

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2019 년 7 월 25 일 (25.07.2019) **WIPO | PCT**

WO 2019/143020 A1

- (51) 국제특허분류:
C08J 3/24 (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)
C08J 3/075 (2006.01) *C08F 20/06* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/015429
- (22) 국제출원일: 2018 년 12 월 6 일 (06.12.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2018-0007384 2018 년 1 월 19 일 (19.01.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/
KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이준의 (**LEE, Junwye**); 34122 대전시 유성구
문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이창훈
(**LEE, Chang Hun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG
화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이상기 (**LEE, Sang
Gi**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구
원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW
FIRM**); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: SUPER ABSORBENT POLYMER AND METHOD FOR PREPARING SAME

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a super absorbent polymer having a high water content, and a method for preparing same. The super absorbent polymer according to the present invention has a relatively high water content compared to a conventional resin but has no degradation in physical properties related to absorption, and thereby can be used in various fields.

(57) 요약서: 본 발명은 흡수율이 높은 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 고흡수성 수지는, 기존에 비해 상대적으로 흡수율이 높으면서도, 흡수 관련 물성의 저하가 없어, 다양한 분야에 사용이 가능하다.



WO 2019/143020 A1

【발명의 명칭】

고흡수성 수지 및 이의 제조 방법

【기술분야】5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2018년 1월 19일자 한국 특허 출원 제 10-2018-0007384 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10 본 발명은 흡수율이 높은 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

【배경기술】

15 고흡수성 수지(super absorbent polymer, SAP)란 자체 무게의 약 5백 내지 1천배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 합성 고분자 물질로서, SAM(Super Absorbency Material), AGM(Absorbent Gel Material) 등으로도 불리우고 있다. 고흡수성 수지는 생리 용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이 기저귀 등의 위생 용품, 원예용 토양 보수제, 토목용 지수재, 육묘용 시트, 식품 유통 분야에서의 신선도 유지제 등 다양한 재료로 널리 사용되고 있다.

20 이러한 고흡수성 수지를 제조하는 방법으로는 역상 현탁 중합에 의한 방법 또는 수용액 중합에 의한 방법 등이 알려져 있다.

수용액 중합을 통한 고흡수성 수지의 제조는 여러 개의 축이 구비된 반죽기 내에서 함수겔상 중합체를 파단 및 냉각하면서 중합하는 열 중합 방법과, 벨트 상에서 고농도의 수용액에 자외선 등을 조사하여 중합과 건조를
25 동시에 행하는 광 중합 방법 등이 알려져 있다.

또한, 고흡수성 수지의 흡수능이나 흡수 속도 등, 흡수와 관련된 물성을 향상시키기 위한, 표면 가교, 발포 등의 다양한 후처리 공정 등이 알려져 있으며, 각 공정에서는, 각자의 목적을 달성하기 위해 각종 첨가제를 사용하는 방법 등이 알려져 있다.

30 고흡수성 수지는, 일반적으로, 건조, 분쇄, 및 분급 등의 공정을 거쳐,

일정 크기의 건조 분말로 제조된다.

그런데, 이러한 건조 분말은, 정전기적으로 대전되어 공정 상 문제를 일으킬 수 있고, 고흡수성 수지 제조 과정, 혹은 기저귀 제조나 가공 등의 후속 공정에서, 여과 집진기(bag filter) 등에 막힘 현상 등을 발생시킬 수 있으며, 후속 공정을 위한 공기압 수송 (Pneumatic transfer) 과정에서 파쇄가 발생하여, 물성이 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.

특히, 최근에는 미세 입자에 의한 호흡기 질환 발생과 관련하여, 고흡수성 수지 제조 공정에 투입되는 인력의 건강 문제 역시 큰 이슈가 되고 있다.

따라서, 상기와 같은 문제점을 해결할 수 있는, 고흡수성 수지의 제조 방법에 대한 연구가 필요한 실정이다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

본 명세서에는, 기존에 비해 상대적으로 함수율이 높은 고흡수성 수지 및 그 제조 방법을 제공하고자 한다.

【기술적 해결방법】

본 명세서에는,

A) 중합 개시제 및 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 가지는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여, 함수겔상 중합체를 형성하는 단계;

B) 상기 함수겔상 중합체를 건조, 분쇄, 및 분급하여, 베이스 수지 분말을 형성하는 단계;

C) 표면 가교제의 존재 하에, 열처리를 통해 상기 베이스 수지 분말을 표면 가교하여, 고흡수성 수지 입자를 형성하는 단계; 및

D) 상기 고흡수성 수지 입자를, 50RH% 이상 80RH% 미만의 상대 습도 및 40℃ 이상 80℃ 미만의 온도 조건에 노출시키는 습윤 단계를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

또한, 본 명세서에는,

적어도 일부가 중화된 산성기를 가지는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 내부 가교제에 의해 중합 및 가교되어 있고, 표면 가교제에 의해 개질된 표면 가교층을 구비한, 표면 가교 수지를 포함하며;

- 5 함수율이 0.1중량% 내지 10중량%인;
고흡수성 수지를 제공한다.

【발명의 효과】

본 명세서에 따르면, 기존에 비해 상대적으로 함수율이 높으면서도,
10 흡수 관련 물성의 저하가 없는, 고흡수성 수지의 제조가 가능하다.

【발명의 실시를 위한 형태】

본 발명의 일 측면에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은,

A) 중합 개시제 및 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된
15 산성기를 가지는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여, 함수겔상 중합체를 형성하는 단계;

B) 상기 함수겔상 중합체를 건조, 분쇄, 및 분급하여, 베이스 수지 분말을 형성하는 단계;

C) 표면 가교제의 존재 하에, 열처리를 통해 상기 베이스 수지 분말을
20 표면 가교하여, 고흡수성 수지 입자를 형성하는 단계; 및

D) 상기 고흡수성 수지 입자를, 50RH% 이상 80RH% 미만의 상대 습도 및 40℃ 이상 80℃ 미만의 온도 조건에 노출시키는 습윤 단계를 포함한다.

또한, 본 발명의 일 측면에 따른 고흡수성 수지는,

25 적어도 일부가 중화된 산성기를 가지는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 내부 가교제에 의해 중합 및 가교되어 있고, 표면 가교제에 의해 개질된 표면 가교층을 구비한, 표면 가교 수지를 포함하며;

함수율이 0.1중량% 내지 10중량%이다.

그리고, 상기 고흡수성 수지는, 상술한 방법에 의해 제조될 수 있다.

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

또한 본 발명에 있어서, 각 층 또는 요소가 각 층들 또는 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 층 또는 요소가 직접 각 층들 또는 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 층 또는 요소가 각 층 사이, 대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.

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.

이하, 발명의 구체적인 구현예에 따라 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.

고흡수성 수지는 보수능, 가압 흡수능 및 흡수 속도가 중요한 물성으로 평가되고 있으며, 이를 위하여 종래에는 고흡수성 수지의 내부에 기공을 많이 형성하여 물을 빨리 빨아들이게 하거나 또는 고흡수성 수지의 입자 크기를 작게 하는 방법 등이 알려져 있다.

그러나, 이러한 고흡수성 수지는, 미세 건조 분말의 형태로 제조되기 때문에, 상술한 바와 같이, 제조 과정에서 공정 자체의 문제나 투입되는 인력의 건강과 관련된 여러 문제를 발생시킬 수 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해서는, 미세 건조 분말의 형태로 제조된

고흡수성 수지 입자의 함수율을 높여, 특정 범위로 조절하는 것이 필요한데, 함수율을 증가시키는 과정에서, 미세 입자의 입자간 응집(agglomerate)이 발생하여, 상대적으로 큰 크기의 응집체 입자가 생성되고, 이에 따라 흡수와 관련된 여러 물성이 저하되는 문제점이 발생하였다.

