

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2023년 7월 20일 (20.07.2023) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호  
WO 2023/136481 A1

- (51) 국제특허분류:  
*C08J 3/24* (2006.01) *C08K 5/053* (2006.01)  
*C08J 3/12* (2006.01) *C08K 5/109* (2006.01)  
*C08F 2/50* (2006.01) *C08K 5/1515* (2006.01)  
*C08F 220/18* (2006.01) *C08J 9/08* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/020319
- (22) 국제출원일: 2022년 12월 14일 (14.12.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:  
10-2022-0004042 2022년 1월 11일 (11.01.2022) KR  
10-2022-0174059 2022년 12월 13일 (13.12.2022) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김민수 (KIM, Minsu); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한창훈 (HAN, Chang Hun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 원태영 (WON, Tae Young); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 손정민 (SOHN, Jungmin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이준의 (LEE, Junwee); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 류지혜 (RYU, Jihye); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT AND LAW FIRM); 06134 서울특별시 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, 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, ME, 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: METHOD FOR PREPARING SUPER ABSORBENT POLYMER

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a super absorbent polymer. More particularly, the present invention relates to a method for preparing a super absorbent polymer, in which, in a step of forming a water-containing gel polymer through foaming polymerization, the timing of adding a reducing agent is adjusted to improve absorption properties of the finally produced super absorbent polymer.

(57) 요약서: 본 발명은 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 발포 중합을 통한 함수겔 중합체의 형성 단계에서, 환원제의 투입 시점을 조절하여, 최종 제조되는 고흡수성 수지의 흡수 물성을 향상시킨 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다.



WO 2023/136481 A1

## 명세서

### 발명의 명칭: 고흡수성 수지의 제조 방법

#### 기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2022년 1월 11일자 한국 특허 출원 제10-2022-0004042호 및 2022년 12월 13일자 한국 특허 출원 제10-2022-0174059호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 고흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 발포 중합을 통한 함수겔 중합체의 형성 단계에서, 환원제의 투입 시점을 조절하여, 최종 제조되는 고흡수성 수지의 흡수 물성을 향상시킨 고흡수성 수지의 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 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제 및 찜질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.
- [6] 이러한 고흡수성 수지는 주로 기저귀나 생리대 등 위생재 분야에서 널리 사용되고 있다. 상기 위생재 내에서, 상기 고흡수성 수지는 펄프 내에 퍼진 상태로 포함되는 것이 일반적이다. 그런데, 최근 들어서는, 보다 얇은 두께의 기저귀 등 위생재를 제공하기 위한 노력이 계속되고 있으며, 그 일환으로서 펄프의 함량이 감소되거나, 더 나아가 펄프가 전혀 사용되지 않는 소위 펄프리스(pulpless) 기저귀 등의 개발이 적극적으로 진행되고 있다.
- [7] 이와 같이, 펄프의 함량이 감소되거나, 펄프가 사용되지 않은 위생재의 경우, 상대적으로 고흡수성 수지가 높은 비율로 포함되어, 고흡수성 수지 입자들이 위생재 내에 불가피하게 다층으로 포함된다. 이렇게 다층으로 포함되는 전체적인 고흡수성 수지 입자들이 보다 효율적으로 많은 양의 소변 등의 액체를 흡수하기 위해서는, 상기 고흡수성 수지가 기본적으로 높은 흡수 성능뿐 아니라 빠른 흡수 속도를 나타낼 필요가 있다.
- [8] 이에, 고흡수성 수지의 흡수능이나 흡수 속도 등의 물성을 향상시키기 위해 발포제를 사용하는 공정이 알려져 있으나, 중합 공정 중에서, 발포제에 의해 발생하는 CO<sub>2</sub>를 효과적으로 포집하지 못하고, 손실되어 발포 효율이 저하되는 문제가 있었다.

- [9] 발포 효율을 증가시키기 위해 발포제의 함량을 증량하여 사용하였으나, 이 경우에도 사용량 대비 목적하는 정도의 CO<sub>2</sub> 포집 효율을 구현하기 어려운 문제가 있었다. 이에, 발포제의 사용 효율을 향상시켜 목적하는 우수한 흡수 성능을 구현하기 위한 연구가 요구되고 있다.

