

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2015년 6월 11일 (11.06.2015)



(10) 국제공개번호  
**WO 2015/083999 A1**

- (51) 국제특허분류:  
C08F 2/44 (2006.01) C08K 3/00 (2006.01)  
C08F 2/10 (2006.01) C08J 3/075 (2006.01)  
C08F 20/10 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/011620
- (22) 국제출원일: 2014년 12월 1일 (01.12.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2013-0151199 2013년 12월 6일 (06.12.2013) KR  
10-2014-0168678 2014년 11월 28일 (28.11.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)  
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김미영 (KIM, Mi-Young); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).  
한장선 (HAN, Chang-Sun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이상기 (LEE, Sang-Gi); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미 특허법인 (YOU ME PATENT & LAW FIRM); 135-912 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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HIGH ABSORBABLE RESIN AND METHOD FOR MANUFACTURING SAME

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지 및 이의 제조방법

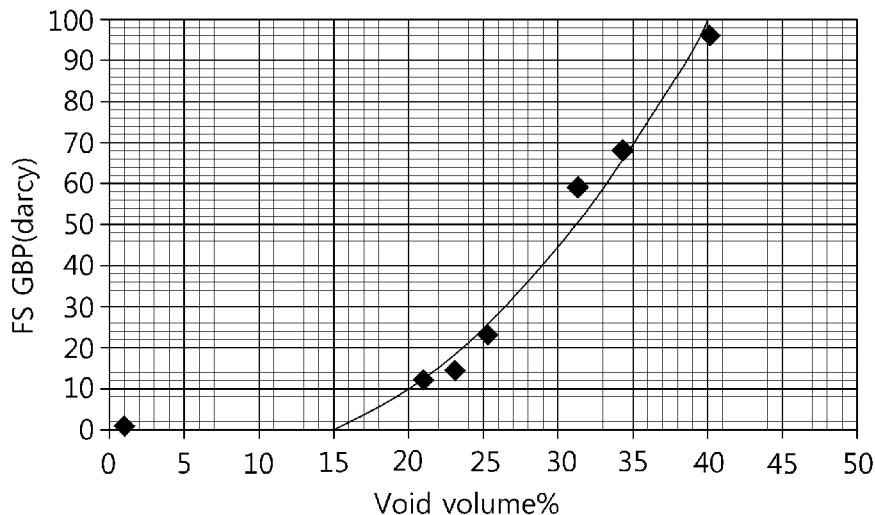


FIG. 1

(57) Abstract: The present invention relates to a high absorbable resin and a method for manufacturing the same and, more particularly, to a high absorbable resin having improved porosity and improved permeability and a method for manufacturing the same.

(57) 요약서: 본 발명은 고흡수성 수지 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 자세하게는 공극률과 투수성이 향상된 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

WO 2015/083999 A1



**규칙 4.17 에 의한 선언서:**

— 특허출원 및 특허를 받을 수 있는 출원인의 자격에  
관한 선언 (규칙 4.17(ii))

**공개:**

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 고흡수성 수지 및 이의 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 고흡수성 수지 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 보다 자세하게는 공극률과 투수성이 향상된 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로, 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이기저귀 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.
- [3] 또한, 기저귀의 고흡수성 수지/코어(SAP/Core)의 비율이 높아지고 박막화 되어감에 따라 펄프(pulp)의 기능을 대신하여 고흡수성 수지가 소변(urine)의 효율적인 확산을 가능하도록 하는 투수성(GBP: Gel Bed Permeability)이 중요하게 대두되고 있다.
- [4] 투수성이 좋지 않을 경우, 소변(urine)이 기저귀 코어 내에서 골고루 확산되지 않고, 확산 면적 또한 감소하게 된다. 고흡수성 수지의 보수능(Centrifugal Retention Capacity: CRC)과 하중하 흡수능(Absorption Under Load: AUL)이 아무리 높더라도 소변(urine)이 잘 확산되지 않을 경우 기저귀의 많은 영역을 사용할 수 없게 되고 기저귀 성능 또한 떨어지게 되는 단점이 있다.
- [5] 이와 관련하여, 종래에는 높은 투수성을 설명할 수 있는 다양한 인자들이 소개되었는데, 대표적으로 표면에 미립자인 실리카를 처리하거나 다가 금속염을 첨가하는 기술들이 개시되었지만, 고흡수성 수지의 공극률을 향상시키는 것과 우수한 투수성을 확보하는 것을 동시에 만족하는 고흡수성 수지에 대한 개발의 필요성이 요구되고 있는 실정이다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [6] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서,
- [7] 고흡수성 수지의 겔강도를 개선하고 실리카 등의 무기물 미립자로 표면을 코팅함으로써 공극률을 향상시키고 결과적으로 우수한 투수성을 확보할 수 있는 고흡수성 수지 및 그 제조방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

##### 과제 해결 수단

- [8] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
- [9] 겔 강도가 5000 Pa 이상인 고흡수성 수지 입자; 및
- [10] 상기 고흡수성 수지 입자의 표면 상에 코팅된 무기물 입자를 포함하는 것을 특징으로 하고, 상기 무기물 입자는

- [11] 1) 무기물 입자의 표면적이  $90 \sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- [12] 2) 고흡수성 수지 입자의 전체 총 중량을 기준으로 상기 무기물 입자의 함량이  $0.05 \sim 0.3$  중량% 인 것을 특징으로 하는 고흡수성 수지를 제공한다.
- [13] 또한 본 발명은,
- [14] a) 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 준비하는 단계;
- [15] b) 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계;
- [16] c) 상기 건조된 함수겔상 중합체를 분쇄하여 고흡수성 수지 입자를 얻는 단계; 및
- [17] d) 상기 고흡수성 수지 입자에 하기 1) 및 2)의 특성을 갖는 무기물 입자를 첨가하여 혼합한 후, 고흡수성 수지 입자의 표면 코팅 반응을 진행하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조방법을 제공한다.
- [18] 1) 무기물 입자의 표면적이  $90 \sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 및
- [19] 2) 고흡수성 수지 입자의 전체 총 중량을 기준으로 상기 무기물 입자의 함량이  $0.05 \sim 0.3$  중량%
- [20] 또한, 본 발명은 상기의 고흡수성 수지의 제조 방법으로 제조된 고흡수성 수지를 제공한다.

### 발명의 효과

- [21] 본 발명에 따른 고흡수성 수지에 의하면, 고흡수성 수지의 겔 강도를 5000 Pa 이상으로 개선시킴으로써 패킹(packing)된 겔 입자들의 형태가 보다 잘 유지될 수 있게 되어 입자-입자간 많은 공극이 형성될 수 있고, 동시에 상기 고흡수성 수지의 표면을 실리카 등의 무기물 미립자로 코팅함으로써 겔 입자 표면간 마찰(friction)을 유발하는 동시에 공극이 더 많이 형성되도록 할 수 있다. 상기 겔 강도 개선과 실리카 등 무기물 미립자의 표면 코팅의 효과가 복합적으로 작용함으로써 본 발명의 고흡수성 수지의 공극률이 현저하게 증가되었고 결과적으로 우수한 투수성(Free Swell Gel Bed Permeability: FS GBP)을 구현할 수 있었는데, 이는 전체 물성을 향상시킬 수 있다는 장점을 갖는다.

