

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 9월 14일 (14.09.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/155148 A1

- (51) 국제특허분류:
C08J 3/075 (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) *C08K 7/26* (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) *C08L 33/02* (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/002726
- (22) 국제출원일: 2016년 3월 17일 (17.03.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0029838 2016년 3월 11일 (11.03.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이승모 (LEE, Seung Mo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김기철 (KIM, Gi Cheul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김기현 (KIM, Ki Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이계균 (LEE, Je Kyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김종훈 (KIM, Jong Hun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 강태경 (KANG, Taegyong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 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 제 21 조(3))



WO 2017/155148 A1

(54) Title: SUPERABSORBENT POLYMER PREPARATION METHOD, AND SUPERABSORBENT POLYMER

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지의 제조 방법 및 고흡수성

(57) Abstract: The present invention relates to: a superabsorbent polymer preparation method capable of preparing a superabsorbent polymer showing a more improved absorption rate while maintaining excellent absorption characteristics; and a superabsorbent polymer.

(57) 요약서: 본 발명은 우수한 흡수 특성을 유지하면서도, 보다 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지의 제조를 가능케 하는 고흡수성 수지의 제조 방법 및 고흡수성 수지에 관한 것이다.

【명세서】

【발명의 명칭】

고흡수성 수지의 제조 방법 및 고흡수성

5 【기술분야】

관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2016년 3월 11일자 한국 특허 출원 제10-2016-0029838호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10

본 발명은 우수한 흡수 특성을 유지하면서도, 보다 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지의 제조를 가능케 하는 고흡수성 수지의 제조 방법 및 고흡수성 수지에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

15

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 어린이용 종이기저귀나 생리대 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.

20

25

가장 많은 경우에, 이러한 고흡수성 수지는 기저귀나 생리대 등 위생재 분야에서 널리 사용되고 있는데, 이러한 용도를 위해 수분 등에 대한 높은 흡수력을 나타낼 필요가 있고, 외부의 압력에도 흡수된 수분이 빠져 나오지 않는 등의 우수한 흡수 특성을 나타낼 필요가 있다. 또한, 최근 들어서는, 수분 등 목표 용액을 보다 빠르게 흡수 및 저장하는 흡수 속도가 더욱 요청되고 있다. 기본적으로 수계 용액에 대한 고흡수성 수지의 흡수는 수지 표면에서 일어나므로, 흡수 속도를 향상시키기 위해서는 고흡수성 수지의 표면적을 넓히는 방법이 고려될 수 있다. 이에 따라, 이전부터 고흡수성 수지의 입도를

감소시키거나, 다공성 구조를 형성하는 방법 등이 흡수 속도를 높이기 위한 방법으로 고려된 바 있다.

그러나, 고흡수성 수지는 입도가 감소함에 따라 기본적인 흡수 특성이 감소하는 경향이 있는 것으로 알려져 있다. 또, 계면 활성제 등 기존에 다공성 구조를 형성하기 위해 사용되던 첨가제는 고흡수성 수지의 표면 장력 감소 및 내부 가교 구조의 약화 등을 초래하여 가압 흡수능 등 고흡수성 수지의 물성을 저하시키는 단점이 있으며, 이는 위생재의 물성에도 악영향을 미칠 수 있다. 이 때문에, 기존에 알려진 방법으로, 흡수 속도를 향상시키는데 한계가 있었고, 흡수 속도의 향상과, 우수한 흡수 특성 등 기타 물성의 유지를 함께 달성하는데 어려움이 있었다.

【발명의 내용】

【해결하고자 하는 과제】

이에 본 발명은 우수한 흡수 특성을 유지하면서도, 보다 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지의 제조를 가능케 하는 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

본 발명은 또한, 우수한 흡수 특성을 유지하면서도, 보다 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지를 제공하는 것이다.

【과제의 해결 수단】

이에 본 발명은 수용성 에틸렌계 불포화 화합물 또는 이의 염을 포함하는 단량체, 발포제 및 다공성 에어로겔을 포함하는 단량체 조성물을 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합하는 단계; 및

상기 가교 중합된 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하는 단계를 포함하고,

상기 다공성 에어로겔은 복수의 나노 기공을 포함하고, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 산화 금속과, 실리카의 복합 에어로겔인 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

본 발명은 또한, 수용성 에틸렌계 불포화 화합물 또는 이의 염을 포함하는 단량체의 가교 중합체를 포함한 베이스 수지 분말; 및

상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 가교 중합체가 추가 가교된 표면 가교층을 포함하고,

상기 가교 중합체의 가교 구조 내에, 복수의 나노 기공을 포함하고, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 산화 금속과, 실리카의 복합 에어로겔을 포함하는 다공성 에어로겔이 포함된 고흡수성 수지를 제공한다.

5

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 하나의 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 발명의 권리 범위가 한정되는 것은 아니며, 발명의 권리 범위 내에서 구현예에 대한 다양한 변형이 가능함은 당업자에게 자명하다.

10

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

15

발명의 일 구현예에 따르면, 수용성 에틸렌계 불포화 화합물 또는 이의 염을 포함하는 단량체, 발포제 및 다공성 에어로겔을 포함하는 단량체 조성물을 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합하는 단계; 및

상기 가교 중합된 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하는 단계를 포함하고,

20

상기 다공성 에어로겔은 복수의 나노 기공을 포함하고, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 산화 금속과, 실리카의 복합 에어로겔인 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.

25

이러한 고흡수성 수지의 제조 방법에서, 상기 다공성 에어로겔은 100 내지 700m²/g, 혹은 150 내지 600m²/g의 BET 비표면적을 가지며, 1 내지 25nm의 평균 직경을 갖는 복수의 기공을 포함하는 다공질 산화금속-실리카 복합 에어로겔로 될 수 있다.

30

본 발명자들은 지속적인 실험을 통해, 일정한 다공성 및 표면적 등을 충족하는 특정한 산화 금속-실리카 복합 에어로겔과, 발포제를 함께 사용하여 고흡수성 수지를 제공함에 따라, 우수한 흡수 특성을 나타내는 동시에 보다 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지를 제조할 수 있음을 밝혀내고 발명을 완성하였다.

상기 다공질 산화 금속-실리카 복합 에어로겔이 중합 공정에 사용될 경우, 기존에 사용되던 계면 활성제 등의 첨가제를 대신하여 발포제에서 발생한 기포의 크기를 제어하고, 중합 과정에서 이러한 기포를 안정화할 수 있다. 이렇게 안정화된 기공은 최종 제조된 고흡수성 수지 내의 기공으로

5 안정적으로 남게 되며, 결과적으로 비표면적 및 다공성이 최적화된 고흡수성 수지가 제조될 수 있다. 따라서, 일 구현예의 제조 방법에 따르면, 흡수 속도가 향상된 고흡수성 수지가 제조될 수 있다.

또, 상기 다공질 산화 금속-실리카 복합 에어로겔은 고흡수성 수지 및 이에 포함되는 베이스 수지 분말과 유사한 친수성을 나타낼 수 있으며, 그

10 결과, 기존의 첨가제인 계면 활성제 등에 비하여, 이의 첨가에 따른 고흡수성 수지의 기본적인 물성, 흡수 특성 또는 흡수 속도의 저하를 줄일 수 있다.

