

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2020년 6월 18일 (18.06.2020)



(10) 국제공개번호  
**WO 2020/122444 A1**

- (51) 국제특허분류:  
*C08J 3/24* (2006.01)      *C08F 20/56* (2006.01)  
*C08J 3/12* (2006.01)      *C08L 101/14* (2006.01)  
*C08F 20/06* (2006.01)      *C08L 33/02* (2006.01)  
*C08F 20/38* (2006.01)      *C08L 33/08* (2006.01)  
*C08F 20/26* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/015776

(22) 국제출원일: 2019년 11월 18일 (18.11.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:  
10-2018-0160284 2018년 12월 12일 (12.12.2018)KR

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

(72) 발명자: 손정민 (SOHN, Jungmin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 원태영 (WON, Tae Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이해민 (LEE, Hyemin); 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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

공개:  
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))



WO 2020/122444 A1

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SUPER-ABSORBENT POLYMER

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a super-absorbent polymer in which, only through a simple additive post-addition process, the absorption performance of a super-absorbent polymer can be enhanced. The method for preparing a super-absorbent polymer comprises the steps of: forming a hydrogel polymer through crosslinking polymerization of, in the presence of an internal crosslinking agent, water-soluble ethylenically unsaturated monomers having at least partially neutralized acidic groups; drying, pulverizing, and sorting the hydrogel polymer to form base resin powder; additionally crosslinking the surface of the base resin powder in the presence of a surface crosslinking agent to form a surface-crosslinked layer; adding monovalent to trivalent metal cations onto the surface-crosslinked base resin powder at a temperature of 25-80 °C; and maintaining and aging the resulting product to which the metal cations have been added, at a temperature of 40-60 °C for 10-30 minutes.

(57) 요약서: 본 발명은 간단한 첨가제의 후첨 공정만으로도, 고흡수성 수지의 흡수 성능을 향상시킬 수 있는 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 고흡수성 수지의 제조 방법은 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합하여 함유 겔 중합체를 형성하는 단계; 상기 함유 겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 표면 가교제의 존재 하에 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계; 25°C 내지 80°C의 온도 하에, 상기 표면 가교된 베이스 수지 분말 상에, 1가 내지 3가의 금속 양이온을 첨가하는 단계; 및 상기 금속 양이온이 첨가된 결과물을 40°C 내지 60°C의 온도에서 10 내지 30분 동안 유지 및 숙성시키는 단계를 포함한다.

【발명의 명칭】

고흡수성 수지의 제조 방법

【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

5           본 출원은 2018년 12월 12일자 한국 특허 출원 제 10-2018-0160284호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

          본 발명은 간단한 첨가제의 후첨 공정만으로도, 고흡수성 수지의 흡수 성능을 향상시킬 수 있는 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

10   【발명의 배경이 되는 기술】

          고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로서, 개발업체마다 SAM(Super Absorbency Material), AGM(Absorbent Gel Material) 등 각기 다른 이름으로 명명하고 있다. 상기와 같은

15   고흡수성 수지는 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이기저귀 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

          가장 많은 경우에, 이러한 고흡수성 수지는 기저귀나 생리대 등  
20   위생재 분야에서 널리 사용되고 있는데, 이러한 용도를 위해 수분 등에 대한 높은 흡수능을 나타낼 필요가 있고, 외부의 압력에도 흡수된 수분이 빠져 나오지 않아야 하며, 이에 더하여, 물을 흡수하여 부피 팽창(팽윤)된 상태에서도 형태를 잘 유지하여 우수한 통액성(permeability)을 나타낼 필요가 있다.

25           최근에는 얇은 기저귀에 대한 요구가 높아짐에 따라, 기저귀 내의 펄프 등 섬유재의 함량이 감소하고, 상대적으로 고흡수성 수지의 비율이 증가하는 경향이 있다. 따라서, 기저귀의 섬유재가 담당하던 성능을 고흡수성 수지가 겸비할 필요성이 있으며, 이를 위하여 고흡수성 수지의 높은 흡수능은 물론 높은 흡수속도 및 통액성을 가져야 한다.

30           한편, 고흡수성 수지가 상술한 높은 통액성을 나타내기 위해서는,

기본적으로 상기 고흡수성 수지 입자가 수분을 흡수하여 팽윤된 후에도 그 형태를 유지하여 입자와 입자 사이의 공극이 유지될 필요가 있다. 이는 입자 사이의 공극이 유로 역할을 하여 고흡수성 수지의 우수한 통액성을 담보할 수 있기 때문이다. 이 때문에, 보다 향상된 통액성 및 기타 우수한 물성을 나타내는 고흡수성 수지를 제공하기 위해서는, 이러한 고흡수성 수지가 표면 가교 등을 통해 보다 높은 겔 강도를 나타내도록 제조될 필요가 있다.

따라서, 고흡수성 수지의 겔 강도를 높여 통액성을 향상시키기 위해서는, 표면 가교를 상대적으로 고온에서 진행하여 표면 가교 밀도를 보다 치밀화할 필요가 있다.

그런데, 이와 같이 표면 가교 밀도를 치밀화하여 겔 강도를 향상시킬 경우, 고흡수성 수지가 수분을 흡수하여 보유하기 어려워 짐에 따라, 보수능이나 가압 흡수능 등 고흡수성 수지의 기본적인 흡수 성능이 저하되는 단점이 있다.

이로 인해, 고흡수성 수지의 겔 강도를 높이면서도, 상기 고흡수성 수지의 흡수 성능을 보다 향상시킬 수 있는 제조 방법의 개발이 계속적으로 요청되고 있다.

**【발명의 내용】**

**【해결하고자 하는 과제】**

이에 본 발명은 표면 가교 진행 후, 간단한 첨가제의 후첨 공정만으로도, 고흡수성 수지의 흡수 성능을 향상시킬 수 있는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

**【과제의 해결 수단】**

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

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

표면 가교제의 존재 하에 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계;

25℃ 내지 80℃의 온도 하에, 상기 표면 가교된 베이스 수지 분말 상에, 1가 내지 3가의 금속 양이온을 첨가하는 단계; 및

상기 금속 양이온이 첨가된 결과물을 40℃ 내지 60℃의 온도에서 10 내지 30분 동안 유지 및 숙성시키는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조

5 방법을 제공한다.

이하, 발명의 구체적인 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법 등에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 하나의

예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 발명의 권리 범위가 한정되는 것은

10 아니며, 발명의 권리 범위내에서 구현예에 대한 다양한 변형이 가능함은 당업자에게 자명하다.

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

15 해석될 수 없다.

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

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

표면 가교제의 존재 하에 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계;

25 25℃ 내지 80℃의 온도 하에, 상기 표면 가교된 베이스 수지 분말 상에, 1가 내지 3가의 금속 양이온을 첨가하는 단계; 및

상기 금속 양이온이 첨가된 결과물을 40℃ 내지 60℃의 온도에서 10 내지 30분 동안 유지 및 숙성시키는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.

