

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 6월 23일 (23.06.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/099100 A1

- (51) 국제특허분류:
C08J 3/075 (2006.01) C08F 20/10 (2006.01)
C08J 7/12 (2006.01) C08F 2/10 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2015/013684
- (22) 국제출원일: 2015년 12월 14일 (14.12.2015)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2014-0183226 2014년 12월 18일 (18.12.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김영삼 (KIM, Young-Sam); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 홍연우 (HONG, Yeon-Woo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 류동조

(RYU, Dong-Jo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 이명구 (LEE, Myongku); 06296 서울시 강남구 논현로 38길 12, 한양빌딩 6층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SURFACE-MODIFIED SUPER ABSORBENT RESIN AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 표면 개질 처리된 고흡수성 수지 및 그 제조방법

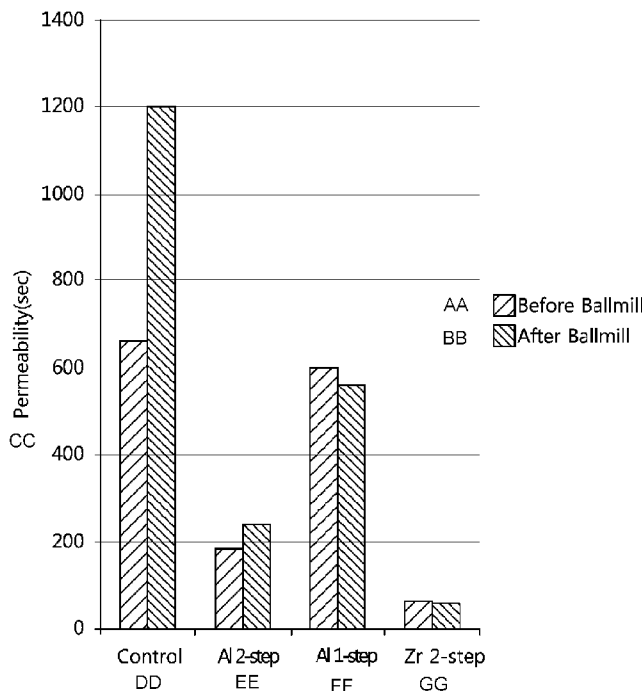


FIG. 1C

(57) Abstract: The present invention relates to a surface-modified super absorbent resin and a method for preparing same and, more particularly, to a surface-modified super absorbent resin having enhanced process efficiency and at the same time not having other physical properties degraded by means of adding to a super absorbent resin water-soluble salts, which comprise polyvalent cations, and a polycarbonic acid-based copolymer which is a novel polymer and surface-modifying same.

(57) 요약서: 본 발명은 표면 개질 처리된 고흡수성 수지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 자세하게는 고흡수성 수지에 다가 양이온을 포함하는 수용성 염 및 새로운 고분자인 폴리카르보산계 공중합체를 첨가하여 표면 개질 처리함으로써 다른 물성을 크게 저하시키지 않으면서 동시에 공정성이 향상되는 효과를 갖는 표면 개질 처리된 고흡수성 수지 및 그 제조방법에 관한 것이다.



ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, **공개:**

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).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

규칙 4.17 에 의한 선언서:

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

명세서

발명의 명칭: 표면 개질 처리된 고흡수성 수지 및 그 제조방법 기술분야

- [1] 본 출원은 2014년 12월 18일 자 한국 특허 출원 제10-2014-0183226호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 발명은 표면 개질 처리된 고흡수성 수지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 보다 자세하게는 고흡수성 수지에 다가 양이온을 포함하는 수용성 염 및 새로운 고분자인 폴리카르본산계 공중합체를 첨가하여 표면 개질 처리함으로써 다른 물성을 크게 저하시키지 않으면서 동시에 공정성(processibility)이 향상되는 효과를 갖는 표면 개질 처리된 고흡수성 수지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 고흡수성 수지(Superabsorbent Polymers, SAPs)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로, 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이기저귀, 생리용 위생재 등의 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수제, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.
- [4] 기저귀 용도로 사용되는 고흡수성 수지의 주요 물성 중 가압 흡수능(Absorption Under Pressure, AUP) 또는 투과성(permeability)은 기저귀를 만드는 공정 중에 고흡수성 수지의 파쇄가 이루어지면서 물성 하락이 발생할 수 있으며, 이에 대비하여 고흡수성 수지 자체의 물성이 충분히 높은 수준에 도달해야만 한다. 그러나 기저귀 용도의 고흡수성 수지의 여러 가지 물성들은 trade-off 관계에 있으며 이러한 한계 때문에 다양한 물성들을 동시에 만족시킬 수 있는 고흡수성 수지에 대한 개발의 필요성이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서,
- [6] 고흡수성 수지에 다가 양이온을 포함하는 수용성 염 및 폴리카르본산계 공중합체로 표면 개질 처리를 하여, 기존에 사용하던 고흡수성 수지에 비하여 투과성(permeability)등의 물성 향상을 이루어냈다. 따라서 다른 물성을 크게 저하시키지 않으면서 동시에 공정성(processibility)을 유지하는 고흡수성 수지를 제공함으로써, 공정성 증가를 통한 제조 공정에서의 부하 감소 및 입도 및 물성 제어를 용이하게 하고, 응용공정에서의 수지 파손에 따른 물성 저하를 최소화할 수 있는 고흡수성 수지 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제 해결 수단

- [7] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,

- [8] 다가 양이온을 포함하는 수용성 염 및 폴리카르본산계 공중합체로 표면 개질 처리된 고흡수성 수지를 제공한다.
- [9] 또한, 본 발명은,
- [10] a) 고흡수성 수지를 준비하는 단계;
- [11] b) 상기 단계 a)에서 준비된 고흡수성 수지에 다가 양이온을 포함하는 수용성 염을 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부가 되도록 첨가하여 혼합함으로써 전처리 하는 단계; 및
- [12] c) 상기 단계 b)에서 전처리된 고흡수성 수지에 폴리카르본산계 공중합체를 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부가 되도록 첨가하여 혼합함으로써 표면 개질 처리를 진행하는 단계;를 포함하는 표면 개질 처리된 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.
- [13] 또한, 본 발명은,
- [14] a) 고흡수성 수지를 준비하는 단계;
- [15] b) 다가 양이온을 포함하는 수용성 염을 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부로 포함하고 폴리카르본산계 공중합체를 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부로 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; 및
- [16] c) 상기 단계 a)에서 준비된 고흡수성 수지를 단계 b)의 혼합 용액으로 표면 개질 처리를 진행하는 단계;를 포함하는 표면 개질 처리된 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [17] 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조방법에 의하면, 고흡수성 수지에 다가 양이온을 포함하는 수용성 염 및 폴리카르본산계 공중합체를 첨가하여 표면 개질 처리를 하여, 기존에 사용하던 고흡수성 수지에 비하여 투과성(permeability)등의 물성 향상을 이루어냈다. 따라서 다른 물성을 크게 저하시키지 않으면서 동시에 공정성(processibility)을 유지하는 고흡수성 수지를 제공함으로써, 공정성 증가를 통한 제조 공정에서의 부하 감소 및 입도 및 물성 제어를 용이하게 하고, 응용공정에서의 수지 파손에 따른 물성 저하를 최소화할 수 있다는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1a는 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 물성 평가 중 불 밀 전 후의 보수능(CRC)의 변화를 측정하여 나타낸 그래프이다(좌측부터 순서대로 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4, 실시예 5, 실시예 6).
- [19] 도 1b는 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 물성 평가 중 불 밀 전 후의 가압흡수능(AUP)의 변화를 측정하여 나타낸 그래프이다(좌측부터 순서대로 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4, 실시예 5, 실시예 6).
- [20] 도 1c는 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 물성 평가 중 불 밀 전 후의

투과성(Permeability)의 변화를 측정하여 나타낸 그래프이다(좌측부터 순서대로 비교예 1, 비교예 2, 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3, 실시예 4, 실시예 5, 실시예 6).

[21] 도 2a는 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 물성 평가 중 불 밀 전의 입도 분포 변화를 측정하여 나타낸 그래프이다.

[22] 도 2b는 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 물성 평가 중 불 밀 후의 입도 분포 변화를 측정하여 나타낸 그래프이다.

[23] 도 3은 폴리카르본산계 공중합체인 WRM50, #426 및 #427 화합물의 기본 물성 및 GPC 결과를 나타낸 표이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[24] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[25] 본 발명에 따른 표면 개질 처리된 고흡수성 수지는,

[26] 다가 양이온을 포함하는 수용성 염 및 폴리카르본산계 공중합체로 표면 개질 처리된 것을 특징으로 한다.

[27] 상기 다가 양이온을 포함하는 수용성 염은 고흡수성 수지에서 표면 개질 처리를 하는 역할을 한다. 상기 다가 양이온을 포함하는 수용성 염은 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부로 포함되는 것이 바람직한데, 상기 함량 범위로 포함될 경우, 다른 물성은 크게 저하되지 않으며 동시에 투과성(permeability)이 증가하는 효과를 갖는다.

[28] 또한, 상기 다가 양이온을 포함하는 수용성 염 중 양이온은 Al^{3+} , Zr^{4+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{+5} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{+} , Pt^{4+} 및 Au^{+} 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상이고, 음이온은 황산기(SO_4^{2-}), 아황산기(SO_3^{2-}), 질산기(NO_3^{-}), 메타인산기(PO_3^{-}) 및 인산기(PO_4^{3-})로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하고, 황산알루미늄($Al_2(SO_4)_3$) 또는 황산지르코늄($Zr(SO_4)_2$)인 것이 더욱 바람직하며, 수화물인 염 형태로 포함될 수 있다.

[29] 폴리카르본산계 공중합체는 고흡수성 수지에서 유동화제(superplasticizer)의 한 종류로 사용될 수 있고, 도 3에 나타난 것처럼 빗과 같이 여러 개의 결사슬(side chain 또는 branch)이 주사슬(main chain)에 달린 구조를 갖는다.

[30] 상기 폴리카르본산계 공중합체는 결사슬(side chain)로 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체, 주사슬(main chain)로 (메타)아크릴산계 단량체를 포함하는 공중합체인 것을 특징으로 한다. 상기 폴리카르본산계 공중합체는 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부로 포함되는 것이 바람직한데, 특히 상기 다가 양이온을 포함하는 수용성 염의 표면 처리 후에 사용될 때 상기 기재된 함량 범위로 포함될 경우, 다른 물성은 크게 저하되지 않으며 동시에 투과성(permeability)이 효과적으로 증가하며 여전히 높은 공정성(processibility)을 갖는 효과를 갖는다.

