

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2021년 9월 30일 (30.09.2021) **WIPO | PCT**

WO 2021/194202 A1

(51) 국제특허분류:

C08J 5/18 (2006.01) *C08L 33/04* (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01) *C08L 1/28* (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01) *B29C 41/24* (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01) *B29C 41/46* (2006.01)
C08K 5/053 (2006.01)

(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).

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2021/003545

(22) 국제출원일:

2021년 3월 23일 (23.03.2021)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(30) 우선권정보:

10-2020-0035147 2020년 3월 23일 (23.03.2020) KR
10-2020-0114811 2020년 9월 8일 (08.09.2020) KR
10-2021-0036931 2021년 3월 22일 (22.03.2021) KR

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

(72) 발명자: 윤기열 (**YOON, Kiyoul**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 강성균 (**KANG, Seongkyun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김유진 (**KIM, Yu Jin**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김기철 (**KIM, Gicheul**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 최현 (**CHOI, Hyeon**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박세열 (**PARK, Se Yeol**); 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 역내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(54) Title: SUPER ABSORBENT RESIN FILM AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지 필름 및 이의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a super absorbent resin film and to a preparation method thereof. Specifically, the present invention relates to a new type of super absorbent resin film which exhibits excellent absorption performance while having a thin thickness, has excellent tensile strength, exhibits no cause for concern regarding scattering and leakage, and does not require auxiliary additives such as pulp, thereby thinning a product and reducing a manufacturing process and cost.

(57) 요약서: 본 발명은 고흡수성 수지 필름 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 본 발명은 두께가 얇으면서도 우수한 흡수 성능을 나타내며, 인장강도가 우수하고, 비산 및 누출의 우려가 없으며, 펄프 등의 보조제가 불필요하여 제품의 박형화가 가능하고 제조 공정 및 비용을 절감시킬 수 있는 새로운 형태의 고흡수성 수지 필름에 관한 것이다.



WO 2021/194202 A1

명세서

발명의 명칭: 고흡수성 수지 필름 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2020년 3월 23일자 한국 특허 출원 제10-2020-0035147호, 2020년 9월 8일자 한국 특허 출원 제10-2020-0114811호, 및 2021년 3월 22일자 한국 특허 출원 제10-2021-0036931호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [3] 본 발명은 고흡수성 수지 필름 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.
- [4]

배경기술

- [5] 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로서, 개발업체마다 SAM(Super Absorbency Material), AGM(Absorbent Gel Material) 등 각기 다른 이름으로 명명하고 있다. 상기와 같은 고흡수성 수지는 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이기저귀나 생리대 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.
- [6] 일반적으로 각종 기저귀, 생리대 또는 실금용 패드 등의 위생용품에는 고흡수성 수지 입자를 포함한 흡수체가 포함되는데, 이러한 흡수체는 주로 고흡수성 수지 입자와, 이러한 고흡수성 수지 입자를 적절히 고정하면서도 상기 흡수체 및 위생용품의 형태를 유지시키기 위해 플러프 펄프(fluff pulp)를 사용하는 것이 일반적이었다.
- [7] 그러나, 이러한 플러프 펄프의 존재로 인해, 흡수체 및 위생용품의 슬림화 및 박형화가 어려웠고, 사용자의 피부와 위생용품의 사이에 땀이 차는 등 착용감이 떨어지는 문제점이 있었다. 더구나, 플러프 펄프는 주로 목재를 원료로 얻어지므로 최근의 환경보호 시류에 역행하는 점이 있었고, 플러프 펄프의 사용은 위생용품의 제조 단가를 높이는 주 원인 중 하나이기도 하였다.
- [8] 또한 현재의 고흡수성 수지는 대부분 분말(powder) 형태로 제조되어 사용되고 있는데, 이러한 분말 형태의 고흡수성 수지는 위생재를 제조할 때나 실제 사용 시 비산되거나 누출될 수 있는 부분이 있고, 특정 형태의 기질(substrate)과 함께 사용되어야 하기 때문에 사용 범위 및 박막화에 한계가 있다. 뿐만 아니라, 고흡수성 수지 입자의 함량 분포에 따라 흡수체의 흡수 성능이 변화할 수 있으므로, 흡수 특성을 균일하게 제어하는 데에도 어려움이 있었다.
- [9] 한편, 상기와 같은 문제점을 해결하고자 시트형의 고흡수성 수지가 제안되었다.

- [10] 일례로, 아크릴산계 모노머를 니더 중합하거나, 중합 후 얻어진 함수겔상 중합체를 분쇄하여 입자상의 함수겔상 중합체를 수득한 다음 이를 성형하여 시트형의 고흡수성 수지를 제조하는 방법이 알려져 있다. 그러나 함수겔상 중합체 입자의 지름은 약 0.2 내지 2.0 mm 수준이기 때문에 상기 방법으로는 0.5 mm 이하의 두께를 갖는 초박형 시트를 구현하는 데 한계가 있고, 보형성과 흡수능을 확보하기 위해 플러프 펄프와 같은 보조제가 여전히 요구되는 문제가 있었다.
- [11] 이에, 플러프 펄프 등의 보조제가 불필요하고, 박형화가 가능하며, 우수한 흡수 물성을 나타내는 새로운 형태의 고흡수성 수지 및 이의 제조방법에 대한 연구가 요구되고 있다.

[12]

[13] [선행기술문헌]

[14] 특허문헌 1: 일본 공개특허 특개평08-73507

[15] 특허문헌 2: 일본 공개특허 특개평09-183856

[16]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [17] 상기 과제를 해결하고자, 본 발명은 기존의 분말형 고흡수성 수지를 대체할 수 있는 필름 형태의 고흡수성 수지 및 이를 제조하는 방법을 제공한다.

[18]

기술적 해결방법

- [19] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 모노머가 중합된 중합체를 포함하는 고흡수성 수지 필름으로서,
- [20] 함수율이 1 % 내지 15 %이고, 인장강도가 5 MPa 이상인 고흡수성 수지 필름이 제공된다.
- [21] 상기 고흡수성 수지 필름은 인장강도가 10 MPa 내지 50 MPa일 수 있다.
- [22] 상기 고흡수성 수지 필름은 두께가 0.001 mm 내지 0.5 mm일 수 있다.
- [23] 상기 고흡수성 수지 필름은 EDANA 법 WSP 241.2에 따라 측정된 원심분리 보수능(CRC)이 10 g/g 이상일 수 있다.
- [24] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 고흡수성 수지 필름의 제조방법이 제공된다. 구체적으로, 상기 제조방법은 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 모노머, 셀룰로오스계 증점제, 보습제, 내부 가교제, 중합 개시제, 및 용매를 혼합하여 모노머 조성물을 제조하는 단계; 상기 모노머 조성물을 기재 상에 캐스팅하여 모노머 조성물 필름을 형성하는 단계; 상기 모노머 조성물 필름을 연신하면서 열 및/또는 광을 조사하여 함수겔 중합체 필름을 형성하는 단계; 및 상기 함수겔 중합체 필름을 건조시키는 단계를

포함한다.

- [25] 상기 셀룰로오스계 증점제는 나노셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시에틸메틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 및 카르복시메틸셀룰로오스나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [26] 상기 보습제는 글리세린; 디글리세린; 에틸렌글리콜; 프로필렌글리콜; 부틸렌글리콜; 소르비톨; 폴리에틸렌글리콜; 폴리글리세린-3; 폴리글리세린-6; 폴리글리세린-10; 및 폴리글리세린-10과 탄소수 3 내지 18의 포화지방산의 에스테르 화합물; 시트르산; 트리에틸시트레이트; 메틸시트레이트; 소듐시트레이트; 및 트리소듐 2-메틸시트레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [27] 상기 셀룰로오스계 증점제는 모노머 조성물 내 고형분 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.
- [28] 상기 보습제는 아크릴산계 모노머 100 중량부에 대하여 5 내지 70 중량부로 포함될 수 있다.
- [29] 상기 모노머 조성물의 25 °C에서의 점도는 100 mPa·s 이상일 수 있다.
- [30] 상기 함수젤 중합체 필름을 형성하는 단계에서, 모노머 조성물 필름에 가하는 장력은 40 내지 100 N/m일 수 있다.
- [31] 상기 모노머 조성물은 몬모릴로나이트, 사포나이트, 논트로라이트, 라포나이트, 베이델라이트, 헥토라이트, 질석, 마가다이트, 카올린, 사문석, 및 운모로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 클레이를 더 포함할 수 있다.
- [32] 상기 클레이는 아크릴산계 모노머 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.
- [33] 상기 클레이의 크기는 1 nm 내지 10 μ m일 수 있다.
- [34]

발명의 효과

- [35] 본 발명의 고흡수성 수지 필름은 두께가 얇으면서도 우수한 흡수 성능을 나타내며, 인장강도가 우수하다.
- [36] 또한, 본 발명의 고흡수성 수지 필름은 제품 제조 시 비산되거나 제품에서 누출될 염려가 없으며 플러프 펄프 등의 보조제가 불필요하여 제품의 박형화가 가능하고, 제조 공정 및 비용을 절감시킬 수 있다.
- [37]

발명의 실시를 위한 형태

- [38] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 단계, 구성 요소

또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[39] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[40] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[41]

[42] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 모노머가 중합된 중합체를 포함하는 고흡수성 수지 필름으로서, 함유율이 1 % 내지 15 %이고, 인장강도가 5 MPa 이상인 고흡수성 수지 필름이 제공된다.

[43] 일반적으로 고흡수성 수지는 아크릴산계 모노머를 내부 가교제의 존재 하에 중합시켜 함유율상 중합체를 얻고, 이를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지를 제조한 다음, 표면 개질을 수행하는 단계를 거쳐 얻어진다. 이와 같이 제조되는 고흡수성 수지는 약 200 내지 600 μm 범위의 입도를 가지는 분말 형태로서, 플러프 펄프 등의 보조제와 혼합하여 복합화된 다음 제품에 적용된다.

[44] 그러나 분말형 고흡수성 수지는 흡수 코어의 제조 공정 중 비산되거나, 제품에서 누출될 우려가 있고, 제품 내 고른 분산이 어려워 흡수 성능을 균일하게 제어하기 어려우며, 보조제를 필요로 하므로 제품의 박막화에 한계가 있었다.