더 나아가, 상기 다공질 산화 금속-실리카 복합 에어로겔은 고흡수성 수지 등을 이루는 기본적 고분자, 즉, 아크릴산 또는 이의 염과 같은 단량체의 가교 중합체에 포함된 카르복시기와 결합 또는 상호 작용할 수 있다. 따라서,

15 상기 다공질 산화 금속-실리카 복합 에어로겔은 고흡수성 수지 내에서 상기 가교 중합체와 유사하게 가교된 형태로 존재할 수 있다. 그러므로, 상기 다공질 산화 금속-실리카 복합 에어로겔은 이의 첨가에 따른 가교 구조의 약화를 최소화하여, 흡수 속도의 증가에도 불구하고, 수 가용분의 함량을 줄일 수 있고, 가압 흡수능 등 흡수 특성을 향상시킬 수 있다.

20 그 결과, 일 구현예의 방법으로 형성된 고흡수성 수지는 우수한 흡수 특성과 함께, 보다 향상된 흡수 속도를 나타낼 수 있다.

이하, 일 구현예의 고흡수성 수지의 제조 방법을 각 단계별로 구체적으로 설명하기로 한다.

25 먼저, 일 구현예의 제조 방법에서, 단량체로는 이전부터 고흡수성 수지의 제조에 사용 가능한 것으로 알려진 수용성 에틸렌계 불포화 화합물 또는 이의 염을 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다.

이러한 단량체의 보다 구체적인 예로는, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-

30 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,
 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌
 5 글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-
 디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-
 디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의
 4급화물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

특히, 상기 단량체는 적어도 일부가 상기 음이온성 단량체에 포함된
 10 산성기를 중화시킨 단량체(음이온성 단량체의 염)을 포함할 수 있다. 보다
 구체적으로, 상기 단량체로는 아크릴산 또는 이의 염을 사용할 수 있으며,
 아크릴산을 사용하는 경우에는 적어도 일부를 중화시켜 사용할 수 있다.
 이러한 단량체의 사용으로 인해 보다 우수한 물성을 갖는 고흡수성 수지의
 제조가 가능해 진다. 일 예로, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 화합물로서,
 15 아크릴산을 사용하고 이와 함께 이의 알칼리 금속염을 사용할 수 있으며, 이
 경우 아크릴산을 가성소다(NaOH)와 같은 염기성 화합물로 일부 중화시켜
 사용할 수 있다.

또, 상기 단량체 등을 포함한 단량체 조성물 중에서, 상기 수용성
 에틸렌계 불포화 화합물 또는 이의 염을 포함한 단량체의 농도는, 단량체
 20 조성물의 전체 함량을 기준으로, 20 내지 60 중량%, 혹은 40 내지 50 중량%로
 될 수 있으며, 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려해 적절한 농도로 될 수 있다.
 다만, 상기 단량체의 농도가 지나치게 낮아지면 고흡수성 수지의 수율이 낮고
 경제성에 문제가 생길 수 있고, 반대로 농도가 지나치게 높아지면 단량체의
 일부가 석출되거나 중합된 함수겔 중합체의 분쇄 시 분쇄 효율이 낮게
 25 나타나는 등 공정상 문제가 생길 수 있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수
 있다.

상기 일 구현예의 제조 방법에서는, 고흡수성 수지의 다공성을 제어하고,
 이의 흡수 속도를 보다 향상시키기 위해, 단량체와 함께 발포제 및 소정의
 물성을 충족하는 특정한 다공성 에어로겔을 함께 사용할 수 있다.

30 먼저, 상기 발포제로는 (메트)아크릴산의 중합 과정에서 사용되어

다공성 중합체의 형성을 가능케 하는 것으로 알려진 임의의 발포제(기포 형성제)를 사용할 수 있다. 이러한 발포제는 단량체 조성물 중에 기포를 발생시켜 중합된 가교 중합체가 다공성을 나타내게 할 수 있다.

이러한 발포제의 구체적인 예로는, 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속의 카보네이트계 염을 들 수 있고, 보다 구체적인 예로는 소듐 비카보네이트(sodium bicarbonate), 소듐 카보네이트(sodium carbonate), 포타슘 비카보네이트(potassium bicarbonate), 포타슘 카보네이트(potassium carbonate), 칼슘 비카보네이트(calcium bicarbonate), 칼슘 카보네이트(calcium carbonate), 마그네슘 비카보네이트(magnesium bicarbonate) 및 마그네슘 카보네이트(magnesium carbonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다. 이외에도 다양한 발포제를 사용할 수 있음은 물론이다.

그리고, 상기 다공성 에어로겔로는 복수의 나노 기공을 포함하고, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 산화 금속과, 실리카의 복합 에어로겔을 사용할 수 있다.

이러한 다공질 산화 금속-실리카 복합 에어로겔은 기본적으로, 상기 산화 금속의 이온을 포함하는 금속 이온 용액과, 실리케이트계 물 유리를 포함하는 물 유리 용액을 반응물로 사용하여, 이들을 산 또는 염기 촉매 등의 존재 또는 비존재 하에, 반응시켜 산화 금속-실리카 복합 습윤겔을 얻은 후, 이를 건조하여 제조할 수 있다. 이러한 제조 방법의 구체적인 조건 등을 제어하여, 후술하는 다공성 및 비표면적 등을 나타내는 다공질 산화 금속-실리카 복합 에어로겔을 제조할 수 있고, 이러한 다공질 산화 금속-실리카 복합 에어로겔의 구체적인 제조 방법 및 조건은 하기 제조예에 기재되어 있다. 이외에도 상기 다공성 및 비표면적 등을 갖는 다공질 산화 금속-실리카 복합 에어로겔을 상업적으로 입수하여 사용할 수도 있음은 물론이다.

부가하여, 이러한 복합 에어로겔은 별도의 표면 처리 등을 거치지 않는 경우, 그 자체로 친수성을 나타내는 것으로 알려져 있는 바, 이러한 표면 미처리된 상태로 적절히 사용될 수 있다.

한편, 이미 상술한 바와 같이, 상기 다공질 산화 금속-실리카 복합 에어로겔을 중합 중에 사용하여 고흡수성 수지를 제조함에 따라, 발포제만 사용하거나, 발포제와 함께 계면 활성제 등 다른 첨가제를 사용하는 경우에

비해서도, 다공성이 최적화되어 흡수 속도가 향상된 고흡수성 수지를 얻을 수 있다. 또한, 이러한 복합 에어로겔이 친수성을 나타내고, 고흡수성 수지 내에서 가교 구조 등을 이룸에 따라, 일 구현예의 방법으로 제조된 고흡수성 수지는 상기 복합 에어로겔의 첨가에 따른 물성 저하가 실질적으로 나타나지 않고, 5 오히려 향상된 흡수 특성, 흡수 속도 및 가압 흡수능과, 감소된 수 가용분 함량 등의 우수한 물성을 나타낼 수 있다.

이러한 다공질 산화 금속-실리카 복합 에어로겔로는, 100 내지 700m²/g, 혹은 150 내지 600m²/g, 혹은 150 내지 450m²/g의 BET 비표면적을 가지며, 1 내지 25nm, 혹은 2 내지 20nm의 평균 직경을 갖는 복수의 기공을 포함하는 10 것을 사용할 수 있다. 이와 같이, 상기 복합 에어로겔이 적절한 비표면적 및 다공질 등을 나타냄에 따라, 고흡수성 수지 내의 가교 중합체가 적절한 다공성을 나타내게 할 수 있고, 일 구현예의 방법으로 최종 제조된 고흡수성 수지가 보다 향상된 흡수 속도를 나타낼 수 있다.

