XLS	0.08	0.34

고흡수성 수지의 제조

실시예 6

실시예 1의 베이스 수지(가교 중합체) 100g에 초순수 3.2g, 메탄올 4g,
5 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate) 0.154g, DM30S 0.01g의 혼합 용액을 투입하고 1분간 혼합하였다. 이를 185℃에서 90분간 표면 가교 반응을 진행한 후 분급하여 150 내지 850 μ m 크기의 입자 형태인 고흡수성 수지를 얻었다.

실시예 7 내지 10

실시예 2 내지 5의 베이스 수지에 대하여 각각 실시예 6과 동일한 방법으로 표면 가교 반응을 진행하여 고흡수성 수지를 얻었다.

비교예 11 내지 20

비교예 1 내지 10의 베이스 수지에 대하여 각각 실시예 6과 동일한 방법으로 표면 가교 반응을 진행하여 고흡수성 수지를 얻었다.

<실험예>

- 5 실시예 1 내지 10, 및 비교예 11 내지 20의 베이스 수지 또는 고흡수성 수지에 대해, 하기와 같은 방법으로 원심분리 보수능 및 겔 강도를 측정하였다.

(1) 원심분리 보수능(CRC)의 측정

- 10 원심분리 보수능 측정은 EDANA 법 WSP 241.3에 따랐다.

보다 구체적으로, 상기 원심분리 보수능은 고흡수성 수지를 30분에 걸쳐 생리 식염수에 흡수시킨 후, 다음과 같은 계산식 1에 의해 산출될 수 있다:

[계산식 1]

- 15
$$CRC(g/g) = \{[W2(g) - W1(g)]/W0(g)\} - 1$$

상기 계산식 1에서,

- W0(g)는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고, W1(g)는 고흡수성 수지를 사용하지 않고, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정된 장치 무게이고, W2(g)는 상온에서 0.9 중량%의 생리 식염수에 고흡수성 수지를 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에, 고흡수성 수지를 포함하여 측정된 장치 무게이다.

(2) 겔 강도(Gel strength)의 측정

- 25 고흡수성 수지 시료 (30 ~ 50 Mesh)를 체로 걸러서 1g을 칭량하였다. 칭량된 시료를 생리 식염수 100 g에 1시간 동안 충분히 함침 및 팽윤시켰다. 그 후에, 흡수되지 않은 용매는 aspirator를 이용하여 4 분 동안 제거하고, 겔에 묻은 용매는 여과지에 골고루 분포시켜 1회 닦아 내었다.

- 30 팽윤된 고흡수성 수지 시료 2.5g을 레오미터(Rheometer)와 2개 플레이트 (직경 25mm, 하부에 2mm 정도의 시료가 빠져나가지 않게 하는 벽이 있음) 사이에 놓고, 두 플레이트 사이의 간격을 1mm로 조절하였다.

(이때, 시료가 단단하여 1mm 간격으로 조절이 어려운 경우, 팽윤된 고흡수성 수지 시료가 플레이트 면에 모두 접촉되도록 약 3N의 힘으로 가압하여 상기 플레이트 사이의 간격을 조절하였다.)

이어서, 약 5분 동안 플레이트 사이의 고흡수성 수지 시료를
5 안정화하였다.

이후, 상기 레오미터(Rheometer)를 사용하여 10 rad/s frequency에서 변형률(strain)을 증가시키면서 저장 모듈러스(storage modulus) (G')와 손실 모듈러스(loss modulus) (G'')가 일정한 linear viscoelastic regime 구간의 변형률(strain)을 찾았다. 일반적으로 팽윤된 고흡수성 수지의 경우 변형률
10 0.1%는 linear regime 구간 내에 있었다. 일정한 frequency 10 rad/s에서 linear regime 구간의 변형률 값으로 60초 동안 팽윤된 고분자의 점탄성(G' , G'')을 측정하였다. 이때 얻어진 G' 값을 평균하여 겔 강도를 구하였다.

(3) GSI (Gel strength index)

15 상기 (1) 및 (2)로부터 얻어진 보수능 및 겔 강도를 이용하여 하기 식에 따라 GSI (Gel strength index)를 구하였다.

$$GSI = (\text{겔 강도} + 9,750 * \ln(\text{보수능})) / 10,000$$

(4) 가압 흡수능(AUP)의 측정

20 가압 흡수능(AUP) 측정은 EDANA 법 WSP 242.3에 따랐다.