[45] 또한, 종래에 개발된 시트형 고흡수성 수지는 분말 또는 입자형 고흡수성 수지를 압연하거나, 보형성을 위해 부직포와 같은 지지체에 고흡수성 수지를 고정하여 제조하는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 방법으로 제조되는 시트형 고흡수성 수지는, 제조 방법이 복잡하여 공정 효율성이 낮고, 지지체 및 지지체에 고정을 위해 고흡수성 수지 외에 다른 성분을 많이 필요로 하여 최종 제품 내에 존재하는 고흡수성 수지의 함량을 높이는 데 한계가 있어 흡수 특성이 좋지 않다. 또한, 분말 또는 입자형 고흡수성 수지나, 입자형 함유율 중합체를 압연하여 시트 형태로 성형하는 경우에도 모노머의 중합 후 성형 보조제의 혼합 및 성형 과정을 거쳐야 하여 제조 방법이 복잡하고 제품의 박막화에 한계가 있으며, 고흡수성 수지의 결속과 시트 성형을 위해 섬유나 펄프와 같은 성형 보조제를 필수적으로 포함하여야 하므로 흡수 특성도 좋지 못한 단점이 있다.

[46] 이에 본 발명자들은 펄프 등의 보조제가 불필요하고, 박막화가 가능하며, 비산의 염려가 없고, 그 자체로서 흡수체로 사용 가능한 새로운 형태의 고흡수성 수지에 대한 연구를 거듭한 결과 본 발명에 이르게 되었다.

[47] 본 발명의 고흡수성 수지 필름은 분말이 아닌 박막의 필름 형태를 가져 취급 시

비산되거나 제품에서 누출될 우려가 없고, 플러프 펄프 등 별도의 보조제 없이 사용될 수 있으며, 자체로서 우수한 흡수 특성을 나타낸다.

[48] 본 발명에서 고흡수성 수지 필름이라 함은, 함수율이 15 % 이하, 또는 12 % 이하, 바람직하게는 11 % 이하이며 유연하고 얇은 층 또는 막 형태를 띠는 고흡수성 수지를 의미한다. 바람직하기로, 상기 고흡수성 수지 필름의 함수율은 15 중량% 이하, 또는 12 중량% 이하, 또는 11 중량% 이하, 또는 10 중량% 이하이면서 1 중량% 이상, 또는 2 중량% 이상, 또는 4 중량% 이상, 또는 6 중량% 이상일 수 있다.

[49] 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 시료의 건조 전 중량에 대하여 시료가 함유하는 수분의 양을 백분율로 표시한 것이다. 즉, 함수율은 시료의 건조 전 중량에서 시료의 건조 후 중량을 뺀 값을 시료의 건조 전 중량으로 나눈 다음 100을 곱하여 계산할 수 있다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 150 °C까지 온도를 상승시킨 뒤 150 °C에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정한다.

[50] 일 구현예에서, 상기 고흡수성 수지 필름은 함수율이 15 % 이하이고, 무색 투명하고, 탄성이 있으며, 유연성이 우수한 막 형태일 수 있다.

[51] 구체적으로, 상기 고흡수성 수지 필름은 두께가 0.001 내지 0.5 mm 범위를 만족할 때 가시광선에 대한 전광선 투과율이 85.0 % 이상으로 투명성을 나타낸다. 본 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지 필름의 전광선 투과율은 87.5% 이상, 89.5% 이상, 90 % 이상, 90.3 % 이상, 또는 91 % 이상, 또는 91.5 % 이상, 또는 92 % 이상일 수 있다. 전광선 투과율은 이론적으로 100 % 일 수 있고, 일례로 99 % 이하일 수 있다.

[52] 또한, 본 발명의 고흡수성 수지 필름은 두께 0.001 내지 0.5 mm 범위에서 ASTM D1925 규격에 따른 황색도(Yellow Index)가 2.6 이하, 2.5 이하, 2.4 이하, 2.3 이하, 1.9 이하, 1.5 이하 또는 1.3 이하일 수 있다.

[53] 본 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지 필름은 함수율이 1 % 내지 15 % 범위이면서, 인장강도가 5 MPa 이상인 것을 특징으로 한다.

[54] 바람직하기로, 함수율이 5 내지 15 %일 때, 고흡수성 수지 필름의 인장강도는 10 MPa 이상, 11 MPa 이상, 13 MPa 이상, 14 MPa 이상, 19 MPa 이상, 또는 22 MPa 이상이면서, 50 MPa 이하, 47 MPa 이하, 45 MPa 이하, 40 MPa 이하, 또는 35 MPa 이하일 수 있다.

[55] 또는, 상기 고흡수성 수지 필름은 함수율이 7 % 내지 12 % 이고, 인장강도가 10 MPa 이상, 11 MPa 이상, 13 MPa 이상, 14 MPa 이상, 19 MPa 이상, 또는 22 MPa 이상이면서, 50 MPa 이하, 47 MPa 이하, 45 MPa 이하, 40 MPa 이하, 또는 35 MPa 이하일 수 있다.

[56] 상기와 같이 본 발명의 고흡수성 수지 필름은 동일한 함수율을 갖는 고흡수성 수지와 비교하여 현저히 높은 인장강도를 나타낸다. 이러한 특성으로 인해 본 발명의 고흡수성 수지 필름은 기저귀뿐만 아니라, 전선 및 케이블 등의 방수 및

보강재, 방염재 등 기계적 강도를 요하는 물품에 적합하게 사용될 수 있다.

- [57] 상기 본 발명의 고흡수성 수지 필름은 두께가 0.5 mm 이하로, 기존의 분말형 고흡수성 수지에 비해 얇은 흡수체를 구현할 수 있다. 바람직하기로 고흡수성 수지 필름의 두께는 0.5 mm 이하, 또는 0.4 mm 이하, 또는 0.3 mm 이하, 또는 0.2 mm 이하, 또는 0.1 mm 이하면서 0.001 mm 이상, 또는 0.005 mm 이상, 또는 0.01 mm 이상, 또는 0.05 mm 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [58] 상기 고흡수성 수지 필름은 EDANA 법 WSP 241.2에 따라 측정된 원심분리 보수능(CRC)이 10 g/g 이상, 13 g/g 이상, 20 g/g 이상, 22 g/g 이상, 25 g/g 이상, 28 g/g 이상, 또는 33 g/g 이상으로 우수한 흡수 물성을 나타낸다. 원심분리 보수능은 그 값이 높을수록 우수한 것으로서 이론적으로 상한은 없으나, 일례로 50 g/g 이하, 또는 48 g/g 이하일 수 있다.
- [59] 또한 본 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지 필름은 강도가 우수하여 가압 하에서 우수한 흡수능을 나타낸다. 일례로, 고흡수성 수지 필름은 EDANA 법 WSP 242.2의 방법에 따라 측정된 0.7 psi 하에서의 가압 흡수능(AUP)이 10 g/g 이상, 12 g/g 이상, 또는 12.5 g/g 이상을 만족한다. 상기 가압 흡수능은 그 값이 높을수록 우수한 것으로서 이론적으로 상한은 없으나, 일례로 25 g/g 이하, 또는 20 g/g 이하일 수 있다.
- [60] 또, 상기 고흡수성 수지 필름은 EDANA 법 WSP 270.2의 방법에 따라 측정된 수가용 성분이 30 중량% 이하, 20 중량% 이하, 15 중량% 이하, 또는 13 중량% 이하이면서, 1 중량% 이상, 또는 3 중량% 이상일 수 있다.
- [61] 고흡수성 수지 필름의 원심분리 보수능, 가압 흡수능, 수가용 성분의 측정법은 후술하는 실시예에서 구체화될 수 있다.
- [62] 상기 고흡수성 수지 필름은, 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 모노머가 셀룰로오스계 증점제 및 보습제 존재 하에 중합된 중합체를 포함하는 것일 수 있다.
- [63] 또는, 상기 고흡수성 수지 필름은, 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 모노머가 셀룰로오스계 증점제, 보습제, 및 클레이의 존재 하에 중합된 중합체를 포함하는 것일 수 있다. 클레이의 존재 하에 제조된 고흡수성 수지 필름은 보다 향상된 인장 강도 및 가압 흡수능을 나타낼 수 있다. 상기 고흡수성 수지 필름의 제조 시 사용 가능한 클레이에 대해서는 후술하기로 한다.
- [64] 이와 같이 본 발명의 고흡수성 수지 필름은 기본적인 흡수 성능이 우수하면서도 기계적 강도가 높고, 유연성이 우수한 특성을 나타내므로, 기저귀, 전선 및 케이블 등의 방수 및 보강재, 전해액 흡수체, 방염재, 창상 보호제, 식품의 선도 유지제, 토양 보수제 등의 다양한 용도로 활용될 수 있다.
- [65] 한편, 상기 고흡수성 수지 필름의 형태는 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 표면에 요철이 없고 두께가 일정한 평탄한 막 형태일 수 있고, 또는 액체의 흐름성을 향상시킬 수 있도록 표면에 패턴을 형성한 것일 수 있다. 이때 패턴의

형상은 특별히 제한되지 않으며, 필요에 따라 요부 및 철부의 길이, 너비, 깊이 등을 다양하게 조절하여 패턴을 형성할 수 있다.

[66] 한편, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 고흡수성 수지 필름의 제조방법이 제공된다.

[67] 구체적으로, 상기 고흡수성 수지 필름은,

[68] 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 모노머, 셀룰로오스계 증점제, 보습제, 내부 가교제, 중합 개시제, 및 용매를 혼합하여 모노머 조성물을 제조하는 단계;

[69] 상기 모노머 조성물을 기재 상에 캐스팅하여 모노머 조성물 필름을 형성하는 단계;

[70] 상기 모노머 조성물 필름을 연신하면서 열 및/또는 광을 조사하여 함수겔 중합체 필름을 형성하는 단계; 및

[71] 상기 함수겔 중합체 필름을 건조시키는 단계를 포함하는 제조방법에 의하여 제조될 수 있다.

[72] 본 발명에서는 점도가 조절된 모노머 조성물 용액으로부터 용액 캐스팅법을 통해 모노머 조성물 필름을 제조하고, 이를 중합 및 건조하여 필름 형태의 고흡수성 수지를 제조한다.

[73] 특히, 본 발명에서는 중합 단계에서 모노머 조성물 필름에 장력을 가하여 연신함으로써, 제조되는 고흡수성 수지 필름의 흡수능, 유연성, 강도 등의 물성을 조절할 수 있다.

[74] 본 발명의 제조방법에서, 고흡수성 수지의 원료 물질인 모노머 조성물은 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 모노머, 셀룰로오스계 증점제, 보습제, 중합 개시제, 및 용매를 포함한다.

[75] 먼저, 상기 아크릴산계 모노머는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:

[76] [화학식 1]

[77] R^1-COOM^1

[78] 상기 화학식 1에서,

[79] R^1 은 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 알킬 그룹이고,

[80] M^1 은 수소원자, 1가 또는 2가 금속, 암모늄기 또는 유기 아민염이다.

[81] 바람직하게는, 상기 아크릴산계 모노머는 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.