### 도면의 간단한 설명

- [22] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 및 비교예에서 제조된 고흡수성 수지의 공극률과 투수성(Free Swell Gel Bed Permeability: FS GBP)간의 상관 관계를 나타낸 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [23] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [24] 본 발명에 따른 고흡수성 수지는 겔 강도가 5000 Pa 이상인 고흡수성 수지 입자; 및
- [25] 상기 고흡수성 수지 입자의 표면 상에 코팅된 무기물 입자를 포함하는 것을 특징으로 하고, 상기 무기물 입자는

- [26] 1) 무기물 입자의 표면적이  $90 \sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ ;
- [27] 2) 고흡수성 수지 입자의 전체 총 중량을 기준으로 상기 무기물 입자의 함량이  $0.05 \sim 0.3$  중량% 인 것을 특징으로 한다.
- [28] 또한, 상기 고흡수성 수지에서 무기물 입자는 클레이(clay), 알루미늄실레이트 및 실리카로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있는데, 상기 무기물 입자는 실리카인 것이 바람직하다.
- [29] 본 발명에 따른 고흡수성 수지에 의하면, 고흡수성 수지의 겔 강도를  $5000 \text{ Pa}$  이상으로 개선시킴으로써 패킹(packing)된 겔 입자들의 형태가 보다 잘 유지될 수 있게 되어 입자-입자간 많은 공극이 형성되도록 하여 결과적으로 고흡수성 수지의 공극률을 증가시키는 효과를 나타낼 수 있다.
- [30] 일반적으로 고흡수성 수지의 표면은 친수성을 띄며, 수분 흡수 후 건조 시 입자 사이에 존재하는 물에 의한 모세관력과 입자간의 반데르발스 힘 등에 의하여 비가역적 응집이 발생하게 된다. 따라서, 고흡수성 수지의 중합 및 표면 가공 공정에서도 필수적으로 물을 사용하게 되는데, 이에 따른 응집이 발생하기 때문에, 내부 부하를 증가시키며, 결과적으로 장비 고장의 원인이 될 수 있다. 또한, 상기와 같이 응집된 상태의 고흡수성 수지는 입도가 응용에 부적합하게 크기 때문에, 이를 적정 입도로 줄이는 해쇄 공정을 도입해야 하는 단점이 있다. 또한 상기 해쇄 공정에서 강한 힘이 가해지므로 고흡수성 수지 파쇄에 따른 물성하락이 발생할 수 있다는 문제점이 존재하였다.
- [31] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 고흡수성 수지의 표면에 존재하며, 수지입자간의 직접적인 응집을 방해하는 역할을 할 수 있는 다양한 미세입자를 도입하려는 시도가 있었으나, 미세입자가 과량이 도입될 경우 응집은 방지되나, 고흡수성 수지의 흡수특성이 감소한다는 단점이 있었다.
- [32] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 고흡수성 수지에 도입되는 무기물 입자의 표면적은  $90 \sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ 을 갖는다. 또한 고흡수성 수지 입자의 전체 총 중량을 기준으로 상기 무기물 입자의 함량은  $0.05 \sim 0.3$  중량%으로 포함하는 것이 바람직한데, 상기 무기물 입자의 함량이  $0.05$  중량% 미만이면 마찰 유발의 효과가 미미하여 공극 발생의 효과 또한 크지 않으며, 그로 인해 겔강도가 높다하더라도 공극률이 특정 수준 이하이면 높은 투수성을 구현하는데 한계가 있다. 또한,  $0.3$  중량%를 초과하면 가압흡수능 등의 물성을 저하시키는 문제가 있을 수 있다. 본 발명의 고흡수성 수지는 상기와 같은 무기물 입자를 도입하기 때문에, 겔 입자 표면간 마찰(friction)을 유발하는 동시에 공극이 더 많이 형성되도록 할 수 있는 효과를 나타낼 수 있다.
- [33] 상기 겔 강도 개선과 실리카 등 무기물 미립자의 표면 코팅의 효과가 동시에 복합적으로 작용함으로써 본 발명의 고흡수성 수지의 공극률이 현저하게 증가될 수 있고, 결과적으로 우수한 투수성(Free Swell Gel Bed Permeability: FSGBP)을 구현할 수 있는데, 이는 전체 물성을 향상시키는 효과를 나타낸다.
- [34] 본 발명에 따른 고흡수성 수지는 다음과 같은 단계를 포함하여 제조된다.

- [35] a) 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 준비하는 단계;
- [36] b) 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계;
- [37] c) 상기 건조된 함수겔상 중합체를 분쇄하여 고흡수성 수지 입자를 얻는 단계; 및
- [38] d) 상기 고흡수성 수지 입자에 하기 1) 및 2)의 특성을 갖는 무기물 입자를 첨가하여 혼합한 후, 고흡수성 수지 입자의 표면 코팅 반응을 진행하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조방법을 제공한다.
- [39] 1) 무기물 입자의 표면적이 90 ~ 380 m<sup>2</sup>/g; 및
- [40] 2) 고흡수성 수지 입자의 전체 총 중량을 기준으로 상기 무기물 입자의 함량이 0.05 ~ 0.3 중량%.
- [41] 참고로, 본 발명에 기재된 용어 고흡수성 수지 입자는 함수겔상 중합체를 건조 및 분쇄한 것이다. 더욱 구체적으로, 함수겔상 중합체는 중합이 완료되어 수분을 다량 포함(50% 이상)하고 있는 단단한 젤리 형태의 크기가 1cm 이상인 물질로, 상기 함수겔상 중합체를 건조 및 분쇄하여 파우더로 만든 것이 고흡수성 수지 입자이다. 따라서 함수겔상 중합체는 공정의 중간 상태에 해당한다.
- [42] 먼저, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 a) 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 준비하는 단계를 거친다.
- [43] 본 발명의 고흡수성 수지 제조를 위해서는, 당해 기술 분야에서 통상 사용되는 단계 및 방법으로 중합체를 준비할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 고흡수성 수지 제조에 있어서, 상기 단량체 조성물은 중합개시제를 포함하는데, 중합 방법에 따라 광중합 방법에 의할 경우에는 광중합 개시제를 포함하고, 열중합 방법에 의할 경우에는 열중합 개시제 등을 포함할 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.
- [44] 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 사용되는 열중합 개시제는 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), 과황산칼륨(Potassium persulfate; K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는 2, 2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산 염(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-시아노발레릭산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등을 사용할 수 있다.

- [45] 또한, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 사용되는 광중합 개시제로는 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토폰(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤( $\alpha$ -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 한편, 아실포스핀의 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.

- [46] 또한, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로는 고흡수성 수지의 제조에 통상 사용되는 단량체라면 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 음이온성 단량체와 그 염, 비이온계 친수성 함유 단량체, 및 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로는 아크릴산, 메타아크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄술폰산, 2-메타아크릴로일에탄술폰산, 2-(메타)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산의 음이온성 단량체와 그 염; (메타)아크릴아미드, N-치환(메타)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메타)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메타)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메타)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌 글리콜(메타)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N, N)-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트 또는 (N, N)-디메틸아미노프로필(메타)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상을 바람직하게 사용할 수 있고, 더욱 바람직하게는 아크릴산 또는 그 염을 사용할 수 있는데, 아크릴산 또는 그 염을 단량체로 하는 경우, 특히 흡수성이 향상된 고흡수성 수지를 얻을 수 있다는 장점이 있다.

- [47] 그리고, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 자원 재활용에 따른 효과를 위해 상기 단량체 조성물에는 제조된 고흡수성 수지 분말 중 미분, 즉 입도가  $150\mu\text{m}$  미만인 중합체 또는 수지 분말을 일정량 포함시킬 수 있으며, 구체적으로는 단량체 조성물의 중합 반응 시작 전, 또는 중합 반응 시작 후 초기, 중기, 말기 단계에서 상기 입도가  $150\mu\text{m}$  미만인 중합체 또는 수지 분말을 추가할 수 있다. 이 때 추가 가능한 양은 한정은 없으나, 단량체 수지 조성물에 포함된

단량체 100 중량부에 대해 1 내지 10 중량부를 추가하는 것이 최종 제조되는 고흡수성 수지의 물성 저하 방지를 위해 바람직하다.