30 이러한 제조 방법에서는, 고흡수성 수지의 제조를 위한 표면 가교를 진행한 후에, 이러한 표면 가교된 수지 상에 소정의 금속 양이온을

첨가하고, 소정의 온도 및 시간 하에 상기 금속 양이온이 첨가된 수지를  
 숙성(aging)시키는 단계를 진행한다. 본 발명자들의 실험 결과, 이러한  
 금속 양이온 첨가 및 소정 조건 하의 숙성 공정을 거치게 되면, 놀랍게도  
 고흡수성 수지의 보수능 및 가압 흡수능 등의 흡수 성능이 추가 향상될 수  
 5 있음이 확인되었다. 이는 다음과 같은 이유로 예측된다.

상기 표면 가교된 수지 상에 첨가된 금속 양이온은 표면 가교된 수지  
 표면에 존재하는 카르복시산기(-COOH)의 수소를  
 디프로톤화(deprotonation)하여, 이를  $\text{-COO}^-$ 의 이온성 작용기 형태로  
 이온화시킬 수 있는 것으로 보인다. 특히, 이러한 금속 양이온 첨가 및  
 10 숙성 단계의 온도 및 시간 조건을 최적화함으로써, 이러한 이온화 정도가  
 보다 높아질 수 있으며, 이러한 양이온 첨가 및 숙성 과정에서 추가적인  
 표면 가교가 진행되는 것도 억제할 수 있다.

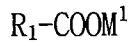
그 결과, 상기 고흡수성 수지 상에는 다수의  $\text{-COO}^-$ 의 이온성  
 작용기가 존재하게 되며, 반대로 이전의 표면 가교 단계에서 달성된 표면  
 15 가교 밀도는 동등한 수준으로 유지될 수 있다. 따라서, 상기 이온성  
 작용기에 의해, 최종 제조된 고흡수성 수지가 물 분자와 보다 친화성을  
 갖게 될 수 있으므로, 일 구현예의 방법으로 제조된 고흡수성 수지는  
 이전의 표면 가교 단계에서 달성된 우수한 겔 강도 및 통액성 등을 그대로  
 유지하면서도, 보다 향상된 보수능 및 가압 흡수능 등의 흡수 성능을  
 20 나타낼 수 있다.

그러므로, 일 구현예의 방법에 의해, 우수한 통액성과 함께 보다  
 향상된 흡수 성능을 나타내는 고흡수성 수지를 제조할 수 있게 된다.

이하, 일 구현예의 제조 방법과, 이를 통해 얻어지는 고흡수성  
 25 수지에 대해 각 단계별로 보다 구체적으로 설명하기로 한다.

먼저, 상기 일 구현예의 제조 방법에서, 상기 수용성 에틸렌계  
 불포화 단량체는 고흡수성 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 임의의  
 단량체일 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 수용성 에틸렌계 불포화  
 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

30 [화학식 1]



상기 화학식 1에서,

$R_1$ 는 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 알킬 그룹이고,

$M^1$ 는 수소원자, 1가 또는 2가 금속, 암모늄기 또는 유기 아민염이다.

- 5           바람직하게는, 상기 단량체는 (메트)아크릴산, 및 이들 산의 1가 (알칼리) 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 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
- 10   무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염; (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트,
- 15   메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 혹은 (N,N)-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4급화물; 등이 사용될 수 있다.
- 20           여기서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 산성기를 가지며, 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 단량체를 수산화나트륨, 수산화칼륨, 또는 수산화암모늄 등과 같은 알칼리 물질로 부분적으로 중화시킨 것이 사용될 수 있다.

          이때, 상기 단량체의 중화도는 55 내지 95 몰%, 또는 60 내지 80 몰%,

25   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.

30           일 구현예의 방법 중 첫 번째 단계에서는, 내부 가교제 등의 존재

하에, 상술한 바와 같은 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 가교 중합할 수 있다.

이때 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 앞서 설명한 바와 같다. 또한, 상기 단량체 조성물 중 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의

- 5 농도는 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려하여 적절히 조절될 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 90 중량%, 또는 40 내지 65 중량%일 수 있다. 이러한 농도 범위는 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. 다만, 상기
- 10 단량체의 농도가 지나치게 낮아지면 고흡수성 수지의 수율이 낮아질 수 있다. 반대로, 상기 단량체의 농도가 지나치게 높아지면 단량체의 일부가 석출되거나 중합된 함수겔상 중합체의 분쇄시 분쇄 효율이 떨어지는 등 공정상 문제가 생길 수 있고, 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.

- 또한, 상기 내부 가교제로는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의
- 15 중합시 가교 결합의 도입을 가능케 하는 것이라면 어떠한 화합물도 사용 가능하다. 비제한적인 예로, 상기 내부 가교제는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜
- 다이(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트,
- 20 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜다이(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜
- 다이(메트)아크릴레이트, 헥산다이올다이(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜
- 다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트,
- 25 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트, 트리아릴아민, 프로필렌 글리콜 또는
- 글리세린과 같은 다관능성 가교제가 단독 사용 또는 2 이상 병용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

- 이러한 내부 가교제는 상기 불포화 단량체의 100 중량부를 기준으로
- 30 0.001 내지 1 중량부, 혹은 0.005 내지 0.7 중량부의 함량으로 첨가될 수

있다. 즉, 상기 내부 가교제의 함량이 지나치게 낮을 경우 수지의 겔 강도 및/또는 통액성이 충분치 못하게 될 수 있다. 반대로, 상기 내부 가교제의 함량이 지나치게 높을 경우 수지의 기본적인 흡수 성능, 예를 들어, 보수능이 충분치 못하게 될 수 있다.

5            한편, 상기 단량체 조성물, 예를 들어, 단량체 수용액은 상술한 단량체 및 내부 가교제 외에도, 발포제, 계면 활성제, 다가 금속염, 광개시제, 열개시제 및 폴리알킬렌글리콜계 고분자로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

          이러한 첨가제는 고흡수성 수지의 통액성 등을 추가로

10            향상시키거나(다가 금속염 또는 폴리알킬렌글리콜계 고분자 등), 흡수 속도를 추가로 향상시키거나(발포제 또는 계면 활성제 등), 혹은 가교 중합을 원활히 하여(광 개시제 또는 열 개시제 등) 고흡수성 수지의 물성을 보다 향상시키기 위해 사용할 수 있다.

          상술한 첨가제는 각각의 역할에 따라, 상기 단량체의 100 중량부에  
15            대해, 2000ppmw 이하, 혹은 0 내지 2000ppmw, 혹은 혹은 10 내지 1000ppmw, 혹은 혹은 50 내지 500ppmw의 함량으로 사용될 수 있다. 이로서, 고흡수성 수지의 통액성 또는 흡수 속도 등의 물성을 추가 향상시킬 수 있다.

          상술한 첨가제 중, 상기 폴리알킬렌글리콜계 고분자로는, 폴리에틸렌글리콜 또는 폴리프로필렌글리콜 등을 사용할 수 있다.