[82] 여기서, 상기 아크릴산계 모노머는 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 모노머를 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등과 같은 알칼리 물질로 부분적으로 중화시킨 것이 사용될 수 있다. 이때, 상기 아크릴산계 모노머의 중화도는 40 내지 95 몰%, 또는 40 내지 80 몰%, 또는 45 내지 75 몰%일 수 있다. 상기 중화도의 범위는 최종 물성에 따라 조절될 수 있다. 상기 중화도가 지나치게 높으면 중화된 모노머가

- 석출되어 중합이 원활하게 진행되기 어려울 수 있으며, 반대로 중화도가 지나치게 낮으면 고분자의 흡수력이 크게 떨어질 수 있다.
- [83] 바람직한 일 구현예에서, 상기 알칼리 물질로는 수산화나트륨(NaOH), 수산화칼륨(KOH), 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다. 특히 수산화칼륨을 포함할 경우, 보다 우수한 유연성 및 치수 안정성을 갖는 고흡수성 수지 필름을 제조할 수 있어 바람직하다.
- [84] 상기 아크릴산계 모노머의 농도는, 상기 고흡수성 수지의 원료 물질 및 용매를 포함하는 모노머 조성물에 대해 약 20 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 40 내지 약 50 중량%로 될 수 있으며, 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려해 적절한 농도로 될 수 있다. 다만, 상기 모노머의 농도가 지나치게 낮아지면 고흡수성 수지의 수율이 낮고 경제성에 문제가 생길 수 있고, 반대로 농도가 지나치게 높아지면 모노머의 일부가 석출되는 등 공정상 문제가 생길 수 있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.
- [85] 한편, 본 발명에서는 용액 캐스팅법을 통해 모노머 조성물을 필름 형태로 도포할 수 있도록, 모노머 조성물에 증점제 및 보습제를 포함한다.
- [86] 이와 같이 증점제 및 보습제를 동시에 포함함에 따라, 본 발명의 모노머 조성물은 필름 형태로 캐스팅하기에 적합한 점도를 나타내고, 필름 캐스팅 후 중합 과정에서 적절한 함수율을 유지할 수 있으며, 제조되는 고흡수성 수지 필름이 높은 유연성을 나타낼 수 있다.
- [87] 본 발명에서 증점제로는 셀룰로오스계 증점제가 사용되며, 구체적으로 나노셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시에틸메틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 및 카르복시메틸셀룰로오스로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다. 바람직하게는 나노셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스나트륨 또는 이들의 조합이 사용될 수 있다.
- [88] 상기 셀룰로오스계 증점제는 모노머 조성물 내 고형분 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 이상, 0.1 중량부 이상, 0.2 중량부 이상, 또는 0.35 중량부 이상이면서, 5 중량부 이하, 3 중량부 이하, 1 중량부 이하, 또는 0.9 중량부 이하로 포함될 수 있다.
- [89] 이때 모노머 조성물 내의 고형분은, 용매를 제외한 조성물의 전 성분을 의미한다. 즉, 상기 고형분은 아크릴산계 모노머, 아크릴산계 모노머를 중화시키기 위한 알칼리 물질, 셀룰로오스계 증점제, 보습제, 가교제, 열 개시제, 광 개시제, 내부 가교제, 기타 첨가제(예를 들어, 클레이, 계면활성제 등)의 총 함량을 의미한다.
- [90] 만일 셀룰로오스계 증점제의 함량이 모노머 조성물 내 고형분 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 미만이면 충분한 점증 효과를 확보할 수 없어 모노머 조성물 필름 제조가 어려울 수 있고, 반대로 5 중량부를 초과하면 모노머 조성물의 점도가 지나치게 높아져 필름의 두께가 두꺼워지고, 필름 두께를 균일하게

제어하기 어려울 수 있다.

- [91] 상기 보습제는 통상 의약품, 화장품, 화학 제품 등에 보습 성분으로 사용되는 물질이 제한 없이 사용될 수 있다. 이러한 보습제의 예로는 분자 내 히드록시기를 2 이상 포함하는 다가 알코올, 시트르산, 및 시트르산염으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 들 수 있다.
- [92] 구체적으로, 상기 다가 알코올은 분자 내 히드록시기를 3 내지 12개 포함하는, 탄소수 3 내지 30의 다가 알코올이 사용될 수 있다. 일례로, 상기 다가 알코올은 글리세린; 디글리세린; 에틸렌글리콜; 프로필렌글리콜; 부틸렌글리콜; 소르비톨; 폴리에틸렌글리콜; 폴리글리세린-3; 폴리글리세린-6; 폴리글리세린-10; 및 폴리글리세린-10과 탄소수 3 내지 18의 포화지방산의 에스테르 화합물(예를 들어, 폴리글리세릴-10 디스테아레이트, 폴리글리세릴-10 올리에이트, 폴리글리세릴-10 라우레이트 등)로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이 중 글리세린, 디글리세린, 프로필렌글리콜, 및 소르비톨로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상이 바람직하게 사용될 수 있다.
- [93] 또한, 시트르산 및/또는 시트르산 염을 보습제로 사용할 수 있다. 시트르산 염의 예로는, 트리에틸시트레이트, 메틸시트레이트, 소듐시트레이트, 트리소듐 2-메틸시트레이트 등을 들 수 있다.
- [94] 상기 보습제는 아크릴산계 모노머 100 중량부에 대하여 5 중량부 이상, 10 중량부 이상, 20 중량부 이상, 또는 30 중량부 이상이면서, 70 중량부 이하, 60 중량부 이하, 또는 50 중량부 이하로 사용되는 것이 바람직하다.
- [95] 보습제의 함량이 아크릴산계 모노머 100 중량부에 대해 5 중량부 미만이면 모노머 조성물 필름의 함수율이 충분하지 못하여 이어지는 중합 및 건조 과정에서 필름이 말라버리거나 부스러질 수 있고, 제조되는 고흡수성 수지 필름의 유연도를 확보할 수 없는 문제가 있다. 반대로 다가 알코올의 함량이 아크릴산계 모노머 100 중량부에 대해 70 중량부를 초과하면 고흡수성 수지 필름의 흡수능을 저하시키는 문제가 있을 수 있다. 따라서 보습제의 함량은 상기 범위를 만족하는 것이 바람직하다.
- [96] 상기 모노머 조성물은 중합체의 가교를 위한 내부 가교제를 포함한다. 상기 내부 가교제는 통상의 고흡수성 수지의 제조 시 사용되는 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 내부 가교제로는 상기 아크릴산계 모노머의 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 1개 이상 가지면서, 에틸렌성 불포화기를 1개 이상 갖는 가교제; 혹은 상기 모노머의 수용성 치환기 및/또는 모노머의 가수분해에 의해 형성된 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 2개 이상 갖는 가교제를 사용할 수 있다.
- [97] 상기 내부 가교제의 구체적인 예로는, 탄소수 8 내지 12의 비스아크릴아미드, 비스메타아크릴아미드, 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메타)아크릴레이트 또는 탄소수 2 내지 10의 폴리올의 폴리(메타)알릴에테르 등을 들 수 있고, 보다 구체적으로, N, N'-메틸렌비스(메타)아크릴레이트,

에틸렌옥시(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌옥시(메타)아크릴레이트, 프로필렌옥시(메타)아크릴레이트, 글리세린 디아크릴레이트, 글리세린 트리아크릴레이트, 트리메티롤 트리아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 트리알릴아민, 트리아릴시아누레이트, 트리알릴이소시아네이트, 폴리에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜 및 프로필렌글리콜로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 일 구현예에서, 상기 내부 가교제로 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트를 사용할 수 있다.

- [98] 상기 내부 가교제는 모노머 조성물에 대하여 5000 ppm 이하의 농도로 포함되어, 중합된 고분자를 가교시킬 수 있다. 일 구현예에서, 상기 내부 가교제는 100 ppm 이상, 250 ppm 이상, 또는 500 ppm 이상이면서, 5000 ppm 이하, 4500 ppm 이하, 또는 4000 ppm 이하로 포함될 수 있다. 상기 내부 가교제의 함량은 제조되는 고흡수성 수지 필름의 두께와 목적하는 인장강도의 범위에 따라 적절한 함량으로 조절할 수 있다.
- [99] 본 발명의 고흡수성 수지 필름의 제조 방법에서 중합 시 사용되는 중합 개시제는 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [100] 구체적으로, 상기 중합 개시제는 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. 바람직한 일 구현예에 따르면, 중합 개시제로 광중합 개시제 및 열중합 개시제를 동시에 사용할 수 있다.
- [101] 상기 광중합 개시제는 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다.
- [102] 상기 광중합 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 알파-아미노케톤(α -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 한편, 아실포스핀의 구체예로, 상용하는 lucirin TPO(2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphine oxide), Irgacure 819(Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phosphine oxide) 등을 들 수 있다. 보다 다양한 광개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 "UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)" p. 115에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.
- [103] 상기 광중합 개시제는 상기 모노머 조성물에 대하여 10 ppm 이상, 20 ppm 이상, 또는 40 ppm 이상이면서, 2000 ppm 이하, 1000 ppm 이하, 500 ppm 이하, 또는 100

ppm 이하로 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.

- [104] 또한, 상기 열중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는 2,2-아조비스-(2-아미디노프로판) 이염산염(2,2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2,2-아조비스-(N,N-디메틸렌)이소부티라마이드인 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)', p. 203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

- [105] 상기 열중합 개시제는 상기 모노머 조성물에 10 ppm 이상, 100 ppm 이상, 또는 500 ppm 이상이면서, 2000 ppm 이하, 1500 ppm 이하, 또는 1000 ppm 이하로 포함될 수 있다. 이러한 열중합 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.

- [106] 본 발명의 제조방법에서, 상기 모노머 조성물은 필요에 따라 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

- [107] 한편, 본 발명의 모노머 조성물은 제조되는 고흡수성 수지 필름의 강도를 더욱 향상시키고 흡수 물성을 향상시키기 위하여 첨가제로서 클레이를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 클레이는 모노머 조성물의 응집을 막아 원료들의 분산성을 더욱 향상시킬 수 있다.

- [108] 클레이는 중합체 사이에 공간을 부여하는 일종의 필러(filler)로 작용하여 고흡수성 수지 필름의 강도를 향상시키고, 가압 흡수능(AUP)을 향상시키는 역할을 할 수 있다. 즉, 클레이는 표면에 Na^+ , Ca^{2+} 등의 양이온을 가지고 있어, 입자간의 이온 반발로 인하여 중합체 사슬 사이에 공간을 부여하고, 물을 끌어 들여 고흡수성 수지 필름의 흡수능을 더욱 향상시킬 수 있다.

- [109] 이에, 클레이를 포함하여 제조되는 고흡수성 수지 필름은 외부 충격이 가해질 경우에도 보다 우수한 흡수물성을 나타내고, 찢어지지 않고 형태가 잘 유지될 수

있다. 따라서, 상기 고흡수성 수지 필름은 우수한 흡수능 및 내구성이 요구되는 기저귀, 흡방습 벽지, 식품 보관용 봉지 등에 보다 적합할 수 있다.