[10]

## 발명의 상세한 설명 기술적 과제

- [11] 이에, 본 발명은 발포 중합을 통한 함수겔 중합체의 형성 단계에서, 환원제의 투입 시점을 조절하여, 함수겔 중합체의 겔화를 앞당겨 발포 중합 단계에서 발생하는 CO<sub>2</sub> 손실을 최소화하였으며, 이에 따라, 최종 제조되는 고흡수성 수지의 흡수 물성을 향상시킨 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[12]

## 과제 해결 수단

- [13] 상기 과제를 해결하기 위하여 본 발명은, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 아크릴산계 단량체, 내부 가교제, 발포제, 열중합 개시제 및 광중합 개시제를 혼합한 단량체 조성물을 제조하는 단계; 상기 단량체 조성물에 환원제를 투입하면서 동시에 광조사하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하여 베이스 수지 분말의 표면을 가교하는 단계를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법을 제공한다.

[14]

## 발명의 효과

- [15] 본 발명의 고흡수성 수지의 제조 방법에 따르면, 발포 중합을 통한 함수겔 중합체의 형성 단계에서, 환원제의 투입 시점을 조절함으로써, 함수겔 중합체의 겔화를 앞당겨 발포 중합 단계에서 발생하는 CO<sub>2</sub> 손실을 최소화하였으며, 이에 따라, 최종적으로 우수한 흡수 물성을 구현하는 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.

[16]

## 발명의 실시를 위한 형태

- [17] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다.

- [18] 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.

- [19] 제1, 제2, 제3 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는 데 사용되며, 상기 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [20] 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.
- [21] 본 명세서에 사용되는 용어 "중합체", 또는 "고분자"는 아크릴산계 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 40 중량% 이상의 중합체를 함수겔 중합체로 지칭할 수 있고, 이러한 함수겔 중합체가 분쇄 및 건조된 입자를 가교 중합체로 지칭할 수 있다.
- [22] 또한, 용어 "고흡수성 수지 분말"은 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체가 중합되고 내부 가교제에 의해 가교된 가교 중합체를 포함하는, 입자상의 물질을 일컫는다.
- [23] 또한, 용어 "고흡수성 수지"는 문맥에 따라 산성기를 포함하고 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체가 중합된 가교 중합체, 또는 상기 가교 중합체가 분쇄된 고흡수성 수지 입자로 이루어진 분말(powder) 형태의 베이스 수지를 의미하거나, 또는 상기 가교 중합체나 상기 베이스 수지에 대해 추가의 공정, 예를 들어 표면 가교, 미분 제조립, 건조, 분쇄, 분급 등을 거쳐 제품화에 적합한 상태로 한 것을 모두 포괄하는 것으로 사용된다.
- [24] 또한, 용어 "가교 중합체"란, 상기 아크릴산계 단량체와 내부 가교제의 존재 하에 가교 중합된 것을 의미하고, 상기 "베이스 수지 입자(분말)" 이란, 이러한 가교 중합체를 포함하는 입자형(분말형) 물질을 의미한다.
- [25]
- [26] 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 아크릴산계 단량체, 내부 가교제, 발포제, 열중합 개시제 및 광중합 개시제를 혼합한 단량체 조성물을 제조하는 단계; 상기 단량체 조성물에 환원제를 투입하면서 동시에 광조사하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계; 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하여 베이스 수지 분말의 표면을 가교하는 단계를 포함한다.
- [27]
- [28] 종래, 고흡수성 수지의 흡수능이나 흡수 속도 등의 물성을 향상시키기 위해 발포제를 사용하는 공정이 알려져 있으나, 중합 공정 중에서 발포제에 의해 발생하는 CO<sub>2</sub>를 효과적으로 포집하지 못하고 손실되어 발포 효율이 저하되는 문제가 있었다.

