

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일  
2020 년 5 월 22 일 (22.05.2020) **WIPO | PCT**

**WO 2020/101150 A1**

(51) 국제특허분류: *C08J 3/24* (2006.01) *C08J 9/16* (2006.01) *C08F 20/06* (2006.01) 공개:  
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/010417

(22) 국제출원일: 2019 년 8 월 16 일 (16.08.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:  
10-2018-0139898 2018 년 11 월 14 일 (14.11.2018) KR

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

(72) 발명자: 민윤재 (**MIN, Yoon Jae**); 34122 대전시 유성  
구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 송  
종훈 (**SONG, Jong Hun**); 34122 대전시 유성구 문지로  
188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김기철 (**KIM,  
Gicheul**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기  
술연구원, Daejeon (KR). 김재율 (**KIM, Jae Yul**); 34122  
대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon  
(KR). 우희창 (**WOO, Heechang**); 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 국  
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,  
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,  
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,  
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,  
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 역  
내 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), 유  
럽 (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).

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SUPERABSORBENT POLYMER

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지의 제조 방법

(57) Abstract: A method for preparing a superabsorbent polymer according to the present invention can reduce a fine powder generation amount while implementing an intended particle size distribution in a process of pulverizing a dried polymer, thereby reducing the load of fine powder reassembly, drying, grinding, and classification processes.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 고흡수성 수지 제조방법은, 건조된 중합체의 분쇄 과정에서 의도한 입도 분포를 구현하면서도 미분 발생량을 감소시켜, 미분 제조법, 건조, 분쇄 및 분급 공정의 부하를 저감할 수 있다.



**WO 2020/101150 A1**

## 【명세서】

## 【발명의 명칭】

고흡수성 수지의 제조 방법

## 【기술분야】

5        관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2018년 11월 14일자 한국 특허 출원 제10-2018-0139898호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10        본 발명은 미분 발생을 감소시킬 수 있는 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

## 【배경기술】

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

가장 많은 경우에, 이러한 고흡수성 수지는 기저귀나 생리대 등 위생재 분야에서 널리 사용되고 있다. 이러한 위생재 내에서, 상기 고흡수성 수지는 펄프 내에 퍼진 상태로 포함되는 것이 일반적이다. 그런데,  
25        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.

30        이와 같이, 펄프의 함량이 감소되거나, 펄프가 사용되지 않은

위생재의 경우, 상대적으로 고흡수성 수지가 높은 비율로 포함되며, 이러한 고흡수성 수지 입자들이 위생재 내에 불가피하게 다층으로 포함된다. 이렇게 다층으로 포함되는 전체적인 고흡수성 수지 입자들이 보다 효율적으로 소변 등의 액체를 흡수하기 위해서는, 상기 고흡수성 수지가

5 기본적으로 높은 흡수 성능 및 흡수 속도를 나타낼 필요가 있다.

특히, 빠른 흡수 속도를 나타내기 위해 표면적을 증가시킨 고흡수성 수지가 제조되고 있는데, 표면적이 증가되어 고흡수성 수지의 구조적 강도가 약하여 조분쇄 과정에서 미분이 많이 발생한다. 미분은 작업 환경을

10 나쁘게 함은 물론, 미분의 재순환 공정으로 인하여 공정의 부하가 높아지는 문제가 있으며, 이에 따라 고흡수성 수지의 물성은 유지하면서도 미분의 발생을 줄일 수 있는 제조 방법이 요구된다.

#### 【발명의 내용】

#### 【해결하려는 과제】

15 본 발명은 고흡수성 수지의 우수한 물성을 유지하면서도 미분 발생을 감소시킬 수 있는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공하기 위한 것이다.

#### 【과제의 해결 수단】

상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다:

20 내부 가교제 및 중합 개시제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여, 제1 가교 중합체를 포함하는 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1);

상기 함수겔 중합체를 건조하는 단계(단계 2);

25 상기 건조된 중합체를, 직경이 710  $\mu\text{m}$  이상인 입자가 제조된 전체 입자의 총 중량 대비 70.0 wt% 이상이 되도록 분쇄하여, 입자를 제조하는 단계(단계 3), 및

상기 분쇄된 입자를 2차 분쇄하는 단계(단계 4)를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

30 고흡수성 수지의 제조 방법은, 크게 수용성 에틸렌계 불포화

단량체를 중합하여 함수겔 중합체를 제조하는 단계와, 이를 건조한 후 분쇄하는 단계를 포함한다. 고흡수성 수지의 특성을 극대화하기 위해서는 입자의 형태로 제조되어야 하며, 특히 직경 150  $\mu\text{m}$  내지 850  $\mu\text{m}$ (180 내지 850  $\mu\text{m}$ , 또는 300 내지 850  $\mu\text{m}$ )의 입자로 제조되었을 때 고흡수성  
5 수지로서의 특성이 충분히 발현되므로, 분쇄 단계는 필수적으로 요구된다.

그런데, 상기 직경의 범위로 분쇄하기 위하여 함수겔 중합체를 분쇄하면, 직경이 150  $\mu\text{m}$  이하(또는, 180  $\mu\text{m}$  이하)의 입자가 제조되는데, 이를 일반적으로 '미분'이라고 한다. 이러한 미분은 우선 제조 과정에서  
10 비산되는 문제가 있다. 이 뿐만 아니라, 미분은 단순 폐기하는 대신, 미분에 물을 첨가하여 재조립하여 다시 분쇄하는 방식으로 재활용하기 때문에, 미분 발생량이 높아질수록 공정의 부하가 커지는 문제가 있다. 특히, 최근에는 고흡수성 수지의 빠른 흡수속도를 구현하기 위하여, 함수겔 중합체의 표면적을 증가시키는 경향이 있는데, 표면적이 증가됨에 따라  
15 구조적 강도가 약해져 이를 분쇄할 경우 미분 발생량이 더욱 높아진다.

이에, 본 발명에서는 후술할 바와 같이 함수겔 중합체의 분쇄시 미분 발생량을 줄일 수 있도록 미분쇄 조건을 한정하는 것을 특징으로 하며, 고흡수성 수지의 물성은 유지하면서도 고흡수성 수지의 제조 방법을 개선할  
20 수 있다.

이하, 본 발명을 단계 별로 상세히 설명한다.

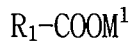
#### (단계 1)

25 상기 단계 1은, 함수겔 중합체를 형성하는 단계로서, 내부 가교제, 및 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 가교 중합하는 단계이다.

상기 제1 가교 중합체를 구성하는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는  
30 고흡수성 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 임의의 단량체일 수 있다.

비제한적인 예로, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[화학식 1]



5       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.