- [48] 한편, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 단량체 조성물 중 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려하여 적절히 선택하여 사용할 수 있으나, 바람직하게는 40 내지 55 중량%로 할 수 있다. 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도가 40 중량% 미만인 경우, 경제성 면에서 불리하며, 55 중량% 초과하는 경우, 중합 된 함수겔상 중합체의 분쇄 시 분쇄 효율이 낮게 나타날 수 있다.

- [49] 이와 같은 단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 준비하는 방법 또한 통상 사용 되는 중합 방법이면, 그 구성의 한정이 없다. 구체적으로, 중합 방법은 중합 에너지 원에 따라 크게 열중합 및 광중합으로 나뉘며, 통상 열중합을 진행하는 경우, 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있으며, 광중합을 진행하는 경우, 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 진행될 수 있으나, 상술한 중합 방법은 일 예이며, 본 발명은 상술한 중합 방법에 한정되지는 않는다.

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

- [51] 또한, 상술한 바와 같이 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 광중합을 진행하는 경우, 통상 얻어지는 함수겔상 중합체의 형태는 벨트의 너비를 가진 시트 상의 함수겔상 중합체일 수 있다. 이때, 중합체 시트의 두께는 주입되는 모노머 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라지나, 통상 0.5 내지 5cm의 두께를 가진 시트 상의 중합체가 얻어질 수 있도록 단량체 조성물을 공급하는 것이 바람직하다. 시트 상의 중합체의 두께가 지나치게 얇을 정도로 단량체 조성물을 공급하는 경우, 생산 효율이 낮아 바람직하지 않으며, 시트 상의 중합체 두께가 5cm를 초과하는 경우에는 지나치게 두꺼운 두께로 인해, 중합 반응이 전 두께에 걸쳐 고르게 일어나지 않을 수가 있다.

- [52] 겔 강도란 응력을 주어 겔을 변형시킬 때 겔이 파괴하는 직전의 순간 응력으로, 미리 팽윤된 함수겔상 중합체의 탄성률을 의미한다.

- [53] 본 발명의 일 구현예에서는 최종 제품의 겔 강도를 측정하기 위해서 실온에서 실험을 수행하였는데, 샘플을 준비하기 위해서 최종 제품 샘플과 염수를 일정한 질량비로 혼합하여 팽윤시킨 후, 아스피레이션(aspiration) 과정을 통해 여분의 염수를 제거하고 팽윤된 샘플 표면에 남아있는 염수를 제거한 후, 직경 25mm parallel plate를 사용한 stress 타입 레오미터의 측정 장비를 이용하여 겔 강도를

측정하였다.

- [54] 이 후, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 b) 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계를 거친다.
- [55] 상기 a) 단계에서 얻어진 함수겔상 중합체의 통상 함수율은 30 내지 60 중량%이다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔상 중합체 중량에 대해, 차지하는 수분의 함량으로 함수겔상 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다(구체적으로는, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 180°C까지 온도를 상승시킨 뒤 180°C에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.)
- [56] 상기 a) 단계에서 얻어진 함수겔상 중합체는 건조 단계를 거치는데, 바람직하게 상기 건조단계의 건조 온도는 150°C 내지 250°C일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "건조 온도"는 건조를 위해 공급되는 열매체의 온도 또는 건조 공정에서 열매체 및 중합체를 포함한 건조 반응기의 온도로 정의될 수 있다.
- [57] 건조 온도가 150°C 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 250°C를 초과하는 경우, 지나치게 중합체 표면만 건조되어, 추후 이루어지는 분쇄 공정에서 미분이 발생할 수도 있고, 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있다. 바람직하게 상기 건조는 150°C 내지 250°C의 온도에서, 더욱 바람직하게는 160°C 내지 200°C의 온도에서 진행될 수 있다.
- [58] 한편, 건조 시간의 경우에는 그 구성의 한정은 없으나 공정 효율 등을 고려하여, 20분 내지 90분 동안 진행될 수 있다.
- [59] 그리고, 이와 같은 건조 단계의 건조 방법 역시, 함수겔상 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.
- [60] 한편, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 건조 단계의 효율을 높이기 위하여, 필요에 따라서, 건조 단계의 전에 간단히 분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다. 상기 건조 단계의 전에 간단히 분쇄하는 단계는 함수겔상 중합체의 중합체의 입도가 1mm 내지 15mm로 되도록 분쇄할 수 있는데, 중합체의 입도가 1mm 미만이 되게 분쇄하는 것은 함수겔상 중합체의 높은 함수율로 인해 기술적으로 어려우며, 또한 분쇄된 입자 간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있으며, 입도가 15mm 초과하도록 분쇄하는 경우, 분쇄에 따른 추후 건조 단계 효율 증대의 효과가 미미해진다.
- [61] 상기 건조 단계의 전에 간단히 분쇄하는 단계에 있어서, 사용되는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(Vertical pulverizer), 터보

커터(Turbo cutter), 터보 클라인더(Turbo grinder), 회전 절단식 분쇄기(Rotary cutter mill), 절단식 분쇄기(Cutter mill), 원판 분쇄기(Disc mill), 조각 파쇄기(Shred crusher), 파쇄기(Crusher), 초퍼(chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.

[62] 이와 같이 건조 단계 전에 건조 효율을 높이기 위해서 분쇄하는 단계를 거치는 경우, 함수율이 높은 중합체로 인해, 분쇄기 표면에 들러붙는 현상이 나타날 수도 있다. 따라서, 이와 같은 함수젤상 중합체의 건조 전 분쇄 단계의 효율을 높이기 위해, 분쇄 시, 들러붙는 것을 방지할 수 있는 첨가제 등을 추가로 사용할 수 있다. 구체적으로 사용 가능한 첨가제의 종류는 그 구성의 한정은 없으나, 스팀, 물, 계면활성제, Clay 나 Silica 등의 무기 분말 등과 같은 미분 응집 방지제; 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 및 아스코르빈산과 같은 열중합 개시제, 에폭시계 가교제, 디올(diol)류 가교제, 2 관능기 또는 3 관능기 이상의 다관능기의 아크릴레이트를 포함하는 가교제, 수산화기를 포함하는 1관능기의 화합물과 같은 가교제일 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.

[63] 이 후, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 상기 건조 단계를 거친 후, c) 상기 건조된 함수젤상 중합체를 분쇄하여 고흡수성 수지 입자를 얻는 단계를 거친다. 상기 분쇄 단계 후 얻어지는 고흡수성 수지 입자의 입도는 150 내지 850 $\mu\text{m}$  이다. 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 이와 같은 입도로 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, 이에 한정되는 것은 아니다.

[64] 이 후, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 상기 분쇄된 고흡수성 수지 입자를 입도 150 $\mu\text{m}$  미만인 입자, 입도 150 $\mu\text{m}$  이상 300 $\mu\text{m}$  미만인 입자, 입도 300 $\mu\text{m}$  이상 450 $\mu\text{m}$  미만인 입자, 입도 450 $\mu\text{m}$  이상 600 $\mu\text{m}$  미만인 입자, 입도 600 $\mu\text{m}$  이상 850 $\mu\text{m}$  이하인 입자, 및 입도 850 $\mu\text{m}$  이상인 입자로 분급하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[65] 이 후, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 상기 단계 d)의 표면 코팅 반응 전에, 상기 고흡수성 수지 입자에 표면 가교제를 첨가하여 혼합한 후, 고흡수성 수지 입자의 표면 가교 반응을 진행하는 단계를 추가로 거칠 수 있다.