- [29] 특히, 발포 효율을 증가시키기 위해 발포제의 함량을 증량하여 사용하였으나, 이 경우에도 중합체의 겔화 이전에 발포제에 의해 발생된 CO<sub>2</sub>가 소실되어, 사용량 대비 목적하는 정도의 CO<sub>2</sub> 포집 효율을 구현하기 어려운 문제가 있었다.
- [30] 이에, 본 발명자들은 발포 중합을 통한 함수겔 중합체의 형성 단계에서, 환원제의 투입 시점을 조절하여, 함수겔 중합체의 겔화를 앞당겨 발포 중합 단계에서 발생하는 CO<sub>2</sub> 손실을 최소화할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [31] 본 발명에 따라 제조된 고흡수성 수지는 우수한 흡수 물성을 구현할 수 있으며, 특히, 우수한 유효 흡수능 및 빠른 흡수 속도를 가진다.
- [32]
- [33] 이하, 발명의 일 실시예에 따른 고흡수성 수지 제조 방법에 대하여 각 단계 별로 상세히 설명한다.
- [34]
- [35] (단량체 조성물의 준비 단계)
- [36] 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 아크릴산계 단량체, 내부 가교제, 발포제, 및 광중합 개시제를 혼합한 단량체 조성물을 제조하는 단계; 상기 단량체 조성물에 환원제를 투입하면서 동시에 광조사하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계를 포함한다.
- [37] 상기 중합체를 형성하는 단계는 발포제 및 내부 가교제의 존재 하에 단량체 조성물을 발포 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계이다. 상기 단계에서 발포제에 의해 발생된 CO<sub>2</sub>에 의해 함수겔 중합체 내 기공을 형성하여 표면적이 증가되며, 이에 따라 우수한 흡수 물성을 구현하게된다. 또한, 상기 단계에서, 내부 가교제에 의해 함수겔 중합체에 적정 가교 밀도를 구현하여 함수겔 중합체의 적정 강도를 구현할 수 있게된다.
- [38] 특히, 단량체 조성물에 환원제를 투입하면서 동시에 광조사를 수행함으로써, 환원제에 의한 겔화 속도를 가속화하여, 발포제에 의해 발생된 CO<sub>2</sub>를 함수겔 중합체 내에 효과적으로 포집하여 우수한 흡수 물성을 구현할 수 있게된다.
- [39]
- [40] 먼저, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 아크릴산계 단량체, 내부 가교제, 발포제 및 광중합 개시제를 혼합한 단량체 조성물을 제조한다.
- [41] 상기 아크릴산계 단량체는 고흡수성 수지의 제조에 통상적으로 사용되는 임의의 단량체일 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 아크릴산계 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:
- [42] [화학식 1]
- [43]  $R_1-COOM'$
- [44] 상기 화학식 1에서,
- [45]  $R_1$ 는 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 알킬 그룹이고,
- [46]  $M'$ 는 수소원자, 1가 또는 2가 금속, 암모늄기 또는 유기 아민염이다.

- [47] 바람직하게는, 상기 아크릴산계 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 및 이들 산의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 이처럼 아크릴산계 단량체를 사용할 경우 흡수성이 향상된 고흡수성 수지를 얻을 수 있어 유리하다. 이 밖에도 상기 단량체로는 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염; (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및 (N,N)-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4급화물;로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [48] 여기서, 상기 아크릴산계 단량체는 산성기를 가지며, 상기 산성기의 적어도 일부가 중화액을 사용하여 부분적으로 중화된다. 바람직하게는 상기 단량체는 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화암모늄 등과 같은 알칼리 물질로 부분적으로 중화될 수 있다.
- [49] 이때, 상기 단량체의 중화도는 65 내지 75 몰%, 또는 60 내지 70 몰%일 수 있다. 상기 중화도의 범위는 최종 물성에 따라 달라질 수 있지만, 중화도가 지나치게 높으면 중화된 단량체가 석출되어 중합이 원활하게 진행되기 어려울 수 있으며, 반대로 중화도가 지나치게 낮으면 고분자의 흡수성이 크게 떨어질 뿐만 아니라 취급하기 곤란한 탄성 고무와 같은 성질을 나타낼 수 있다.
- [50]
- [51] 본 명세서에서 사용하는 용어 "내부 가교제"는 베이스 수지의 표면을 가교시키는 위한 "표면 가교제"와 구분짓기 위해 사용하는 용어로, 상술한 수용성 아크릴산계 단량체들의 불포화 결합을 가교시켜 중합시키는 역할을 한다. 상기 단계에서의 가교는 표면 또는 내부 구분 없이 진행되나, 후술하는 베이스 수지의 표면 가교 공정에 의해, 최종 제조된 고흡수성 수지의 입자 표면은 표면 가교제에 의해 가교된 구조로 이루어져 있고, 내부는 상기 내부 가교제에 의해 가교된 구조로 이루어져있게 된다.
- [52] 상기 내부 가교제는 다관능성 성분이 사용될 수 있으며, 예를 들어, N,N'-메틸렌비스아크릴아미드, 트리메틸올프로판 트리(메트)아크릴레이트, 에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜(메트)아크릴레이트, 프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜(메트)아크릴레이트, 부탄다이올다이(메트)아크릴레이트, 부틸렌글리콜다이(메트)아크릴레이트, 디에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 헥산다이올다이(메트)아크릴레이트,