5

본 발명의 발명자들은, 중합 및 내부 가교 반응에 의해 형성된 함수겔상 중합체를, 건조, 분쇄 및 분급하고, 표면 가교를 진행한 이후, 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지에 특정 공정을 추가하여, 기존의 고흡수성 수지에 비해 상대적으로 높은 함수율을 가지면서도, 미세 입자의 입자간 응집(agglomerate)이 발생하지 않아, 큰 크기의 응집체 입자를 거의 포함하지 않을 수 있음에 착안하여, 본 발명을 완성하게 되었다.

10

이하, 본 발명의 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법을 상세히 설명한다.

15

참고로, 본 발명의 명세서에서 "중합체", 또는 "고분자"는 에틸렌성 불포화 단량체가 중합된 상태인 것을 의미하며, 모든 수분 함량 범위 또는 입경 범위를 포괄할 수 있다. 상기 중합체 중, 중합 후 건조 전 상태의 것으로 함수율(수분 함량)이 약 40중량% 이상의 중합체를 함수겔상 중합체로 지칭할 수 있다.

20

또한, "베이스 수지" 또는 "베이스 수지 분말"은 상기 중합체, 즉 함수겔상 중합체를 건조 및 분쇄하여 건조 분말(powder) 형태로 만든 것을 의미한다.

본 발명의 일 측면에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은,

25

A) 중합 개시제 및 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 가지는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여, 함수겔상 중합체를 형성하는 단계;

B) 상기 함수겔상 중합체를 건조, 분쇄, 및 분급하여, 베이스 수지 분말을 형성하는 단계;

C) 표면 가교제의 존재 하에, 열처리를 통해 상기 베이스 수지 분말을 표면 가교하여, 고흡수성 수지 입자를 형성하는 단계; 및

30

D) 상기 고흡수성 수지 입자를, 50RH% 이상 80RH% 미만의 상대 습도

및 40℃ 이상 80℃ 미만의 온도 조건에 노출시키는 습윤 단계를 포함한다.

이하, 각 단계별로 본 발명을 상세히 설명한다.

5 본 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에서는, 먼저 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 에틸렌성 불포화 단량체, 중합 개시제, 및 내부 가교제를 포함하는, 단량체 조성물을 중합하여 함수겔상 중합체를 형성한다.

10 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 단량체를 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등과 같은 알칼리 물질로 부분적으로 중화시킨 것이 사용될 수 있다. 이때, 상기 에틸렌성 불포화 단량체의 중화도는 40몰% 내지 95몰%, 또는 40몰% 내지 80몰%, 또는 45몰% 내지 75몰%일 수 있다. 상기
15 중화도의 범위는 최종 물성에 따라 조절될 수 있다. 그런데, 상기 중화도가 지나치게 높으면 중화된 단량체가 석출되어 중합이 원활하게 진행되기 어려울 수 있으며, 반대로 중화도가 지나치게 낮으면 고분자의 흡수력이 크게 떨어질 뿐만 아니라 취급하기 곤란한 탄성 고무와 같은 성질을 나타낼 수 있다.

 바람직하게는, 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 하기 화학식 1로
20 표시되는 화합물이다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

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

25 M^1 은 수소원자, 1가 또는 2가 금속, 암모늄기 또는 유기 아민염이다.

 바람직하게는, 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.

 또한, 상기 단량체 조성물 중 에틸렌성 불포화 단량체의 농도는 중합
30 시간 및 반응 조건 등을 고려하여 적절히 조절될 수 있으며, 바람직하게는 약

20중량% 내지 약 90중량%, 또는 약 40중량% 내지 약 70중량%일 수 있다. 이러한 농도 범위는 고농도 수용액의 중합 반응에서 나타나는 겔 현상을 이용하여 중합 후 미반응 단량체를 제거할 필요가 없도록 하면서도, 후속 공정인 중합체의 분쇄시 분쇄 효율을 조절하는데 유리할 수 있다. 다만, 상기 단량체의 농도가 지나치게 낮아지면 고흡수성 수지의 수율이 낮아질 수 있다. 반대로, 상기 단량체의 농도가 지나치게 높아지면 단량체의 일부가 석출되거나 중합된 함수겔상 중합체의 분쇄시 분쇄 효율이 떨어지는 등 공정상 문제가 생길 수 있고, 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.

한편, 상기 단량체 조성물에는 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 중합 개시제가 포함될 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 중합 개시제로는 중합 방법에 따라 열 중합 개시제 또는 광 중합 개시제 등이 사용될 수 있다. 다만, 광 중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 열 중합 개시제가 추가로 포함될 수 있다.

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

또한, 상기 열 중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 및 아스코르빈산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate;

K₂S₂O₈), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; (NH₄)₂S₂O₈) 등을 예로 들 수 있다. 또한, 아조(Azo)계 개시제로는 2,2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염(2,2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2,2-아조비스-(N,N-디메틸렌)이소부티라마이딘 디하이드로클로라이드(2,2-azobis-(N,N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴(2-(carbamoylazo)isobutyronitril), 2,2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride), 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등을 예로 들 수 있다. 보다 다양한 열 중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 "Principle of Polymerization(Wiley, 1981년)"의 203 페이지에 개시되어 있으며, 이를 참조할 수 있다.

이러한 중합 개시제는 상기 단량체 조성물에 대하여 약 0.001중량% 내지 1중량%의 농도로 첨가될 수 있다. 즉, 상기 중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고 최종 제품에 잔존 모노머가 다량으로 추출될 수 있어 바람직하지 않다. 반대로, 상기 중합 개시제의 농도가 지나치게 높을 경우 네트워크를 이루는 고분자 체인이 짧아져 수가용 성분의 함량이 높아지고 가압 흡수능이 낮아지는 등 수지의 물성이 저하될 수 있어 바람직하지 않다.

한편, 상기 단량체 조성물에는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 중합에 의한 수지의 물성을 향상시키기 위한 내부 가교제를 포함한다. 상기 가교제는 함수겔상 중합체를 내부 가교시키기 위한 것으로서, 상기 함수겔상 중합체의 표면을 가교시키기 위한 가교제(표면 가교제)와 구분된다.

상기 내부 가교제로는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 중합시 가교 결합의 도입을 가능케 하는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 비제한적인 예로, 상기 내부 가교제는, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 트리메틸올프로판 트리(메타)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 부틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 헥산디올 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트,

트리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜
 디(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린
 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스톨 테트라아크릴레이트, 트리아릴아민,
 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 펜타에리스리톨 트리알릴 에테르, 프로필렌
 5 글리콜, 글리세린, 및 에틸렌 카보네이트와 같은 다관능성 가교제가 단독 사용
 또는 2 이상 병용될 수 있으며, 이에 제한되는 것은 아니다.

이러한 내부 가교제는 상기 단량체 중량 대비 약 1,000ppmw 내지 약 10,000ppmw으로 사용되거나 혹은, 상기 단량체 조성물에 대하여 약 0.001중량% 내지 약 1중량%의 농도로 첨가될 수 있다.