[66] 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에서 첨가되는 표면 가교제는 중합체가 갖는 관능기와 반응 가능한 화합물이라면 그 구성의 한정이 없다. 상기 표면 가교제로서는 바람직하게는 생성되는 고흡수성 수지의 특성을 향상시키기 위해, 다관능 아크릴레이트계 화합물; 다가 알콜 화합물; 에폭시 화합물; 폴리아민 화합물; 할로에폭시 화합물; 할로에폭시 화합물의 축합 산물; 옥사졸린 화합물류; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리딘 화합물; 환상 우레아 화합물; 다가 금속염; 및 알킬렌 카보네이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.

- [67] 구체적으로, 다관능(Multifunctional) 아크릴레이트계 화합물의 예로는 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(HDDA), 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(TEGDA) 및 에톡실레이트 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(Ethoxylated trimethylolpropane triacrylate:ETTA)로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.
- [68] 구체적으로, 다가 알콜 화합물의 예로는 모노-, 디-, 트리-, 테트라- 또는 폴리에틸렌 글리콜, 모노프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 디프로필렌 글리콜, 2,3,4-트리메틸-1,3-펜탄디올, 폴리프로필렌 글리콜, 글리세롤, 폴리글리세롤, 2-부텐-1,4-디올, 1,4-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,5-펜탄디올, 1,6-헥산디올, 및 1,2-사이클로헥산디메탄올로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.
- [69] 또한, 에폭시 화합물로는 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르 및 글리시돌 등을 사용할 수 있으며, 폴리아민 화합물류로는 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라아민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 폴리에틸렌이민 및 폴리아미드폴리아민로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상을 사용할 수 있다.
- [70] 그리고, 할로에폭시 화합물로는 에피클로로히드린, 에피브로모히드린 및  $\alpha$ -메틸에피클로로히드린을 사용할 수 있다. 한편, 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리디논 화합물로는 예를 들어 2-옥사졸리디논 등을 사용할 수 있다. 그리고, 알킬렌 카보네이트 화합물로는 에틸렌 카보네이트 등을 사용할 수 있다. 이들을 각각 단독으로 사용하거나 서로 조합하여 사용할 수도 있다. 한편, 표면 가교 공정의 효율을 높이기 위해, 이들 표면 가교제 중에서 1 종 이상의 다가 알코올 화합물을 포함하여 사용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 탄소수 2 내지 10의 다가 알코올 화합물류를 사용할 수 있다.
- [71] 그리고, 상기와 같이 표면 가교제를 혼합하여, 중합체 입자를 표면 처리하기 위해 첨가되는 표면 가교제의 함량은 구체적으로 추가되는 표면 가교제의 종류나 반응 조건에 따라 적절히 선택될 수 있지만, 통상 중합체 100 중량부에 대해, 0.001 내지 5 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 3 중량부, 더욱 바람직하게는 0.05 내지 2 중량부를 사용할 수 있다.
- [72] 표면 가교제의 함량이 지나치게 적으면, 표면 가교 반응이 거의 일어나지 않으며, 중합체 100 중량부에 대해, 5 중량부를 초과하는 경우, 과도한 표면 가교 반응으로 인해 오히려 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.
- [73] 이때, 표면 가교제를 중합체에 첨가하는 방법은 그 구성의 한정은 없다. 표면 가교제와 중합체 분말을 반응조에 넣고 혼합하거나, 중합체 분말에 표면 가교제를 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서와 같은 반응조에 중합체와 가교제를 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [74] 그리고, 본 발명의 다른 구현예에 따라, 표면 가교제를 첨가한 후 표면 가교

반응을 위한 반응 온도로의 승온을 1분 내지 60 분 내로 진행하기 위해, 바람직하게 표면 가교제 첨가 시, 중합체 자체의 온도는 20°C 내지 80°C 일 수 있다. 상기와 같이 중합체 자체의 온도를 나타내기 위해, 비교적 고온으로 진행되는 건조 단계 이 후에 이루어지는 공정을 연속적으로 진행하고, 공정 시간을 단축하거나, 또는 공정 시간을 단축하기 어려운 경우에는 별도로 중합체를 가열할 수도 있다.

[75] 또한, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은, 표면 가교제를 첨가한 후 표면 가교 반응을 위한 반응 온도로의 승온을 1분 내지 60분 내로 진행하기 위해, 중합체에 첨가되는 표면 가교제 자체를 가열할 수도 있다.

[76] 한편, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 표면 가교 반응을 위한 반응 온도로의 승온을 1분 내지 60분 내에 진행한 후, 표면 가교 반응을 진행하는 경우, 표면 가교 공정의 효율을 개선할 수 있어, 최종 얻어지는 고흡수성 수지의 잔존 단량체 함량을 최소화하고, 우수한 물성을 가진 고흡수성 수지를 얻을 수 있다. 이 때, 첨가되는 표면 가교제의 온도는 5°C 내지 60°C, 더욱 바람직하게는 10°C 내지 40°C로 조절할 수 있다. 상기 표면 가교제의 온도가 5°C 미만인 경우, 표면 가교제 승온에 따른 표면 가교 반응으로의 승온 속도 단축의 효과가 미미하고, 표면 가교제의 온도가 60°C를 초과하는 경우, 표면 가교제가 중합체에 골고루 분산되지 않을 수 있다. 본 명세서 전체에서, 표면 가교 반응 온도는 가교반응을 위한 첨가되는 표면 가교제와 중합체의 전체 온도로 정의될 수 있다.

[77] 그리고, 표면 가교 반응을 위한 승온 수단으로는, 그 구성의 한정이 없다. 구체적으로, 열매체를 공급하거나, 전기 등의 수단으로 직접 가열할 수 있으나, 본 발명이 상술한 예에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로 사용될 수 있는 열원으로는 스팀, 전기, 자외선, 적외선 등이 있으며, 가열된 열유체 등을 사용할 수도 있다.

[78] 한편, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에서, 가교 반응을 위한 승온이 이루어진 후, 가교 반응은 1분 내지 60분 바람직하게는 5분 내지 40분, 가장 바람직하게는 10분 내지 20분 동안 진행될 수 있다. 가교 반응 시간이 1분 미만으로 지나치게 짧은 경우, 충분한 정도의 가교 반응이 일어나지 않을 수 있고, 가교 반응 시간이 60분을 초과하는 경우, 과도한 표면 가교 반응으로 고흡수성 수지의 물성이 오히려 나빠질 수 있고, 반응기에서 장기 체류로 인한 중합체 파쇄가 일어날 수 있다.

[79] 이 후, 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 d) 상기 고흡수성 수지 입자에 하기 1) 및 2)의 특성을 갖는 무기물 입자를 첨가하여 혼합한 후, 고흡수성 수지 입자의 표면 코팅 반응을 진행하는 단계를 거친다.

[80] 1) 무기물 입자의 표면적이 90 ~ 380 m<sup>2</sup>/g; 및

[81] 2) 고흡수성 수지 입자의 전체 총 중량을 기준으로 상기 무기물 입자의 함량이 0.05 ~ 0.3 중량%

[82] 보다 구체적으로, 상기 무기물 입자의 함량은 상기 무기물 입자를 표면 가교

반응시 표면가교제와 혼합하여 상기 분쇄된 고흡수성 수지 입자에 분사 및 혼합(mixing)하는 방법(습식처리)으로 표면 가교 반응 후 분쇄, 분급 다음 단계에서는 건식으로 무기물 입자(실리카)를 처리하는 방법을 사용할 수 있다. 습식 또는 건식 무기물 입자(실리카)의 함량, 즉 총 무기물 입자의 첨가량이 0.05 ~ 0.3 중량%임을 나타내는 것이다.