보다 구체적으로, 상기 가압 흡수능은 고흡수성 수지를 1 시간에 걸쳐 약 0.7 psi의 가압 하에 생리 식염수에 흡수시킨 후, 하기 계산식 2에 따라 산출될 수 있다:

[계산식 2]

25
$$AUP(g/g) = [W4(g) - W3(g)] / W0(g)$$

상기 계산식 2에서,

$W0(g)$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고, $W3(g)$ 는 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고, $W4(g)$ 는 하중(0.7 psi) 하에 1시간 동안 상기 고흡수성 수지에 생리
30 식염수를 흡수시킨 후에, 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에

하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.

상기 측정 방법에 따라 측정된 실시예 및 비교예 보수능, 겔 강도, 및 GSI를 하기 표 2 및 3에 기재하였다.

- 5 또한, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 10의 가교 중합체(베이스 수지)의 보수능과 겔 강도와의 관계를 보여주는 그래프를 도 1에 나타내고, 실시예 6 내지 10 및 비교예 11 내지 20의 고흡수성 수지의 보수능과 겔 강도와의 관계를 보여주는 그래프를 도 2에 나타내었다.

【표 2】

	보수능(g/g)	가압흡수능(g/g)	겔 강도(Pa)	GSI
실시예 1	39.8	7.8	4315	4.023270239
실시예 2	43.7	7.2	3328	4.0157144
실시예 3	42.5	7.3	3637	4.019466474
실시예 4	40.8	8.0	4125	4.028465029
실시예 5	47.8	7.7	2834	4.053749999
비교예 1	45	7.1	2784	3.989895928
비교예 2	42.8	6.9	3171	3.97972465
비교예 3	45.4	6.8	2705	3.990624302
비교예 4	38.7	6.7	4107	3.97514361
비교예 5	40.0	7.0	3764	3.973057468
비교예 6	39.7	7.0	3789	3.968217408
비교예 7	45.8	6.9	2679	3.996576989
비교예 8	44.5	7.2	2897	3.990301959
비교예 9	43.6	7.1	3135	3.994180722
비교예 10	43.0	7.0	3235	3.990670113

10

【표 3】

	보수능(g/g)	가압흡수능(g/g)	겔 강도(Pa)	GSI
실시예 6	34	27.5	5878	4.026001512

실시예 7	37.2	27.3	4931	4.019001042
실시예 8	36.4	26.7	5325	4.037204555
실시예 9	34.7	28.0	5612	4.019271195
실시예 10	41.2	23.1	4106	4.0360773
비교예 11	38	20	4214	3.968046506
비교예 12	35.3	22.5	4761	3.95088589
비교예 13	38.2	22.1	4210	3.972764628
비교예 14	34.2	23.6	5033	3.947220003
비교예 15	33.5	23.8	5278	3.951556803
비교예 16	33.4	24.1	5306	3.951442002
비교예 17	39.2	19.8	3940	3.970959828
비교예 18	42.9	11.9	3216	3.98650003
비교예 19	39.9	15.8	3876	3.981816916
비교예 20	36.7	22.3	3987	3.911407336

상기 표 2를 참고하면, 본 발명의 제조방법에 따라 라포나이트 콜로이드 용액을 상기 모노머 조성물과 혼합하여 중합 및 내부 가교시킨 가교 중합체는 GSI의 범위가 4.00 이상을 만족하였으나, 양전하성
 5 라포나이트를 포함하지 않거나, 콜로이드 용액 형태가 아닌 분말 형태로 투입한 경우, 또는 라포나이트 함량이 모노머 조성물 대비 0.02 내지 0.09를 벗어난 비교예들은 GSI가 4.00 미만을 나타내었다.

또한, 도 1을 참고하면, 실시예들은 비교예들의 가교 중합체에 비해 유사한 보수능에서 보다 높은 겔 강도를 나타내어, 본 발명에 따르면 보수능
 10 및 겔 강도를 동시에 향상시킬 수 있음을 입증하였다.

표 3 및 도 2를 참고할 때, 이러한 경향성은 표면 가교 반응 후에도 그대로 유지되어 본 발명에 따르면 우수한 물성의 고흡수성 수지를 제공할 수 있을 것으로 기대된다.