그리고, 상기 복합 에어로겔은 산화 금속으로서, 나트륨 또는 칼륨 등의 15 알칼리 금속이나, 마그네슘 또는 칼슘 등의 알칼리 토금속을 포함할 수 있고, 고흡수성 수지의 보다 우수한 물성 등의 측면에서 상기 알칼리 토금속으로 칼슘 및 마그네슘을 적절히 포함할 수 있다.

또한, 이러한 복합 에어로겔의 다공성 에어로겔은 전체 함량에 대해 1 내지 10 중량%의 산화 금속을 포함할 수 있다. 보다 구체적인 예에서, 상기 20 복합 에어로겔이 마그네슘 및 칼슘을 포함하는 경우, 이들의 함량을 합하여 1 중량% 이상, 혹은 1 내지 10 중량%의 함량으로 포함할 수 있다.

상술한 복합 에어로겔을 포함하는 다공성 에어로겔을 발포제와 함께 사용하여 보다 향상된 흡수 속도를 나타내는 고흡수성 수지가 제조될 수 있는데, 이는 발포제의 분해로 발생한 기포의 크기가 상기 복합 에어로겔에 25 의해 적절히 제어 및 안정화되어, 최적화된 다공성을 갖는 고흡수성 수지가 제조될 수 있기 때문으로 보인다. 또한, 상기 복합 에어로겔과, 고흡수성 수지의 카르복시기의 상호 작용/결합 등으로 인해, 복합 에어로겔 등 첨가제에 의한 고흡수성 수지의 물성 저하 역시 최소화될 수 있으며, 특히, 수 가용분의 함량이 감소되어 일 구현예의 방법으로 제조된 고흡수성 수지가 보다 우수한 30 물성을 나타낼 수 있다.

또, 상술한 복합 에어로겔의 다공성 에어로겔 및 발포제는 수용액 상태의 단량체 조성물에 각각 투입되거나, 2 가지 성분이 혼합된 상태로 투입될 수도 있다. 또, 이러한 다공성 에어로겔 및 발포제를 사용하여 고흡수성 수지의 적절한 다공성을 조절할 수 있도록 하기 위해, 상기 발포제 및 에어로겔은

5 각각 상기 단량체에 포함된 불포화 화합물(예를 들어, 미중화 상태의 아크릴산)의 100 중량부를 기준으로, 0.05 내지 5 중량부로 사용될 수 있다. 이로서, 최종 제조된 고흡수성 수지의 다공성 및 흡수 속도를 최적화할 수 있다. 만일, 상기 다공성 에어로겔을 지나치게 작은 함량으로 사용하는 경우, 고흡수성 수지의 다공성 및 흡수 속도가 충분치 못할 수 있다. 또, 상기 다공성

10 에어로겔을 지나치게 큰 함량으로 사용하는 경우, 단량체 조성물 내에서 제대로 분산 또는 용해되지 않고 불균일하게 분포되며, 이는 고흡수성 수지의 흡수 속도 또는 흡수 특성을 저하시킬 수 있다.

또한, 상기 단량체 조성물은 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되던 중합 개시제를 더 포함할 수 있다.

15 구체적으로, 상기 중합 개시제는 열 중합 또는 광 중합 등의 중합 방법에 따라 열중합 개시제 또는 UV 조사에 따른 광중합 개시제를 사용할 수 있다. 다만, 광중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등의 조사에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 추가적으로 열중합 개시제를 포함할 수도 있다.

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

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(α -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 한편, 아실포스핀의 구체예로, 상용하는 lucirin TPO, 즉, 2,4,6-트리메틸-벤조일-트리메틸 포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine oxide)를 사용할 수 있다. 보다 다양한 광개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인

25 “UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier

30

2007년)” p115에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

상기 광중합 개시제는 상기 단량체 조성물에 대하여 0.01 내지 1.0 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 광중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고, 광중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다.

또한, 상기 열중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 등이 있으며, 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.

상기 열중합 개시제는 상기 단량체 조성물에 대하여 0.001 내지 1.0 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 열 중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 추가적인 열중합이 거의 일어나지 않아 열중합 개시제의 추가에 따른 효과가 미미할 수 있고, 열중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다.

한편, 일 구현예의 방법에서는, 상술한 각 성분을 포함하는 단량체 조성물을 수용액 또는 현탁액 상태 등으로 형성한 후, 내부 가교제의 존재 하에 상기 단량체 조성물에 대한 가교 중합을 진행하여 함수겔 중합체를 형성할 수 있다.

이때, 상기 내부 가교제로는 이전부터 고흡수성 수지의 제조를 위해

사용 가능한 것으로 알려진 임의의 가교제를 사용할 수 있다. 이의 구체적인 예로는, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메타)아크릴레이트, 부틸렌글리콜다이(메타)아크릴레이트, 다이에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 헥산다이올다이(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메타)아크릴레이트 및 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있고, 이외에도 다양한 내부 가교제를 사용할 수 있다.

그리고, 이러한 내부 가교제는 상기 단량체 조성물에 다른 성분과 함께 포함되거나, 추가로 투입될 수 있는데, 상기 단량체 조성물에 대하여 0.001 내지 약 5 중량%, 약 0.001 내지 약 3 중량%, 약 0.001 내지 약 1 중량% 혹은 약 0.001 내지 약 0.5 중량%의 함량으로 사용될 수 있다. 특히, 이러한 내부 가교제가 상술한 미중화 상태의 수용성 에틸렌계 불포화 화합물, 예를 들어, 미중화 상태의 아크릴산 100 중량부 대비 0.01 내지 5 중량부, 0.01 내지 3 중량부, 0.01 내지 1 중량부 혹은 0.1 내지 0.6 중량부로 사용됨에 따라, 최적화된 가교 구조를 가지며 보다 우수한 물성을 갖는 고흡수성 수지가 제조될 수 있다.

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

그리고, 상술한 단량체, 발포제, 다공성 에어로겔 등은 용매에 용해 또는 분산된 용액 또는 현탁액 등의 형태로 준비될 수 있다.

이 때 사용할 수 있는 상기 용매는 상술한 성분들을 용해 또는 분산시킬 수 있으면 그 구성의 한정이 없이 사용할 수 있으며, 예를 들어 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 다이에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤,

시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트 및 N,N-디메틸아세트아미드 등에서 선택된 1종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

5 상기 용매는 단량체 조성물의 총 함량에 대하여 상술한 성분을 제외한 잔량으로 포함될 수 있다.

 한편, 이와 같은 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 방법 또한 통상 사용되는 중합 방법이면, 특별히 구성의 한정이 없다.

10 구체적으로, 중합 방법은 중합 에너지원에 따라 크게 열중합 및 광중합으로 나뉠 수 있다. 통상 열중합을 진행하는 경우, 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있다. 또한, 열중합을 진행하는 경우 40 내지 120℃의 온도에서 진행될 수 있다.

 반면, 광중합을 진행하는 경우, 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한
15 반응기에서 진행될 수 있으나, 상술한 중합 방법은 일 예이며, 본 발명은 상술한 중합 방법에 한정되지는 않는다.

 상술한 중합 방법으로 얻어진 함수겔 중합체의 통상 함수율은 약 40 내지 약 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔 중합체의
20 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 40분으로 설정하여,
25 함수율을 측정한다.

 그리고, 상기 단량체를 가교 중합시킨 후에는, 건조, 분쇄 및 분급 등의 공정을 거쳐 베이스 수지 분말을 얻을 수 있는데, 이러한 분쇄 및 분급 등의 공정을 통해, 베이스 수지 분말 및 이로부터 얻어지는 고흡수성 수지는 150 내지 850 μ m의 입경을 갖도록 제조 및 제공됨이 적절하다. 보다 구체적으로,
30 상기 베이스 수지 분말 및 이로부터 얻어지는 고흡수성 수지의 적어도 95

중량% 이상이 150 내지 850 μ m의 입경을 가지며, 150 μ m 미만의 입경을 갖는 미분이 3 중량% 미만으로 될 수 있다.