- [83] 또한, 상기 고흡수성 수지의 제조 방법에서 무기물 입자는 클레이(clay), 알루미늄설페이트 및 실리카로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있는데, 상기 무기물 입자는 실리카인 것이 바람직하다.
- [84] 또한, 상기 고흡수성 수지의 제조 방법에서 상기 d)단계 이후에 고흡수성 수지 입자의 겔강도를 측정하여 겔 강도가 5000 Pa 이상인 고흡수성 수지 입자를 선택하는 것을 포함할 수 있다.
- [85] 본 발명에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 의하여 제조된 고흡수성 수지는 공극률(porosity)이 25% 이상인 것을 특징으로 할 수 있다. 또한, 상기 고흡수성 수지는 투수성(Free Swell Gel Bed Permeability: FS GBP)이 20 다시(darcy) 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [86] 또한 본 발명은 상기 기재된 고흡수성 수지의 제조 방법으로 제조된 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

#### 발명의 실시를 위한 형태

- [87] 이하 본 발명을 실시예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시로써, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다. 본 발명의 범위는 특허청구범위에 표시되었고, 더욱이 특허 청구범위 기록과 균등한 의미 및 범위 내에서의 모든 변경을 함유하고 있다. 또한, 이하의 실시예, 비교예에서 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 질량 기준이다.

#### [88] 실시예: 고흡수성 수지의 제조

##### [89] [비교예 1]

- [90] 가교제로 PEGDA(polyethylene glycol diacrylate) 4100, HDDA(1,6-hexanediol diacrylate) 410, 광개시제로 Irgacure819(Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide) 80, 열개시제로 Sodium persulfate(SPS) 2000(단위: ppm), Base resin CRC 36을 사용하였다. 표면가교제의 조성은 물 3, Me 3.5, PDO(1,3-Propanediol) 0.3, DM30S 0.01 phr을 사용하였고, 실리카로 Aerosil200 0.01 중량%를 사용하였다.
- [91] 아크릴산 100g, 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.3g, 1,6-헥산다이올디아크릴레이트 0.026g, 개시제로 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥시드 0.025g, 가성소다(NaOH) 38.9g 및 물 132.3g을 혼합하여, 단량체 농도가 50 중량%인 모노머 수용액 조성물을 제조하였다. 이후, 상기 모노머 수용액 조성물을 연속 이동하는 콘베이어

벨트상에 투입하고 자외선을 조사(조사량: 5~11 mW/cm<sup>2</sup>)하여 2분 동안 UV 중합을 진행하였다. UV 중합을 진행하여 얻어진 합수겔상 중합체를 5\*5mm 크기로 잘라서 180~185°C 온도의 열풍건조기에서 0.5 ~ 1시간 동안 건조하고, 핀밀 분쇄기로 분쇄한 후 시브(sieve)를 이용하여 입경 크기가 150 내지 850 $\mu$ m의 고흡수성 수지를 얻었다. 이후, 1,3-프로판 다이올 4% 용액을 이용하여 고흡수성 수지를 표면 가교 후, 180°C에서 1시간 반응하고, 분쇄 후 시브(sieve)를 이용하여 입경 크기가 150 내지 850 $\mu$ m의 표면처리된 고흡수성 수지를 얻었다.

[92] [비교예 2]

[93] 가교제로 PEGDA(polyethylene glycol diacrylate) 3200, 광개시제로 Irgacure819(Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide) 80, 열개시제로 Sodium persulfate(SPS) 2000(단위:ppm), Base resin CRC 42을 사용하였다. 표면 가교제의 조성은 물4, Me 4, PDO(1,3-Propanediol) 0.22, DM30S 0.01 phr을 사용하였고, 실리카로 Aerosil200 0.01 중량%를 사용하였다.

[94] [비교예 3]

[95] Aerosil200 0.1 중량%를 포함하여 후처리로 표면 코팅 반응을 진행한 것을 제외하고는 비교예 2와 동일한 방법으로 수행하여 고흡수성 수지를 얻었다.

[96] [실시예 1]

[97] 가교제로 PEGDA(polyethylene glycol diacrylate) 4100, HDDA(1,6-hexanediol diacrylate) 410, 광개시제로 Irgacure819(Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide) 80, 열개시제로 Sodium persulfate(SPS) 2000(단위: ppm), Base resin CRC 36을 사용하였다. 표면 가교제의 조성은 물3, Me 3.5, PDO(1,3-Propanediol) 0.3, DM30S 0.01 phr을 사용하였다. 그 후, Aerosil200 0.1 중량%를 포함하여 후처리로 표면 코팅 반응을 진행하여 고흡수성 수지를 얻었다.

[98] 상기에서 사용한 Aerosil200의 표면적은 200 m<sup>2</sup>/g이다.

[99] [실시예 2]

[100] 가교제로 TEGDA(tetraethylene glycoldiacrylate) 3500, HDDA(1,6-hexanediol diacrylate) 350, 열개시제로 Sodium persulfate(SPS) 2500, Redox개시제로는 산화제와 환원제를 pair로 사용하였는데 산화제로는 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 180(단위: ppm), 환원제로는 Ascorbic acid 500(단위: ppm), Base resin CRC 38을 사용하였다. 표면 가교제의 조성은 물 4, Me 3, Epoxy 표면가교제로 Ex810 0.1, DM30S 0.12 phr를 사용하였다. 그 후 Aerosil200 0.12 중량%를 포함하여 후처리로 표면 코팅 반응을 진행하여 고흡수성 수지를 얻었다.

[101] 상기에서 사용한 Aerosil200의 표면적은 200 m<sup>2</sup>/g이다.

[102] [실시예 3]

[103] Aerosil200 0.2 중량%를 포함하여 후처리로 표면 코팅 반응을 진행한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 수행하여 고흡수성 수지를 얻었다.

[104] [실시예 4]

[105] 가교제로 PEGDA(polyethylene glycol diacrylate) 4100, HDDA(1,6-hexanediol diacrylate) 410, 광개시제로 Irgacure819(Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phenylphosphineoxide) 80, 열개시제로 Sodium persulfate(SPS) 2000(단위: ppm), Base resin CRC 36을 사용하였다. 표면 가교제의 조성은 물 3, Me 3.5, PDO(1,3-Propanediol) 0.3 phr를 사용하였다. 그 후 Aerosil200 0.1 phr, 건식 Aerosil200 0.1 중량%를 포함하여 후처리로 표면 코팅 반응을 진행하여 고흡수성 수지를 얻었다. 상기에서 사용한 Aerosil200의 표면적은 200 m<sup>2</sup>/g이다.

[106] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 방법으로 제조된 고흡수성 수지의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[107] 표 1

[Table 1]

|       | CRC(<br>g/g) | AUL(<br>g/g) | 제품<br>겔강도(<br>Pa) | Void<br>volum<br>e% | FS<br>GBP(dar<br>cy) | 비고                      |
|-------|--------------|--------------|-------------------|---------------------|----------------------|-------------------------|
| 비교예 1 | 29.6         | 22.0         | 7100              | 21.0                | 12                   | 실리카 0.01 wt%            |
| 비교예 2 | 37.0         | 14.8         | 3300              | 1.0                 | <1                   | 실리카 0.01 wt%            |
| 비교예 3 | 39.0         | 10.6         | 3500              | 23.0                | 14                   | 비교예2에 실리카 0.1wt%<br>후처리 |
| 실시예 1 | 29.6         | 19.7         | 7500              | 40.0                | 96                   | 비교예1에 실리카 0.1wt%<br>후처리 |
| 실시예 2 | 35.0         | 16.0         | 5100              | 25.2                | 23                   | 실리카 0.12 wt%            |
| 실시예 3 | 35.1         | 13.9         | 5300              | 31.2                | 59                   | 실시예2에 실리카 0.2wt%<br>후처리 |
| 실시예 4 | 31.5         | 20.0         | 7300              | 34.2                | 68                   | 실리카 0.2 wt%             |

[108] **실험예: 물성 평가**

[109] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에 따른 고흡수성 수지의 물성을 평가하기 위해 하기와 같은 시험을 진행하였다.