【청구범위】

【청구항 1】

수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제, 및 중합 개시제를 포함하는 모노머 조성물을 준비하는 단계;

- 5 상기 모노머 조성물 100 중량부에 대하여 0.02 내지 0.09 중량부의 양전하성 라포나이트(positively charged laponite)를 포함하는 라포나이트 콜로이드 용액을 상기 모노머 조성물과 혼합하는 단계; 및

- 상기 모노머 조성물 및 라포나이트 콜로이드 용액의 혼합물에 대해 열중합 또는 광중합을 진행하여 가교 중합체를 형성하는 단계를 포함하는,
10 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 2】

제1항에 있어서,

- 상기 라포나이트 콜로이드 용액은 라포나이트를 0.5 내지 10 중량%로
15 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 3】

제1항에 있어서,

- 상기 라포나이트 콜로이드 용액의 점도는 25℃에서 1.2 내지 10 cps인,
20 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 4】

제1항에 있어서,

- 상기 양전하성 라포나이트의 전하량은 1 내지 10 mmol/100g인,
25 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 5】

제1항에 있어서,

- 상기 양전하성 라포나이트는 라포나이트 XLG(Laponite XLG),
30 라포나이트 RD, 라포나이트 EP, 라포나이트 XL21, 및 라포나이트 D로

이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 6】

- 5 제1항에 있어서,
상기 가교 중합체는 하기 식 1을 만족하는, 고흡수성 수지의 제조방법:

[식 1]

$$4.00 \leq \text{GSI (Gel strength index)} \leq 4.20$$

- 10 GSI는 (가교 중합체의 겔 강도(Gel strength, 단위: Pa) + 9,750 * ln (EDANA 법 WSP 241.3의 방법에 따라 측정된 가교 중합체의 원심분리 보수능(CRC, 단위: g/g)) / 10,000을 의미한다.

【청구항 7】

- 15 제6항에 있어서,
상기 가교 중합체는 EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정된 보수능(CRC)이 35 내지 45 g/g인, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 8】

- 20 제6항에 있어서,
상기 가교 중합체는 겔 강도(Gel Strength)가 2,500 내지 5,000Pa인, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 9】

- 25 제1항에 있어서,
상기 가교 중합체는 EDANA 법 WSP 242.3 에 따라 0.7 psi 하에서 측정된 가압 흡수능(AUP)이 20 내지 30 g/g인 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 10】

- 30 제1항에 있어서,

상기 내부 가교제는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트인, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 11】

- 5 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제, 및 중합 개시제를 포함하는 모노머 조성물; 및 상기 모노머 조성물 100 중량부에 대하여 0.02 내지 0.09 중량부의 양전하성 라포나이트(positively charged laponite)를 포함하는 라포나이트 콜로이드 용액의 혼합물을 중합한 가교 중합체를 포함하는 고흡수성 수지.

10

【청구항 12】

제11항에 있어서,

상기 가교 중합체는 하기 식 1을 만족하는, 고흡수성 수지:

[식 1]

- 15 $4.00 \leq \text{GSI (Gel strength index)} = 4.20$

GSI는 (가교 중합체의 겔 강도(Gel strength, 단위: Pa) + 9,750 * ln (EDANA 법 WSP 241.3의 방법에 따라 측정된 가교 중합체의 원심분리 보수능(CRC, 단위: g/g)) / 10,000을 의미한다.

20 【청구항 13】

제12항에 있어서,

상기 가교 중합체는 EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정된 보수능(CRC)이 35 내지 45 g/g인, 고흡수성 수지.

25 【청구항 14】

제12항에 있어서,

상기 가교 중합체는 겔 강도(Gel Strength)가 2,500 내지 5,000Pa인, 고흡수성 수지.

30 【청구항 15】

제11항에 있어서,

상기 가교 중합체는 EDANA 법 WSP 242.3에 따라 0.7 psi 하에서 측정된 가압 흡수능(AUP)이 20 내지 30 g/g인 고흡수성 수지.

5 **【청구항 16】**

제11항에 있어서,

상기 내부 가교제는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트인, 고흡수성 수지.

10 **【청구항 17】**

제11항에 있어서,

상기 양전하성 라포나이트의 전하량은 1 내지 10 mmol/100g, 고흡수성 수지.