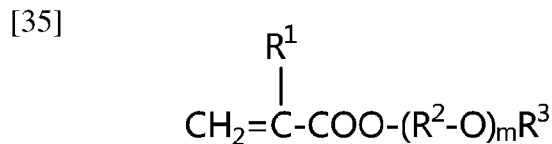
[31] 하나의 구체적인 예에서, 상기 폴리카르본산계 공중합체는

알콕시폴리아킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체의 함량이 50 중량% 내지 99 중량%이고, 상기 (메타)아크릴산계 단량체의 함량이 1 중량% 내지 50 중량% 일 수 있다.

[32] 상기 범위로 상기 단량체들을 공중합시키는 경우, 우수한 분산성 및 슬럼프 유지성, 초기 분산성을 발휘하는데 유리하며, 적절한 공기 연행능력 또한 우수한 효과가 있다.

[33] 상기 폴리카르본산계 공중합체의 결사슬(side chain)을 이루는 상기 알콕시폴리아킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체는 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[34] [화학식 1]



[36] 상기 화학식 1에서,

[37] R^1 은 수소 원자 또는 메틸기이고;

[38] R^2O 는 탄소수 2 내지 4의 옥시알킬렌의 1종 또는 2종 이상이고;

[39] R^3 은 탄소수 1 내지 4의 알킬이며;

[40] m 은 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수로 50 내지 200의 정수이다.

[41] 상기 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수가 50 내지 200인 경우에, 우수한 분산성 및 슬럼프 유지성을 발현시키는 효과가 있고, 상세하게는 50 내지 150일 수 있다.

[42] 상기 알콕시폴리아킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체는, 예를들면,

[43] 메톡시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
메톡시폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
메톡시폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
메톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
메톡시폴리에틸렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
메톡시폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
메톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
에톡시폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
에톡시폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
에톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
에톡시폴리에틸렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
에톡시폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트 및
에톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체일 수 있다.

- [44]
- [45] 상기 폴리카르본산계 공중합체의 주사슬(main chain)을 이루는 상기 (메타)아크릴산계 단량체는 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.
- [46] [화학식 2]
- [47] R^2-COOM^1
- [48] 상기 화학식 2에서,
- [49] R^2 는 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 탄화수소기이고;
- [50] M^1 은 수소원자, +1가 또는 +2가 산화수의 금속, 암모늄기 또는 유기 아민염이다.
- [51] 상기 화학식 2로 표현되는 (메타)아크릴산계 단량체는, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 및 이들 산의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기아민염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체일 수 있다.
- [52] 상기 폴리카르본산계 공중합체는 중합 개시제를 사용하여 상기 단량체 성분들을 공중합시켜서 제조될 수 있고, 공중합 방법은 용액 중합이나 괴상 중합 등의 방법에 의해 실시될 수 있으나, 이에 특별히 한정되지는 않는다.
- [53] 예를 들면, 물을 용매로 사용하여 중합할 경우, 사용되는 용액 중합 개시제는 암모늄 또는 알칼리 금속의 과산화수소 또는 과산화 수소 등의 수용성 중합 개시제가 사용될 수 있고, 저급 알코올, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 에스테르 화합물 또는 케톤 화합물을 용매로 하는 중합에는, 벤조일퍼옥사이드나 라우로일퍼옥사이드 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등의 하이드로퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴 등의 방향족 아조 화합물 등이 중합 개시제로 사용될 수 있다. 이때 아민 화합물 등의 촉진제를 병용할 수도 있다.
- [54] 또한, 물-저급알콜 혼합 용제를 사용하는 경우에는 상기 각종의 중합 개시제 또는 중합 개시제와 촉진제의 조합 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [55] 적절한 중합개시제의 사용량은, 상세하게는, 상기 단량체 혼합물 총 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 5 중량%일 수 있고, 중합온도는 사용하는 용매나 중합 개시제의 종류에 따라서, 상세하게는, 0 °C 내지 120 °C의 범위에서 선택할 수 있다.
- [56] 또한, 얻어지는 폴리카르본산계 공중합체의 분자량 조절을 위해 티올계 연쇄 이동제를 함께 사용할 수도 있다. 이때 사용되는 티올계 연쇄 이동제는 메르캅토 에탄올, 티오글리세롤, 티오글리콜산, 2-메르캅토 프로피온산, 3-메르캅토 프로피온산, 티오사과산, 티오글리콜산 옥틸 및 3-메르캅토 프로피온산 옥틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질일 수 있다. 이러한 티올계 연쇄 이동제의 사용량은, 상세하게는, 단량체 혼합물 총 중량에 대하여 0.01 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [57] 하나의 구체적인 예에서, 상기 폴리카르본산계 공중합체와 이를 중화시킨

공중합체 염은 분산성을 고려하면, GPC(Gel Permeation Chromatography) 법으로 측정하였을 때의 중량 평균 분자량이, 30,000 내지 70,000일 수 있고, 상세하게는, 40,000 내지 60,000일 수 있다.

- [58] 본 발명의 일 구현예에서는, 기존에 상용되었던 폴리카르본산계 공중합체인 WRM 50(LG Chem)으로부터 새롭게 결사슬 길이(side chain length) 및 사슬 밀도(chain density)가 변형된 새로운 고분자인 #427 폴리카르본산계 공중합체를 사용하여 고흡수성 수지에 새로운 방법으로 표면 개질 처리를 진행하여 물성 향상을 이루어냈다. 참고로, #427은 WRM50 대비 결사슬이 되는 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체의 분자량(길이)와 원료들의 비율을 조절한 차이 외에는 WRM50 과 동일하다.
- [59] 하기 표 1에서는 폴리카르본산계 공중합체인 WRM50, #426 및 #427 화합물의 기본 물성으로 TSC(Total solid content: %), pH, viscosity(25°C)를 나타내었고, 상기 세 화합물의 GPC 결과를 나타내었다.

[60] [표1]

WRM50, #426, #427 세가지 PCE의 중합 결과

□ 기본 물성

	TSC(%)	pH	Vis.(25°C)
WRM50	50.34	4.9	334
#426	44.71	5.06	307
#427	44.12	4.88	204

□ GPC 결과

Sample	Mw	PDI	저분자(%)
WRM50	40,654	1.94	17.7
#426	27,780	2.18	4.2
#427	16,911	1.81	5.9

- [61] 또한 하기 표 2 및 도 3에서 나타난 바와 같이 각각의 폴리카르본산계 공중합체는 구조적인 특징에서 차이가 있는데 화합물의 종류에 따라 WRM50과 비교하여 #426 과 #427의 결사슬(side chain)인 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체의 길이(분자량)가 길고, 특히 본 발명에서 사용되는 폴리카르본산계 공중합체인 #427 가 #426 과 비교하여 결사슬의 밀도가 높은 중요한 특징이 있다.

[62] [표2]

Polymer	Performance	Main Chain	Side Chain	Density of side chain
WRM50	Low dispersion Low retention	Long	Short	High
#426	High dispersion	Short	Long	Low
#427	High dispersion High retention	Very short	Long	High

[63] 또한, 고흡수성 수지의 입도 분포 분석을 통하여 폴리카르본산계 공중합체를 이용한 표면 개질 처리 후에도 여전히 공정성(processibility)이 있음을 확인하였다. 표면 개질 처리 시 폴리카르본산계 공중합체만을 사용하는 것보다는 다가 양이온을 포함하는 수용성 염을 함께 사용하는 경우에 기존에 비하여 향상된 물성을 나타내었다.

[64] 본 발명의 표면 개질 처리된 고흡수성 수지를 제조함에 있어서, 표면 개질 처리는 상기 고흡수성 수지에 다가 양이온을 포함하는 수용성 염을 첨가하여 혼합함으로써 전처리 한 후, 폴리카르본산계 공중합체를 추가로 첨가하여 혼합함으로써 표면 개질 처리를 진행(2-step)하거나 고흡수성 수지에 다가 양이온을 포함하는 수용성 염과 폴리카르본산계 공중합체의 혼합 용액을 첨가하여 혼합함으로써 표면 개질 처리를 진행(1-step)할 수 있는데, 위와 같이 다가 양이온을 포함하는 수용성 염을 먼저 사용하여 고흡수성 수지에 전처리를 한 후 폴리카르본산계 공중합체로 표면 개질 처리(2-step)를 하는 경우와 폴리카르본산계 공중합체에 다가 양이온을 포함하는 수용성 염을 용해시킨 후 1-step으로 표면 개질 처리를 하는 경우에도 여전히 공정성(processibility)이 있음을 확인할 수 있었다.

[65] 상기 표면 개질 처리된 고흡수성 수지를 파쇄하여 상기 파쇄된 고흡수성 수지를 입도 150 μm 미만인 입자, 150 μm 이상 300 μm 미만인 입자, 입도 300 μm 이상 600 μm 미만인 입자, 입도 600 μm 이상 850 μm 미만 및 입도 850 μm 이상인 입자로 분급하는 것을 포함할 수 있는데, 이와 같은 입도로 분쇄하기 위해 사용되는 분쇄기는 구체적으로, 볼 밀(ball mill), 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, 이에 한정되는 것은 아니다.

[66] 본 발명의 표면 개질 처리된 고흡수성 수지는 다가 양이온을 포함하는 수용성 염 및 폴리카르본산계 공중합체를 동시에 사용하여 고흡수성 수지에 표면 개질 처리를 진행한 경우 종래의 고흡수성 수지에 비하여 매우 우수한 공정성(processibility)의 향상이 있었으며, 특히 투과성(Permeability)과 같은 중요한 물성에 있어서 효과가 우수한 것을 확인할 수 있었는데, 본 발명의 일

실시예의 경우 다가 양이온을 포함하는 수용성 염과 폴리카르본산계 공중합체를 포함하지 않은 고흡수성 수지에 비하여 투과성이 크게 향상되는 효과를 나타내었다.

- [67] 본 발명에서 사용되는 고흡수성 수지는
- [68] a) 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 준비하는 단계;
- [69] b) 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계;
- [70] c) 상기 건조된 함수겔상 중합체를 분쇄하여 고흡수성 수지 입자를 얻는 단계; 및
- [71] d) 상기 고흡수성 수지 입자에 표면 가교제를 첨가하여 표면 가교 반응을 진행하는 단계를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [72] 참고로, 본 발명에 기재된 용어 고흡수성 수지 입자는 함수겔상 중합체를 건조 및 분쇄한 것이다. 더욱 구체적으로, 함수겔상 중합체는 중합이 완료되어 수분을 다량 포함(50% 이상)하고 있는 단단한 젤리 형태의 크기가 1cm 이상인 물질로, 상기 함수겔상 중합체를 건조 및 분쇄하여 파우더로 만든 것이 고흡수성 수지 입자이다. 따라서 함수겔상 중합체는 공정의 중간 상태에 해당한다.
- [73] 먼저, 본 발명에서 사용되는 고흡수성 수지는 a) 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 준비하는 단계를 거친다.
- [74] 본 발명의 고흡수성 수지 제조를 위해서는, 당해 기술 분야에서 통상 사용되는 단계 및 방법으로 중합체를 준비할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 고흡수성 수지 제조에 있어서, 상기 단량체 조성물은 중합개시제를 포함하는데, 중합 방법에 따라 광중합 방법에 의할 경우에는 광중합 개시제를 포함하고, 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.
- [75] 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 사용되는 열중합 개시제는 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 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)이염산 염(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-시아노발레릭산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등을 사용할 수 있다.