이와 같이 상기 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지의 입경 분포가 바람직한 범위로 조절됨에 따라, 최종 제조된 고흡수성 수지가 이미 상술한
5 물성 및 보다 우수한 흡수 속도 및 흡수 특성을 나타낼 수 있다.

한편, 상기 건조, 분쇄 및 분급의 진행 방법에 대해 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

먼저, 함수겔상 중합체를 건조함에 있어서는, 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 조분쇄(겔 분쇄)하는 단계를 더 거칠 수
10 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)
15 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.

이때 조분쇄 단계는 함수겔 중합체의 입경이 0.1 내지 20mm로 되도록 분쇄할 수 있다.

입경이 0.1 mm 미만으로 분쇄하는 것은 함수겔 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.
20

상기와 같이 조분쇄되거나, 혹은 조분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는 150 내지 250 $^{\circ}$ C일 수 있다. 건조 온도가 150 $^{\circ}$ C 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250 $^{\circ}$ C를 초과하는 경우, 지나치게 중합체 표면만 건조되어, 추후 이루어지는 분쇄 공정에서 미분이 발생할 수도 있고, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 따라서 바람직하게
25
30 상기 건조는 150 내지 200 $^{\circ}$ C의 온도에서, 더욱 바람직하게는 160 내지

190℃의 온도에서 진행될 수 있다.

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

5 상기 건조 단계의 건조 방법 역시 함수겔 중합체의 건조 공정으로 통상 사용되는 것이면, 그 구성의 한정이 없이 선택되어 사용될 수 있다. 구체적으로, 열풍 공급, 적외선 조사, 극초단파 조사, 또는 자외선 조사 등의 방법으로 건조 단계를 진행할 수 있다. 이와 같은 건조 단계 진행 후의 중합체의 함수율은 0.1 내지 10 중량%일 수 있다.

10 다음에, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체를 분쇄하는 단계를 수행한다.

분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 150 내지 850 μ m 일 수 있다. 이와 같은 입경으로 분쇄하기 위해 사용되는 분쇄기는 구체적으로, 핀 밀(pin mill), 해머 밀(hammer mill), 스크류 밀(screw mill), 롤 밀(roll mill), 디스크 밀(disc mill) 또는 조그 밀(jog mill) 등을 사용할 수 있으나, 상술한 예에 15 한정되는 것은 아니다.

그리고, 이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흡수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 분쇄 후 얻어지는 중합체 분말을 입경에 따라 20 분급하는 별도의 과정을 거칠 수 있다. 바람직하게는 입경이 150 내지 850 μ m인 중합체를 분급하여, 이와 같은 입경을 가진 중합체 분말에 대해서만 표면 가교 반응 단계를 거쳐 제품화할 수 있다. 이러한 과정을 통해 얻어진 베이스 수지 분말의 입경 분포에 관해서는 이미 상술한 바도 있으므로, 이에 관한 더 이상의 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

한편, 상술한 베이스 수지 분말의 형성 공정을 진행한 후에는, 표면 25 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말의 표면을 추가 가교하여 표면 가교층을 형성할 수 있으며, 이로써 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

이러한 표면 가교 단계에서는 이전부터 알려진 임의의 표면 가교제를 30 별다른 제한 없이 사용할 수 있다. 이러한 표면 가교제의 예로는, 다가 알코올 화합물, 에폭시 화합물, 폴리아민 화합물, 할로 에폭시 화합물 및 이의 축합 산물, 옥사졸린계 화합물, 모노-, 디- 및 폴리-옥사졸리디논 화합물, 환상 우레아 화합물, 다가 금속염 및 알킬렌 카보네이트 화합물로 이루어진 군에서 선택된

1종 이상을 들 수 있고, 이외에도 다양한 표면 가교제를 사용할 수 있다.

그리고, 상기 표면 가교 공정에서는, 상기 표면 가교제와 함께, 다가의 금속 양이온을 첨가하여 표면 가교를 진행함에 따라, 고흡수성 수지의 표면 가교 구조를 더욱 최적화할 수 있다. 이는 이러한 금속 양이온이 고흡수성 수지의 카르복시기(COOH)와 킬레이트를 형성함으로써 가교 거리를 더욱 줄일 수 있기 때문으로 예측된다.

또, 상기 표면 가교제를 베이스 수지 분말에 첨가하는 방법에 대해서는 그 구성의 한정은 없다. 예를 들어, 표면 가교제와 베이스 수지 분말을 반응조에 넣고 혼합하거나, 베이스 수지 분말에 표면 가교제를 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 베이스 수지 분말과 표면 가교제를 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.

상기 표면 가교제의 첨가시, 추가로 물 및 메탄올을 함께 혼합하여 첨가할 수 있다. 물 및 메탄올을 첨가하는 경우, 표면 가교제가 베이스 수지 분말에 골고루 분산될 수 있는 이점이 있다. 이때, 추가되는 물 및 메탄올의 함량은 표면 가교제의 고른 분산을 유도하고 베이스 수지 분말의 뭉침 현상을 방지함과 동시에 가교제의 표면 침투 깊이를 최적화하기 위한 목적으로 베이스 수지 분말 100 중량부에 대한 첨가 비율을 조절하여 적용할 수 있다.

보다 우수한 물성을 나타내는 고흡수성 수지를 제조하기 위해, 상기 표면 가교 공정 조건은 약 110℃ 내지 200℃의 온도에서 수행될 수 있다.

보다 구체적으로, 상기 표면 가교 공정 조건은 최대 반응온도 140℃ 이상, 혹은 160 내지 200℃, 최대 반응온도에서의 유지 시간 20분 이상, 혹은 20분 이상 1시간 이하의 조건으로 될 수 있다. 또한, 최초 반응 개시시의 온도, 예를 들어, 약 30℃ 이상, 혹은 30 내지 120℃의 온도에서, 상기 최대 반응온도에 이르기까지의 승온 시간을 10 분 이상, 혹은 10 분 이상 1 시간 이하로 제어할 수 있으며, 상술한 표면 가교 공정 조건의 충족에 의해 표면 가교 구조가 최적화되어 보다 우수한 흡수 특성 등을 나타내는 고흡수성 수지가 제조될 수 있다.

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

수 있으나, 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.

5 상술한 제조방법에 따라 수득된 고흡수성 수지는 보수능과 가압 흡수능 등의 제반 물성이 함께 향상된 매우 우수한 특성을 나타낼 수 있고, 기저귀 등 위생 용품에 적절하게 사용 가능한 우수한 제반 물성을 나타낼 수 있다.

 상술한 일 구현예의 방법으로 제조된 고흡수성 수지는, 예를 들어, 수용성 에틸렌계 불포화 화합물 또는 이의 염을 포함하는 단량체의 가교
10 중합체를 포함한 베이스 수지 분말; 및

 상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 가교 중합체가 추가 가교된 표면 가교층을 포함하고,

 상기 가교 중합체의 가교 구조 내에, 복수의 나노 기공을 포함하고, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 산화
15 금속과, 실리카의 복합 에어로겔을 포함하는 다공성 에어로겔이 포함된 것일 수 있다.