15 **【청구항 18】**

제11항에 있어서,

상기 양전하성 라포나이트는 라포나이트 XLG(Laponite XLG), 라포나이트 RD, 라포나이트 EP, 라포나이트 XL21, 및 라포나이트 D로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는, 고흡수성 수지.

20

【청구항 19】

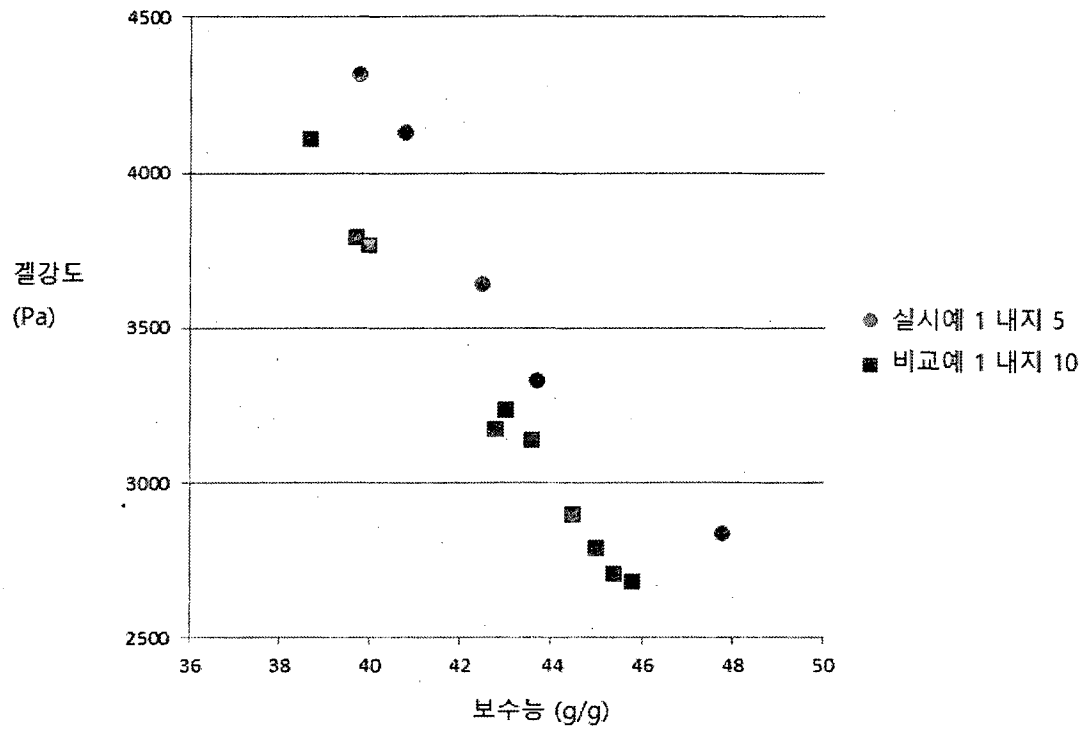
제11항에 있어서,

상기 가교 중합체의 표면에 형성된 표면 가교층을 더 포함하는, 고흡수성 수지.