트리에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 트리프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리스리톨 펜타아크릴레이트, 글리세린 트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리스리톨 테트라아크릴레이트, 트리아릴아민, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 프로필렌 글리콜, 글리세린, 및 에틸렌카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트가 사용될 수 있다.

- [53] 상기 내부 가교제는 상기 아크릴산계 단량체 중량 대비 100 ppmw 내지 10,000 ppmw로 사용될 수 있다. 상기 함량 범위로 포함되어 충분한 가교로 적정 수준 이상의 강도를 구현할 수 있으며, 적정 가교 구조의 도입으로 충분한 보수능을 구현할 수 있게 된다. 바람직하게는, 100 ppmw 이상, 200 ppmw 이상, 300 ppmw 이상 또는 600 ppmw 이상이고, 10,000 ppmw 이하, 9,000 ppmw 이하, 7,000 ppmw 또는 5,000 ppmw 이하이고, 200 ppmw 내지 9,000 ppmw, 300 ppmw 내지 7,000 ppmw 또는 600 ppmw 내지 6,000 ppmw 으로 포함될 수 있다. 상기 내부 가교제의 함량이 지나치게 낮을 경우 가교가 충분히 일어나지 않아 적정 수준 이상의 강도 구현이 어려울 수 있고, 상기 내부 가교제의 함량이 지나치게 높을 경우 내부 가교 밀도가 높아져 원하는 보수능의 구현이 어려울 수 있다.

[54]

- [55] 상기 발포제는, 상기 발포제는 단량체 조성물 내의 아크릴산계 단량체과 반응하여 CO<sub>2</sub>를 발생시켜 함수겔 중합체 내 적정 기공을 형성하여 함수겔 중합체의 표면적을 증가시키는 성분이며, 이에 따라 수지의 흡수 물성을 향상시킨다. 구체적으로, 후술하는 바와 같이 광조사와 동시에 투입되는 환원제에 의해 겔화가 촉진되어, 발포제에 의해 발생된 CO<sub>2</sub>를 효과적으로 포집할 수 있게 된다. 이에 따라, 상대적으로 소량의 발포제로도 목적하는 정도의 우수한 CO<sub>2</sub> 포집 효과를 구현할 수 있게 된다.

- [56] 상기 발포제로는, 예를 들어, 탄산염을 사용할 수 있으며, 일례로 소듐 비카보네이트(sodium bicarbonate), 소듐 카보네이트(sodium carbonate), 포타슘 비카보네이트(potassium bicarbonate), 포타슘 카보네이트(potassium carbonate), 칼슘 비카보네이트(calcium bicarbonate), 칼슘 카보네이트(calcium carbonate), 마그네슘 비카보네이트(magnesium bicarbonate) 또는 마그네슘 카보네이트(magnesium carbonate)를 사용할 수 있다. 바람직하게는, 소듐 비카보네이트를 사용할 수 있다.