- [76] 또한, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 사용되는 광중합 개시제로는 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토폰(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 한편, 아실포스핀의 구체예로, 상용하는 lucirin TPO, 즉, 2,4,6-트리메틸-벤조일-트리메틸 포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine oxide)를 사용할 수 있다.

- [77] 또한, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로는 고흡수성 수지의 제조에 통상 사용되는 단량체라면 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 음이온성 단량체와 그 염, 비이온계 친수성 함유 단량체, 및 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로는 아크릴산, 메타아크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄술폰산, 2-메타아크릴로일에탄술폰산, 2-(메타)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산의 음이온성 단량체 및 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 (N, N)-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 또는 (N, N)-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 바람직하게 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 아크릴산 또는 그 염을 사용할 수 있는데, 아크릴산 또는 그 염을 단량체로 하는 경우, 특히 흡수성이 향상된 고흡수성 수지를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

- [78] 그리고, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 자원 재활용에 따른 효과를 위해 상기 단량체 조성물에는 제조된 고흡수성 수지 분말 중 미분, 즉 입도가 $150\mu\text{m}$ 미만인 중합체 또는 수지 분말을 일정량 포함시킬 수 있으며, 구체적으로는 단량체 조성물의 중합 반응 시작 전, 또는 중합 반응 시작 후 초기, 중기, 말기 단계에서 상기 입도가 $150\mu\text{m}$ 미만인 중합체 또는 수지 분말을 추가할 수 있다. 이 때 추가 가능한 양은 한정은 없으나, 단량체 수지 조성물에 포함된

단량체 100 중량부에 대해 1 내지 10 중량부를 추가하는 것이 최종 제조되는 고흡수성 수지의 물성 저하 방지를 위해 바람직하다.

- [79] 한편, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 단량체 조성물 중 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려하여 적절히 선택하여 사용할 수 있으나, 바람직하게는 40 내지 55 중량%로 할 수 있다. 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도가 40 중량% 미만인 경우, 경제성 면에서 불리하며, 55 중량% 초과하는 경우, 중합된 함수겔상 중합체의 분쇄 시 분쇄 효율이 낮게 나타날 수 있다.

- [80] 이와 같은 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 준비하는 방법 또한 통상 사용 되는 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 진행 될 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.

- [81] 예를 들어, 상술한 바와 같이 교반축을 구비한 니더(kneader)와 같은 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 입도가 2 내지 50 mm 인 함수겔상 중합체가 얻어질 수 있다.

- [82] 또한, 상술한 바와 같이 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 광중합을 진행하는 경우, 통상 얻어지는 함수겔상 중합체의 형태는 벨트의 너비를 가진 시트 상의 함수겔상 중합체 일 수 있다. 이때, 중합체 시트의 두께는 주입되는 모노머 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라지나, 통상 0.5 내지 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 걸쳐 고르게 일어나지 않을 수가 있다.

- [83] 상기 광중합 단계에서 사용할 수 있는 광원은 특별히 한정되는 것은 아니며, 광중합 반응을 일으킬 수 있는 것으로 알려진 자외선 광원은 별 다른 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들어, 약 200 내지 400nm의 파장의 빛을 사용할 수 있고, Xe 램프, 수은램프 또는 메탈할라이드램프 등의 자외선 광원을 사용할 수 있다. 그리고, 상기 광중합 단계는 약 0.1 mw/cm² 내지 약 1 kw/cm²의 세기로 약 5초 내지 약 10분 동안 이루어질 수 있다. 상기 광중합 반응에 적용되는 빛의 세기 및 시간이 너무 작거나 짧은 경우 중합반응이 충분히 일어나지 않을 수 있으며,

너무 크거나 긴 경우 고흡수성 수지의 품질이 저하될 수 있다.

[84] 이 후, 단계 b)에서 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계를 거친다.

[85] 상기 a) 단계에서 얻어진 함수겔상 중합체의 통상 함수율은 30 내지 60 중량%이다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔상 중합체 중량에 대해, 차지하는 수분의 함량으로 함수겔상 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 °C까지 온도를 상승시킨 뒤 180 °C에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.)

[86] 상기 a) 단계에서 얻어진 함수겔상 중합체는 건조 단계를 거치는데, 바람직하게 상기 건조 단계의 건조 온도는 150 °C 내지 250 °C일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "건조 온도"는 건조를 위해 공급되는 열매체의 온도 또는 건조 공정에서 열매체 및 중합체를 포함한 건조 반응기의 온도로 정의될 수 있다.

[87] 건조 온도가 150 °C 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하 될 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 250 °C의 온도에서, 더욱 바람직하게는 160 °C 내지 200 °C의 온도에서 진행될 수 있다.

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

[89] 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 방법으로 건조 단계를 진행할 수 있다. 이와 같은 건조 단계 진행 후의 중합체의 함수율은 0.1 내지 10 중량%일 수 있다.

[90] 한편, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 건조 단계의 효율을 높이기 위하여, 필요에 따라서, 건조 단계 전에 간단히 분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다. 상기 건조 단계의 전에 간단히 분쇄하는 단계는 함수겔상 중합체의 입도가 1 mm 내지 15 mm로 되도록 분쇄할 수 있는데, 중합체의 입도가 1 mm 미만이 되게 분쇄하는 것은 함수겔상 중합체의 높은 함수율로 인해 기술적으로 어려우며, 또한 분쇄된 입자 간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있으며, 입도가 15 mm 초과하도록 분쇄하는 경우, 분쇄에 따른 추후 건조 단계 효율 증대의 효과가 미미해진다.

[91] 상기 건조 단계 전에 간단히 분쇄하는 단계에 있어서, 사용되는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(Vertical pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 글라인더(Turbo grinder), 회전 절단식 분쇄기(Rotary

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

- [92] 이와 같이 건조 단계 전에 건조 효율을 높이기 위해서 분쇄하는 단계를 거치는 경우, 함수율이 높은 중합체로 인해, 분쇄기 표면에 들러붙는 현상이 나타날 수도 있다. 따라서, 이와 같은 함수젤상 중합체의 건조 전 분쇄 단계의 효율을 높이기 위해, 분쇄 시, 들러붙는 것을 방지할 수 있는 첨가제 등을 추가로 사용할 수 있다. 구체적으로 사용 가능한 첨가제의 종류는 그 구성의 한정은 없으나, 스팀, 물, 계면활성제, Clay 나 Silica 등의 무기 분말 등과 같은 미분 응집 방지제; 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 및 아스코르빈산와 같은 열중합 개시제, 에폭시계 가교제, 디올(diol)류 가교제, 2 관능기 또는 3 관능기 이상의 다관능기의 아크릴레이트를 포함하는 가교제, 수산화기를 포함하는 1관능기의 화합물과 같은 가교제일 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.
- [93] 이 후, 본 발명에 따른 고흡수성 수지는 상기 건조 단계를 거친 후, c) 상기 건조된 함수젤상 중합체를 분쇄하여 고흡수성 수지 입자를 얻는 단계를 거친다. 상기 분쇄 단계 후 얻어지는 고흡수성 수지 입자의 입도는 150 내지 850 μm 이다. 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 이와 같은 입도로 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, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [94] 이후, 단계 d)에서 상기 고흡수성 수지 입자에 표면 가교제를 첨가하여 표면 가교 반응을 진행한다. 상기 단계에서는 표면 가교제를 첨가하게 되는데, 입도 크기에 따른 각각의 고흡수성 수지 입자에 첨가되는 표면 가교제의 조성은 각각 동일할 수도 있고, 경우에 따라서는 다른 조성으로 첨가될 수 있다.
- [95] 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에서 첨가되는 표면 가교제는 중합체가 갖는 관능기와 반응 가능한 화합물이라면 그 구성의 한정이 없다. 상기 표면 가교제로서는 바람직하게는 생성되는 고흡수성 수지의 특성을 향상시키기 위해, 다가 알콜 화합물; 에폭시 화합물; 폴리아민 화합물; 할로에폭시 화합물; 할로에폭시 화합물의 축합 산물; 옥사졸린 화합물류; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리딘 화합물; 환상 우레아 화합물; 다가 금속염; 및 알킬렌 카보네이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.
- [96] 구체적으로, 다가 알콜 화합물의 예로는 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 또는 폴리에틸렌 글리콜, 모노프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 2,3,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 폴리글리세롤, 2-부텐-1,4-디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 및 1,2-사이클로헥산디메탄올로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.

- [97] 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.
- [98] 그리고, 할로에폭시 화합물로는 에피클로로히드린, 에피브로모히드린 및 α -메틸에피클로로히드린을 사용할 수 있다. 한편, 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리디논 화합물로는 예를 들어 2-옥사졸리디논 등을 사용할 수 있다. 그리고, 알킬렌 카보네이트 화합물로는 에틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있다. 이들을 각각 단독으로 사용하거나 서로 조합하여 사용할 수도 있다. 한편, 표면 가교 공정의 효율을 높이기 위해, 이들 표면 가교제 중에서 1 종 이상의 다가 알코올 화합물을 포함하여 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 내지 10의 다가 알코올 화합물류를 사용할 수 있다.
- [99] 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, 통상 분쇄된 고흡수성 수지 입자 100 중량부에 대해, 0.001 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 3 중량부, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 2 중량부를 사용할 수 있다.
- [100] 표면 가교제의 함량이 지나치게 적으면, 표면 가교 반응이 거의 일어나지 않으며, 중합체 100 중량부에 대해, 5 중량부를 초과하는 경우, 과도한 표면 가교 반응으로 인해 오히려 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.
- [101] 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 믹서와 같은 반응조에 중합체와 가교제를 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [102] 또한, 상기 표면 가교제를 첨가하는 단계에서 상기 중합체의 표면 온도는 60 내지 90°C 인 것이 바람직하다.
- [103] 그리고, 본 발명의 일 구현예에 따라, 표면 가교제를 첨가한 후 표면 가교 반응을 위한 반응 온도로의 승온을 1분 내지 60 분 내로 진행하기 위해, 바람직하게 표면 가교제 첨가 시, 중합체 자체의 온도는 20°C 내지 80°C일 수 있다. 상기와 같이 중합체 자체의 온도를 나타내기 위해, 비교적 고온으로 진행되는 건조 단계 이 후에 이루어지는 공정을 연속적으로 진행하고, 공정 시간을 단축하거나, 또는 공정 시간을 단축하기 어려운 경우에는 별도로 중합체를 가열할 수도 있다.
- [104] 또한, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은, 표면 가교제를 첨가한 후 표면 가교 반응을 위한 반응 온도로의 승온을 1분 내지 60분 내로 진행하기 위해, 중합체에 첨가되는 표면 가교제 자체를 가열할 수도 있다.
- [105] 한편, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 표면 가교 반응을 위한 반응

온도로의 승온을 1분 내지 60분 내에 진행한 후, 표면 가교 반응을 진행하는 경우, 표면 가교 공정의 효율을 개선할 수 있어, 최종 얻어지는 고흡수성 수지의 잔존 단량체 함량을 최소화하고, 우수한 물성을 가진 고흡수성 수지를 얻을 수 있다. 이 때, 첨가되는 표면 가교제의 온도는 5 °C 내지 60 °C, 더욱 바람직하게는 10 °C 내지 40 °C으로 조절할 수 있다. 상기 표면 가교제의 온도가 5 °C 미만인 경우, 표면 가교제 승온에 따른 표면 가교 반응으로의 승온 속도 단축의 효과가 미미하고, 표면 가교제의 온도가 60 °C를 초과하는 경우, 표면 가교제가 중합체에 골고루 분산되지 않을 수 있다. 본 명세서 전체에서, 표면 가교 반응 온도는 가교반응을 위한 첨가되는 표면 가교제와 중합체의 전체 온도로 정의될 수 있다.