20            추가로, 상기 광(중합) 개시제 및/또는 열(중합) 개시제로는, 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 중합 개시제가 모두 사용할 수 있다. 특히, 광 중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 광(중합) 개시제 및/또는 열(중합) 개시제가 함께  
25            사용되어 보다 우수한 흡수 속도 및 제반 물성을 갖는 고흡수성 수지가 제조될 수 있다.

          상기 열(중합) 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 및 아스코르빈산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제로는

30            과황산나트륨(Sodium persulfate; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), 과황산칼륨(Potassium

persulfate;  $K_2S_2O_8$ ), 과황산암모늄(Ammonium persulfate;  $(NH_4)_2S_2O_8$ ) 등을 예로 들 수 있다. 또한, 아조(Azo)계 개시제로는 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)) 등을 예로 들 수 있다. 보다 다양한 열 중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 "Principle of Polymerization(Wiley, 1981년)"의 203 페이지에 개시되어 있으며, 이를 참조할 수 있다.

또, 상기 광(중합) 개시제로는, 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펜논(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤( $\alpha$ -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 그 중 아실포스핀의 구체 예로서, 상용하는 lucirin TPO, 즉, 2,4,6-트리메틸-벤조일-트리메틸 포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine oxide)가 사용될 수 있다. 보다 다양한 광 중합 개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 "UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)"의 115 페이지에 개시되어 있으며, 이를 참조할 수 있다.

이러한 개시제는 상기 단량체 100 중량부에 대해, 500ppmw 이하의 함량으로 첨가될 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.

한편, 상술한 각 성분 외에도, 상기 단량체 조성물에는 필요에 따라 증점제, 가소제, 보존 안정제, 산화 방지제 등이 더 포함될 수 있다.

그리고, 이러한 단량체 조성물은 전술한 단량체 등의 원료 물질이 용매에 용해된 용액의 형태로 준비될 수 있다. 이때 사용 가능한 용매로는

5 전술한 원료 물질들을 용해시킬 수 있는 것이라면 그 구성의 한정 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매로는 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤,

10 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 자일렌, 부티로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트, N,N-디메틸아세트아미드, 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

그리고, 상술한 수용액 등의 형태를 갖는 단량체 조성물은 초기

15 온도가 30 내지 60℃의 온도를 갖도록 제어될 수 있으며, 이에 대해 빛 에너지 또는 열 에너지가 가해져 가교 중합이 형성될 수 있다.

이와 같은 단량체 조성물의 가교 중합을 통한 함수겔 중합체의 형성은 통상적인 중합 방법으로 수행될 수 있으며, 그 공정은 특별히 한정되지 않는다. 비제한적인 예로, 상기 중합 방법은 중합 에너지원의

20 종류에 따라 크게 열 중합과 광 중합으로 나뉘는데, 상기 열 중합을 진행하는 경우에는 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있으며, 광 중합을 진행하는 경우에는 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 진행될 수 있다.

일 예로, 교반축이 구비된 니더와 같은 반응기에 상기 단량체

25 조성물을 투입하고, 여기에 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열 중합함으로써 함수겔상 중합체를 얻을 수 있다. 이때, 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라 반응기 배출구로 배출되는 함수겔상 중합체는 수 밀리미터 내지 수 센티미터의 입자로 얻어질 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔상 중합체는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도

30 등에 따라 다양한 형태로 얻어질 수 있는데, 통상 (중량 평균) 입경이 2

내지 50 mm인 함수겔상 중합체가 얻어질 수 있다.

그리고, 다른 일 예로, 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 상기 단량체 조성물에 대한 광 중합을 진행하는 경우에는 시트 형태의 함수겔상 중합체가 얻어질 수 있다. 이때 상기 시트의 두께는

5 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라질 수 있는데, 시트 전체가 고르게 중합될 수 있도록 하면서도 생산 속도 등을 확보하기 위하여, 통상적으로 0.5 내지 5 cm의 두께로 조절되는 것이 바람직하다.

이때, 이와 같은 방법으로 얻어진 함수겔 중합체의 통상 함수율은 40 내지 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체

10 함수겔 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때,

15 건조 조건은 상온에서 약 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180℃에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

한편, 상술한 방법으로 함수겔 중합체를 제조한 후에는, 이러한 함수겔 중합체를 겔 분쇄하여 평균 입경이 작은 함수겔 중합체를 형성할 수 있다. 이러한 겔 분쇄 단계에서는, 함수겔 중합체를 10mm 이하의 입경,

20 혹은 5mm 이하의 입경, 혹은 1.0 mm 내지 2.0 mm의 입경을 갖도록 분쇄할 수 있다. 이때, 함수겔 중합체의 입경이라 함은 겔 분쇄 후의 함수겔 중합체의 단일 입자에서, 표면의 임의의 두 점을 이은 직선 거리 중 최장 거리로 정의될 수 있다.

상기 겔 분쇄시 사용하는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나,

25 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), 초퍼(chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를

30 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.

또한, 겔 분쇄의 효율을 위하여 입경의 크기에 따라 겔 분쇄를 복수회로 수행할 수 있다. 예를 들어, 함수겔 중합체를 입경 10 mm 이하로 1차 분쇄하고, 이를 다시 보다 작은 입경으로 추가 분쇄할 수도 있다.

한편, 상기 겔 분쇄 후에는, 상기 함수겔 중합체를 100°C 이상으로 건조할 수 있다. 보다 구체적으로, 이러한 건조 공정은 100°C 이상, 혹은 100 내지 250°C, 혹은 150 내지 200°C의 온도로 진행할 수 있다. 상기 건조 온도가 지나치게 낮아지면, 건조 시간이 지나치게 길어질 수 있다. 반대로, 건조 온도가 지나치게 높아지면, 중합체 표면만이 과도하게 건조되어, 미분이 발생할 수도 있고, 이에 따라, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 한편, 건조 시간은 공정 효율 등을 고려하여, 20분 내지 15시간 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

상기 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 0.05 내지 10 중량%일 수 있다.

다음에, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체를 (미)분쇄하는 단계를 수행한다.

분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 150 내지 850  $\mu\text{m}$  일 수 있다. 이와 같은 입경으로 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, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.

그리고, 최종 제품화되는 고흡수성 수지의 물성을 관리하기 위하여, 상기 분쇄 단계를 통해 얻어지는 중합체 입자에서 150 내지 850  $\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 입자를 선택적으로 분급하는 단계가 더 수행될 수 있다. 이러한 분급 단계는 일반적인 고흡수성 수지의 분급 방법에 따라, 표준 체를 사용하여 진행할 수 있다.