- [110] 상기 클레이는 아크릴산계 모노머 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 이상, 0.5 중량부 이상, 0.7 중량부 이상, 또는 1 중량부 이상이면서, 5 중량부 이하, 4 중량부 이하, 3 중량부 이하, 또는 2.5 중량부 이하로 포함될 수 있다.
- [111] 만일 클레이의 함량이 아크릴산계 모노머 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 미만이면 고흡수성 수지 필름의 강도 향상 효과를 얻을 수 없고, 5 중량부를 초과하면 모노머 조성물 내에 균일 분산되기 어려워 침전이 발생할 수 있으며, 중합에 악영향을 줄 수 있다.
- [112] 상기 클레이의 크기는 10 μm 이하인 것이 바람직하다. 구체적으로 클레이의 크기는 1 nm 이상, 10 nm 이상 또는 20 nm 이상이면서, 10 μm 이하, 5 μm 이하, 또는 1 μm 이하일 수 있다. 클레이의 크기가 1 nm 미만이면 고흡수성 수지 필름의 물성 개선 효과가 미미할 수 있고, 10 μm 를 초과하면 모노머 조성물에 첨가 시 분산성이 떨어질 수 있다. 상기 클레이의 크기는 클레이 입자 각각의 크기를 의미하며, 주사전자현미경 등을 통해 측정될 수 있다.
- [113] 바람직하게는, 상기 클레이의 입형은 판상형일 수 있다. 클레이가 무정형인 경우보다 판상형인 경우에 클레이 표면에 노출되어 있는 유효 양이온의 수가 더 많으며, 이에 따라 흡수능 개선 효과를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [114] 구체적으로, 상기 클레이는 각 입자의 종횡비(Aspect ratio, 입자의 크기/두께 비율)가 2 이상, 10 이상, 20 이상, 또는 25 이상인 판상형 클레이일 수 있다. 클레이의 종횡비는 예를 들어 10,000 이하, 또는 5,000 이하일 수 있다.
- [115] 또, 클레이는 분산성 향상을 위하여 부피 밀도(bulk density)가 300 내지 1200 kg/m^3 범위인 것이 바람직할 수 있다.
- [116] 구체적으로, 클레이의 부피밀도는 300 kg/m^3 이상, 400 kg/m^3 이상 또는 500 kg/m^3 이상이면서, 1200 kg/m^3 이하, 1100 kg/m^3 이하, 또는 1000 kg/m^3 이하일 수 있다. 클레이의 크기가 300 kg/m^3 미만이면 고흡수성 수지 필름의 물성 개선 효과가 미미할 수 있고, 1200 kg/m^3 를 초과하면 모노머 조성물에 첨가 시 분산성이 떨어질 수 있다.
- [117] 상기 클레이는 몬모릴로나이트(montmorillonite), 사포나이트(saponite), 논트로라이트(nontronite), 라포나이트(laponite), 베이델라이트(beidelite), 헥토라이트(hectorite), 질석(vermiculite), 마가다이트(magadiite), 카올린(kaolin), 사문석(serpentine), 및 운모(mica)로 이루어진 에서 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다. 모노머 조성물이 수용액 기반인 경우, 몬모릴로나이트 및/또는 라포나이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 조성물의 분산성 향상 측면에서 보다 바람직할 수 있다. 시판되어 입수 가능한 클레이로는 옵티겔® CK (BYK사), 라포나이트® RD (BYK사) 등을 들 수 있다.
- [118] 또, 상기 모노머 조성물은 기재 상에 캐스팅할 때 코팅성을 더욱 향상시키기 위하여 계면활성제를 더 포함할 수 있다.

- [119] 상기 계면활성제로는 폴리실록산 주쇄의 말단 및/또는 결사슬에 폴리에테르 사슬을 포함하는 폴리에테르 변성 실록산계 계면활성제를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 폴리에테르 변성 실록산계 계면활성제는 폴리에틸렌옥사이드기 및/또는 폴리프로필렌옥사이드기를 포함하는 것일 수 있다. 이와 같은 폴리에테르 변성 실록산계 계면활성제를 사용할 경우 기재에 모노머 조성물 코팅(도포) 시 보다 균일한 필름을 형성할 수 있어, 롤투롤 공정과 같은 연속 공정을 통한 고속 생산에 보다 적합할 수 있다.
- [120] 상기 폴리에테르 변성 실록산계 계면활성제는 시판되는 물질을 사용할 수 있고, 예를 들어 BYK-345, BYK-346, BYK-347, BYK-348, BYK-349, BYK-3450, BYK-3455, BYK-3456, BYK-3560, BYK-3565, 및 BYK-3760로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [121] 상기 폴리에테르 변성 실록산계 계면활성제의 함량은 모노머 조성물 100 중량부에 대하여 0.05 내지 0.5 중량부이며, 혹은, 0.1 중량부 이상, 0.15 중량부 이상, 또는 0.2 중량부 이상이면서, 0.45 중량부 이하, 0.4 중량부 이하, 또는 0.35 중량부 이하인 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [122] 계면활성제의 함량이 모노머 조성물 100 중량부에 대하여 0.05 중량부 미만이면 상술한 모노머 조성물의 코팅성 향상 효과를 확보할 수 없고, 0.5 중량부를 초과하면 제조되는 고흡수성 수지 필름의 기본 흡수능(초기 흡수능, 상압 흡수능 등) 물성이 저해될 수 있다. 이에, 롤투롤 공정 등에 적용되기에 적합하도록 우수한 코팅성을 나타내면서도 최종 제조되는 고흡수성 수지 필름의 제반 물성을 해하지 않도록, 계면활성제는 상술한 범위로 포함하는 것이 바람직하다.
- [123] 상술한 아크릴산계 모노머, 셀룰로오스계 증점제, 보습제, 내부 가교제, 중합 개시제, 및 첨가제와 같은 원료 물질은 용매에 용해된 모노머 조성물 용액의 형태로 준비된다.
- [124] 사용할 수 있는 상기 용매는 상술한 성분들을 용해할 수 있으면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트 및 N,N-디메틸아세트아미드 등에서 선택된 1종 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 일례로, 상기 용매로는 물을 사용할 수 있다.
- [125] 본 발명에서 상기 모노머 조성물은 셀룰로오스계 증점제 및 보습제를 포함하여 용액 캐스팅법에 적합한 점도를 나타낸다. 구체적으로, 상기 모노머 조성물의 25 °C에서 점도는 100 mPa·s 이상, 140 mPa·s 이상, 또는 200 mPa·s 이상이면서, 5000 mPa·s 이하, 2300 mPa·s 이하, 2000 mPa·s 이하, 1500 mPa·s 이하, 또는 1400 mPa·s

이하일 수 있다. 모노머 조성물의 점도는 점도계(예를 들어, TOKI 사의 TV-22)로, 스피들 #1, 회전속도 1 rpm 조건 하에서 측정할 수 있다.

- [126] 만일 모노머 조성물의 점도가 100 mPa·s 미만이면 모노머 조성물을 균일한 두께로 캐스팅하고, 이를 연신하면서 중합하기 어려울 수 있다. 반대로 모노머 조성물의 점도가 5000 mPa·s를 초과하면 균일한 모노머 조성물 제조가 어렵고, 모노머 조성물의 흐름성이 낮아서 공정성이 떨어지며, 탈포가 어려우므로 바람직하지 않다.
- [127] 상기 모노머 조성물을 제조한 다음, 이를 기재 상에 캐스팅하여 모노머 조성물 필름을 제조하고, 이를 연신하는 동시에 중합하여 함수겔 중합체 필름을 형성한다. 이러한 모노머 조성물의 캐스팅 및 중합 과정은 롤투롤 공정을 통하여 연속적으로 수행될 수 있다. 특히 모노머 조성물이 폴리에테르 변성 실록산계 계면활성제를 포함하는 경우 기재 상에 균일한 두께로 도포될 수 있는 바, 롤투롤 연속 공정에 적용되기에 보다 적합할 수 있다.
- [128] 상기 기재의 재질은 특별히 제한되는 것은 아니나, 모노머 조성물의 도포가 용이하고, 중합 후 함수겔 중합체 필름이 분리되기 쉬운 재질을 사용하는 것이 바람직하다.
- [129] 구체적으로, 상기 기재로는 통상 이형필름으로 사용되는, 적어도 일 표면이 실리콘 또는 불소 등으로 소수 처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름이 사용될 수 있다. 일례로, 상기 기재는 실록산계 고분자 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(테프론[®])으로 표면 처리된 PET 필름일 수 있다. 그러나 기재의 재질은 이에 한정되지 않으며, 모노머 조성물의 조성 및 성상에 따라 적합한 기재를 선택할 수 있다.
- [130] 일반적으로 고분자의 용액 캐스팅법에서 고분자 용액 캐스팅 후 용매를 제거하는 것과 달리, 본 발명에서는 모노머 조성물을 기재 상에 도포한 후 함수율이 저하되지 않도록 바로 연신 및 중합 과정을 수행한다.
- [131] 만일 모노머 조성물 필름의 함수율이 너무 낮으면 중합 전 모노머 조성물을 구성하는 성분이 석출될 수 있고, 중합 후 필름이 부스러지는 문제가 있을 수 있다. 이에, 모노머 조성물 필름의 함수율은 30 중량% 내지 60 중량% 범위를 만족하는 것이 바람직하며, 30 중량% 내지 50 중량%, 또는 30 중량% 내지 45 중량% 범위를 만족하는 것이 바람직하다.
- [132] 모노머 조성물 필름의 두께는 목적하는 고흡수성 수지 필름의 두께에 따라 적절히 조절할 수 있다. 모노머 조성물 필름은 중합 단계에서는 두께가 거의 변화하지 않으나, 중합 이후 함수겔 중합체 필름의 건조 과정에서 함수율이 감소하면서 약 10 내지 40%, 또는 15 내지 35% 정도 두께가 감소할 수 있으므로, 이를 감안하여 적절한 두께로 모노머 조성물 필름을 제조한다.
- [133] 일례로, 모노머 조성물 필름의 두께는 0.8 mm 이하, 0.6 mm 이하, 또는 0.5 mm 이하이면서, 0.001 mm 이상, 또는 0.01 mm 이상일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 모노머 조성물의 조성이나 중합, 건조 단계에서의 구체적인 조건,

목적하는 고흡수성 수지 필름 두께에 따라 적절히 조절될 수 있다.

