

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 6월 24일 (24.06.2021)



(10) 국제공개번호

WO 2021/125871 A1

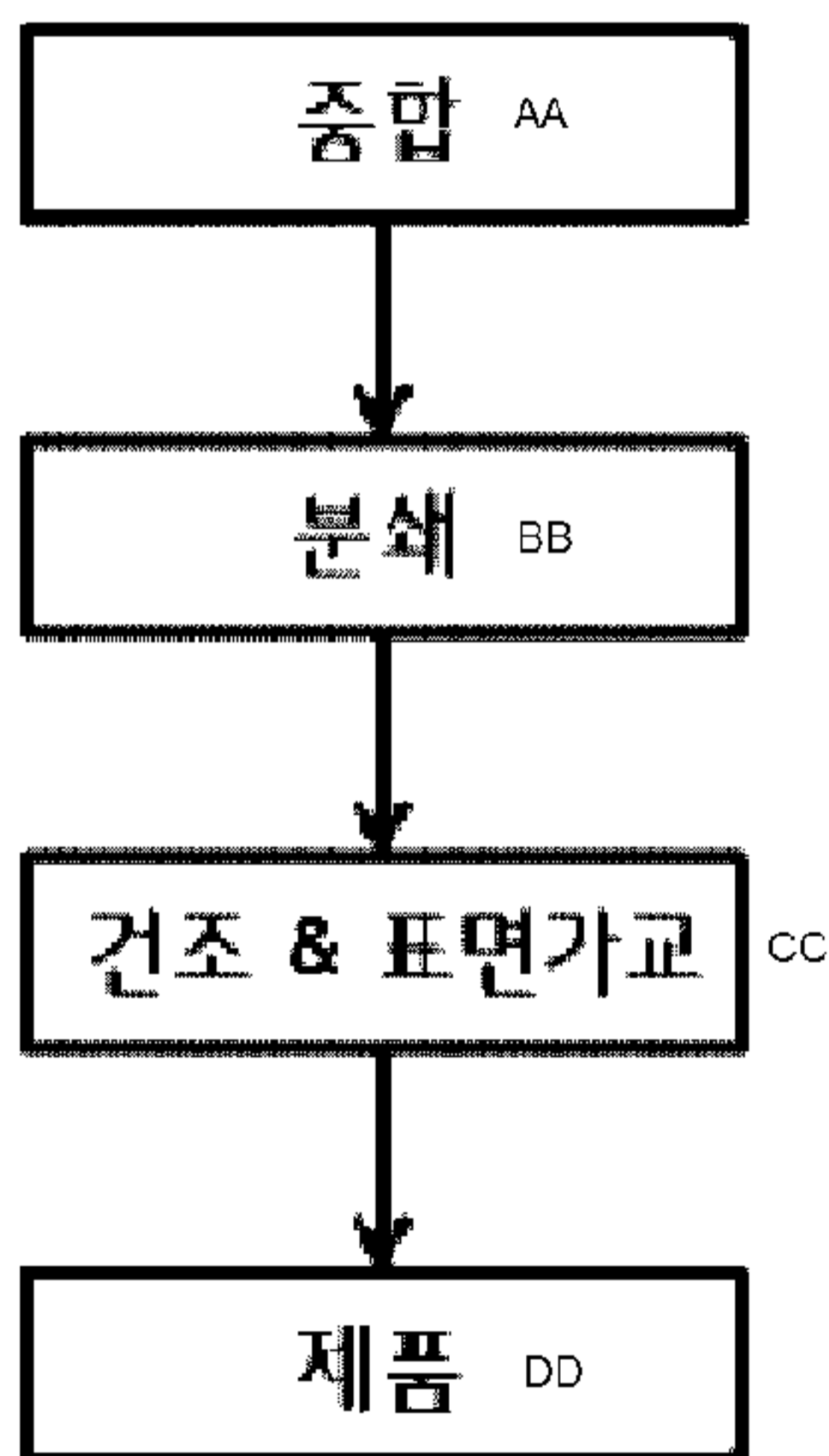
- (51) 국제특허분류:  
C08K 5/11 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)  
C08J 3/12 (2006.01) B29B 9/12 (2006.01)  
C08J 3/24 (2006.01) C08L 101/14 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/018642
- (22) 국제출원일: 2020년 12월 18일 (18.12.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2019-0172494 2019년 12월 20일 (20.12.2019) KR  
10-2020-0007115 2020년 1월 20일 (20.01.2020) KR  
10-2020-0148077 2020년 11월 6일 (06.11.2020) KR  
10-2020-0175606 2020년 12월 15일 (15.12.2020) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김기현 (KIM, Ki Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김기철 (KIM, Gicheul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최진욱 (CHOI, Jinuk); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김태운 (KIM, Tae Yun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

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

(54) Title: PREPARATION METHOD OF SUPER ABSORBENT POLYMER COMPOSITION

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법



AA ... Polymerization  
BB ... Pulverization  
CC ... Drying & Surface crosslinking  
DD ... Product

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparation of a super absorbent polymer composition. More specifically, the present invention relates to a method for preparation of a super absorbent polymer composition, wherein a hydrogel polymer is added with an additive having a specific structure and can be pulverized to a normal particle level, without particle agglomeration, whereby the production cost can be reduced by performing drying and surface crosslinking processes simultaneously, and the amount of generated fine particles can be significantly reduced during the process.

(57) 요약서: 본 발명은 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 합수겔 중합체에 특정 구조의 첨가제를 첨가하여 분쇄함으로써 입자간 응집 없이 정상 입자 수준까지 분쇄가 가능하고, 건조와 표면 가교 공정을 동시에 진행하여 제조 비용을 절감할 수 있고, 공정 중 미분 발생량을 현저히 감소시킬 수 있는 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

WO 2021/125871 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법

#### 기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2019년 12월 20일자 한국 특허 출원 제10-2019-0172494호, 2020년 11월 6일자 한국 특허 출원 제10-2020-0148077호, 2020년 1월 20일자 한국 특허 출원 제10-2020-0007115호 및 2020년 12월 15일자 한국 특허 출원 제10-2020-0175606호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 본 발명은 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 건조와 표면 가교 공정을 동시에 진행하여 제조 비용이 현저히 절감된 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

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

[6] 이러한 고흡수성 수지는 주로 기저귀나 생리대 등 위생재 분야에서 널리 사용되고 있다. 상기 위생재 내에서, 상기 고흡수성 수지는 펄프 내에 퍼진 상태로 포함되는 것이 일반적이다. 그런데, 최근 들어서는, 보다 얇은 두께의 기저귀 등 위생재를 제공하기 위한 노력이 계속되고 있으며, 그 일환으로서 펄프의 함량이 감소되거나, 더 나아가 펄프가 전혀 사용되지 않는 소위 펄프리스(pulpless) 기저귀 등의 개발이 적극적으로 진행되고 있다.

[7] 이와 같이, 펄프의 함량이 감소되거나, 펄프가 사용되지 않은 위생재의 경우, 상대적으로 고흡수성 수지가 높은 비율로 포함되어, 고흡수성 수지 입자들이 위생재 내에 불가피하게 다층으로 포함된다. 이렇게 다층으로 포함되는 전체적인 고흡수성 수지 입자들이 보다 효율적으로 많은 양의 소변 등의 액체를 흡수하기 위해서는, 상기 고흡수성 수지가 기본적으로 높은 흡수 성능뿐 아니라 빠른 흡수 속도를 나타낼 필요가 있다.

[8] 한편, 이러한 고흡수성 수지는 일반적으로, 단량체를 중합하여 다량의 수분을 함유한 함수겔 중합체를 제조하는 단계 및 이러한 함수겔 중합체 건조 후 원하는 입경을 갖는 수지 입자로 분쇄하는 단계를 거쳐 제조된다. 그러나, 상기와 같이 함수겔 중합체 건조 이후 분쇄하는 공정을 거치는 경우에 다량의 미분이

- 발생하여 최종 제조되는 고흡수성 수지의 물성을 저하시키는 문제가 있어 왔다.
- [9] 또한, 이러한 미분의 재사용을 위하여, 미분을 물과 혼합하여 응집시켜 미분 제조립체를 제조한 후, 건조/분쇄/분급 등의 공정으로 제조된 미분 제조립체를 투입하는 것이 통상적이다. 그러나 이때 사용된 물로 인하여, 건조 공정 시 에너지 사용량이 증가하게 되고, 장치에 부하가 커지는 등의 문제가 발생하여, 고흡수성 수지의 제조의 생산성이 저하될 수 있다.
- [10] 이에 따라, 이러한 문제를 근본적으로 해결할 수 있도록 고흡수성 수지를 미분 발생 없이 제조할 수 있는 기술의 개발이 계속적으로 요청되고 있다.

[11]

## 발명의 상세한 설명

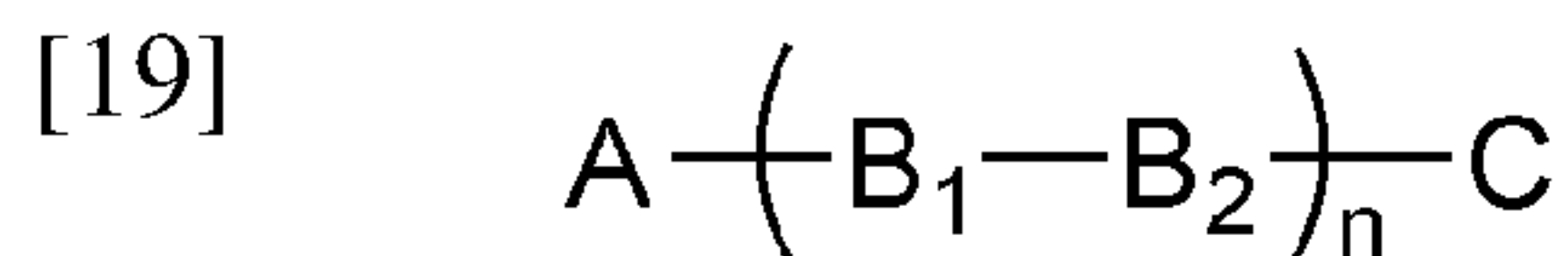
### 기술적 과제

- [12] 이에 본 발명은 함수겔 중합체에 특정 구조의 첨가제를 첨가하여 분쇄함으로써 입자간 응집 없이 정상 입자 수준까지 분쇄가 가능하고, 건조와 표면 가교 공정을 동시에 진행하여 제조 비용을 절감할 수 있고, 공정 중 미분 발생량을 현저히 감소시킬 수 있는 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

### 기술적 해결방법

- [13] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은,
- [14] 1) 내부 가교제 및 중합 개시제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계;
- [15] 2) 상기 함수겔 중합체를 카르복실산계 첨가제와 혼합 후 분쇄하여, 함수 고흡수성 수지 입자 및 상기 첨가제가 포함된 분쇄물을 제조하는 단계; 및
- [16] 3) 상기 분쇄물에 표면 가교제를 혼합 후 건조하여, 표면 중 적어도 일부에 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지 입자 및 상기 첨가제가 포함된 고흡수성 수지 조성물을 제조하는 단계를 포함하고,
- [17] 상기 카르복실산계 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 카르복실산 및 이의 염으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법이 제공된다:

[18] [화학식 1]



- [20] 상기 화학식 1에서,
- [21] A는 탄소수 5 내지 21의 알킬이고,
- [22] B<sub>1</sub>은 -OCO-, -COO-, 또는 -COOCH(R<sub>1</sub>)COO-이고,
- [23] B<sub>2</sub>는 -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sub>2</sub>)-, -CH=CH-, 또는 -C≡C-이고,
- [24] 여기서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,
- [25] n은 1 내지 3의 정수이고,

[26] C는 카르복실기이다.

[27]

### 발명의 효과

[28] 본 발명의 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법에 따르면, 함수겔 중합체를 상기 카르복실산계 첨가제의 존재 하에서 분쇄하여, 분쇄된 입자들간의 응집 없이 원하는 입경을 갖는 고흡수성 수지 입자로 이루어진 고흡수성 수지 조성물의 제조가 가능하다. 또한, 함수겔 중합체 상태에서 정상 입자 수준까지 분쇄함에 따라, 고흡수성 수지 조성물 제조 시 미분 발생량이 현저히 감소될 수 있고, 건조 공정과 표면 가교 공정을 동시에 수행함에 따라 제조 공정이 단순화되고 제조 비용이 절감될 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[29] 도 1은 종래의 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 흐름도이다.

[30] 도 2는 일 구현예에 따른 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법에 관한 흐름도이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

[31] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 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.

[32] 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.

[33] 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.

[34] 이하, 발명의 구체적인 구현예에 따라 고흡수성 수지의 제조 방법 및 고흡수성 수지에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.

[35] 그에 앞서, 본 명세서에 사용되는 전문 용어는 단지 특정 구현예를 언급하기 위한 것이며, 본 발명을 한정하는 것을 의도하지 않는다. 그리고, 여기서 사용되는 단수 형태들은 문구들이 이와 명백히 반대의 의미를 나타내지 않는 한

복수 형태들도 포함한다.

[36]

[37] 발명의 일 구현예에 따르면,

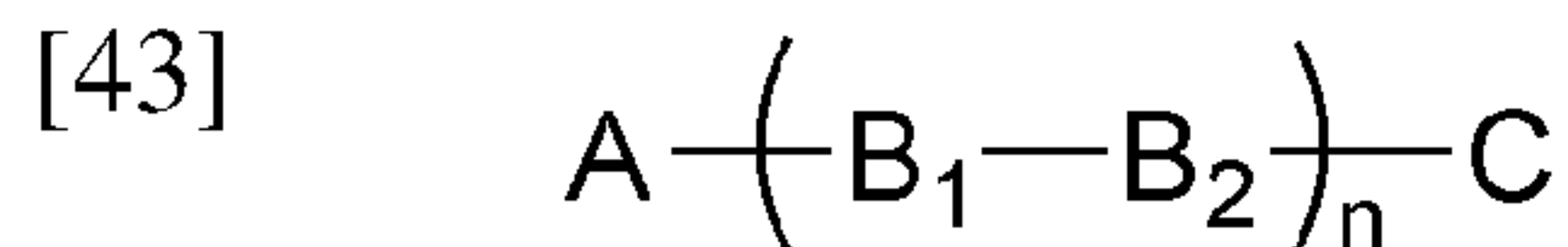
[38] 1) 내부 가교제 및 중합 개시제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1);

[39] 2) 상기 함수겔 중합체를 하기 카르복실산계 첨가제와 혼합 후 분쇄하여, 함수 고흡수성 수지 입자 및 상기 첨가제가 포함된 분쇄물을 제조하는 단계(단계 2); 및

[40] 3) 상기 분쇄물에 표면 가교제를 혼합 후 건조하여, 표면 중 적어도 일부에 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지 입자 및 상기 첨가제가 포함된 고흡수성 수지 조성물을 제조하는 단계(단계 3)을 포함하고,

[41] 상기 카르복실산계 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 카르복실산 및 이의 염으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법이 제공된다:

[42] [화학식 1]



[44] 상기 화학식 1에서,

[45] A는 탄소수 5 내지 21의 알킬이고,

[46] B<sub>1</sub>은 -OCO-, -COO-, 또는 -COOCH(R<sub>1</sub>)COO-이고,

[47] B<sub>2</sub>는 -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sub>2</sub>)-, -CH=CH-, 또는 -C≡C-이고,

[48] 여기서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

[49] n은 1 내지 3의 정수이고,

[50] C는 카르복실기이다.

[51]

[52] 본 발명의 명세서에 사용되는 용어 "중합체", 또는 "고분자"는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 중합된 상태인 것을 의미하며, 모든 수분 함량 범위 또는 입경 범위를 포괄할 수 있다. 상기 중합체 중, 중합 후 건조 전 상태의 것으로 함수율(수분 함량)이 약 30 중량% 이상의 중합체를 함수겔 중합체로 지칭할 수 있고, 이러한 함수겔 중합체가 분쇄 및 건조된 입자를 가교 중합체로 지칭할 수 있다.

[53] 또한, 용어 "고흡수성 수지 입자"는 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 중합되고 내부 가교제에 의해 가교된 가교 중합체를 포함하는, 입자상의 물질을 일컫는다.

[54] 또한, 용어 "고흡수성 수지"는 문맥에 따라 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 중합된 가교 중합체, 또는 상기 가교 중합체가 분쇄된 고흡수성 수지 입자로 이루어진 분말(powder)

형태의 베이스 수지를 의미하거나, 또는 상기 가교 중합체나 상기 베이스 수지에 대해 추가의 공정, 예를 들어 건조, 분쇄, 분급, 표면 가교 등을 거쳐 제품화에 적합한 상태로 한 것을 모두 포괄하는 것으로 사용된다. 따라서, 용어 "고흡수성 수지 조성물"은 고흡수성 수지를 포함하는 조성물, 즉, 복수 개의 고흡수성 수지 입자를 포함하는 것으로 해석될 수 있다.

- [55] 또한, 용어 "고흡수성 수지 정상 입자"는 고흡수성 수지 입자 중 150  $\mu\text{m}$  내지 850  $\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 입자를 의미한다.
- [56] 또한, 용어 "미분"은 고흡수성 수지 입자 중 150  $\mu\text{m}$  미만의 입경을 갖는 입자를 의미한다. 이러한 수지 입자의 입경은 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 220.3 방법에 따라 측정될 수 있다.
- [57] 또한, 용어 "초핑(chopping)"은 건조 효율을 높이기 위해 함수겔 중합체를 작은 조각으로 세절하는 것으로, 정상 입자 수준까지 분쇄하는 것과는 구분되어 사용된다.
- [58]
- [59] 종래 고흡수성 수지는 함수겔 중합체를 건조한 다음 원하는 입도까지 분쇄하여 제조되는데, 이때 통상적으로 함수겔 중합체의 건조를 용이하게 하고, 분쇄 공정의 효율성을 높이기 위해 건조 공정 이전에 함수겔 중합체를 초핑(chopping)하는 공정이 진행된다. 그러나 이러한 초핑 공정에서 함수겔 중합체의 점착성으로 인하여, 함수겔 중합체는 마이크로 크기의 입자 수준까지 분쇄되지 못하고 응집된 겔 형태가 된다. 이러한 응집된 겔 형태의 함수겔 중합체를 정치 건조하게 되면 판형의 건조체가 형성되게 되고, 이를 마이크로 크기 입자 수준까지 분쇄하기 위해서는 다단의 분쇄 공정을 거쳐야 하므로, 이 과정에서 많은 미분이 발생된다는 문제가 있어 왔다.
- [60] 또한, 종래의 경우 초핑, 건조, 분쇄 이후 표면가교 공정을 별도로 수행하기 때문에 공정 중 에너지 비용이 많이 발생하게 되어, 결국 제품 생산 비용이 증가하는 결과를 초래한다.
- [61]
- [62] 구체적으로, 도 1에는 종래의 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 흐름도가 도시되어 있다. 도 1을 참조하면, 종래 고흡수성 수지는 하기와 같은 단계를 포함하여 제조되어 왔다.
- [63] (중합) 내부 가교제 및 중합 개시제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계;
- [64] (Chopping; 초핑) 상기 함수겔 중합체를 초핑(chopping)하는 단계;
- [65] (건조) 초핑된 함수겔 중합체를 건조하는 단계;
- [66] (분쇄/분급) 상기 건조된 중합체를 분쇄 후 정상 입자 및 미분으로 분급하는 단계; 및

[67] (표면가교) 상기 분급된 정상 입자를 표면 가교제의 존재 하에 표면가교시키는 단계.

[68] 상술한 바와 같이, 상기 초핑된 함수겔 중합체는 약 1 cm 내지 10 cm 크기의 응집된 겔 형태를 갖게 되므로, 이러한 초핑된 함수겔 중합체는 건조 후에 입자 형태가 아닌 판형을 나타낸다. 이에 따라, 상기 건조된 중합체를 분쇄 후 분급하는 단계는, 제조되는 입자들이 정상 입자가 되도록 즉, 150  $\mu\text{m}$  내지 850  $\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 입자가 되도록, 조분쇄 후 분급한 다음 다시 미분쇄 후 분급하는 단계로 수행되어 왔다. 이와 같은 제조 방법에 의하여 최종 분급단계에서 분리되는 미분의 양은 최종 제조된 고흡수성 수지 총중량 대비 약 10 중량% 내지 약 20 중량% 정도로 다량이기 때문에, 분리된 미분을 적당량의 물과 혼합하여 미분 재조립 후 초핑 단계 또는 건조 전 단계에 투입하는 방법으로 재사용하였다.

[69]

[70] 그러나, 이러한 미분의 재사용을 위해 물과 혼합한 미분 재조립체를 분쇄 또는 건조 공정에 재투입 시 장치 부하 및/또는 에너지사용량의 증가를 야기시키는 등의 문제가 발생해왔으며, 분급되지 못하고 남아있는 미분에 의해 고흡수성 수지의 물성의 저하가 야기되었다.

[71]

[72] 이에, 본 발명자들은 종래의 제조 방법에서 미분의 발생량은 분쇄 공정으로 투입되는 입자 크기에 의한 영향이 크다는 점을 파악하고, 초핑 공정에서 함수겔 중합체간의 응집 없이 마이크로 크기까지 함수겔 중합체를 분쇄할 수 있다면 제조 공정 중 미분 발생량을 저감시킬 수 있다고 판단하였다. 이에 따라, 초핑 공정에서 함수겔 중합체의 점착성을 낮출 수 있는 여러 종류의 첨가제를 실험해 본 결과, 함수겔 중합체를 상술한 카르복실산계 첨가제와 혼합한 다음 분쇄하는 경우 상기 카르복실산계 첨가제로 인하여 상기 함수겔 중합체의 점착성이 낮아져서 마이크로 수준의 입자로 분쇄가 가능함을 확인하여, 본 발명을 완성하였다. 이는 함수겔 중합체와 혼합된 상기 카르복실산계 첨가제가 상기 함수겔 중합체의 표면에 흡착되게 되어, 분쇄된 함수겔 중합체끼리의 응집을 방지하기 때문이다. 또한, 마이크로 크기의 입자 형태로 건조 공정이 진행되기 때문에 건조가 용이하게 될 뿐 아니라, 건조 공정 이후 별도의 분쇄 공정이 필요 없게 되어 발생하는 미분의 함량이 현저히 감소될 수 있다.

[73]

[74] 구체적으로, 도 2에 일 구현예에 따른 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법에 관한 흐름도를 도시하였다. 도 2를 참조하면, 종래와 달리, 함수겔 중합체 제조 후, 정상 입자 수준까지 분쇄한 다음 건조 및 표면가교 공정을 수행하여 고흡수성 수지 조성물을 제조한다.

[75]

이때, 상기 카르복실산계 첨가제는, 소수성 작용기(hydrophobic functional group) 및 친수성 작용기(hydrophilic functional group)를 동시에 갖는다. 한편,

수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 산성기(-COOH) 및/또는 중화된 산성기(-COO-)를 포함하므로, 중합에 의해 제조된 함수겔 중합체의 표면에는 중합에 참여하지 않고 남아있는 산성기(-COOH) 및/또는 중화된 산성기(-COO-)에 의한 친수성 부분이 다량 존재하게 된다. 따라서, 상기 함수겔 중합체에 상기 첨가제를 혼합하는 경우, 상기 함수겔 중합체 표면에 존재하는 친수성 부분 중 적어도 일부에 상기 첨가제의 친수성 작용기가 흡착되게 되고, 상기 첨가제가 흡착된 중합체의 표면은 첨가제의 다른 말단에 위치한 소수성 작용기에 의해 소수성을 나타내게 된다. 이에 따라, 수지 입자들간의 응집이 억제될 수 있다.

[76] 보다 구체적으로, 상기 카르복실산계 첨가제에서 소수성 작용기는 탄소수 5 내지 21의 알킬기(A 부분)이고, 친수성 작용기는 C 부분으로, 카르복실기(COOH)이며, 염인 경우 카르복실레이트기(COO-)로, 상기 소수성 작용기 및 친수성 작용기는 각각 첨가제의 양말단에 위치한다. 특히, 상기 카르복실산계 첨가제는 양말단의 A 및 C 부분 외에 (B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>) 부분을 더 포함하는데, 상기 (B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>) 부분은 C 부분만으로 부족할 수 있는 중합체 표면에 대한 흡착 성능을 향상시키는 역할을 한다. 이에 따라, 상기 화학식 1의 구조를 갖는 첨가제는, (B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>) 부분 없이 A-C 구조를 갖는 화합물에 비해, 친수성을 나타내는 중합체 표면에 대한 흡착 성능이 우수하여, 고흡수성 수지 입자의 응집을 효과적으로 억제할 수 있다.

[77] 이에 따라, 함수겔 중합체가 입자간 응집 없이 정상 입자 수준까지 분쇄될 수 있고, 정상 입자 수준까지 분쇄된 다음 건조 공정이 진행됨에 따라 공정 중 발생하는 미분 발생량이 현저히 줄어들 수 있다. 또한, 일 구현예에 따른 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법은 건조 이후 분쇄 공정 및 분급 공정을 필수적으로 요하지 않고, 건조 공정과 표면 가교 공정을 같이 수행하여 제조 비용이 크게 절감될 수 있으며, 건조 공정과 표면가교 공정 사이의 이송 공정이 제거됨에 따라 입자 표면의 물리적 손상을 줄일 수 있어 해당 공정에서 제조된 고흡수성 수지의 물성을 향상시킬 수 있다.

[78] 구체적으로, 함수겔 중합체를 상기 카르복실산계 첨가제의 존재 하에서 분쇄하는 경우, 첨가제에 포함되어 있는 소수성 작용기인 A 부분이 분쇄된 고흡수성 수지 입자의 표면에 소수성을 부여하여 입자간 마찰력을 완화시켜 고흡수성 수지의 겉보기 밀도를 증가시키면서도, 첨가제에 포함되어 있는 친수성 작용기 C 부분 또한 고흡수성 수지 입자에 결합되어 수지의 표면 장력이 저하되지 않도록 할 수 있다. 이에 따라, 상술한 제조 방법에 따라 제조된 고흡수성 수지 조성물은, 이러한 첨가제를 사용하지 않은 조성물에 비하여, 향상된 표면 장력 및 겉보기 밀도 값을 나타낼 수 있다.

[79]

[80] 이하, 일 구현예의 고흡수성 수지 조성의 제조 방법에 대해 각 단계 별로 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

[81]



[82] (단계 1)

[83] 상기 단계는, 내부 가교제 및 중합 개시제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계로, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 내부 가교제 및 중합 개시제를 혼합하여 단량체 조성물을 준비하는 단계 및 상기 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계로 이루어질 수 있다.

[84]

[85] 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 고흡수성 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 임의의 단량체일 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[86] [화학식 2]

[87] R-COOM'

[88] 상기 화학식 2에서,

[89] R은 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 알킬 그룹이고,

[90] M'는 수소원자, 1가 또는 2가 금속, 암모늄기 또는 유기 아민염이다.

[91] 바람직하게는, 상기 단량체는 (메트)아크릴산, 및 이들 산의 1가 (알칼리) 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

[92] 이처럼 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로 (메트)아크릴산 및/또는 그 염을 사용할 경우 흡수성이 향상된 고흡수성 수지를 얻을 수 있어 유리하다. 이 밖에도 상기 단량체로는 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타아크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산 또는 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산, (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸 (메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필 (메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜 (메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌 글리콜 (메트)아크릴레이트, (N,N)-디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, (N,N)-디메틸아미노프로필 (메트)아크릴아미드 등이 사용될 수 있다.

[93] 여기서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 산성기를 가지고, 상기 산성기 중 적어도 일부는 중화제에 의해 중화되어 있을 수 있다. 구체적으로, 상기 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 상기 내부 가교제, 상기 중합 개시제 및 중화제를 혼합하는 단계에서 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 산성기 중 적어도 일부가 중화될 수 있다. 이때, 중화제로는 산성기를 중화시킬 수 있는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등과 같은 염기성 물질이 사용될 수 있다.

[94] 또한, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체에 포함된 산성기 중 상기 중화제에 의해 중화된 정도를 일컫는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 중화도는, 50 내지

90 몰%, 또는, 60 내지 85 몰%, 또는 65 내지 85 몰%, 또는 65 내지 75 몰%일 수 있다. 상기 중화도의 범위는 최종 물성에 따라 달라질 수 있지만, 중화도가 지나치게 높으면 중화된 단량체가 석출되어 중합이 원활하게 진행되기 어려울 수 있으며, 반대로 중화도가 지나치게 낮으면 고분자의 흡수력이 크게 떨어질 뿐만 아니라 취급하기 곤란한 탄성 고무와 같은 성질을 나타낼 수 있다.

[95]

[96] 또한, 본 명세서에서 사용하는 용어 '내부 가교제'는 후술하는 고흡수성 수지 입자의 표면을 가교시키는 위한 표면 가교제와 구분짓기 위해 사용하는 용어로, 상술한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체들의 불포화 결합을 가교시켜 중합시키는 역할을 한다. 상기 단계에서의 가교는 표면 또는 내부 구분 없이 진행되나, 후술하는 고흡수성 수지 입자의 표면 가교 공정이 진행되는 경우, 최종 제조된 고흡수성 수지의 입자 표면은 표면 가교제에 의해 가교된 구조로 이루어져 있고, 내부는 상기 내부 가교제에 의해 가교된 구조로 이루어져있게 된다.

[97]

상기 내부 가교제로는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 중합시 가교 결합의 도입을 가능케 하는 것이라면 어떠한 화합물도 사용 가능하다. 비제한적인 예로, 상기 내부 가교제는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 부탄다이올디(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 헥산다이올디(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 디(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트, 트리아릴아민, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜, 글리세린, 또는 에틸렌카보네이트와 같은 다관능성 가교제가 단독 사용 또는 2 이상 병용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다. 바람직하게는, 이 중에서 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트가 사용될 수 있다.

[98]

이러한 내부 가교제의 존재 하에서의 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합은, 중합 개시제, 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 존재 하에 열중합, 광중합 또는 혼성 중합으로 수행될 수 있는데, 구체적인 내용은 후술하기로 한다.

[99]

상기 단량체 조성물에서, 이러한 내부 가교제는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 내부 가교제는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부 대비 0.01 중량부 이상, 0.05 중량부 이상, 0.1 중량부, 또는 0.2 중량부 이상이고, 5 중량부

이하, 3 중량부 이하, 2 중량부 이하, 1 중량부 이하, 또는 0.5 중량부 이하로 사용될 수 있다. 상부 내부 가교제의 함량이 지나치게 낮을 경우 가교가 충분히 일어나지 않아 적정 수준 이상의 강도 구현이 어려울 수 있고, 상부 내부 가교제의 함량이 지나치게 높을 경우 내부 가교 밀도가 높아져 원하는 보수능의 구현이 어려울 수 있다.

[100]

[101] 또한, 상기 중합 개시제는 중합 방법에 따라 적절하게 선택될 수 있으며, 열중합 방법을 이용할 경우에는 열중합 개시제를 사용하고, 광중합 방법을 이용할 경우에는 광중합 개시제를 사용하며, 혼성 중합 방법(열 및 광을 모두 사용하는 방법)을 이용할 경우에는 열중합 개시제와 광중합 개시제를 모두 사용할 수 있다. 다만, 광중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등의 광 조사에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 추가적으로 열중합 개시제를 사용할 수도 있다.

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

[103] 상기 광중합 개시제로는 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펜론(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤( $\alpha$ -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 한편, 아실포스핀의 구체예로는 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀에이트 등을 들 수 있다. 보다 다양한 광개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 "UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)" p115에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

[104] 또한, 상기 열중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 과황산칼륨(Potassium persulfate;  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), 과황산암모늄(Ammonium persulfate;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는 2,2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염 (2,2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2,2-아조비스-(N,N-디메틸렌)이소부티라마이딘 디하이드로클로라이드 (2,2-azobis-(N,N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴 (2-(carbamoylazo)isobutyronitril), 2,2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride),

4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산) (4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등이 있다. 보다 다양한 열중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 'Principle of Polymerization(Wiley, 1981)', p203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

[105] 이러한 중합 개시제는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부 대비 2 중량부 이하로 사용될 수 있다. 즉, 상기 중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고 최종 제품에 잔존 모노머가 다량으로 추출될 수 있어 바람직하지 않다. 반대로, 상기 중합 개시제의 농도가 상기 범위 보다 높을 경우 네트워크를 이루는 고분자 체인이 짧아져 수가용 성분의 함량이 높아지고 가압 흡수능이 낮아지는 등 수지의 물성이 저하될 수 있어 바람직하지 않다.

[106]

[107] 상기 단량체 조성물은 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[108] 그리고, 상기 단량체를 포함하는 단량체 조성물은, 예를 들어, 물과 같은 용매에 용해된 용액 상태 일 수 있고, 이러한 용액 상태의 단량체 조성물 중의 고형분 함량, 즉 단량체, 내부 가교제 및 중합 개시제의 농도는 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려하여 적절히 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 단량체 조성물 내의 고형분 함량은 10 내지 80 중량%, 또는 15 내지 60 중량%, 또는 30 내지 50 중량%일 수 있다.

[109] 상기 단량체 조성물이 상기와 같은 범위의 고형분 함량을 갖는 경우, 고농도 수용액의 중합 반응에서 나타나는 겔 효과 현상을 이용하여 중합 후 미반응 단량체를 제거할 필요가 없도록 하면서도, 후술할 중합체의 분쇄시 분쇄 효율을 조절하기 위해 유리할 수 있다.

[110] 이때 사용할 수 있는 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 1 종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[111]

[112] 한편, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합은, 열중합, 광중합 또는 혼성 중합하여 함수겔 중합체를 형성할 수 있으면, 특별히 구성의 한정이 없이 진행될 수 있다.

[113] 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 진행되거나, 바닥이 납작한 용기에서 진행될 수 있으나, 상술한 중합 방법은 일 예이며, 본 발명은 상술한 중합 방법에 한정되지는 않는다.

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

[115] 또한, 상술한 바와 같이 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기 또는 바닥이 납작한 용기에서 광중합을 진행하는 경우, 통상 얻어지는 함수겔 중합체의 형태는 벨트의 너비를 가진 시트 상의 함수겔 중합체일 수 있다. 이 때, 중합체 시트의 두께는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도 또는 주입량에 따라 달라지나, 통상 약 0.5 내지 약 5 cm의 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.

[116]

[117] 이때 이와 같은 방법으로 얻어진 함수겔 중합체는 함수율이 30 내지 70 중량%일 수 있다. 예를 들어, 상기 함수겔 중합체의 함수율은 30 중량% 이상, 40 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상이면서, 70 중량% 이하, 65 중량% 이하, 또는 60 중량% 이하일 수 있다. 상기 함수겔 중합체의 함수율이 지나치게 낮은 경우 이후 분쇄 단계에서 적절한 표면적을 확보하기 어려워 효과적으로 분쇄되지 않을 수 있고, 상기 함수겔 중합체의 함수율이 지나치게 높은 경우 이후 분쇄 단계에서 받는 압력이 증가하여 원하는 입도까지 분쇄시키기 어려울 수 있다.