한편, 상술한 분급까지를 진행한 후에는, 베이스 수지 분말의 표면을 가교하는 단계로서, 표면 가교제를 포함하는 표면 가교액의 존재 하에,

상기 베이스 수지 분말을 열처리하여 표면 가교를 수행함에 따라 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

- 여기서, 상기 표면 가교액에 포함되는 표면 가교제의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 비제한적인 예로, 상기 표면 가교제는 에틸렌글리콜
- 5 디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 프로필렌글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 트리메틸렌 카보네이트, 글리세롤 카보네이트, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리에틸렌 글리콜,
- 10 테트라 에틸렌 글리콜, 프로판다이올, 다이프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 글리세린, 폴리글리세린, 부탄다이올, 헵탄다이올, 헥산다이올 트리메틸롤프로판, 펜타에리스리콜, 소르비톨, 칼슘 수산화물, 마그네슘 수산화물, 알루미늄 수산화물, 철 수산화물, 칼슘 염화물, 마그네슘 염화물, 알루미늄 염화물, 및 철 염화물로 이루어진 군으로부터
- 15 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

- 이때, 상기 표면 가교제의 함량은 이의 종류나 반응 조건 등에 따라 적절히 조절될 수 있으며, 바람직하게는 상기 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.001 내지 5 중량부로 조절될 수 있다. 상기 표면
- 20 가교제의 함량이 지나치게 낮아지면, 표면 가교도가 낮아져 통액성이나 가압 흡수능 등의 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다. 반대로 상기 표면 가교제가 지나치게 많은 함량으로 사용되면 과도한 표면 가교 반응으로 인해 고흡수성 수지의 기본적인 흡수 특성이 오히려 낮아질 수 있어 바람직하지 않다.

- 또한, 상기 표면 가교액은 물, 에탄올, 에틸렌글리콜,
- 25 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨,
- 30 메틸셀로솔브아세테이트 및 N,N-디메틸아세트아미드로 이루어진 군에서

선택된 1종 이상의 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 용매는 상기 베이스 수지 100 중량부에 대하여 0.5 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.

- 또한, 상기 표면 가교액은 증점제를 추가로 포함할 수 있다. 이렇게 증점제 존재 하에 베이스 수지 분말의 표면을 추가로 가교하면 분쇄 후에도
- 5 물성 저하를 최소화할 수 있다. 구체적으로, 상기 증점제로는 다당류 및 히드록시 함유 고분자 중 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다. 상기 다당류로는 검 계열 증점제와 셀룰로오스 계열 증점제 등이 사용될 수 있다. 상기 검 계열 증점제의 구체적인 예로는, 잔탄 검(xanthan gum), 아라빅 검(arabic gum), 카라야 검(karaya gum), 트래거캔스 검(tragacanth gum),
- 10 가티 검(ghatti gum), 구아 검(guar gum), 로커스트 빈 검(locust bean gum) 및 사일리움 씨드 검(PSYLLIUM SEED GUM) 등을 들 수 있고, 상기 셀룰로오스 계열 증점제의 구체적인 예로는, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스,
- 15 히드록시에틸메틸셀룰로오스, 히드록시메틸프로필셀룰로오스, 히드록시에틸히드록시프로필셀룰로오스, 에틸히드록시에틸셀룰로오스 및 메틸히드록시프로필셀룰로오스 등을 들 수 있다. 한편, 상기 히드록시 함유 고분자의 구체적인 예로는 폴리에틸렌글리콜 및 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.
- 20 한편, 상기 표면 가교를 수행하기 위해서는, 상기 표면 가교액과 상기 베이스 수지 분말을 반응조에 넣고 혼합하는 방법, 상기 베이스 수지에 표면 가교 용액을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 상기 베이스 수지와 표면 가교액을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등이 이용될 수 있다.
- 25 그리고, 상기 표면 가교는 100 내지 250℃의 온도 하에서 진행될 수 있으며, 비교적 고온으로 진행되는 상기 건조 및 분쇄 단계 이후에 연속적으로 이루어질 수도 있다. 이때, 상기 표면 가교 반응은 1 내지 120분, 또는 1 내지 100분, 또는 10 내지 60분 동안 진행될 수 있다. 즉, 최소 한도의 표면 가교 반응을 유도하면서도 과도한 반응시 중합체 입자가
- 30 손상되어 물성이 저하되는 것을 방지하기 위하여 전술한 표면 가교 반응의

조건으로 진행될 수 있다.

표면 가교 반응을 위한 승온 수단은 특별히 한정되지 않는다. 열매체를 공급하거나, 열원을 직접 공급하여 가열할 수 있다. 이때, 사용 가능한 열매체의 종류로는 스팀, 열풍, 뜨거운 기름과 같은 승온한 유체  
 5 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.

한편, 상술한 방법으로 표면 가교를 진행한 후에는, 25℃ 내지  
 10 80℃의 온도 하에, 상기 표면 가교된 베이스 수지 분말 상에, 1가 내지 3가의 금속 양이온을 첨가할 수 있다. 이미 상술한 바와 같이, 이러한 금속 양이온을 소정의 조건 하에 첨가한 후, 이후의 숙성 단계를 진행함에 따라, 최종 형성된 고흡수성 수지 표면에 카르복시산기(-COOH)의 수소가 디프로톤화된 다수의 이온성 작용기가 형성되는 바, 이로 인해 고흡수성  
 15 수지의 보수능 및 가압 흡수능 등의 흡수 성능이 보다 향상될 수 있다.

또한, 상기 금속 양이온의 첨가 및 숙성 단계를 적절한 온도 하에 진행함에 따라, 추가적인 표면 가교의 진행 등이 억제되어 이전의 표면 가교 단계에서 달성된 우수한 겔 강도 및 통액성 등을 그대로 유지하면서도, 상기 흡수 성능의 저하를 최소화할 수 있다.

상기 금속 양이온 첨가시의 온도는, 이러한 첨가 단계에서 측정된  
 20 고흡수성 수지의 표면 온도로 정의될 수 있다. 이러한 표면 온도가 25℃ 내지 80℃, 혹은 40℃ 내지 80℃, 혹은 40℃ 내지 70℃인 상태에서 금속 양이온이 첨가됨에 따라, 고흡수성 수지 표면의 이온성 작용기를 적절한 수준으로 형성하여 흡수 성능을 보다 향상시키면서도, 추가적인 표면  
 25 가교가 일어남을 억제하여 흡수 성능이 저하되는 것을 최소화할 수 있다.

한편, 상기 금속 양이온으로는 카르복시산기를 적절히 디프로톤화할 수 있는 1 가 내지 3가 금속 양이온이면 별다른 제한 없이 모두 적용할 수 있으며, 이의 구체적인 예로는, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, 및 Al<sup>3+</sup>로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

30 또, 상기 금속 양이온의 첨가 단계는 상기 금속 양이온을 포함한

수용액을 상기 표면 가교된 베이스 수지 분말에 분무하거나(제 1 방법), 고체 상태의 금속 양이온의 염을 상기 표면 가교된 베이스 수지 분말과 건식혼합하고 물을 첨가하는 방법(제 2 방법)으로 진행될 수 있다.

- 이러한 방법 중, 제 1 방법에서 적용되는 상기 금속 양이온을 포함한
- 5 수용액으로는, 상기 금속 양이온의 산화물, 수산화물, 아세테이트염, 탄산염, 황산염 및 할로겐염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 양이온 함유 화합물이 수용매에 용해된 수용액을 적용할 수 있다. 또한, 상기 제 2 방법에서도, 상기 금속 양이온의 염으로서, 상기 금속 양이온의 산화물, 수산화물, 아세테이트염, 탄산염, 황산염 및 할로겐염으로
- 10 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 염 화합물을 적용하여, 이를 건식 혼합한 후, 물을 첨가할 수 있다.