10 상기 내부 가교제의 농도가 지나치게 낮을 경우 수지의 흡수 속도가 낮아지고 젤 강도가 약해질 수 있어 바람직하지 않다. 반대로, 상기 내부 가교제의 농도가 지나치게 높을 경우 수지의 흡수력이 낮아져 흡수체로서는 바람직하지 않게 될 수 있다.

15 한편, 상기 단량체 조성물의 가교 중합은 발포제의 존재 하에 수행될 수도 있다. 상기 발포제는 상기 1의 중합 및 가교 반응 시 분해에 의해 기공을 형성할 수 있다.

비제한적인 예로, 상기 발포제는 소듐 바이카보네이트(sodium bicarbonate), 소듐 카보네이트(sodium carbonate), 포타슘 바이카보네이트(potassium bicarbonate), 포타슘 카보네이트(potassium carbonate), 칼슘 바이카보네이트(calcium bicarbonate), 칼슘 카보네이트(calcium carbonate), 마그네슘 바이카보네이트(magnesium bicarbonate), 마그네슘 카보네이트(magnesium carbonate), 아조다이카본아미드(azodicarbonamide, ADCA), 다이니트로소 펜타메틸렌 테트라민(dinitroso pentamethylene tetramine, DPT), p,p'-
 20 옥시비스(벤젠술포닐 하이드라지드)(p,p'-oxybis(benzenesulfonyl hydrazide), OBSH), p-톨루엔술포닐 하이드라지드(p-toluenesulfonyl hydrazide, TSH), 수크로스 스테아레이트(sucrose stearate), 수크로스 팔미테이트(sucrose palmitate), 및 수크로스 라우레이트(sucrose laurate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

30 상기 발포제는 상기 단량체 조성물에 약 1,000 내지 약 3,000ppmw로

존재하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 발포제는 상기 단량체 조성물에 약 1,000ppmw 이상, 혹은 1,100ppmw 이상, 혹은 1,200ppmw 이상; 그리고 3,000ppmw 이하, 혹은 2,500ppmw 이하, 혹은 2,000ppmw 이하로 존재할 수 있다.

5

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

그리고, 이러한 단량체 조성물은 전술한 단량체, 중합 개시제, 내부 가교제 등의 원료 물질이 용매에 용해된 용액의 형태로 준비될 수 있다. 이때
 10 사용 가능한 용매로는 전술한 원료 물질들을 용해시킬 수 있는 것이라면 그 구성의 한정 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매로는 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤,
 15 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 자일렌, 부티로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트, N, N-디메틸아세트아미드, 또는 이들의 혼합물 등 사용될 수 있다.

그리고, 상기 단량체 조성물의 중합을 통한 함수겔상 중합체의 형성은
 20 통상적인 중합 방법으로 수행될 수 있으며, 그 공정은 특별히 한정되지 않는다. 비제한적인 예로, 상기 중합 방법은 중합 에너지원의 종류에 따라 크게 열 중합과 광 중합으로 나뉘는데, 상기 열 중합을 진행하는 경우에는 니더(kneader)와 같은 교반축을 가진 반응기에서 진행될 수 있으며, 광 중합을 진행하는 경우에는 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 진행될 수
 25 있다.

일 예로, 교반축이 구비된 니더와 같은 반응기에 상기 단량체 조성물을 투입하고, 여기에 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열 중합함으로써 함수겔상 중합체를 얻을 수 있다. 이때, 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라
 30 반응기 배출구로 배출되는 함수겔상 중합체는 수 밀리미터 내지 수 센티미터의 입자로 얻어질 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔상 중합체는 주입되는

단량체 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양한 형태로 얻어질 수 있는데, 통상 (중량 평균) 입경이 약 2mm 내지 약 50mm인 함수겔상 중합체가 얻어질 수 있다.

그리고, 다른 일 예로, 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서
5 상기 단량체 조성물에 대한 광 중합을 진행하는 경우에는 시트 형태의 함수겔상 중합체가 얻어질 수 있다. 이때 상기 시트의 두께는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라질 수 있는데, 시트 전체가 고르게 중합될 수 있도록 하면서도 생산 속도 등을 확보하기 위하여, 통상적으로 약 0.5cm 내지 약 5cm의 두께로 조절되는 것이 바람직하다.

10 이와 같은 방법으로 형성되는 함수겔상 중합체는 약 40중량% 내지 약 80중량%의 함수율을 나타낼 수 있다. 여기서, 함수율은 함수겔상 중합체의 전체 중량에서 수분이 차지하는 중량으로서, 함수겔상 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값일 수 있다. 구체적으로, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분 증발에 따른 무게
15 감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의될 수 있다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 약 180℃에서 유지하는 방식으로, 총 건조 시간은 온도 상승 단계 약 5분을 포함하여 약 20분으로 설정될 수 있다.

한편, 상기 고흡수성 수지의 제조 방법에는 전술한 단계를 통해 형성된
20 함수겔상 중합체를 건조하는 단계가 포함된다.

여기서, 필요에 따라, 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해, 상기 건조 전에 상기 함수겔상 중합체를 분쇄(조분쇄)하는 단계를 더 거칠 수 있다.

비제한적인 예로, 상기 조분쇄에 이용 가능한 분쇄기로는 수직형 절단기(Vertical pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 글라인더(Turbo grinder),
25 회전 절단식 분쇄기(Rotary cutter mill), 절단식 분쇄기(Cutter mill), 원판 분쇄기(Disc mill), 조각 파쇄기(Shred crusher), 파쇄기(Crusher), 초퍼(chopper), 원판식 절단기(Disc cutter) 등을 예로 들 수 있다.

이때, 상기 조분쇄는 상기 함수겔상 중합체의 입경이 약 2mm 내지 약 10mm가 되도록 수행될 수 있다. 즉, 건조 효율의 증대를 위하여 상기 함수겔상
30 중합체는 10mm 이하의 입자로 분쇄되는 것이 바람직하다. 하지만, 과도한

분쇄시 입자간 응집 현상이 발생할 수 있으므로, 상기 함수겔상 중합체는 약 2mm이상의 입자로 분쇄되는 것이 바람직하다.

그리고, 이와 같이 함수겔상 중합체의 건조 단계 전에 조분쇄 단계를 거치는 경우, 중합체는 함수율이 높은 상태이기 때문에 분쇄기의 표면에 중합체가 들러붙는 현상이 나타날 수 있다. 이러한 현상을 최소화하기 위하여, 5 상기 조분쇄 단계에는, 필요에 따라, 스팀, 물, 계면활성제, Clay 나 Silica 등의 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, 10 수산화기를 포함하는 1관능기의 화합물과 같은 가교제가 첨가될 수 있다.

한편, 상기와 같이 조분쇄 혹은 중합 직후의 함수겔상 중합체에 대한 건조는 약 120℃ 내지 약 250℃, 또는 약 150℃ 내지 약 200℃, 또는 약 160℃ 내지 약 180℃의 온도 하에서 수행될 수 있다(이때, 상기 온도는 건조를 위해 15 공급되는 열 매체의 온도 또는 건조 공정에서 열 매체 및 중합체를 포함하는 건조 반응기 내부의 온도로 정의될 수 있다.). 즉, 건조 온도가 낮아 건조 시간이 길어질 경우 최종 수지의 물성이 저하될 수 있는데, 이를 방지하기 20 위하여 건조 온도는 약 120℃ 이상인 것이 바람직하다. 또한, 건조 온도가 필요 이상으로 높을 경우 함수겔상 중합체의 표면만 건조되어 후술할 분쇄 공정에서 미분 발생이 많아질 수 있고, 최종 수지의 물성이 저하될 수 있는데, 이를 20 방지하기 위하여 건조 온도는 약 250℃ 이하인 것이 바람직하다.