[110] **실험예 1: 보수능 (CRC, centrifugal retention capacity)**

[111] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3으로 준비된 고흡수성 수지 각각에 대한 보수능을 측정하였다. 보수능의 측정은 EDANA 법 WSP 241.3을 기준으로 하였다. 준비된 고흡수성 수지 중 입도 150 내지 850  $\mu$ m 또는 기분급된 시료 0.2g을 티백에 넣고 0.9 % 염수 용액에 30분간 침전시켰다. 이후 250G(gravity)의 원심력으로 3분간 탈수한 후 염수 용액이 흡수된 양을 측정하였다.

[112] **실험예 2: 하중하 흡수능(Absorption Under Load: AUL)**

- [113] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3로 준비된 고흡수성 수지 각각에 대한 하중하 흡수능을 측정하였다. 하중하 흡수능의 측정은 EDANA 법 WSP 242.2을 기준으로 하였다. 준비된 고흡수성 수지 중 입도 150 내지 850  $\mu\text{m}$  또는 기분급된 시료 0.9g을 EDANA에서 규정하는 실린더에 넣고 피스톤과 추로 0.9 psi의 압력을 가한 후에 0.9 % 염수 용액을 60분간 흡수한 양을 측정하였다.
- [114] **실험예 3: 겔강도 측정 방법**
- [115] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 고흡수성 수지에 대한 겔강도를 측정하였다. 겔강도의 측정은 실온에서 실험을 수행하였는데, 샘플을 준비하기 위해서 최종 제품 샘플과 0.9 중량%의 염수를 1:100의 질량비로 혼합하여 1시간 동안 팽윤시킨 후, 아스피레이션(aspiration) 과정을 통해 여분의 염수를 제거하고 팽윤된 샘플 표면에 남아있는 염수를 제거 한 후, 직경 25mm parallel plate를 사용한 stress 타입 레오미터의 측정 장비를 이용하여 겔 강도를 측정하였다.
- [116] **실험예 4: 공극률 측정 방법**
- [117] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 고흡수성 수지에 대한 공극률을 측정하였다. 측정 방법은 실린더에 고흡수성 수지 2g을 넣고 0.9 중량% 염수에서 30분간 팽윤 시킨 후에 원심분리기로 탈수시켜 Gel Bed의 높이와 질량을 측정하였다. 그 후 하기 수학적 식 1을 이용하여 공극률을 계산하였다.
- [118] 수학적 식 1

$$\text{Swollen SAP density} = \frac{W' - W}{A \times (H' - H)}$$

W' 탈수 후 (실린더+Gel Bed)질량

W 초기 Blank 실린더 질량

H' 탈수 후 Gel Bed 높이

H 초기 Blank 실린더 높이

A 실린더 바닥면적

$$\text{Void volume\%} = (1 - \text{Swollen SAP density}) \times 100$$

- [119] 상기 표 1의 결과를 바탕으로, 표면에 무기물 입자가 코팅된 고흡수성 수지는, 겔 입자 표면간 마찰(friction)을 유발하는 동시에 공극이 더 많이 형성되도록 하여 무기물 입자를 포함하지 않는 비교예 1 및 2와 비교할 때 공극률이 현저하게 증가하는 것을 확인 할 수 있었다.
- [120] 또한, 고흡수성 수지의 겔 강도가 5000 Pa이상인 실시예 1 내지 4는 겔강도가 5000 Pa 미만인 비교예 2 및 3과 비교할 때, 패킹(packing)된 겔 입자들의 형태가 보다 잘 유지될 수 있게 되어 입자-입자간 많은 공극이 형성되도록 하여 결과적으로 고흡수성 수지의 공극률을 증가시키는 효과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

- [121] 상기 겔 강도 개선과 실리카 등 무기물 미립자의 표면 코팅의 효과가 동시에 복합적으로 작용함으로써 본 발명의 고흡수성 수지의 공극률이 현저하게 증가될 수 있고, 결과적으로 우수한 투수성(Free Swell Gel Bed Permeability: FS GBP)을 구현할 수 있게 됨을 상기의 결과로부터 확인할 수 있었다.
- [122] 본 발명의 도 1은 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 고흡수성 수지의 공극률과 투수성(Free Swell Gel Bed Permeability: FS GBP)간의 상관 관계를 나타낸 그래프로, 공극률이 증가함에 따라 투수성(Free Swell Gel Bed Permeability: FS GBP) 또한 정비례 관계로 증가하는 경향을 나타내었다.
- [123] 본 발명의 결과에 따르면 고흡수성 수지/코어(SAP/Core) 비율이 높은 기저귀 용도로 적합한 고흡수성 수지는 공극률이 25% 이상, FS GBP가 20 darcy 이상의 값을 갖는 것으로, 이는 고흡수성 수지의 겔 강도가 5000 Pa 이상이고, 고흡수성 수지 입자의 전체 총 중량을 기준으로 실리카 등 무기물 입자의 함량이 0.05 ~ 0.3 중량% 일 때, 상기와 같은 물성을 구현할 수 있었다.

## 청구범위

- [청구항 1] 겔 강도가 5000 Pa 이상인 고흡수성 수지 입자; 및  
상기 고흡수성 수지 입자의 표면 상에 코팅된 무기물 입자를  
포함하는 것을 특징으로 하고, 상기 무기물 입자는  
1) 무기물 입자의 표면적이  $90 \sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ ;  
2) 고흡수성 수지 입자의 전체 총 중량을 기준으로 상기 무기물  
입자의 함량이 0.05 ~ 0.3 중량% 인 것을 특징으로 하는 고흡수성  
수지.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,  
상기 무기물 입자는 클레이(clay), 알루미늄설페이트 및 실리카로  
이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는  
고흡수성 수지.
- [청구항 3] a) 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 및 중합개시제를 포함하는  
단량체 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를  
준비하는 단계;  
b) 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계;  
c) 상기 건조된 함수겔상 중합체를 분쇄하여 고흡수성 수지 입자를  
얻는 단계; 및  
d) 상기 고흡수성 수지 입자에 하기 1) 및 2)의 특성을 갖는 무기물  
입자를 첨가하여 혼합한 후, 고흡수성 수지 입자의 표면 코팅  
반응을 진행하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조방법.  
1) 무기물 입자의 표면적이  $90 \sim 380 \text{ m}^2/\text{g}$ ; 및  
2) 고흡수성 수지 입자의 전체 총 중량을 기준으로 상기 무기물  
입자의 함량이 0.05 ~ 0.3 중량%
- [청구항 4] 청구항 3에 있어서,  
상기 무기물 입자는 클레이(clay), 알루미늄설페이트 및 실리카로  
이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는  
고흡수성 수지의 제조방법.
- [청구항 5] 청구항 3에 있어서,  
상기 d)단계 이후에 고흡수성 수지 입자의 겔강도를 측정하여 겔  
강도가 5000 Pa 이상인 고흡수성 수지 입자를 선택하는 것을  
특징으로 하는 고흡수성 수지의 제조방법.
- [청구항 6] 청구항 3에 있어서,  
상기 단계 b)의 건조 단계 전에, 함수겔상 중합체를 입도가 1mm  
내지 15mm로 분쇄하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는  
고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 7] 청구항 3에 있어서,