- 한편, 제 1 또는 제 2 방법에서, 상기 금속 양이온 함유 화합물 또는 상기 금속 양이온의 염은 상기 표면 가교된 베이스 수지 분말의 100
- 중량부에 대해, 0.1 내지 3 중량부, 혹은 0.5 내지 2 중량부, 혹은 1.0
- 15 내지 1.8 중량부의 함량으로 첨가될 수 있다. 이로서, 고흡수성 수지 상에 첨가되는 금속 양이온의 함량이 최적화되어, 고흡수성 수지의 흡수 성능이 보다 향상되면서도, 통액성 등 다른 물성의 저하를 줄일 수 있다.

- 상술한 방법으로, 금속 양이온을 첨가한 후에는, 이러한 양이온이 첨가된 결과물을 40℃ 내지 60℃, 혹은 40℃ 내지 50℃의 온도에서 10 내지
- 20 30분, 혹은 15 내지 30분 동안 유지 및 숙성시켜 최종 고흡수성 수지를 제조할 수 있다. 이러한 숙성 단계의 진행에 의해, 적절한 수준의 이온성 작용기를 고흡수성 수지 표면에 형성할 수 있고, 이로서 고흡수성 수지의 흡수 성능을 보다 향상시킬 수 있다. 반대로, 상기 숙성 온도를 지나치게 높게 하거나, 숙성 시간을 지나치게 길게 하는 경우, 추가적인 표면 가교
- 25 등의 진행으로 오히려 흡수 성능이 저하될 수 있다.

- 상술한 방법으로 형성된 고흡수성 수지는, 상술한 금속 양이온 첨가 및 숙성 단계의 진행으로 인해 보다 향상된 흡수 성능을 나타낼 수 있다. 이러한 흡수 성능의 향상은 금속 양이온 첨가 단계 직전에 측정된 흡수도 및 숙성 단계까지를 거쳐 최종 형성된 고흡수성 수지에 대해 측정된
- 30 흡수도의 차이에 의해 정의될 수 있다.

이에 상기 고흡수성 수지는 상기 금속 양이온 첨가 단계 직전(예를 들어, 표면 가교 단계와, 금속 양이온 첨가 단계 사이)에 측정된 하기 식 1의 흡수도가 상기 숙성 단계 이후에 측정된 흡수도보다 0.2 내지 3g/g, 혹은 0.3 내지 2.5g/g, 혹은 0.4 내지 2.3g/g만큼 상승되는 특성을 나타낼 수 있고, 이로서 보다 향상된 흡수 성능을 나타낼 수 있다:

[식 1]

$$\text{흡수도} = \text{CRC} + \text{AUP}$$

상기 식 1에서,

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

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

또한, 상기 고흡수성 수지는 상기 숙성 단계 후에, 0.8 내지 1.5 중량%, 혹은 0.85 내지 1.4 중량%의 함유율을 가질 수 있으며, 이로서 기저귀 등 생리용품 등에 적합한 물성을 나타낼 수 있다.

상술한 제조방법에 따라 수득된 고흡수성 수지는 표면 가교 단계에서 달성된 우수한 겔 강도 및 통액성을 나타내면서도, 보다 향상된 보수능과 가압 흡수능 등의 흡수 성능을 나타낼 수 있다. 따라서, 기저귀 등 위생재, 특히, 펄프의 함량이 감소된 초박형 위생재 등을 적절하게 사용될 수 있다.

20 **【발명의 효과】**

본 발명에 따른 고흡수성 수지는, 높은 겔 강도 및 통액성을 나타내면서도, 보다 향상된 보수능 및 가압 흡수능 등의 흡수 성능을 나타낼 수 있으며, 보다 얇은 두께를 갖는 기저귀 등 위생재에 바람직하게 적용될 수 있다.

25 **【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】**

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

30 **실시예 1**

교반기, 질소 투입기, 온도계를 장착한 3L 유리 용기에 아크릴산 500g, Polyethyleneglycol diacrylate 3g과 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥시드 0.04g을 첨가하여 용해시킨 후, 24.5중량% 수산화나트륨 용액 896.4g을 첨가하여 질소를 연속적으로 투입하면서 수용성 불포화 단량체 수용액을 제조하였다. 상기 수용성 불포화 단량체 수용액을 45℃로 냉각하였다. 이 수용액 500g을 가로 250mm, 세로 250mm, 높이 30mm의 스테인레스 재질의 용기에 가하고 자외선을 조사(조사량: 10mV/cm<sup>2</sup>)하여 60초 동안 UV중합을 실시하여 함수겔상 중합체를 수득하였다. 수득한 함수겔상 중합체를 2mm \* 2mm 크기로 분쇄한 후, 함수량을 측정한 결과 10 40.1%이었다.

얻어진 겔형 수지를 600 μm의 구멍 크기를 갖는 스테인레스 와이어 거즈 위에 약 30mm 두께로 펼쳐 놓고 180℃ 열풍 오븐에서 30분 동안 건조하였다. 이렇게 얻어진 건조 중합체를 분쇄기를 사용하여 분쇄하고, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 μm의 입자 크기를 갖는 15 베이스 수지 분말을 얻었다.

상기 베이스 수지 분말 100 중량부에 에틸렌카보네이트 1 중량부, 물 4 중량부, 실리카 0.02 중량부를 분사하여 혼합하고 이를 교반기와 이중 자켓으로 이루어진 용기에 넣어 185℃에서 60분간 표면 가교 반응을 진행하였다. 이후 표면 처리된 분말을 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 20 150 내지 850 μm의 입자 크기를 갖는 고흥수성 수지 분말을 얻었다.

상술한 방법으로, 표면 가교를 진행한 후에, 표면 가교된 수지 분말의 100 중량부에 대해, 5 중량%의 수산화나트륨이 용해된 수용액 1.5 중량부를 분무하여 첨가하였다. 이러한 첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 25℃로 조절되었다.

25 이후, 50℃의 온도에서, 15분 동안 숙성/유지시켜 실시예 1의 고흥수성 수지를 제조하였다.

## 실시예 2

표면 가교까지는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다. 30 표면 가교된 수지 분말의 100 중량부에 대해, 5 중량%의

수산화나트륨이 용해된 수용액 1.5 중량부를 분무하여 첨가하였다. 이러한 첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 25℃로 조절되었다.

이후, 50℃의 온도에서, 25분 동안 숙성/유지시켜 실시예 2의 고흡수성 수지를 제조하였다.

5

**실시예 3**

표면 가교까지는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

표면 가교된 수지 분말의 100 중량부에 대해, 5 중량%의 수산화나트륨이 용해된 수용액 1.5 중량부를 분무하여 첨가하였다. 이러한 첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 40℃로 조절되었다.

10

이후, 50℃의 온도에서, 15분 동안 숙성/유지시켜 실시예 3의 고흡수성 수지를 제조하였다.