- [134] 다음으로, 모노머 조성물 필름을 종방향(MD 방향)으로 연신하면서 열 및/또는 광을 조사하여 중합 반응을 수행하여, 함수겔 중합체 필름을 형성한다. 이와 같이 중합 시 필름을 연신함으로써 제조되는 고흡수성 수지 필름의 강도, 유연성 등의 기계적 물성이 조절될 수 있다.
- [135] 이때, 모노머 조성물 필름에 가하는 장력은 40 N/m 이상, 또는 45 N/m 이상, 또는 50 N/m 이상, 또는 60 N/m 이상이면서 100 N/m 이하, 또는 90 N/m 이하, 또는 80 N/m 이하일 수 있다. 만일 지나치게 큰 장력을 가하여 연신하면 모노머 조성물 필름이 끊어지거나 두께가 지나치게 얇아지는 문제가 있을 수 있고, 장력이 너무 작을 경우 필름의 강도, 유연성 등 물리적 특성을 확보하지 못할 수 있다.
- [136] 중합 시 온도는 모노머 조성물의 조성에 따라 적절히 조절될 수 있으나, 원활한 반응 진행을 위하여 40 °C, 또는 50 °C 이상인 것이 바람직하다. 또, 온도가 너무 높을 경우 용매가 증발하여 모노머 조성물을 구성하는 성분이 석출될 수 있으므로, 중합 온도는 90 °C 이하, 또는 80 °C 이하인 것이 바람직하다.
- [137] 상기 중합 단계를 거쳐 제조된 함수겔 중합체 필름의 함수율은 약 20 중량% 이상, 바람직하게는 25 중량% 이상이면서, 40 중량% 이하, 또는 35 중량% 이하일 수 있다. 이에, 상기 함수겔 중합체 필름을 건조시켜 최종 고흡수성 수지 필름을 제조한다.
- [138] 상기 건조 단계의 온도는 80 내지 150 °C, 또는 90 내지 100 °C 범위가 바람직할 수 있다. 상기 온도 범위 내에서 약 5 내지 30분간 건조함으로써, 함수율이 15 중량% 이하, 또는 12 중량% 이하, 또는 11 중량% 이하이면서, 1 중량% 이상, 또는 2 중량% 이상, 또는 4 중량% 이상, 또는 6 중량% 이상인 고흡수성 수지 필름을 얻을 수 있다.
- [139] 상기 제조방법에 따라 제조된 고흡수성 수지 필름은 상술한 바와 같이 5 % 내지 15 % 함수율 범위에서 인장강도가 5 MPa 이상으로, 기본적인 흡수물성뿐만 아니라 기계적 물성이 우수하다. 또, 본 발명의 고흡수성 수지 필름은 두께가 얇으면서도 펄프 등의 보조제와 복합화할 필요 없이 자체로서 흡수체로 이용될 수 있으므로 슬립형 및 박막형 제품에 적합하게 사용될 수 있으며, 기계적 강도를 요하는 제품에 유용하게 사용될 수 있다.
- [140]
- [141] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [142]
- [143] [실시예]
- [144] 실시예 1

- [145] 아크릴산 55 g, 수산화칼륨(KOH) 45 중량% 용액 66.6 g, 및 물 55 g을 혼합하여 아크릴산의 70 몰%가 중화된 중화액을 준비하였다.
- [146] 상기 중화액에 증점제로서 히드록시에틸셀룰로오스(HEC, Ashland사 Natrosol 250HR), 보습제로서 글리세린, 내부 가교제로서 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA, MW=400, 제조사: Aldrich사), 열중합 개시제로서 과황산나트륨, 광중합 개시제로서 Irgacure 819 를 첨가하여, 고형분 함량이 54 중량%인 모노머 조성물을 제조하였다.
- [147] 이때 HEC는 모노머 조성물의 고형분 100 중량부에 대하여 0.35 중량부, 글리세린은 아크릴산 100 중량부에 대하여 40 중량부로 첨가하였고, PEGDA는 모노머 조성물 총 중량에 대해 500 ppm, 열중합 개시제는 1000 ppm, 광중합 개시제는 80 ppm 첨가하였다.
- [148] 상기 제조된 모노머 조성물의 25 °C에서의 점도를, TOKI사, TV-22 장비로, 1 rpm, Rotor # 1로 측정하였으며, 그 결과 모노머 조성물의 점도는 144 mPa·s로 확인되었다.
- [149] 다음으로, 상기 모노머 조성물을 표면이 실록산계 고분자로 소수 처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 이형필름(Mitsubishi MRL film)의 일면에 코팅하여 0.1 mm 두께의 모노머 조성물 필름(함수율 30 %)을 형성하였다. 상기 코팅에는 콤팩터(Gap 365 μ m)를 이용하였으며, 어플리케이터 롤의 이동 속도는 0.5 m/min로 하였다.
- [150] 그런 다음, 상기 모노머 조성물 필름에 370 mJ/cm²의 자외선을 조사하여 중합을 실시해, 함수젤 중합체 필름을 형성하였다. 이때, 모노머 조성물 필름에 MD 방향으로 60 N/m의 장력을 가하여 연신하며 중합반응을 진행하였다. 제조된 함수젤 중합체 필름의 두께는 0.1 mm로, 모노머 조성물과 비교하여 큰 변화가 없는 것으로 확인 되었으며, 함수율은 30 중량%였다.
- [151] 다음으로, 상기 제조된 함수젤 중합체 필름을 90°C 온도에서 10분 동안 건조하여, 함수율이 9.93 중량% 이고 두께가 0.091 mm인 고흡수성 수지 필름(SAP film)을 제조하였다.

[152]

[153] 실시예 2 내지 7

- [154] 모노머 조성물의 조성 및 모노머 조성물 필름의 두께를 하기 표 1과 같이 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 2 내지 7의 고흡수성 수지 필름을 제조하였다.

[155]

[156] 실시예 8

- [157] 증점제로 HEC 대신 카르복시메틸 셀룰로오스 나트륨(CMC, 평균 중량평균분자량 250,000, 치환도 0.7)을 모노머 조성물 중의 고형분 100 중량부 대비 0.68 중량부로 사용하고, PEGDA를 모노머 조성물 총 중량에 대해 2000 ppm으로 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 모노머 조성물을

제조하였다.

[158] 상기 모노머 조성물을 표면이 실록산계 고분자로 소수 처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 이형필름의 일면에 0.2 mm 두께로 코팅하여 모노머 조성물 필름을 형성하고, 상기 모노머 조성물 필름에 370 mJ/cm²의 자외선을 조사하여 중합을 실시해, 함수겔 중합체 필름을 형성하였다. 이때, 모노머 조성물 필름에 MD 방향으로 60 N/m의 장력을 가하여 연신하며 중합반응을 진행하였다.

[159] 다음으로, 상기 제조된 함수겔 중합체 필름을 110°C 온도에서 15분 동안 건조하여 고흡수성 수지 필름을 제조하였다.

[160]

[161] **실시예 9**

[162] 보습제로 글리세린 대신 프로필렌글리콜을 사용한 것을 제외하고 실시예 5와 동일한 방법으로 모노머 조성물을 제조하였다.

[163] 상기 모노머 조성물을 표면이 실록산계 고분자로 소수 처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 이형필름의 일면에 0.2 mm 두께로 코팅하여 모노머 조성물 필름을 형성하고, 상기 모노머 조성물 필름에 370 mJ/cm²의 자외선을 조사하여 중합을 실시해, 함수겔 중합체 필름을 형성하였다. 이때, 모노머 조성물 필름에 MD 방향으로 60 N/m의 장력을 가하여 연신하며 중합반응을 진행하였다.

[164] 다음으로, 상기 제조된 함수겔 중합체 필름을 110°C 온도에서 15분 동안 건조하여 고흡수성 수지 필름을 제조하였다.

[165]

[166] **실시예 10**

[167] PEGDA를 모노머 조성물 총 중량에 대해 1000 ppm으로 사용하고, 중합 시 모노머 조성물 필름에 가하는 연신 장력을 80 N/m로 한 것을 제외하고, 실시예 5와 동일한 방법으로 고흡수성 수지 필름을 제조하였다.

[168]

[169] **실시예 11**

[170] 아크릴산 55 g, 수산화칼륨(KOH) 45 중량% 용액 66.6 g, 및 물 55 g을 혼합하여 아크릴산의 70 몰%가 중화된 중화액을 준비하였다.

[171] 상기 중화액에 증점제로서 히드록시에틸셀룰로오스(HEC, Ashland사 Natrosol 250HR), 보습제로서 글리세린, 열중합 개시제로서 과황산나트륨, 광중합 개시제로서 Irgacure 819, 내부 가교제로서 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA, MW=400, 제조사: Aldrich사), 계면활성제로서 폴리에테르 변성 실록산계 계면활성제(BYK-349)를 첨가하여, 고흡분 함량(TSC)이 54 중량%인 모노머 조성물을 제조하였다.

[172] 이때 HEC는 모노머 조성물의 고흡분 100 중량부에 대하여 0.45 중량부, 글리세린은 아크릴산 100 중량부에 대하여 40 중량부로 첨가하였다. 또, 모노머

조성물 총 중량에 대해 열중합 개시제는 1000 ppm, 광중합 개시제는 80 ppm, 내부 가교제는 1000 ppm, 계면활성제는 0.2 중량%로 첨가하였다.

- [173] 상기 모노머 조성물을 표면이 실록산계 고분자로 소수 처리된 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 이형필름의 일면에 0.2 mm 두께로 코팅하여 모노머 조성물 필름을 형성하고, 상기 모노머 조성물 필름에 370 mJ/cm²의 자외선을 조사하여 중합을 실시해, 함수겔 중합체 필름을 형성하였다. 이때, 모노머 조성물 필름에 MD 방향으로 60 N/m의 장력을 가하여 연신하며 중합반응을 진행하였다.

- [174] 이후, 제조된 함수겔 중합체 필름을 90 °C 온도에서 10분 동안 건조하여 고흡수성 수지 필름을 제조하였다.

[175]

[176] **실시예 12**

- [177] 모노머 조성물 제조시, 클레이로서 라포나이트 RD(LAPONITE RD, BYK사, 크기 25 nm, 입자 중형비 25, 부피 밀도 1000 kg/m³)를 더 포함한 것을 제외하고 실시예 11과 동일한 방법으로 고흡수성 수지 필름을 제조하였다. 상기 클레이는 아크릴산 100 중량부에 대하여 1 중량부로 사용되었다.

[178]

[179] **실시예 13**

- [180] 클레이로 라포나이트 RD 대신 옵티겔-CK(OPTIGEL-CK, BYK사, 크기 1-5 μm, 입자 중형비 1000~5000, 부피 밀도 550-750 kg/m³)를 아크릴산 100 중량부에 대하여 1 중량부로 사용한 것을 제외하고는 실시예 12와 동일한 방법으로 고흡수성 수지 필름을 제조하였다.