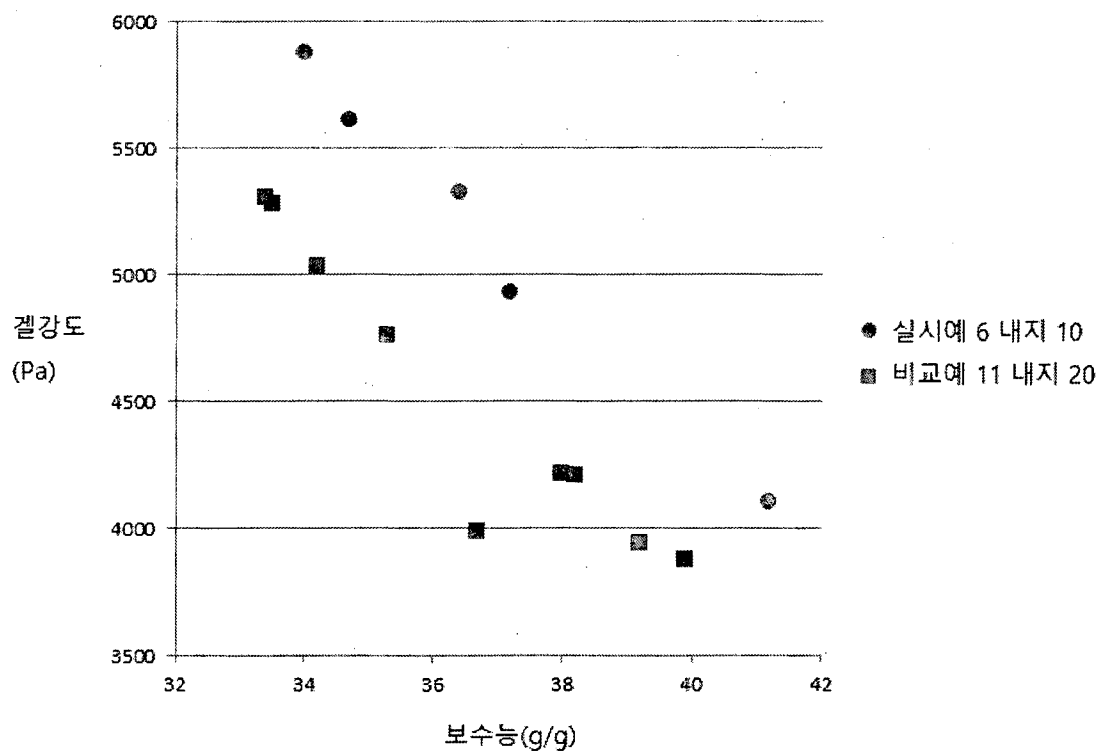
25

【도면】

【도 1】



【도 2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/001012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/24(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i, C08K 3/34(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; C08J 3/075; C08F 2/18; C08J 9/20; A61L 15/60; C08F 2/01; C08F 20/04; B01J 20/26; C08F 2/44; C08K 3/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: super absorbent polymer, clay, cross-linking, gel

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0074906 A (SAUDI BASIC INDUSTRIES CORPORATION) 18 June 2014 See claims 1, 5, 7-8; and paragraphs [0019], [0043], [0088] and [0090].	1-19
Y	CHEN, Yi et al., Effect of AMPS and Clay on the Acrylic Acid Based Superabsorbent Hydrogels., Applied Mechanics and Materials, Vols. 427-429, pp. 364-367. 27 September 2013 See page 364, abstract; page 365, paragraphs [1]-[2]; the entire text of page 366; and page 367, paragraph [1] and figures 5-6.	1-19
Y	WO 2016-085163 A1 (LG CHEM, LTD.) 02 June 2016 See claim 1.	19
A	KR 10-2010-0076980 A (SCA HYGIENE PRODUCTS AB.) 06 July 2010 See claim 1; and paragraph [0010].	1-19
A	JP 2010-235781 A (DIC CORP. et al.) 21 October 2010 See claims 1-3 and abstract.	1-19



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

29 MAY 2018 (29.05.2018)

Date of mailing of the international search report

04 JUNE 2018 (04.06.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-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/KR2018/001012

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0074906 A	18/06/2014	AU 2012-303778 A1	27/02/2014
		AU 2012-303778 B2	15/01/2015
		BR 112014004357 A2	21/03/2017
		CA 2845139 A1	07/03/2013
		CN 103797056 A	14/05/2014
		CN 103797056 B	22/07/2015
		EP 2748240 A1	02/07/2014
		EP 2748240 B1	06/04/2016
		JP 2014-524498 A	22/09/2014
		US 2014-0213674 A1	31/07/2014
		WO 2013-029757 A1	07/03/2013
WO 2016-085163 A1	02/06/2016	CN 106414527 A	15/02/2017
		EP 3070114 A1	21/09/2016
		EP 3070114 A4	12/07/2017
		KR 10-2016-0061743 A	01/06/2016
		KR 10-2016-0137499 A	30/11/2016
		US 2017-0009026 A1	12/01/2017
KR 10-2010-0076980 A	06/07/2010	AR 068192 A1	11/11/2009
		AU 2007-359585 A1	02/04/2009
		AU 2008-305793 A1	02/04/2009
		AU 2008-305793 B2	04/10/2012
		BR P10722105 A2	08/04/2014
		BR P10817568 A2	08/09/2015
		CN 101808729 A	18/08/2010
		CN 101808729 B	28/11/2012
		CN 101808730 A	18/08/2010
		EP 2197575 A1	23/06/2010
		EP 2197575 A4	30/04/2014
		EP 2209552 A1	28/07/2010
		EP 2209552 A4	08/12/2010
		JP 2011-504518 A	10/02/2011
		JP 5851097 B2	03/02/2016
		KR 10-2010-0082840 A	20/07/2010
		RU 2010116385 A	10/11/2011
		RU 2480276 C2	27/04/2013
		TW 200923002 A	01/06/2009
		US 2010-0210746 A1	19/08/2010
		US 8273817 B2	25/09/2012
		WO 2009-041870 A1	02/04/2009
		WO 2009-041903 A1	02/04/2009
JP 2010-235781 A	21/10/2010	JP 5415804 B2	12/02/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 3/24(2006.01)i, C08F 2/44(2006.01)i, C08K 3/34(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 3/24; C08F 2/10; C08J 3/075; C08F 2/18; C08J 9/20; A61L 15/60; C08F 2/01; C08F 20/04; B01J 20/26; C08F 2/44; C08K 3/34