**실시예 4**

표면 가교까지는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

표면 가교된 수지 분말의 100 중량부에 대해, 5 중량%의 수산화나트륨이 용해된 수용액 1.5 중량부를 분무하여 첨가하였다. 이러한 첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 40℃로 조절되었다.

15

이후, 50℃의 온도에서, 25분 동안 숙성/유지시켜 실시예 4의 고흡수성 수지를 제조하였다.

20

**실시예 5**

표면 가교까지는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

표면 가교된 수지 분말의 100 중량부에 대해, 5 중량%의 수산화나트륨이 용해된 수용액 1.5 중량부를 분무하여 첨가하였다. 이러한 첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 70℃로 조절되었다.

25

이후, 50℃의 온도에서, 15분 동안 숙성/유지시켜 실시예 5의 고흡수성 수지를 제조하였다.

30

**비교예 1**

표면 가교까지는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

표면 가교된 수지 분말의 100 중량부에 대해, 5 중량%의 수산화나트륨이 용해된 수용액 1.5 중량부를 분무하여 첨가하였다. 이러한 첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 140℃로 조절되었다.

5 이후, 50℃의 온도에서, 15분 동안 숙성/유지시켜 비교예 1의 고흡수성 수지를 제조하였다.

**비교예 2**

표면 가교까지는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

10 표면 가교된 수지 분말의 100 중량부에 대해, 5 중량%의 수산화나트륨이 용해된 수용액 1.5 중량부를 분무하여 첨가하였다. 이러한 첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 140℃로 조절되었다.

이후, 50℃의 온도에서, 25분 동안 숙성/유지시켜 비교예 2의 고흡수성 수지를 제조하였다.

15

**비교예 3**

표면 가교까지는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

표면 가교된 수지 분말의 100 중량부에 대해, 5 중량%의 수산화나트륨이 용해된 수용액 1.5 중량부를 분무하여 첨가하였다. 이러한 20 첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 100℃로 조절되었다.

이후, 50℃의 온도에서, 15분 동안 숙성/유지시켜 비교예 3의 고흡수성 수지를 제조하였다.

**비교예 4**

25 표면 가교까지는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

표면 가교된 수지 분말의 100 중량부에 대해, 5 중량%의 수산화나트륨이 용해된 수용액 1.5 중량부를 분무하여 첨가하였다. 이러한 25 첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 40℃로 조절되었다.

30 이후, 60℃의 온도에서, 45분 동안 숙성/유지시켜 비교예 4의 고흡수성 수지를 제조하였다.

**실시예 6**

표면 가교까지는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

표면 가교된 수지 분말의 100 중량부에 대해, 15 중량%의

- 5 탄산나트륨이 용해된 수용액 1.5 중량부를 분무하여 첨가하였다. 이러한 첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 25℃로 조절되었다.

이후, 40℃의 온도에서, 30분 동안 숙성/유지시켜 실시예 6의 고흡수성 수지를 제조하였다.

10 **실시예 7**

표면 가교까지는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

표면 가교된 수지 분말의 100 중량부에 대해, 15 중량%의

탄산나트륨이 용해된 수용액 1.5 중량부를 분무하여 첨가하였다. 이러한 첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 80℃로 조절되었다.

- 15 이후, 40℃의 온도에서, 30분 동안 숙성/유지시켜 실시예 7의 고흡수성 수지를 제조하였다.

**실시예 8**

표면 가교까지는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

- 20 표면 가교된 수지 분말의 100 중량부에 대해, 20 중량%의 아연아세테이트가 용해된 수용액 1.5 중량부를 분무하여 첨가하였다. 이러한 첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 40℃로 조절되었다.

- 25 이후, 40℃의 온도에서, 30분 동안 숙성/유지시켜 실시예 8의 고흡수성 수지를 제조하였다.

**실시예 9**

표면 가교까지는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

- 30 표면 가교된 수지 분말의 100 중량부에 대해, 15 중량%의 마그네슘 아세테이트가 용해된 수용액 1.5 중량부를 분무하여 첨가하였다. 이러한

첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 40℃로 조절되었다.

이후, 40℃의 온도에서, 30분 동안 숙성/유지시켜 실시예 9의 고흡수성 수지를 제조하였다.

5            **실시예 10**

표면 가교까지는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

표면 가교된 수지 분말의 100 중량부에 대해, 10 중량%의 탄산칼륨이 용해된 수용액 1.5 중량부를 분무하여 첨가하였다. 이러한 첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 40℃로 조절되었다.

10            이후, 40℃의 온도에서, 30분 동안 숙성/유지시켜 실시예 10의 고흡수성 수지를 제조하였다.

**실시예 11**

표면 가교까지는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하였다.

15            표면 가교된 베이스 수지 분말의 100 중량부에 대해, 1.5 중량부의 탄산칼슘 분말을 건식 혼합하고, 물의 1.5 중량부를 추가로 혼합하였다. 이러한 첨가시, 표면 가교된 베이스 수지 분말 표면의 온도는 25℃로 조절되었다.

20            이후, 40℃의 온도에서, 30분 동안 숙성/유지시켜 실시예 11의 고흡수성 수지를 제조하였다.

**실험예**

실시예 및 비교예에서 제조한 각 고흡수성 수지의 물성을 다음의 방법으로 측정 및 평가하였다.

25

**(1) 함수율**

상기 고흡수성 수지를 140℃에서 10분 동안 가열하였다. 가열 전후의 고흡수성 수지의 무게를 각각 측정하여, "함수율(중량%) = (가열 전 고흡수성 수지 무게 - 가열 후 고흡수성 수지 무게)/가열 전 고흡수성 수지 무게 \* 100"의 식에 따라 함수율을 측정하였다.

30

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

유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 241.3에 따라 무하중하 흡수배율에  
 5 의한 원심분리 보수능(CRC)을 측정하였다. 고흡수성 수지  $W_0(g)$ , 약 0.2g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후에, 상온에 0.9 중량%의 염화나트륨 수용액의 생리 식염수에 침수시켰다. 30분 후에 봉투를 원심 분리기를 이용하고 250G로 3분간 물기를 뺀 후에 봉투의 질량  $W_2(g)$ 을 측정했다. 또한, 고흡수성 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에  
 10 그때의 질량  $W_1(g)$ 을 측정했다. 이렇게 얻어진 각 질량을 이용하여 다음의 계산식 1에 따라 CRC (g/g)를 산출하여 보수능을 확인하였다.

[계산식 1]

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

15 (3) 가압 흡수능(Absorbing under Pressure, AUP)

실시에 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여,  
 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association) 규격 EDANA WSP 242.3의 방법에 따라 가압 흡수능 (AUP: Absorbency under Pressure)을 측정하였다.

20 먼저, 내경 60 mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다.  $23 \pm 2^\circ C$ 의 온도 및 45%의 상대 습도 조건하에서 철망상에 실시에 1-6 및 비교예 1-4으로 얻어진 수지  $W_0(g)$ , 0.90 g)을 균일하게 살포하고 그 위에 4.83 kPa(0.7 psi)의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤(piston)은 외경이 60 mm보다 약간 작고 원통의  
 25 내벽과 틈이 없고, 상하의 움직임이 방해 받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 중량  $W_3(g)$ 을 측정하였다.