[181]

[182] **비교예 1**

- [183] 일본 특허출원 제1995-154195호(일본 공개특허 특개평08-73507호)의 실시예 1을 참조하여, 하기 방법으로 시트형 고흡수성 수지를 제조하였다.

- [184] 아크릴산 36g, 트리에탄올아민 37.3g, 트리메티롤프로판 트리아크릴레이트 0.08g, 탈이온수 18.3g, 과황산칼륨 0.1g 및 L-아스코르브산(산화/환원 개시제) 0.0025g, 하이드록시에틸셀룰로오스 0.92g로 구성되는 모노머 조성물(전체 모노머 중에서 아크릴산 트리에탄올아민염이 약 75 중량%, 아크릴산이 약 25 중량%또한 모노머 조성물 중의 모노머 농도가 약 80 중량%)을 조제했다. 이 모노머 조성물을 2매의 테플론 시트 간에 협지하고 클리어런스 0.5 mm의 조건에서 80°C의 열풍 건조기 중에서 가열 중합을 해서, 두께 0.221 mm의 시트형 고흡수성 수지를 얻었다. 제조된 고흡수성 수지의 함수율은 8.91 중량%로 확인되었으며, 중합 후 별도의 건조공정은 수행하지 않았다.

[185]

[186] **비교예 2**

- [187] 비교예 1과 동일한 모노머 조성물을 2매의 테플론 시트 간에 협지하고

클리어런스 0.5 mm의 조건에서 80°C의 열풍 건조기 중에서 가열 중합을 해서, 두께 0.288 mm의 시트형 고흡수성 수지를 얻었다. 제조된 고흡수성 수지의 함수율은 9.21 중량%로 확인되었으며, 중합 후 별도의 건조공정은 수행하지 않았다.

[188]

[189] **비교예 3**

[190] 일본 특허출원 제1995-154195호(일본 공개특허 특개평08-73507호)의 실시예 2를 참조하여, 하기 방법으로 시트형 고흡수성 수지를 제조하였다.

[191] 아크릴산 36g, 트리에탄올아민 29.8g, 수산화칼륨 2.8g, 트리메티롤프로판 트리아크릴레이트 0.021g, 탈이온수 17.2g, 과황산칼륨 0.1g 및 L-아스코르브산 0.0025g, 하이드록시에틸셀룰로오스 0.85g로 구성되는 모노머 조성물을 조제했다. 이 모노머 조성물을 2매의 테플론 시트 간에 협지하고 클리어런스 0.5 mm의 조건에서 80°C의 열풍 건조기 중에서 가열 중합을 해서, 두께 0.232 mm의 시트형 고흡수성 수지를 얻었다. 제조된 고흡수성 수지의 함수율은 7.57 중량%로 확인되었으며, 중합 후 별도의 건조공정은 수행하지 않았다.

[192]

[193] **비교예 4**

[194] 일본 특허출원 제1995-154195호(일본 공개특허 특개평08-73507호)의 실시예 3을 참조하여, 하기 방법으로 시트형 고흡수성 수지를 제조하였다.

[195] 아크릴산 36g, 트리에탄올아민 14.9g, 수산화칼륨 8.4g, 트리메티롤프로판 트리아크릴레이트 0.05g, 탈이온수 14.8g, 과황산칼륨 0.1g 및 L-아스코르브산 0.0025g, 하이드록시에틸셀룰로오스 0.7g로 구성되는 모노머 조성물을 조제했다. 이 모노머 조성물을 2매의 테플론 시트 간에 협지하고 클리어런스 1 mm의 조건에서 80°C의 열풍 건조기 중에서 가열 중합을 해서, 두께 1.099 mm의 시트형 고흡수성 수지를 얻었다. 제조된 고흡수성 수지의 함수율은 10.4 중량%로 확인되었으며, 중합 후 별도의 건조공정은 수행하지 않았다.

[196]

[197] **비교예 5**

[198] 글리세린을 아크릴산 100 중량부에 대하여 120 중량부로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지 필름을 제조하였다.

[199]

[200] **비교예 6**

[201] 일본 공개특허 특개평09-183856호의 실시예 14를 참조하여, 하기 방법으로 시트형 고흡수성 수지를 제조하였다.

[202] 1L 비커에 사이클로헥산 400 ml 및 HLB 6인 자당 지방산 에스테르 계면활성제를 1.6 g 넣고 교반시켜 역상 현탁 중합을 위한 반응 용매를 준비하였다.

[203] 단량체 성분으로서 아크릴산 및 아크릴산 나트륨(중화도 75%)의 고형분 함량

35% 단량체 수용액 110.7 g에, 내부가교제로 N,N-메틸렌비스아크릴아미드 5.85 mg 및 증점제로 히드록시에틸셀룰로오스(HEC) 193.6 mg을 용해시켜 단량체 수용액을 조제하였다. 이어서 상기의 단량체 수용액 중에 질소 가스를 bubbling하면서 중합 개시제인 과황산칼륨 58.5 mg을 첨가하여 용해시켰다.

[204] 중합 개시제를 녹인 단량체 수용액을 준비해둔 역상 헤팅 중합 용매에 첨가한 후 60°C 에서 2시간 교반해 중합을 진행하여 겔상 중합체를 얻었다.

[205] 얻어진 중합체를 160°C에서 건조한 뒤, 건조 중합체 입자 8 g에 글리세린 2 g를 첨가하고, 함수율 20 %가 되도록 물을 spray 분사하였다. 상기 글리세린 및 물이 첨가된 중합체 입자를 10 cm *10 cm 판 위에 균일하게 펴고, 항온항습실(25°C, RH 90%)에 10분간 방치한 후, 온도 150 °C, 압력 350 gf/cm²의 조건으로 5분간 압연하여 두께가 1.042 mm인 시트형 고흡수성 수지를 제조하였다.

[206]

[207]

[208]

[표1]

	건조전 함수겔 중합체 두께(m m)	모노머 조성물 점도(m Pas) ¹⁾	모노 머 중화 도(%)	모노머 조성물 중 함량					
				고형분 (%)	증점제 (중량 부)	내부가 교제(p pm)	열개시 제 (ppm)	광개시 제(pp m)	산화/ 환원개 시제(p pm)
실시예 1	0.1	144	70	54	0.35	500	1000	80	-
실시예 2	0.1	496	70	54	0.55	500	1000	80	-
실시예 3	0.1	753	70	54	0.65	500	1000	80	-
실시예 4	0.1	1189	70	54	0.75	500	1000	80	-
실시예 5	0.1	201	70	54	0.45	2000	1000	80	-
실시예 6	0.1	201	70	54	0.45	4000	1000	80	-
실시예 7	0.3	1383	70	54	0.75	500	1000	80	-
실시예 8	0.2	332	70	54	0.68	2000	1000	80	-
실시예 9	0.2	562	70	54	0.45	2000	1000	80	-
실시예 10	0.1	215	70	54	0.45	1000	1000	80	-
실시예 11	0.2	735	70	54	0.45	1000	1000	80	-
실시예 12	0.2	740	70	54	0.45	1000	1000	80	-
실시예 13	0.2	755	70	54	0.45	1000	1000	80	-
비교예 1	-	n/a	75	80.3	0.99	863	1079	-	27

비교예 2	-	n/a	75	80.3	0.99	863	1079	-	27
비교예 3	-	n/a	73	79	0.98	242	1152	-	29
비교예 4	-	n/a	68	76	0.7	667	1334	-	33
비교예 5	0.1	311	70	62.3	0.35	500	1000	80	
비교예 6	-	n/a	75	40	0.17	200	2000	0	0
1) TOKI 점도계(TV-22), 1 rpm, Rotor # 1로 측정									

[209]

[210] 상기 표 1에서 모노머 조성물 중 증점제를 제외한 각 성분의 함량은 모노머 조성물 총 중량에 대한 중량% 혹은 ppm 단위로 표시하였고, 증점제의 함량은 모노머 조성물의 고형분 100 중량부에 대한 중량부로 표시하였다.

[211] 비교예 1 내지 4의 모노머 조성물은 산화/환원 개시제를 포함하고 있어 측정 중 중합이 개시되었으며, 이로 인하여 모노머 조성물의 점도 측정이 불가능하였다. 또, 비교예 6은 역상 현탁 중합법을 이용하였으므로 모노머 조성물의 점도는 별도로 측정하지 않았다.

[212]

[213] **실험예 1**

[214] 상기 각 실시예 및 비교예에서 제조한 고흡수성 수지 필름 또는 시트의 물성을 하기 방법으로 측정하고 그 결과를 표 2에 기재하였다.

[215]

[216] (1) 함수율

[217] 고흡수성 수지 필름(또는 시트) 시편의 건조 전 중량(a) 및 건조 후 중량(b)으로부터 함수율을 계산하였다. 이때 시편의 건조는, 상온(25 °C)에서 150 °C까지 5분에 걸쳐 온도를 상승시킨 뒤, 150 °C에서 15분간 유지하는 방식으로 수행되었다.

[218] $\text{함수율}(\%) = (a-b)/a \times 100$

[219]

[220] (2) 고흡수성 수지 필름(또는 시트)의 두께

[221] Mitutoyo사의 필름 두께측정기를 이용하여, 고흡수성 수지 필름(또는 시트) 내의 서로 다른 임의의 3개 위치에서 각각 두께를 측정하고, 이의 평균값을 산출하였다.