- [57] 상기 발포제는, 상기 아크릴산계 단량체에 대하여 500 ppmw 내지 3,000 ppmw로 포함될 수 있으며, 상대적으로 적은 함량으로도 후술하는 환원제에 의해 CO<sub>2</sub>를 효과적으로 포집할 수 있다. 바람직하게는, 상기 발포제는 500 ppmw 이상, 800 ppmw 이상, 1,000 ppmw 이상 또는 1,500 ppmw 이상이고, 3,000 ppmw 이하, 2,500 ppmw 이하, 2,000 ppmw 이하, 800 ppmw 내지 2,500 ppmw 또는 1,000 ppmw 내지 2,000 ppmw로 포함될 수 있다. 상기 발포제의 함량이 지나치게 낮을

경우 CO<sub>2</sub> 발생량이 작아 목적하는 흡수 물성의 향상 효과가 미미하며, 상기 발포제의 함량이 지나치게 높을 경우 기공이 너무 많아져 고흡수성 수지의 겔 강도가 떨어지고, 흡수하는 능력인 흡수능이 감소하고, 밀도가 작아져 유통과 보관에 문제를 초래할 수 있고, 특히 분쇄하는 공정에서 미분이 증가할 수 있다.

[58]

[59] 상기 광중합 개시제로는, 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토펜온(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤( $\alpha$ -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 그 중 한편, 아실포스핀의 구체예로는 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 페닐비스(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀 옥사이드, 에틸(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스핀에이트 등을 들 수 있다. 보다 다양한 광개시제에 대해서는 Reinhold Schwalm 저서인 "UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)" p115에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다. 바람직하게는, 아실포스핀(acyl phosphine)이 사용될 수 있다.

[60] 이러한 광중합 개시제는, 상기 아크릴산계 단량체 중량 대비 50 ppmw 내지 10,000 ppmw, 바람직하게는, 50 ppmw 내지 5,000 ppmw, 또는 100 ppmw 내지 3,000 ppmw로 첨가될 수 있다. 상기 광중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 중합 속도가 느려질 수 있고 최종 제품에 잔존 모노머가 다량으로 추출될 수 있어 바람직하지 않다. 반대로, 상기 광중합 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.

[61]

[62] 상기 열중합 개시제로는, 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소, 및 아스코르빈산으로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 화합물이 사용될 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제로는 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>) 등을 예로 들 수 있다. 또한, 아조(Azo)계 개시제로는 2,2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염(2,2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2,2-아조비스-(N,N-디메틸렌)이소부티라마이딘 디하이드로클로라이드(2,2-azobis-(N,N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴(2-(carbamoylazo)isobutyronitril), 2,2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride),

4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등을 예로 들 수 있다. 보다 다양한 열 중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 "Principle of Polymerization(Wiley, 1981년)"의 203 페이지에 개시되어 있으며, 이를 참조할 수 있다. 바람직하게는 과황산염계 개시제가 사용될 수 있다.

- [63] 이러한 열중합 개시제는, 상기 아크릴산계 단량체 중량 대비 50 ppmw 내지 5,000 ppmw, 바람직하게는, 100 ppmw 내지 3,000 ppmw, 또는 500 ppmw 내지 2,500 ppmw로 첨가될 수 있다. 상기 열중합 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.

[64]

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

- [66] 상기 계면활성제는 상기 발포제의 균일한 분산을 유도하여 발포시 균일한 발포로 겔 강도가 낮아지거나 밀도가 낮아지는 것을 방지하게 한다. 상기 계면활성제로는 음이온계 계면활성제를 사용하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 계면활성제는  $\text{SO}_3^-$  음이온을 포함하는 것으로, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 사용할 수 있다.

- [67] [화학식 2]

- [68]  $\text{R-SO}_3\text{Na}$

- [69] 상기 화학식 2에서,

- [70] R은 탄소수 8 내지 16의 알킬이다.

- [71] 또한, 상기 계면활성제는 상기 아크릴산계 단량체 중량 대비 300 ppmw 이하로 사용하는 것이 바람직하다. 상기 계면활성제의 사용량이 300 ppmw를 초과할 경우, 고흡수성 수지에 계면활성제의 함량이 많아져 바람직하지 않다. 또한, 상기 계면활성제는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 중량 대비 100 ppmw 이상, 또는 150 ppmw 이상으로 사용하는 것이 바람직하다.

[72]

- [73] 그리고, 이러한 단량체 조성물은 전술한 단량체, 발포제, 개시제 등의 원료 물질들이 용매에 용해된 용액의 형태로 준비될 수 있다.

- [74] 이때 사용 가능한 용매로는 전술한 원료 물질들을 용해시킬 수 있는 것이라면 그 구성의 한정 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 용매로는 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 자일렌,

부티로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트, N,N-디메틸아세트아미드, 또는 이들의 혼합물 등 사용될 수 있다.