직경 150 mm의 페트로 접시의 내측에 직경 125 mm로 두께 5 mm의 유리 필터를 두고, 0.90 중량% 염화 나트륨으로 구성된 생리 식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 유리 필터 위에 상기  
 30 측정장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1 시간 동안 흡수하였다. 1 시간 후

측정 장치를 들어올리고, 그 중량  $W_4(g)$ 을 측정하였다.

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

[계산식 2]

5 
$$AUP(g/g) = [W_4(g) - W_3(g)] / W_0(g)$$

상기 계산식 2에서,

$W_0(g)$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고,

$W_3(g)$ 는 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이고,

10  $W_4(g)$ 는 하중(0.7 psi) 하에 1시간 동안 상기 고흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시킨 후에, 고흡수성 수지의 무게 및 상기 고흡수성 수지에 하중을 부여할 수 있는 장치 무게의 총합이다.

(4) 흡수도 차이

15 상술한 보수능과, 가압 흡수능을 각각 표면 가교 후 금속 양이온 첨가 전에 1차로 측정하고, 숙성 단계 까지를 거친 후에 2차로 측정하였다. 이후 1차 및 2차로 각각 측정된 보수능 및 가압 흡수능으로부터 하기 식 1에 의해 흡수도를 산출하고, 1차 및 2차로 측정된 흡수도 간의 차이를 구하였다:

20 [식 1]

$$\text{흡수도} = \text{CRC} + \text{AUP}$$

상기 식 1에서,

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

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

위 방법으로 측정된 실시예 1 내지 11 및 비교예 1 내지 4의 각 물성 값을 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

30 [표 1]

	함수율(중량%)	흡수도 차이(g/g)
실시예 1	1.11	0.7
실시예 2	0.98	0.4
실시예 3	1.09	1.0
실시예 4	0	1.0
실시예 5	0.85	0.4
비교예 1	0.62	-0.2
비교예 2	0	0
비교예 3	0.65	-0.2
비교예 4	0.46	-0.2
실시예 6	1.05	0.3
실시예 7	1.13	2.1
실시예 8	1.21	0.4
실시예 9	1.32	0.5
실시예 10	1.09	0.5
실시예 11	0.98	0.6

상기 표 1을 참고하면, 실시예 1 내지 11은 금속 양이온 첨가 및 숙성 후에, 흡수도의 향상이 명확히 확인되었다. 이에 비해, 비교예 1 내지 4는 금속 양이온의 첨가에도 불구하고, 첨가시의 온도가 지나치게 높거나, 바람직한 숙성 단계 진행 조건을 벗어남에 따라, 흡수도의 향상이 없거나, 오히려 흡수도가 저하됨이 확인되었다.

【청구범위】

【청구항 1】

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합하여 함수겔 중합체를

5 형성하는 단계;

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

표면 가교제의 존재 하에 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성하는 단계;

10 25℃ 내지 80℃의 온도 하에, 상기 표면 가교된 베이스 수지 분말 상에, 1가 내지 3가의 금속 양이온을 첨가하는 단계; 및

상기 금속 양이온이 첨가된 결과물을 40℃ 내지 60℃의 온도에서 10 내지 30분 동안 유지 및 숙성시키는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

15

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄

20 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염;

(메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-

히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트,

메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌

글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-

25 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-

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

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 내부 가교제는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 트리메틸롤프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 5 프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜다이(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 헥산다이올다이(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 10 다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트, 트리아릴아민, 프로필렌 글리콜, 및 글리세린으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고희수성 수지의 제조 방법.

15

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 분급된 베이스 수지 분말은 150 내지 850 $\mu$ m의 입경을 갖는 고희수성 수지의 제조 방법.

20 【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 표면 가교제는 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 프로필렌글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 25 글리콜 디글리시딜 에테르, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 트리메틸렌 카보네이트, 글리세롤 카보네이트, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리에틸렌 글리콜, 테트라 에틸렌 글리콜, 프로판다이올, 디프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 글리세린, 폴리글리세린, 부탄다이올, 헥탄다이올, 헥산다이올 트리메틸롤프로판, 펜타에리스리콜, 소르비톨, 칼슘 수산화물, 30 마그네슘 수산화물, 알루미늄 수산화물, 철 수산화물, 칼슘 염화물,

마그네슘 염화물, 알루미늄 염화물, 및 철 염화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

**【청구항 6】**

- 5 제 1 항에 있어서, 상기 금속 양이온은  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ , 및  $\text{Al}^{3+}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

**【청구항 7】**

- 10 제 1 항에 있어서, 상기 금속 양이온 첨가 단계는 상기 금속 양이온을 포함한 수용액을 상기 표면 가교된 베이스 수지 분말에 분무하거나,  
고체 상태의 금속 양이온의 염을 상기 표면 가교된 베이스 수지 분말과 건식혼합하고 물을 첨가하는 방법으로 진행되는 고흡수성 수지의  
15 제조 방법.

**【청구항 8】**

- 제 7 항에 있어서, 상기 금속 양이온을 포함한 수용액은 상기 금속 양이온의 산화물, 수산화물, 아세테이트염, 탄산염, 황산염 및  
20 할로젠염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속 양이온 함유 화합물이 수용매에 용해된 수용액인 고흡수성 수지의 제조 방법.

**【청구항 9】**

- 25 제 7 항에 있어서, 상기 금속 양이온의 염은 상기 금속 양이온의 산화물, 수산화물, 아세테이트염, 탄산염, 황산염 및 할로젠염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 염 화합물인 고흡수성 수지의 제조 방법.

**【청구항 10】**

- 30 제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 상기 금속 양이온 함유 화합물 또는

상기 금속 양이온의 염은 상기 표면 가교된 베이스 수지 분말의 100 중량부에 대해, 0.1 내지 3 중량부의 함량으로 첨가되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

5 【청구항 11】

제 1 항에 있어서, 상기 고흡수성 수지 표면에는 상기 금속 양이온에 의해 이온화(deprotonation)된  $-COO^-$ 의 이온성 작용기가 형성되어 있는 고흡수성 수지의 제조 방법.

10 【청구항 12】

제 1 항에 있어서, 상기 고흡수성 수지는 상기 금속 양이온 첨가 단계 직전에 측정된 하기 식 1의 흡수도가 상기 숙성 단계 이후에 측정된 흡수도보다 0.2 내지 3g/g만큼 상승되는 고흡수성 수지의 제조 방법:

[식 1]

15 
$$\text{흡수도} = \text{CRC} + \text{AUP}$$

상기 식 1에서,

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

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

【청구항 13】

제 1 항에 있어서, 상기 고흡수성 수지는 상기 숙성 단계 후에, 0.8 내지 1.5 중량%의 함수율을 갖는 고흡수성 수지의 제조 방법.