[222]

- [223] (3) 인장 강도(Tensile strength, MPa)
- [224] 고흡수성 수지 필름(또는 시트)를 20 mm x 60 mm 크기의 직사각형 형태로 절단면이 매끈하도록 재단하여 시편을 준비하고, 인장강도 측정기기(TAXTplus, Stable Micro Systems社)의 초기 grip 간격을 20 mm로 한 다음 상기 시편을 장착하였다. 시편을 초당 0.5 mm의 속도로 인장하여 시편의 파단이 발생한 시점의 Force(N)를 측정하고 그 값을 시편의 단면적(mm²)으로 나누어 인장강도(MPa)를 구하였다.
- [225]
- [226] (4) 황색도(Yellow Index) 및 전광선 투과율(Transmittance, %)
- [227] COH-400(NIPPON DENSHOCU사) 장비를 이용하여 ASTM D1925 규격에 따른 황색도와, 가시광에 대한 전광선 투과율을 측정하였다.
- [228]
- [229] (5) 원심분리 보수능(CRC, g/g)
- [230] EDANA 법 WSP 241.2의 방법에 따라 원심분리 보수능(CRC)을 측정하였다. 측정 대상인 각 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지 필름 및 시트의 함수율은 하기 표 2에 기재된 바와 같으며, 별도의 함수율 조정 없이 원심분리 보수능을 측정하였다.
- [231] 구체적으로, 고흡수성 수지 필름을 중량(W0)이 0.08 내지 0.12 g이 되도록 재단하여 부직포제의 봉투에 넣고 밀봉한 후, 상온에서 0.9 중량% 염화나트륨 수용액(생리 식염수)에 침수시켰다. 30분 경과 후, 원심 분리기를 이용하여 250G의 조건 하에서 상기 봉투로부터 3분간 물기를 빼고, 봉투의 질량 W2(g)을 측정하였다. 또, 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 W1(g)을 측정하였다. 얻어진 각 질량을 이용하여 다음과 같은 식에 따라 CRC(g/g)를 산출하였다.
- [232]
$$CRC(g/g) = \{[W2(g) - W1(g)]/W0(g)\} - 1$$
- [233]
- [234]

[표2]

	흡수율(%)	고흡수성 수지 필름또는 시트 두께(mm)	인장강도(MPa)	황색도	전광선 투과율(%)	CRC(g/g)
실시예 1	9.93	0.091	19.9	0.83	92.01	34.1
실시예 2	9.50	0.090	31.5	1.23	91.80	34.6
실시예 3	9.11	0.088	23.3	1.17	91.83	35.1
실시예 4	9.69	0.090	13.8	1.19	91.85	37.7
실시예 5	9.37	0.089	22.0	1.05	91.94	22.6
실시예 6	9.26	0.092	30.5	0.98	91.91	13.9
실시예 7	9.09	0.224	14.4	2.55	90.37	21.5
실시예 8	11.3	0.192	11.0	0.49	91.90	26.4
실시예 9	11.7	0.194	13.0	0.72	90.60	23.1
실시예 10	9.89	0.086	21.2	1.01	92.32	24.5
실시예 11	9.20	0.198	22.0	0.87	91.87	34.7
실시예 12	10.1	0.211	31.5	1.29	87.50	35.6
실시예 13	9.00	0.197	34.2	1.11	88.00	35.2
비교예 1	8.91	0.221	0.5	1.83	90.18	22.1
비교예 2	9.21	0.288	0.5	1.94	89.74	13.3
비교예 3	7.57	0.232	1.4	2.51	89.50	10.9
비교예 4	10.4	1.099	0.5	2.65	84.77	5.5
비교예 5	10.5	0.085	4.4	0.39	92.37	4.3
비교예 6	10.5	1.042	1.6	45.2	0	5.1

- [235] 상기 실시예의 고흡수성 수지 필름은 투명도와 유연성이 높은 막 형태로, 기존의 고흡수성 수지 시트와는 상이한 형태를 나타내었다. 상기 표 2 및 표 3을 참조하면, 실시예 1 내지 13의 고흡수성 수지 필름은 전광선 투과율이 87.5% 이상으로 높아 투명하며, 황색도가 2.6 이하로 낮은 것을 확인할 수 있다.
- [236] 또한, 실시예 1 내지 13의 고흡수성 수지 필름은 비교예 1 내지 6과 비교하여 현저히 높은 인장강도를 나타내며, 두께가 얇으면서도 흡수능이 뛰어난 것을 확인할 수 있다.

[237]

[238] **실험예 2**

[239] 첨가제로서 클레이를 포함한 경우의 효과를 확인하기 위하여, 실시예 11 내지 13의 고흡수성 수지 필름의 수가용 성분 및 가압 흡수능을 하기 방법으로 측정하였으며 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[240]

[241] (1) 수가용 성분 (EC, 중량%)

[242] EDANA 법 WSP 270.2의 방법에 따라 수가용 성분(EC)을 측정하였다.

[243] 구체적으로, 고흡수성 수지 필름을 중량이 1.0 g이 되도록 재단하여 200 g 0.9 중량%의 NaCl 수용액에 넣고 500 rpm으로 교반하면서 16시간 동안 불린 뒤, 필터 페이퍼로 수용액을 걸러내었다. 상기 걸러진 용액을 0.1 N 가성소다 용액으로 pH 10.0으로 1차 적정한 후, 0.1 N 염화수소 용액으로 pH 2.7로 역적정을 행하여 중화 시에 필요한 양으로부터 가교화되지 아니한 고분자 물질을 수가용 성분으로 계산하여 측정하였다.

[244]

[245] (2) 가압 흡수능 (AUP, g/g)

[246] EDANA 법 WSP 242.2의 방법에 따라 0.7 psi 하에서의 가압 흡수능(AUP)을 측정하였다. 측정 대상인 각 실시예의 고흡수성 수지 필름의 함수율은 상기 표 2에 기재된 바와 같으며, 별도의 함수율 조정 없이 가압 흡수능을 측정하였다.

[247] 구체적으로, 내경 25 mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. 상온 및 습도 50%의 조건 하에서 철망 상에 흡수성 수지 필름을 중량(W3)이 약 0.6 g이 되도록 재단하여 투입하고, 그 위에 0.7 psi의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤은 외경 25 mm 보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고 상하 움직임이 방해 받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 중량 W4(g)을 측정하였다.

[248] 직경 150 mm의 페트로 접시의 내측에 직경 90mm 및 두께 5mm의 유리 필터를 두고, 0.9 중량% 염화나트륨으로 구성된 생리식염수를 유리 필터의 윗면과 동일 레벨이 되도록 하였다. 그 위에 직경 90mm의 여과지 1장을 실었다. 여과지 위에 상기 측정 장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1시간 동안 흡수시켰다. 1시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량 W5(g)을 측정하였다.

[249] 얻어진 각 질량을 이용하여 다음 식에 따라 가압 흡수능(g/g)을 산출하였다.

[250]
$$AUP(g/g) = [W5(g) - W4(g)]/W3(g)$$

[251]

[252]

[표3]

	실시예 11	실시예 12	실시예 13
고흡수성 수지 필름 두께(mm)	0.198	0.211	0.197
클레이 함량(AA대비 중량%)	0	1	1
EC (%)	12.6	11	11
AUP (g/g)	12.7	16.5	17.2

- [253] 상기 표 2 및 3을 참조하면, 모노머 조성물에 클레이를 더 포함할 경우, 원심분리 보수능 및 수가용 성분 특성은 동등 수준으로 유지하면서, 고흡수성 수지 필름의 인장강도가 현저히 향상되며, 이에 따라 가압 흡수능을 더욱 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 모노머가 중합된 중합체를 포함하는 고흡수성 수지 필름으로서, 함유율이 1 % 내지 15 %이고, 인장강도가 5 MPa 이상인 고흡수성 수지 필름.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 인장강도가 10 MPa 내지 50 MPa 인 고흡수성 수지 필름.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 두께가 0.001 mm 내지 0.5 mm인 고흡수성 수지 필름.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, EDANA 법 WSP 241.2에 따라 측정된 원심분리 보수능(CRC)이 10 g/g 이상인 고흡수성 수지 필름.
- [청구항 5] 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 모노머, 셀룰로오스계 증점제, 보습제, 내부 가교제, 중합 개시제, 및 용매를 혼합하여 모노머 조성물을 제조하는 단계; 상기 모노머 조성물을 기재 상에 캐스팅하여 모노머 조성물 필름을 형성하는 단계; 상기 모노머 조성물 필름을 연신하면서 열 및/또는 광을 조사하여 함유겔 중합체 필름을 형성하는 단계; 및 상기 함유겔 중합체 필름을 건조시키는 단계를 포함하는 제1항의 고흡수성 수지 필름의 제조방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 셀룰로오스계 증점제는 나노셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시에틸메틸셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 및 카르복시메틸셀룰로오스나트륨으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 고흡수성 수지 필름의 제조방법.
- [청구항 7] 제5항에 있어서, 상기 보습제는 글리세린; 디글리세린; 에틸렌글리콜; 프로필렌글리콜; 부틸렌글리콜; 소르비톨; 폴리에틸렌글리콜; 폴리글리세린-3; 폴리글리세린-6; 폴리글리세린-10; 폴리글리세린-10과 탄소수 3 내지 18의 포화지방산의 에스테르 화합물; 시트르산; 트리에틸시트레이트; 메틸시트레이트; 소듐시트레이트; 및 트리소듐 2-메틸시트레이트로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 고흡수성 수지 필름의 제조방법.
- [청구항 8] 제5항에 있어서, 상기 셀룰로오스계 증점제는 모노머 조성물 내 고형분 100 중량부에 대하여 0.01 내지 5 중량부로 포함되는 고흡수성 수지 필름의 제조방법.
- [청구항 9] 제5항에 있어서,

상기 보습제는 아크릴산계 모노머 100 중량부에 대하여 5 내지 70 중량부로 포함되는 고흡수성 수지 필름의 제조방법.

- [청구항 10] 제5항에 있어서,
상기 모노머 조성물의 25 °C에서의 점도는 100 mPa·s 이상인 고흡수성 수지 필름의 제조 방법.
- [청구항 11] 제5항에 있어서,
상기 함수겔 중합체 필름을 형성하는 단계에서, 모노머 조성물 필름에 가하는 장력은 40 내지 100 N/m인 고흡수성 수지 필름의 제조 방법.
- [청구항 12] 제5항에 있어서,
상기 모노머 조성물은 몬모릴로나이트, 사포나이트, 논트로라이트, 라포나이트, 베이델라이트, 헥토라이트, 질석, 마가다이트, 카올린, 사문석, 및 운모로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 클레이를 더 포함하는 것인 고흡수성 수지 필름의 제조 방법.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 클레이는 아크릴산계 모노머 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함되는 고흡수성 수지 필름의 제조방법.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 클레이의 크기는 1 nm 내지 10 μm 인 고흡수성 수지 필름의 제조방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/003545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J 5/18(2006.01)i; C08F 20/06(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 5/053(2006.01)i; C08L 33/04(2006.01)i; C08L 1/28(2006.01)i; B29C 41/24(2006.01)i; B29C 41/46(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 5/18(2006.01); A61F 13/00(2006.01); A61L 15/22(2006.01); A61L 15/60(2006.01); B01J 20/24(2006.01); B01J 20/30(2006.01); C08F 22/06(2006.01); C08F 251/02(2006.01); C08J 3/12(2006.01); C08L 1/26(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 고흡수성 수지(super absorbent polymer, SAP), 필름(film), 아크릴산(acrylic acid), 셀룰로오스(cellulose), 증점제(thickening agent), 보습제(moisturizer), 캐스팅(casting), 연신(stretching), 인장 강도(tensile strength)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2019-0071619 A (LG CHEM, LTD.) 24 June 2019 (2019-06-24) See paragraphs [0064], [0065], [0075], [0076] and [0080]; claim 1; and example 1.	1-14
Y	KR 10-2008-0034470 A (DOW WOLFF CELLULOSICS GMBH) 21 April 2008 (2008-04-21) See paragraphs [0025] and [0026]; claim 1; and example 1.	1-14
Y	KR 10-2004-0070245 A (KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE, INC.) 06 August 2004 (2004-08-06) See pages 3 and 9; claim 69; example 1; and table 2.	1-14
Y	KR 10-1647166 B1 (EVONIK CORPORATION) 09 August 2016 (2016-08-09) See claims 1 and 5.	12-14
A	CN 110423308 A (BEIJING MUNICIPAL CONSTRUCTION CO., LTD. et al.) 08 November 2019 (2019-11-08) See entire document.	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 "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 02 July 2021		Date of mailing of the international search report 02 July 2021
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/003545**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6852813 B2 (DARLINGTON, J. W., Jr. et al.) 08 February 2005 (2005-02-08) See entire document.	1-14
A	US 2011-0301027 A1 (BITIS, R. et al.) 08 December 2011 (2011-12-08) See entire document.	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/003545