이때, 상기 건조 단계에서의 건조 시간은 특별히 한정되지 않으나, 공정 효율 등을 고려하여 상기 건조 온도 하에서 약 20분 내지 약 90분으로 조절될 수 있다.

그리고, 상기 건조 단계의 건조 방법 역시 함수겔상 중합체의 건조 25 공정으로 통상적으로 사용될 수 있는 것이라면 그 구성이 한정없이 적용 가능하다. 구체적으로, 상기 건조 단계는 열풍 공급, 적외선 조사, 극초단파 조사, 또는 자외선 조사 등의 방법이 적용될 수 있다.

이와 같은 방법으로 건조된 중합체는 약 0.1중량% 내지 약 10중량%, 바람직하게는 약 0.1중량% 내지 약 5중량%, 더욱 바람직하게는 약 0.1중량% 30 내지 약 1중량%의 함수율을 나타낼 수 있다. 건조된 중합체의 함수율이 약

너무 낮은 경우, 과도한 건조로 인한 제조 원가의 상승 및 가교 중합체의 분해(degradation)가 일어날 수 있어 유리하지 않다. 그리고, 중합체의 함수율이 너무 높은 경우, 이후, 분쇄나 표면 가교 공정에서 공정도가 저하될 수 있고, 불량 발생할 수 있어 바람직하지 않다.

5

이후, 건조된 중합체를 분쇄하는 단계가 수행된다. 상기 분쇄 단계는 건조된 중합체의 표면적으로 최적화하기 위한 단계로서, 분쇄된 중합체의 입경이 약 $150\mu\text{m}$ 내지 약 $850\mu\text{m}$, 구체적으로는 약 $150\mu\text{m}$ 이상 약 $850\mu\text{m}$ 미만이 되도록 수행할 수 있다.

10

이때 분쇄기로는 핀 밀(pin mill), 해머 밀(hammer mill), 스크류 밀(screw mill), 롤 밀(roll mill), 디스크 밀(disc mill), 조그 밀(jog mill) 등 통상의 것이 사용될 수 있다. 또한, 최종 제품화되는 고흡수성 수지의 물성을 관리하기 위하여, 상기 분쇄 단계를 통해 얻어지는 중합체 입자에서 약 $150\mu\text{m}$ 이상 약 $850\mu\text{m}$ 미만의 입경을 갖는 입자를 선택적으로 분급하는 단계가 더 수행될 수 있다.

15

전술한 단계를 통해 분쇄된 중합체, 즉, 베이스 수지 분말을 표면 가교제에 의해 표면 가교하는 단계가 수행된다.

20

상기 표면 가교는 표면 가교제의 존재 하에 상기 분쇄된 중합체의 표면에 가교 반응을 유도함으로써, 보다 향상된 물성을 갖는 고흡수성 수지를 형성시키는 단계이다. 이러한 표면 가교를 통해 상기 분쇄된 중합체 입자의 표면에는 표면 가교층이 형성된다.

25

상기 표면 개질은 중합체 입자 표면의 가교 결합 밀도를 증가시키는 통상의 방법으로 수행될 수 있으며, 예를 들어, 표면 가교제를 포함하는 용액과 상기 분쇄된 중합체를 혼합하여 가교 반응시키는 방법으로 수행될 수 있다.

여기서 상기 표면 가교제는 상기 중합체가 갖는 관능기와 반응 가능한 화합물로서, 그 구성은 특별히 한정되지 않는다.

30

다만, 비제한적인 예로, 탄소수 3 내지 10의 알킬렌 카보네이트, 탄소수 2 내지 10인 다가 알콜, 탄소수 1 내지 10의 아미노 알콜, 탄소수 2 내지 10의 옥세탄 화합물, 탄소수 2 내지 10의 에폭시 화합물, 탄소수 2 내지 10의 다가

아민 화합물, 칼슘 수산화물, 마그네슘 수산화물, 알루미늄 수산화물, 철 수산화물, 칼슘 염화물, 마그네슘 염화물, 알루미늄 염화물, 및 철 염화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것이 바람직할 수 있다.

이러한 알킬렌 카보네이트 화합물은, 구체적으로 예를 들어, 1,3-
 5 디옥소란-2-온, 4-메틸-1,3-디옥소란-2-온, 4,5-디메틸-1,3-디옥소란-2-온, 4,4-디메틸-1,3-디옥소란-2-온, 4-에틸-1,3-디옥소란-2-온, 4-히드록시메틸-1,3-디옥소란-2-온, 1,3-디옥산-2-온, 4-메틸-1,3-디옥산-2-온, 4,6-디메틸-1,3-디옥산-2-온, 1,3-디옥세스판-2-온 등을 들 수 있다.

또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 표면 가교제는,
 10 메톡시폴리에틸렌글리콜모노메타크릴레이트(MPEGMAA) 등을 포함하는, 알콕시폴리알킬렌글리콜모노(메타)아크릴레이트 계 단량체; 및 아크릴산 및 (메타)아크릴산을 포함하는, (메트)아크릴레이트 계 단량체와 같은 친수성 단량체들로부터 유래한 랜덤 공중합체인; 폴리카르본산계 화합물을 더 포함하는 것일 수 있다.

15 이러한 폴리카르본산계 화합물의 구체적인 예는, 대한민국 공개 특허 제 2015-0143167 호 등에 개시되어 있다.

이때, 상기 표면 가교제의 함량은 가교제의 종류나 반응 조건 등에 따라 적절히 조절될 수 있으며, 바람직하게는 상기 분쇄된 중합체 100중량부에 대하여 약 0.001중량부 내지 약 5중량부로 조절될 수 있다. 상기 표면 가교제의
 20 함량이 지나치게 낮아지면, 표면 가교가 제대로 이루어지지 못해, 최종 수지의 물성이 저하될 수 있다. 반대로 과량의 표면 가교제가 사용되는 경우, 과도한 표면 가교 반응으로 인해 수지의 흡수력이 오히려 저하될 수 있어 바람직하지 않다.

또한, 상기 표면 가교제를 첨가할 때 추가적으로 물이 첨가될 수 있다.
 25 이처럼 표면 가교제와 물이 함께 첨가됨으로써 표면 가교제의 고른 분산이 유도될 수 있고, 중합체 입자에 대한 표면 가교제의 침투 깊이가 보다 최적화할 수 있다. 이러한 목적 및 효과를 고려하여, 표면 가교제와 함께 첨가되는 물의 함량은 상기 분쇄된 중합체 100중량부에 대하여 약 0.5중량부 내지 약 10중량부로 조절될 수 있다.

30 한편, 본 발명에서 상기 표면 가교는 약 180℃ 내지 약 250℃에서

수행될 수 있다. 상기 온도에서 표면 가교를 수행하는 경우, 표면 가교 밀도를 높일 수 있어 바람직하다. 보다 바람직하게는, 상기 표면 가교는 약 190℃ 이상이고, 약 240℃ 이하, 약 230℃ 이하, 약 220℃ 이하, 약 210℃ 이하, 또는 약 200℃ 이하에서 수행할 수 있다.

- 5 또한, 상기 표면 가교 반응은 약 50분 이상 진행될 수 있다. 즉, 최소 한도의 표면 가교 반응을 유도하면서도 과도한 반응 시 중합체 입자가 손상되어 물성이 저하되는 것을 방지하기 위하여 전술한 표면 가교 반응의 조건으로 진행될 수 있다. 또한, 상기 반응은 약 120분 이하, 약 100분 이하, 또는 약 60분 이하에서 진행될 수 있다.