바람직하게는, 상기 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 및 이들 산의  
10   1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진  
군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 이처럼 수용성 에틸렌계 불포화  
단량체로 아크릴산 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-  
15   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)-  
20   디메틸아미노에틸 (메트)아크릴레이트, (N,N)-디메틸아미노프로필  
(메트)아크릴아미드 등이 사용될 수 있다.

여기서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 산성기를 가지며,  
상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 것일 수 있다. 바람직하게는 상기  
25   단량체를 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등과 같은 알칼리  
물질로 부분적으로 중화시킨 것이 사용될 수 있다.

이때, 상기 단량체의 중화도는 40 내지 95 몰%, 또는 40 내지 80 몰%,  
또는 45 내지 75 몰%일 수 있다. 상기 중화도의 범위는 최종 물성에 따라  
30   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.

- 5 또한, 상기 단량체 조성물 중 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 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
- 10 중합체의 분쇄시 분쇄 효율을 조절하기 위해 유리할 수 있다. 다만, 상기 단량체의 농도가 지나치게 낮아지면 고흡수성 수지의 수율이 낮아질 수 있다. 반대로, 상기 단량체의 농도가 지나치게 높아지면 단량체의 일부가 석출되거나 중합된 함수젤 중합체의 분쇄시 분쇄 효율이 떨어지는 등 공정상 문제가 생길 수 있고, 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.

15

- 또한, 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, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트,
- 20 에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜다이(메트)아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트,
- 25 헥산다이올다이(메트)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트, 트리아릴아민, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르,
- 30 프로필렌 글리콜, 글리세린, 또는 에틸렌카보네이트와 같은 다관능성

가교제가 단독 사용 또는 2 이상 병용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

이러한 내부 가교제는 상기 단량체 조성물에 대하여 약 0.001 내지 1 중량%의 농도로 첨가될 수 있다. 즉, 상기 내부 가교제의 농도가 지나치게 낮을 경우 수지의 흡수 속도가 낮아지고 겔 강도가 약해질 수 있어 바람직하지 않다. 반대로, 상기 내부 가교제의 농도가 지나치게 높을 경우 수지의 흡수력이 낮아져 흡수체로서는 바람직하지 않게 될 수 있다.

또한, 상기 단계 1에서, 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 중합 개시제가 포함될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 중합 개시제로는 중합 방법에 따라 열 중합 개시제 또는 광 중합 개시제 등이 사용될 수 있으며, 특히 열 중합 개시제가 사용될 수 있다. 다만, 광 중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 열 중합 개시제가 추가로 포함될 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 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;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) 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. 바람직하게는, 상기 열 중합 개시제로 아스코르빈산 및 과황산칼륨을 사용한다.

5

상기 광 중합 개시제로는, 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펜(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및  
10 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:  
15 Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)"의 115 페이지에 개시되어 있으며, 이를 참조할 수 있다.

이러한 중합 개시제는 상기 단량체 조성물에 대하여 약 0.001 내지 1 중량%의 농도로 첨가될 수 있다. 즉, 상기 중합 개시제의 농도가 지나치게  
20 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.

25

또한, 상기 단계 1은 발포제의 존재 하에 수행할 수 있다. 상기 발포제는 중합시 발포가 일어나 함수젤 중합체 내 기공을 형성하여 표면적을 늘리는 역할을 한다. 상기 발포제는 무기 발포제, 또는 유기 발포제를 사용할 수 있다. 무기 발포제의 예로는, 소디움  
30 비카보네이트(sodium bicarbonate), 소디움 카보네이트(sodium carbonate),



포타슘 비카보네이트(potassium bicarbonate), 포타슘 카보네이트(potassium carbonate), 칼슘 비카보네이트(calcium bicarbonate), 칼슘 카보네이트(calcium bicarbonate), 마그네슘 비카보네이트(magnesium bicarbonate) 또는 마그네슘 카보네이트(magnesium carbonate)를 들 수 있다. 또한, 유기 발포제의 예로는 아조디카본아미드(azodicarbonamide, ADCA), 디니트로소펜타메틸렌테트라민(dinitroso pentamethylene tetramine, DPT), p,p'-옥시비스벤젠술포닐하이드라지드(p,p'-oxybisbenzenesulfonylhydrazide, OBSH), 및 p-톨루엔술포닐하이드라지드(p-toluenesulfonyl hydrazide, TSH)를 들 수 있다.

또한, 상기 발포제는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 중량 대비 0.001 내지 1 중량%로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 발포제의 사용량이 1 중량%를 초과할 경우에는 기공이 너무 많아져 고흡수성 수지의 겔 강도가 떨어지고 밀도가 작아져 유통과 보관에 문제를 초래할 수 있다.

이 밖에도, 상기 단량체 조성물에는 필요에 따라 계면 활성제, 증점제, 가소제, 보존 안정제, 산화 방지제 등의 첨가제가 더 포함될 수 있다.

그리고, 이러한 단량체 조성물은 전술한 단량체 등의 원료 물질이 용매에 용해된 용액의 형태로 준비될 수 있다. 이때 사용 가능한 용매로는 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, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 자일렌, 부티로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트, N,N-디메틸아세트아미드, 또는 이들의 혼합물

등이 사용될 수 있다.

그리고, 상기 단량체 조성물의 중합을 통한 함수겔상 중합체의 형성은 통상적인 중합 방법으로 수행될 수 있으며, 그 공정은 특별히 한정되지 않는다. 비제한적인 예로, 상기 중합 방법은 중합 에너지원의 종류에 따라 크게 열 중합과 광 중합으로 나뉘는데, 상기 열 중합을 5 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.

10

일 예로, 교반축이 구비된 니더와 같은 반응기에 상기 단량체 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 15 밀리미터 내지 수 센티미터의 입자로 얻어질 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔상 중합체는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도 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 20 반응기에서 상기 단량체 조성물에 대한 광 중합을 진행하는 경우에는 시트 형태의 함수겔상 중합체가 얻어질 수 있다. 이때 상기 시트의 두께는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라질 수 있는데, 시트 전체가 고르게 중합될 수 있도록 하면서도 생산 속도 등을 확보하기 25 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 함수겔 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔 중합체의 30 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는,

적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180℃에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

## (단계 2)

상기 단계 2는, 상기 단계 1에서 제조한 함수젤 중합체를 건조하는 단계로서, 후술할 단계 3의 분쇄를 준비하는 단계이다.

10

먼저, 함수젤 중합체를 건조함에 있어서는, 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 조분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다. 이때, 사용되는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(Vertical pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 글라인더(Turbo grinder), 회전 절단식 분쇄기(Rotary cutter mill), 절단식 분쇄기(Cutter mill), 원판 분쇄기(Disc mill), 조각 파쇄기(Shred crusher), 파쇄기(Crusher), 초퍼(chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.