 이러한 고흡수성 수지는 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능(CRC)이 30 내지 45g/g, 혹은 35 내지 40g/g, 혹은 36 내지 39g/g로 되는 우수한 흡수 특성을 나타낼 수 있으면서도,
20 300 내지 600 μ m의 입경을 갖는 고흡수성 수지(예를 들어, 300 내지 600 μ m의 입경을 갖는 고흡수성 수지 분급분)의 볼텍스 흡수 속도가 35 내지 70초, 혹은 40 내지 60초로 되는 향상된 흡수 속도를 나타낼 수 있다.

 상기 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 EDANA 법 WSP 241.2의 방법에 따라 측정될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 보수능은
25 고흡수성 수지를 30분에 걸쳐 생리 식염수에 흡수시킨 후, 다음과 같은 계산식 1에 의해 산출될 수 있다:

[계산식 1]

$$CRC(g/g) = \{[W_2(g) - W_1(g)]/W_0(g)\} - 1$$

상기 계산식 1에서,

30 W₀(g)는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고, W₁(g)는 고흡수성 수지를

사용하지 않고, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정된 장치 무게이고, $W_2(g)$ 는 상온에서 생리 식염수(0.9 중량%의 염화나트륨 수용액)에 고흡수성 수지를 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에, 고흡수성 수지를 포함하여 측정된 장치 무게이다.

또, 볼텍스 흡수 속도는 국제 공개 출원 제1987-003208호에 기재된 방법에 준하여 초 단위로 측정될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 볼텍스 흡수 속도는 50mL의 생리 식염수에 2g의 고흡수성 수지를 넣고, 600rpm으로 교반하여 와류(vortex)가 사라질 때까지의 시간을 초 단위로 측정하여 산출될 수 있다. 이하의 실시예에 보다 구체적으로 기술된 바와 같이, 본 발명에서는, 고흡수성 수지의 입경을 300 내지 600 μ m으로 제어하여 볼텍스 흡수 속도를 측정하였다.

그리고, 상기 고흡수성 수지는 이미 상술한 바와 같은 다공성 에어로겔의 작용에 따라, 감소된 수 가용분 함량을 가질 수 있으며, 이로 인해 우수한 물성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 고흡수성 수지는 20 중량% 이하, 혹은 5 내지 18 중량%의 수 가용분 함량을 가질 수 있다.

【발명의 효과】

본 발명에 따르면, 보수능 등의 기본적인 흡수 특성이 우수할 뿐 아니라, 흡수 속도가 보다 향상된 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법이 제조 및 제공될 수 있다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

이하의 제조예, 실시예 및 비교예에서, 각 고흡수성 수지와, 다공성 에어로겔(다공질 산화 금속-실리카 복합 에어로겔)의 물성은 다음의 방법으로 측정 및 평가하였다.

(1) 입경평가

실시에 및 비교예에서 사용된 베이스 수지 분말 및 고흡수성 수지의
입경은 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association,
EDANA) 규격 EDANA WSP 220.3 방법에 따라 측정을 하였다.

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

유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association,
EDANA) 규격 EDANA WSP 241.3에 따라 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에
대하여, 무하중하 흡수배율에 의한 원심분리 보수능(CRC)을 측정하였다.

즉, 실시예 및 비교예의 수지 $W_0(g)$, 약 0.2g)을 부직포제의 봉투에
10 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후에, 상온에 0.9 중량%의 염화 나트륨 수용액으로
되는 생리 식염수에 침수했다. 30분 후에 봉투를 원심 분리기를 이용하고
250G로 3분간 물기를 뺀 후에 봉투의 질량 $W_2(g)$ 을 측정했다. 또 수지를
이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 $W_1(g)$ 을 측정했다.

이렇게 얻어진 각 질량을 이용하여 다음의 계산식 1에 따라 CRC
15 (g/g)를 산출하여 보수능을 확인하였다.

[계산식 1]

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

상기 계산식 1에서,

$W_0(g)$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고,

20 $W_1(g)$ 는 고흡수성 수지를 사용하지 않고, 생리 식염수에 30분 동안
침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에
측정한 장치 무게이고,

$W_2(g)$ 는 상온에서 생리 식염수에 고흡수성 수지를 30분 동안 침수하여
흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에, 고흡수성
25 수지를 포함하여 측정한 장치 무게이다.

(3) 볼텍스 흡수 속도 (vortex time)

실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 볼텍스 흡수 속도는 국제 공개
출원 제1987-003208호에 기재된 방법에 준하여 초 단위로 측정되었다.

30 구체적으로, 흡수 속도(vortex time)는 50mL의 생리 식염수(0.9 중량%의

염화 나트륨 수용액)에 300 내지 600 μm 의 입경을 갖는 고흡수성 수지 2.0g을 넣고, 600rpm으로 교반하여 와류(vortex)가 사라질 때까지의 시간을 초 단위로 측정하여 산출되었다.

5 (4) 수 가용분 함량

실시예들 및 비교예들에서 제조된 고흡수성 수지 중 150 내지 850 μm 의 입경을 갖는 시료 1.0g을 250mL의 삼각 플라스크에 넣은 후, 200mL의 0.9 중량%의 염화 나트륨 수용액으로 되는 생리 식염수에 넣고 250rpm으로 교반하면서 1시간 동안 자유 팽윤(free swelling)시킨 후, 필터 페이퍼(filter paper)로 수용액을 걸렀다. 걸러진 용액을 0.1N 가성소다 용액으로 pH 10까지 10 1차 적정한 뒤, 0.1N 염화수소 용액으로 pH 2.7까지 역적정을 실시하여 얻어진 적정량으로부터 EDANA법 WSP 270.3에 따라 고흡수성 수지 내의 수 가용분의 함량(중량%)을 계산하였다.

15 (5) 복합 에어로겔의 탭 밀도

제조예 1 내지 4의 복합 에어로겔과, 비교예에서 사용된 실리카의 탭 밀도는 탭 밀도 측정기(STAV II, J. Engelsmann AG)를 이용하여 측정하였다.

(6) 복합 에어로겔의 비표면적 및 평균 기공 직경

20 제조예 1 내지 4의 복합 에어로겔과, 비교예에서 사용된 실리카의 비표면적과, 평균 기공 직경은 3 FLEX 장치(Micrometric 사)를 사용하여 부분압 ($0.11 < p/p_0 < 1$)에 따른 질소의 흡/탈착량으로 분석 및 산출하였다.

(7) 복합 에어로겔의 산화 금속 함량

25 제조예 1 내지 4의 복합 에어로겔과, 비교예에서 사용된 실리카의 산화 금속 함량은 FE-SEM 장치(S-4800, HITACHI사) 내 EDS(Oxford INCA X-RAY Micronalysis System)를 사용하여 분석하였으며, 샘플당 5 차례 분석을 행하여 평균 값으로 취하였다.

30 제조예 1: 산화 금속-실리카 복합 에어로겔의 제조(MSC-1)

물 유리 용액(물 유리 농도 1.0M)에 염산을 포함하는 금속 이온 용액(금속 이온 농도 1.0M; 마그네슘 이온 : 칼슘 이온 = 2 : 1의 몰비)을 물 유리 용액 내 실리카 대비 금속 이온 용액 내 금속 이온의 몰비가 0.75가 되는 양으로 첨가하였다. 첨가 후 1차 반응시켜 산화금속-실리카 복합 응집물을
5 제조하였다.