[118] 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는, 적외선 가열을 통해 크럼 상태의 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 180°C까지 온도를 상승시킨 뒤 180°C에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 40분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

[119]

[120] 이러한 단계 1을 통해 형성된 함수겔 중합체는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체들이 중합되어 형성된 메인 사슬들이 상기 내부 가교제에 의해 가교되는 형태의 3차원 망상 구조를 갖는다. 이와 같이, 함수겔 중합체가 3차원 망상 구조를 갖는 경우, 내부 가교제에 의해 추가 가교되지 않은 2차원 선형 구조를 경우에 비하여 고흡수성 수지의 제반 물성인 보수능 및 가압 흡수능이 현저히 향상될 수 있다.

[121]

[122] (단계 2)

[123] 상기 단계는 상기 함수겔 중합체를 상기 카르복실산계 첨가제와 혼합 후 분쇄하여, 함수 고흡수성 수지 입자 및 상기 첨가제가 포함된 분쇄물을 제조하는 단계로, 상기 함수겔 중합체를 초핑하는 것이 아닌, 최종 제품에 적용될 수 있는 약 150  $\mu\text{m}$  내지 약 850  $\mu\text{m}$  입자 크기까지 분쇄된 함수 고흡수성 수지 입자를 제조하며, 이를 위하여 상기 카르복실산계 첨가제를 사용한다.

[124]

[125] 이때 카르복실산계 첨가제는 상기 화학식 1로 표시되는 카르복실산 및 이의 금속염으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상이다. 구체적으로는, 상기 카르복실산계 첨가제는 상기 화학식 1로 표시되는 카르복실산, 상기 화학식 1로 표시되는 카르복실산의 알칼리금속염 및 상기 화학식 1로 표시되는 카르복실산의 알칼리토금속염으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상이다. 보다 구체적으로는 상기 카르복실산계 첨가제는 상기 화학식 1로 표시되는 카르복실산, 상기 화학식 1로 표시되는 카르복실산의 알칼리금속염 및 상기 화학식 1로 표시되는 카르복실산의 알칼리토금속염 중 하나이다.

[126]

[127] 상기 화학식 1에서, A는 소수성을 나타내는 부분으로 탄소수 5 내지 21의 선형 또는 분지형 알킬기일 수 있으나, A가 선형 구조의 알킬기인 경우가 분쇄된 입자들의 응집을 억제하고 분산성을 향상시킨다는 측면에서 보다 유리하다. A가 탄소수 5 미만의 알킬기인 경우 사슬 길이가 짧아 분쇄된 입자들의 응집 제어가 효과적으로 이루어지지 못한다는 문제가 있고, A가 탄소수 21 초과인 알킬기인 경우 상기 첨가제의 이동성(mobility)이 감소되어 함수겔 중합체에 효과적으로 혼합되지 않거나, 첨가제의 비용 상승으로 인하여 조성물 단가가 높아지는 문제가 있을 수 있다.

[128] 구체적으로는, 상기 화학식 1에서, A는 탄소수 5 내지 21의 선형 알킬, 즉, n-펜틸, n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-노닐, n-데카닐, n-운데카닐, n-도데카닐, n-트리데카닐, n-테트라데카닐, n-펜타데카닐, n-헥사데카닐, n-헵타데카닐, n-옥타데카닐, n-노나데카닐, n-이코사닐, 또는 n-헤티코사닐일 수 있다.

[129] 보다 구체적으로는, A는 탄소수 6 내지 18의 선형 알킬일 수 있다. 예를 들어, A는  $-\text{C}_6\text{H}_{13}$ ,  $-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ,  $-\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ , 또는  $-\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 일 수 있다.

[130]

[131] 또한, 상기 화학식 1에서, (B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>) 부분은 C 부분만으로 부족할 수 있는 중합체 표면에 대한 흡착 성능을 향상시키는 역할을 하는 부분으로, B<sub>2</sub>의 탄소수가 3개 이상인 경우에는 B<sub>1</sub> 부분과 C 부분의 거리가 멀어져, 함수겔 중합체에 대한 흡착 성능이 저하될 수 있다.

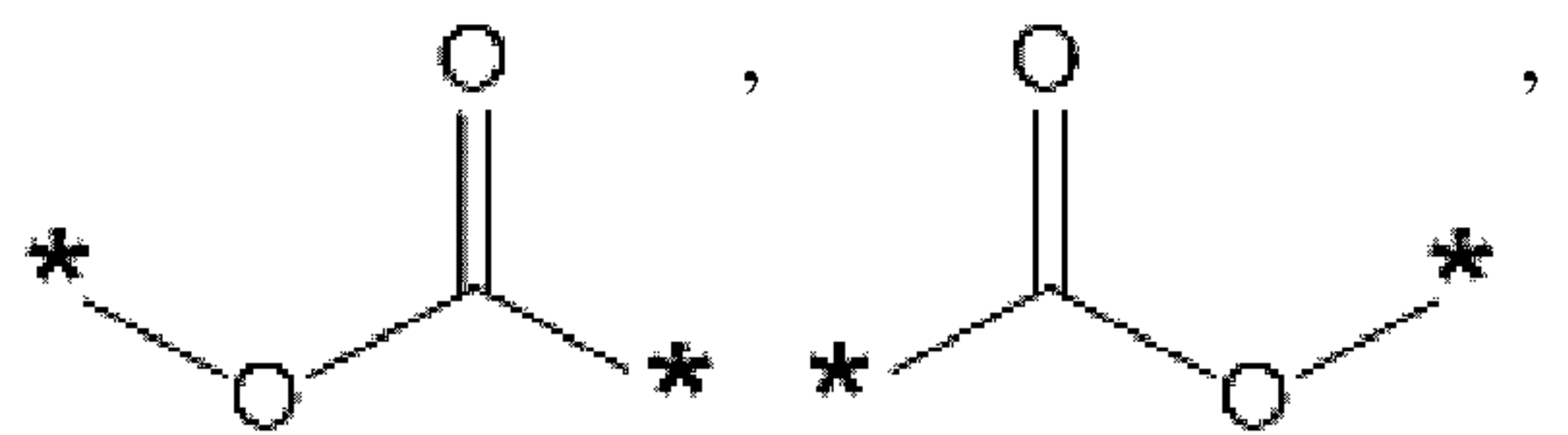
[132] 이때, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 선형 또는 분지형의 탄소수 1 내지 4의 알킬일 수 있고, 보다 구체적으로는, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소부틸, sec-부틸, 또는 tert-부틸일 수 있으나, 상기 첨가제가 고흡수성 수지 입자에 흡착된다는 측면에서, 첨가제 분자 구조가 벌키(bulky)하지 않은 것이 유리하므로, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 모두 메틸일 수 있다.

[133] 또한, 상기 화학식 1에서, n은 1, 2, 또는 3일 수 있다. 보다 구체적으로, (B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>)의 개수를 의미하는 n은, (B<sub>1</sub>-B<sub>2</sub>) 부분이 C 부분에 대한 흡착 성능을 보장하기 위한 것인 점과 상기 카르복실산계 첨가제가 함수겔 중합체에 효과적으로 흡착되기 위한 분자 길이를 고려할 때, n은 1인 것이 바람직하다.

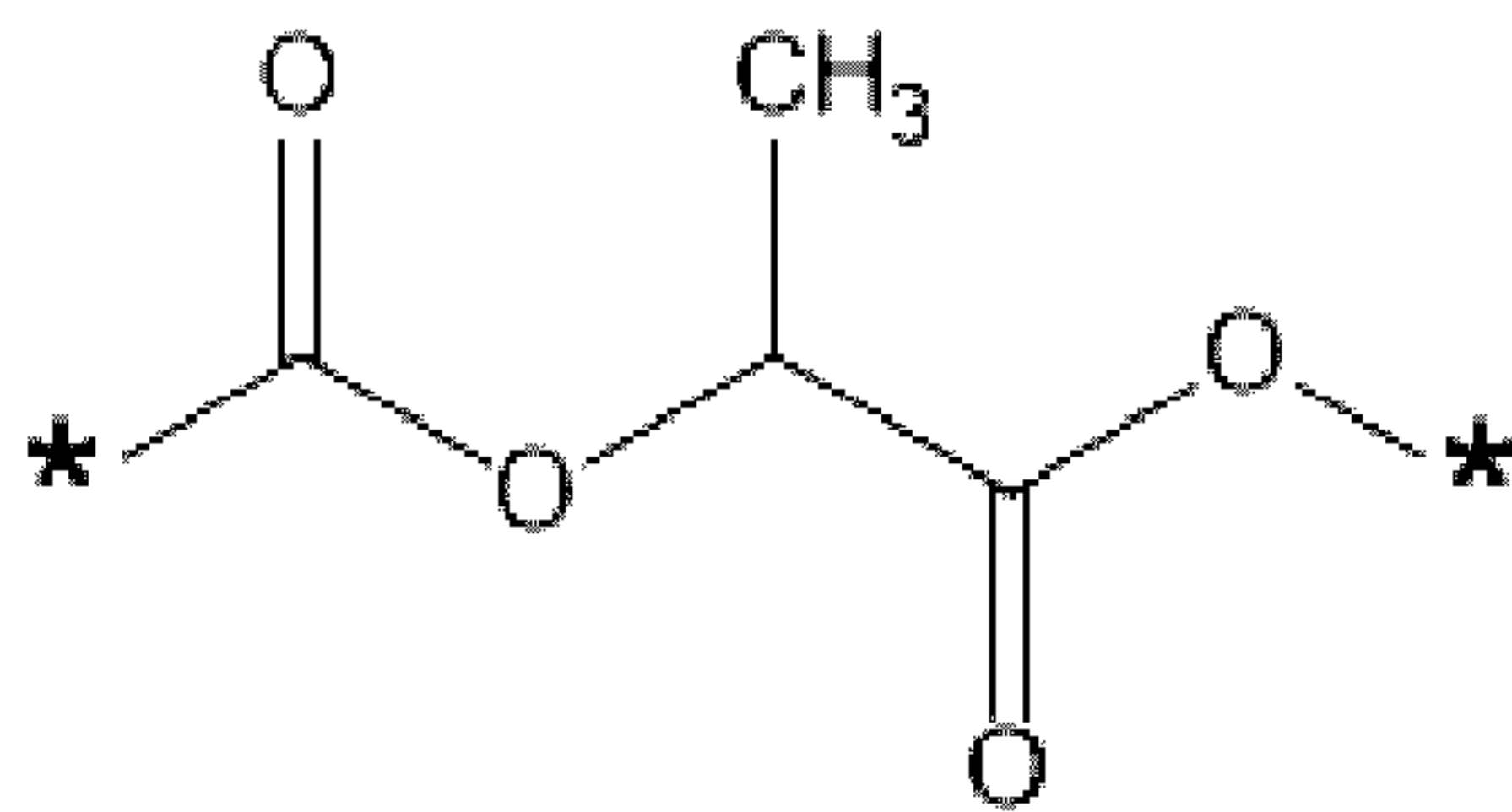
[134]

[135]

[136] 구체적으로는, 상기 화학식 1에서, B<sub>1</sub>은



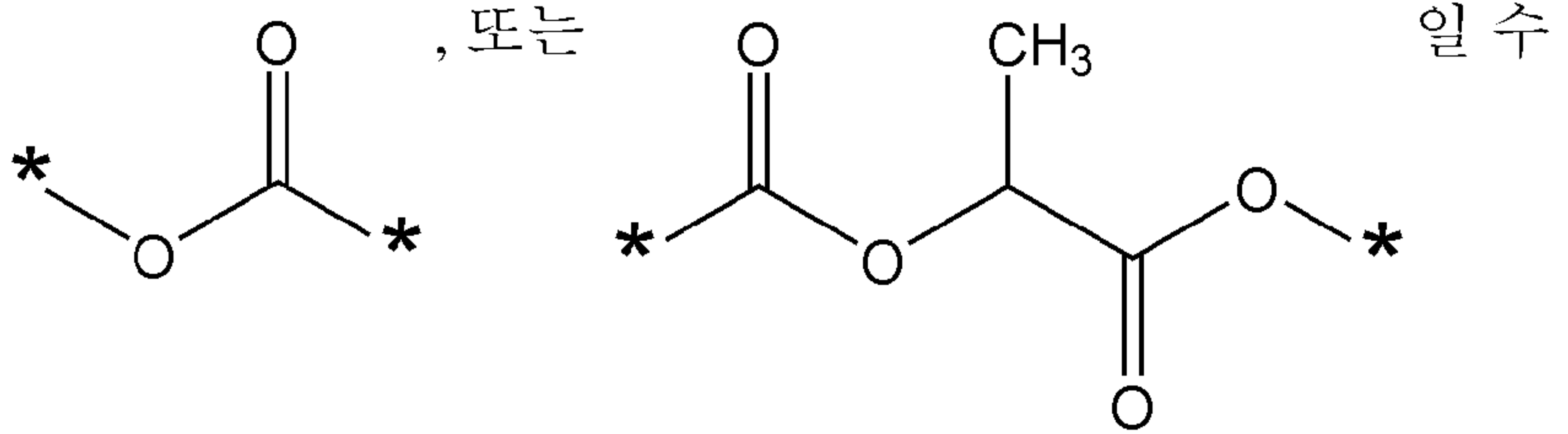
또는



일 수 있고, 여기서, \*는 이웃하는 원자와의

결합 사이트이다.

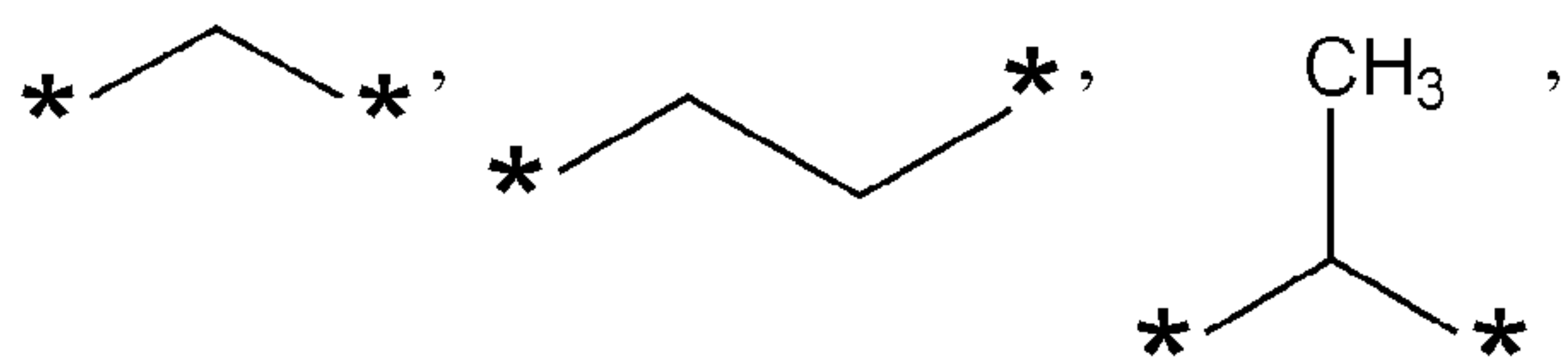
[137] 예를 들어, B<sub>1</sub>은

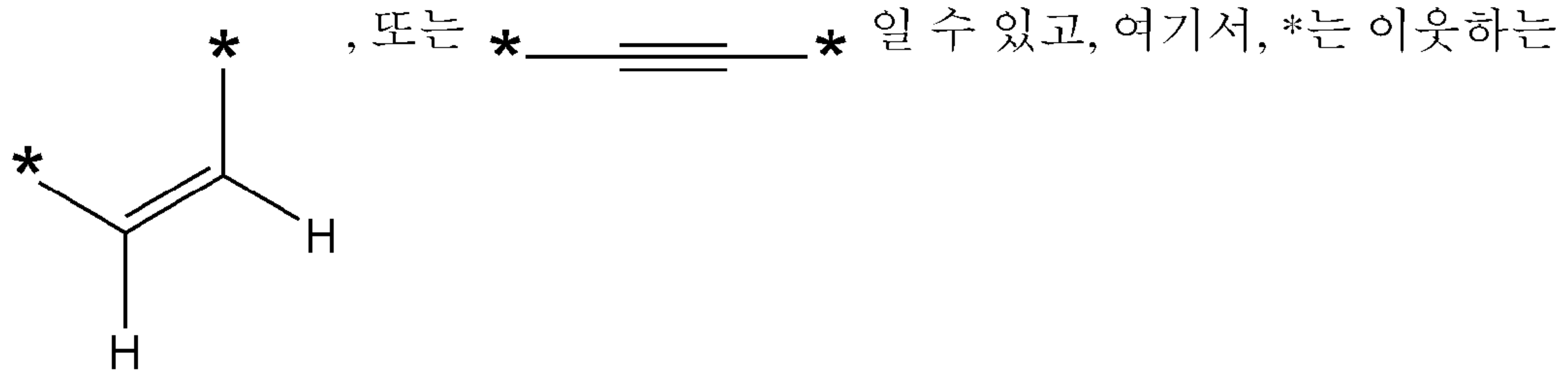


있다.

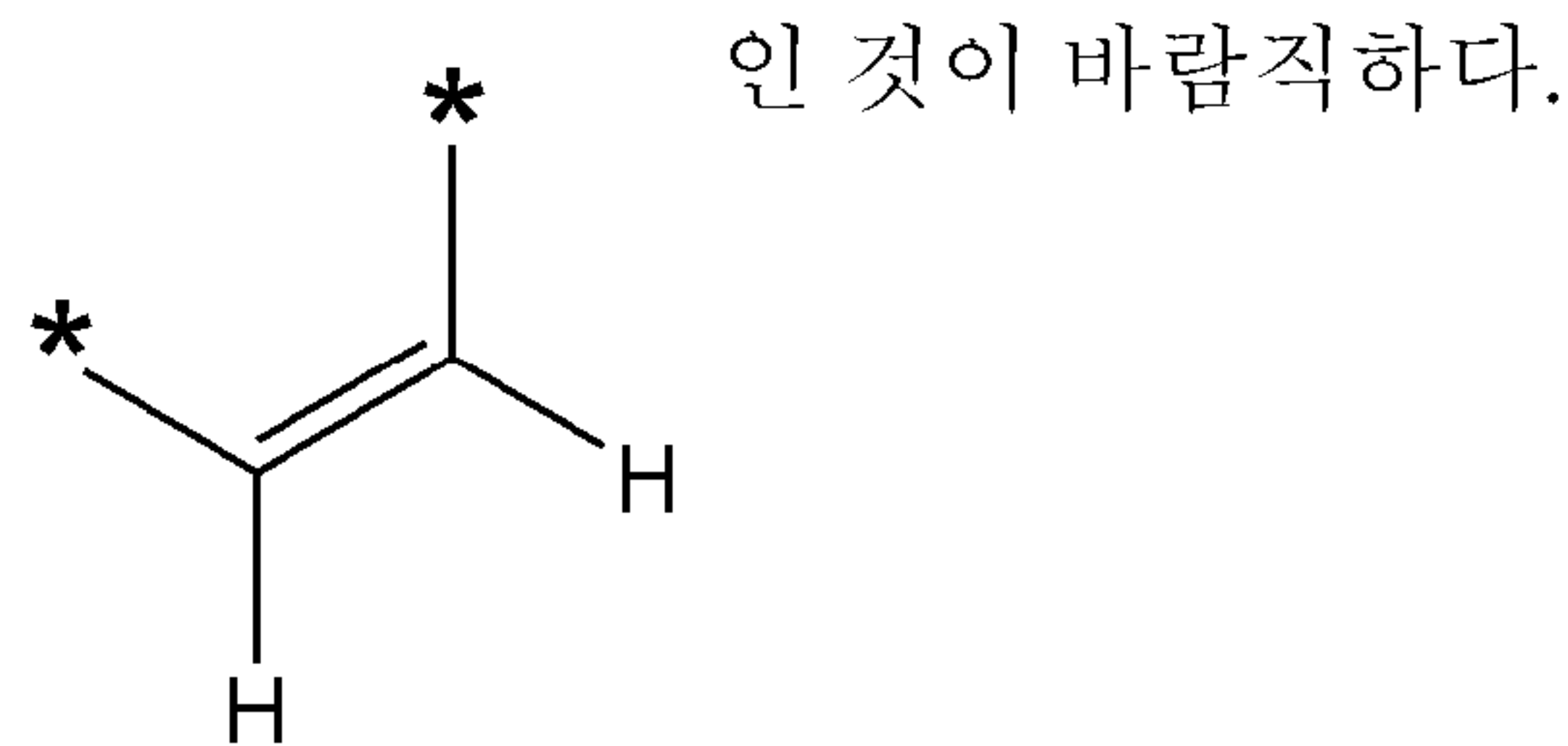
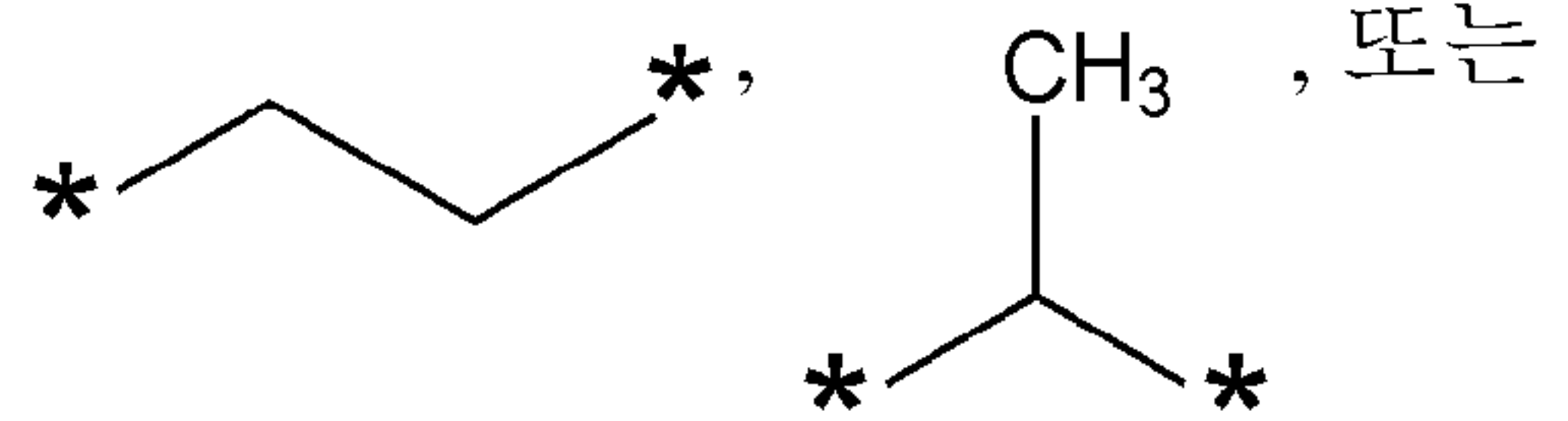
[138]

[139] 또한, 상기 화학식 1에서, B<sub>2</sub>는





원자와의 결합 사이트이다. 이때, C 부분과 함께 가교 중합체에 대한 첨가제의 흡착 성능을 향상시킨다는 측면에서 B<sub>2</sub>가



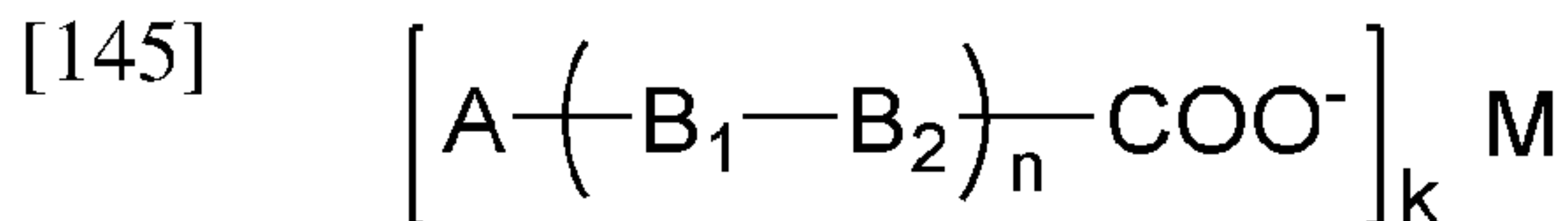
[140]

[141] 또한, 상기 화학식 1에서, C 부분은 친수성을 나타내는 부분으로 카르복실기(COOH)이며, 다만 상기 카르복실산계 첨가제가 염인 경우 카르복실레이트기(COO<sup>-</sup>)이다.

[142]

[143] 다시 말하여, 상기 카르복실산계 첨가제는 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물일 수 있다:

[144] [화학식 1a]



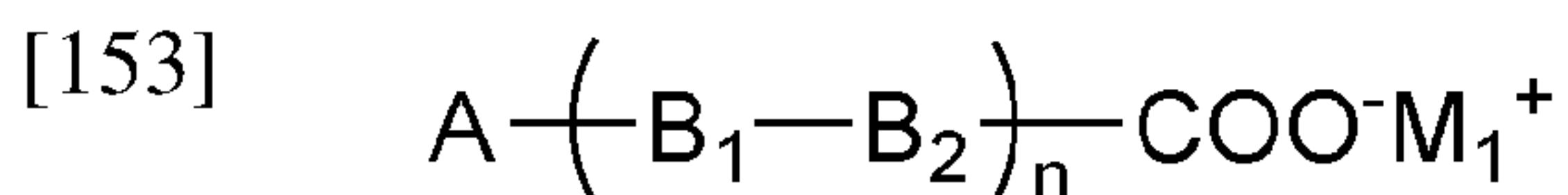
[146] 상기 화학식 1a에서,

[147] M은 H<sup>+</sup>, 알칼리금속의 1가 양이온, 또는 알칼리토금속의 2가 양이온이고,[148] k는 M이 H<sup>+</sup> 또는 알칼리금속의 1가 양이온이면 1이고, 알칼리토금속의 2가 양이온이면 2이며,[149] A, B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub> 및 n에 대한 설명은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[150]

[151] 보다 구체적으로, 상기 카르복실산계 첨가제가 상기 화학식 1로 표시되는 카르복실산의 알칼리금속염인 경우, 상기 첨가제는 하기 화학식 1'로 표시될 수 있다:

[152] [화학식 1']





[154] 상기 화학식 1'에서,

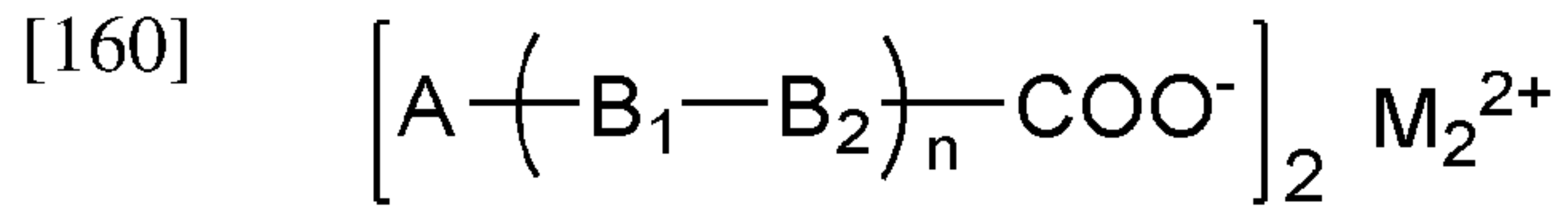
[155]  $M_1$ 은 알칼리금속, 예를 들어, 나트륨 또는 칼륨이고,

[156]  $A, B_1, B_2$  및  $n$ 에 대한 설명은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

[157]

[158] 또한, 상기 카르복실산계 첨가제가 상기 화학식 1로 표시되는 카르복실산의 알칼리토금속염인 경우, 상기 첨가제는 하기 화학식 1"로 표시될 수 있다:

[159] [화학식 1"]