20

이때 조분쇄 단계는 함수젤 중합체의 입경이 약 2 mm 내지 약 10 mm로 되도록 분쇄할 수 있다. 입경이 2 mm 미만으로 분쇄하는 것은 함수젤 중합체의 높은 함수율로 인해 기술적으로 용이하지 않으며, 또한 분쇄된 입자 간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있다. 한편, 입경이 10 mm 초과로 분쇄하는 경우, 추후 이루어지는 건조 단계의 효율 증대 효과가 미미할 수 있다.

25

상기와 같이 조분쇄되거나, 혹은 조분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수젤 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는 50 내지 250℃일 수 있다. 건조 온도가 50℃ 미만인 경우,

30

- 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250℃를 초과하는 경우, 지나치게 중합체 표면만 건조되어, 추후 이루어지는 분쇄 공정에서 미분이 발생할 수도 있고, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 보다
- 5 바람직하게 상기 건조는 150 내지 200℃의 온도에서, 더욱 바람직하게는 160 내지 190℃의 온도에서 진행될 수 있다. 한편, 건조 시간의 경우에는 공정 효율 등을 고려하여, 20분 내지 15시간 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- 10 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.
- 15
- (단계 3)
- 상기 단계 3은, 상기 단계 2에서 건조된 중합체를 분쇄하여 입자를 제조하는 단계로서, 후술할 단계 4의 분쇄 단계와 구분하기 위하여, 본 명세서에서는 '1차 분쇄'라 한다.
- 20
- 본 발명에서는 미분 발생을 줄이기 위하여, 상기 1차 분쇄를 통하여 직경이 710  $\mu\text{m}$  이상인 입자가 제조된 전체 입자의 총 중량 대비 70.0 wt% 이상이 되도록 분쇄하는 것을 특징으로 한다.
- 25
- 종래 고흡수성 수지의 제조에서는 직경 150  $\mu\text{m}$  내지 850  $\mu\text{m}$ (180 내지 850  $\mu\text{m}$ , 또는 300 내지 850  $\mu\text{m}$ )의 입자를 제조하기 위하여 과도한 분쇄를 진행하는데, 이에 따라 상기 직경을 가지는 입자를 제조할 수 있으나, 상대적으로 미분의 발생이 높아지는 문제가 있다. 이에 본 발명에서는 분쇄 조건을 완화하여 상대적으로 직경이 큰 입자를 많이 만들어 미분의 발생을
- 30 줄일 수 있다. 또한, 상대적으로 직경이 큰 입자가 제조되므로, 직경 150

$\mu\text{m}$  내지  $850 \mu\text{m}$ ( $180 \mu\text{m}$  내지  $850 \mu\text{m}$ , 또는  $300 \mu\text{m}$  내지  $850 \mu\text{m}$ )의 입자를 제조하기 위하여, 후술할 단계 4와 같이 '2차 분쇄'를 진행한다.

바람직하게는, 상기 단계 3을 통하여 제조되는 입자에서, 직경이  $710 \mu\text{m}$  이상인 입자가 제조된 전체 입자의 총 중량 대비  $75.0 \text{ wt\%}$  이상,  $80.0 \text{ wt\%}$  이상, 또는  $85.0 \text{ wt\%}$  이상이 되도록 분쇄한다. 또한, 상기 직경이  $710 \mu\text{m}$  이상인 입자가 제조된 전체 입자의  $99 \text{ wt\%}$  이하,  $95 \text{ wt\%}$  이하,  $90 \text{ wt\%}$  이하, 또는  $85 \text{ wt\%}$  이하가 되도록 분쇄한다. 이때, 직경이  $710 \mu\text{m}$  이상인 입자는 최대 직경이  $10 \text{ mm}$  이하인 것이 바람직하다.

10

바람직하게는, 상기 단계 3을 통하여 제조되는 입자에서, 직경이  $180 \mu\text{m}$  미만(또는,  $150 \mu\text{m}$  미만)인 입자가 제조된 전체 입자의 총 중량 대비  $8.0 \text{ wt\%}$  이하,  $5.0 \text{ wt\%}$  이하,  $3.0 \text{ wt\%}$  이하, 또는  $1.0 \text{ wt\%}$  이하가 되도록 분쇄한다.

15

한편, 상기 분쇄를 위하여 분쇄기를 사용하며, 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.

20

또한, 상기 단계 3에서 제조된 입자 중 직경이  $150 \mu\text{m}$  미만(또는,  $180 \mu\text{m}$  미만)인 입자는 폐기, 또는 물을 첨가하여 재조립하여 상기 단계 2로 순환할 수 있다.

25

#### (단계 4)

상기 단계 4는, 상기 단계 3에서 분쇄된 입자를 다시 분쇄하는 단계로서, 상술할 단계 3의 분쇄 단계와 구분하기 위하여, 본 명세서에서는 '2차 분쇄'라 한다.

30

상술한 바와 같이, 단계 3에서 상대적으로 직경이 큰 입자를 많이

만들었기 때문에, 직경 150  $\mu\text{m}$  내지 850  $\mu\text{m}$ (180 내지 850  $\mu\text{m}$ , 또는 300 내지 850  $\mu\text{m}$ )의 입자를 제조하기 위하여 2차 분쇄한다. 이때 사용할 수 있는 분쇄기로는 앞서 단계 3에서 설명한 분쇄기를 사용할 수 있다.

- 5       바람직하게는, 상기 단계 4는, 상기 단계 3에서 제조된 입자 중 직경이 큰 입자만 선택적으로 2차 분쇄할 수 있다. 상술한 바와 같이, 단계 3에서 상대적으로 직경이 큰 입자를 많이 만들었기 때문에, 직경이 큰 입자만 다시 분쇄함으로써 최종적으로 제조되는 입자의 직경 분포를 적절하게 조절할 수 있다. 또한, 이에 따라 제조한 입자를, 상기 단계
- 10       3에서 제조된 입자 중 2차 분쇄하지 않은 입자와 합칠 수 있다.

구체적으로, 상기 단계 4는, 600  $\mu\text{m}$  이상 850  $\mu\text{m}$  이하의 직경 범위 중 기준 직경을 결정하고, 상기 단계 3에서 제조된 입자 중 직경이 상기 기준 직경 이상인 입자만 2차 분쇄하는 것이 바람직하다. 상기 기준 직경은

15       600  $\mu\text{m}$ , 610  $\mu\text{m}$ , 620  $\mu\text{m}$ , 630  $\mu\text{m}$ , 640  $\mu\text{m}$ , 650  $\mu\text{m}$ , 660  $\mu\text{m}$ , 670  $\mu\text{m}$ , 680  $\mu\text{m}$ , 690  $\mu\text{m}$ , 700  $\mu\text{m}$ , 710  $\mu\text{m}$ , 720  $\mu\text{m}$ , 730  $\mu\text{m}$ , 740  $\mu\text{m}$ , 또는 750  $\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 바람직하게는 710  $\mu\text{m}$ 이다.