- [106] 그리고, 표면 가교 반응을 위한 승온 수단으로는, 그 구성의 한정이 없다. 구체적으로, 열매체를 공급하거나, 전기 등의 수단으로 직접 가열할 수 있으나, 본 발명이 상술한 예에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로 사용될 수 있는 열원으로는 스팀, 전기, 자외선, 적외선 등이 있으며, 가열된 열유체 등을 사용할 수도 있다.
- [107] 한편, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에서, 가교 반응을 위한 승온이 이루어진 후, 가교 반응은 1분 내지 60분 바람직하게는 5분 내지 40분, 가장 바람직하게는 10분 내지 20분 동안 진행될 수 있다. 가교 반응 시간이 1분 미만으로 지나치게 짧은 경우, 충분한 정도의 가교 반응이 일어나지 않을 수 있고, 가교 반응 시간이 60분을 초과하는 경우, 과도한 표면 가교 반응으로 고흡수성 수지의 물성이 오히려 나빠질 수 있고, 반응기에서 장기 체류로 인한 중합체 파쇄가 일어날 수 있다.
- [108] 또한, 본 발명은 표면 개질 처리된 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것으로,
- [109] a) 고흡수성 수지를 준비하는 단계;
- [110] b) 상기 단계 a)에서 준비된 고흡수성 수지에 다가 양이온을 포함하는 수용성 염을 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부가 되도록 첨가하여 혼합함으로써 전처리 하는 단계; 및
- [111] c) 상기 단계 b)에서 전처리된 고흡수성 수지에 폴리카르본산계 공중합체를 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부가 되도록 첨가하여 혼합함으로써 표면 개질 처리를 진행하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [112] 또한, 본 발명은
- [113] a) 고흡수성 수지를 준비하는 단계;
- [114] b) 다가 양이온을 포함하는 수용성 염을 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부로 포함하고 폴리카르본산계 공중합체를 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부로 포함하는 혼합 용액을 준비하는 단계; 및
- [115] c) 상기 단계 a)에서 준비된 고흡수성 수지를 단계 b)의 혼합 용액으로 표면 개질 처리를 진행하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [116] 상기와 같이 다가 양이온을 포함하는 수용성 염을 먼저 사용하여 고흡수성

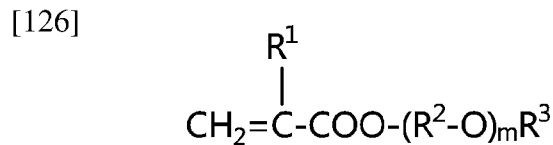
수지에 전처리를 한 후 폴리카르본산계 공중합체로 표면 처리(2-step)를 하는 경우와 폴리카르본산계 공중합체에 다가 양이온을 포함하는 수용성 염을 용해시킨 후 1-step으로 표면 처리를 하는 경우에도 여전히 공정성(processibility)이 있음을 확인할 수 있었다.

- [117] 상기 표면 개질 처리된 고흥수성 수지를 파쇄하여 상기 파쇄된 고흥수성 수지를 입도 $150\mu\text{m}$ 미만인 입자, $150\mu\text{m}$ 이상 $300\mu\text{m}$ 미만인 입자, 입도 $300\mu\text{m}$ 이상 $600\mu\text{m}$ 미만인 입자, 입도 $600\mu\text{m}$ 이상 $850\mu\text{m}$ 미만 및 입도 $850\mu\text{m}$ 이상인 입자로 분급하는 단계;를 추가로 포함할 수 있는데, 이와 같은 입도로 분쇄하기 위해 사용되는 분쇄기는 구체적으로, 볼 밀(ball mill), 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, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [118] 상기 다가 양이온을 포함하는 수용성 염은 고흥수성 수지에서 표면 개질 처리를 하는 역할을 한다. 상기 다가 양이온을 포함하는 수용성 염은 고흥수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부로 포함되는 것이 바람직한데, 상기 함량 범위로 포함될 경우, 다른 물성은 크게 저하되지 않으며 동시에 투과성(permeability)이 증가하는 효과를 갖는다.
- [119] 또한, 상기 다가 양이온을 포함하는 수용성 염 중 양이온은 Al^{3+} , Zr^{4+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{5+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{+} , Pt^{4+} 및 Au^{+} 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상이고, 음이온은 황산기(SO_4^{2-}), 아황산기(SO_3^{2-}), 질산기(NO_3^{-}), 메타인산기(PO_3^{-}) 및 인산기(PO_4^{3-})로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것이 바람직하고, 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 또는 황산지르코늄($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$)인 것이 더욱 바람직하며, 수화물인 염 형태로 포함될 수 있다.
- [120] 폴리카르본산계 공중합체는 고흥수성 수지에서 유동화제(superplasticizer)의 한 종류로 사용될 수 있고, 도 3에 나타난 것처럼 빗과 같이 여러 개의 곁사슬(side chain 또는 branch)이 주사슬(main chain)에 달린 구조를 갖는다.
- [121] 상기 폴리카르본산계 공중합체는 곁사슬(side chain)로 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체, 주사슬(main chain)로 (메타)아크릴산계 단량체를 포함하는 공중합체인 것을 특징으로 한다. 상기 폴리카르본산계 공중합체는 고흥수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부로 포함되는 것이 바람직한데, 특히 상기 다가 양이온을 포함하는 수용성 염의 표면 처리 후에 사용될 때 상기 기재된 함량 범위로 포함될 경우, 다른 물성은 크게 저하되지 않으며 동시에 permeability 가 효과적으로 증가하며 여전히 높은 processibility 를 갖는 효과를 갖는다.
- [122] 하나의 구체적인 예에서, 상기 폴리카르본산계 공중합체는 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체의 함량이 50 중량% 내지 99 중량%이고, 상기 (메타)아크릴산계 단량체의 함량이 1 중량% 내지 50 중량% 일 수 있다.

[123] 상기 범위로 상기 단량체들을 공중합시키는 경우, 우수한 분산성 및 슬럼프 유지성, 초기 분산성을 발휘하는데 유리하며, 적절한 공기 연행능력 또한 우수한 효과가 있다.

[124] 상기 폴리카르본산계 공중합체의 결사슬(side chain)을 이루는 상기 알콕시폴리아킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체는 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[125] [화학식 1]



[127] 상기 화학식 1에서,

[128] R¹은 수소 원자 또는 메틸기이고;

[129] R²O는 탄소수 2 내지 4의 옥시알킬렌의 1종 또는 2종 이상이고;

[130] R³은 탄소수 1 내지 4의 알킬이며;

[131] m은 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수로 50 내지 200의 정수이다.

[132] 상기 옥시알킬렌기의 평균 부가 몰수가 50 내지 200인 경우에, 우수한 분산성 및 슬럼프 유지성을 발현시키는 효과가 있고, 상세하게는 50 내지 150일 수 있다.

[133] 상기 알콕시폴리아킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체는, 예를들면,

[134] 메톡시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
메톡시폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
메톡시폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
메톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
메톡시폴리에틸렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
메톡시폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
메톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
에톡시폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
에톡시폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
에톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
에톡시폴리에틸렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
에톡시폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트 및
에톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체일 수 있다.

[135] 상기 폴리카르본산계 공중합체의 주사슬(main chain)을 이루는 상기 (메타)아크릴산계 단량체는 하기 화학식 2으로 표현될 수 있다.

[136] [화학식 2]

- [137] R^2-COOM^1
- [138] 상기 화학식 2에서,
- [139] R^2 는 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 탄화수소기이고;
- [140] M^1 은 수소원자, +1가 또는 +2가 산화수의 금속, 암모늄기 또는 유기아민염이다.
- [141] 상기 화학식 2로 표현되는 (메타)아크릴산계 단량체는, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 및 이들 산의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기아민염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체일 수 있다.
- [142] 상기 폴리카르본산계 공중합체는 중합 개시제를 사용하여 상기 단량체 성분들을 공중합시켜서 제조될 수 있고, 공중합 방법은 용액 중합이나 괴상 중합 등의 방법에 의해 실시될 수 있으나, 이에 특별히 한정되지는 않는다.
- [143] 예를 들면, 물을 용매로 사용하여 중합할 경우, 사용되는 용액 중합 개시제는 암모늄 또는 알칼리 금속의 과황산염 또는 과산화 수소 등의 수용성 중합 개시제가 사용될 수 있고, 저급 알코올, 방향족 탄화수소, 지방족 탄화수소, 에스테르 화합물 또는 케톤 화합물을 용매로 하는 중합에는, 벤조일퍼옥사이드나 라우로일퍼옥사이드 쿠멘하이드로퍼옥사이드 등의 하이드로퍼옥사이드, 아조비스이소부티로니트릴 등의 방향족 아조화합물 등이 중합 개시제로 사용될 수 있다. 이때 아민 화합물 등의 촉진제를 병용할 수도 있다.
- [144] 또한, 물-저급알콜 혼합 용제를 사용하는 경우에는 상기 각종의 중합 개시제 또는 중합 개시제와 촉진제의 조합 중에서 적절히 선택하여 사용할 수 있다.
- [145] 적절한 중합개시제의 사용량은, 상세하게는, 상기 단량체 혼합물 총 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 5 중량%일 수 있고, 중합온도는 사용하는 용매나 중합 개시제의 종류에 따라서, 상세하게는, 0 °C 내지 120 °C의 범위에서 선택할 수 있다.
- [146] 또한, 얻어지는 폴리카르본산계 공중합체의 분자량 조절을 위해 티올계 연쇄 이동제를 함께 사용할 수도 있다. 이때 사용되는 티올계 연쇄 이동제는 메르캅토 에탄올, 티오글리세롤, 티오글리콜산, 2-메르캅토 프로피온산, 3-메르캅토 프로피온산, 티오사과산, 티오글리콜산 옥틸 및 3-메르캅토 프로피온산 옥틸로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질일 수 있다. 이러한 티올계 연쇄 이동제의 사용량은, 상세하게는, 단량체 혼합물 총 중량에 대하여 0.01 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [147] 하나의 구체적인 예에서, 상기 폴리카르본산계 공중합체와 이를 중화시킨 공중합체 염은 분산성을 고려하면, GPC(Gel Permeation Chromatography) 법으로 측정하였을 때의 중량 평균 분자량이, 30,000 내지 70,000일 수 있고, 상세하게는, 40,000 내지 60,000일 수 있다.
- [148] 본 발명의 일 구현예에서는, 기존에 상용되었던 폴리카르본산계 공중합체인

WRM 50(LG Chem)으로부터 새롭게 결사슬 길이(side chain length) 및 사슬 밀도(chain density)가 변형된 새로운 고분자인 #427 폴리카르본산계 공중합체를 사용하여 고흡수성 수지에 새로운 방법으로 표면 개질 처리를 진행하여 물성 향상을 이루어냈다. 참고로, 폴리카르본산계 공중합체 #427은 WRM50 대비 결사슬이 되는 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체의 분자량(길이)와 원료들의 비율을 조절한 차이 외에는 WRM50 과 동일하다.