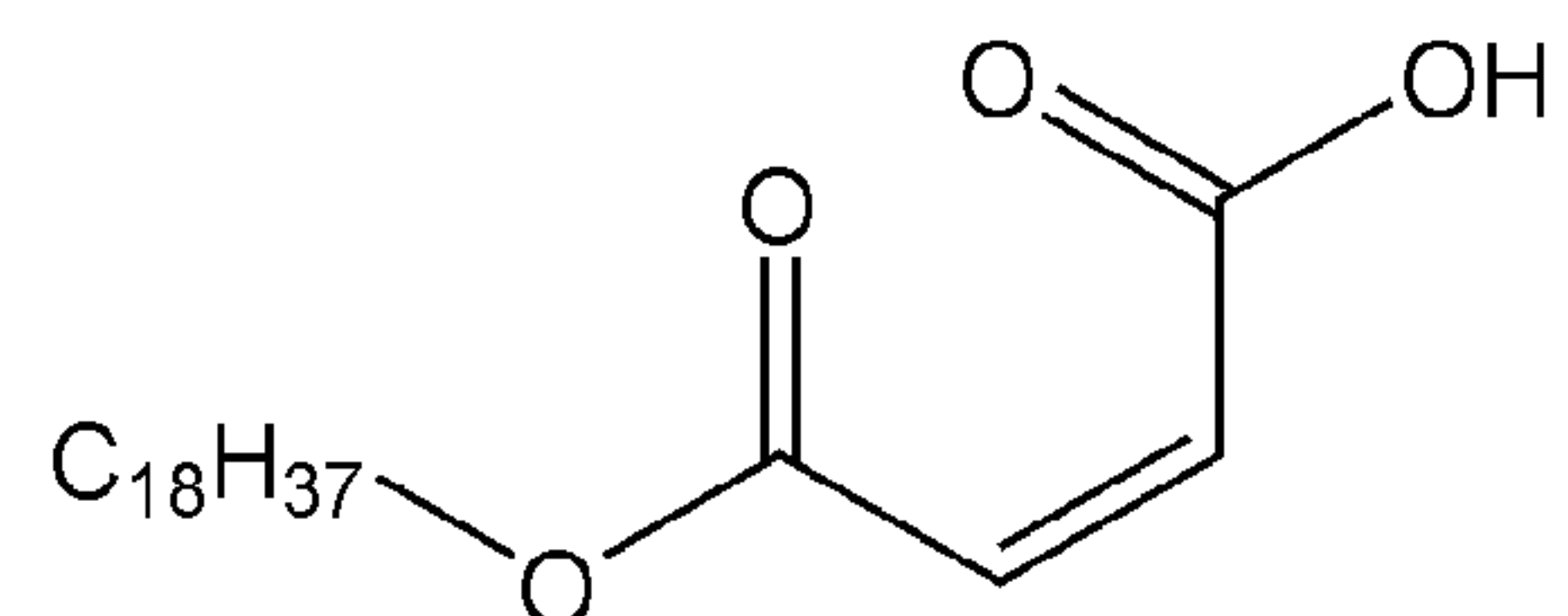
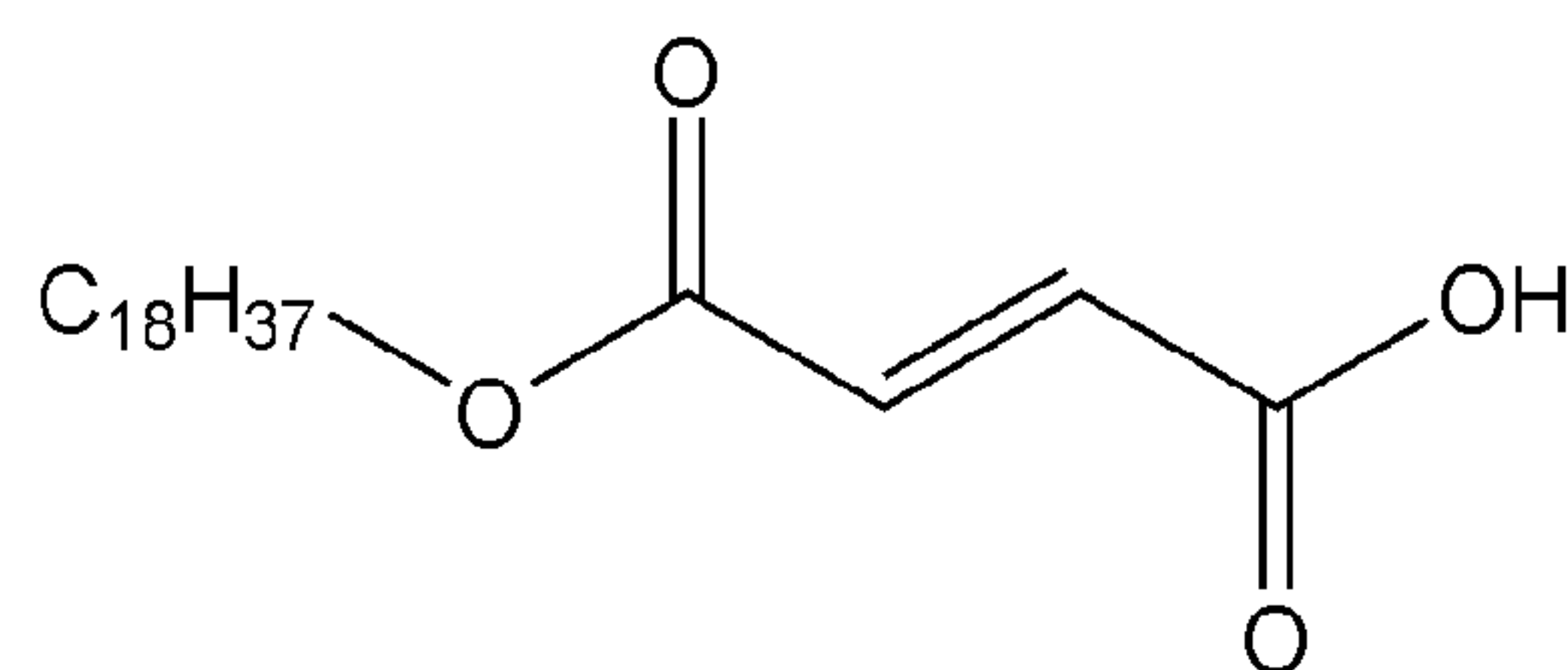
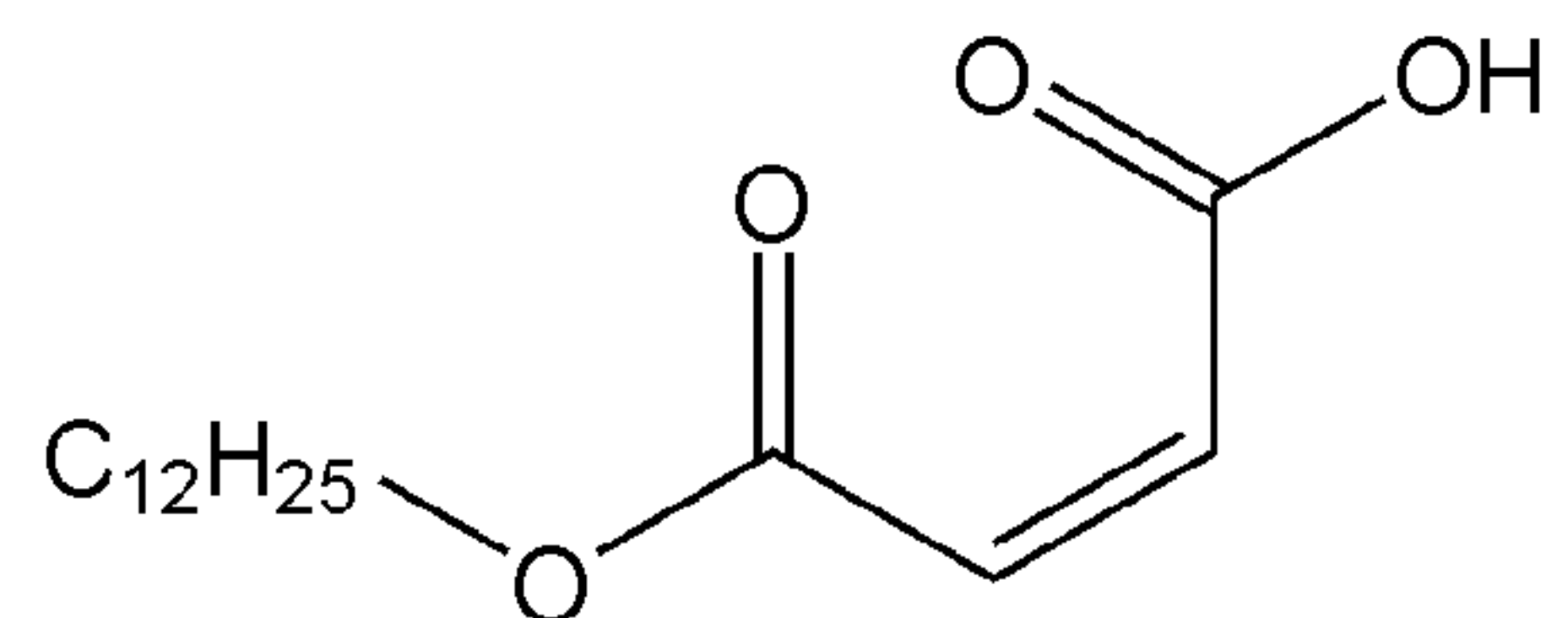
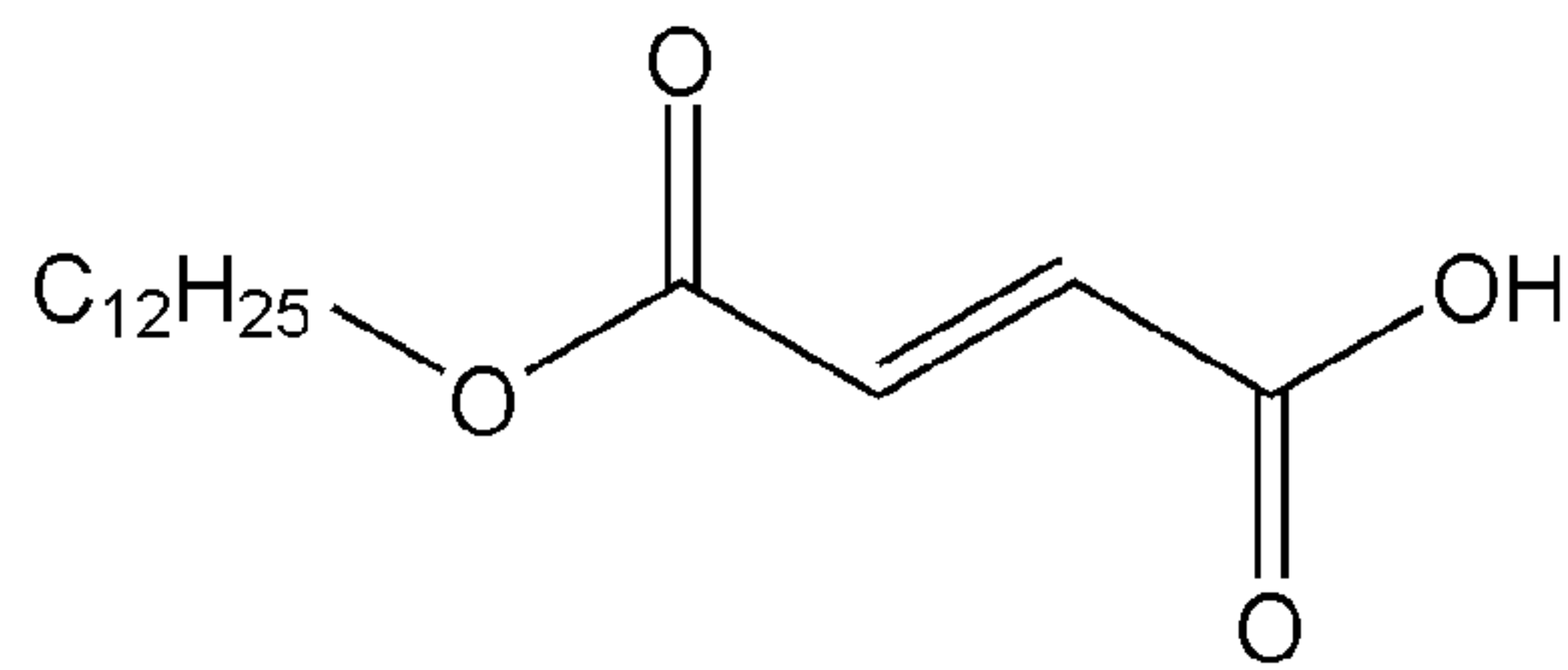
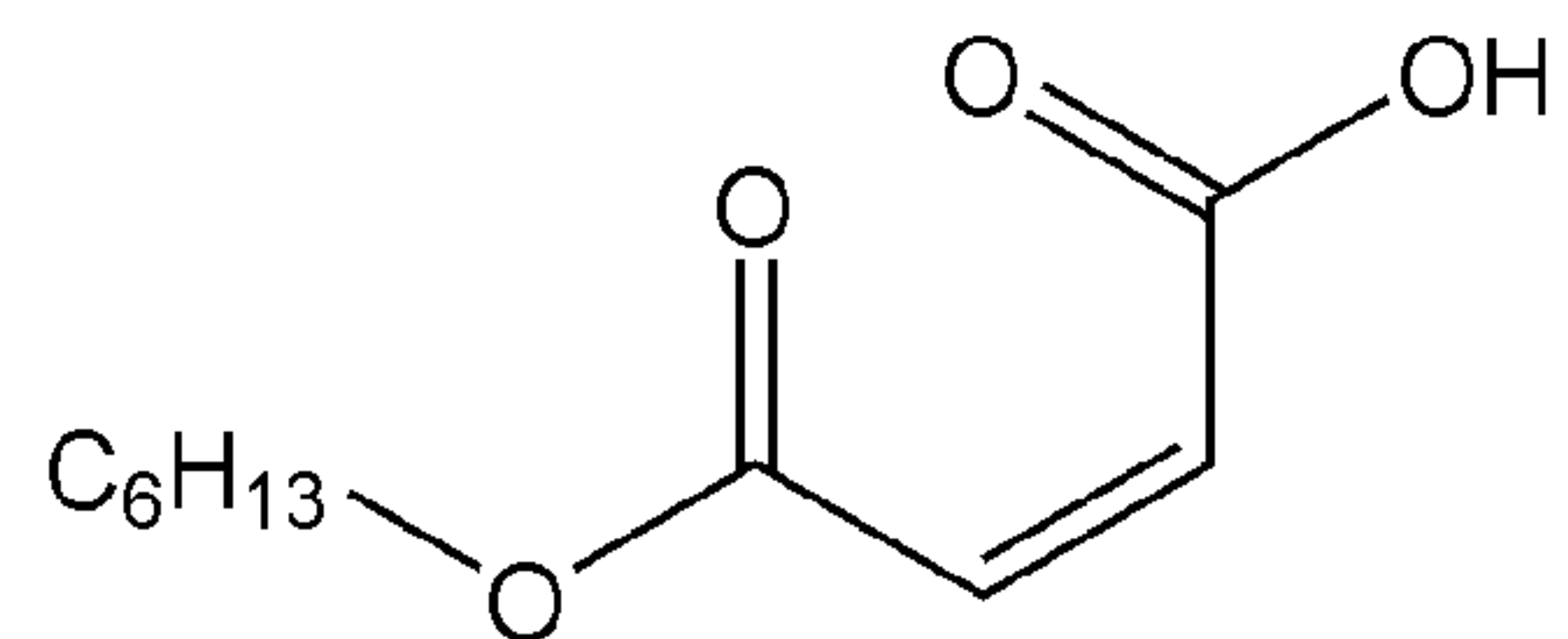
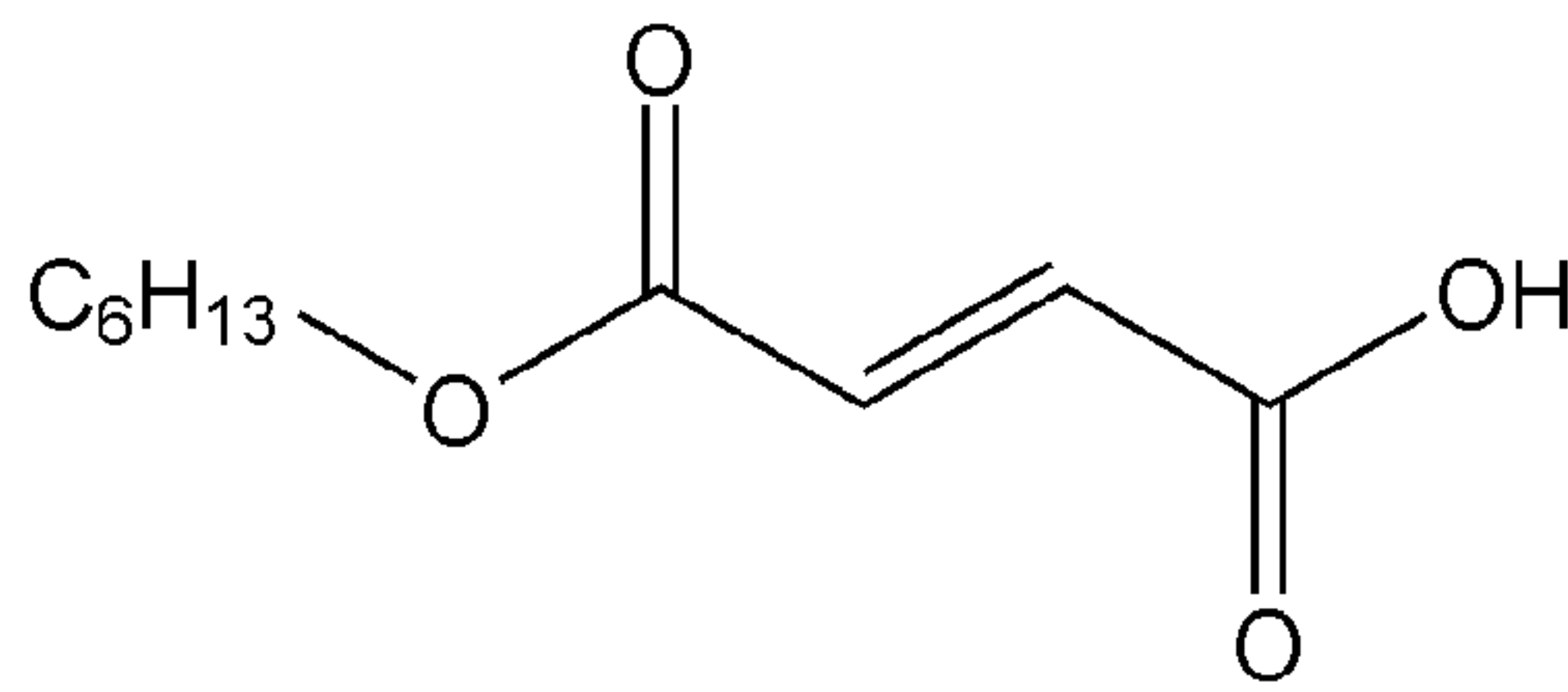
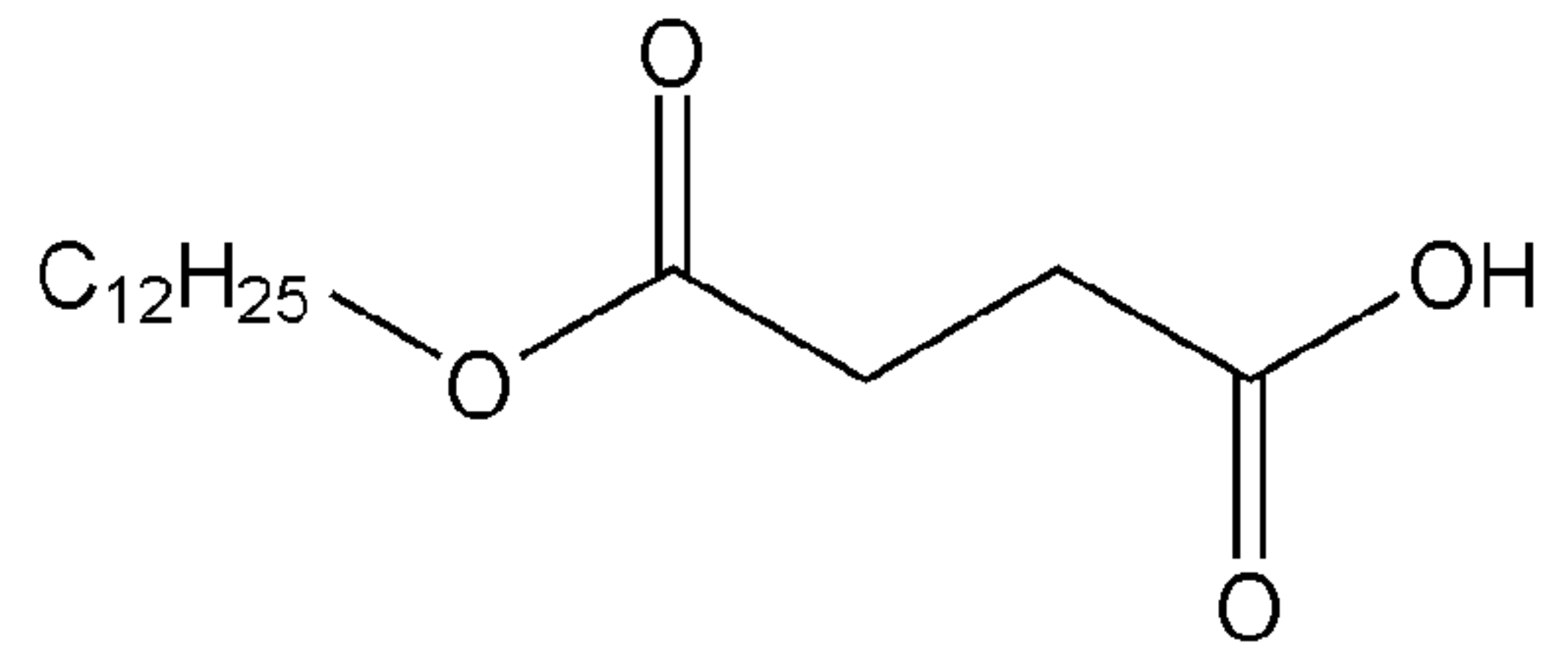
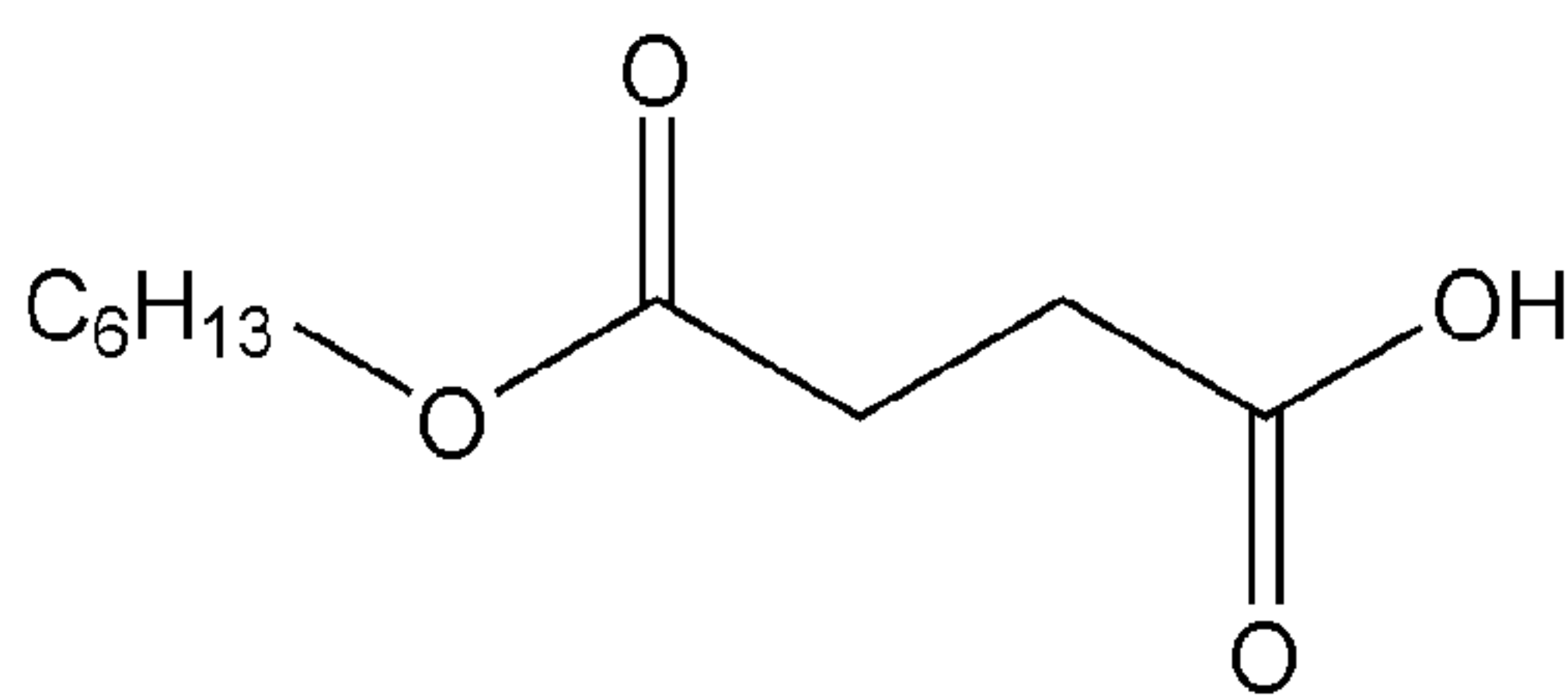
[161] 상기 화학식 1"에서,  $M_2$ 는 알칼리토금속, 예를 들어, 칼슘이고,

[162]  $A, B_1, B_2$  및  $n$ 에 대한 설명은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같다.

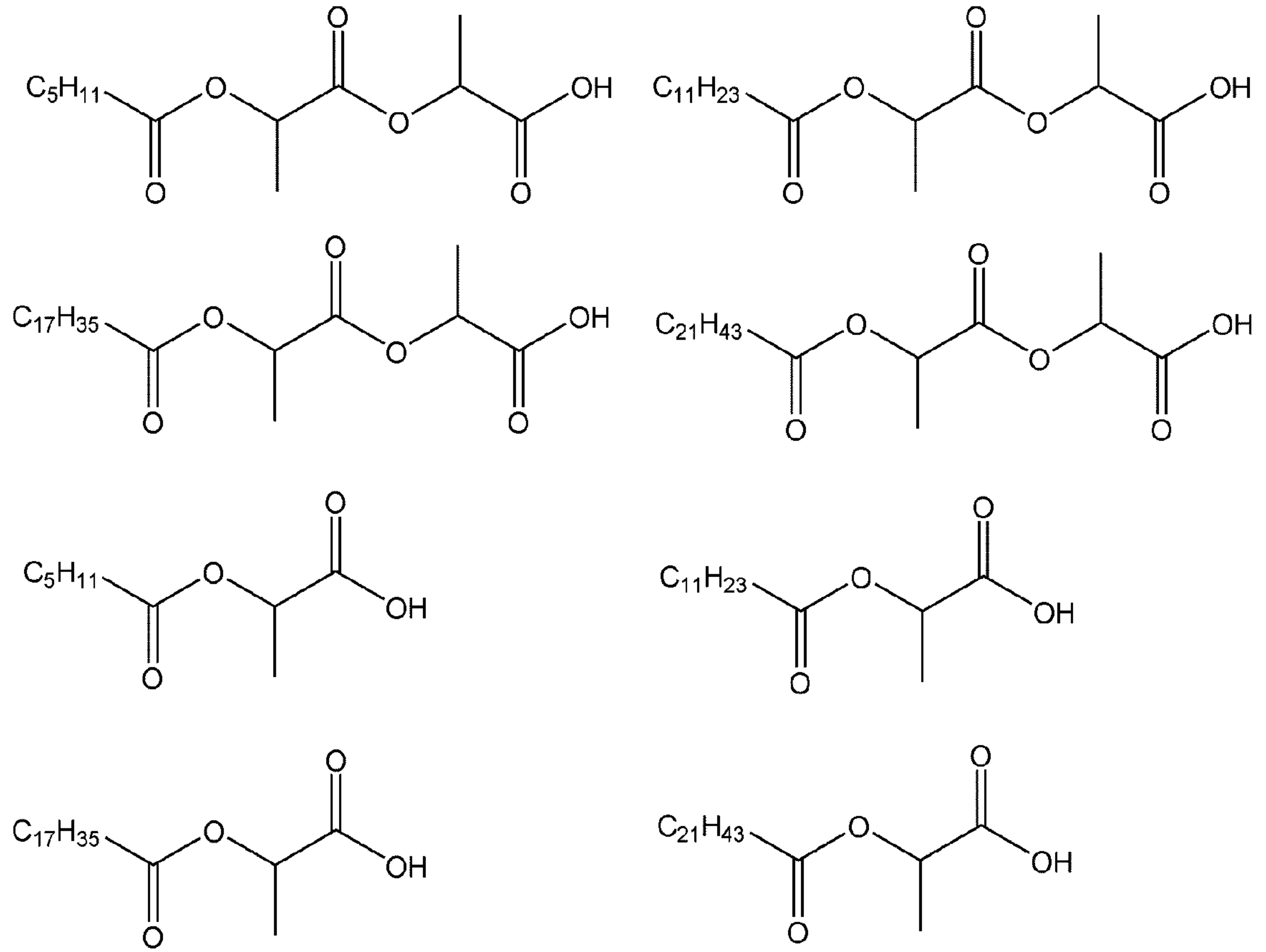
[163]

[164] 일 예로, 상기 카르복실산계 첨가제는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 카르복실산일 수 있다:

[165]



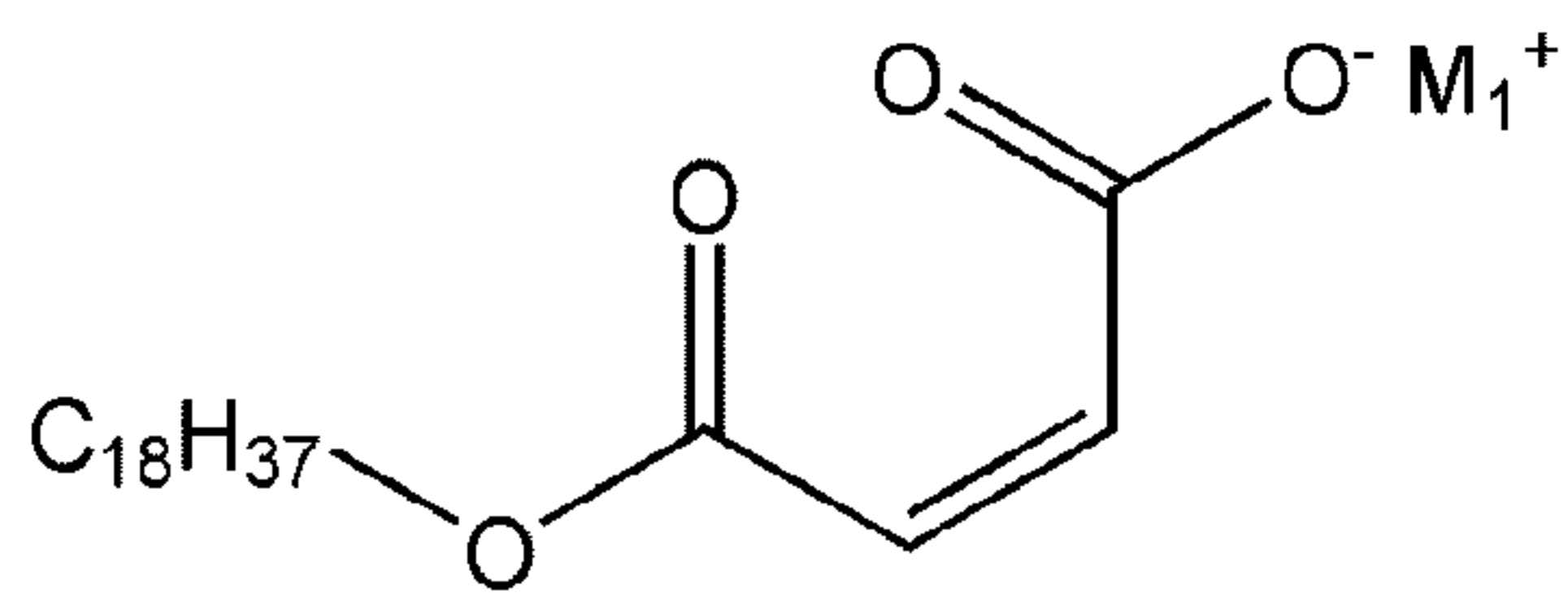
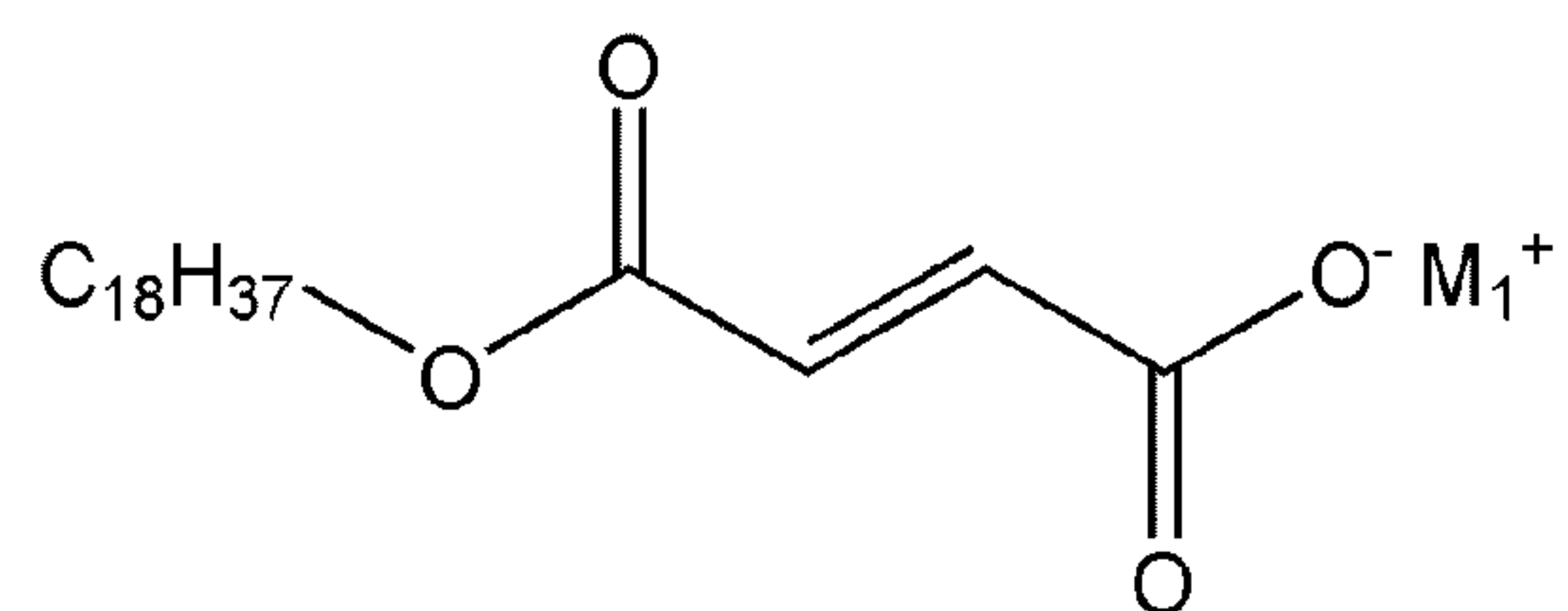
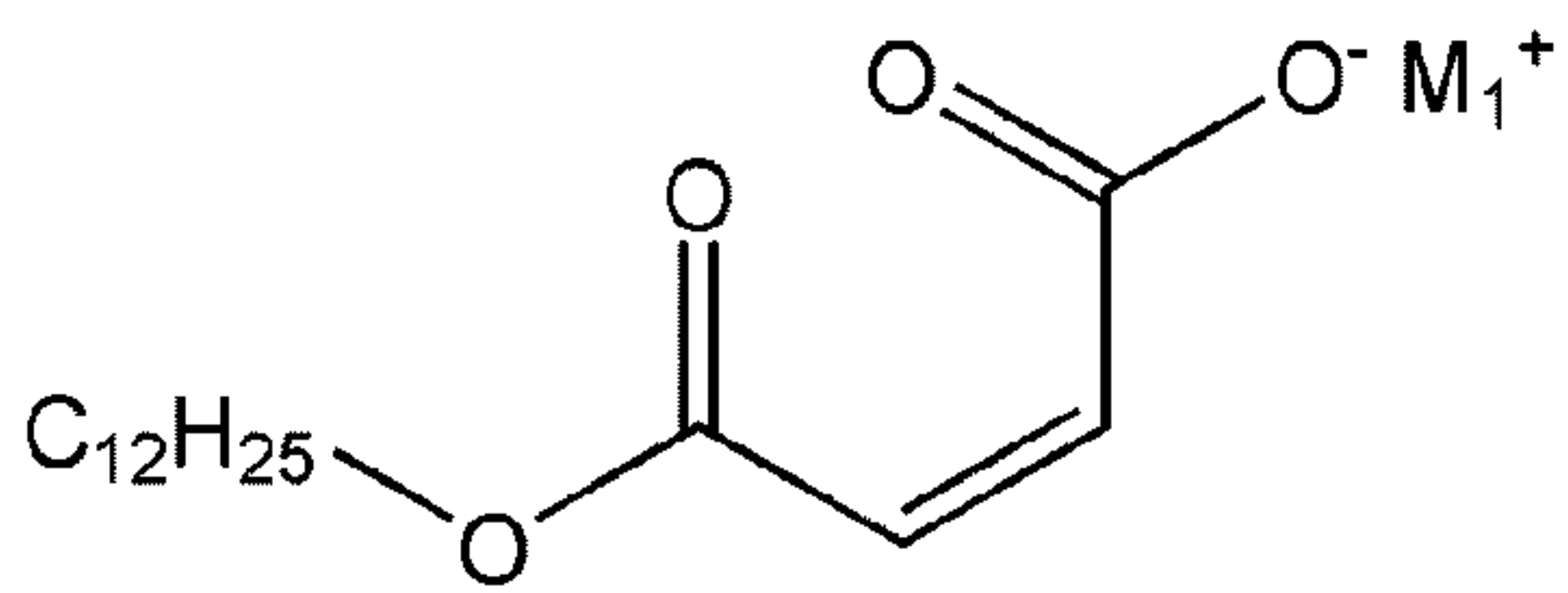
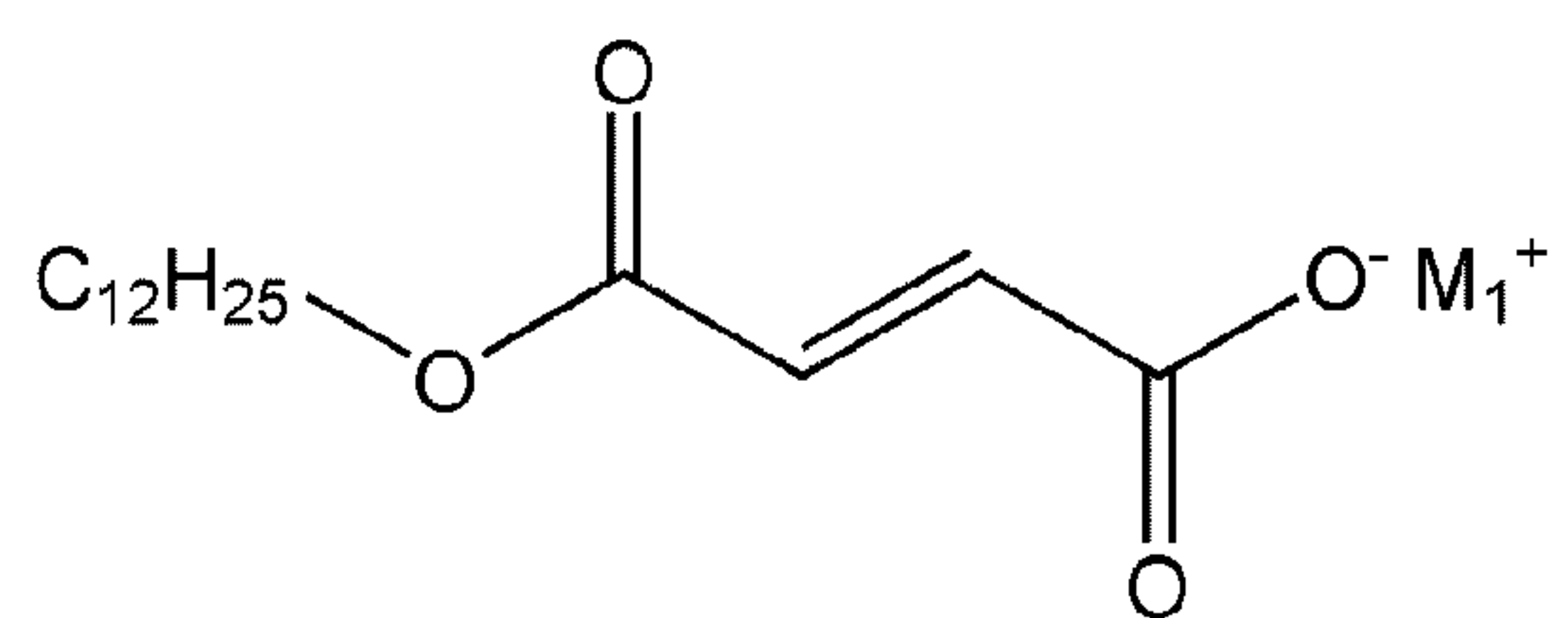
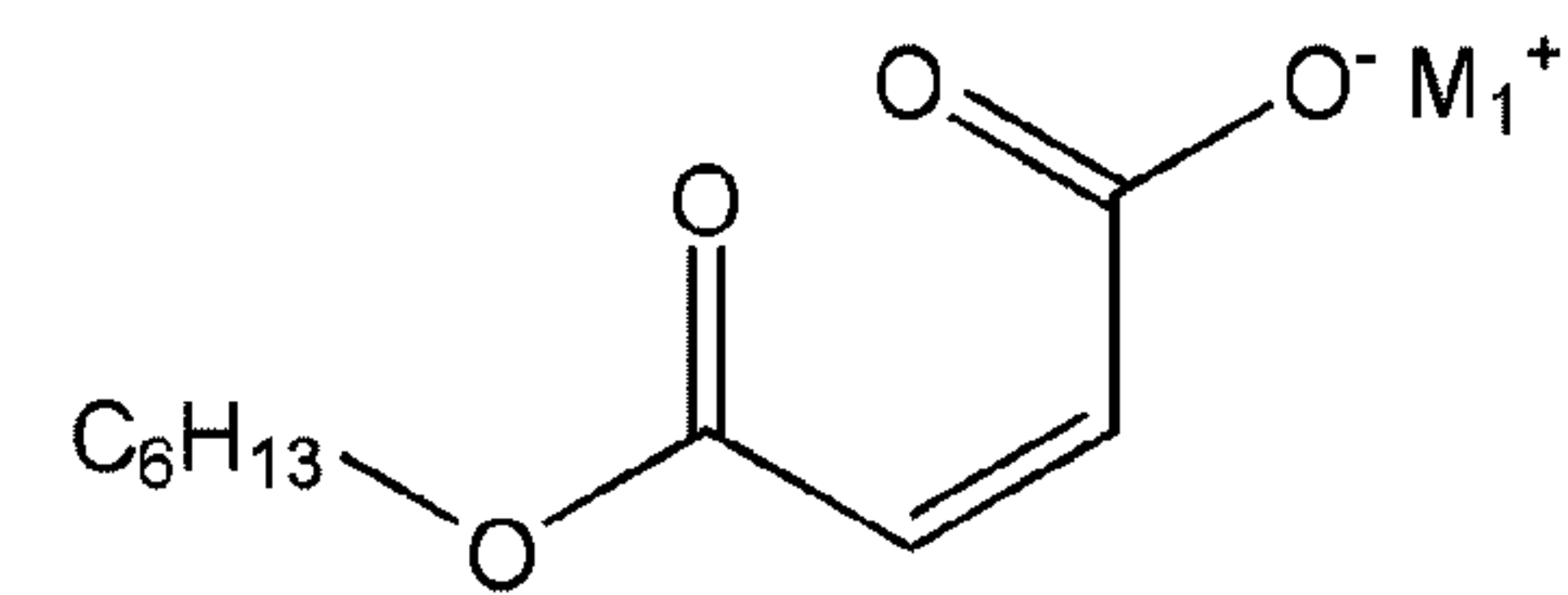
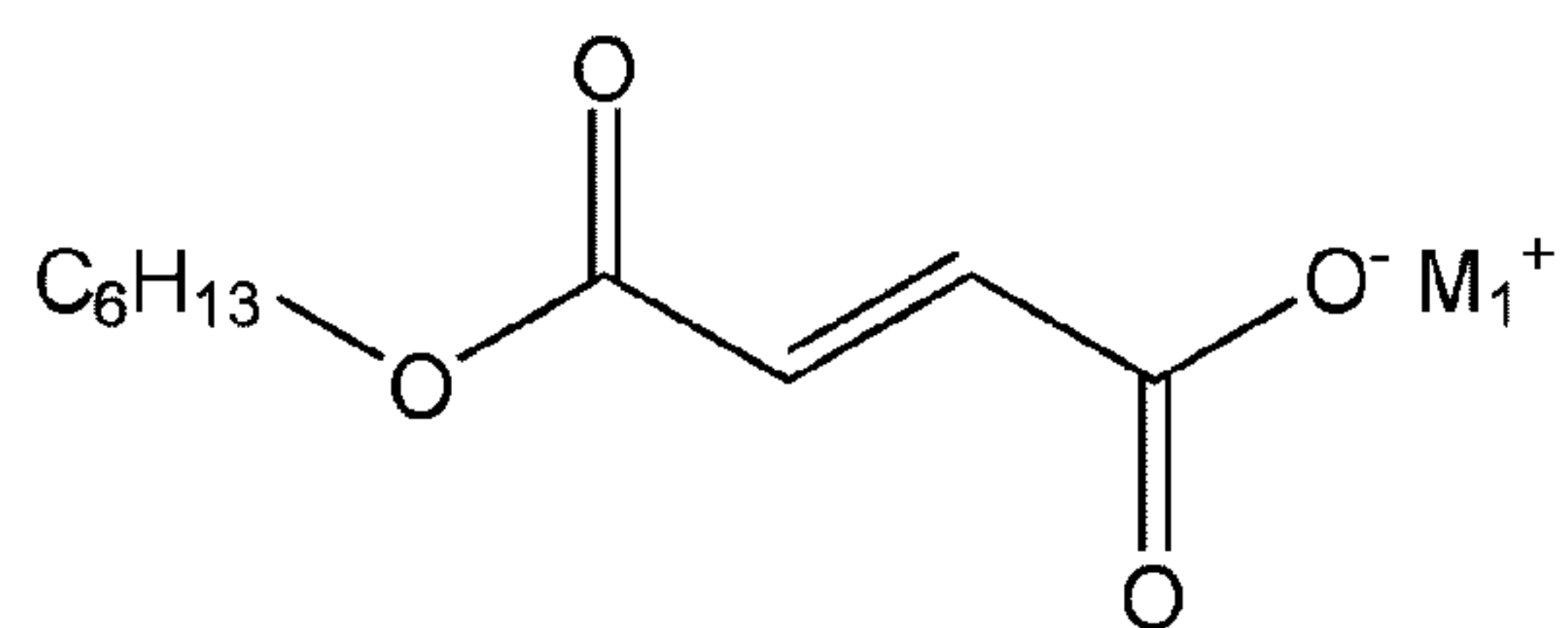
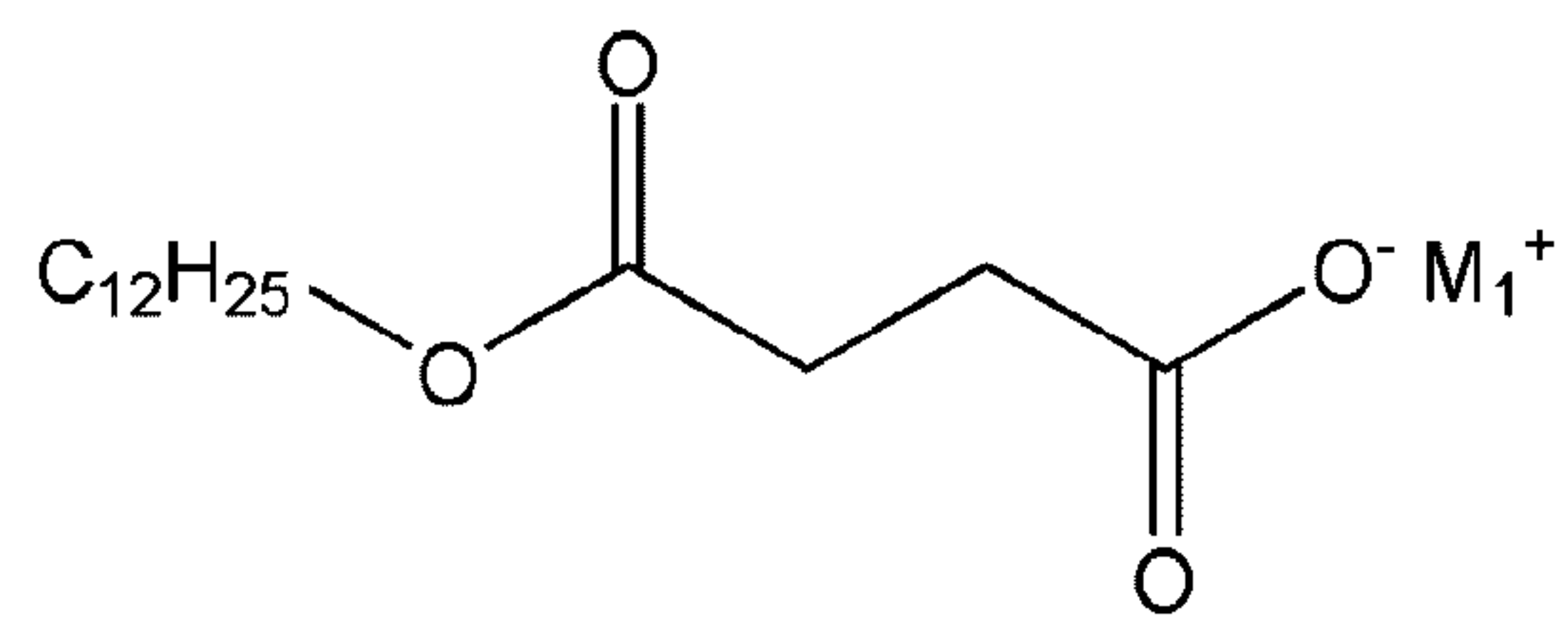
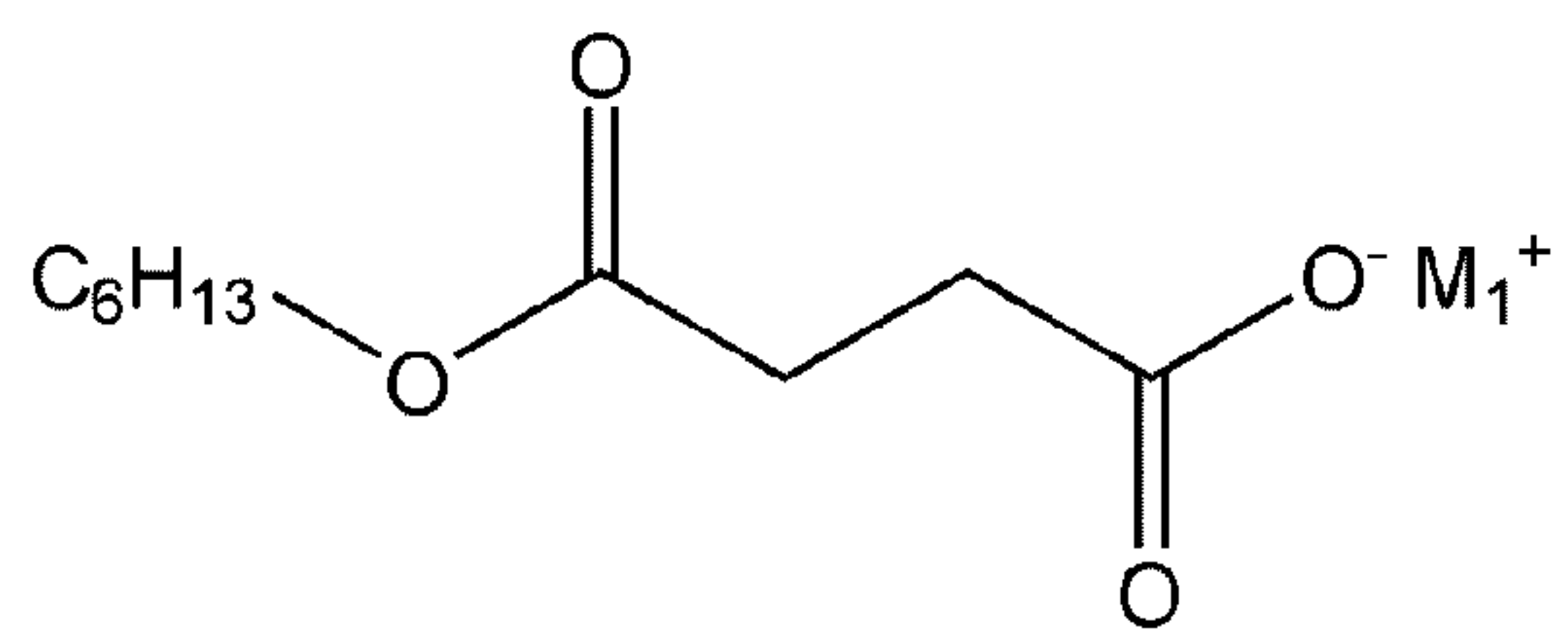
[166]