또한, 상기 2차 분쇄로 제조되는 입자에서, 직경 850  $\mu\text{m}$  및 180  $\mu\text{m}$ 을

20       기준으로, 직경이 850  $\mu\text{m}$  이하 180  $\mu\text{m}$  이상인 입자와, 직경이 180  $\mu\text{m}$  미만인 입자로 분류하는 단계를 추가할 수 있다. 또는, 상기 2차 분쇄로 제조되는 입자에서, 직경 850  $\mu\text{m}$  및 150  $\mu\text{m}$ 을 기준으로, 직경이 850  $\mu\text{m}$  이하 150  $\mu\text{m}$  이상인 입자와, 직경이 150  $\mu\text{m}$  미만인 입자로 분류하는 단계를 추가할 수 있다.

25

또한, 상기 제조된 직경이 850  $\mu\text{m}$  이하 150  $\mu\text{m}$  이상(또는 180  $\mu\text{m}$  이상)인 입자를 고흡수성 수지로서 사용할 수 있다.

#### (기타 단계)

30       또한, 본 발명은 필요에 따라 상기 제조한 입자의 표면을 가교하는

단계를 포함할 수 있다. 구체적으로, 표면 가교액의 존재 하에, 상기 제조한 입자를 열처리하여 표면 가교하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

상기 표면 가교액은 2개 이상의 에폭시 고리를 가지는 화합물, 및  
5 2개 이상의 하이드록시를 가지는 화합물로 구성되는 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상의 표면 가교제를 포함할 수 있다.

바람직하게는, 상기 표면 가교액은 2개 이상의 에폭시 고리를 가지는 화합물 및 2개 이상의 하이드록시를 가지는 화합물을 모두 포함한다. 이  
10 경우, 상기 표면 가교액은 2개 이상의 에폭시 고리를 가지는 화합물 및 2개 이상의 하이드록시를 가지는 화합물을 1:1.1 내지 1:5 중량비로 포함한다.

상기 2개 이상의 에폭시 고리를 가지는 화합물의 예로는, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르,  
15 글리세롤 폴리글리시딜 에테르, 프로필렌글리콜 디글리시딜 에테르, 폴리프로필렌 글리콜 디글리시딜 에테르, 1,4-부탄디올 디글리시딜 에테르, 1,4-사이클로헥산디메탄올 디글리시딜 에테르, 헥사하이드로프탈릭 안하이드라이드 디글리시딜 에테르, 네오펜틸 글리콜 디글리시딜 에테르, 비스페놀 에이 디글리시딜 에테르, 및 N,N-디글리시딜아닐린으로 구성되는  
20 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있다. 바람직하게는, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르를 사용한다.

상기 2개 이상의 하이드록시를 가지는 화합물의 예로는, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리에틸렌 글리콜,  
25 테트라 에틸렌 글리콜, 프로판 다이올, 다이프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 글리세린, 폴리글리세린, 부탄다이올, 헵탄다이올, 헥산다이올, 트리메틸롤프로판, 펜타에리스리톨, 및 소르비톨로 구성되는 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있다. 바람직하게는 프로필렌글리콜을 사용한다.

30

이때, 상기 표면 가교제는, 상기 베이스 수지 100 중량부에 대하여 1 중량부 이하로 사용하는 것이 바람직하다. 여기서, 상기 표면 가교제의 사용량은 상기 표면 가교제가 2종 이상 사용되는 경우에는 이의 총량을 의미한다. 상기 표면 가교제 사용량이 1 중량부를 초과할 경우에는 과도한  
 5 표면 가교가 진행되어 고흡수성 수지의 각종 물성 특히 건조도가 나빠질 수 있다. 또한, 상기 표면 가교제는, 상기 베이스 수지 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 이상, 0.02 중량부 이상, 0.03 중량부 이상, 0.04 중량부 이상, 또는 0.05 중량부 이상 사용하는 것이 바람직하다.

10 또한, 상기 표면 가교액은 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르,  
 15 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트 및 N,N-디메틸아세트아미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 용매를 더 포함할 수 있다. 바람직하게는, 물을 포함한다. 상기 용매는 상기 베이스 수지 분말 100 중량부 대비 0.5 내지 10 중량부로 사용할 수 있다.

20

또한, 상기 표면 가교액은 알루미늄 황산염을 추가로 포함할 수 있다. 상기 알루미늄 황산염은 상기 베이스 수지 분말의 100 중량부를 기준으로, 0.02 내지 0.3 중량부로 포함될 수 있다.

25

또한, 상기 표면 가교액은 무기 충전제를 포함할 수 있다. 상기 무기 충전제로는 실리카, 알루미늄 옥사이드, 또는 실리케이트를 포함할 수 있다. 상기 무기 충전제는 상기 베이스 수지 분말의 100 중량부를 기준으로, 0.01 내지 0.5 중량부로 포함될 수 있다.

30

또한, 상기 표면 가교액은 증점제를 추가로 포함할 수 있다. 이렇게



- 증점제 존재 하에 베이스 수지 분말의 표면을 추가로 가교하면 분쇄 후에도 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.
- 5   상기 검 계열 증점제의 구체적인 예로는, 잔탄 검(xanthan gum), 아라빅 검(arabic gum), 카라야 검(karaya gum), 트래거캔스 검(tragacanth gum), 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,
- 10   카르복시메틸셀룰로오스,           메틸셀룰로오스,           히드록시메틸셀룰로오스,           히드록시에틸셀룰로오스,           히드록시프로필셀룰로오스,           히드록시에틸메틸셀룰로오스,           히드록시메틸프로필셀룰로오스,           히드록시에틸히드록시프로필셀룰로오스,           에틸히드록시에틸셀룰로오스 및 메틸히드록시프로필셀룰로오스 등을 들 수 있다. 한편, 상기 히드록시 함유
- 15   고분자의 구체적인 예로는 폴리에틸렌글리콜 및 폴리비닐알코올 등을 들 수 있다.

한편, 상기 표면 가교를 수행하기 위해서는, 상기 표면 가교액과 상기 베이스 수지를 반응조에 넣고 혼합하는 방법, 상기 베이스 수지에

20   표면 가교 용액을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 상기 베이스 수지와 표면 가교액을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등이 이용될 수 있다.