[149] 본 발명의 표 2에서는 폴리카르본산계 공중합체인 WRM50, #426 및 #427 화합물의 기본 물성으로 TSC(Total solid content:%), pH, viscosity(25°C)를 나타내었고, 상기 세 화합물의 GPC 결과를 나타내었다. 또한 도 3에서 나타난 바와 같이 각각의 폴리카르본산계 공중합체는 구조적인 특징에서 차이가 있는데 화합물의 종류에 따라 WRM50과 비교하여 #426 과 #427의 결사슬(side chain)인 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체의 길이(분자량)가 길고, 특히 본 발명에서 사용되는 폴리카르본산계 공중합체인 #427 가 #426 과 비교하여 결사슬의 밀도가 높은 중요한 특징이 있다.

[150] 또한, 고흡수성 수지의 입도 분포 분석을 통하여 폴리카르본산계 공중합체를 이용한 표면 개질 처리 후에도 여전히 공정성(processibility)이 있음을 확인하였다. 표면 개질 처리 시 폴리카르본산계 공중합체만을 사용하는 것보다는 다가 양이온을 포함하는 수용성 염을 함께 사용하는 경우에 기존에 비하여 향상된 물성을 나타내었다.

[151] 상기 기재된 내용 이외에 본 발명의 표면 개질 처리된 고흡수성 수지의 제조 방법에 기재된 고흡수성 수지에 대한 구체적인 설명은 본 명세서에서 표면 개질 처리된 고흡수성 수지에 대하여 설명한 내용을 원용한다.

발명의 실시를 위한 형태

[152] 이하 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시로써, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허 청구범위 기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다. 또한, 이하의 실시예, 비교예에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.

[153] 함수겔상 중합체 및 고흡수성 수지의 제조

[154] 아크릴산 100g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.3 g, 개시제로 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥시드 0.033g, 가성소다(NaOH) 38.9g, 및 물 103.9g의 비율로 혼합하여, 단량체 혼합물을 준비하였다. 이후, 상기 단량체 혼합물을 연속 이동하는 콘베이어 벨트상에 투입하고 자외선을 조사(조사량: 2mW/cm²)하여 2분 동안 UV 중합을 진행하여 함수겔 중합체를 얻었다. 상기에 따라 준비된 함수겔상 중합체를 5*5mm 크기로 잘라서 170°C 온도의

열풍건조기에서 2시간 동안 건조하고, 핀밀 분쇄기로 분쇄한 후 시브(sieve)를 이용하여 입경 크기가 150 내지 850 μm 의 고흡수성 수지를 얻었다.

[155] 폴리카르본산계 공중합체 #427의 제조 방법

[156] 온도계, 교반기, 적하 깔때기, 질소 도입관 및 환류 냉각기를 구비한 2 L 용량의 유리 반응기에 물 200 중량부를 주입하고 교반 하에 반응 용기 내부를 질소로 치환하여 질소 분위기 하에서 75 °C까지 가열시켰다.

[157] 상기 반응기에 3 중량% 농도의 과황산 암모늄 수용액 20 중량부를 첨가하고 완용시킨 후, 중합 조성물로서 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타아크릴레이트(에틸렌옥사이드의 평균 부가 몰수 100 몰) 400 중량부, 아크릴산 40 중량부, 메타크릴산 40 중량부, 물 90 중량부를 혼합한 단량체 수용액과 2-메르캅토 에탄올 3.0 중량부와 물 30 중량부의 혼합용액 그리고, 3 중량% 농도의 과황산 암모늄 수용액 70 중량부를 4시간 동안 적하하였다. 적하 종료 후 다시 3 중량% 농도의 과황산 암모늄 수용액 10 중량부를 한번에 투입하였다. 그 후, 1 시간 동안 계속해서 75 °C으로 온도를 유지시켜 중합 반응을 완결시켰다.

[158] 중합이 완료된 후 실온으로 냉각한 다음 약 1시간 동안 30 중량% 농도의 수산화나트륨 수용액으로 중화시켜 고형분 45%로 제조하였다. 상기과 같이 제조된 수용성 공중합체의 염은 GPC(Gel Permeation Chromatography)법으로 측정한 중량평균분자량이 40,000을 나타내었다.

[159] 제조예 1

[160] 고흡수성 수지 250g을 고속 믹서에 넣고 1000 rpm으로 20초간 섞다가 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (14-18 hydrate)(Junsei) 또는 $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$ (4 hydrate)(Alfa aesar) 25 중량% 수용액 6.25g을 플라스틱 주사기를 이용하여 주입하고 3분 동안 더 섞었다. 11 중량% 폴리카르본산계 공중합체 #427(LG Chem) 수용액 15g을 플라스틱 주사기로 주입하고 3분간 더 섞은 후 고속 믹서를 서서히 멈추었다. 30분간 상온에서 교반하면서 에이징(aging) 시킨 후 표준망체(sieve)를 이용하여 입경 크기가 300 내지 600 μm 의 고흡수성 수지를 얻었다.

[161] 제조예 2

[162] 고흡수성 수지 250g을 고속 믹서에 넣고 1000 rpm으로 20초간 섞다가 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (14-18 hydrate) 25 중량% 수용액 6.25g과 11 중량% 폴리카르본산계 공중합체 #427(LG Chem) 수용액 15g을 섞은 용액을 플라스틱 주사기를 이용하여 주입하고 3분 동안 더 섞은 후 고속 믹서를 서서히 멈추었다. 30분간 상온에서 교반하면서 에이징(aging) 시킨 후 표준망체(sieve)를 이용하여 입경 크기가 300 내지 600 μm 의 고흡수성 수지를 얻었다.

[163] 제조예 3

[164] 300 내지 600 μm 의 고흡수성 수지(기존의 고흡수성 수지 또는 상기 제조예 1,2로부터 얻은 고흡수성 수지) 20.0g을 10개의 세라믹 볼과 함께 ball mill에 넣고 20분간 파쇄시킨 후 표준망체(sieve)를 이용하여 입경 크기가 300 내지 600 μm 의

고흡수성 수지를 얻었다.

[165] [표3]

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$, #427 고분자를 이용해 고흡수성 수지에 표면 처리한 예

No.	Ball Mill	Step 수	제조방법	Polyvalent cationic salt			PCE		
				Species	Amount (g)	H ₂ O(g)	Name	Amount (g)	H ₂ O(g)
비교예 1	Before	-	-	-	-	-	-	-	-
비교예 2	After		제조예 3						
실시예 1	Before	2-Step	제조예 1	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3^*$	1.5625	4.6875	#427	1.654	13.346
실시예 2	After		제조예 1,3						
실시예 3	Before	1-Step	제조예 2						
실시예 4	After		제조예 2,3						
실시예 5	Before	2-Step	제조예 1	$\text{Zr}(\text{SO}_4)_2^{**}$					
실시예 6	After		제조예 1,3						

* $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14-18\text{H}_2\text{O}$ 사용 ** $\text{Zr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 사용

[166] [표4]

물성 측정 결과

No.	CRC (g/g)	AUP (g/g)	Permeability (sec)	Particle Size Distribution (PSD) (%)				
				>850 μm	600-850 μm	300-600 μm	150-300 μm	<150 μm
비교예 1	35.0	242	660	0.06	29.08	43.52	24.13	3.21
비교예 2	35.5	224	1202	0.00	1.01	91.51	5.81	1.67
실시예 1	32.8	192	185	0.31	29.27	44.63	24.11	1.69
실시예 2	33.5	182	242	0.00	0.96	87.98	9.60	1.46
실시예 3	32.7	203	598	0.02	32.22	45.57	20.40	1.79
실시예 4	33.5	204	560	0.00	2.53	91.87	4.75	0.86
실시예 5	32.7	188	62	0.06	34.82	45.41	18.49	1.22
실시예 6	33.1	193	59	0.05	3.57	90.79	5.08	0.50

[167] 실험 예: 고흡수성 수지의 물성 평가

[168] 실험 예 1: 입도 분포 분석

[169] 상기 제조예 1 내지 3으로 준비된 고흡수성 수지를 대상으로 입도 분포를 분석하였다. 입도 분포 분석 방법은 EDANA 법 WSP 240.3을 기준으로 하였다. 구체적으로, 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 2에 따른 방법으로 준비된 고흡수성 수지 분말 100g을 850 μm , 600 μm , 300 μm , 150 μm , Pan의 Mesh로 구분하여 진폭 1.00 mm에 10분간 진동한 후, 각 체의 상부에 체류량의 비율로 함량을 측정하였다.

[170] 실험 예 2: 보수능 (CRC, Centrifugal Retention Capacity)

[171] 상기 제조예 1 내지 3으로 준비된 고흡수성 수지를 대상으로 보수능을 측정하였다. 상기 보수능의 측정은 유럽부직포산업협회(European Disposables

and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 241.3 (10) (IST 241.2(02))에 따랐다. 구체적으로, 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 2에 따른 방법으로 준비된 고흡수성 수지 분말 중 입도 300 내지 600 μm 인 시료 각각 W(g) (약 0.1g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후, 상온에서 0.9 질량%의 생리 식염수에 침수시켰다. 30분 후에 봉투를 원심 분리기를 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.

[172] [수학식 1]

[173] $\text{CRC(g/g)} = \{(\text{W2(g)} - \text{W1(g)})/\text{W(g)}\} - 1$

[174] 실험예 3: 가압흡수능 (AUP, Absorption Under Pressure)

[175] 상기 제조예 1 내지 3으로 준비된 고흡수성 수지를 대상으로 가압흡수능을 측정하였다. 가압흡수능 측정은 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 242.3 (11) (IST 242.2(02))에 따랐다. 구체적으로, 내경 60mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. 상온, 습도 50%의 조건하에서 철망상에 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 2에 따른 방법으로 준비된 고흡수성 수지 분말 중 입도 300 내지 600 μm 인 시료 0.90g을 각각 균일하게 살포하고, 그 위에 4.83 kPa(0.7 psi)의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤(piston)은, 외경이 60 mm 보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고, 상하의 움직임이 방해 받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 중량 Wa(g)을 측정하였다.