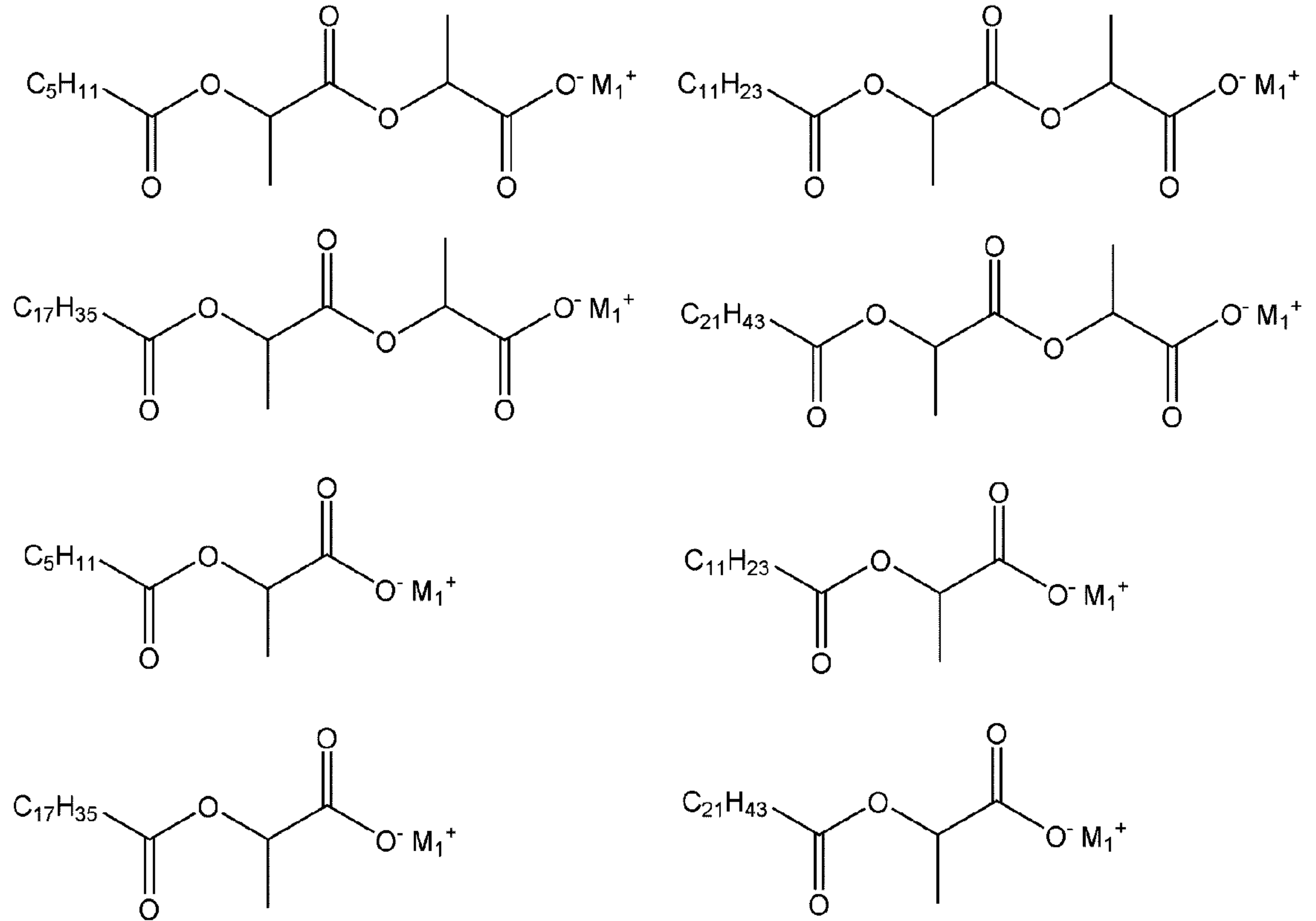
[167]

[168] 또는, 상기 카르복실산계 첨가제는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 알칼리금속염일 수 있다:

[169]



[170]



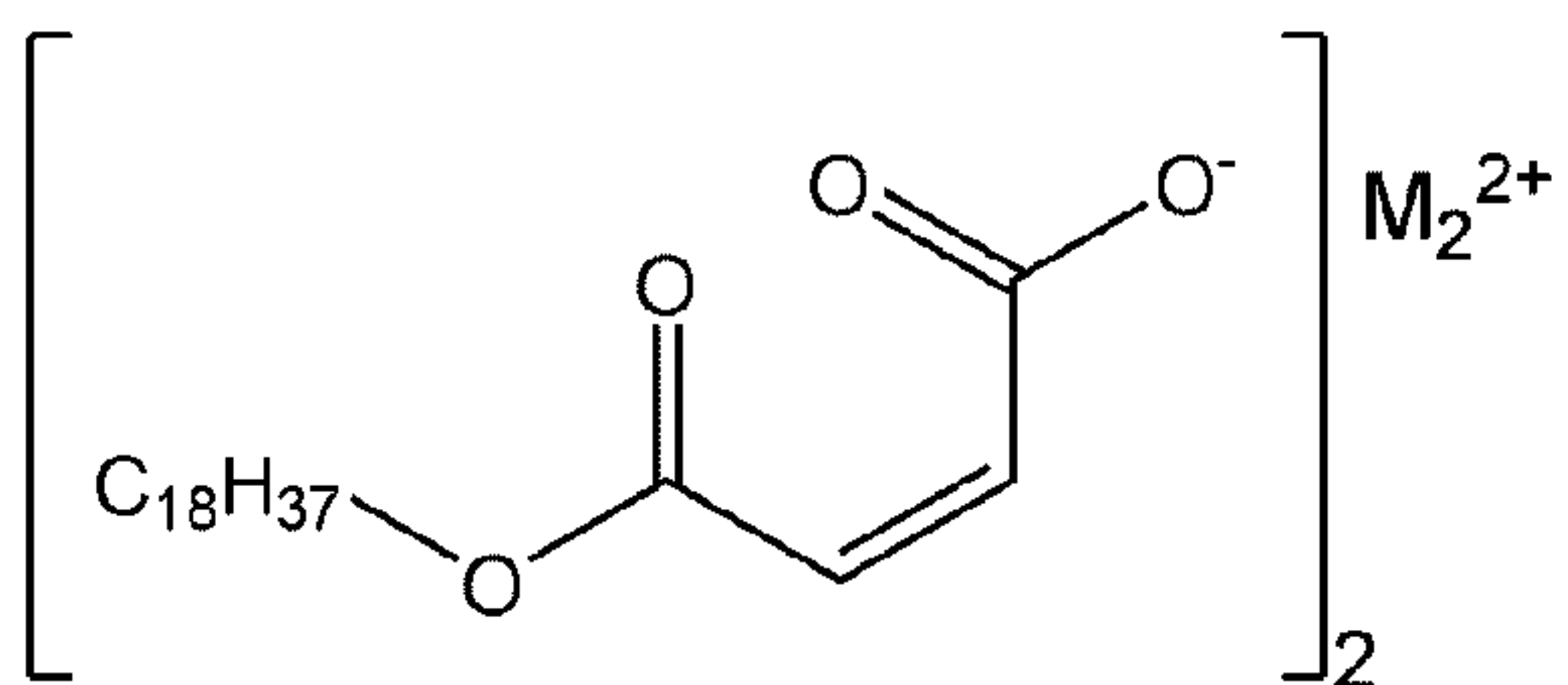
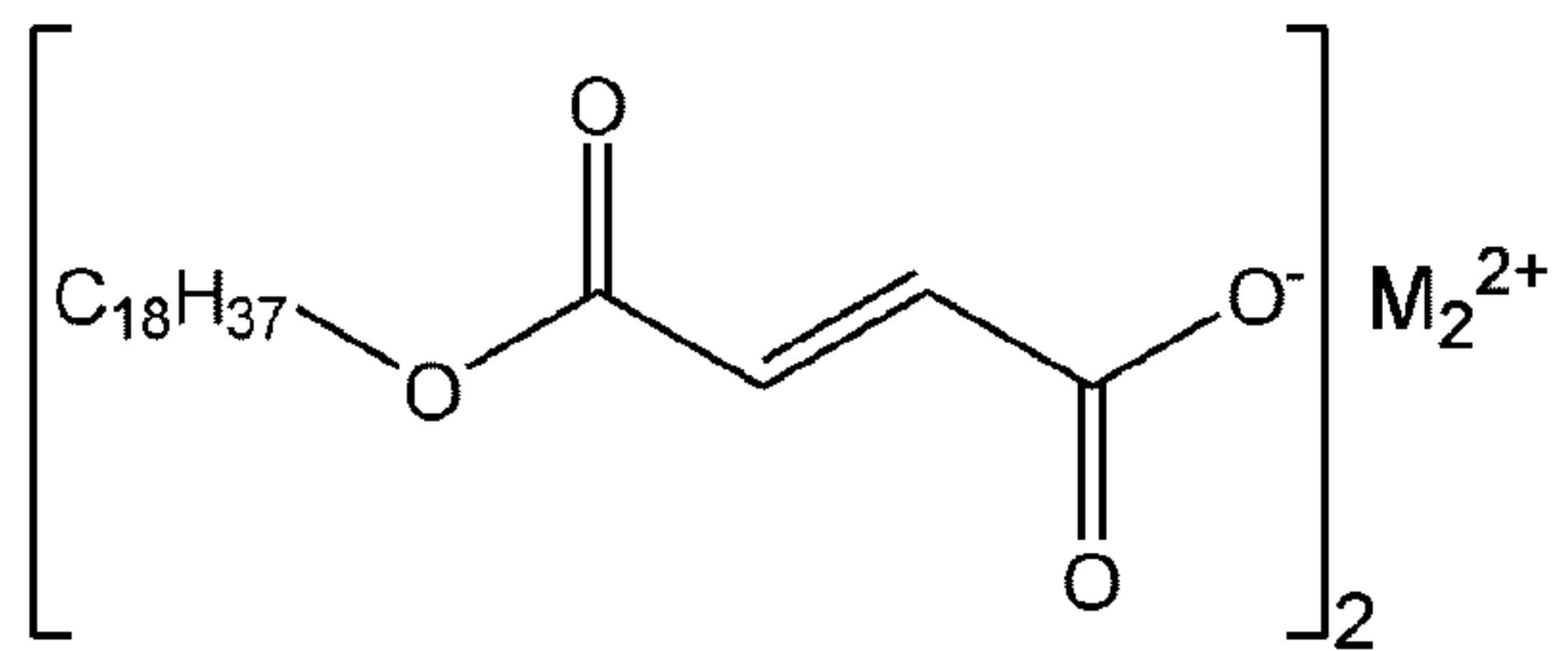
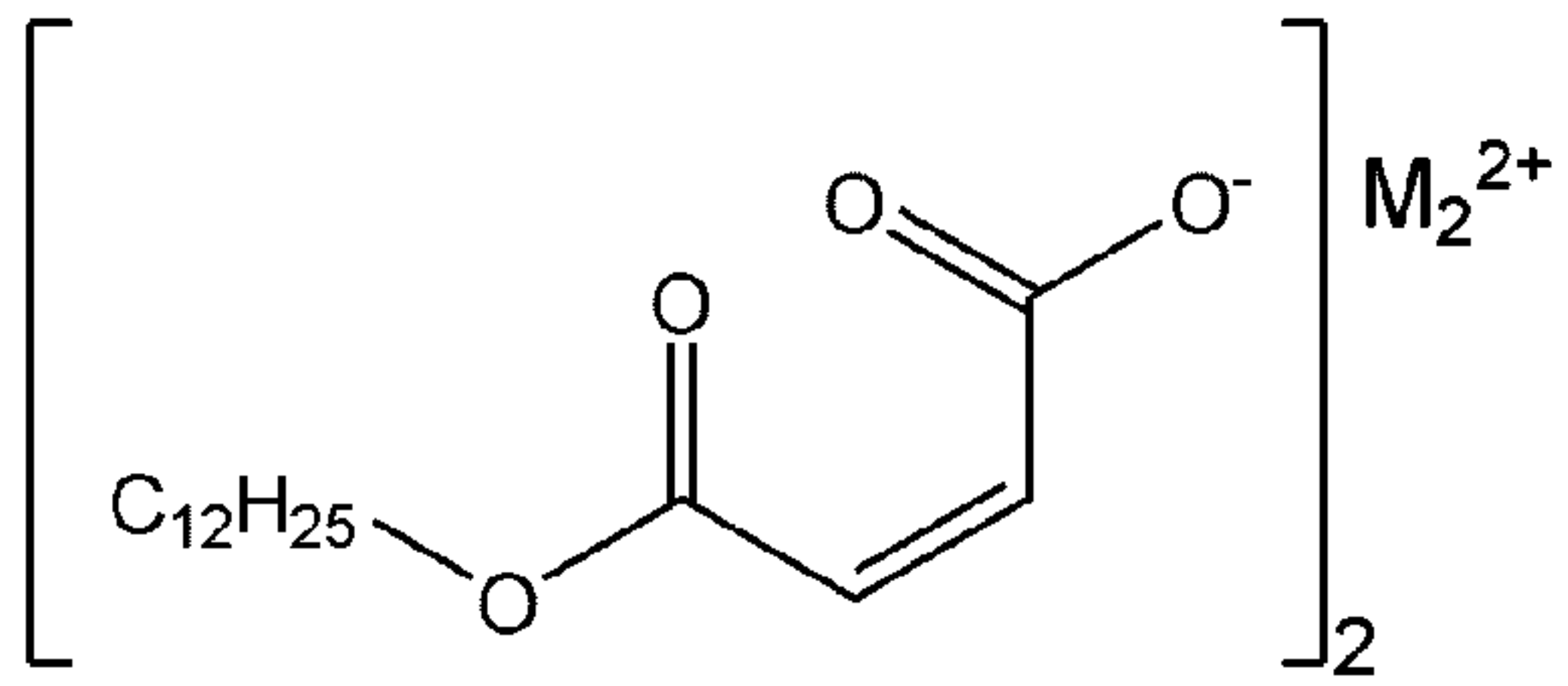
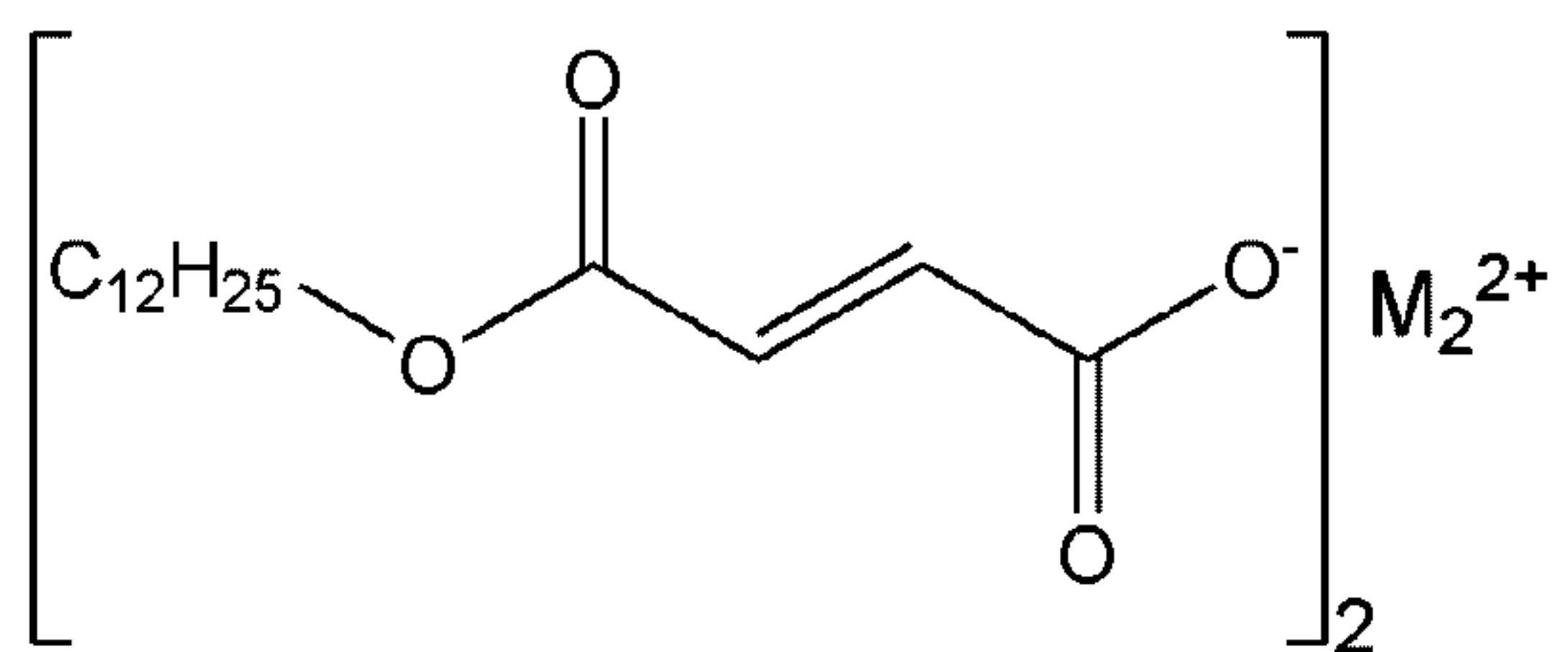
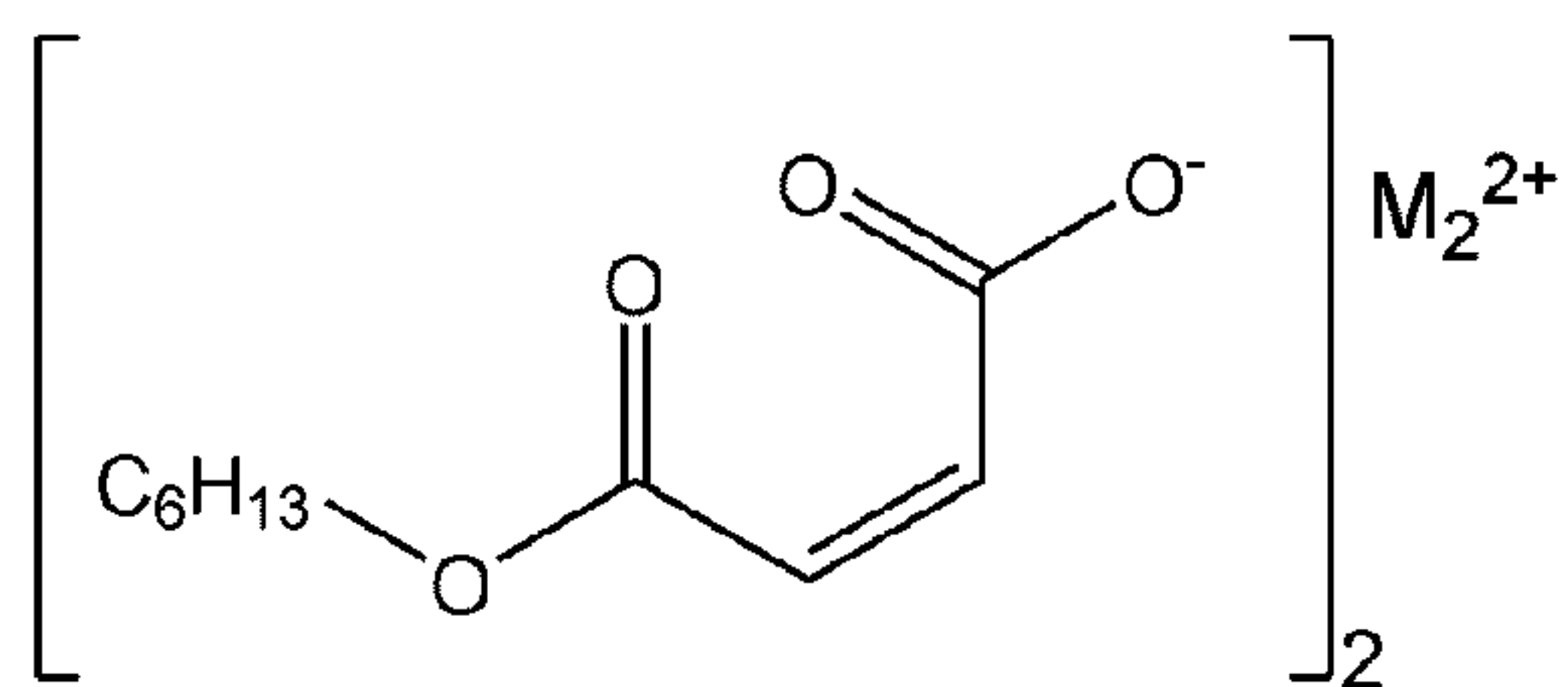
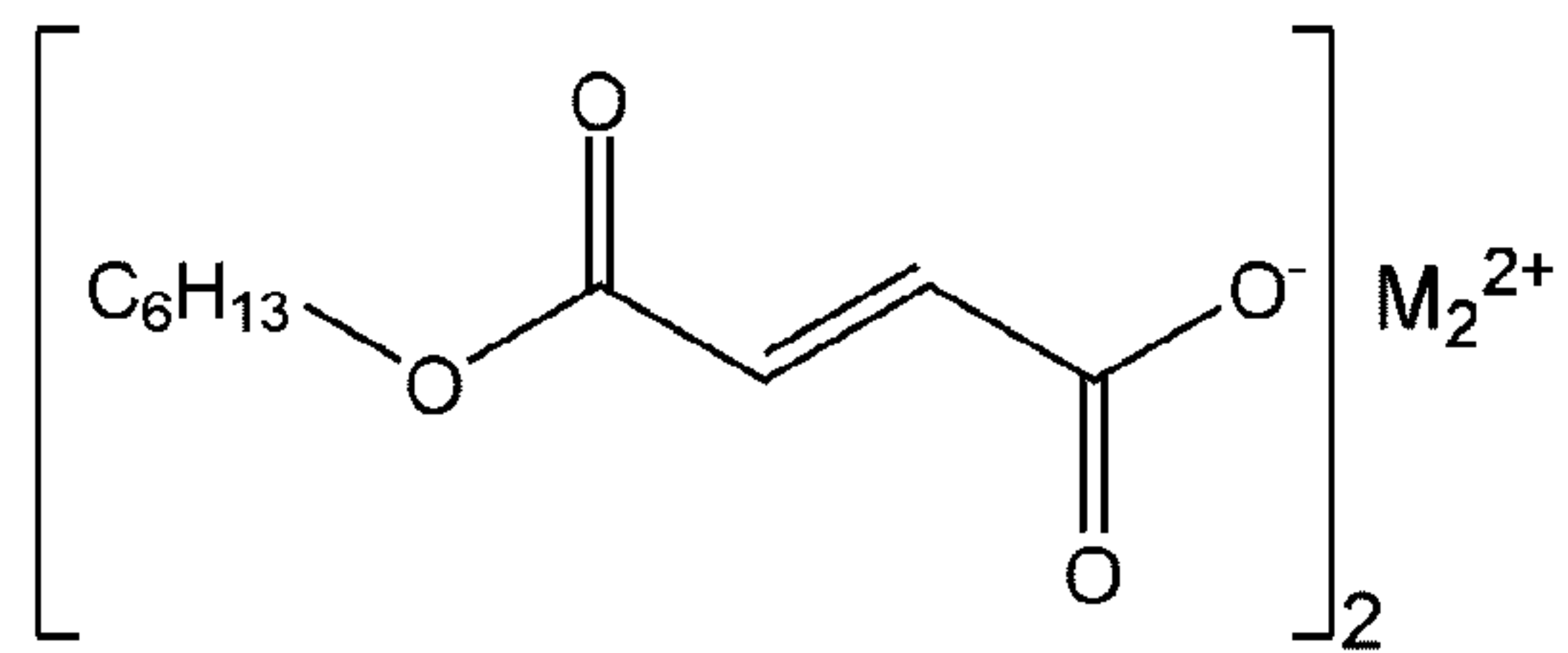
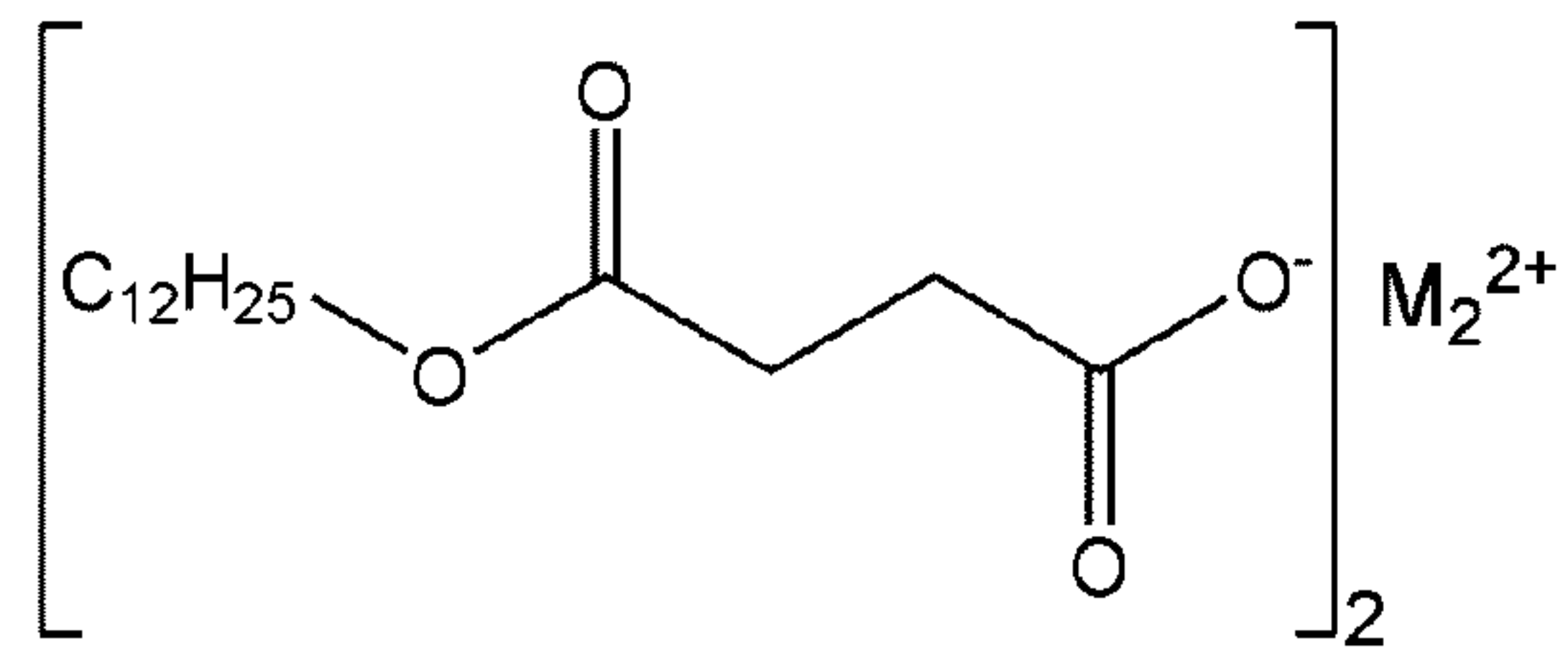
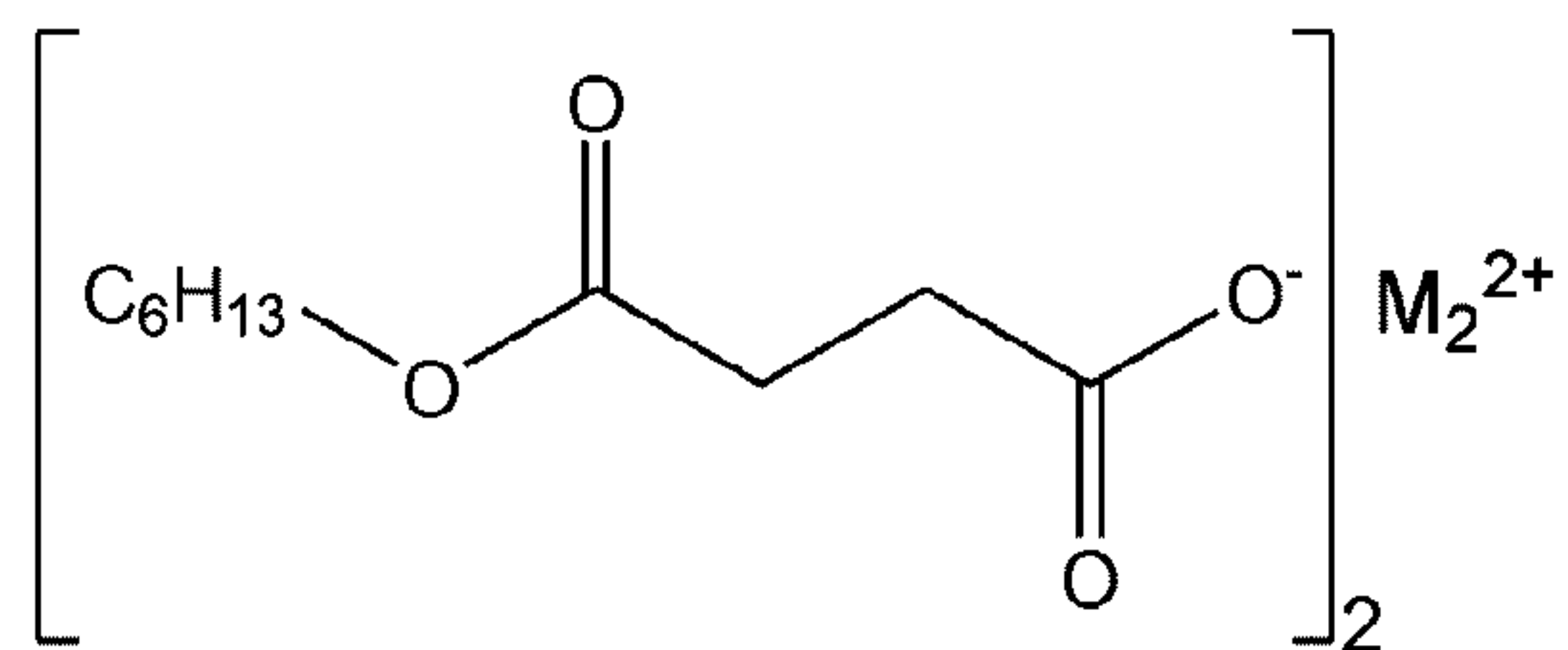
[171] 상기에서,