그리고, 상기 표면 가교는 100 내지 250℃의 온도 하에서 진행될 수

25   있으며, 비교적 고온으로 진행되는 상기 건조 및 분쇄 단계 이후에 연속적으로 이루어질 수 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 손상되어 물성이 저하되는 것을 방지하기 위하여 전술한 표면 가교 반응의

30   조건으로 진행될 수 있다.

### 【발명의 효과】

상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 고흡수성 수지 제조방법은, 건조된 중합체의 분쇄 과정에서 동일한 입도 분포를 구현하면서도 미분 발생량을 감소시켜, 미분 재조립, 건조, 분쇄 및 분급 공정의 부하를  
5 저감할 수 있다.

### 【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.

10

### 제조예: 함수겔 중합체 건조물의 제조

아크릴산(100 g), 가교제로 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르(0.251 g), 개시제로 과황산나트륨(0.09 g), 광개시제(I-819; 0.008 g), 발포제로 탄산수소나트륨(0.14 g), 가성소다(NaOH; 38.9 g), 및 물(144.1 g)을  
15 혼합하여, 단량체 농도가 43 중량%인 단량체 혼합물을 준비하였다. 이후, 상기 단량체 혼합물을 연속 이동하는 컨베이어 벨트 상에 투입하고 자외선을 조사(조사량: 2 mW/cm<sup>2</sup>)하여 1분 동안 UV 중합을 진행하여 함수겔상 중합체를 얻었다. 상기 함수겔상 중합체를 미트 초퍼(홀 크기 16 mm)로 분쇄하여 조분쇄 함수겔상 중합체를 얻었다. 이를 195℃ 온도의 열풍  
20 건조기에서 40분동안 건조하여 함수겔 중합체 건조물을 얻었다.

### 실시예 1

#### (단계 1)

상기 제조예에서 제조한 함수겔 중합체의 건조물 200 g을 Lab Cutter  
25 mill(Universal Cutting Mill Pulverisette 19, Fritsch사)로 조분쇄(1차 분쇄)하였다. 이때, Rotor의 회전 속도는 500 rpm이며, mesh hole 직경은 10 mm이고, Rotor와 Stator의 간격은 1.5 mm로 조절하였다. 조분쇄 후 직경 710 μm 및 180 μm을 기준으로 분급하였으며, 전체 입자 중량 대비 직경 710 μm 이상인 입자의 비율은 93.0 wt%였으며, 직경 180 μm 이하인  
30 입자(미분)의 비율은 1.7 wt%였다. 직경 710 μm 이상 입자(이하 '입자 1-

1'이라 함)와 직경 710  $\mu\text{m}$  미만 입자(이하 '입자 1-2'이라 함)로 두 종류로 분급하고, 이하 단계 2를 수행하였다.

(단계 2)

5           조분쇄 후 710  $\mu\text{m}$  이상 입자(입자 1-1)만 2단 Lab Roll mill(Model 66 F Gran-U-Lizer, MPE사)로 미분쇄(2차 분쇄)하였다. 이때, 1단 roll gap은 0.30 mm 이고, 2단 roll gap은 0.16 mm였다. 분쇄된 입자를 앞서 단계 1에서 제조한 710  $\mu\text{m}$  미만 입자(1-2 입자)와 합쳤다(이하 '입자 1-3'이라 함).

10

상기 제조된 입자(입자 1-3)를 직경별로 분급한 결과를 이하 표 1에 나타내었으며, 전체 입자 중량 대비 직경이 850~600  $\mu\text{m}$ 인 입자의 비율은 6.6 wt% 이며, 직경이 180  $\mu\text{m}$  미만인 입자(미분) 비율은 16.8 wt%였다.

## 15           실시예 2

(단계 1)

상기 제조예에서 제조한 함수겔 중합체의 건조물을 120 kg/h의 속도로 Pilot Cutter mill(28/40 Ro Rotoplex, Hosokawa Alpine사)로 공급하여 조분쇄(1차 분쇄)하였다. 이때, Rotor의 회전속도는 460 rpm이며,  
20 mesh hole 직경은 8 mm이고, Rotor와 Stator의 간격은 0.2 mm로 조절하였다. 조분쇄 후 직경 710  $\mu\text{m}$  및 180  $\mu\text{m}$ 을 기준으로 분급하였으며, 전체 입자 중량 대비 직경 710  $\mu\text{m}$  이상인 입자의 비율은 78.0 wt%였으며, 직경 180  $\mu\text{m}$  이하인 입자(미분)의 비율은 7.3 wt%였다. 직경 710  $\mu\text{m}$  이상 입자(이하 '입자 2-1'이라 함)와 직경 710  $\mu\text{m}$  미만 입자(이하 '입자 2-2'라 함)로 두  
25 종류로 분급하고, 이하 단계 2를 수행하였다.

(단계 2)

조분쇄 후 710  $\mu\text{m}$  이상 입자(입자 2-1)만 3단 Pilot Roll mill(Model 666 F Gran-U-Lizer, MPE사)로 미분쇄(2차 분쇄)하였다. 이때, 1단 roll gap은 0.30 mm이고, 2단 roll gap은 0.28 mm이며, 3단 roll gap은 0.25  
30

mm였다. 분쇄된 입자를 앞서 단계 1에서 제조한 710  $\mu\text{m}$  미만 입자(2-2 입자)와 합쳤다(이하 '입자 2-3'이라 함).

5       상기 제조된 입자(입자 2-3)를 직경별로 분급한 결과를 이하 표 1에 나타내었으며, 전체 입자 중량 대비 직경이 850~600  $\mu\text{m}$ 인 입자의 비율은 7.4 wt% 이며, 직경이 180  $\mu\text{m}$  미만인 입자(미분) 비율은 13.9 wt%였다.

### 실시예 3

(단계 1)

10       실시예 2의 단계 1에서, Lab Cutter mill의 Rotor의 회전 속도를 230 rpm으로 한 것을 제외하고는, 동일한 과정을 수행하였다. 조분쇄 후 직경 710  $\mu\text{m}$  및 180  $\mu\text{m}$ 을 기준으로 분급하였으며, 전체 입자 중량 대비 직경 710  $\mu\text{m}$  이상인 입자의 비율은 85.6 wt%였으며, 직경 180  $\mu\text{m}$  이하인 입자(미분)의 비율은 4.0 wt%였다. 직경 710  $\mu\text{m}$  이상 입자(이하 '입자 3-1'이라 함)과 직경 710  $\mu\text{m}$  미만 입자(이하 '입자 3-2'라 함)로 두 종류로  
15       분급하고, 이하 단계 2를 수행하였다.