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2019-0071619	A	24 June 2019	CN	111465636	A	28 July 2020
				EP	3708608	A1	16 September 2020
				JP	2021-504530	A	15 February 2021
				KR	10-2230189	B1	19 March 2021
				US	2020-0384441	A1	10 December 2020
				WO	2019-117670	A1	20 June 2019
KR	10-2008-0034470	A	21 April 2008	AT	422524	T	15 February 2009
				AU	2006-281730	A1	22 February 2007
				BR	PI0616503	A2	21 June 2011
				CA	2617393	A1	22 February 2007
				CN	101243131	A	13 August 2008
				CN	101243131	B	21 March 2012
				EP	1915425	A2	30 April 2008
				EP	1915425	B1	11 February 2009
				JP	2009-504853	A	05 February 2009
				JP	5069237	B2	07 November 2012
				MX	2008002164	A	22 April 2008
				PL	1915425	T3	30 April 2009
				RU	2008110055	A	27 September 2009
				TW	200720343	A	01 June 2007
				US	2007-0088106	A1	19 April 2007
				US	7683110	B2	23 March 2010
				WO	2007-019963	A2	22 February 2007
				WO	2007-019963	A3	31 May 2007
KR	10-2004-0070245	A	06 August 2004	AR	037922	A1	22 December 2004
				AU	2002-348221	A1	24 July 2003
				EP	1463540	A1	06 October 2004
				JP	2005-514472	A	19 May 2005
				US	2003-0134102	A1	17 July 2003
				US	2004-0116287	A1	17 June 2004
				US	6861477	B2	01 March 2005
				US	6956009	B2	18 October 2005
				WO	03-057268	A1	17 July 2003
KR	10-1647166	B1	09 August 2016	BR	PI0920242	A2	18 August 2015
				BR	PI0920242	B1	29 December 2020
				CN	102186508	A	14 September 2011
				CN	102186508	B	02 July 2014
				CN	104072928	A	01 October 2014
				CN	104072928	B	12 April 2017
				EP	2334344	A1	22 June 2011
				EP	2334344	B1	21 February 2018
				JP	2012-505940	A	08 March 2012
				JP	5380541	B2	08 January 2014
				KR	10-2011-0086057	A	27 July 2011
				TW	201026756	A	16 July 2010
				TW	I526478	B	21 March 2016
				US	2010-0100066	A1	22 April 2010
				US	2012-0271260	A1	25 October 2012
				US	2015-0157759	A1	11 June 2015
				US	8222477	B2	17 July 2012

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/003545

Patent document cited in search report				Publication date (day/month/year)		Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
				US	8962910	B2	24 February 2015		
				WO	2010-046265	A1	29 April 2010		
CN	110423308	A	08 November 2019	None					
US	6852813	B2	08 February 2005	AU	2003-236448	A1	08 April 2004		
				AU	2003-236448	B2	04 December 2008		
				CN	100354468	C	12 December 2007		
				CN	101172225	A	07 May 2008		
				CN	101172225	B	02 November 2011		
				CN	1497096	A	19 May 2004		
				EP	1402944	A2	31 March 2004		
				EP	1402944	A3	20 February 2008		
				KR	10-1083869	B1	15 November 2011		
				KR	10-2004-0027380	A	01 April 2004		
				NO	20034259	L	26 March 2004		
				NO	332837	B1	21 January 2013		
				PL	212890	B1	31 December 2012		
				PL	362421	A1	05 April 2004		
				US	2004-0059071	A1	25 March 2004		
US	2011-0301027	A1	08 December 2011	AU	2009-327592	A1	24 June 2010		
				AU	2009-327592	B2	12 February 2015		
				CN	102245218	A	16 November 2011		
				CN	102245218	B	22 October 2014		
				CO	6331449	A2	20 October 2011		
				EP	2373352	A1	12 October 2011		
				EP	2373352	B1	06 November 2013		
				JP	2012-512739	A	07 June 2012		
				JP	5604444	B2	08 October 2014		
				RU	2011129809	A	27 January 2013		
				RU	2503465	C2	10 January 2014		
				US	9162007	B2	20 October 2015		
				WO	2010-071584	A1	24 June 2010		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08J 5/18(2006.01)i; C08F 20/06(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08K 3/34(2006.01)i; C08K 5/053(2006.01)i; C08L 33/04(2006.01)i; C08L 1/28(2006.01)i; B29C 41/24(2006.01)i; B29C 41/46(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08J 5/18(2006.01); A61F 13/00(2006.01); A61L 15/22(2006.01); A61L 15/60(2006.01); B01J 20/24(2006.01); B01J 20/30(2006.01); C08F 220/06(2006.01); C08F 251/02(2006.01); C08J 3/12(2006.01); C08L 1/26(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 고흡수성 수지(super absorbent polymer, SAP), 필름(film), 아크릴산(acrylic acid), 셀룰로오스(cellulose), 증점제(thickening agent), 보습제(moisturizer), 캐스팅(casting), 연신(stretching), 인장강도(tensile strength)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2019-0071619 A (주식회사 엔지화학) 2019.06.24 단락 [0064], [0065], [0075], [0076], [0080]; 청구항 1; 실시예 1	1-14
Y	KR 10-2008-0034470 A (다우 볼프 셀룰로직스 게엠베하) 2008.04.21 단락 [25], [26]; 청구항 1; 실시예 1	1-14
Y	KR 10-2004-0070245 A (김벌리-클라크 월드와이드, 인크.) 2004.08.06 페이지 3, 9; 청구항 69; 실시예 1; 표 2	1-14
Y	KR 10-1647166 B1 (에보닉 코포레이션) 2016.08.09 청구항 1, 5	12-14
A	CN 110423308 A (BEIJING MUNICIPAL CONSTRUCTION CO., LTD. 등) 2019.11.08 문서 전체	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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2021년07월02일(02.07.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년07월02일(02.07.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 정다원 전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 6852813 B2 (DARLINGTON, JR. J. W. 등) 2005.02.08 문서 전체	1-14
A	US 2011-0301027 A1 (BITIS, R. 등) 2011.12.08 문서 전체	1-14

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0071619 A	2019/06/24	CN 111465636 A	2020/07/28
		EP 3708608 A1	2020/09/16
		JP 2021-504530 A	2021/02/15
		KR 10-2230189 B1	2021/03/19
		US 2020-0384441 A1	2020/12/10
		WO 2019-117670 A1	2019/06/20
KR 10-2008-0034470 A	2008/04/21	AT 422524 T	2009/02/15
		AU 2006-281730 A1	2007/02/22
		BR PI0616503 A2	2011/06/21
		CA 2617393 A1	2007/02/22
		CN 101243131 A	2008/08/13
		CN 101243131 B	2012/03/21
		EP 1915425 A2	2008/04/30
		EP 1915425 B1	2009/02/11
		JP 2009-504853 A	2009/02/05
		JP 5069237 B2	2012/11/07
		MX 2008002164 A	2008/04/22
		PL 1915425 T3	2009/04/30
		RU 2008110055 A	2009/09/27
		TW 200720343 A	2007/06/01
		US 2007-0088106 A1	2007/04/19
		US 7683110 B2	2010/03/23
		WO 2007-019963 A2	2007/02/22
		WO 2007-019963 A3	2007/05/31
KR 10-2004-0070245 A	2004/08/06	AR 037922 A1	2004/12/22
		AU 2002-348221 A1	2003/07/24
		EP 1463540 A1	2004/10/06
		JP 2005-514472 A	2005/05/19
		US 2003-0134102 A1	2003/07/17
		US 2004-0116287 A1	2004/06/17
		US 6861477 B2	2005/03/01
		US 6956009 B2	2005/10/18
		WO 03-057268 A1	2003/07/17
KR 10-1647166 B1	2016/08/09	BR PI0920242 A2	2015/08/18
		BR PI0920242 B1	2020/12/29
		CN 102186508 A	2011/09/14
		CN 102186508 B	2014/07/02
		CN 104072928 A	2014/10/01
		CN 104072928 B	2017/04/12
		EP 2334344 A1	2011/06/22
		EP 2334344 B1	2018/02/21
		JP 2012-505940 A	2012/03/08
		JP 5380541 B2	2014/01/08
		KR 10-2011-0086057 A	2011/07/27
		TW 201026756 A	2010/07/16
		TW I526478 B	2016/03/21
		US 2010-0100066 A1	2010/04/22
		US 2012-0271260 A1	2012/10/25
		US 2015-0157759 A1	2015/06/11
		US 8222477 B2	2012/07/17

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
		US 8962910 B2	2015/02/24
		WO 2010-046265 A1	2010/04/29
CN 110423308 A	2019/11/08	없음	
US 6852813 B2	2005/02/08	AU 2003-236448 A1	2004/04/08
		AU 2003-236448 B2	2008/12/04
		CN 100354468 C	2007/12/12
		CN 101172225 A	2008/05/07
		CN 101172225 B	2011/11/02
		CN 1497096 A	2004/05/19
		EP 1402944 A2	2004/03/31
		EP 1402944 A3	2008/02/20
		KR 10-1083869 B1	2011/11/15
		KR 10-2004-0027380 A	2004/04/01
		NO 20034259 L	2004/03/26
		NO 332837 B1	2013/01/21
		PL 212890 B1	2012/12/31
		PL 362421 A1	2004/04/05
		US 2004-0059071 A1	2004/03/25
US 2011-0301027 A1	2011/12/08	AU 2009-327592 A1	2010/06/24
		AU 2009-327592 B2	2015/02/12
		CN 102245218 A	2011/11/16
		CN 102245218 B	2014/10/22
		CO 6331449 A2	2011/10/20
		EP 2373352 A1	2011/10/12
		EP 2373352 B1	2013/11/06
		JP 2012-512739 A	2012/06/07
		JP 5604444 B2	2014/10/08
		RU 2011129809 A	2013/01/27
		RU 2503465 C2	2014/01/10
		US 9162007 B2	2015/10/20
		WO 2010-071584 A1	2010/06/24