10

그리고, 상기 표면 가교 이후, 상기 고흡수성 수지 입자를, 50RH% 이상 80RH% 미만의 상대 습도 및 40℃ 이상 80℃ 미만의 온도 조건에 노출시키는 습윤 단계를 수행한다.

- 15 전술한 바와 같이, 건조된 미세 분말 형태인 고흡수성 수지는, 여러 문제를 발생시킬 수 있기 때문에, 함수율을 더 높일 필요가 있다.

기존에는 함수율을 높이기 위해, 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지 입자에 물이나 기타 첨가제를 투입하거나, 분무 형태로 분사시켜 에이징(aging)한 후, 다시 물을 증발시키면서, 함수율을 조절하는 등의 방법을 사용하였다.

- 20 그러나, 이러한 방법의 경우, 함수율을 정확히 조절하기 힘들고, 물을 투입하거나 분무하여 함수율을 높이는 과정에서 일부 입자가 다시 응집되어, 큰 크기의 응집체 입자가 형성되며, 이에 따라 흡수 관련 물성이 크게 저하되는 문제가 발생하게 된다.

- 25 이에, 본원발명의 고흡수성 수지 제조 방법에서는, 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지 입자를, 상대적으로 높은 습도 및 온도 조건에 일정 시간 노출시키는 방법으로, 함수율을 높인다.

- 상기와 같이, 표면 가교가 이루어진 고흡수성 수지 입자를 특정 조건에 노출시켜 함수율을 높이는 경우, 습도나 노출 시간을 조절함으로써, 고흡수성 수지 입자의 함수율을 정확히 조절할 수 있는 장점이 있다. 또한, 습윤
30 과정에서 고흡수성 수지 입자가 물에 직접 닿지 않아, 응집체 입자가 형성되지

않고, 이로 인한 물성 저하가 발생하지 않는다.

상기 습윤 단계는, 약 1분 내지 약 15분, 바람직하게는 약 1분 내지 약 10분의 범위에서, 목표하는 함수율 범위에 따라 다르게 진행될 수 있다. 노출 시간이 지나치게 적은 경우, 함수율을 높이기 어려운 문제점이 있으며, 노출 시간이 지나치게 길어지는 경우, 고흡수성 수지의 표면 가교층에 문제가 발생하여 흡수 관련 물성이 저하될 수 있다.

그리고, 상술한 함수율 조절 및 표면 가교층 물성 유지의 관점에서, 상술한 습윤 단계는, 약 50RH% 이상 약 75RH% 이하의 상대 습도, 더욱 바람직하게는 약 60RH% 이상 약 75RH% 이하의 상대 습도 및, 약 40℃ 이상 약 75℃ 이하의 온도 조건, 더욱 바람직하게는 약 60℃ 이상 약 75℃ 이하의 온도 조건에서 진행될 수 있다.

상술한 제조 방법에 따라 제조된 고흡수성 수지는 우수한 흡수 관련 물성을 가질 수 있으며, 기존의 고흡수성 수지에 비해 상대적으로 함수율이 높아, 미세 건조 입자인 고흡수성 수지로부터 기인하는 문제점의 발생을 미연에 방지할 수 있다.

본 발명의 일 측면에 따른 고흡수성 수지는;

적어도 일부가 중화된 산성기를 가지는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 내부 가교제에 의해 중합 및 가교되어 있고, 표면 가교제에 의해 개질된 표면 가교층을 구비한, 표면 가교 수지를 포함하며;

함수율이 0.1중량% 내지 10중량%이다.

상기 에틸렌성 불포화 단량체는, 제조 방법 부분에서 설명한 바와 같이, 바람직하게는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[화학식 1]

R^1-COOM^1

상기 화학식 1에서,

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

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

바람직하게는, 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.

- 5 여기서, 상기 에틸렌성 불포화 단량체는 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 단량체를 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등과 같은 알칼리 물질로 부분적으로 중화시킨 것이 사용될 수 있다. 이때, 상기 에틸렌성 불포화 단량체의 중화도는 약 40몰% 내지 약 95몰%, 또는 약 40몰% 내지 약 80몰%, 또는 약 45몰%
10 내지 약 75몰%일 수 있다. 상기 중화도의 범위는 최종 물성에 따라 조절될 수 있다. 그런데, 상기 중화도가 지나치게 높으면 중화된 단량체가 석출되어 중합이 원활하게 진행되기 어려울 수 있으며, 반대로 중화도가 지나치게 낮으면 고분자의 흡수력이 크게 떨어질 뿐만 아니라 취급하기 곤란한 탄성 고무와 같은 성질을 나타낼 수 있다.

- 15 상기 함수율은, 그 사용 목적에 따라 달리할 수 있고, 이는 제조 공정에서 습윤 단계의 노출 조건을 조절함에 따라 달라질 수 있는데, 0.1중량% 이상, 바람직하게는 약 0.5중량% 이상, 더욱 바람직하게는 약 1중량% 이상일 수 있으며, 10중량% 이하, 바람직하게는 약 7중량% 이하, 더욱 바람직하게는
20 약 5중량% 이하일 수 있다.

그리고, 본 발명의 일 실시예에 따른 고흡수성 수지는,

- 입자의 입경이 약 $150\mu\text{m}$ 이상 약 $850\mu\text{m}$ 미만인 표면 가교 수지를 포함하며, 입경이 약 $850\mu\text{m}$ 이상인 응집체의 함량이 약 1중량% 이하, 또는 약
25 0.5중량% 이하, 또는 약 0.1중량%이거나, 실질적으로 상술한 응집체 입자를 거의 포함하지 않을 수 있으며, 이에 따라, 응집체 형성으로부터 기인하는, 흡수 관련 물성의 저하를 방지할 수 있다.

- 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 고흡수성 수지는, EDANA 법 WSP
30 241.3에 따라 측정한 원심 분리 보수능(CRC)이 약 20g/g 이상, 또는 약 25g/g

이상, 바람직하게는 약 26g/g 이상일 수 있다. 보수능의 상한 값은 특별히 제한되지 않으나, 약 50g/g 이하, 바람직하게는 약 40g/g 이하, 또는 약 35g/g 이하, 또는 약 30g/g 이하일 수 있다.

상기 원심분리 보수능(CRC)은 EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정된 것으로, 하기 수학적 식 1로 표시될 수 있다:

[수학적 식 1]

$$\text{CRC (g/g)} = \{[W2(\text{g}) - W1(\text{g})]/W0(\text{g})\} - 1$$

상기 수학적 식 1에서,

W0(g)는 수지의 무게(g)이고,

10 W1(g)는 수지를 사용하지 않고, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정된 장치 무게(g)이고,

W2(g)는 상온에 0.9 질량%의 생리식염수에 수지를 30분 동안 침수한 후에, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 수지를 포함하여 측정된 장치 무게(g)이다.

15

그리고, 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 고흡수성 수지는, 0.7psi에서 가압 흡수능(AUP)이 약 15g/g 이상, 바람직하게는 약 19g/g 이상, 또는 약 20g/g 이상일 수 있다. 그 상한 값은 역시 특별히 제한되지 않으나, 약 40g/g 이하, 바람직하게는 약 30g/g 이하, 또는, 약 27g/g 이하, 또는 약 25g/g
20 이하일 수 있다.