상기 응집물에 수산화나트륨을 첨가하고 2차 반응시켜 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 제조하였다. 이때, 상기 수산화나트륨의 염기 촉매 첨가 전 1차 반응시 산성도(pH)는 5.4였으며, 염기 촉매 첨가 후 2차 반응시 산성도(pH)는 9.5였다. 제조된 습윤겔을 에탄올로 세척한 후, 함수율 100% 내로 고/액
10 분리하고, 150℃의 오븐에서 1시간 동안 상압 건조시켜 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다.

제조예 2: 산화 금속-실리카 복합 에어로겔의 제조(MSC-2)

염기 촉매 첨가 전 1차 반응시 산성도(pH)를 4.8로 제어하고, 염기 촉매
15 첨가 후 2차 반응시 산성도(pH)를 8.6으로 제어한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 복합 에어로겔을 제조하였다.

제조예 3: 산화 금속-실리카 복합 에어로겔의 제조(MSC-3)

염기 촉매 첨가 전 1차 반응시 산성도(pH)를 6.1로 제어하고, 염기 촉매
20 첨가 후 2차 반응시 산성도(pH)를 9.3으로 제어한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 복합 에어로겔을 제조하였다.

제조예 4: 산화 금속-실리카 복합 에어로겔의 제조(MSC-4)

제 1 물 유리 용액(물 유리 농도 0.33M)에 염산을 포함하는 금속 이온
25 용액(금속 이온 농도 0.5M; 마그네슘 이온 : 칼슘 이온 = 2 : 1의 몰비)을 물 유리 용액 대비 1 : 1의 부피비로 첨가하여 산화금속-실리카 복합 응집물을 제조하였다.

상기 응집물에 제 2 물 유리 용액(물 유리 농도 2.0M)을 제 1 물 유리
30 용액 대비 45부피%로 첨가하여 혼합한 후, 염산을 pH 5.3이 될 때까지

첨가하고 반응시켜 제 1 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 제조하였다. 여기에 제 3 물 유리 용액(물 유리 농도 2.0M)을 제 1 물 유리 용액 대비 13.6부피%로 첨가하여 혼합한 후, 염산을 pH 5.3이 될 때까지 첨가하고 반응시켜 제 2 산화금속-실리카 복합 습윤겔을 제조하였다. 제조된 습윤겔을 에탄올로 세척한 후, 함수율 100% 내로 고/액 분리하고, 150℃의 오븐에서 1시간 동안 상압 건조시켜 산화금속-실리카 복합 에어로겔을 제조하였다.

비교 제조예 1:

Evonic사의 침강 실리카인 SIPERNAT 550LS를 비교 제조예 1로 하였다.

10

상기 제조예 1 내지 4의 에어로겔 및 비교 제조예 1의 실리카의 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다:

[표 1]

물성	제조예 1 (MSC-1)	제조예 2 (MSC-2)	제조예 3 (MSC-3)	제조예 4 (MSC-4)	비교 제조예 1
비표면적(m ² /g)	356	272	345	425	457
평균기공직경(nm)	8.4	13.0	10.1	23.85	15.0
탭밀도(g/MI)	0.15	0.16	0.13	0.09	0.08
산화금속 함량 (중량%)	3.5	3.2	3.3	2.5	0.1

15

실시에 1: 고흡수성 수지의 제조

제조예 1의 복합 에어로겔 0.1g과, 소듐비카보네이트(NaHCO₃) 1.25g을 혼합하여 발포 조성물을 준비하였다. 상기 발포 조성물을 아크릴산 100 g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 (Mw=598) 0.34 g, 32% 가성소다(NaOH) 121.5 g, UV개시제로 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀

옥시드 0.008g, 나트륨 퍼셀페이트 0.200g, 및 물 36.6g과 혼합하여, 단량체 농도가 47 중량%인 단량체 조성물을 제조하였다.

이후, 상기 단량체 조성물을 연속 이동하는 컨베이어 벨트로 이루어진 중합기의 공급부를 통해 투입하고, UV조사 장치를 통해 자외선을 조사(조사량: 5 2mW/cm²)하여 2분 동안 UV 중합을 진행으로 함수겔 중합체를 제조하였다.

상기 함수겔 중합체를 절단기로 이송한 후, 0.2cm로 절단하였다. 이때 절단된 함수겔 중합체의 함수율은 50 중량%였다.

이어서, 상기 함수겔 중합체에 대하여 185℃ 온도의 열풍건조기에서 40분 동안 건조하고, 건조된 함수겔 중합체를 편밀 분쇄기로 분쇄하였다. 그런 다음, 시브(sieve)를 이용하여 입도(평균 입경 크기)가 150 μ m 미만인 중합체와 10 입도 150 μ m 내지 850 μ m인 중합체를 분급하였다.

실시예 2: 고흡수성 수지의 제조

제조예 1의 복합 에어로겔 1g, 소디움비카보네이트 1g을 포함하는 발포 15 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

실시예 3: 고흡수성 수지의 제조

제조예 2의 복합 에어로겔 0.3g, 소디움비카보네이트 1g을 포함하는 20 발포 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

실시예 4: 고흡수성 수지의 제조

제조예 2의 복합 에어로겔 0.5g, 소디움비카보네이트 1g을 포함하는 25 발포 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

실시예 5: 고흡수성 수지의 제조

제조예 3의 복합 에어로겔 0.5g, 소디움비카보네이트 1g을 포함하는 30 발포 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성

수지를 제조하였다.

실시예 6: 고흡수성 수지의 제조

제조예 3의 복합 에어로겔 1g, 소듐비카보네이트 1g을 포함하는 발포
5 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

실시예 7: 고흡수성 수지의 제조

제조예 3의 복합 에어로겔 0.3g, 소듐비카보네이트 0.125g을 포함하는
10 발포 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

실시예 8: 고흡수성 수지의 제조

제조예 3의 복합 에어로겔 0.5g, 소듐비카보네이트 0.125g을 포함하는
15 발포 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

실시예 9: 고흡수성 수지의 제조

제조예 4의 복합 에어로겔 0.5g, 소듐비카보네이트 1g을 포함하는
20 발포 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

비교예 1: 고흡수성 수지의 제조

제조예의 복합 에어로겔 및 소듐비카보네이트를 사용하지 않은 것을
25 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

비교예 2: 고흡수성 수지의 제조

제조예의 복합 에어로겔을 사용하지 않고, 소듐비카보네이트 0.125g을
사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를
30 제조하였다.

비교예 3: 고흡수성 수지의 제조

제조예의 복합 에어로겔을 사용하지 않고, 소듐비카보네이트 1g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를
5 제조하였다.

비교예 4: 고흡수성 수지의 제조

소듐비카보네이트를 사용하지 않고, 제조예 1의 복합 에어로겔 0.1g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를
10 제조하였다.

비교예 5: 고흡수성 수지의 제조

소듐비카보네이트를 사용하지 않고, 제조예 1의 복합 에어로겔 1g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를
15 제조하였다.

비교예 6: 고흡수성 수지의 제조

비교 제조예 1의 침강 실리카 0.5g 및 소듐비카보네이트 0.125g을 포함하는 발포 조성물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로
20 고흡수성 수지를 제조하였다.

실시예 및 비교예의 물성 측정 결과를 하기 표 2에 정리하여 나타내었다.