- 상기 단계 b)의 건조 단계는 150°C 내지 250°C의 온도에서 진행되는 것을 특징으로 하는 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 8] 청구항 3에 있어서,  
상기 단계 d)의 표면 코팅 반응 전에, 상기 고흡수성 수지 입자에 표면 가교제를 첨가하여 혼합한 후, 고흡수성 수지 입자의 표면 가교 반응을 진행하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서,  
상기 표면 가교제는 다관능 아크릴레이트계 화합물; 다가 알콜 화합물; 에폭시 화합물; 폴리아민 화합물; 할로에폭시 화합물; 할로에폭시 화합물의 축합 산물; 옥사졸린 화합물; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리딘 화합물; 환상 우레아 화합물; 다가금속염; 및 알킬렌 카보네이트 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 10] 청구항 8에 있어서,  
상기 표면 가교제는 상기 고흡수성 수지 입자 100 중량부에 대해 0.001 내지 5 중량부가 첨가되는 것을 특징으로 하는 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 11] 청구항 8에 있어서,  
상기 표면 가교 반응은 1분 내지 60분 간 진행되는 것을 특징으로 하는 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 12] 청구항 8에 있어서,  
상기 표면 가교 반응은 스팀, 전기, 자외선 및 적외선으로 이루어진 열원군에서 선택되는 어느 하나 이상을 조사하여 승온하는 것을 특징으로 하는 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 13] 청구항 3에 있어서,  
상기 고흡수성 수지는 공극률(porosity)이 25% 이상인 것을 특징으로 하는 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 14] 청구항 3에 있어서,  
상기 고흡수성 수지는 투수성(Free Swell Gel Bed Permeability: FS GBP)이 20 다시(darcy) 이상인 것을 특징으로 하는 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 15] 상기 청구항 3의 고흡수성 수지의 제조 방법으로 제조된 고흡수성 수지.

[Fig. 1]

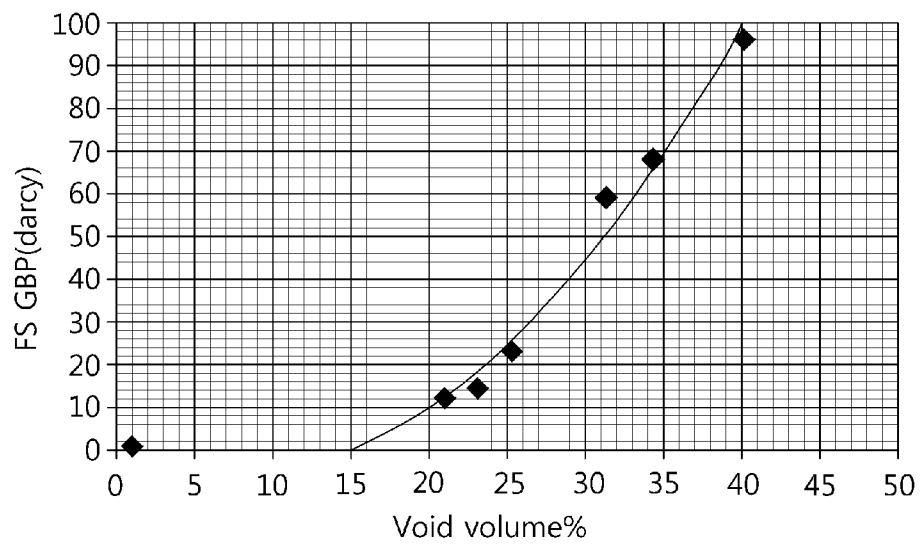


FIG. 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2014/011620****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER***C08F 2/44(2006.01)i, C08F 2/10(2006.01)i, C08F 20/10(2006.01)i, C08K 3/00(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/20(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)

C08F 2/44; C08J 3/075; A61F 13/53; A61F 13/49; A61L 15/18; C08J 3/24; A61F 13/15; A61F 5/44; C08F 265/04;  
C08F 2/10; C08F 20/10; C08K 3/00; C08J 3/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) &amp; Keywords: super absorbent polymer, silica, clay, aluminum sulfate, surface crosslinking agent, porosity, gel bed permeability, gel strength, water soluble ethylene based unsaturated monomer, polymerization initiator, surface coating

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                           | Relevant to claim No. |
|-----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | KR 10-2005-0036975 A (BASF SE) 20 April 2005<br>See abstract; pages 4, 5, 8 and 9; claim 1; and examples 1-6.                                | 3,4,6-13,15           |
| Y         |                                                                                                                                              | 14                    |
| A         |                                                                                                                                              | 1,2,5                 |
| Y         | KR 10-2011-0087293 A (EVONIK CORPORATION) 02 August 2011<br>See abstract; paragraphs [0020] and [0043]-[0071]; claims 46-57; and tables 1-4. | 14                    |
| A         |                                                                                                                                              | 1-13,15               |
| A         | KR 10-2006-0072148 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD) 27 June 2006<br>See abstract; lines 12-49 on page 3; and claim 1.                            | 1-15                  |
| A         | JP 2006-527641 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 07 December 2006<br>See abstract; and paragraphs [0016]-[0049].                              | 1-15                  |
| A         | JP 2010-501696 A (BASF SE) 21 January 2010<br>See abstract; and claims 1, 2, 24 and 33.                                                      | 1-15                  |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 FEBRUARY 2015 (28.02.2015)

Date of mailing of the international search report

**02 MARCH 2015 (02.03.2015)**

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

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

International application No.

**PCT/KR2014/011620**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| KR 10-2005-0036975 A                      | 20/04/2005          | AU 2003-250155 A1       | 11/03/2004          |
|                                           |                     | EP 1553989 A1           | 20/07/2005          |
|                                           |                     | EP 1553989 B1           | 22/03/2006          |
|                                           |                     | JP 2005-536599 A        | 02/12/2005          |
|                                           |                     | JP 4638734 B2           | 23/02/2011          |
|                                           |                     | US 2005-0245393 A1      | 03/11/2005          |
|                                           |                     | WO 2004-018006 A1       | 04/03/2004          |
| KR 10-2011-0087293 A                      | 02/08/2011          | CN 102197057 A          | 21/09/2011          |
|                                           |                     | EP 2340265 A1           | 06/07/2011          |
|                                           |                     | JP 2012-506462 A        | 15/03/2012          |
|                                           |                     | JP 5548210 B2           | 16/07/2014          |
|                                           |                     | TW 201022294 A          | 16/06/2010          |
|                                           |                     | US 2010-0099781 A1      | 22/04/2010          |
|                                           |                     | US 2011-0121231 A1      | 26/05/2011          |
|                                           |                     | US 7910688 B2           | 22/03/2011          |
|                                           |                     | US 8309682 B2           | 13/11/2012          |
|                                           |                     | WO 2010-046267 A1       | 29/04/2010          |
| KR 10-2006-0072148 A                      | 27/06/2006          | CN 1856331 A            | 01/11/2006          |
|                                           |                     | EP 1677845 A1           | 12/07/2006          |
|                                           |                     | EP 1677845 B1           | 14/12/2011          |
|                                           |                     | EP 2260876 A2           | 15/12/2010          |
|                                           |                     | EP 2260876 A3           | 13/04/2011          |
|                                           |                     | JP 2005-111474 A        | 28/04/2005          |
|                                           |                     | JP 2011-218357 A        | 04/11/2011          |
|                                           |                     | JP 2012-161788 A        | 30/08/2012          |
|                                           |                     | JP 2012-161789 A        | 30/08/2012          |
|                                           |                     | JP 4920183 B2           | 18/04/2012          |
|                                           |                     | JP 4932954 B2           | 16/05/2012          |
|                                           |                     | JP 5090571 B2           | 05/12/2012          |
|                                           |                     | JP 5090572 B2           | 05/12/2012          |
|                                           |                     | TW 1308570 B            | 11/04/2009          |
|                                           |                     | US 2007-0123658 A1      | 31/05/2007          |
|                                           |                     | US 2010-0308263 A1      | 09/12/2010          |
|                                           |                     | US 7803880 B2           | 28/09/2010          |
|                                           |                     | US 8497226 B2           | 30/07/2013          |
|                                           |                     | WO 2005-027986 A1       | 31/03/2005          |
| JP 2006-527641 A                          | 07/12/2006          | CN 1816358 A            | 09/08/2006          |
|                                           |                     | EP 1493453 A1           | 05/01/2005          |
|                                           |                     | EP 1493453 B1           | 22/12/2010          |
|                                           |                     | EP 2221068 A2           | 25/08/2010          |
|                                           |                     | US 2005-0003191 A1      | 06/01/2005          |
|                                           |                     | US 2006-0240229 A1      | 26/10/2006          |
|                                           |                     | US 2008-0103466 A1      | 01/05/2008          |
|                                           |                     | US 7108916 B2           | 19/09/2006          |
|                                           |                     | US 7311968 B2           | 25/12/2007          |
|                                           |                     | US 8791320 B2           | 29/07/2014          |