이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

25

<실시예>

준비예: 고흡수성 수지의 준비

준비예 1

아크릴산 100중량부에 내부 가교제로 폴리에틸렌글리콜
30 다이아크릴레이트(중량 평균 분자량: 약 500g/mol) 0.6중량부와 헥산다이올

다이하크릴레이트 0.05중량부, 및 광개시제로 IRGACURE 819 0.01중량부를 혼합하여 단량체 용액을 제조하였다. 이어서, 상기 단량체 용액을 정량 펌프로 연속 공급하면서, 동시에 24중량% 수산화나트륨 수용액 160중량부를 연속적으로 라인 믹싱하여 단량체 수용액을 제조하였다. 이때 중화열에 의해
 5 상기 단량체 수용액의 온도가 약 72℃ 이상으로 상승한 것을 확인한 후, 온도가 40℃로 냉각되기를 기다렸다.

온도가 40℃로 냉각되었을 때 상기 단량체 수용액에 발포제인 고체상의 소듐 바이카보네이트(sodium bicarbonate) 0.1중량부를 첨가하고, 동시에 2중량% 과황산나트륨 수용액 6중량부를 첨가하였다.

10 상기 용액을 광조사 장치가 상부에 장착되고 내부가 80℃로 예열된 정방형 중합기 내에 설치된 Vat 형태의 트레이(tray, 가로 15cm, 세로 15cm)에 붓고 광조사를 행하여 광개시하였다. 광조사 후 약 25초 후에 표면부터 젤이 발생하고 50초 정도 후에 발포와 동시에 중합 반응이 일어나는 것을 확인하였고, 3 분 간 추가로 반응시켜 시트 형태의 함수젤 중합체를 얻었다.

15 상기 단계 1에서 얻은 상기 시트 형태의 함수젤 중합체를 가로 3cm, 세로 3cm의 크기로 자른 다음, 원통형 분쇄기의 내부에 장착된 스크류형 압출기를 이용하여 상기 함수젤을 복수의 홀이 형성된 다공판으로 밀어내면서 분쇄(chopping)하였다.

이어서, 분쇄된 함수젤 중합체를 상하로 풍량 전이가 가능한 건조기에서
 20 건조시켰다. 건조된 가루의 함수량이 약 2% 이하가 되도록 180℃의 핫 에어(hot air)를 15분 동안 하방에서 상방으로 흐르게 하고, 다시 15분 동안 상방에서 하방으로 흐르게 하여 상기 함수젤 중합체를 균일하게 건조시켰다.

이후 건조된 중합체를 분쇄기로 분쇄한 다음 분급하여 150 μ m 이상 850 μ m 미만 크기의 베이스 수지를 얻은 뒤, 베이스 수지 100중량부를, 물
 25 4중량부, 에틸렌 카보네이트 1중량부, 무기물(직경 10 μ m 이내의 크기를 가지는 SiO₂) 0.1중량부를 혼합한 가교제 용액과 혼합한 다음 180℃에서 40분 동안 표면 가교 반응시켰다. 그리고, 얻어진 생성물을 냉각시킨 후 분급하여 입경이 150 내지 850 μ m인 표면 가교된 고흡수성 수지 입자를 얻었다.

30 준비예 2

아크릴산 100중량부에 내부 가교제로 폴리에틸렌글리콜 다이아크릴레이트(중량 평균 분자량: 약 500g/mol) 0.4중량부와 AMA(allyl methacrylate) 0.02중량부 및 광개시제로 IRGACURE 819 0.01중량부를 혼합하여 단량체 용액을 제조하였다.

- 5 나머지 과정은 준비예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지를 제조한 뒤, 상기 베이스 수지 100중량부 대비 에틸렌 카보네이트 1중량부, 프로필렌 카보네이트 1중량부, 물 4.5중량부, 무기물(직경 200 내지 380 μ m의 SiO₂) 0.1중량부를 혼합하고, 190℃에서 50분 동안 표면 가교 반응시켰다. 그리고, 얻어진 생성물을 냉각시킨 후 분급하여 입경이 150 내지 850 μ m인 표면 가교된
- 10 고흡수성 수지 입자를 얻었다.

준비예 3

- 아크릴산 100중량부에 내부 가교제로 폴리에틸렌글리콜 다이아크릴레이트(중량 평균 분자량: 약 500g/mol) 0.5중량부와 AMA(allyl methacrylate) 0.02중량부 및 광개시제로 IRGACURE 819 0.01중량부를 혼합하여
- 15 단량체 용액을 제조하였다.

- 나머지 과정은 준비예 1과 동일한 방법으로 베이스 수지를 제조한 뒤, 상기 베이스 수지 100중량부 대비 에틸렌 카보네이트 1중량부, 프로필렌 카보네이트 1중량부, 물 5중량부, 무기물(직경 10 μ m 이내의 크기를 가지는 SiO₂) 0.1중량부를 혼합하고, 190℃에서 50분 동안 표면 가교 반응시켰다. 그리고, 얻어진 생성물을 냉각시킨 후 분급하여 입경이 150 내지 850 μ m인 표면 가교된
- 20 고흡수성 수지 입자를 얻었다.

함수율을 높인 고흡수성 수지 제조

- 25 상기 준비예의 고흡수성 수지 각 100g을, 하기 표 1에 정리된 조건으로 예열된 향온 향습기 안에 넣어, 고온 다습 환경에 노출시킴으로써 함수율을 증가시켰다.

다만, 비교예 5-1 내지 5-3의 경우, 고흡수성 수지 각 100g을, 하기 표 2에 정리된 양의 물을 스프레이 타입의 분무기를 이용하여 분무하였다.

실험예: 각 고흡수성 수지의 물성 측정

응집체 함량

상기와 같이 함수율을 높인 고흡수성 수지를 다시 분급하여, 850 μ m 이상 직경을 가지는 응집체를 골라내고, 고흡수성 수지 100g 당, 응집체의 함량(g)을 측정하였다.

함수율

상기 준비예, 실시예, 및 비교예의 각 고흡수성 수지를, 알루미늄 접시에 각각 5g씩 올린 후, 140℃의 조건으로 10분간 건조하고, 다시 질량을 측정하여, 감소된 질량을 물의 양으로 간주, 함수율(중량%)을 계산하였다.

보수능 (CRC, Centrifugal Retention Capacity)

보수능의 측정은 EDANA 법 WSP 241.3을 기준으로 하였다. 준비된 고흡수성 수지 시료 0.2 g을 티백에 넣고 0.9 % 염수 용액에 30분간 침전한다. 이후 250G (gravity)의 원심력으로 3분간 탈수한 후 염수 용액이 흡수된 양을 측정하였다.

가압 흡수능 (AUP, Absorption Under Pressure)

가압 흡수능(AUP)의 측정은 EDANA 법 WSP 241.3을 기준으로 하였다. 준비된 고흡수성 수지 시료 0.9 g을 EDANA에서 규정하는 실린더에 넣고 피스톤과 추로 0.7psi의 압력을 가한다. 후에 0.9 % 염수 용액을 60분간 흡수한 양을 측정하였다.

가압 흡수능 (AUL, Absorption Under Load)

가압 흡수능(AUL)은 300 ~ 600 μ m으로 분급된 고흡수성 수지 시료 0.16g을 실린더에 넣고 피스톤과 추로 0.9psi의 압력을 가한 후에 0.9% 염수 용액을 60분간 흡수한 양을 측정하는 방식으로 측정하였다.