[표 2]

	불텍스(s)	CRC(g/g)	수 가용분 함량(중량%)
실시예 1	55	38.0	11.9
실시예 2	57	36.7	11.8

실시예 3	49	35.8	11.5
실시예 4	45	32.5	11.0
실시예 5	47	32.6	11.0
실시예 6	49	31.8	10.6
실시예 7	51	35.1	11.6
실시예 8	49	35.5	12.0
실시예 9	45	33.9	12.2
비교예 1	68	38.9	15.9
비교예 2	80	35.9	15.3
비교예 3	87	37.0	21.8
비교예 4	70	39.3	15.5
비교예 5	64	35.3	11.7
비교예 6	66	34.4	13.4

상기 표 1을 참고하면, 실시예의 고흡수성 수지는 비교예에 비해 동등 수준 이상의 보수능을 나타내며, 보다 향상된 흡수 속도 및 감소된 수가용분 함량을 나타내는 것으로 확인되었다.

【청구범위】

【청구항 1】

수용성 에틸렌계 불포화 화합물 또는 이의 염을 포함하는 단량체, 발포제 및 다공성 에어로겔을 포함하는 단량체 조성물을 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합하는 단계; 및

상기 가교 중합된 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하는 단계를 포함하고,

상기 다공성 에어로겔은 복수의 나노 기공을 포함하고, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 산화 금속과, 실리카의 복합 에어로겔인 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 에어로겔은 100 내지 700m²/g의 BET 비표면적을 가지며, 1 내지 25nm의 평균 직경을 갖는 복수의 기공을 포함하는 다공질 산화금속-실리카 복합 에어로겔인 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 3】

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 에어로겔은 상기 알칼리 토금속으로 칼슘 및 마그네슘을 포함하는 다공질 산화 금속-실리카 복합 에어로겔인 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 4】

제 1 항에 있어서, 상기 다공성 에어로겔은 전체 함량에 대해 1 내지 10 중량%의 산화 금속을 포함하는 다공질 산화 금속-실리카 복합 에어로겔인 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 5】

제 1 항에 있어서, 상기 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 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,
 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌
 5 글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-
 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.

10

【청구항 6】

제 1 항에 있어서, 상기 발포제 및 에어로겔은 각각 상기 단량체에
 포함된 불포화 화합물의 100 중량부에 대해 0.05 내지 5 중량부로 사용되는
 고흡수성 수지의 제조 방법.

15

【청구항 7】

제 1 항에 있어서, 상기 발포제는 소듐 비카보네이트(sodium
 bicarbonate), 소듐 카보네이트(sodium carbonate), 포타슘
 비카보네이트(potassium bicarbonate), 포타슘 카보네이트(potassium carbonate),
 20 칼슘 비카보네이트(calcium bicarbonate), 칼슘 카보네이트(calcium carbonate),
 마그네슘 비카보네이트(magnesium bicarbonate) 및 마그네슘
 카보네이트(magnesium carbonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을
 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

25

【청구항 8】

제 1 항에 있어서, 상기 내부 가교제는 N,N'-메틸렌비스아크릴아미드,
 트리메틸롤프로판 트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜
 다이(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트,
 프로필렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜
 30 다이(메타)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메타)아크릴레이트,

부틸렌글리콜다이(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 헥산다이올다이(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 다이(메타)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메타)아크릴레이트 및 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서, 상기 건조, 분쇄 및 분급 단계에 의해 베이스 수지 분말을 형성한 후에,
상기 베이스 수지 분말을 표면 가교하여, 표면 가교층을 형성하는 단계를 더 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서, 상기 표면 가교 단계는 다가 알코올 화합물, 에폭시 화합물, 폴리아민 화합물, 할로 에폭시 화합물 및 이의 축합 산물, 옥사졸린계 화합물, 모노-, 디- 및 폴리-옥사졸리디논 화합물, 환상 우레아 화합물, 다가 금속염 및 알킬렌 카보네이트 화합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 표면 가교제의 존재 하에 진행되는 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 11】

수용성 에틸렌계 불포화 화합물 또는 이의 염을 포함하는 단량체의 가교 중합체를 포함한 베이스 수지 분말; 및
상기 베이스 수지 분말 상에 형성되어 있고, 상기 가교 중합체가 추가 가교된 표면 가교층을 포함하고,
상기 가교 중합체의 가교 구조 내에, 복수의 나노 기공을 포함하고, 알칼리 금속 및 알칼리 토금속으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 산화 금속과, 실리카의 복합 에어로겔을 포함하는 다공성 에어로겔이 포함된 고흡수성 수지.

【청구항 12】

제 11 항에 있어서, 상기 다공성 에어로겔은 100 내지 700m²/g의 BET 비표면적을 가지며, 1 내지 25nm의 평균 직경을 갖는 복수의 기공을 포함하는 다공질 산화금속-실리카 복합 에어로겔인 고흡수성 수지.

5

【청구항 13】

제 11 항에 있어서, 생리 식염수(0.9 중량% 염화 나트륨 수용액)에 대한 30분 동안의 원심분리 보수능(CRC)이 30 내지 45g/g이고, 300 내지 600 μ m의 입경을 갖는 고흡수성 수지의 볼텍스 흡수 속도가 35 내지 70초인 고흡수성 수지.

10

【청구항 14】

제 11 항에 있어서, 20 중량% 이하의 수 가용분 함량을 갖는 고흡수성 수지.

15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/002726

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08K 3/34(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08K 7/26(2006.01)i, C08L 33/02(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 3/075; A61F 13/53; C08J 9/28; A61F 13/58; C08L 33/02; C08J 3/12; C08F 20/06; C08J 9/00; B01J 20/28; C08J 3/24; C08K 3/34; C08K 7/26

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), Google & Keywords: high absorbent, resin, cross-linking, foaming agent, aerogel, alkali earth metal, silica

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 98-51408 A1 (PARK, K.) 19 November 1998 See claims 1, 7, 22, 31, 33, 47, 51.	1-14
A	KR 10-2011-0118651 A (KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE, INC.) 31 October 2011 See claims 1, 3.	1-14
A	JP 2011-178969 A (SAN-DIA POLYMER LTD.) 15 September 2011 See claims 1, 6.	1-14
A	US 5985944 A (ISHIZAKI, K. et al.) 16 November 1999 See abstract.	1-14
A	KR 10-2012-0132475 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 05 December 2012 See claims 1, 20, 22, 24.	1-14

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

09 DECEMBER 2016 (09.12.2016)

Date of mailing of the international search report

09 DECEMBER 2016 (09.12.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/002726

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date		
WO 98-51408 A1	19/11/1998	AT 300999 T	15/08/2005		
		AU 1998-69326 B2	09/08/2001		
		AU 6932698 A	08/12/1998		
		BR 9809815 A	27/06/2000		
		CA 2289756 A1	19/11/1998		
		CA 2289756 C	11/03/2008		
		CN 1264321 A	23/08/2000		
		DE 69831074 T2	24/05/2006		
		EP 0988108 A1	29/03/2000		
		EP 0988108 B1	03/08/2005		
		JP 2002-501563 A	15/01/2002		
		US 2001-0038831 A1	08/11/2001		
		US 6271278 B1	07/08/2001		
		KR 10-2011-0118651 A	31/10/2011	AU 2010-209325 A1	05/08/2010
				AU 2010-209325 B2	28/05/2015
BR P11005421 A2	08/03/2016				
CN 102300537 A	28/12/2011				
CN 102300537 B	24/12/2014				
CO 6400180 A2	15/03/2012				
EP 2391325 A2	07/12/2011				
EP 2391325 A4	09/04/2014				
MX 2011008100 A	17/08/2011				
RU 2011-136300 A	10/03/2013				
RU 2559126 C2	10/08/2015				
US 2010-0198177 A1	05/08/2010				
WO 2010-086829 A2	05/08/2010				
WO 2010-086829 A3	29/12/2010				
JP 2011-178969 A	15/09/2011			JP 5473680 B2	16/04/2014
US 5985944 A	16/11/1999	CN 1071356 C	19/09/2001		
		CN 1140458 A	15/01/1997		
		EP 0744435 A1	27/11/1996		
		EP 0744435 B1	03/09/2003		
		EP 0744435 B2	23/03/2011		
		EP 1364985 A1	26/11/2003		
		JP 2007-314794 A	06/12/2007		
		US 6251960 B1	26/06/2001		
		WO 96-17884 A1	13/06/1996		
KR 10-2012-0132475 A	05/12/2012	CN 102317329 A	11/01/2012		
		CN 102317329 B	08/10/2014		
		CN 102712712 A	03/10/2012		
		CN 102712712 B	06/05/2015		
		CN 102822209 A	12/12/2012		
		CN 102822209 B	03/09/2014		
		CN 104212105 A	17/12/2014		
		CN 104231144 A	24/12/2014		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/002726