[176] 직경 150 mm의 페트로 접시의 내측에 직경 90mm로 두께 5mm의 유리 필터를 두고, 0.90 중량%의 염화 나트륨으로 구성된 생리 식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 그 위에 직경 90mm의 여과지 1장을 실었다. 여과지 위에 상기 측정장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1시간 동안 흡수하였다. 1시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 Wb(g)을 측정하였다.

[177] 그리고 Wa, Wb로부터 다음 식에 따라 가압 흡수능을 산출하였다.

[178] [수학식 2]

[179] $\text{AUP(g/g)} = [\text{Wb(g)} - \text{Wa(g)}] / \text{흡수 수지의 질량(g)}$

[180] 실험예 4: 투과성(Permeability)

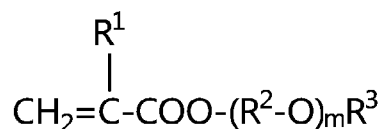
[181] 상기 제조예 1 내지 3으로 준비된 고흡수성 수지를 대상으로 투과성을 측정하였다. 구체적으로, 실시예 1 내지 6 및 비교예 1 내지 2에 따른 방법으로 준비된 고흡수성 수지 분말 중 입도 300 내지 600 μm 인 시료 0.2g을 바닥에 유리 필터와 스탑콕이 설치된 지름 20mm 실린더에 넣고 0.9% 염수 용액 50g을 벽면의 고흡수성 수지가 젖어 내려가도록 부었다. 30분 후 추를 얹은 피스톤 (총합 0.3 psi)을 실린더 안 고흡수성 수지 위에 얹고 1분간 정치시킨 후 스탑콕을 열었다. 염수의 수면이 미리 실린더에 표시해놓은 시작선(피스톤을 넣은 상태에서 염수 40ml를 채웠을 때의 수면)을 지나 도착선(피스톤을 넣은 상태에서 염수 20ml를

채웠을 때의 수면)에 다다르기까지의 시간을 초시계를 가지고 재는 방식으로 투과성(Permeability)을 측정하였다.

- [182] 표 4의 물성 측정 결과를 바탕으로, 본 발명의 다가 양이온을 포함하는 수용성 염과 폴리카르본산계 공중합체를 동시에 사용하여 고흡수성 수지에 표면 처리를 진행한 경우에 있어서, 입도 분포에서 특히 볼 밀 후, 입도 300 μm 이상 600 μm 미만인 입자의 함량이 증가하였고, 150 μm 이상 300 μm 미만인 입자 및 입도 600 μm 이상 850 μm 미만인 입자의 함량이 감소하였다. 입도 300 μm 이상 600 μm 미만인 입자의 비율이 증가됨으로 인하여, 고흡수성 수지와 표면 가교액이 균일하게 혼합되어 흡수 특성(CRC, AUP) 및 투과성(Permeability)이 함께 향상하는 효과로 인하여, 종래의 고흡수성 수지에 비하여 매우 우수한 공정성(processibility)의 향상이 있었다. 특히 투과성(Permeability)과 같은 중요한 물성에 있어서 효과가 우수한 것을 확인 할 수 있었는데, 본 발명의 일 실시예의 경우 다가 양이온을 포함하는 수용성 염과 폴리카르본산계 공중합체를 포함하지 않은 고흡수성 수지에 비하여 투과성이 크게 향상되는 효과를 나타내었다. 특히, 본 발명의 고흡수성 수지의 경우 볼 밀링 후, 투과성이 변화가 적음을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 본 발명의 고흡수성 수지는 외부의 압력 및 충격에도 물성의 하락이 적어지고 물리적 파쇄에도 강함을 나타내는 것이다. 상기의 결과로부터 본 발명의 표면 개질 처리로 공정성이 향상된 고흡수성 수지는 다른 물성을 크게 저하시키지 않으면서 동시에 공정성(processibility)을 유지하고 향상된 투과성(Permeability)을 유지하는 효과가 매우 우수하다는 것을 상기의 결과로부터 확인할 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 다가 양이온을 포함하는 수용성 염 및 폴리카르본산계 공중합체로 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 다가 양이온을 포함하는 수용성 염은 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 다가 양이온을 포함하는 수용성 염 중 양이온은 Al^{3+} , Zr^{4+} , Sc^{3+} , Ti^{4+} , V^{+5} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^{+} , Pt^{4+} 및 Au^{+} 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상이고, 음이온은 황산기(SO_4^{2-}), 아황산기(SO_3^{2-}), 질산기(NO_3^-), 메타인산기(PO_3^-) 및 인산기(PO_4^{3-})로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서, 상기 다가 양이온을 포함하는 수용성 염은 황산알루미늄($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) 또는 황산지르코늄($\text{Zr}(\text{SO}_4)_2$) 인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 폴리카르본산계 공중합체는 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 폴리카르본산계 공중합체는 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체 및 (메타)아크릴산계 단량체를 포함하는 공중합체인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서, 상기 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지:
- [화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 은 수소 원자 또는 메틸기이고;

R^2O 는 탄소수 2 내지 4의 옥시알킬렌의 1종 또는 2종 이상이고;

R^3 은 탄소수 1 내지 4의 알킬이며;

m 은 옥시알킬렌기의 평균 부가 물수로 50 내지 200의 정수임.

- [청구항 8] 청구항 6에 있어서, 상기 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체는 메톡시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,

메톡시폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 메톡시폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 메톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 메톡시폴리에틸렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 메톡시폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 메톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 에톡시폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 에톡시폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 에톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 에톡시폴리에틸렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 에톡시폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트
 및

에톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.

- [청구항 9] 청구항 6에 있어서, 상기 (메타)아크릴산계 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지:
 [화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R^2 는 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 탄화수소기이고;

M^1 은 수소원자, +1가 또는 +2가 산화수의 금속, 암모늄기 또는 유기아민염임.

- [청구항 10] 청구항 6에 있어서, 상기 (메타)아크릴산계 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 및 이들 산의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기아민염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.

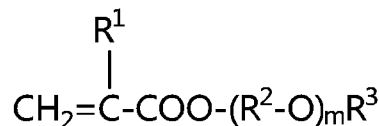
- [청구항 11] 청구항 2에 있어서, 상기 고흡수성 수지는
- a) 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 준비하는 단계;
 - b) 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계;
 - c) 상기 건조된 함수겔상 중합체를 분쇄하여 고흡수성 수지 입자를 얻는 단계; 및
 - d) 상기 고흡수성 수지 입자에 표면 가교제를 첨가하여 표면 가교 반응을 진행하는 단계를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.

- [청구항 12] 청구항 11에 있어서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 음이온성 단량체와 그 염, 비이온계 친수성 함유 단량체, 및 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.
- [청구항 13] 청구항 11에 있어서, 상기 열중합을 위한 중합개시제는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르빈산으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.
- [청구항 14] 청구항 11에 있어서, 상기 광중합을 위한 중합개시제는 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펜논(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.
- [청구항 15] 청구항 11에 있어서, 상기 단계 b)의 건조 단계는 150°C 내지 250°C의 온도에서 진행되는 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.
- [청구항 16] 청구항 11에 있어서, 상기 단계 c)의 분쇄 후 얻어지는 고흡수성 수지 입자의 입도 범위는 150 내지 850 μm 인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.
- [청구항 17] 청구항 11에 있어서, 상기 표면 가교제는 다가 알콜 화합물; 에폭시 화합물; 폴리아민 화합물; 할로에폭시 화합물; 할로에폭시 화합물의 축합 산물; 옥사졸린 화합물; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리디논 화합물; 환상 우레아 화합물; 다가금속염; 및 알킬렌 카보네이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지.
- [청구항 18] a) 고흡수성 수지를 준비하는 단계;
b) 상기 단계 a)에서 준비된 고흡수성 수지에 다가 양이온을 포함하는 수용성 염을 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부가 되도록 첨가하여 혼합함으로써 전처리 하는 단계; 및
c) 상기 단계 b)에서 전처리된 고흡수성 수지에 폴리카르본산계 공중합체를 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부가 되도록 첨가하여 혼합함으로써 표면 개질 처리를 진행하는 단계;를 포함하는 표면 개질 처리된 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 19] a) 고흡수성 수지를 준비하는 단계;
b) 다가 양이온을 포함하는 수용성 염을 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부로 포함하고 폴리카르본산계 공중합체를 고흡수성 수지 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5.0 중량부로 포함하는

혼합 용액을 준비하는 단계; 및

c) 상기 단계 a)에서 준비된 고흡수성 수지를 단계 b)의 혼합 용액으로 표면 개질 처리를 진행하는 단계;를 포함하는 표면 개질 처리된 고흡수성 수지의 제조 방법.

- [청구항 20] 청구항 18 또는 청구항 19에 있어서, 상기 표면 개질 처리된 고흡수성 수지를 파쇄하여 상기 파쇄된 고흡수성 수지를 입도 150 μ m 미만인 입자, 150 μ m 이상 300 μ m 미만인 입자, 입도 300 μ m 이상 600 μ m 미만인 입자, 입도 600 μ m 이상 850 μ m 미만인 입자 및 입도 850 μ m 이상인 입자로 분류하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 21] 청구항 18 또는 청구항 19에 있어서, 상기 다가 양이온을 포함하는 수용성 염 중 양이온은 Al³⁺, Zr⁴⁺, Sc³⁺, Ti⁴⁺, V⁺⁵, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Pt⁴⁺ 및 Au⁺ 으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상이고, 음이온은 황산기(SO₄²⁻), 아황산기(SO₃²⁻), 질산기(NO₃⁻), 메타인산기(PO₃⁻) 및 인산기(PO₄³⁻)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 22] 청구항 18 또는 청구항 19에 있어서, 상기 다가 양이온을 포함하는 수용성 염은 황산알루미늄(Al₂(SO₄)₃) 또는 황산지르코늄(Zr(SO₄)₂) 인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 23] 청구항 18 또는 청구항 19에 있어서, 상기 폴리카르본산계 공중합체는 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체 및 (메타)아크릴산계 단량체를 포함하는 공중합체인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 24] 청구항 23에 있어서, 상기 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지의 제조 방법:
- [화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R¹은 수소 원자 또는 메틸기이고;

R²O는 탄소수 2 내지 4의 옥시알킬렌의 1종 또는 2종 이상이고;

R³은 탄소수 1 내지 4의 알킬이며;

m은 옥시알킬렌기의 평균 부가 물수로 50 내지 200의 정수임.