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

International application No.

**PCT/KR2014/011620**

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member | Publication<br>date |
|-------------------------------------------|---------------------|-------------------------|---------------------|
| JP 2010-501696 A                          | 21/01/2010          | WO 2005-004939 A1       | 20/01/2005          |
|                                           |                     | CN 101511916 A          | 19/08/2009          |
|                                           |                     | EP 2059552 A1           | 20/05/2009          |
|                                           |                     | US 2010-0063469 A1      | 11/03/2010          |
|                                           |                     | WO 2008-025652 A1       | 06/03/2008          |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

C08F 2/44(2006.01)i, C08F 2/10(2006.01)i, C08F 20/10(2006.01)i, C08K 3/00(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/20(2006.01)i

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08F 2/44; C08J 3/075; A61F 13/53; A61F 13/49; A61L 15/18; C08J 3/24; A61F 13/15; A61F 5/44; C08F 265/04; C08F 2/10; C08F 20/10; C08K 3/00; C08J 3/20

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: 고희수성 수지, 실리카, 클레이, 알루미늄 설페이트, 표면 가교제, 공극물, 투수성, 겔 강도, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 중합 개시제, 표면 코팅

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                | 관련 청구항      |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| X     | KR 10-2005-0036975 A (바스프 악티엔게젤샤프트) 2005.04.20<br>요약; 제4, 5, 8 및 9페이지; 청구항 1; 및 실시예 1-6 참조.               | 3,4,6-13,15 |
| Y     |                                                                                                           | 14          |
| A     |                                                                                                           | 1,2,5       |
| Y     | KR 10-2011-0087293 A (에보닉 스톡하우젠, 엘엘씨) 2011.08.02<br>요약; 단락 [0020] 및 [0043]-[0071]; 청구항 46-57; 및 표 1-4 참조. | 14          |
| A     |                                                                                                           | 1-13,15     |
| A     | KR 10-2006-0072148 A (가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이) 2006.06.27<br>요약; 제3페이지 제12-49줄; 및 청구항 1 참조.                       | 1-15        |
| A     | JP 2006-527641 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 2006.12.07<br>요약; 및 단락 [0016]-[0049] 참조.                  | 1-15        |
| A     | JP 2010-501696 A (BASF SE) 2010.01.21<br>요약; 및 청구항 1, 2, 24 및 33 참조.                                      | 1-15        |

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 02월 28일 (28.02.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 03월 02일 (02.03.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청  
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,  
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82 42 472 7140

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-8647



| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 공개일                                                                                                                                                                                                                                                                    |
|-----------------------|------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| KR 10-2005-0036975 A  | 2005/04/20 | AU 2003-250155 A1<br>EP 1553989 A1<br>EP 1553989 B1<br>JP 2005-536599 A<br>JP 4638734 B2<br>US 2005-0245393 A1<br>WO 2004-018006 A1                                                                                                                                                                                                                     | 2004/03/11<br>2005/07/20<br>2006/03/22<br>2005/12/02<br>2011/02/23<br>2005/11/03<br>2004/03/04                                                                                                                                                                         |
| KR 10-2011-0087293 A  | 2011/08/02 | CN 102197057 A<br>EP 2340265 A1<br>JP 2012-506462 A<br>JP 5548210 B2<br>TW 201022294 A<br>US 2010-0099781 A1<br>US 2011-0121231 A1<br>US 7910688 B2<br>US 8309682 B2<br>WO 2010-046267 A1                                                                                                                                                               | 2011/09/21<br>2011/07/06<br>2012/03/15<br>2014/07/16<br>2010/06/16<br>2010/04/22<br>2011/05/26<br>2011/03/22<br>2012/11/13<br>2010/04/29                                                                                                                               |
| KR 10-2006-0072148 A  | 2006/06/27 | CN 1856331 A<br>EP 1677845 A1<br>EP 1677845 B1<br>EP 2260876 A2<br>EP 2260876 A3<br>JP 2005-111474 A<br>JP 2011-218357 A<br>JP 2012-161788 A<br>JP 2012-161789 A<br>JP 4920183 B2<br>JP 4932954 B2<br>JP 5090571 B2<br>JP 5090572 B2<br>TW I308570 B<br>US 2007-0123658 A1<br>US 2010-0308263 A1<br>US 7803880 B2<br>US 8497226 B2<br>WO 2005-027986 A1 | 2006/11/01<br>2006/07/12<br>2011/12/14<br>2010/12/15<br>2011/04/13<br>2005/04/28<br>2011/11/04<br>2012/08/30<br>2012/08/30<br>2012/04/18<br>2012/05/16<br>2012/12/05<br>2012/12/05<br>2009/04/11<br>2007/05/31<br>2010/12/09<br>2010/09/28<br>2013/07/30<br>2005/03/31 |
| JP 2006-527641 A      | 2006/12/07 | CN 1816358 A<br>EP 1493453 A1<br>EP 1493453 B1<br>EP 2221068 A2<br>US 2005-0003191 A1<br>US 2006-0240229 A1<br>US 2008-0103466 A1<br>US 7108916 B2<br>US 7311968 B2<br>US 8791320 B2                                                                                                                                                                    | 2006/08/09<br>2005/01/05<br>2010/12/22<br>2010/08/25<br>2005/01/06<br>2006/10/26<br>2008/05/01<br>2006/09/19<br>2007/12/25<br>2014/07/29                                                                                                                               |

국제조사보고서  
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

**PCT/KR2014/011620**

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌             | 공개일        |
|-----------------------|------------|--------------------|------------|
|                       |            | WO 2005-004939 A1  | 2005/01/20 |
| JP 2010-501696 A      | 2010/01/21 | CN 101511916 A     | 2009/08/19 |
|                       |            | EP 2059552 A1      | 2009/05/20 |
|                       |            | US 2010-0063469 A1 | 2010/03/11 |
|                       |            | WO 2008-025652 A1  | 2008/03/06 |