(단계 2)

20       조분쇄 후 710  $\mu\text{m}$  이상 입자(입자 3-1)만 3단 Pilot Roll mill(Model 666 F Gran-U-Lizer, MPE사)로 미분쇄(2차 분쇄)하였다. 이때, 1단 roll gap은 0.30 mm이고, 2단 roll gap은 0.28 mm이며, 3단 roll gap은 0.23 mm였다. 분쇄된 입자를 앞서 단계 1에서 제조한 710  $\mu\text{m}$  미만 입자(3-2 입자)와 합쳤다(이하 '입자 3-3'이라 함).

25       상기 제조된 입자(입자 3-3)를 직경별로 분급한 결과를 이하 표 1에 나타내었으며, 전체 입자 중량 대비 직경이 850~600  $\mu\text{m}$ 인 입자의 비율은 7.9 wt% 이며, 직경이 180  $\mu\text{m}$  미만인 입자(미분) 비율은 12.9 wt%였다.

### 실시예 4

30       (단계 1)

실시예 2의 단계 1에서, Lab Cutter mill의 Rotor의 회전 속도를 173 rpm으로 한 것을 제외하고는, 동일한 과정을 수행하였다. 조분쇄 후 직경 710  $\mu\text{m}$  및 180  $\mu\text{m}$ 을 기준으로 분급하였으며, 전체 입자 중량 대비 직경 710  $\mu\text{m}$  이상인 입자의 비율은 85.9 wt%였으며, 직경 180  $\mu\text{m}$  이하인 입자(미분)의 비율은 3.1 wt%였다. 직경 710  $\mu\text{m}$  이상 입자(이하 '입자 4-1'이라 함)와 직경 710  $\mu\text{m}$  미만 입자(이하 '입자 4-2'라 함)로 두 종류로 분급하고, 이하 단계 2를 수행하였다.

#### (단계 2)

10 조분쇄 후 710  $\mu\text{m}$  이상 입자(입자 4-1)만 3단 Pilot Roll mill(Model 666 F Gran-U-Lizer, MPE사)로 미분쇄(2차 분쇄)하였다. 이때, 1단 roll gap은 0.30 mm이고, 2단 roll gap은 0.28 mm이며, 3단 roll gap은 0.25 mm였다. 분쇄된 입자를 앞서 단계 1에서 제조한 710  $\mu\text{m}$  미만 입자(4-2 입자)와 합쳤다(이하 '입자 4-3'이라 함).

15

상기 제조된 입자(입자 4-3)를 직경별로 분급한 결과를 이하 표 1에 나타내었으며, 전체 입자 중량 대비 직경이 850~600  $\mu\text{m}$ 인 입자의 비율은 7.7 wt% 이며, 직경이 180  $\mu\text{m}$  미만인 입자(미분) 비율은 12.5 wt%였다.

#### 20 비교예 1

##### (단계 1)

상기 제조예에서 제조한 함수젤 중합체의 건조물 200 g을 Lab Cutter mill(Universal Cutting Mill Pulverisette 19, Fritsch사)로 조분쇄(1차 분쇄)하였다. 이때, Rotor의 회전 속도는 2800 rpm이며, mesh hole 직경은 8 mm이고, Rotor와 Stator의 간격은 0.4 mm로 조절하였다. 조분쇄 후 직경 710  $\mu\text{m}$  및 180  $\mu\text{m}$ 을 기준으로 분급하였으며, 전체 입자 중량 대비 직경 710  $\mu\text{m}$  이상인 입자의 비율은 64.6 wt%였으며, 직경 180  $\mu\text{m}$  이하인 입자(미분)의 비율은 9.8 wt%였다. 직경 710  $\mu\text{m}$  이상 입자(이하 '입자 C1-1'이라 함)와 직경 710  $\mu\text{m}$  미만 입자(이하 '입자 C1-2'이라 함)로 두 30 종류로 분급하고, 이하 단계 2를 수행하였다.

(단계 2)

조분쇄 후 710  $\mu\text{m}$  이상 입자(C-1 입자)만 2단 Lab Roll mill(Model 66 F Gran-U-Lizer, MPE사)로 미분쇄(2차 분쇄)하였다. 이때, 1단 roll gap은 0.30 mm 이고, 2단 roll gap은 0.15 mm였다. 분쇄된 입자를 앞서 단계 1에서 제조한 710  $\mu\text{m}$  미만 입자(입자 C1-2)와 합쳤다(이하 '입자 C1-3'이라 함).

상기 제조된 입자(입자 C1-3)를 직경별로 분급한 결과를 이하 표 1에 나타내었으며, 전체 입자 중량 대비 직경이 850~600  $\mu\text{m}$ 인 입자의 비율은 6.5 wt% 이며, 직경이 180  $\mu\text{m}$  미만인 입자(미분) 비율은 20.0 wt%였다.

## 비교예 2

(단계 1)

실시에 2의 단계 1에서, Lab Cutter mill의 Rotor의 회전 속도를 690 rpm으로 한 것을 제외하고는, 동일한 과정을 수행하였다. 조분쇄 후 직경 710  $\mu\text{m}$  및 180  $\mu\text{m}$ 을 기준으로 분급하였으며, 전체 입자 중량 대비 직경 710  $\mu\text{m}$  이상인 입자의 비율은 68.2 wt%였으며, 직경 180  $\mu\text{m}$  이하인 입자(미분)의 비율은 11.7 wt%였다. 직경 710  $\mu\text{m}$  이상 입자(이하 '입자 C2-1'이라 함)과 직경 710  $\mu\text{m}$  미만 입자(이하 '입자 C2-2'라 함)로 두 종류로 분급하고, 이하 단계 2를 수행하였다.

(단계 2)

조분쇄 후 710  $\mu\text{m}$  이상 입자(입자 C2-1)만 3단 Pilot Roll mill(Model 666 F Gran-U-Lizer, MPE사)로 미분쇄(2차 분쇄)하였다. 이때, 1단 roll gap은 0.30 mm이고, 2단 roll gap은 0.28 mm이며, 3단 roll gap은 0.23 mm였다. 분쇄된 입자를 앞서 단계 1에서 제조한 710  $\mu\text{m}$  미만 입자(C2-2 입자)와 합쳤다(이하 '입자 C2-3'이라 함).

상기 제조된 입자(입자 C2-3)를 직경별로 분급한 결과를 이하 표 1에

나타내었으며, 전체 입자 중량 대비 직경이 850~600  $\mu\text{m}$ 인 입자의 비율은 7.3 wt% 이며, 직경이 180  $\mu\text{m}$  미만인 입자(미분) 비율은 17.2 wt%였다.

### 실험예

- 5           상기 실시예 및 비교예에서 제조한 입자(입자 1-3, 2-3, 3-3, 4-3, C1-3, 및 C2-3)에 대하여, 직경이 180  $\mu\text{m}$  미만인 입자(미분)을 제외한 나머지 입자에 대하여 이하의 물성을 측정하였다.