- [청구항 25] 청구항 23에 있어서, 상기 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체는 메톡시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,

메톡시폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 메톡시폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 메톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 메톡시폴리에틸렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 메톡시폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 메톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 에톡시폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 에톡시폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 에톡시폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 에톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 에톡시폴리에틸렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트,
 에톡시폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트
 및

에톡시폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지의 제조 방법.

[청구항 26] 청구항 23에 있어서, 상기 (메타)아크릴산계 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지의 제조 방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R^2 는 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 탄화수소기이고;

M^1 은 수소원자, +1가 또는 +2가 산화수의 금속, 암모늄기 또는 유기아민염임.

[청구항 27] 청구항 23에 있어서, 상기 (메타)아크릴산계 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 및 이들 산의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기아민염으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 표면 개질 처리된 고흡수성 수지의 제조 방법.

[청구항 28] 청구항 18 또는 청구항 19에 있어서, 상기 고흡수성 수지는

- a) 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 준비하는 단계;
- b) 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계;
- c) 상기 건조된 함수겔상 중합체를 분쇄하여 고흡수성 수지 입자를 얻는 단계; 및
- d) 상기 고흡수성 수지 입자에 표면 가교제를 첨가하여 표면 가교 반응을 진행하는 단계를 포함하여 제조되는 것을 특징으로 하는, 표면 개질

처리된 고흡수성 수지의 제조 방법.

[도 1a]

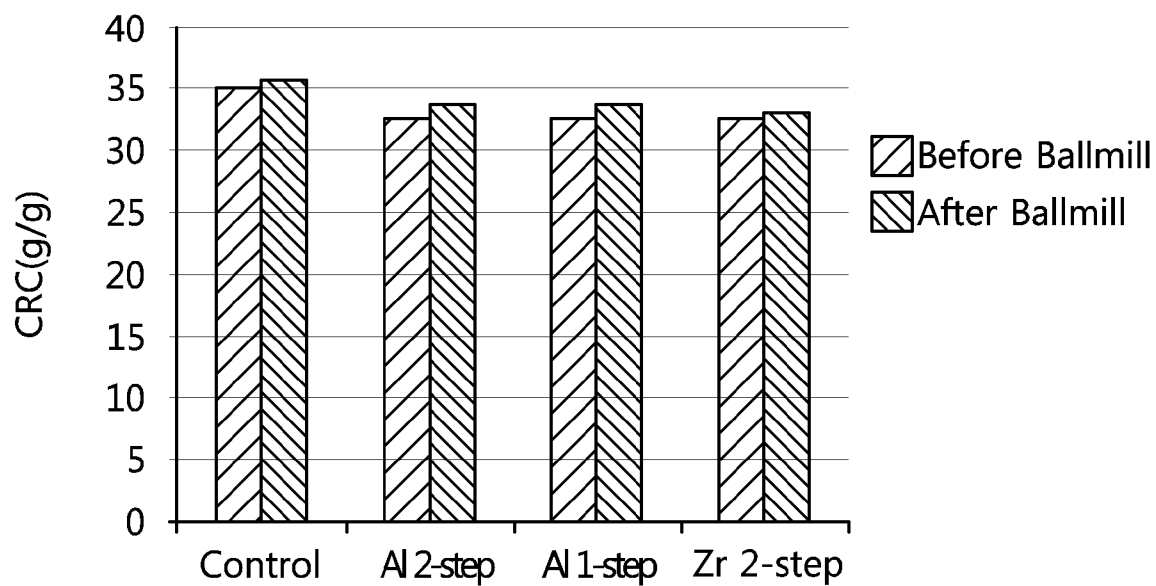


FIG. 1A

[도 1b]

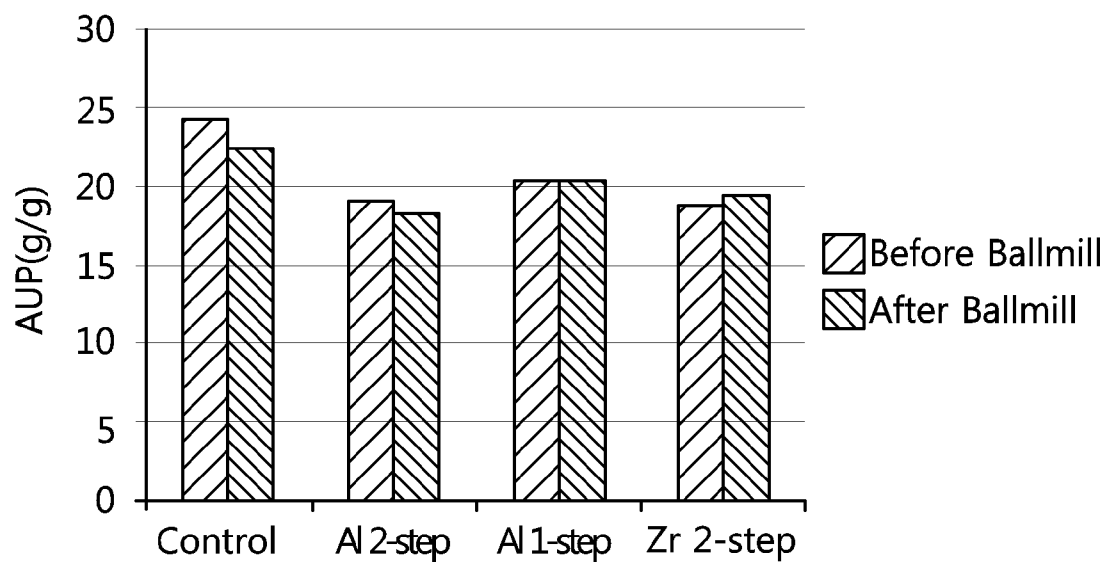


FIG. 1B

[도1c]

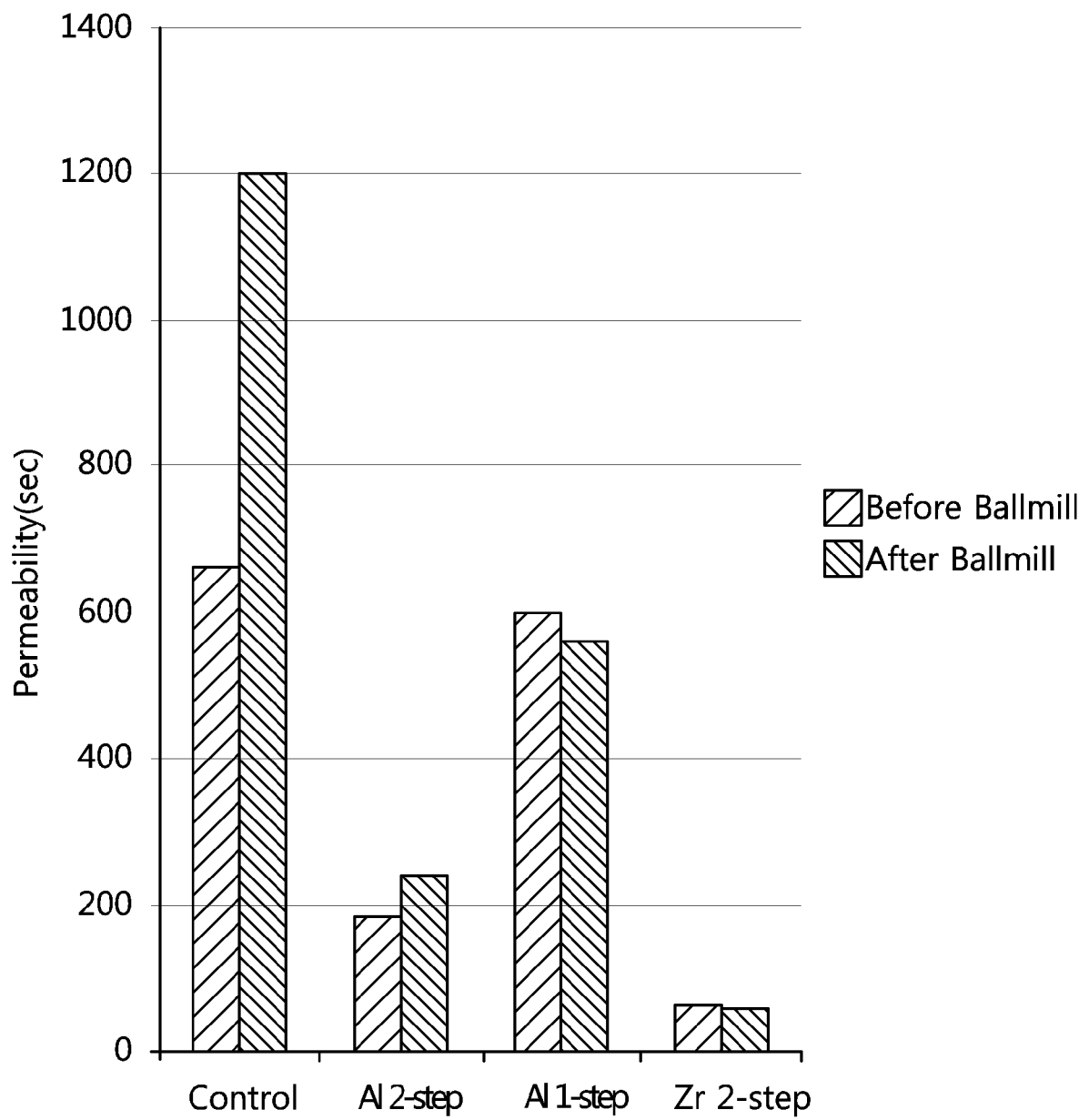


FIG. 1C

[도2a]

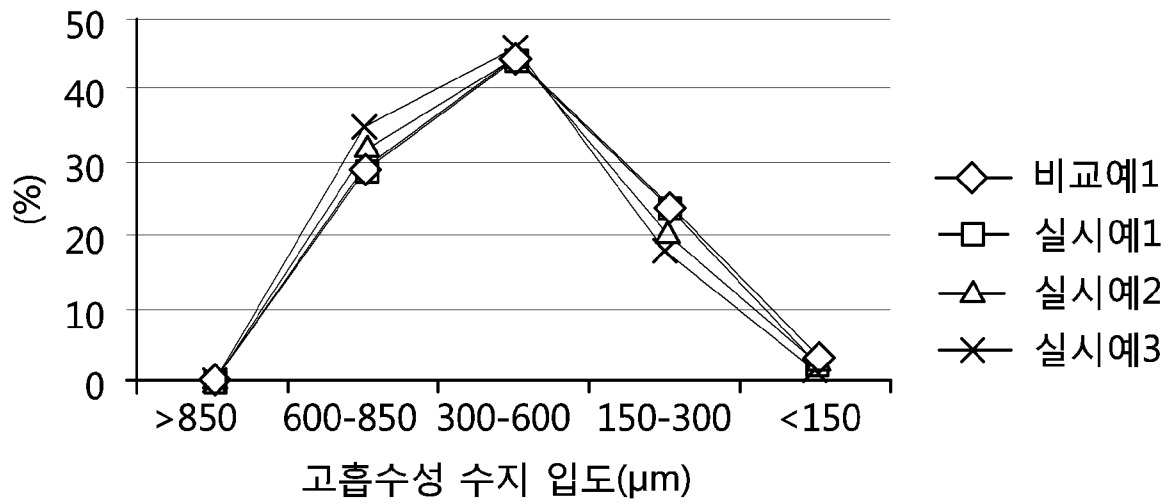


FIG. 2A

[도2b]