25

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/015776

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08F 20/38(2006.01)i, C08F 20/26(2006.01)i, C08F 20/56(2006.01)i, C08L 101/14(2006.01)i, C08L 33/02(2006.01)i, C08L 33/08(2006.01)i*

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 3/24; A61F 13/53; A61L 15/24; A61L 15/42; B01J 20/26; C08F 8/00; C08J 3/075; C08K 3/00; C08J 3/12; C08F 20/06; C08F 20/38; C08F 20/26; C08F 20/56; C08L 101/14; C08L 33/02; C08L 33/08

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: water soluble ethylene based unsaturated monomer, internal cross linking agent, hydrogel polymer, surface crosslinking agent, metal cation, aging

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0103849 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 13 September 2017 See paragraphs [0168], [0187], [0193]-[0200], [0210], [0212], [0401]-[0408]; claims 11, 12, 14.	1-13
Y	KR 10-2016-0148986 A (LG CHEM, LTD.) 27 December 2016 See paragraphs [0009], [0026], [0039], [0016], [0096]-[0102], [0109]-[0115]; claims 1, 10.	1-13
Y	KR 10-2013-0138851 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 19 December 2013 See paragraphs [0102]-[0107].	1-13
A	KR 10-2014-0133470 A (LG CHEM, LTD.) 19 November 2014 See the entire document.	1-13
A	WO 2009-041727 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 02 April 2009 See the entire document.	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

03 MARCH 2020 (03.03.2020)

Date of mailing of the international search report

03 MARCH 2020 (03.03.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,  
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

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

International application No.

**PCT/KR2019/015776**

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
KR 10-2017-0103849 A	13/09/2017	CN 107107027 A	29/08/2017		
		EP 3243565 A1	15/11/2017		
		EP 3243565 A4	07/11/2018		
		JP 6532894 B2	19/06/2019		
		US 2018-0001300 A1	04/01/2018		
		WO 2016-111223 A1	14/07/2016		
		KR 10-2016-0148986 A	27/12/2016	CN 107406558 A	28/11/2017
EP 3248990 A1	29/11/2017				
EP 3248990 A4	26/09/2018				
EP 3248990 B1	15/01/2020				
US 2018-0265645 A1	20/09/2018				
WO 2016-204390 A1	22/12/2016				
KR 10-2013-0138851 A	19/12/2013			BR 112013029526 A2	24/01/2017
		CA 2836557 A1	22/11/2012		
		CN 103533964 A	22/01/2014		
		EP 2709681 A1	26/03/2014		
		JP 2014-514128 A	19/06/2014		
		MX 2013013416 A	06/12/2013		
		RU 2013151324 A	27/06/2015		
		US 2012-0296297 A1	22/11/2012		
		WO 2012-158858 A1	22/11/2012		
		KR 10-2014-0133470 A	19/11/2014	CN 104284921 A	14/01/2015
				CN 104284921 B	06/07/2016
EP 2829566 A1	28/01/2015				
EP 2829566 B1	01/03/2017				
US 2016-0280866 A1	29/09/2016				
US 9708452 B2	18/07/2017				
WO 2014-182128 A1	13/11/2014				
WO 2009-041727 A1	02/04/2009			CN 101808728 A	18/08/2010
		CN 101808728 B	17/10/2012		
		EP 2192978 A1	09/06/2010		
		EP 2192978 A4	03/11/2010		
		EP 2192978 B1	25/02/2015		
		JP 2010-540206 A	24/12/2010		
		JP 5840362 B2	06/01/2016		
		US 2011-0180755 A1	28/07/2011		
		US 8845924 B2	30/09/2014		

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**  
**C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08F 20/38(2006.01)i, C08F 20/26(2006.01)i, C08F 20/56(2006.01)i, C08L 101/14(2006.01)i, C08L 33/02(2006.01)i, C08L 33/08(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**  
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)  
 C08J 3/24; A61F 13/53; A61L 15/24; A61L 15/42; B01J 20/26; C08F 8/00; C08J 3/075; C08K 3/00; C08J 3/12; C08F 20/06; C08F 20/38; C08F 20/26; C08F 20/56; C08L 101/14; C08L 33/02; C08L 33/08

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: 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 (water soluble ethylene based unsaturated monomer), 내부가교제 (internal crosslinking agent), 흡수겔상 중합체 (hydrogel polymer), 표면 가교제 (surface crosslinking agent), 금속 양이온 (metal cation), 숙성 (aging)

**C. 관련 문헌**

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0103849 A (가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이) 2017.09.13 단락 [0168], [0187], [0193]-[0200], [0210], [0212], [0401]-[0408]; 청구항 11, 12, 14	1-13
Y	KR 10-2016-0148986 A (주식회사 엘지화학) 2016.12.27 단락 [0009], [0026], [0039], [0016], [0096]-[0102], [0109]-[0115]; 청구항 1, 10	1-13
Y	KR 10-2013-0138851 A (더 프록터 앤드 갬블 캄파니) 2013.12.19 단락 [0102]-[0107]	1-13
A	KR 10-2014-0133470 A (주식회사 엘지화학) 2014.11.19 전체 문헌	1-13
A	WO 2009-041727 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2009.04.02 전체 문헌	1-13

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.  대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

\* 인용된 문헌의 특별 카테고리:  
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌  
 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌  
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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 2020년 03월 03일 (03.03.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 03월 03일 (03.03.2020)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0103849 A	2017/09/13	CN 107107027 A	2017/08/29
		EP 3243565 A1	2017/11/15
		EP 3243565 A4	2018/11/07
		JP 6532894 B2	2019/06/19
		US 2018-0001300 A1	2018/01/04
		WO 2016-111223 A1	2016/07/14
KR 10-2016-0148986 A	2016/12/27	CN 107406558 A	2017/11/28
		EP 3248990 A1	2017/11/29
		EP 3248990 A4	2018/09/26
		EP 3248990 B1	2020/01/15
		US 2018-0265645 A1	2018/09/20
		WO 2016-204390 A1	2016/12/22
KR 10-2013-0138851 A	2013/12/19	BR 112013029526 A2	2017/01/24
		CA 2836557 A1	2012/11/22
		CN 103533964 A	2014/01/22
		EP 2709681 A1	2014/03/26
		JP 2014-514128 A	2014/06/19
		MX 2013013416 A	2013/12/06
		RU 2013151324 A	2015/06/27
		US 2012-0296297 A1	2012/11/22
		WO 2012-158858 A1	2012/11/22
KR 10-2014-0133470 A	2014/11/19	CN 104284921 A	2015/01/14
		CN 104284921 B	2016/07/06
		EP 2829566 A1	2015/01/28
		EP 2829566 B1	2017/03/01
		US 2016-0280866 A1	2016/09/29
		US 9708452 B2	2017/07/18
		WO 2014-182128 A1	2014/11/13
WO 2009-041727 A1	2009/04/02	CN 101808728 A	2010/08/18
		CN 101808728 B	2012/10/17
		EP 2192978 A1	2010/06/09
		EP 2192978 A4	2010/11/03
		EP 2192978 B1	2015/02/25
		JP 2010-540206 A	2010/12/24
		JP 5840362 B2	2016/01/06
		US 2011-0180755 A1	2011/07/28
		US 8845924 B2	2014/09/30