#### (1) 겉보기 밀도(bulk density, B/D)

- 10           표준 유동도 측정 장치 오리피스를 통해 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 입자 100 g을 흘려 체적 100 mL 용기에 받고, 상기 입자가 수평이 되도록 깎아내어, 상기 입자의 체적을 100 mL로 조절한 후, 용기를 제외한 입자만의 무게를 측정하였다. 그리고, 상기 입자만의 무게를 입자의 체적인 100 mL로 나누어 단위 체적당 입자의 무게에 해당하는 겉보기 밀도를
- 15           구하였다.

#### (2) 볼텍스(Vortex)

- 100 mL 비커에, 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 mL를 넣은 후, 교반기를 이용하여 600 rpm로 교반하면서, 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 입자 2 g를 각각 첨가하였다. 그리고, 교반에 의해 생기는 액체의 소용돌이(vortex)가 없어져, 매끄러운 표면이 생길 때까지의 시간을 측정하고, 그 결과를 볼텍스 제거 시간으로 나타내었다.

상기 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

#### 25   【표 1】

|     |             | 단위  | 실시예<br>1 | 비교예<br>1 | 실시예<br>2 | 실시예<br>3 | 실시예<br>4 | 비교예<br>2 |
|-----|-------------|-----|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 조분쇄 | Rotor Speed | rpm | 500      | 2800     | 460      | 230      | 173      | 690      |
|     | Hole Size   | mm  | 10       | 8        | 8        | 8        | 8        | 8        |
|     | Clearance   | mm  | 1.5      | 0.4      | 0.2      | 0.2      | 0.2      | 0.2      |

|                                                                               |                               |    |                   |         |         |         |         |         |         |
|-------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|----|-------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|                                                                               | 직경 710 $\mu\text{m}$ 이상<br>입자 |    | wt%               | 93.0    | 64.6    | 78      | 85.6    | 85.9    | 68.2    |
|                                                                               | 직경 180 $\mu\text{m}$ 이하<br>입자 |    | wt%               | 1.7     | 9.8     | 7.3     | 4.0     | 3.1     | 11.7    |
| 미분쇄                                                                           | Roll Gap<br>/Corrugati<br>on  | 1단 | mm/(cut<br>/inch) | 0.30/8  | 0.30/8  | 0.30/6  | 0.30/6  | 0.30/6  | 0.30/6  |
|                                                                               |                               | 2단 |                   | 0.16/16 | 0.15/16 | 0.28/8  | 0.28/8  | 0.28/8  | 0.28/8  |
|                                                                               |                               | 3단 |                   | -       | -       | 0.25/16 | 0.23/16 | 0.25/16 | 0.23/16 |
| 입경<br>분포                                                                      | 850-600 $\mu\text{m}$         |    | wt%               | 6.6     | 6.5     | 7.4     | 7.9     | 7.7     | 7.3     |
|                                                                               | 600-425 $\mu\text{m}$         |    | wt%               | 36.7    | 32.7    | 38.0    | 39.9    | 40.1    | 35.0    |
|                                                                               | 425-300 $\mu\text{m}$         |    | wt%               | 26.8    | 26.4    | 26.0    | 25.8    | 26.2    | 25.1    |
|                                                                               | 300-180 $\mu\text{m}$         |    | wt%               | 13.1    | 14.5    | 14.6    | 13.5    | 13.5    | 15.2    |
|                                                                               | 180 $\mu\text{m}$ 이하          |    | wt%               | 16.8    | 20.0    | 13.9    | 12.9    | 12.5    | 17.2    |
| 상대 미분 발생량 <sup>1)</sup>                                                       |                               |    | %                 | 20.2    | 25.0    | 16.1    | 14.8    | 14.3    | 20.7    |
| B/D                                                                           |                               |    | g/ml              | 0.51    | 0.53    | 0.49    | 0.50    | 0.49    | 0.51    |
| Vortex                                                                        |                               |    | 초                 | 36      | 38      | 41      | 41      | 39      | 41      |
| 1) 입경이 180 $\mu\text{m}$ 이하인 입자의 중량을, 입경이 850-180 $\mu\text{m}$ 입자의 중량으로 나눈 값 |                               |    |                   |         |         |         |         |         |         |

- 상기 실시예와 비교예를 비교하면, 조분쇄기의 rotor 속도와 mesh hole의 직경을 크게하여 직경 710  $\mu\text{m}$  이상인 입자가 많이 제조되도록 조절한 결과, 직경 180  $\mu\text{m}$  이하인 입자(미분)의 발생이 현저히 줄어듦을
- 5 확인할 수 있다. 또한, 비슷한 입경 분포를 가질 수 있도록 미분쇄하는 경우에도 미분 발생이 줄어듦을 확인할 수 있으며, 제조되는 물성에는 큰 차이가 없음을 확인할 수 있다. 따라서, 기존의 물성을 구현하면서도 미분 발생을 줄일 수 있음을 확인할 수 있다.



## 【특허청구범위】

## 【청구항 1】

- 내부 가교제 및 중합 개시제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여, 제1 가교 중합체를 포함하는 함수겔 중합체를 형성하는 단계(단계 1);
- 상기 함수겔 중합체를 건조하는 단계(단계 2);
- 상기 건조된 중합체를, 직경이 710  $\mu\text{m}$  이상인 입자가 제조된 전체 입자의 총 중량 대비 70.0 wt% 이상이 되도록 분쇄하여, 입자를 제조하는 단계(단계 3), 및
- 10       상기 분쇄된 입자를 2차 분쇄하는 단계(단계 4)를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

## 【청구항 2】

- 제1항에 있어서,
- 15       상기 단계 1은 발포제의 존재 하에 수행하는, 제조 방법.

## 【청구항 3】

- 제1항에 있어서,
- 20       상기 단계 3은 직경이 710  $\mu\text{m}$  이상인 입자가 75.0 wt% 이상이 되도록 분쇄하는, 제조 방법.

## 【청구항 4】

- 제1항에 있어서,
- 25       상기 단계 3은 직경이 180  $\mu\text{m}$  미만인 입자가 제조된 전체 입자의 총 중량 대비 8.0 wt% 이하가 되도록 분쇄하는, 제조 방법.

## 30   【청구항 5】

제1항에 있어서,  
상기 단계 4는, 600  $\mu\text{m}$  이상 850  $\mu\text{m}$  이하의 직경 범위 중 기준  
직경을 결정하고, 상기 단계 3에서 제조된 입자 중 직경이 상기 기준 직경  
이상인 입자만 2차 분쇄하는,  
5            제조 방법.

【청구항 6】

제5항에 있어서,  
상기 기준 직경은 710  $\mu\text{m}$ 인,  
10            제조 방법.