생리 식염수 흐름 유도성 (SFC: Saline Flow Conductivity)

미국특허 공개번호 제2009-0131255호의 column 16의 [0184] 내지

[0189]에 개시된 방법에 따라 측정하였다.

겔 베드 투과율 (GBP: Gel Bed Permeability)

한국특허 출원번호 제10-2014-7018005호에 기재된 방법에 따라

5 측정하였다.

【표 1】

	상대 습도	온도	노출 시간
	(RH%)	(℃)	(min)
준비예 1	-	-	-
실시예 1-1	75	70	2.5
실시예 1-2	75	70	5
준비예 2	-	-	-
실시예 2-1	75	70	2.5
실시예 2-2	75	70	5
준비예 3			
실시예 3-1	75	70	2.5
실시예 3-2	75	70	5
실시예 3-3	75	70	7
준비예 3	-	-	-
실시예 4-1	50	70	5
실시예 4-2	60	70	5
실시예 4-3	60	70	10
실시예 4-4	75	45	5
비교예 4-1	80	70	5
비교예 4-2	75	80	5

【표 2】

	물 투입량
	(g)
준비예 2	-
비교예 5-1	8
비교예 5-2	12
비교예 5-3	11

【표 3】

	함수율	함수율 증감	응집체 발생량	CRC	0.7 psi AUP	SFC	(Δ CRC+ Δ AUP)
	(%)	(%point)	(g/100g)	(g/g)	(g/g)	(10^{-7} cm ³ · sec/g)	(g/g)
준비예 1	0.7	-	-	26.7	23.6	92	-
실시예 1-1	1.5	0.8	0	26.7	23.5	92	0.1
실시예 1-2	2.9	2.2	0	26.6	23.1	92	0.3
	함수율	함수율 증감	응집체 발생량	CRC	0.9 psi AUL	GBP	(Δ CRC+ Δ AUL)
	(%)	(%point)	(g/100g)	(g/g)	(g/g)	(Darcy)	(g/g)
준비예 2	0.5	-	-	29	19.2	49	-
실시예 2-1	1.7	1.2	0	28.7	19.1	47	0.2
실시예 2-2	2.5	2	0	28.8	18.7	48	0.3
	함수율	함수율 증감	응집체 발생량	CRC	0.7 psi AUP	SFC	(Δ CRC+ Δ AUP)
	(%)	(%point)	(g/100g)	(g/g)	(g/g)	(10^{-7} cm ³ · sec/g)	(g/g)
준비예 3	0.2	-	-	28.7	25	50	-
실시예 3-1	1.6	1.4	0	28.5	24.8	51	0.4

실시예 3-2	2.3	2.1	0	28.3	24.7	50	0.5
실시예 3-3	3.2	3	0	28.1	24.3	50	0.8
준비예 3	0.4	-	-	28.5	25.2	47	-
실시예 4-1	0.5	0.1	0	28.5	25.1	46	0
실시예 4-2	1	0.6	0	28.4	25.2	47	0.1
실시예 4-3	1.3	0.9	0	28.4	25	47	0.2
실시예 4-4	0.7	0.3	0	28.5	25.1	48	0.1
비교예 4-1	3.2	2.8	4.2	27.5	24.7	42	0.6
비교예 4-2	2.5	2.1	1.2	27.8	24.9	45	0.4
	함수율	함수율 증감	응집체 발생량	CRC	0.9 psi AUL	GBP	(Δ CRC+ Δ AUL)
	(%)	(%point)	(g/100g)	(g/g)	(g/g)	(Darcy)	(g/g)
준비예 2	0.4	-	-	31.6	20.6	55	-
비교예 5-1	2.2	1.8	8	30.7	19.1	50	1.2
비교예 5-2	3.2	2.8	12	28.5	17.1	48	3.3
비교예 5-3	3.3	2.9	11	28.4	17.5	45	3.2

상기 표 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른, 고흡수성 수지는, 습윤 과정을 거치면서 함수율이 효과적으로 증가되면서도, 응집체가 발생하지 않은 것을 명확히 확인할 수 있다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

- A) 중합 개시제 및 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 가지는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여, 함수겔상 중합체를 형성하는 단계;
- 5 B) 상기 함수겔상 중합체를 건조, 분쇄, 및 분급하여, 베이스 수지 분말을 형성하는 단계;
- C) 표면 가교제의 존재 하에, 열처리를 통해 상기 베이스 수지 분말을 표면 가교하여, 고흡수성 수지 입자를 형성하는 단계; 및
- 10 D) 상기 고흡수성 수지 입자를, 50RH% 이상 80RH% 미만의 상대 습도 및 40℃ 이상 80℃ 미만의 온도 조건에 노출시키는 습윤 단계를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 2】

- 15 제1항에 있어서,
상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인, 고흡수성 수지의 제조 방법:
- [화학식 1]
- $$R^1-COOM^1$$
- 20 상기 화학식 1에서,
R¹는 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 알킬 그룹이고,
M¹는 수소원자, 1가 또는 2가 금속, 암모늄기 또는 유기 아민염이다.

【청구항 3】

- 25 제1항에 있어서,
상기 내부 가교제는,
N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 트리메틸롤프로판 트리(메타)아크릴레이트,
에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트,
프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜
30 디(메타)아크릴레이트, 부탄디올 디(메타)아크릴레이트, 부틸렌글리콜

- 디(메타)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 헥산디올
 디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜 디(메타)아크릴레이트,
 트리프로필렌글리콜 디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜
 디(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린
 5 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 트리아릴아민,
 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 펜타에리스리톨 트리알릴 에테르, 프로필렌
 글리콜, 글리세린, 및 에틸렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종
 이상을 포함하는, 고흥수성 수지의 제조 방법.

10 【청구항 4】

제1항에 있어서,
 상기 내부 가교제는, 단량체 중량 대비 1,000 내지 10,000ppmw으로
 사용되는, 고흥수성 수지의 제조 방법.

15 【청구항 5】

- 제1항에 있어서,
 상기 표면 가교제는;
 탄소수 3 내지 10의 알킬렌 카보네이트, 탄소수 2 내지 10인 다가 알콜,
 탄소수 1 내지 10의 아미노 알콜, 탄소수 2 내지 10의 옥세탄 화합물, 탄소수 2
 20 내지 10의 에폭시 화합물, 탄소수 2 내지 10의 다가 아민 화합물, 칼슘
 수산화물, 마그네슘 수산화물, 알루미늄 수산화물, 철 수산화물, 칼슘 염화물,
 마그네슘 염화물, 알루미늄 염화물, 및 철 염화물로 이루어진 군에서 선택되는
 1종 이상을 포함하는;
 고흥수성 수지의 제조방법.

25

【청구항 6】

제1항에 있어서,
 상기 C) 단계는, 180℃ 내지 250℃에서 수행되는, 고흥수성 수지의 제조
 방법.

30

【청구항 7】

제1항에 있어서,

상기 D) 단계는, 1 내지 15분 간 진행되는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

5 【청구항 8】

제1항에 있어서,

상기 D) 단계는, 50RH% 이상 75RH% 이하의 상대 습도 및 40℃ 이상 75℃ 이하의 온도 조건에서 진행되는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

10 【청구항 9】

적어도 일부가 중화된 산성기를 가지는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 내부 가교제에 의해 중합 및 가교되어 있고, 표면 가교제에 의해 개질된 표면 가교층을 구비한, 표면 가교 수지를 포함하며;

함수율이 0.1중량% 내지 10중량%인;

15 고흡수성 수지.