[172]  $M_1$ 은 각각 독립적으로, 알칼리금속이다.

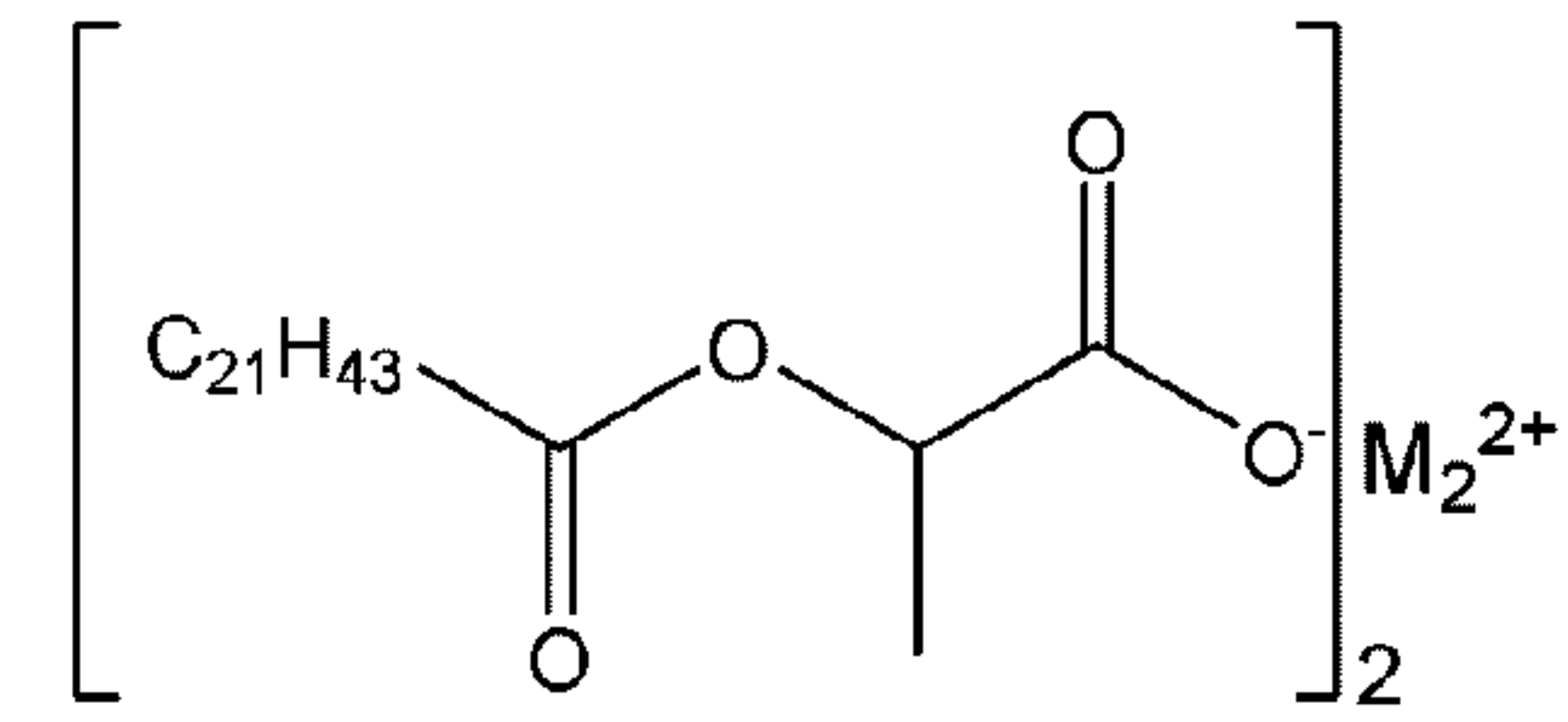
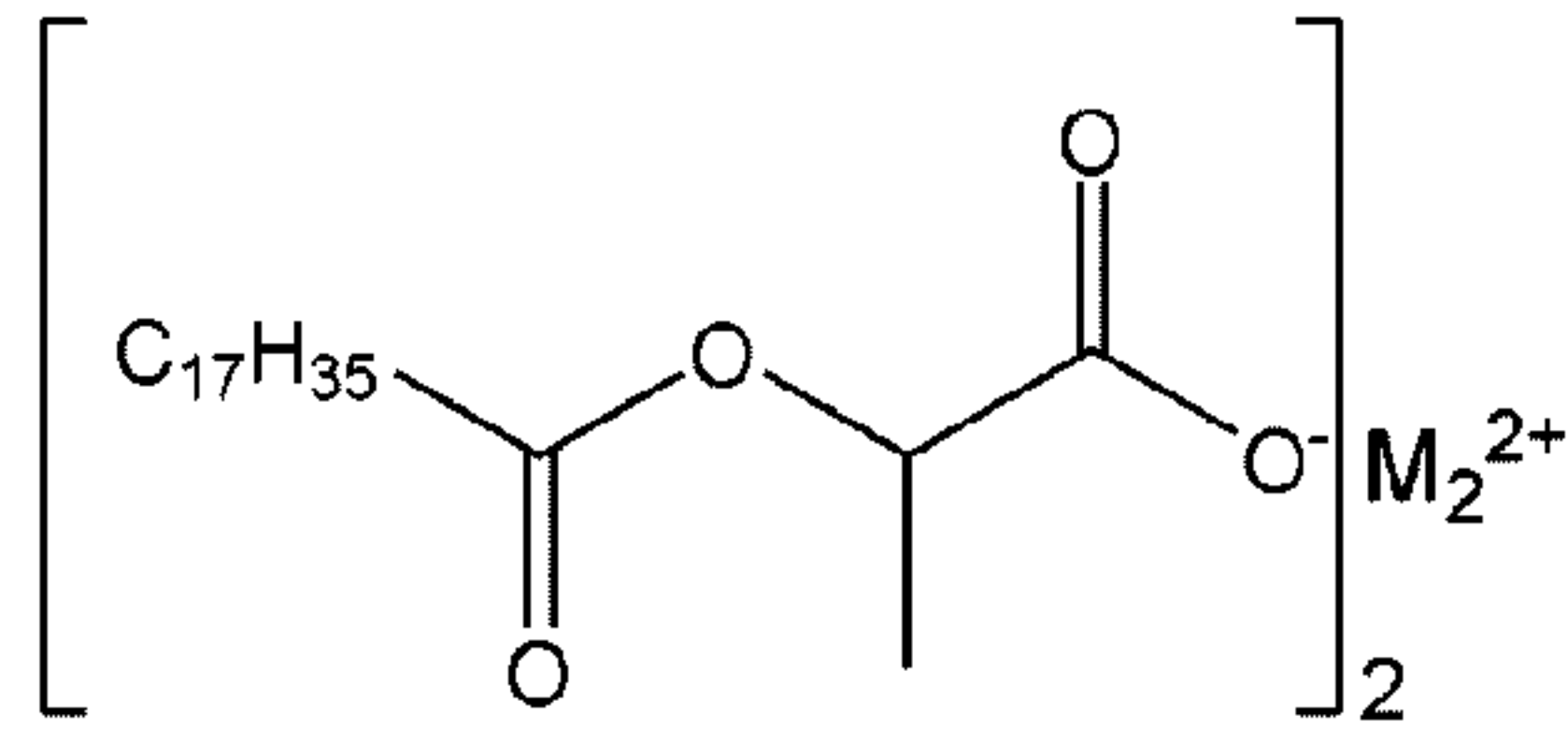
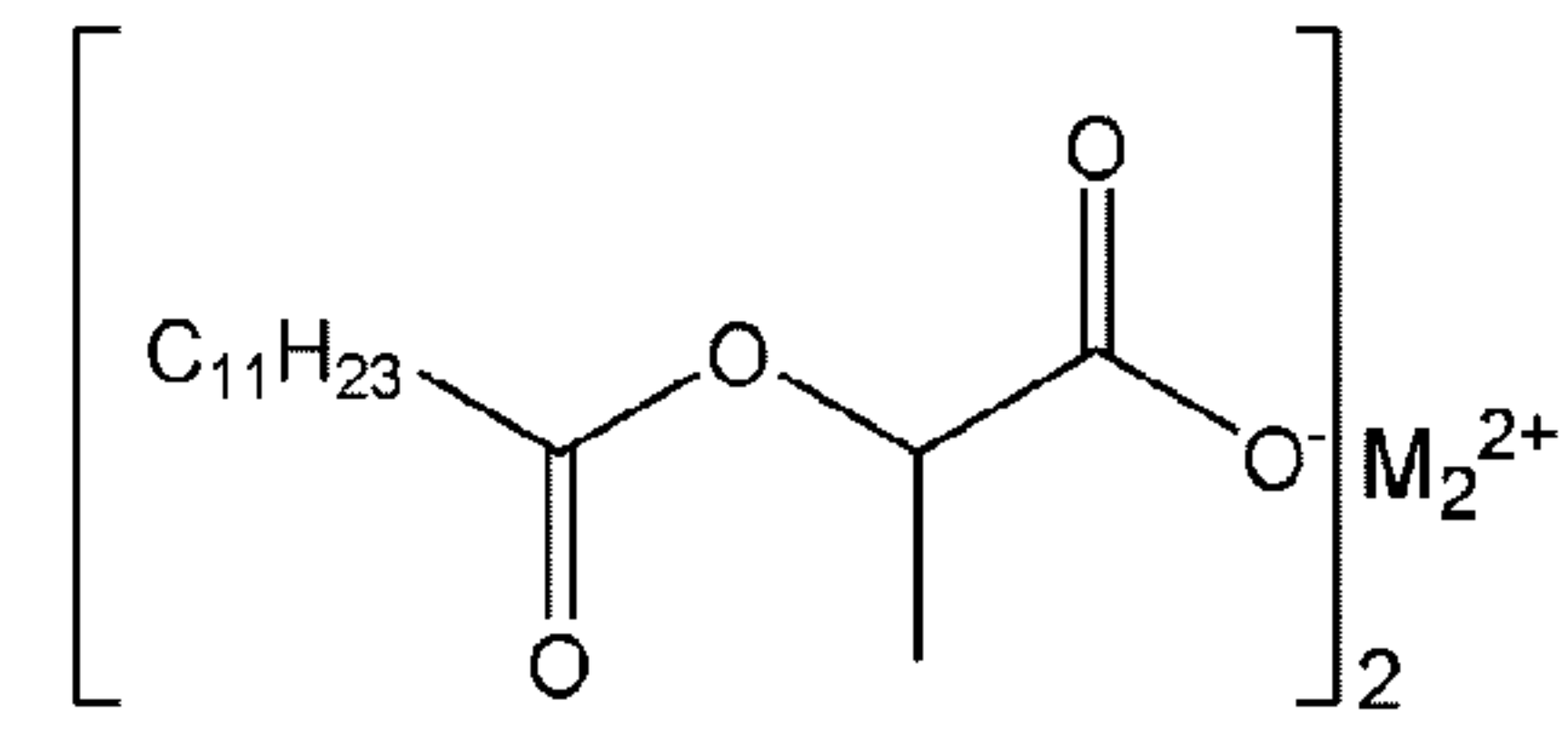
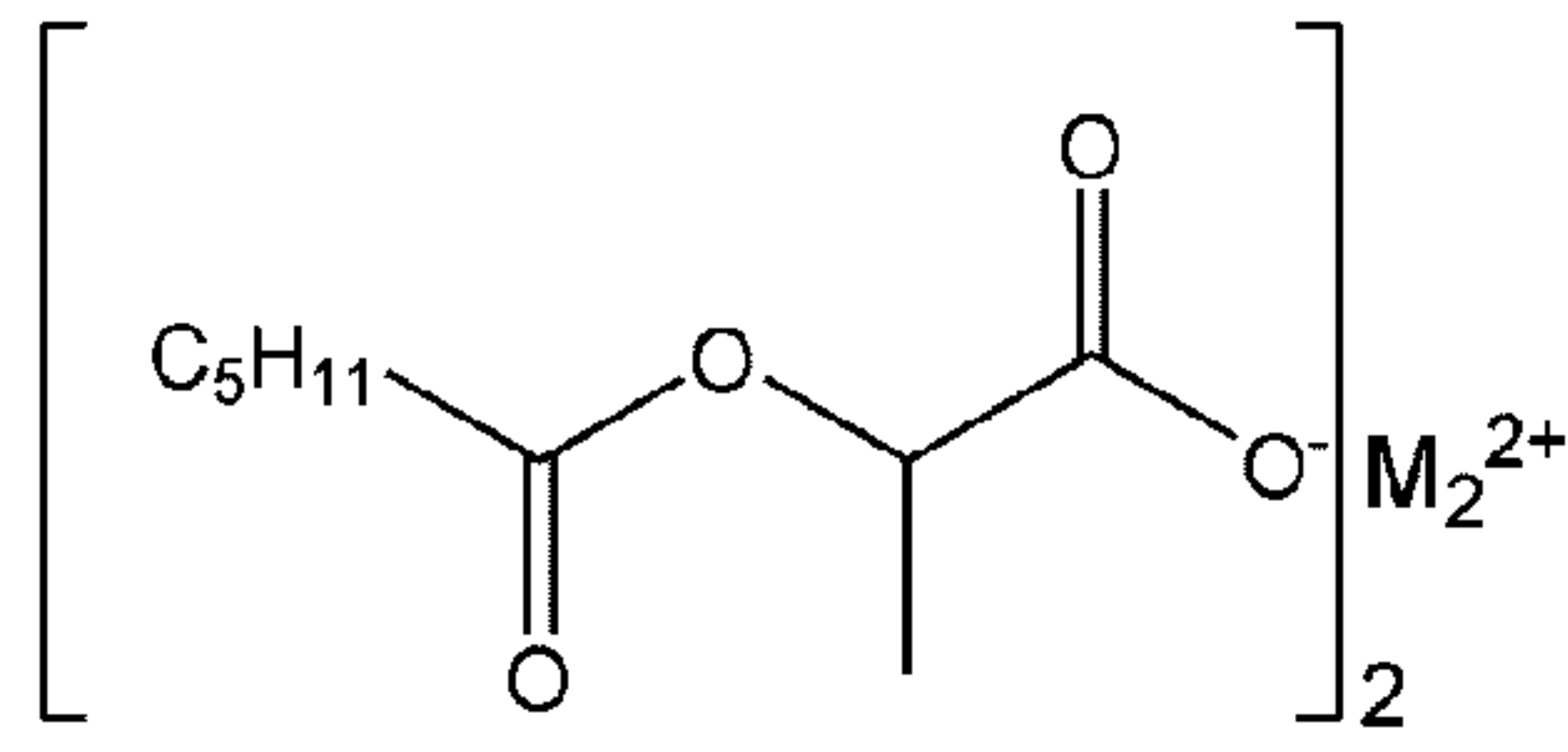
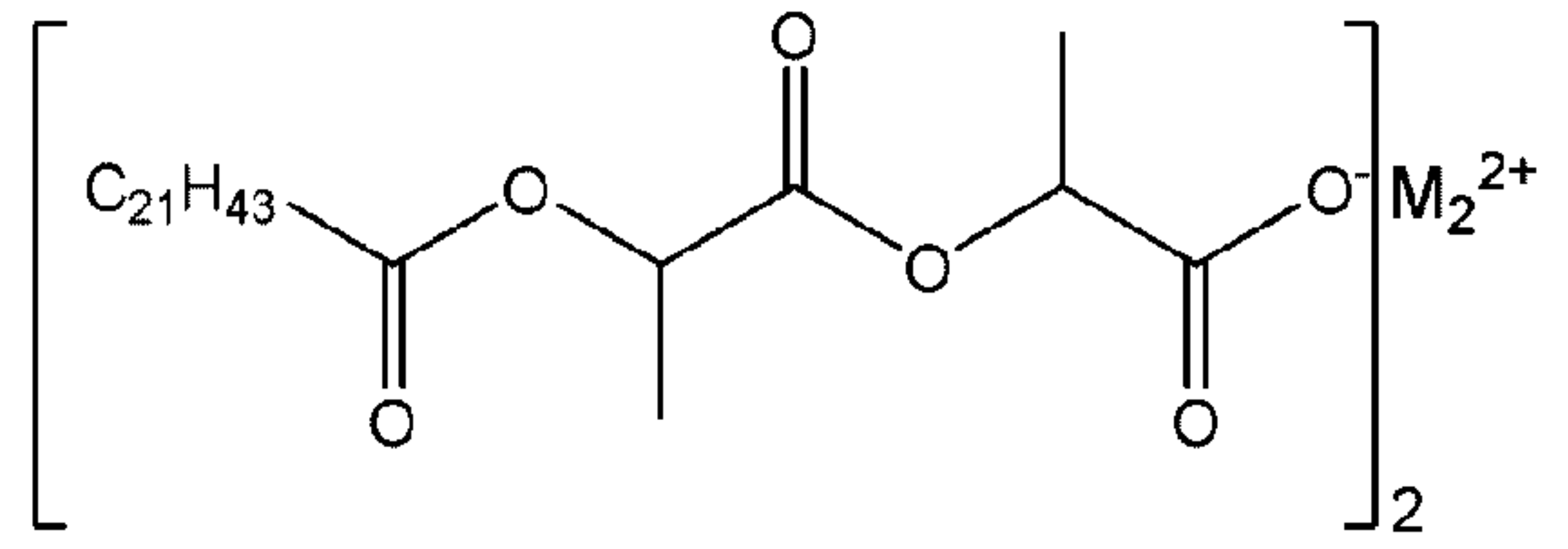
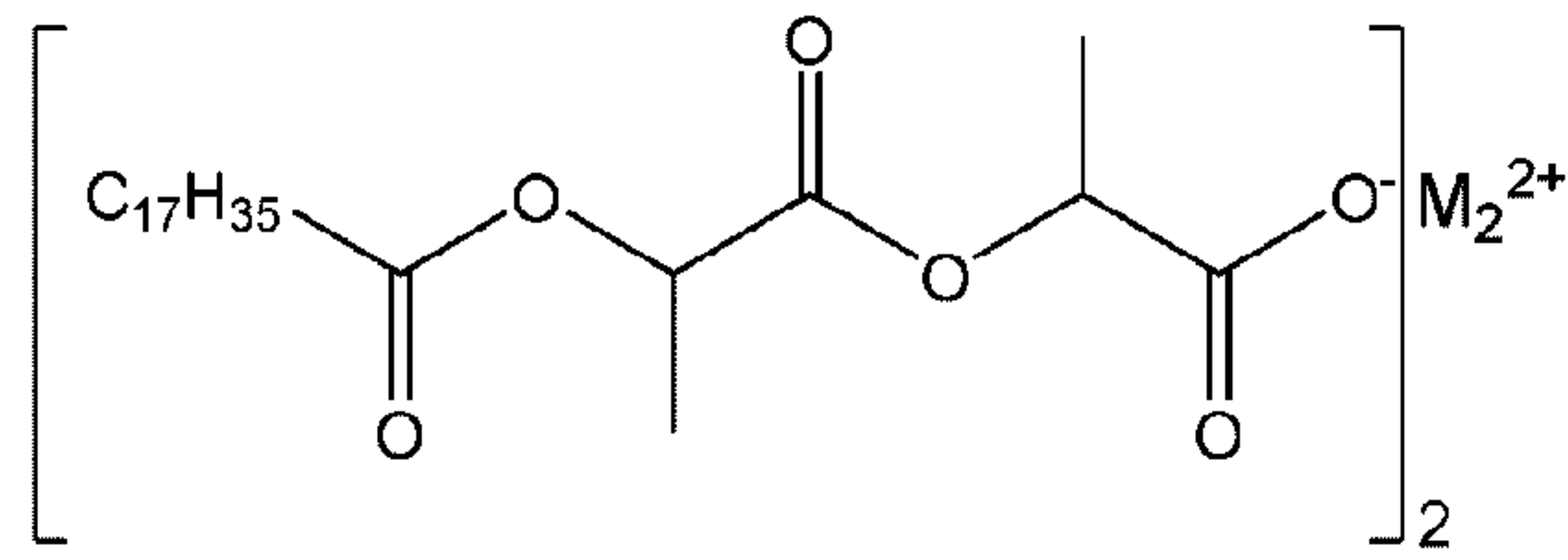
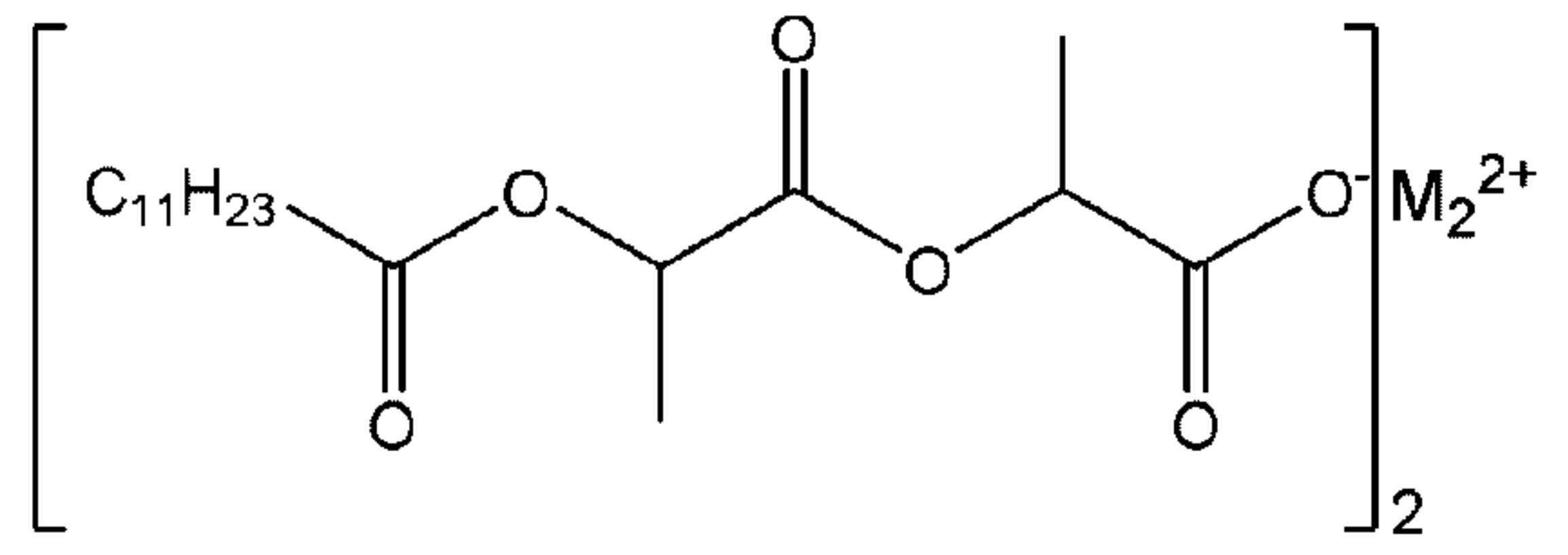
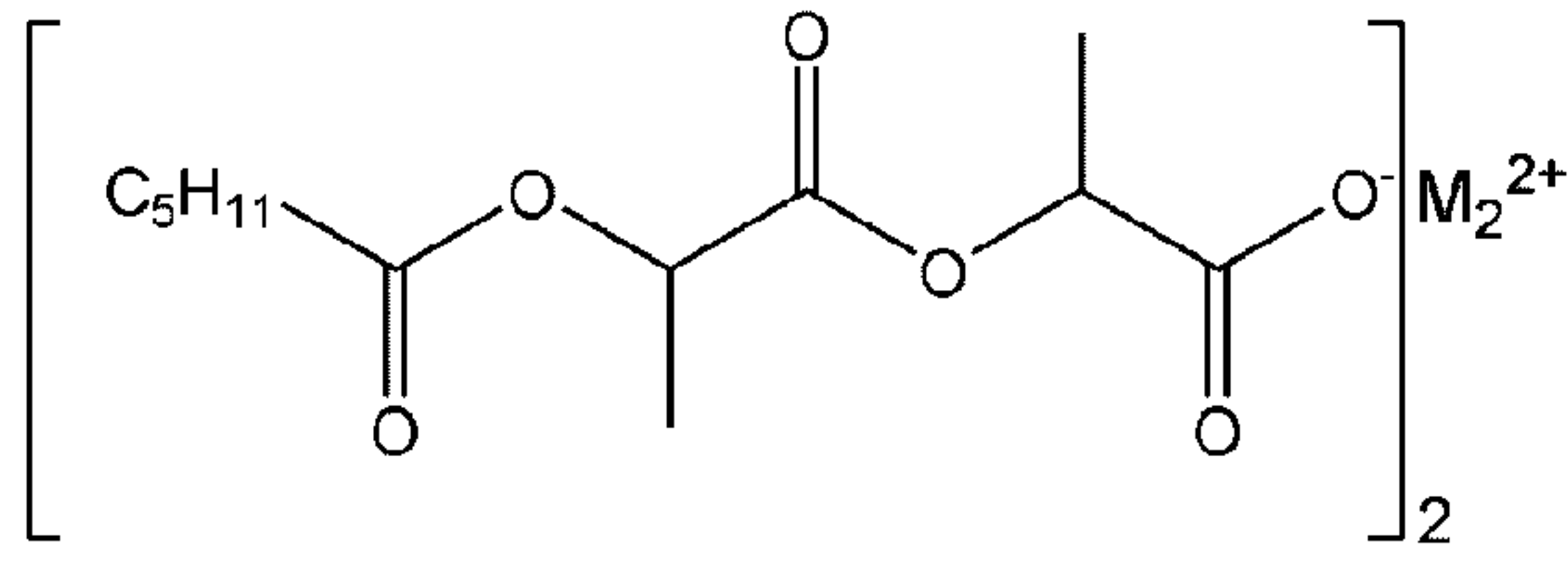
[173]

[174] 또는, 상기 카르복실산계 첨가제는 하기로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나의 알칼리토금속염일 수 있다:

[175]



[176]



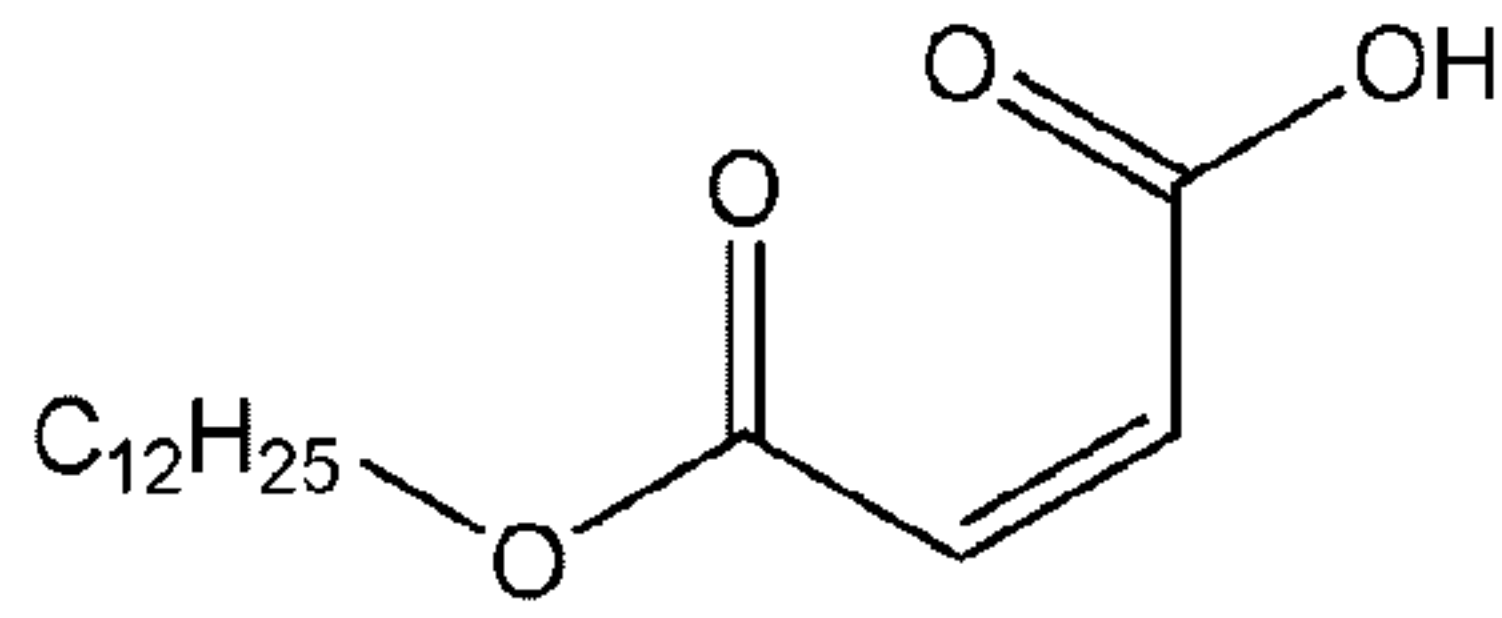
[177] 상기에서,

[178]  $\text{M}_2$ 는 각각 독립적으로, 알칼리토금속이다.