【청구항 7】

제5항 또는 제6항에 있어서,  
상기 단계 4에서 제조한 입자를, 상기 단계 3에서 제조된 입자 중  
15    2차 분쇄하지 않은 입자와 합치는,  
          제조 방법.

【청구항 8】

제7항에 있어서,  
20            상기 제조한 입자를, 직경이 850  $\mu\text{m}$  이하 150  $\mu\text{m}$  이상인 입자와,  
          직경이 150  $\mu\text{m}$  미만인 입자로 분급하는 단계를 추가로 포함하는,  
          제조 방법.

【청구항 9】

25            제1항에 있어서,  
          상기 단계 3에서 제조된 입자 중 직경이 150  $\mu\text{m}$  미만인 입자에 물을  
          첨가하여 재조립하여, 상기 단계 2로 순환시키는,  
          제조 방법.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/010417

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

*C08J 3/24(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08J 9/16(2006.01)i*

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

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 3/24; C08F 2/10; C08F 2/44; C08F 6/00; C08J 3/075; C08J 3/12; C08J 3/16; C08F 20/06; C08J 9/16

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) &amp; Keywords: super absorbent polymer, fines, pulverizing

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | KR 10-2018-0076272 A (LG CHEM, LTD.) 05 July 2018<br>See paragraphs [0073]-[0075], [0090].                                | 1-9                   |
| Y         | JP 5631866 B2 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 26 November 2014<br>See paragraphs [0085]-[0094], [0115]-[0127], [0216]-[0221]. | 1-9                   |
| A         | KR 10-2016-0141666 A (LG CHEM, LTD.) 09 December 2016<br>See paragraphs [0008]-[0039].                                    | 1-9                   |
| A         | KR 10-2017-0096322 A (LG CHEM, LTD.) 24 August 2017<br>See paragraphs [0003]-[0164] and claim 1.                          | 1-9                   |
| A         | KR 10-2017-0092314 A (LG CHEM, LTD.) 11 August 2017<br>See paragraphs [0013]-[0049].                                      | 1-9                   |



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

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 DECEMBER 2019 (12.12.2019)

Date of mailing of the international search report

12 DECEMBER 2019 (12.12.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office  
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-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/KR2019/010417**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member                                                                                                                          | Publication<br>date                                                                                          |
|-------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2018-0076272 A                      | 05/07/2018          | BR 112018069955 A2<br>CN 108779263 A<br>EP 3404058 A1<br>US 2019-0077924 A1<br>WO 2018-124404 A1                                                 | 05/02/2019<br>09/11/2018<br>21/11/2018<br>14/03/2019<br>05/07/2018                                           |
| JP 5631866 B2                             | 26/11/2014          | CN 102378778 A<br>CN 104974358 A<br>CN 104974358 B<br>EP 2415822 A1<br>EP 2415822 B1<br>US 2012-0016084 A1<br>US 9175143 B2<br>WO 2010-114058 A1 | 14/03/2012<br>14/10/2015<br>23/11/2018<br>08/02/2012<br>20/03/2019<br>19/01/2012<br>03/11/2015<br>07/10/2010 |
| KR 10-2016-0141666 A                      | 09/12/2016          | CN 107406562 A<br>DE 202016008629 U1<br>EP 3249001 A1<br>EP 3249001 B1<br>KR 10-1871968 B1<br>US 2018-0056274 A1<br>WO 2016-195376 A1            | 28/11/2017<br>20/09/2018<br>29/11/2017<br>31/07/2019<br>27/06/2018<br>01/03/2018<br>08/12/2016               |
| KR 10-2017-0096322 A                      | 24/08/2017          | None                                                                                                                                             |                                                                                                              |
| KR 10-2017-0092314 A                      | 11/08/2017          | None                                                                                                                                             |                                                                                                              |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

C08J 3/24(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08J 9/16(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 3/24; C08F 2/10; C08F 2/44; C08F 6/00; C08J 3/075; C08J 3/12; C08J 3/16; C08F 20/06; C08J 9/16

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) &amp; 키워드: 고흡수성 수지(Super absorbent polymer), 미분(Fines), 분쇄(pulverizing)

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                 | 관련 청구항 |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Y     | KR 10-2018-0076272 A (주식회사 엘지화학) 2018.07.05<br>단락 [0073]-[0075], [0090] 참조.                                | 1-9    |
| Y     | JP 5631866 B2 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2014.11.26<br>단락 [0085]-[0094], [0115]-[0127], [0216]-[0221] 참조. | 1-9    |
| A     | KR 10-2016-0141666 A (주식회사 엘지화학) 2016.12.09<br>단락 [0008]-[0039] 참조.                                        | 1-9    |
| A     | KR 10-2017-0096322 A (주식회사 엘지화학) 2017.08.24<br>단락 [0003]-[0164] 및 청구항 1 참조.                                | 1-9    |
| A     | KR 10-2017-0092314 A (주식회사 엘지화학) 2017.08.11<br>단락 [0013]-[0049] 참조.                                        | 1-9    |

☐ 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.

“&amp;” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2019년 12월 12일 (12.12.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 12월 12일 (12.12.2019)

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<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                                           | 공개일                                                                                                          |
|-----------------------|------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2018-0076272 A  | 2018/07/05 | BR 112018069955 A2<br>CN 108779263 A<br>EP 3404058 A1<br>US 2019-0077924 A1<br>WO 2018-124404 A1                                                 | 2019/02/05<br>2018/11/09<br>2018/11/21<br>2019/03/14<br>2018/07/05                                           |
| JP 5631866 B2         | 2014/11/26 | CN 102378778 A<br>CN 104974358 A<br>CN 104974358 B<br>EP 2415822 A1<br>EP 2415822 B1<br>US 2012-0016084 A1<br>US 9175143 B2<br>WO 2010-114058 A1 | 2012/03/14<br>2015/10/14<br>2018/11/23<br>2012/02/08<br>2019/03/20<br>2012/01/19<br>2015/11/03<br>2010/10/07 |
| KR 10-2016-0141666 A  | 2016/12/09 | CN 107406562 A<br>DE 202016008629 U1<br>EP 3249001 A1<br>EP 3249001 B1<br>KR 10-1871968 B1<br>US 2018-0056274 A1<br>WO 2016-195376 A1            | 2017/11/28<br>2018/09/20<br>2017/11/29<br>2019/07/31<br>2018/06/27<br>2018/03/01<br>2016/12/08               |
| KR 10-2017-0096322 A  | 2017/08/24 | 없음                                                                                                                                               |                                                                                                              |
| KR 10-2017-0092314 A  | 2017/08/11 | 없음                                                                                                                                               |                                                                                                              |