【청구항 10】

제9항에 있어서,

입자의 입경이 150 μ m 이상 850 μ m 미만인 표면 가교 수지를 포함하며,

20 입경이 850 μ m 이상인 응집체의 함량이 1중량% 이하인,

고흡수성 수지.

【청구항 11】

제9항에 있어서,

25 EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정한 원심 분리 보수능(CRC)이 20g/g 이상인, 고흡수성 수지.

【청구항 12】

제9항에 있어서,

30 0.7psi 가압 흡수능(AUP)이 15g/g 이상인, 고흡수성 수지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/015429

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J 3/24; C08F 2/00; C08F 2/10; C08F 220/06; C08J 3/12; C08J 3/075; C08F 20/06

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: superabsorbent resin, polymerization initiator, internal crosslinking agent, ethylene, crosslinking polymer, aqueous gel, wettability, relative humidity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0052480 A (LG CHEM, LTD.) 12 May 2017 See claims 1, 9, paragraphs [0014]-[0017], [0025]-[0027], [0043], [0059]-[0067], [0116]-[0120], [0135]-[0142]; tables 3, 4.	1-12
A	KR 10-1728490 B1 (LG CHEM, LTD.) 19 April 2017 See abstract; claims 1-9.	1-12
A	KR 10-0363147 B1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 11 December 2002 See the entire document.	1-12
A	WO 2009-048160 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 16 April 2009 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2015-0090067 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 05 August 2015 See the entire document.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 MARCH 2019 (15.03.2019)

Date of mailing of the international search report

15 MARCH 2019 (15.03.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/015429

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2017-0052480 A	12/05/2017	CN 107207745 A	26/09/2017
		EP 3225649 A1	04/10/2017
		US 0086362 B2	02/10/2018
		US 2017-0354952 A1	14/12/2017
		WO 2017-078369 A1	11/05/2017
KR 10-1728490 B1	19/04/2017	CN 105492466 A	13/04/2016
		CN 105492466 B	18/08/2017
		EP 3015479 A1	04/05/2016
		EP 3015479 A4	14/12/2016
		EP 3015479 B1	14/03/2018
		JP 2016-529368 A	23/09/2016
		KR 10-2015-0024767 A	09/03/2015
		US 2016-0175813 A1	23/06/2016
		US 9433921 B2	06/09/2016
		WO 2015-030367 A1	05/03/2015
KR 10-0363147 B1	11/12/2002	BR 9900992 A	11/01/2000
		CN 1137159 C	04/02/2004
		CN 1234407 A	10/11/1999
		CN 1234738 C	04/01/2006
		CN 1495206 A	12/05/2004
		CN 1495206 C	04/01/2006
		DE 69935025 T2	18/10/2007
		EP 0942014 A2	15/09/1999
		EP 0942014 A3	24/05/2000
		EP 0942014 B1	31/01/2007
		JP 11-322846 A	26/11/1999
		JP 2009-173942 A	06/08/2009
		JP 4334655 B2	30/09/2009
		KR 10-1999-0077746 A	25/10/1999
		MY 129553 A	30/04/2007
		SG 75923 A1	24/10/2000
		TW 570933 B	11/01/2004
		US 6444744 B1	03/09/2002
WO 2009-048160 A1	16/04/2009	CN 101821323 A	01/09/2010
		CN 101821323 B	27/03/2013
		EP 2197944 A1	23/06/2010
		EP 2197944 B1	17/09/2014
		JP 2011-500874 A	06/01/2011
		JP 5558345 B2	23/07/2014
		US 2010-0261850 A1	14/10/2010
		US 8975339 B2	10/03/2015
KR 10-2015-0090067 A	05/08/2015	CN 104822735 A	05/08/2015
		CN 104822735 B	21/08/2018
		EP 2927264 A1	07/10/2015
		EP 2927264 A4	29/06/2016

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/015429

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
		JP 5883948 B2	15/03/2016
		US 2015-0322180 A1	12/11/2015
		US 9550843 B2	24/01/2017
		WO 2014-084281 A1	05/06/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08J 3/24(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 3/24; C08F 2/00; C08F 2/10; C08F 220/06; C08J 3/12; C08J 3/075; C08F 20/06

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, 중합 개시제, 내부 가교제, 에틸렌, 가교 중합, 함수겔, 습윤, 상대 습도

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0052480 A (주식회사 엘지화학) 2017.05.12 청구항 1, 9; 단락 [0014]-[0017], [0025]-[0027], [0043], [0059]-[0067], [0116]-[0120], [0135]-[0142]; 표 3, 4 참조.	1-12
A	KR 10-1728490 B1 (주식회사 엘지화학) 2017.04.19 요약; 청구항 1-9 참조.	1-12
A	KR 10-0363147 B1 (니폰 쇼쿠바이 컴파니 리미티드) 2002.12.11 전체 문헌 참조.	1-12
A	WO 2009-048160 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2009.04.16 전체 문헌 참조.	1-12
A	KR 10-2015-0090067 A (가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이) 2015.08.05 전체 문헌 참조.	1-12

☐ 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 신규성 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

2019년 03월 15일 (15.03.2019)

국제조사보고서 발송일

2019년 03월 15일 (15.03.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



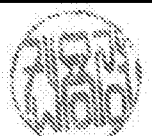
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

권용정

전화번호 +82-42-481-3371



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0052480 A	2017/05/12	CN 107207745 A EP 3225649 A1 US 0086362 B2 US 2017-0354952 A1 WO 2017-078369 A1	2017/09/26 2017/10/04 2018/10/02 2017/12/14 2017/05/11
KR 10-1728490 B1	2017/04/19	CN 105492466 A CN 105492466 B EP 3015479 A1 EP 3015479 A4 EP 3015479 B1 JP 2016-529368 A KR 10-2015-0024767 A US 2016-0175813 A1 US 9433921 B2 WO 2015-030367 A1	2016/04/13 2017/08/18 2016/05/04 2016/12/14 2018/03/14 2016/09/23 2015/03/09 2016/06/23 2016/09/06 2015/03/05
KR 10-0363147 B1	2002/12/11	BR 9900992 A CN 1137159 C CN 1234407 A CN 1234738 C CN 1495206 A CN 1495206 C DE 69935025 T2 EP 0942014 A2 EP 0942014 A3 EP 0942014 B1 JP 11-322846 A JP 2009-173942 A JP 4334655 B2 KR 10-1999-0077746 A MY 129553 A SG 75923 A1 TW 570933 B US 6444744 B1	2000/01/11 2004/02/04 1999/11/10 2006/01/04 2004/05/12 2006/01/04 2007/10/18 1999/09/15 2000/05/24 2007/01/31 1999/11/26 2009/08/06 2009/09/30 1999/10/25 2007/04/30 2000/10/24 2004/01/11 2002/09/03
WO 2009-048160 A1	2009/04/16	CN 101821323 A CN 101821323 B EP 2197944 A1 EP 2197944 B1 JP 2011-500874 A JP 5558345 B2 US 2010-0261850 A1 US 8975339 B2	2010/09/01 2013/03/27 2010/06/23 2014/09/17 2011/01/06 2014/07/23 2010/10/14 2015/03/10
KR 10-2015-0090067 A	2015/08/05	CN 104822735 A CN 104822735 B EP 2927264 A1 EP 2927264 A4	2015/08/05 2018/08/21 2015/10/07 2016/06/29

국제출원번호
PCT/KR2018/015429

PCT/KR2018/015429

공개일

서식 PCT/ISA/210 (대응특허 추가용지) (2015년 1월)