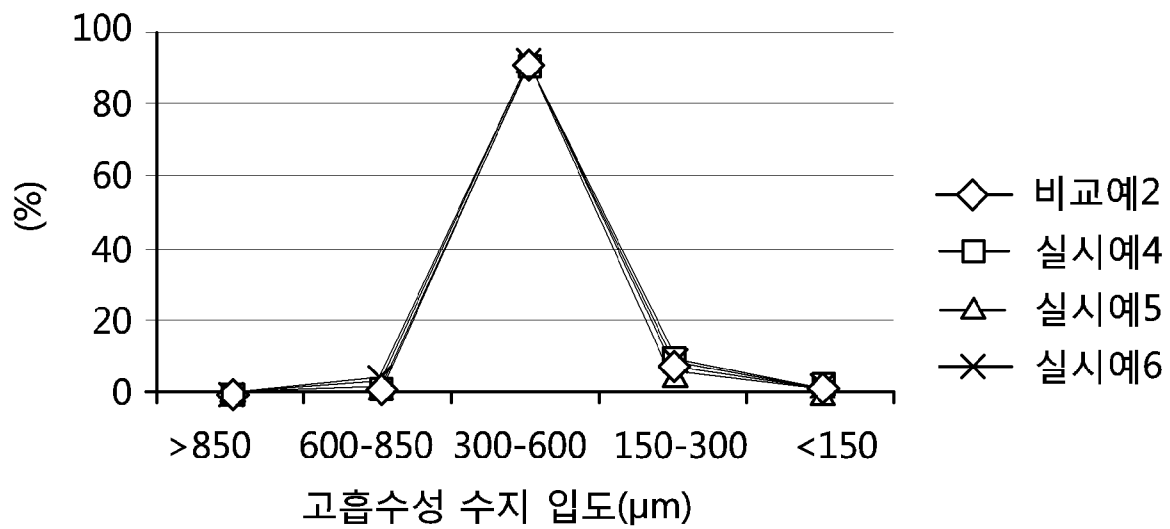


FIG. 2B

[도3]

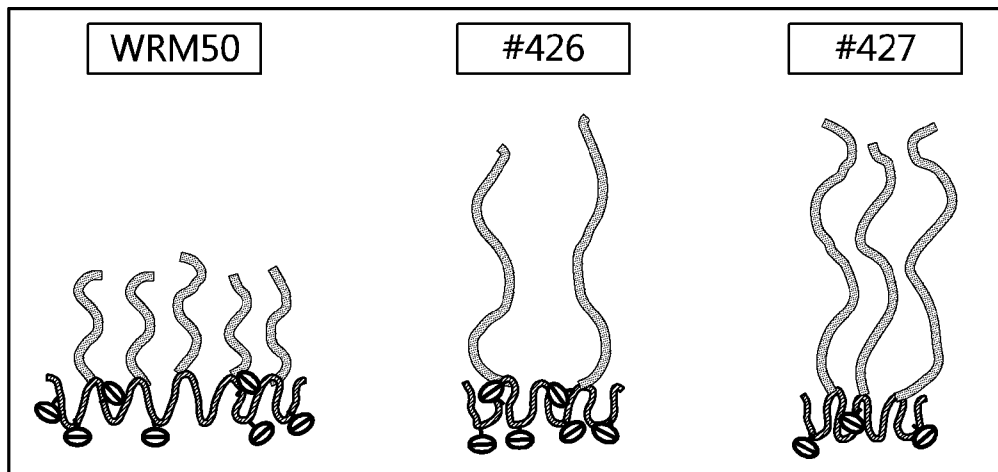


FIG. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/013684

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/075(2006.01)i, C08J 7/12(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08F 20/10(2006.01)i, C08F 2/10(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 3/075; C08F 6/10; A61L 15/42; A61F 13/49; C08J 3/24; A61L 15/16; C08J 3/12; C08L 33/02; A61L 15/60; C08J 7/12; C08F 20/10; C08F 2/10

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: surface modification, super-absorbent polymer, multivalent cation, aqueous salt, polycarbonic acid-based copolymer, alkoxy polyalkylene glycol mono (meth) acrylic acid ester monomer, (meth)acrylic acid monomer

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 05-339381 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 21 December 1993 See abstract; claims 1-3; and paragraph [0021].	1-28
A	KR 10-2009-0015070 A (EVONIK STOCKHAUSEN GMBH.) 11 February 2009 See abstract; and claims 1-3.	1-28
A	JP 05410018 B2 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 05 February 2014 See claims 1-5.	1-28
A	KR 10-1290740 B1 (LG CHEM. LTD.) 29 July 2013 See abstract; claims 1, 5, 7, 8; and paragraphs [0025]-[0027], [0041], [0046].	1-28
A	KR 10-0873455 B1 (EVONIK STOCKHAUSEN, INC.) 11 December 2008 See abstract; and claim 1.	1-28



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

01 APRIL 2016 (01.04.2016)

Date of mailing of the international search report

04 APRIL 2016 (04.04.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2015/013684

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 05-339381 A	21/12/1993	EP 0574248 A2	15/12/1993
		EP 0574248 A3	27/04/1994
		JP 03175791 B2	11/06/2001
KR 10-2009-0015070 A	11/02/2009	BR P10711452 A2	08/11/2011
		CN 102746519 A	24/10/2012
		CN 102746519 B	12/08/2015
		JP 05374793 B2	25/12/2013
		JP 2009-534482 A	24/09/2009
		KR 10-1407176 B1	12/06/2014
		TW 200806341 A	01/02/2008
		TW 1439297 B	01/06/2014
		US 2009-0227741 A1	10/09/2009
		US 2014-0350191 A1	27/11/2014
		US 8907017 B2	09/12/2014
JP 05410018 B2	05/02/2014	CN 101243138 A	13/08/2008
		CN 101243138 B	01/05/2013
		EP 1963435 A1	03/09/2008
		EP 1963435 A4	27/04/2011
		JP 2009-520834 A	28/05/2009
		TW 1394789 B	01/05/2013
		US 2009-0234314 A1	17/09/2009
		WO 2007-072969 A1	28/06/2007
KR 10-1290740 B1	29/07/2013	EP 2643392 A2	02/10/2013
		EP 2643392 B1	31/12/2014
		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 10-0873455 B1	11/12/2008	AT 521372 T	15/09/2011
		BR P10409725 A	02/05/2006
		CN 102702418 A	03/10/2012
		CN 1812818 A	02/08/2006
		EP 1622655 A1	08/02/2006
		EP 1622655 B1	24/08/2011
		JP 05041807 B2	03/10/2012
		JP 2006-526691 A	24/11/2006
		TW 1314462 B	11/09/2009
		US 2004-0214946 A1	28/10/2004
		US 2007-0167560 A1	19/07/2007
		US 2010-0311578 A1	09/12/2010
		US 7169843 B2	30/01/2007
		US 7795345 B2	14/09/2010
		US 8466228 B2	18/06/2013
		WO 2004-096304 A1	11/11/2004

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 3/075(2006.01)i, C08J 7/12(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08F 20/10(2006.01)i, C08F 2/10(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 3/075; C08F 6/10; A61L 15/42; A61F 13/49; C08J 3/24; A61L 15/16; C08J 3/12; C08L 33/02; A61L 15/60; C08J 7/12; C08F 20/10; C08F 2/10

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: 표면 개질, 고흡수성 수지, 다가 양이온, 수용성 염, 폴리카르본산계 공중합체, 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체, (메타)아크릴산계 단량체

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 05-339381 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 1993.12.21 요약; 청구항 1-3; 및 단락 [0021] 참조.	1-28
A	KR 10-2009-0015070 A (에보닉 스톡하우젠 게엠베하) 2009.02.11 요약; 및 청구항 1-3 참조.	1-28
A	JP 05410018 B2 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2014.02.05 청구항 1-5 참조.	1-28
A	KR 10-1290740 B1 (주식회사 엘지화학) 2013.07.29 요약; 청구항 1, 5, 7, 8; 및 단락 [0025]-[0027], [0041], [0046] 참조.	1-28
A	KR 10-0873455 B1 (에보닉 스톡하우젠, 인코포레이티드) 2008.12.11 요약; 및 청구항 1 참조.	1-28

☐ 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

2016년 04월 01일 (01.04.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 04월 04일 (04.04.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

장봉호

전화번호 +82-42-481-3353



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 05-339381 A	1993/12/21	EP 0574248 A2 EP 0574248 A3 JP 03175791 B2	1993/12/15 1994/04/27 2001/06/11
KR 10-2009-0015070 A	2009/02/11	BR PI0711452 A2 CN 102746519 A CN 102746519 B JP 05374793 B2 JP 2009-534482 A KR 10-1407176 B1 TW 200806341 A TW I439297 B US 2009-0227741 A1 US 2014-0350191 A1 US 8907017 B2	2011/11/08 2012/10/24 2015/08/12 2013/12/25 2009/09/24 2014/06/12 2008/02/01 2014/06/01 2009/09/10 2014/11/27 2014/12/09
JP 05410018 B2	2014/02/05	CN 101243138 A CN 101243138 B EP 1963435 A1 EP 1963435 A4 JP 2009-520834 A TW I394789 B US 2009-0234314 A1 WO 2007-072969 A1	2008/08/13 2013/05/01 2008/09/03 2011/04/27 2009/05/28 2013/05/01 2009/09/17 2007/06/28
KR 10-1290740 B1	2013/07/29	EP 2643392 A2 EP 2643392 B1 US 2014-0058048 A1 US 8697812 B2 WO 2012-070845 A2 WO 2012-070845 A3	2013/10/02 2014/12/31 2014/02/27 2014/04/15 2012/05/31 2012/09/27
KR 10-0873455 B1	2008/12/11	AT 521372 T BR PI0409725 A CN 102702418 A CN 1812818 A EP 1622655 A1 EP 1622655 B1 JP 05041807 B2 JP 2006-526691 A TW I314462 B US 2004-0214946 A1 US 2007-0167560 A1 US 2010-0311578 A1 US 7169843 B2 US 7795345 B2 US 8466228 B2 WO 2004-096304 A1	2011/09/15 2006/05/02 2012/10/03 2006/08/02 2006/02/08 2011/08/24 2012/10/03 2006/11/24 2009/09/11 2004/10/28 2007/07/19 2010/12/09 2007/01/30 2010/09/14 2013/06/18 2004/11/11