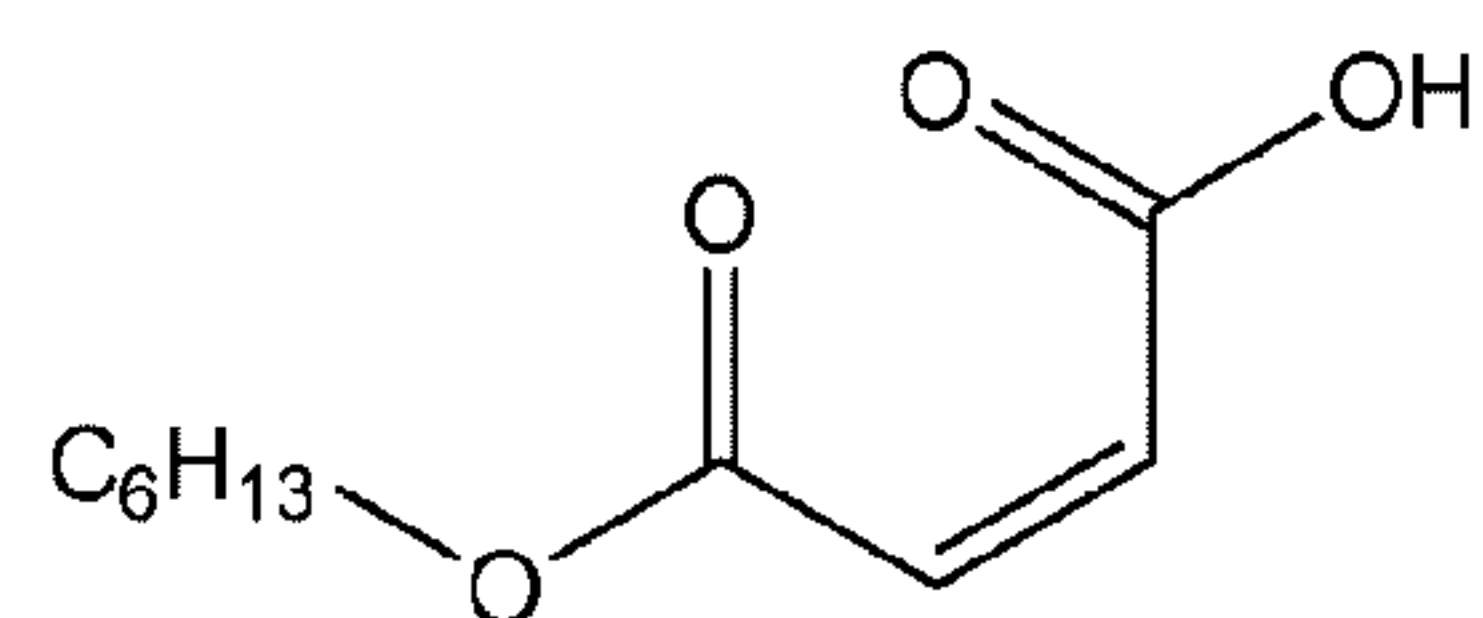
[179]

[180] 예를 들어, 상기 카르복실산계 첨가제는 하기 화학식 1-1 내지 1-7로 표시되는 화합물 중 어느 하나일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다:

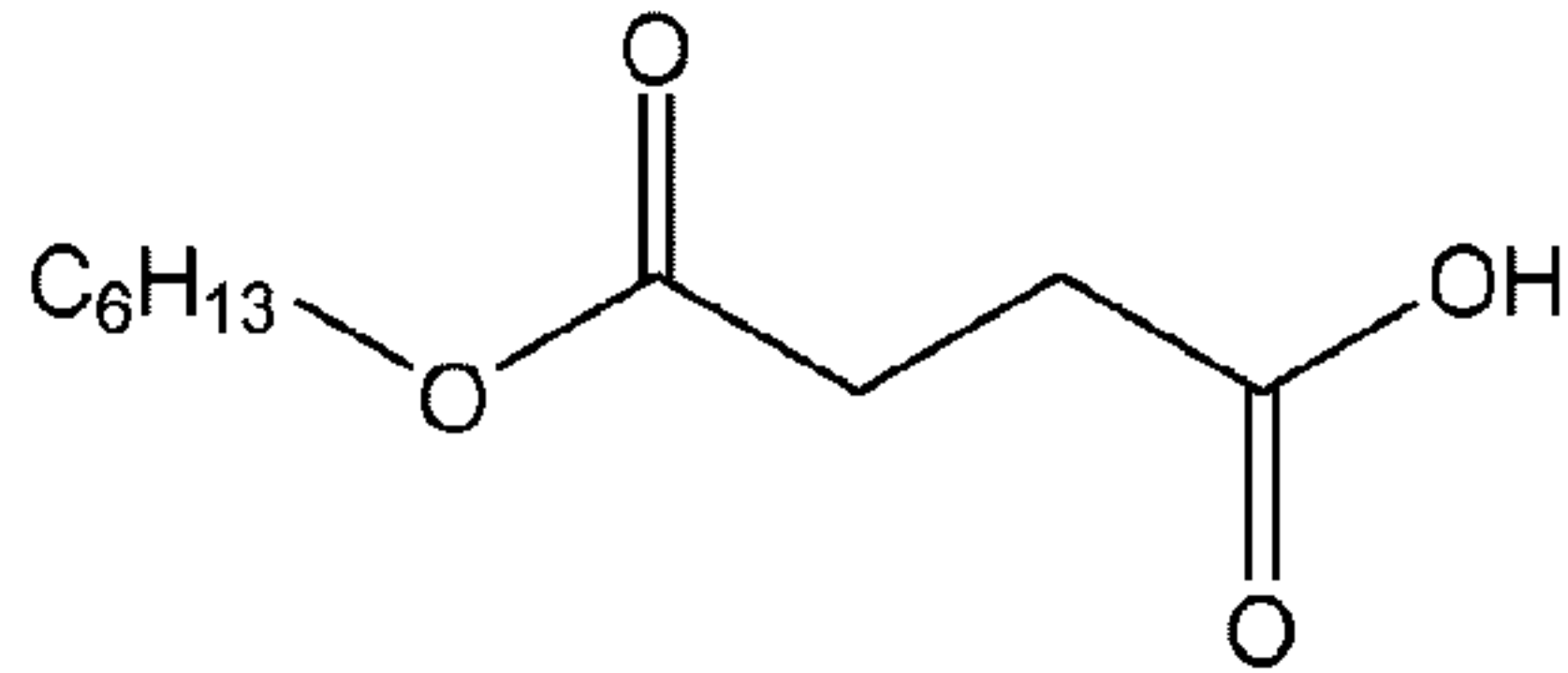
[181]



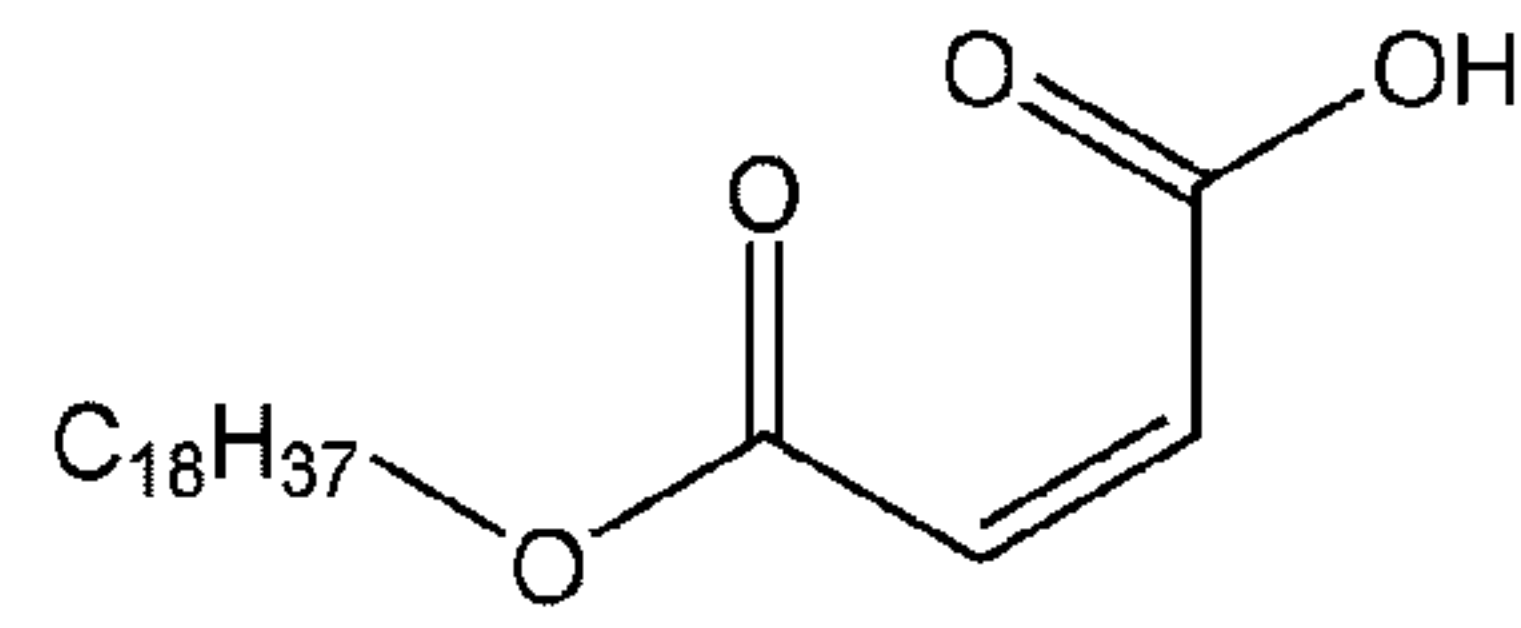
1-1



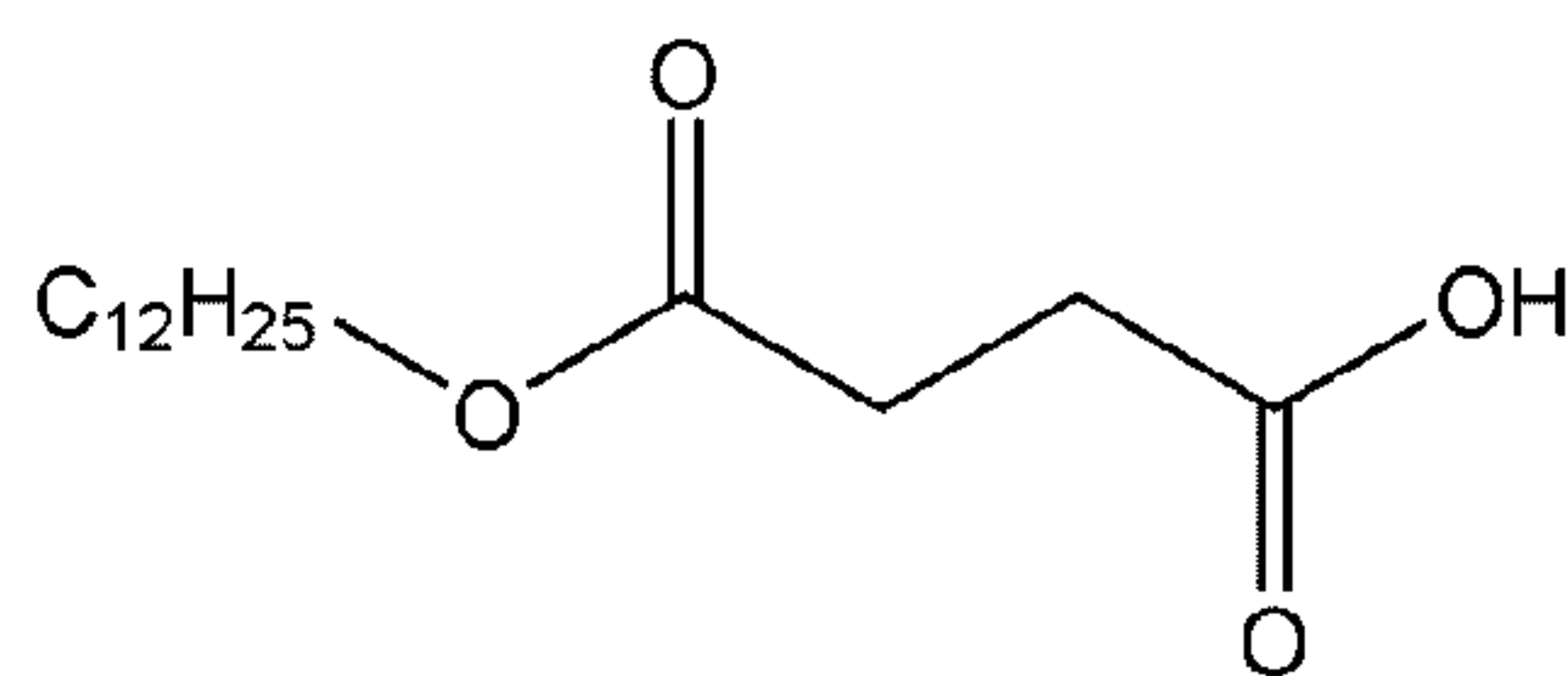
1-2



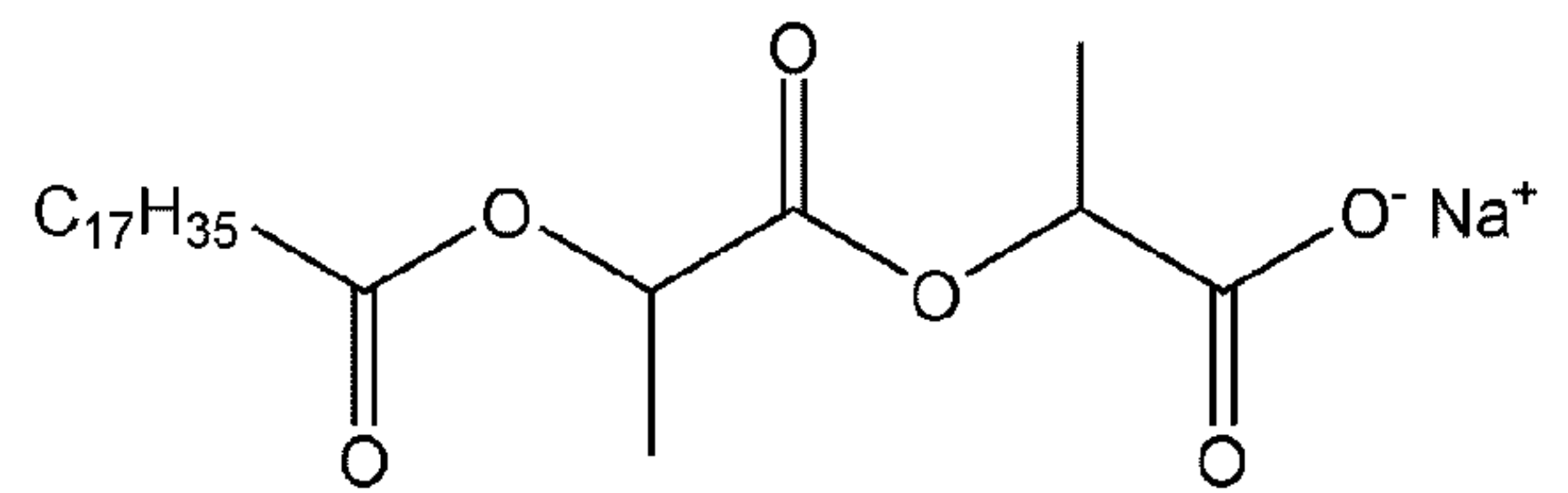
1-3



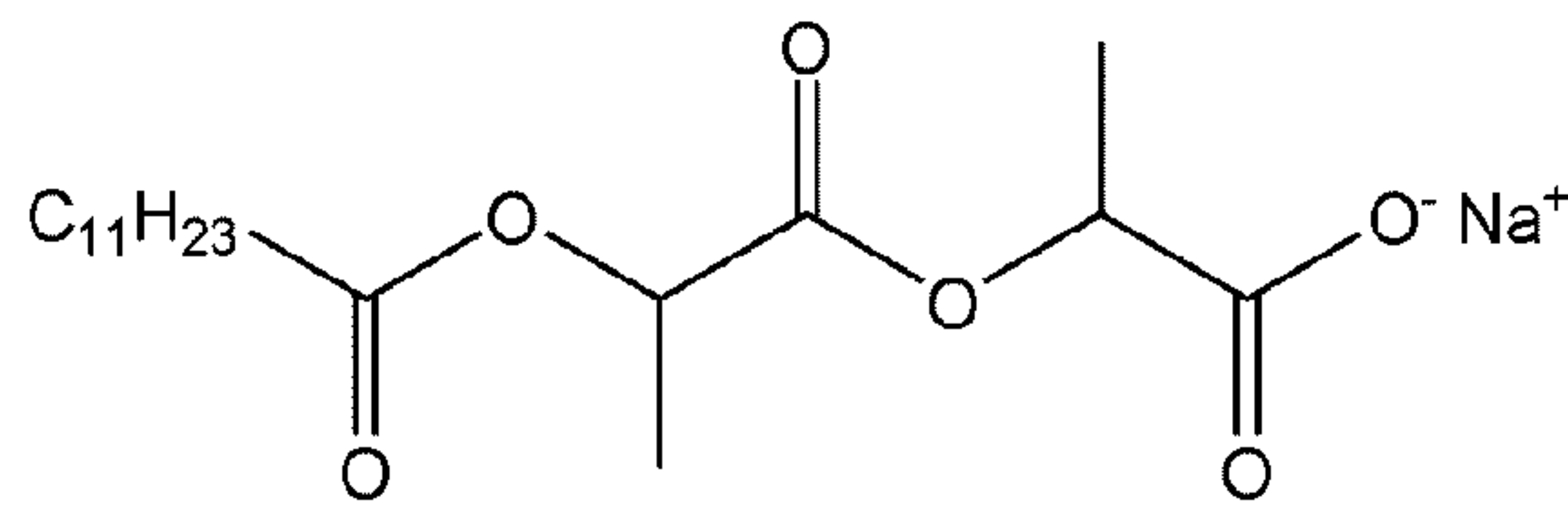
1-4



1-5



1-6



1-7

[182]

[183] 한편, 상기 카르복실산계 첨가제는 상기 함수겔 중합체 100 중량부 대비 0.01 내지 10 중량부로 사용될 수 있다. 상기 첨가제가 지나치게 적게 사용되는 경우, 상기 함수겔 중합체 표면에 골고루 흡착되지 않아 분쇄 후 입자들의 재응집 현상이 발생할 수 있고, 상기 첨가제가 지나치게 많이 사용되는 경우 최종 제조된 고흡수성 수지의 제반 물성이 저하될 수 있다. 예를 들어, 상기 카르복실산계 첨가제는 상기 함수겔 중합체 100 중량부 대비 0.01 중량부 이상, 0.015 중량부 이상, 또는 0.1 중량부 이상인면서, 5 중량부 이하, 3 중량부 이하, 2 중량부 이하, 또는 1 중량부 이하로 사용될 수 있다.

[184]

[185] 이러한 첨가제를 함수겔 중합체에 혼합하는 방법은, 상기 함수겔 중합체에 이들을 고르게 혼합할 수 있는 방법이라면 특별히 한정되지 않고, 적절히 채택하여 사용할 수 있다. 구체적으로, 상기 첨가제를 건식으로 혼합하거나, 용매에 용해시킨 후 용액 상태로 혼합하거나, 또는 상기 첨가제를 용융시킨 다음 혼합할 수 있다.

- [186] 이 중 예를 들어, 상기 첨가제는 용매에 용해된 용액 상태로 혼합될 수 있다. 이때, 용매로는 건조과정의 용이성과 용매 회수 시스템의 비용을 고려하여 물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 용액은 상기 첨가제와 함수겔 중합체를 반응조에 넣고 혼합하거나, 믹서에 함수겔 중합체를 넣고 용액을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 함수겔 중합체와 용액을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [187]
- [188] 상기 함수겔 중합체과 첨가제를 혼합한 후에, 이러한 혼합물을 분쇄하여 함수 고흡수성 수지 입자 및 첨가제가 혼합된 분쇄물을 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 분쇄 단계는 분쇄된 함수 고흡수성 수지 입자가 정상 입자 수준의 입도를 갖도록 수행될 수 있다.
- [189] 이때, 분쇄하기 위해 사용되는 분쇄기는 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.
- [190] 또는 분쇄기로, 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 수도 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.
- [191] 이 중에서, 상기 분쇄는 초퍼(chopper), 보다 구체적으로는 미트 초퍼(meat chopper)에 의해 수행될 수 있다. 이때, 상기 미트 초퍼는 2개 이상의 다공판을 포함하고, 보다 구체적으로 상기 미트 초퍼는 2개 이상의 다공판을 포함하는 세절 모듈을 포함하고, 상기 2개 이상의 다공판 각각은 함수겔 중합체가 통과될 수 있는 일정한 크기를 갖는 다수의 세절공을 구비하고 있는 것일 수 있다. 또한, 상기 다공판 각각의 세절공의 홀 크기(hole size)는 0.2 mm 내지 5 mm일 수 있다. 다시 말하여, 상기 분쇄는 상기 첨가제가 혼합된 함수겔 중합체가 다공판의 세절공을 통과하면서 분쇄될 수 있도록 밀어내는 방식에 의해 수행된다고 볼 수 있다. 이때, 상기 함수겔상 중합체를 밀어내기 위해 압출기가 사용될 수 있는데, 예를 들어 단일 또는 다중 스크류형 압출기가 사용될 수 있다.
- [192] 예를 들어, 상기 카르복실산계 첨가제와 혼합된 함수겔 중합체는 제1 다공판 및 제2 다공판을 포함하는 미트 초퍼를 사용하여 분쇄될 수 있다. 상기 제1 다공판 및 상기 제2 다공판 각각에 구비된 세절공의 홀 크기(hole size, 홀의 직경을 의미함)는 서로 동일하거나 또는 상이할 수 있고, 이때 분쇄의 용이성을 위해 상기 제2 다공판에 구비된 세절공의 홀 크기가 상기 제1 다공판에 구비된 세절공의 홀 크기에 비해 작은 것이 바람직하다. 예를 들어, 상기 제1 다공판에 구비된 세절공의 홀 크기는 약 1.5 mm 내지 약 5 mm이고, 상기 제2 다공판에 구비된 세절공의 홀 크기는 약 0.2 mm 내지 약 1.2 mm일 수 있다.



[193] 이와 같이, 상기 카르복실산계 첨가제와 혼합된 함수겔 중합체를 홀 크기가 1.5 mm 내지 5 mm인 다수의 세절공을 구비한 제1 다공판에 1차적으로 통과시킨 후, 홀 크기가 0.2 mm 내지 1.2 mm인 다수의 세절공을 구비한 제2 다공판에 2차적으로 통과시켜 분쇄를 진행할 경우, 건조 이후 제품과 동일 수준의 입도 분포가 구현되어 건조체를 분쇄하는 공정을 생략할 수 있고, 이에 따라 미분 발생을 근본적으로 방지할 수 있다는 장점이 있다.

[194]

[195] 여기서, 분쇄물에 포함되어 있는 "함수 고흡수성 수지 입자"는 수분 함량(함수율)이 약 30 중량% 이상인 입자로, 함수겔 중합체가 건조 공정 없이 입자 형태로 분쇄된 것이므로, 상기 함수겔 중합체와 마찬가지로 30 내지 70 중량%의 함수율을 가질 수 있다.

[196] 또한, 상기 함수 고흡수성 수지 입자는 정상 입자 수준의 입자 크기로, 즉, 150  $\mu\text{m}$  내지 850  $\mu\text{m}$ 의 입경을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 분쇄물은 총중량 대비 150  $\mu\text{m}$  내지 850  $\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 함수 고흡수성 수지 입자를 90 중량% 이상, 92 중량% 이상, 93 중량% 이상, 94 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상 포함할 수 있다. 이러한 수지 입자의 입경은 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 220.3 방법에 따라 측정될 수 있다. 또는, 상기 분쇄물에서의 150  $\mu\text{m}$  내지 850  $\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 함수 고흡수성 수지 입자의 함량은 고흡수성 수지 조성물 제조 시 건조 및 표면가교 공정 이후 추가적인 분쇄 공정을 진행하지 않는다는 점을 고려할 때 최종 제조된 고흡수성 수지 조성물에서의 150  $\mu\text{m}$  내지 850  $\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 고흡수성 수지 입자의 함량과 동일하다고 볼 수 있다.

[197]

[198] 한편, 상기 분쇄물에 포함된 첨가제 중 적어도 일부는 상기 함수 고흡수성 수지 입자의 표면에 존재할 수 있다. 여기서, "상기 첨가제 중 적어도 일부가 함수 고흡수성 수지 입자의 표면에 존재한다"는 의미는, 상기 첨가제 중 적어도 일부가 상기 함수 고흡수성 수지 입자의 표면에 흡착 또는 결합되어 있음을 의미한다. 구체적으로, 상기 첨가제는 상기 고흡수성 수지의 표면에 물리적으로 또는 화학적으로 흡착되어 있을 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 첨가제의 친수성 작용기는 상기 고흡수성 수지 표면의 친수성 부분에 쌍극자-쌍극자 인력(Dipole-dipole interaction)과 같은 분자간 힘에 의해 물리적으로 흡착되어 있을 수 있다. 이와 같이, 상기 첨가제의 친수성 부분은 상기 고흡수성 수지 입자의 표면에 물리적으로 흡착되어 표면을 감싸고, 첨가제의 소수성 부분은 수지 입자의 표면에 흡착되지 않아, 수지 입자는 일종의 마이셀(micelle) 구조의 형태로서 첨가제가 코팅되어 있을 수 있다. 이는 상기 카르복실산계 첨가제가 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 중합 공정 중에 투입되는 것이 아니라 중합체 형성 이후 투입되기 때문으로, 상기 첨가제가 중합 공정 중에 투입되어 중합체 내부에 상기 첨가제가 존재하는 경우에 비해, 함수 고흡수성 수지

입자들끼리 재응집되는 현상이 보다 억제될 수 있다.

[199]

[200] (단계 3)

[201] 상기 단계는 상기 분쇄물에 표면 가교제를 혼합 후 건조하여, 표면 중 적어도 일부에 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지 입자 및 상기 첨가제가 포함된 고흡수성 수지 조성물을 제조하는 단계로, 상기 분쇄물을 표면 가교제의 존재 하에 상기 함수 고흡수성 수지 입자의 수분을 건조하면서 동시에 상기 고흡수성 수지 입자의 표면에 표면 가교층을 형성시키는 단계이다.

[202] 구체적으로, 상기 분쇄물의 건조는, 제조된 고흡수성 수지 조성물에 포함되어 있는 복수 개의 고흡수성 수지 입자들 각각의 함수율이 약 10 중량% 이하, 구체적으로, 약 0.01 내지 약 10 중량%가 되도록 수행될 수 있다.

[203] 또한, 상기 고흡수성 수지 입자에 포함되어 있는 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교되어, 상기 고흡수성 수지 입자의 표면 중 적어도 일부에 표면 가교층이 형성될 수 있다. 이는 고흡수성 수지 입자의 표면 가교 밀도를 높이기 위한 것으로, 상기와 같이 고흡수성 수지 입자가 표면 가교층을 더 포함하는 경우, 내부보다 외부의 가교 밀도가 높은 구조를 갖게 된다.

[204]

[205] 상기 표면 가교제로는 기존부터 고흡수성 수지의 제조에 사용되던 표면 가교제를 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 가교제는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 트리프로필렌 글리콜 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 폴리올; 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 글리세롤 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 카보네이트계 화합물; 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르 등의 에폭시 화합물; 옥사졸리디논 등의 옥사졸린 화합물; 폴리아민 화합물; 옥사졸린 화합물; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리디논 화합물; 또는 환상 우레아 화합물; 등을 포함할 수 있다.

[206] 구체적으로, 상기 표면 가교제로 상술한 표면 가교제 중 1종 이상, 또는 2종 이상, 또는 3종 이상이 사용될 수 있는데, 예를 들어, 프로필렌 글리콜, 에틸렌 카보네이트가 같이 사용될 수 있다.

[207] 이러한 표면 가교제는 상기 분쇄물 100 중량부에 대하여 약 0.001 내지 약 5 중량부로 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 가교제는 상기 분쇄물 100 중량부에 대하여 0.005 중량부 이상, 0.01 중량부 이상, 또는 0.05 중량부 이상이고, 5 중량부 이하, 3 중량부 이하, 또는 1 중량부 이하의 함량으로 사용될 수 있다. 표면 가교제의 함량 범위를 상술한 범위로 조절하여 우수한 흡수 제반 물성을 나타내는 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

[208]

- [209] 또한, 상기 표면 가교제에 무기물질을 추가하여 수행될 수 있다. 즉, 상기 표면가교제 및 무기 물질의 존재 하에서, 상기 함수 고흡수성 수지 입자의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계를 수행할 수 있다.
- [210] 이러한 무기 물질로 실리카(silica), 클레이(clay), 알루미나, 실리카-알루미나 복합재, 티타니아, 아연산화물 및 알루미늄 설페이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 무기 물질을 사용할 수 있다. 상기 무기 물질은 분말 형태 또는 액상 형태로 사용할 수 있으며, 특히 알루미나 분말, 실리카-알루미나 분말, 티타니아 분말, 또는 나노 실리카 용액으로 사용할 수 있다. 또한, 상기 무기 물질은 상기 분쇄물 100 중량부에 대하여 약 0.001 내지 약 1 중량부의 함량으로 사용될 수 있다.
- [211] 또한, 상기 표면 가교제를 분쇄물에 혼합하는 방법에 대해서는 그 구성의 한정은 없다. 예를 들어, 표면 가교제와 분쇄물을 반응조에 넣고 혼합하거나, 분쇄물에 표면 가교제를 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 분쇄물과 표면 가교제를 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [212] 상기 표면 가교제와 분쇄물을 혼합 시, 추가로 물 및/또는 메탄올을 함께 혼합하여 첨가할 수 있다. 물 및 메탄올을 첨가하는 경우, 표면 가교제가 고흡수성 수지 조성물에 골고루 분산될 수 있는 이점이 있다. 다르게는, 상기 표면 가교제를 물 및/또는 메탄올에 용해된 용액 상태로 혼합할 수도 있다. 이때, 추가되는 물 및 메탄올의 함량은 표면 가교제의 고른 분산을 유도하고 고흡수성 수지 조성물의 뭉침 현상을 방지함과 동시에 가교제의 표면 침투 깊이를 최적화하기 위해 적절하게 조절될 수 있다.
- [213]
- [214] 상기 건조 및 표면 가교 공정은, 유동식(moving type)으로 수행될 수 있다. 이러한 유동식(moving type) 건조는 정지식(fixed-bed type) 건조와는 건조되는 동안의 물질의 유동 유/무로 구분된다.
- [215] 구체적으로, 상기 유동식(moving type) 건조는 건조체를 기계적으로 교반하면서 건조시키는 방식을 일컫는다. 이때, 열풍이 물질을 통과하는 방향은 물질의 순환 방향과 같을 수도 있고, 상이할 수도 있다. 또는, 물질은 건조기 내부에서 순환하고, 건조기 외부의 별도의 파이프관으로 열매개 유체(열매유)를 통과시켜 물질을 건조시킬 수도 있다.
- [216] 반면, 정지식(fixed-bed type) 건조는 공기가 통할 수 있는 다공 철판과 같은 바닥에 건조시키고자 하는 물질을 정지시킨 상태에서, 아래에서 위로 열풍이 물질을 통과하여 건조시키는 방식을 일컫는다.
- [217] 따라서, 상기 단계에서 건조시키고자 하는 분쇄물 내의 함수 고흡수성 수지 입자들간의 응집 현상을 방지하고, 빠른 시간 내 건조를 완료할 수 있다는 측면에서 유동식 건조 방식으로 분쇄물을 건조하는 것이 바람직하다.
- [218] 이러한 유동식 건조 방식에 의해 건조가 가능한 장치로는, 횡형 믹서(Horizontal-type Mixer), 로터리 킬른(Rotary kiln), 패들 드라이어(Paddle

Dryer), 스팀 튜브 드라이어(Steam tube dryer), 또는 일반적으로 사용하는 유동식 건조기 등이 사용될 수 있다.