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:고흡수성 수지, 클레이, 가교, 겔

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0074906 A (사우디 베이식 인터스트리즈 코퍼레이션) 2014.06.18 청구항 1, 5, 7-8; 및 단락 [0019], [0043], [0088] 및 [0090] 참조.	1-19
Y	CHEN, YI et al. Effect of AMPS and Clay on the Acrylic Acid Based Superabsorbent Hydrogels. Applied Mechanics and Materials Vols. 427-429, pp. 364-367. 2013.09.27 페이지 364, 요약; 페이지 365, 문단 1-2; 페이지 366 전체; 및 페이지 367, 문단 1 및 도 5-6 참조.	1-19
Y	WO 2016-085163 A1 (LG CHEM, LTD.) 2016.06.02 청구항 1 참조.	19
A	KR 10-2010-0076980 A (에스체아 하기에너 프로덕츠 악티에볼라그) 2010.07.06 청구항 1; 및 단락 [0010] 참조.	1-19
A	JP 2010-235781 A (DIC CORP. 등) 2010.10.21 청구항 1-3 및 요약 참조.	1-19

☐ 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

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2018년 05월 29일 (29.05.2018)

국제조사보고서 발송일

2018년 06월 04일 (04.06.2018)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용경

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0074906 A	2014/06/18	AU 2012-303778 A1 AU 2012-303778 B2 BR 112014004357 A2 CA 2845139 A1 CN 103797056 A CN 103797056 B EP 2748240 A1 EP 2748240 B1 JP 2014-524498 A US 2014-0213674 A1 WO 2013-029757 A1	2014/02/27 2015/01/15 2017/03/21 2013/03/07 2014/05/14 2015/07/22 2014/07/02 2016/04/06 2014/09/22 2014/07/31 2013/03/07
WO 2016-085163 A1	2016/06/02	CN 106414527 A EP 3070114 A1 EP 3070114 A4 KR 10-2016-0061743 A KR 10-2016-0137499 A US 2017-0009026 A1	2017/02/15 2016/09/21 2017/07/12 2016/06/01 2016/11/30 2017/01/12
KR 10-2010-0076980 A	2010/07/06	AR 068192 A1 AU 2007-359585 A1 AU 2008-305793 A1 AU 2008-305793 B2 BR PI0722105 A2 BR PI0817568 A2 CN 101808729 A CN 101808729 B CN 101808730 A EP 2197575 A1 EP 2197575 A4 EP 2209552 A1 EP 2209552 A4 JP 2011-504518 A JP 5851097 B2 KR 10-2010-0082840 A RU 2010116385 A RU 2480276 C2 TW 200923002 A US 2010-0210746 A1 US 8273817 B2 WO 2009-041870 A1 WO 2009-041903 A1	2009/11/11 2009/04/02 2009/04/02 2012/10/04 2014/04/08 2015/09/08 2010/08/18 2012/11/28 2010/08/18 2010/06/23 2014/04/30 2010/07/28 2010/12/08 2011/02/10 2016/02/03 2010/07/20 2011/11/10 2013/04/27 2009/06/01 2010/08/19 2012/09/25 2009/04/02 2009/04/02
JP 2010-235781 A	2010/10/21	JP 5415804 B2	2014/02/12