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		EP 2399944 A1	28/12/2011
		EP 2399944 B1	02/12/2015
		EP 2518092 A1	31/10/2012
		EP 2518092 A4	22/05/2013
		EP 2557095 A1	13/02/2013
		EP 2557095 B1	05/10/2016
		EP 2589613 A1	08/05/2013
		EP 2589613 B1	13/05/2015
		JP 2014-098172 A	29/05/2014
		JP 2014-237846 A	18/12/2014
		JP 2015-083693 A	30/04/2015
		JP 5600670 B2	01/10/2014
		JP 5647625 B2	07/01/2015
		JP 5676572 B2	25/02/2015
		JP 5889349 B2	22/03/2016
		JP 6013414 B2	25/10/2016
		KR 10-2013-0093477 A	22/08/2013
		SG 181879 A1	30/07/2012
		US 2011-0313113 A1	22/12/2011
		US 2012-0258851 A1	11/10/2012
		US 2013-0026412 A1	31/01/2013
		US 2013-0101851 A1	25/04/2013
		US 2014-0296465 A1	02/10/2014
		US 8791210 B2	29/07/2014
		US 9074030 B2	07/07/2015
		US 9243079 B2	26/01/2016
		US 9334376 B2	10/05/2016
		US 9447203 B2	20/09/2016
		WO 2010-095427 A1	26/08/2010
		WO 2011-078298 A1	30/06/2011
		WO 2011-126079 A1	13/10/2011
		WO 2012-002455 A1	05/01/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i, C08K 3/34(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08K 7/26(2006.01)i, C08L 33/02(2006.01)i

B. 조사된 분야
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
C08J 3/075; A61F 13/53; C08J 9/28; A61F 13/58; C08L 33/02; C08J 3/12; C08F 20/06; C08J 9/00; B01J 20/28; C08J 3/24; C08K 3/34; C08K 7/26

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), 구글 & 키워드: 고희수정, 수지, 가교, 발포제, 에어로겔, 알칼리토금속, 실리카

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 98-51408 A1 (PARK, K.) 1998.11.19 청구항 1, 7, 22, 31, 33, 47, 51 참조.	1-14
A	KR 10-2011-0118651 A (김벌리-클라크 월드와이드, 인크.) 2011.10.31 청구항 1, 3 참조.	1-14
A	JP 2011-178969 A (SAN-DIA POLYMER LTD.) 2011.09.15 청구항 1, 6 참조.	1-14
A	US 5985944 A (ISHIZAKI, K. 등) 1999.11.16 요약 참조.	1-14
A	KR 10-2012-0132475 A (가부시키가이샤 넛폰 쇼쿠바이) 2012.12.05 청구항 1, 20, 22, 24 참조.	1-14

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
 “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 2016년 12월 09일 (09.12.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 12월 09일 (09.12.2016)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 이기철 전화번호 +82-42-481-3353
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일		
WO 98-51408 A1	1998/11/19	AT 300999 T	2005/08/15		
		AU 1998-69326 B2	2001/08/09		
		AU 6932698 A	1998/12/08		
		BR 9809815 A	2000/06/27		
		CA 2289756 A1	1998/11/19		
		CA 2289756 C	2008/03/11		
		CN 1264321 A	2000/08/23		
		DE 69831074 T2	2006/05/24		
		EP 0988108 A1	2000/03/29		
		EP 0988108 B1	2005/08/03		
		JP 2002-501563 A	2002/01/15		
		US 2001-0038831 A1	2001/11/08		
		US 6271278 B1	2001/08/07		
		KR 10-2011-0118651 A	2011/10/31	AU 2010-209325 A1	2010/08/05
				AU 2010-209325 B2	2015/05/28
BR PI1005421 A2	2016/03/08				
CN 102300537 A	2011/12/28				
CN 102300537 B	2014/12/24				
CO 6400180 A2	2012/03/15				
EP 2391325 A2	2011/12/07				
EP 2391325 A4	2014/04/09				
MX 2011008100 A	2011/08/17				
RU 2011-136300 A	2013/03/10				
RU 2559126 C2	2015/08/10				
US 2010-0198177 A1	2010/08/05				
WO 2010-086829 A2	2010/08/05				
WO 2010-086829 A3	2010/12/29				
JP 2011-178969 A	2011/09/15			JP 5473680 B2	2014/04/16
US 5985944 A	1999/11/16	CN 1071356 C	2001/09/19		
		CN 1140458 A	1997/01/15		
		EP 0744435 A1	1996/11/27		
		EP 0744435 B1	2003/09/03		
		EP 0744435 B2	2011/03/23		
		EP 1364985 A1	2003/11/26		
		JP 2007-314794 A	2007/12/06		
		US 6251960 B1	2001/06/26		
		WO 96-17884 A1	1996/06/13		
KR 10-2012-0132475 A	2012/12/05	CN 102317329 A	2012/01/11		
		CN 102317329 B	2014/10/08		
		CN 102712712 A	2012/10/03		
		CN 102712712 B	2015/05/06		
		CN 102822209 A	2012/12/12		
		CN 102822209 B	2014/09/03		
		CN 104212105 A	2014/12/17		
		CN 104231144 A	2014/12/24		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		EP 2399944 A1	2011/12/28
		EP 2399944 B1	2015/12/02
		EP 2518092 A1	2012/10/31
		EP 2518092 A4	2013/05/22
		EP 2557095 A1	2013/02/13
		EP 2557095 B1	2016/10/05
		EP 2589613 A1	2013/05/08
		EP 2589613 B1	2015/05/13
		JP 2014-098172 A	2014/05/29
		JP 2014-237846 A	2014/12/18
		JP 2015-083693 A	2015/04/30
		JP 5600670 B2	2014/10/01
		JP 5647625 B2	2015/01/07
		JP 5676572 B2	2015/02/25
		JP 5889349 B2	2016/03/22
		JP 6013414 B2	2016/10/25
		KR 10-2013-0093477 A	2013/08/22
		SG 181879 A1	2012/07/30
		US 2011-0313113 A1	2011/12/22
		US 2012-0258851 A1	2012/10/11
		US 2013-0026412 A1	2013/01/31
		US 2013-0101851 A1	2013/04/25
		US 2014-0296465 A1	2014/10/02
		US 8791210 B2	2014/07/29
		US 9074030 B2	2015/07/07
		US 9243079 B2	2016/01/26
		US 9334376 B2	2016/05/10
		US 9447203 B2	2016/09/20
		WO 2010-095427 A1	2010/08/26
		WO 2011-078298 A1	2011/06/30
		WO 2011-126079 A1	2011/10/13
		WO 2012-002455 A1	2012/01/05