- [219] 이때, 건조기 내의 온도를 높이기 위한 승온 수단은 특별히 한정되지 않는다. 열매체를 공급하거나, 열원을 직접 공급하여 가열할 수 있다. 이때, 사용 가능한 열매체의 종류로는 스팀, 열풍, 뜨거운 기름과 같은 승온한 유체 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 또한 공급되는 열매체의 온도는 열매체의 수단, 승온 속도 및 승온 목표 온도를 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 한편, 직접 공급되는 열원으로는 전기를 통한 가열, 가스를 통한 가열 방법을 들 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.
- [220] 또한, 건조와 표면 가교 공정을 동시에 수행하기 위해서, 상기 건조는 80°C 내지 250°C 온도에서 10 분 내지 3 시간 동안 진행될 수 있다.
- [221] 구체적으로, 상기 건조기 내의 온도가 80°C 내지 250°C일 수 있다. 상기 건조기 내의 온도가 지나치게 낮은 경우 건조 시간이 지나치게 길어질 수 있고, 상기 건조 온도가 지나치게 높은 경우, 중합체 표면만 건조되어, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 따라서 바람직하게 상기 건조기 내의 온도는 약 100°C 내지 약 240°C의 온도에서, 더욱 바람직하게는 약 150°C 내지 약 220°C의 온도에서 진행될 수 있다.
- [222] 또한, 건조 시간의 경우에는 공정 효율 등을 고려하여 약 10 분 내지 약 100 분, 또는 약 30 분 내지 약 80 분 동안 건조될 수 있다.
- [223]
- [224] 한편, 상기 고흡수성 수지 조성물에 포함된 첨가제 중 적어도 일부는 상기 고흡수성 수지 입자의 표면에 존재할 수 있다. 따라서, 제조된 고흡수성 수지 입자의 표면 중 적어도 일부에는 상기 첨가제가 흡착 또는 결착되어 있을 수 있고, 다른 일부에는 표면 가교층이 형성되어 있을 수 있다.
- [225] 또한, 상기 방법으로 제조된 고흡수성 수지 조성물은, 상기 고흡수성 수지 입자 및 상기 카르복실산계 첨가제 이외에, 상기 첨가제가 함수겔 중합체와 함께 분쇄 이후 건조되는 과정에서 B<sub>1</sub>의 에스테르 결합이 분해되어 형성되는 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [226] 구체적으로, 상기 첨가제가 n이 1이고, B<sub>1</sub>이 -OCO-인 화합물인 경우, 상기 고흡수성 수지 조성물은 A-OH 구조의 알코올과 HOOC-B<sub>2</sub>-C 구조의 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [227] 또한, 상기 첨가제가 n이 1이고, B<sub>1</sub>이 -COO-인 화합물인 경우, 상기 고흡수성 수지 조성물은 A-COOH 구조의 카르복실산과 HO-B<sub>2</sub>-C 구조의 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [228] 또한, 상기 첨가제가 n이 1이고, B<sub>1</sub>이 -COOCH(R<sub>1</sub>)COO-인 화합물인 경우, 상기 고흡수성 수지 조성물은 A-COOH 구조의 카르복실산과 HOCH(R<sub>1</sub>)COO-B<sub>2</sub>-C 구조의 화합물을 더 포함할 수 있다.
- [229] 이와 같이, 상기 고흡수성 수지 조성물이 첨가제 분자 내 에스테르 결합이

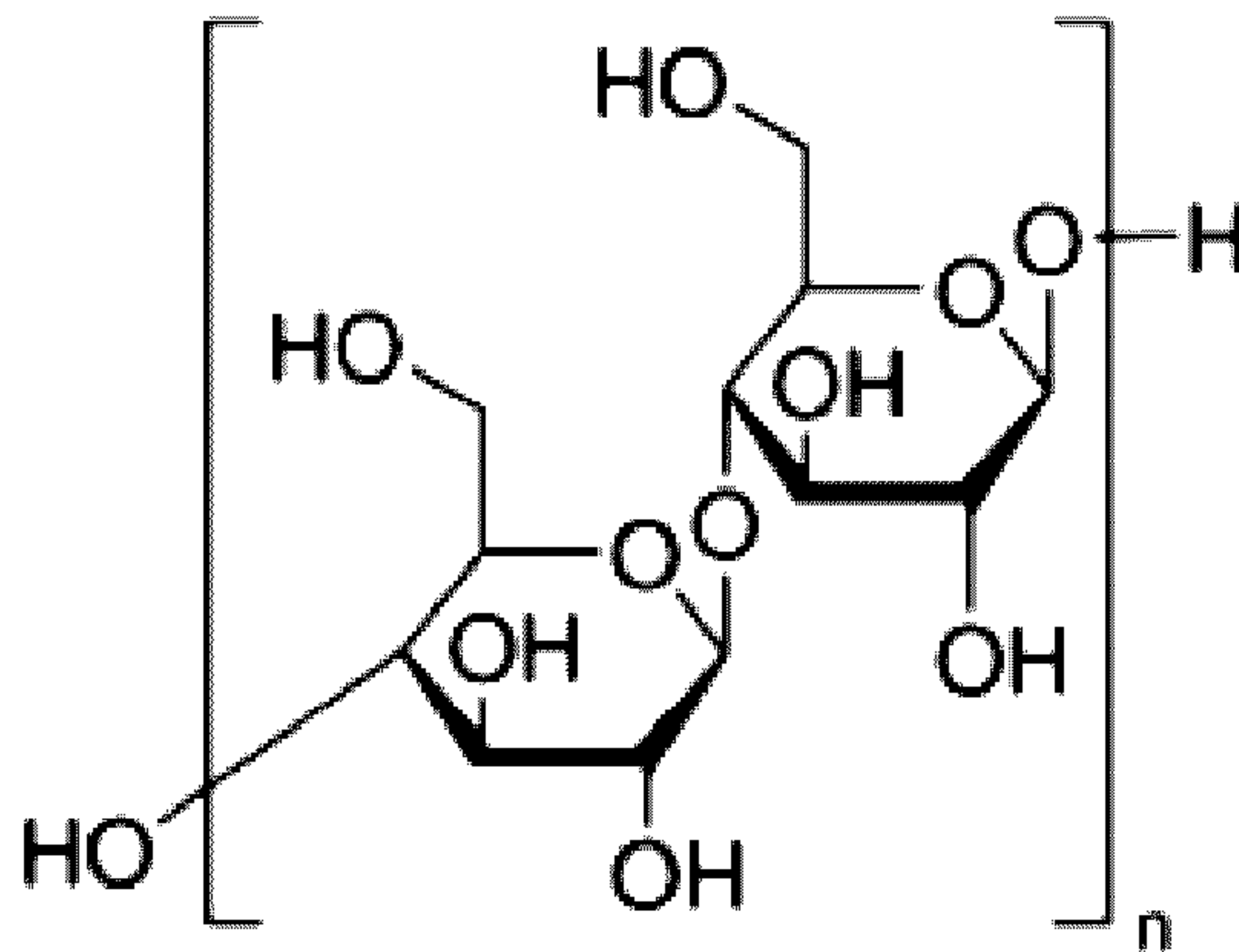
분해되어 형성되는 화합물을 더 포함함으로써, 첨가제들의 이동도(mobility)가 증가되어, 분쇄 이후 재응집 되는 현상이 더욱 방지될 수 있다.

[230]

[231] 또한, 상기 제조 방법 공정 중 미세결정질 셀룰로오스(Microcrystalline Cellulose)와 같은 분자 내 다수의 하이드록시기 함유 글루코스 유닛(glucose unit)을 갖는 화합물은 사용되지 않을 수 있다. 예를 들어, 상기 고흡수성 수지 조성물이 FMC사에서 입수 가능한 하기 화학식 3으로 표시되는 아비셀(AVICEL)<sup>®</sup>PH-101과 같은 평균 입경이 1 내지 10  $\mu\text{m}$ 의 미세결정질 셀룰로오스를 포함하는 경우 다수의 하이드록시기로 인하여 최종 제조된 고흡수성 수지 입자간의 응집이 억제되지 못하여 상술한 첨가제에 의한 효과가 효과적으로 발현되지 않을 수 있다.

[232] [화학식 3]

[233]



[234]

[235] 상기와 같이, 일 구현예에 따라 제조된 고흡수성 수지 조성물 내대부분이 정상 입자이고 미분 함량은 낮아, 상기 분쇄물의 건조 이후에, 추가적인 분쇄 단계를 포함하지 않을 수 있다. 이에 따라, 추가적인 분급 단계 또한 포함하지 않을 수 있다. 즉, 추가적인 분쇄/분급 단계 없이도 제품에 적용 가능한 고흡수성 수지 조성물의 제조가 가능하나, 제품이 적용되는 용도 및 필요에 따라, 미분쇄를 추가적으로 실시하거나, 분급 공정을 추가적으로 실시할 수도 있다.

[236]

[237] 한편, 상기의 제조 방법으로 제조된 고흡수성 수지 조성물은, 별도의 분급 공정 없이도 미분 함량이 낮고, 종래 방법으로 제조한 고흡수성 수지 조성물 대비 제반 물성인 보수능(CRC)과 가압흡수능(AUP)이 동등 수준 이상일 수 있다. 또한, 상기 고흡수성 수지 조성물은 높은 겉보기 밀도(bulk density)를 가지면서도, 동등 수준의 표면장력을 나타낸다는 특징이 있다. 이는, 상기 카르복실산계 첨가제에 포함되어 있는 소수성 작용기인 A 부분이 분쇄된 고흡수성 수지 입자의 표면에 소수성을 부여하여 입자간 마찰력을 완화시켜 고흡수성 수지의 겉보기 밀도를 증가시키면서도, 첨가제에 포함되어 있는

친수성 작용기 C 부분 또한 고흡수성 수지 입자에 결합되어 수지의 표면 장력이 저하되지 않도록 하기 때문이다.

[238]

[239] 구체적으로, 상기와 같이 제조된 고흡수성 수지 조성물은, 총중량 대비 150  $\mu\text{m}$  내지 850  $\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 고흡수성 수지 입자, 즉 정상 입자를 90 중량% 이상, 91 중량% 이상, 또는 91.5 중량% 이상 포함할 수 있다.

[240] 또한, 상기 고흡수성 수지 조성물은, 총중량 대비 150  $\mu\text{m}$  미만의 입경을 갖는 미분을 약 10 중량% 미만, 구체적으로는 약 5 중량% 미만, 보다 구체적으로는 약 4 중량%, 보다 구체적으로는 약 3 중량% 미만으로 포함할 수 있다. 이는 함수겔 중합체를 건조한 이후 분쇄하여 고흡수성 수지를 제조하는 경우 약 10 중량% 내지 약 20 중량%의 미분을 갖는 것과는 대조적이다.

[241] 또한, 상기 고흡수성 수지 조성물은, EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정된 보수능(CRC)이 25 g/g 이상, 27 g/g 이상, 또는 28 g/g 이상이면서 45 g/g 이하의 범위를 가질 수 있다.

[242] 또한, 상기 고흡수성 수지 조성물은, EDANA 법 WSP 242.3에 따라 측정된 0.7 psi에서의 가압흡수능(AUP)이 18 g/g 이상, 19 g/g 이상 또는 20 g/g 이상이면서, 26 g/g 이하, 25 g/g 이하, 또는 24 g/g 이하일 수 있다.

[243] 또한, 상기 고흡수성 수지 조성물은, 겉보기 밀도(bulk density)가 0.5 내지 0.8 g/ml일 수 있다. 이때, 겉보기 밀도는, 고흡수성 수지 조성물 약 100g을 깔때기 형태의 벌크 밀도 측정기기에 넣고 100 ml 용기에 흘러내린 후 용기 내에 들어간 고흡수성 수지의 중량을 측정하였다. 즉, 겉보기 밀도는 (고흡수성 수지 조성물 중량)/(용기 부피, 100 ml)로 계산된다. 보다 구체적으로는, 상기 고흡수성 수지 조성물은 겉보기 밀도(bulk density)가 0.65 내지 0.73 g/ml, 또는 0.68 내지 0.72 g/ml일 수 있다.

[244] 또한, 상기 고흡수성 수지 조성물은, 표면 장력이 68 mN/m 이상 72 mN/m 미만일 수 있다. 이때, 표면 장력은, 고흡수성 수지 0.5 g을 0.9% 염수 40 mL에 넣고, 350 rpm 속도로 3분간 교반한 다음, 팽윤된 고흡수성 수지가 포함된 염수에 대해 표면장력측정기로 측정할 수 있다.

[245]

[246] 이하, 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예들이 제시된다. 그러나 하기의 실시예들은 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 발명을 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[247]

[248] 실시예 - 고흡수성 수지 조성물의 제조

[249] 실시예 1

[250] (단계 1)

[251] 교반기, 온도계를 장착한 3L 유리 용기에 아크릴산 100 g(1.388 mol), 내부 가교제 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Mn= 508) 0.26 g, 광중합 개시제

디페닐(2, 4,6-트리메틸벤조일)포스핀옥사이드 0.008 g, 열중합 개시제 과황산나트륨 0.2 g, 32%의 가성소다 용액 123.5 g을 상온에서 혼합하여, 단량체 조성물을 제조하였다(아크릴산의 중화도: 70 몰%, 고형분 함량: 45 중량%).

[252] 이후, 상기 단량체 조성물을 폭 10 cm, 길이 2 m의 벨트가 50 cm/min의 속도로 회전하는 컨베이어 벨트 상에 500 ~ 2000 mL/min의 속도로 공급하였다. 그리고, 상기 단량체 조성물의 공급과 동시에 10 mW/cm<sup>2</sup>의 세기를 갖는 자외선을 조사하여 60 초 동안 중합 반응을 진행하여, 함수율이 55 중량%인 함수겔 중합체를 얻었다.

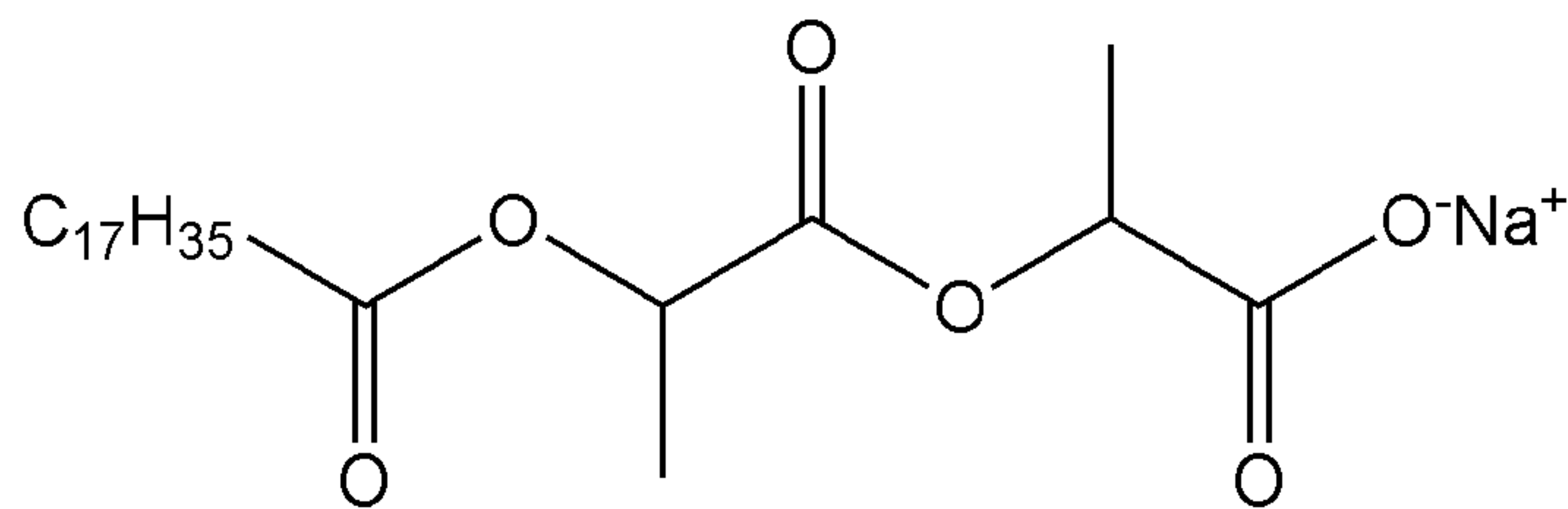
[253]

[254] (단계 2)

[255] 다음으로, 상기 중합 반응을 통해 얻은 함수겔 중합체에 하기 화학식 1-6으로 표시되는 소듐 스테아로일-2-락틸레이트(Sodium stearoyl-2-lactylate, Almax-6900, 일신웰스 사 제조, 융점: 48-51°C)를 상기 함수겔 중합체 100 중량부 대비 0.3 중량부가 되도록 고온의 물에 수용액 형태로 혼합한 후, 미트 초퍼(meat chopper)를 이용하여 150 μm 내지 850 μm의 입경을 갖는 입자가 되도록 분쇄하였다. 이때, 사용한 미트 초퍼는 복수 개의 다공판을 포함하는 세절 모듈을 포함하고, 각각의 다공판은 다수 개의 세절공이 형성되어 있어, 함수겔 중합체가 다수 개의 세절공을 통해 세절된 상태로 배출되게 된다. 구체적으로, 제조된 함수겔 중합체를 세절공의 홀 크기(hole size)는 2 mm인 다공판을 1차적으로 통과시킨 후, 세절공의 홀 크기가 0.5 mm인 다공판을 2차적으로 통과시켜, 정상 입자 수준으로 분쇄하였다. 이때, 분쇄물에 포함된 함수 고흡수성 수지 입자의 함수율은 55 중량%이었다.

[256] [화학식 1-6]

[257]



[258]

[259] (단계 3)

[260] 이후, 상기 분쇄물 200 g에 초순수 4.5 g, 표면 가교제 프로필렌 글리콜 0.1 g 및 에틸렌 카보네이트 0.4 g를 혼합한 표면가교용 혼합 용액을 투여하고 1 분간 혼합하였다. 다음, 혼합물을 유동식으로 건조가 가능한 패들 드라이어(Paddle Dryer)에 투입 후 내부 온도 185°C에서 60 분 동안 혼련하여, 건조 및 표면 가교 반응을 진행하였다. 반응 완료 후 추가적인 분쇄 공정 없이 고흡수성 수지 조성물을 얻었다.

[261]

[262] 실시예 2

[263] 실시예 1에서 내부 가교제 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트를 0.15 g 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 고흡수성 수지 조성물을 제조하였다.

[264]

[265] **실시예 3**

[266] 실시예 2에서 표면가교용 혼합 용액 내 에틸렌 카보네이트를 0.5 g 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2과 동일한 방법을 사용하여 고흡수성 수지 조성물을 제조하였다.

[267]

[268] **실시예 4**

[269] 실시예 2에서 소듐 스테아로일-2-락틸레이트 대신에 소듐 C<sub>14-18</sub>-2-락틸레이트(Sodium C<sub>14-18</sub>-2-Lactylate, Almax-6600, 일신웰스 사 제조, 융점: 44-46°C) 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2과 동일한 방법을 사용하여 고흡수성 수지 조성물을 제조하였다.

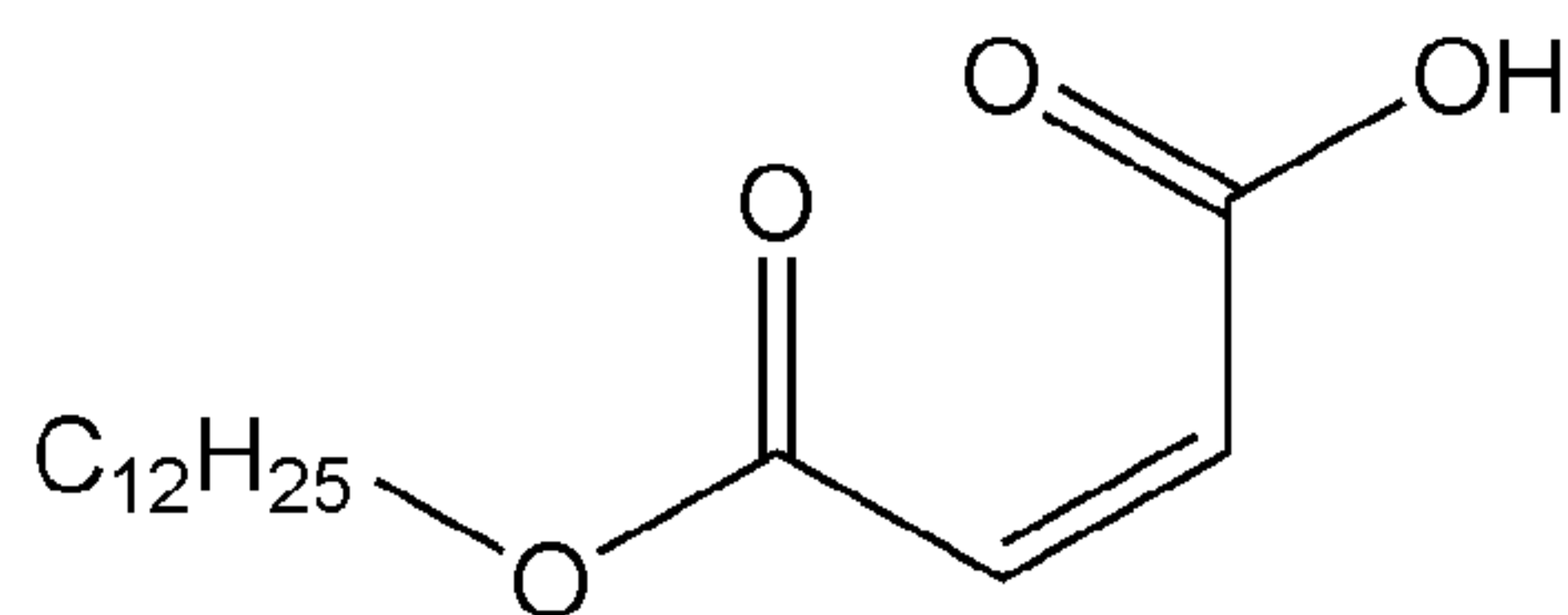
[270]

[271] **실시예 5**

[272] 실시예 2에서 소듐 스테아로일-2-락틸레이트 대신에 하기 화학식 1-1로 표시되는 모노라우릴 말리에이트(monolauryl maleate)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 2과 동일한 방법을 사용하여 고흡수성 수지 조성물을 제조하였다. 이때, 하기 화학식 1-1로 표시되는 모노라우릴 말리에이트는 말레산 무수물(Maleic acid anhydride)과 1-도데칸올을 1:1의 몰비로 혼합 후 60°C에서 3 시간동안 반응시켜 제조하였다.

[273] [화학식 1-1]

[274]



[275]

[276] **비교예 1**

[277] (중합) 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여, 함수율이 55 중량%인 함수겔 중합체를 얻었다.

[278] (**Chopping**) 다음으로, 상기 중합 반응을 통해 얻은 함수겔 중합체에 실시예 1과 동일한 함량의 물을 혼합한 후, 세절공의 홀 크기 16 mm의 다공판을 갖는 미트 초퍼(meat chopper)를 이용하여 절단하였다.

[279] (건조) 이후, 상기 절단된 함수겔 중합체 200 g에 초순수 4.5 g, 프로필렌 글리콜 0.1 g 및 에틸렌 카보네이트 0.4 g를 혼합한 표면가교용 혼합 용액을 투여하고 1 분간 혼합하였다. 다음, 혼합물을 패들 드라이어에 투입 후 건조 및 표면 가교 반응을 진행하고자 하였으나, 함수겔 중합체간 뭉침 현상으로 혼련이 진행되지



못하였다.

[280]

[281] **비교예 2**

[282] 실시예 1에서 상기 화학식 1-6으로 표시되는 소듐 스테아로일-2-락틸레이트 대신 폴리에틸렌 글리콜(Mw= 2000, Miwon Specialty Chemical Co.사 제조)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 고흡수성 수지 조성물을 제조하였으나, 초퍼 내부에 과도한 압력이 발생하여 중합체가 다공판을 통과하여 토출되지 못하고 기기가 정지되었다.

[283]

[284] **비교예 3**

[285] 실시예 1에서 상기 화학식 1-6으로 표시되는 소듐 스테아로일-2-락틸레이트 대신 Sodium polyoxyethylene(3) lauryl ether carboxylate(LCA-30D, Sanyo chemical 사 제조)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 고흡수성 수지 조성물을 제조하였다.

[286]

[287] **비교예 4**

[288] **(중합)** 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여, 함수율이 55 중량%인 함수겔 중합체를 얻었다.

[289] **(Chopping)** 다음으로, 상기 중합 반응을 통해 얻은 함수겔 중합체에 실시예 1과 동일한 함량의 물을 혼합한 후, 홀 크기가 16 mm인 다수의 세절공을 구비한 다공판을 갖는 미트 초퍼(meat chopper)를 이용하여 분쇄하였다.

[290] **(건조)** 이후, 상기 초핑된 함수겔 중합체를 200°C의 오븐에서 30 분간 정착식으로 건조시켰다.

[291] **(분쇄/분급)** 건조된 중합체를 절단식 분쇄기(PULVERISETTE 19, Fritsch 사 제조)로 입자 크기가 약 2 mm가 되도록 조분쇄한 다음 분급하여, 분급된 입자 중 850  $\mu\text{m}$  초과 입자를 롤 밀(66 F Gran-U-Lizer, MPE사 제조)로 미분쇄하였고, 이를 정상 입자 및 미분 입자로 분급하였다.

[292] **(표면 가교)** 이후, 상기 분급된 정상 입자 200 g g에 초순수 4.5 g, 프로필렌 글리콜 0.1 g 및 에틸렌 카보네이트 0.4 g를 혼합한 표면가교용 혼합 용액을 투여하고 1 분간 혼합한 다음 198°C에서 60 분 동안 컨벡션 오븐을 이용하여 표면 가교 반응을 진행하였다. 이후 이를 분급하여 150 내지 850  $\mu\text{m}$  크기의 고흡수성 수지 입자가 포함된 고흡수성 수지 조성물을 제조하였다.

[293]

[294] **시험예 1**

[295] 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 고흡수성 수지 조성물에 대하여, 아래와 같은 방법으로 원심분리 보수능(CRC) 및 가압흡수능(AUP)을 각각 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[296] (1) 원심분리 보수능 (CRC, Centrifuge Retention Capacity)

- [297] 각 수지 조성물의 무하중하 흡수 배율에 의한 보수능을 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 241.3에 따라 측정하였다.
- [298] 구체적으로, 실시예 및 비교예를 통해 각각 얻은 수지 조성물에서, #30-50의 체로 분급한 수지 조성물을 얻었다. 이러한 수지 조성물  $W_0(g)$  (약 0.2g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후, 상온에서 생리식염수(0.9 중량%)에 침수시켰다. 30분 경과 후, 원심 분리기를 이용하여 250G의 조건 하에서 상기 봉투로부터 3분간 물기를 빼고, 봉투의 질량  $W_2(g)$ 을 측정하였다. 또, 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량  $W_1(g)$ 을 측정하였다.
- [299] 얻어진 각 질량을 이용하여 하기 수학적 식 1에 따라 CRC(g/g)를 산출하였다.
- [300] [수학적 식 1]
- [301] 
$$CRC (g/g) = \{[W_2(g) - W_1(g)]/W_0(g)\} - 1$$
- [302]
- [303] (2) 가압 흡수능 (AUP: Absorbency under Pressure)
- [304] 상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지 조성물의 0.7 psi의 가압 흡수능을, EDANA법 WSP 242.3에 따라 측정하였다.
- [305] 먼저, 가압 흡수능 측정시에는, 상기 CRC 측정시의 수지
- [306] 유리 필터를 두고, 0.9 중량% 염화나트륨으로 구성된 생리식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 그 위에 직경 90mm의 여과지 1장을 실었다. 여과지 위에 상기 측정 장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1시간 동안 흡수시켰다. 1시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량  $W_4(g)$ 을 측정하였다.
- [307] 얻어진 각 질량을 이용하여 하기 수학적 식 2에 따라 가압 흡수능(g/g)을 산출하였다.
- [308] [수학적 식 2]
- [309] 
$$AUP(g/g) = [W_4(g) - W_3(g)]/W_0(g)$$
- [310]
- [311]

[표 1]

	첨가제	정상입 자 함량 (중량%)	미분 발생량 (중량%)	SAP 물성			
				CRC (g/g)	AUP (g/g)	S/T (mN/m )	BD (g/ml)
실시 예 1	소듐 스테아로일-2-락틸 레이트	91.1	2.9	28.3	20.2	72.3	0.69
실시 예 2	소듐 스테아로일-2-락틸 레이트	92.2	2.2	36.1	21.3	71.8	0.69
실시 예 3	소듐 스테아로일-2-락틸 레이트	92.0	2.3	34.9	23.8	71.7	0.69
실시 예 4	소듐 C <sub>14-18</sub> -2-락틸레이트	91.9	2.4	35.9	21.6	72.1	0.69
실시 예 5	모노라우릴 말리에이트	91.9	2.3	36.0	21.5	71.6	0.69
비교 예 1	-	측정 불가	측정 불가	측정 불가	측정 불가	측정 불가	측정 불가
비교 예 2	폴리에틸렌 글리콜	측정 불가	측정 불가	측정 불가	측정 불가	측정 불가	측정 불가
비교 예 3	소듐 폴리옥시에틸렌(3) 라우릴 에테르 카르복실레이트	92.1	3.0	26.1	20.4	61.5	0.68
비교 예 4	-	90.1	9.2	35.8	22.9	71.9	0.67

[312]

[313] 상기 표 1에서 나타난 바와 같이, 함수겔 중합체 분쇄 시 상기 카르복실산계 첨가제를 투입하여 고흡수성 수지 조성물을 제조한 실시예의 경우, 이러한 첨가제를 사용하지 않은 비교예 1 및 폴리에틸렌 글리콜을 사용한 비교예 2와는 달리, 함수겔 중합체 분쇄 후 이러한 분쇄물의 건조 및 표면가교 공정을 동시에 수행하는 것이 가능함을 알 수 있다.

[314]

[315] 특히, 실시예에서 고흡수성 수지 조성물 제조 시 건조 및 표면가교 공정 이후 추가적인 분쇄 공정을 진행하지 않아 실시예의 최종 측정된 정상입자 함량은 (단계 2)에서 제조된 분쇄물에서의 정상입자 함량과 동일하다 볼 수 있으므로, 상기 비교예 1 및 2의 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법과는 달리 함수겔 중합체를 정상 입자까지 수준까지 분쇄할 수 있음이 확인된다.

[316]

[317] 또한, 상기 실시예에 따라 제조된 고흡수성 수지 조성물은, 소듐 폴리옥시에틸렌(3) 라우릴 에테르 카르복실레이트를 함수겔 중합체 분쇄 전 투입하여 제조된 비교예 3의 고흡수성 수지 조성물 대비, 동등 수준 이상의 보수능 및 가압흡수능을 가지면서도 동시에 표면 장력이 크고 겔보기 밀도(bulk density)가 높음을 확인할 수 있다.

[318]

[319] 또한, 상기 실시예에 따라 제조된 고흡수성 수지 조성물은, 도 1에 기재된 바와 같은 종래 공정에 따라 제조된, 구체적으로 첨가제 사용 없이 초핑한 이후 건조 후 분쇄 및 분급 공정을 거친 다음 별도로 표면가교 공정을 진행한 비교예 4의 고흡수성 수지 조성물 대비, 미분 발생량이 현저히 감소되었다.

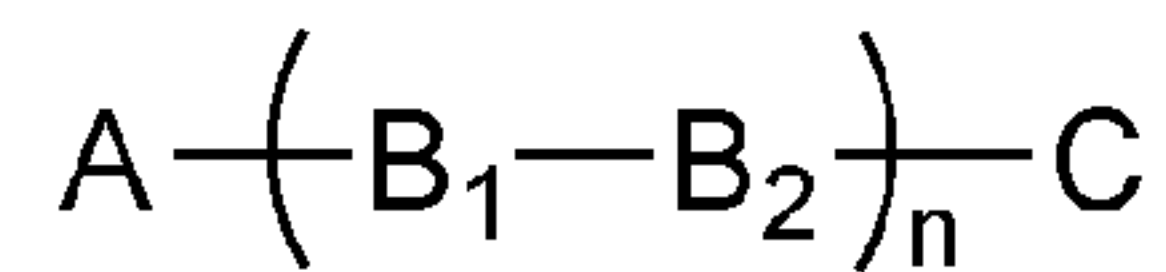
[320]

[321] 따라서, 고흡수성 수지 제조 시 상기 카르복실산계 첨가제를 함수겔 중합체 분쇄 시 첨가한 후 건조와 표면 가교 공정을 동시에 진행하는 경우, 추가적인 분쇄 공정 없이도 정상 입자 수준까지 분쇄가 가능하면서 미분발생량이 저감되고 향상된 표면 장력 및 겔보기 밀도 값을 고흡수성 수지를 제조할 수 있음을 알 수 있다.

## 청구범위

- [청구항 1] 1) 내부 가교제 및 중합 개시제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계;
- 2) 상기 함수겔 중합체를 카르복실산계 첨가제와 혼합 후 분쇄하여, 함수 고흡수성 수지 입자 및 상기 첨가제가 포함된 분쇄물을 제조하는 단계; 및
- 3) 상기 분쇄물에 표면 가교제를 혼합 후 건조하여, 표면 중 적어도 일부에 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지 입자 및 상기 첨가제가 포함된 고흡수성 수지 조성물을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 카르복실산계 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 카르복실산 및 이의 염으로 구성되는 군으로부터 선택되는 1종 이상인, 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

A는 탄소수 5 내지 21의 알킬이고,

B<sub>1</sub>은 -OCO-, -COO-, 또는 -COOCH(R<sub>1</sub>)COO-이고,

B<sub>2</sub>는 -CH<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sub>2</sub>)-, -CH=CH-, 또는 -C≡C-이고,

여기서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 4의 알킬이고,

n은 1 내지 3의 정수이고,

C는 카르복실기이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 함수겔 중합체는 함수율이 30 중량% 내지 70 중량%인, 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.

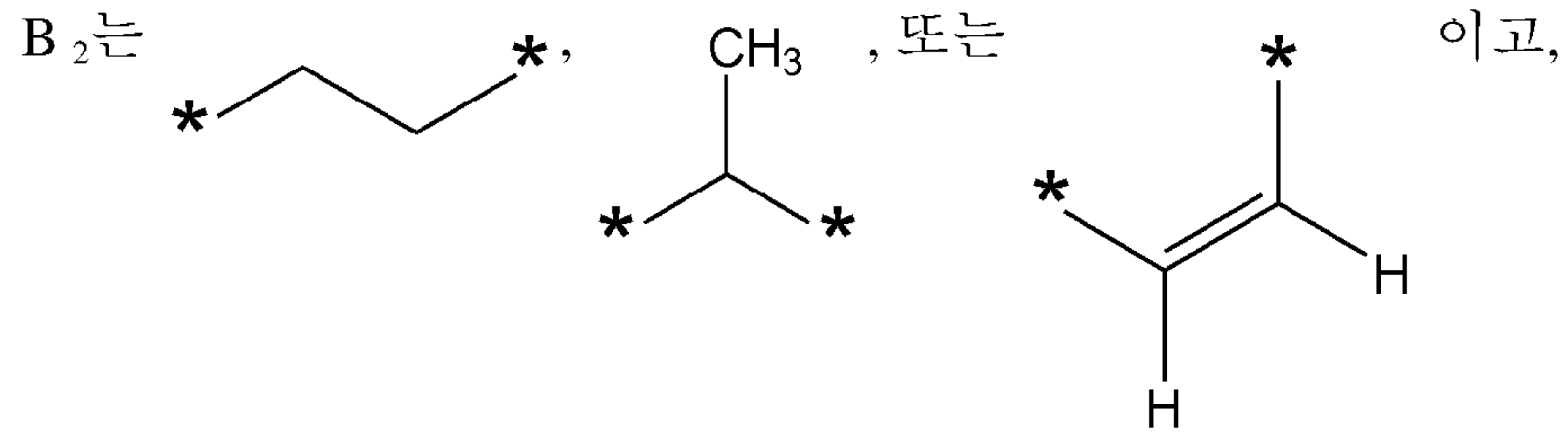
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서, A는 -C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>, -C<sub>11</sub>H<sub>23</sub>, -C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, -C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>, 또는 -C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>인, 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.

- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 화학식 1에서,

B<sub>1</sub>은 , 또는  이고,

여기서, \*는 이웃하는 원자와의 결합 사이트인,

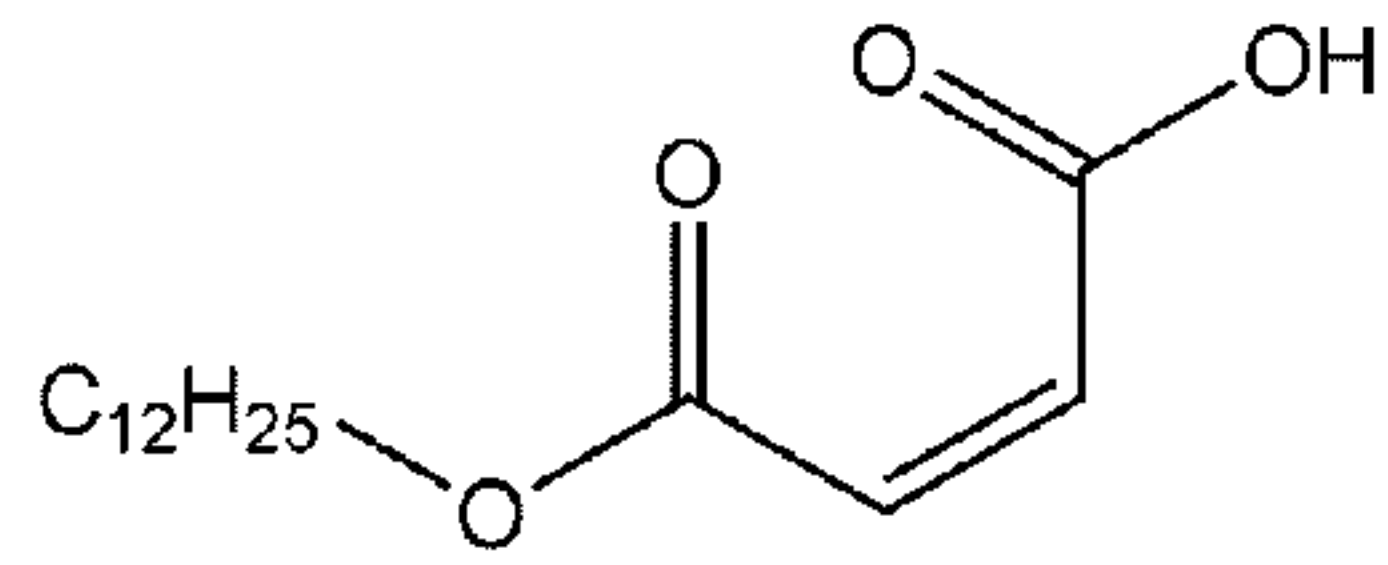
고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.  
 [청구항 5] 제1항에 있어서,  
 상기 화학식 1에서,



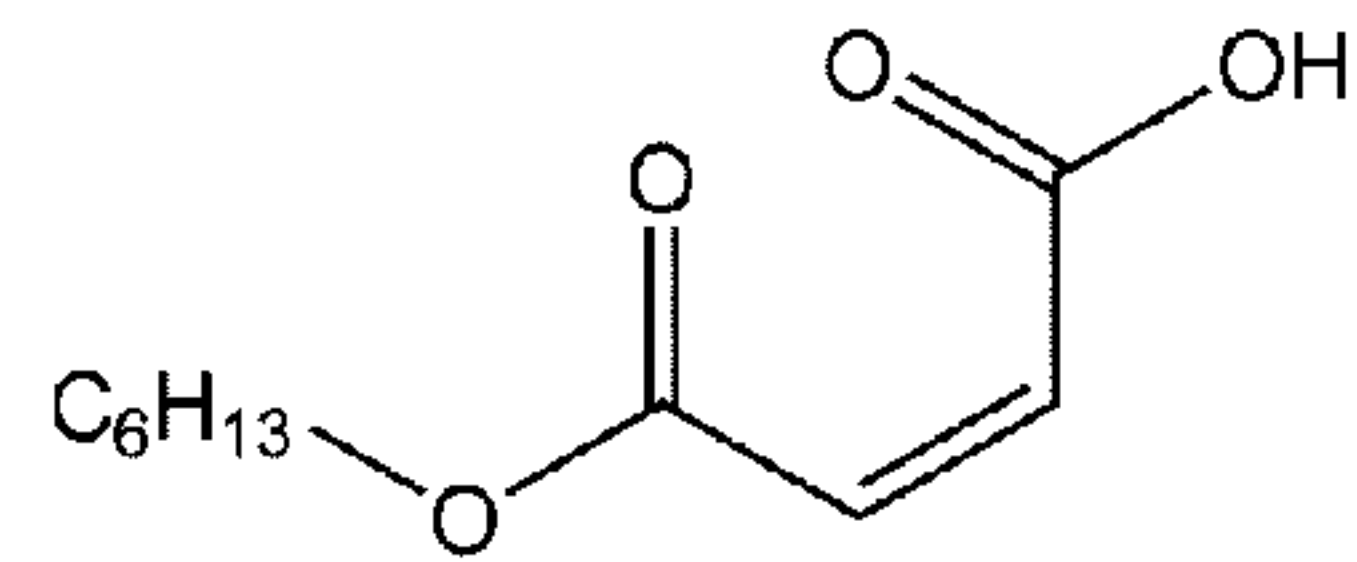
여기서, \*는 이웃하는 원자와의 결합 사이트인,  
 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,  
 상기 카르복실산계 첨가제는 상기 화학식 1로 표시되는 카르복실산, 이의  
 알칼리금속염 및 이의 알칼리토금속염으로 구성되는 군으로부터  
 선택되는 1종 이상인,  
 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.

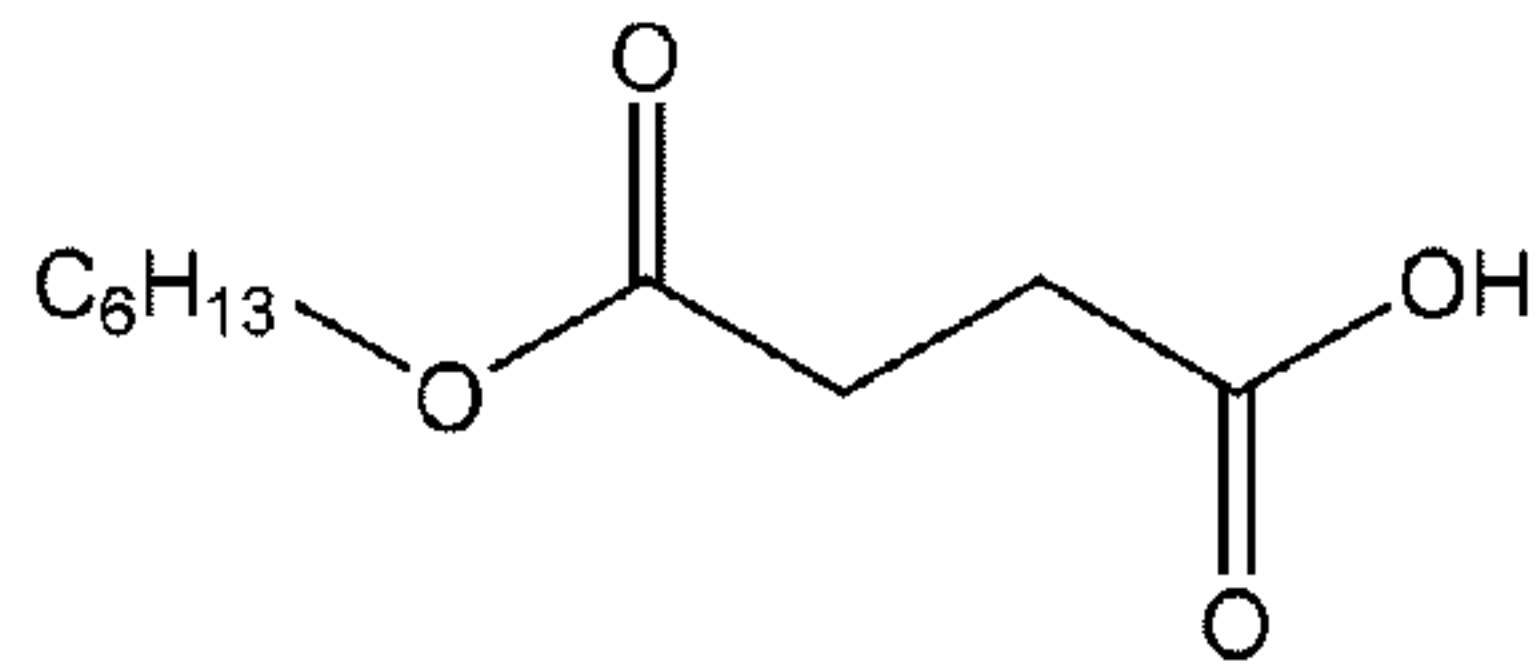
[청구항 7] 제1항에 있어서,  
 상기 카르복실산계 첨가제는 하기 화학식 1-1 내지 1-7로 표시되는  
 화합물 중 어느 하나인,  
 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법:



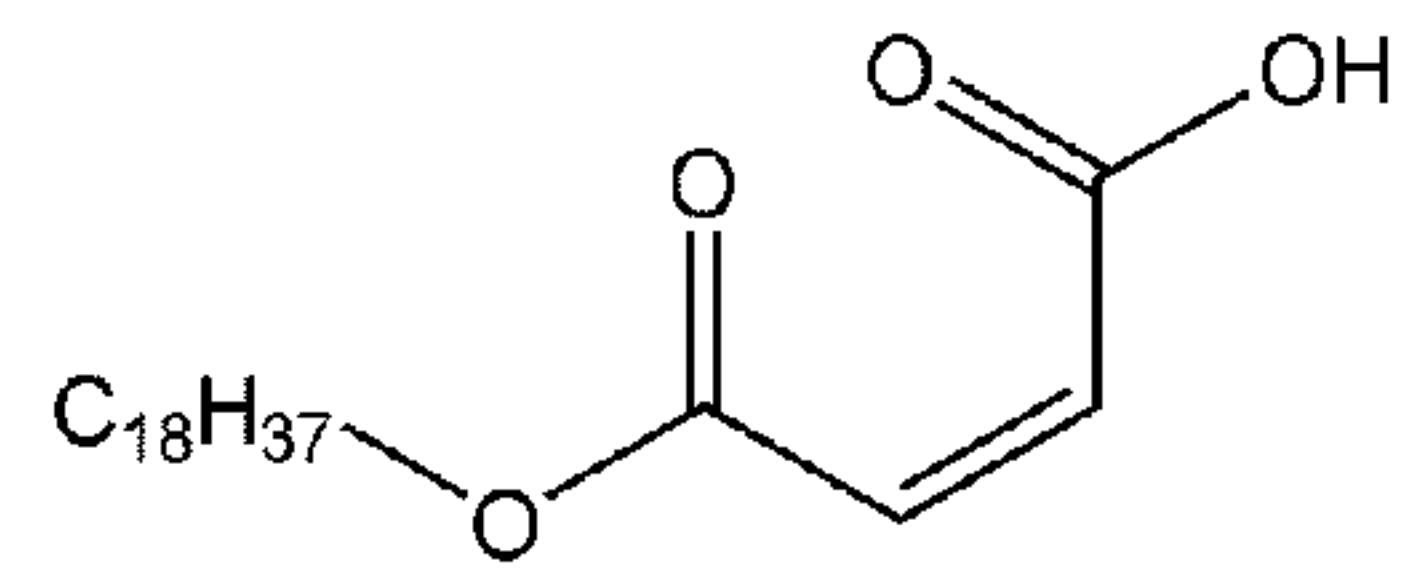
1-1



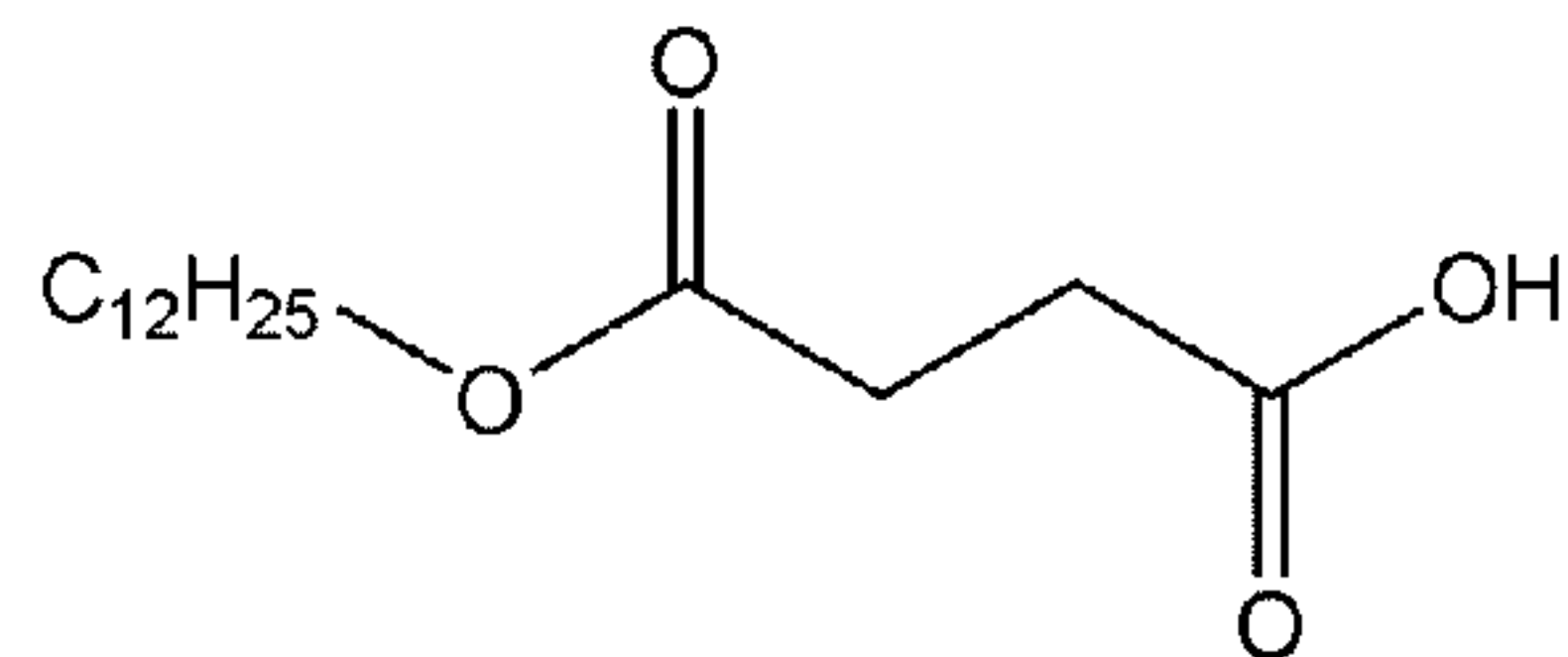
1-2



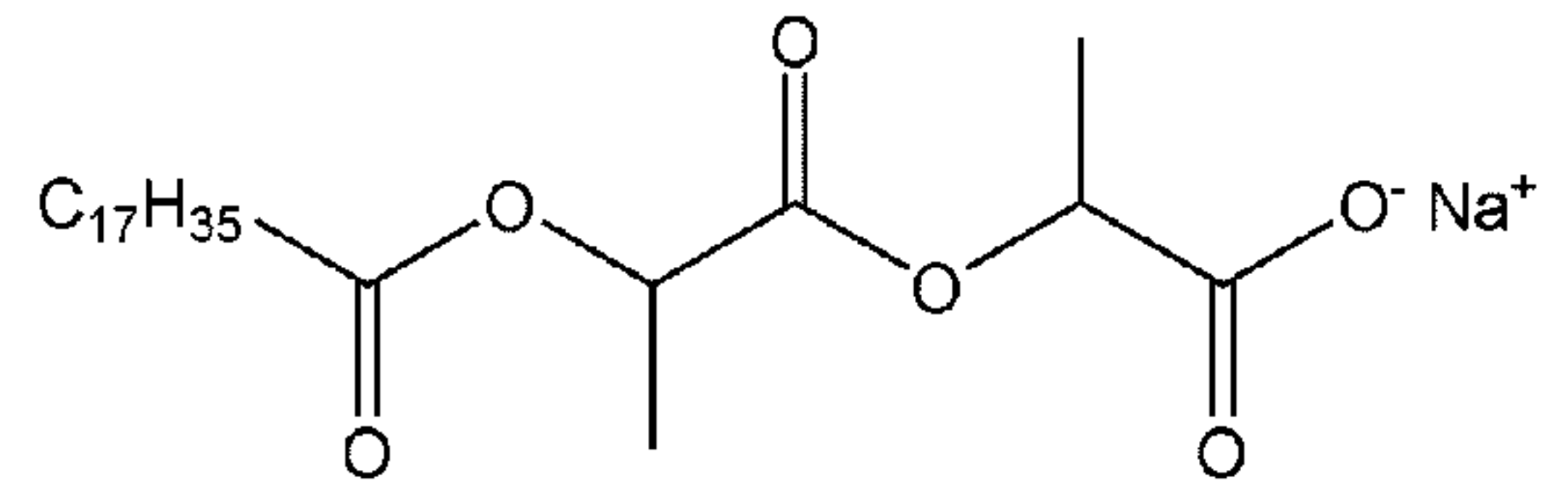
1-3



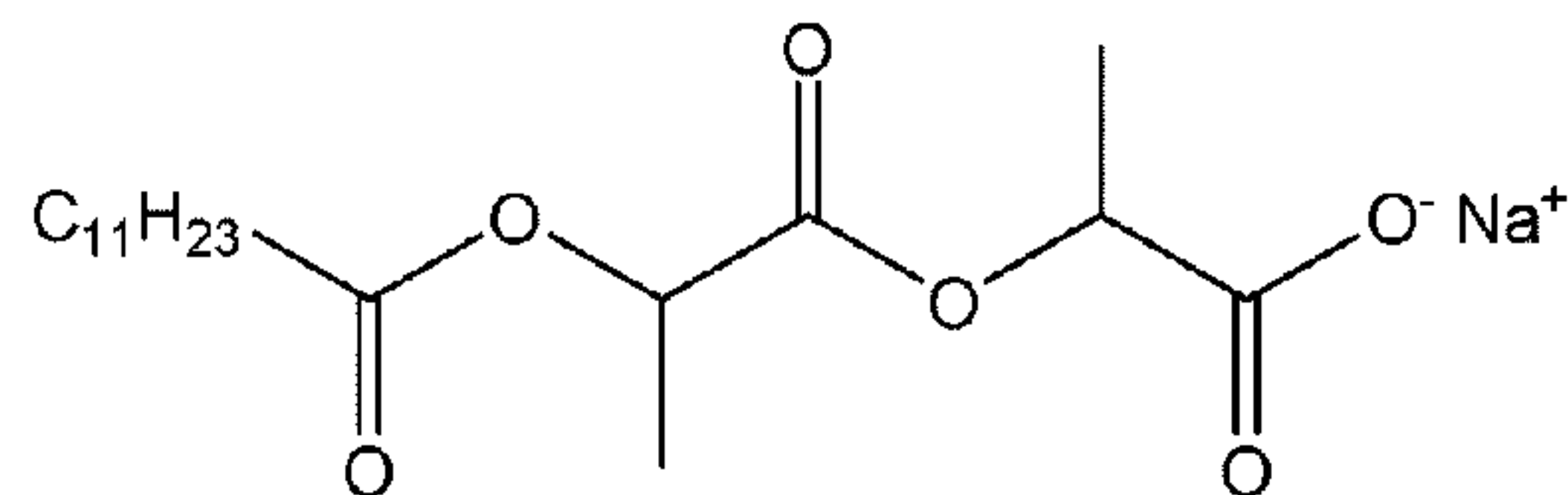
1-4



1-5



1-6



1-7

- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 카르복실산계 첨가제는 상기 함수젤 중합체 100 중량부 대비 0.01 내지 10 중량부로 사용되는,  
고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,  
상기 카르복실산계 첨가제는 용매에 용해된 용액 상태로 혼합되는,  
고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 분쇄는 미트 쇼퍼(meat chopper)에 의해 수행되는,  
고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,  
상기 미트 쇼퍼는 2개 이상의 다공판을 포함하고,  
상기 2개 이상의 다공판 각각은 일정한 크기를 갖는 다수의 세절공을 구비하고 있는 것인,  
고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,  
상기 미트 쇼퍼는 제1 다공판 및 제2 다공판을 포함하고,

상기 제1 다공판에 구비된 세절공의 홀 크기는 1.5 mm 내지 5 mm이고, 상기 제2 다공판에 구비된 세절공의 홀 크기는 0.2 mm 내지 1.2 mm인, 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.

[청구항 13] 제1항에 있어서, 상기 함수 고흡수성 수지 입자는 함수율이 30 중량% 내지 70 중량%인, 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.

[청구항 14] 제1항에 있어서, 상기 분쇄물은 총중량 대비 150  $\mu\text{m}$  내지 850  $\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 함수 고흡수성 수지 입자를 90 중량% 이상 포함하는, 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.

[청구항 15] 제1항에 있어서, 상기 분쇄물에서 첨가제 중 적어도 일부는 상기 함수 고흡수성 수지 입자의 표면에 존재하는, 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.

[청구항 16] 제1항에 있어서, 상기 표면 가교제는 상기 분쇄물 100 중량부 대비 0.001 내지 5 중량부로 사용되는, 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.

[청구항 17] 제1항에 있어서, 상기 건조는 유동식(moving type)으로 수행되는, 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.

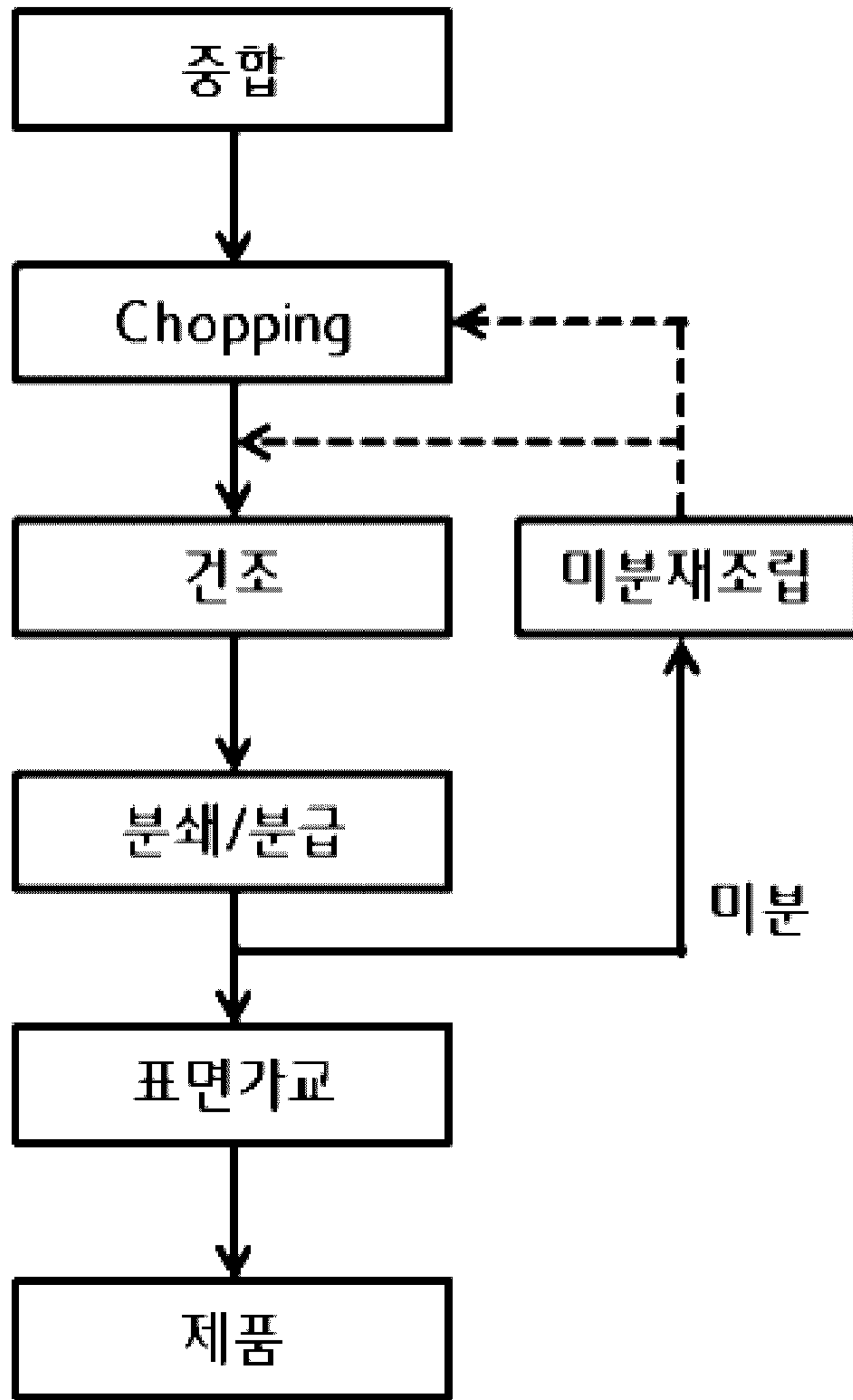
[청구항 18] 제1항에 있어서, 상기 건조는 80°C 내지 250°C 온도에서 10 분 내지 3 시간 동안 진행되는, 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.

[청구항 19] 제1항에 있어서, 제조된 고흡수성 수지 조성물은 총중량 대비 150  $\mu\text{m}$  미만의 입경을 갖는 미분을 10 중량% 미만으로 포함하는, 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.

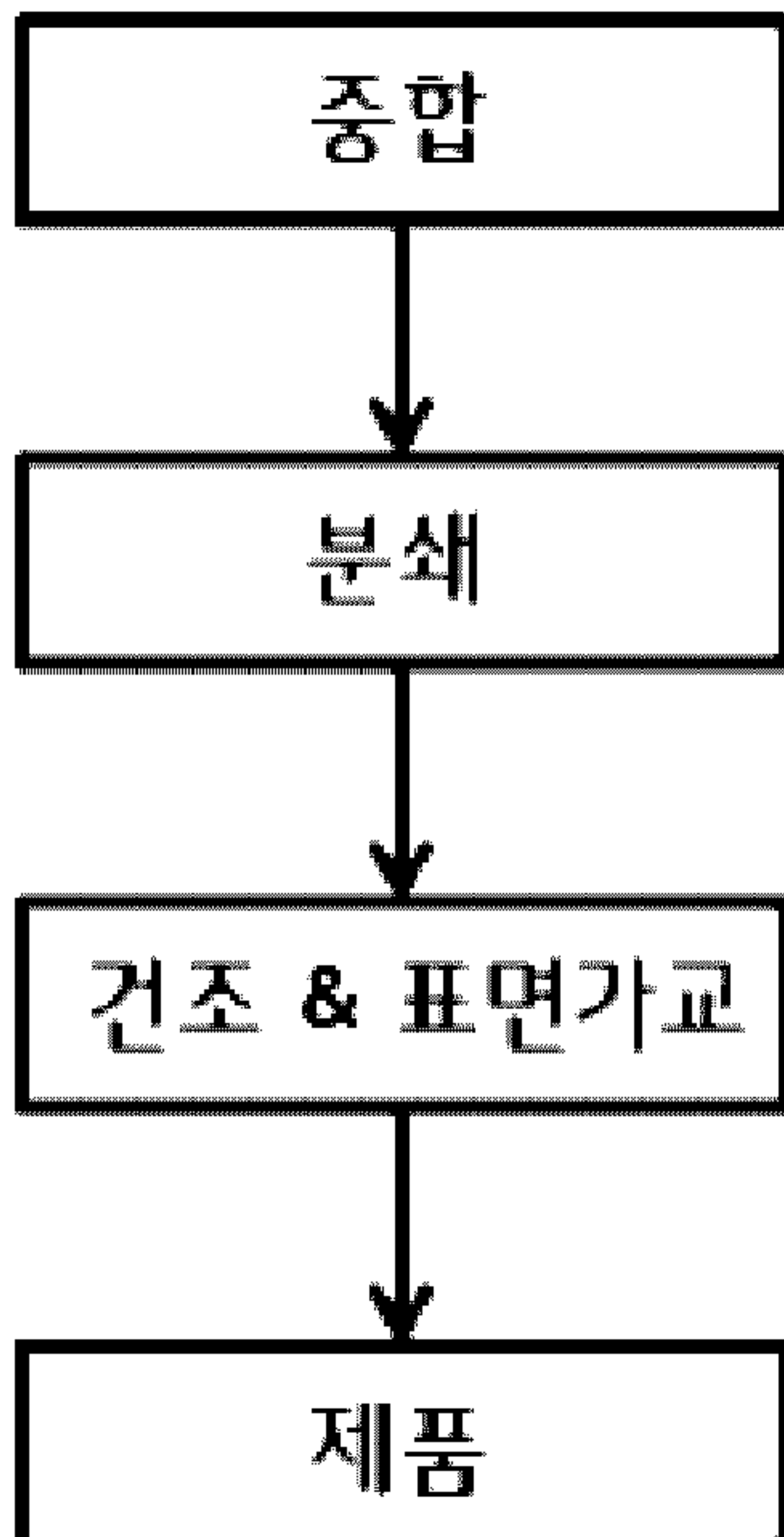
[청구항 20] 제1항에 있어서, 상기 분쇄물의 건조 이후, 추가적인 분쇄 단계를 포함하지 않는, 고흡수성 수지 조성물의 제조 방법.



[도1]



[도2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/018642

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C08K 5/11(2006.01)i; C08J 3/12(2006.01)i; C08J 3/24(2006.01)i; C08J 3/20(2006.01)i; B29B 9/12(2006.01)i; C08L 101/14(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K 5/11(2006.01); A61L 15/60(2006.01); B01J 20/24(2006.01); B01J 20/26(2006.01); C08F 10/02(2006.01); C08F 2/00(2006.01); C08F 2/44(2006.01); C08F 20/00(2006.01)		
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), STN (Registry, Caplus), Google & keywords: 고흡수성 수지(superabsorbent, SAP), 첨가제 (additive), 카르복실산(carboxylic acid), 표면(surface), 가교(crosslinking)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0067729 A (LG CHEM, LTD.) 18 June 2015 (2015-06-18) See claim 1; and paragraphs [0031], [0052], [0072]-[0073], [0090], [0061] and [0122]-[0125].	1-20
Y	WO 97-38740 A1 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 23 October 1997 (1997-10-23) See claims 1 and 7; and pages 2-3 and 6-7.	1-20
A	US 2002-0193516 A1 (BUCEVSCHI, M. D. et al.) 19 December 2002 (2002-12-19) See entire document.	1-20
A	WO 2011-038374 A2 (XIONG, H. et al.) 31 March 2011 (2011-03-31) See entire document.	1-20
A	KR 10-2011-0006771 A (LG CHEM, LTD.) 21 January 2011 (2011-01-21) See entire document.	1-20
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 <b>06 April 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>06 April 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2020/018642**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR 10-2015-0067729	A	18 June 2015	CN	105814088	A	27 July 2016	
			CN	105814088	B	16 March 2018	
			EP	3067370	A1	14 September 2016	
			EP	3067370	A4	08 November 2017	
			EP	3067370	B1	27 March 2019	
			JP	2017-502108	A	19 January 2017	
			JP	6321805	B2	09 May 2018	
			US	2016-0311985	A1	27 October 2016	
			US	9701796	B2	11 July 2017	
			WO	2015-088200	A1	18 June 2015	
WO 97-38740	A1	23 October 1997	EP	0897304	A1	24 February 1999	
			GB	2312213	A	22 October 1997	
US 2002-0193516	A1	19 December 2002	US	6833488	B2	21 December 2004	
WO 2011-038374	A2	31 March 2011	CN	102639229	A	15 August 2012	
			US	2012-0289607	A1	15 November 2012	
			WO	2011-038374	A3	06 October 2011	
KR 10-2011-0006771	A	21 January 2011	BR	PI1014798	A2	05 April 2016	
			CN	102471394	A	23 May 2012	
			EP	2455405	A2	23 May 2012	
			EP	2455405	A4	19 December 2012	
			KR	10-2013-0018350	A	20 February 2013	
			US	2012-0035294	A1	09 February 2012	
			WO	2011-007974	A2	20 January 2011	
			WO	2011-007974	A3	14 April 2011	

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> C08K 5/11(2006.01)i; C08J 3/12(2006.01)i; C08J 3/24(2006.01)i; C08J 3/20(2006.01)i; B29B 9/12(2006.01)i; C08L 101/14(2006.01)i		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08K 5/11(2006.01); A61L 15/60(2006.01); B01J 20/24(2006.01); B01J 20/26(2006.01); C08F 10/02(2006.01); C08F 2/00(2006.01); C08F 2/44(2006.01); C08F 20/00(2006.01)		
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), STN(Registry, Caplus), 구글 & 키워드: 고흡수성 수지(superabsorbent, SAP), 첨가제(additive), 카르복실산(carboxylic acid), 표면(surface), 가교(crosslinking)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0067729 A (주식회사 엔지화학) 2015.06.18 청구항 1; 단락 [0031], [0052], [0072]-[0073], [0090], [0061], [0122]-[0125]	1-20
Y	WO 97-38740 A1 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) 1997.10.23 청구항 1, 7; 페이지 2-3, 6-7	1-20
A	US 2002-0193516 A1 (BUCEVSKI, M. D. 등) 2002.12.19 전체 문헌	1-20
A	WO 2011-038374 A2 (XIONG, H. 등) 2011.03.31 전체 문헌	1-20
A	KR 10-2011-0006771 A (주식회사 엔지화학) 2011.01.21 전체 문헌	1-20
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2021년04월06일(06.04.2021)	2021년04월06일(06.04.2021)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	정다원
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		
	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0067729 A	2015/06/18	CN 105814088 A	2016/07/27
		CN 105814088 B	2018/03/16
		EP 3067370 A1	2016/09/14
		EP 3067370 A4	2017/11/08
		EP 3067370 B1	2019/03/27
		JP 2017-502108 A	2017/01/19
		JP 6321805 B2	2018/05/09
		US 2016-0311985 A1	2016/10/27
		US 9701796 B2	2017/07/11
		WO 2015-088200 A1	2015/06/18
		-----	-----
WO 97-38740 A1	1997/10/23	EP 0897304 A1	1999/02/24
		GB 2312213 A	1997/10/22
-----	-----	-----	-----
US 2002-0193516 A1	2002/12/19	US 6833488 B2	2004/12/21
-----	-----	-----	-----
WO 2011-038374 A2	2011/03/31	CN 102639229 A	2012/08/15
		US 2012-0289607 A1	2012/11/15
		WO 2011-038374 A3	2011/10/06
-----	-----	-----	-----
KR 10-2011-0006771 A	2011/01/21	BR PI1014798 A2	2016/04/05
		CN 102471394 A	2012/05/23
		EP 2455405 A2	2012/05/23
		EP 2455405 A4	2012/12/19
		KR 10-2013-0018350 A	2013/02/20
		US 2012-0035294 A1	2012/02/09
		WO 2011-007974 A2	2011/01/20
		WO 2011-007974 A3	2011/04/14
-----	-----	-----	-----