[75]

[76] (중합 단계)

[77] 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은, 전술한 성분들을 포함하는 단량체 조성물에 환원제를 투입하면서 동시에 광조사하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계를 포함한다.

[78] 종래에 환원제를 사용하지 않는 경우, 발포 중합에서 발생된 CO<sub>2</sub>가 쉽게 소실되어 목적하는 정도의 충분한 포집 효과를 구현하기 어려운 문제가 있었다.

[79] 본 발명은 상기 단계에서 단량체 조성물에 환원제를 투입하면서 동시에 광조사를 수행함으로써, 환원제에 의한 겔화 속도를 가속화하여, 발포제에 의해 발생된 CO<sub>2</sub>를 함수겔 중합체 내에 효과적으로 포집하여 우수한 흡수 물성을 구현할 수 있게된다.

[80] 구체적으로, 상기 단량체 조성물의 중합을 통한 함수겔 중합체의 형성 단계는 광중합의 방법으로 진행되며, 광중합에 있어서 광조사 시점에 동시에 환원제가 투입된다.

[81] 상기 중합 방법의 비제한적인 예로는, 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 진행될 수 있다. 예를 들어, 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 상기 단량체 조성물이 벨트 상으로 토출될 때, 벨트에는 광조사가 수행될 수 있도록 별도의 광원이 함께 배치될 수 있으며, 상기 환원제는 단량체 조성물이 벨트 상으로 토출될 때 투입된다. 상기 환원제의 투입은 단량체 조성물에 고루 분사하는 방식으로 수행되며, 예를 들어, 컨베이어 벨트에서 단량체 조성물이 토출될 때, 반응기에 구비된 소정의 디스펜서를 통해 단량체 조성물에 고루 분사되는 방법을 통해 투입될 수 있다.

[82] 한편, 환원제가 광조사와 동시에 투입되는 것이 아닌 환원제를 단량체 조성물 내에 먼저 포함하는 경우, 조성물 내에서 환원제와 열중합 개시제의 Redox 반응으로 광중합 개시 전에 단량체의 중합 반응이 개시되게 되며, 이에 따라, 단량체 조성물 내에서 중합체가 일부 형성되어 후행하는 광조사 중합을 위한 단량체 조성물의 토출이 어려워질 수 있다.

[83] 이와 같이, 이동 가능한 컨베이어 벨트가 구비된 반응기에서 상기 단량체 조성물에 대하여 광중합을 진행하는 경우에는 시트 형태의 함수겔 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 0.5 내지 10 cm의 두께로 조절되는 것이 바람직하다.

[84]

[85] 상기 환원제로는, 예를 들어, 소듐 설파이트, 포타슘 설파이트, 암모늄 설파이트, 소듐 하이드로젠 설파이트, 포타슘하이드로젠 설파이트, 암모늄

하이드로젠 설페이트, 소듐 메타비설페이트, 포타슘 메타비설페이트, 포름산, 옥살산, 과산화수소 및 아스코르브산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이 사용될 수 있으며, 바람직하게는, 포타슘 메타비설페이트, 소듐 메타비설페이트, 아스코르브산이 사용될 수 있다.

- [86] 상기 환원제는, 상기 아크릴산계 단량체에 대하여 100 ppmw 내지 3,000 ppmw로 포함될 수 있으며, 상기 함량 범위로 포함되어 효과적으로 CO<sub>2</sub>를 포집할 수 있게 한다. 바람직하게는, 100 ppmw 내지 2,500 ppmw, 200 ppmw 내지 2,000 ppmw 또는 300 ppmw 내지 1,000 ppmw 로 포함될 수 있다. 상기 환원제의 함량이 지나치게 낮을 경우 CO<sub>2</sub> 포집 효율이 저하되며, 목적하는 정도의 흡수 속도를 구현하기 어렵고, 상기 환원제의 함량이 지나치게 높을 경우 열중합 개시제가 많이 소진되어 잔여 단량체(residue monomer)가 많이 존재할 수 있다.

[87]

- [88] 이와 같은 방법으로 얻어진 함수겔 중합체의 통상 함수율은 40 중량% 내지 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔 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 5 분을 포함하여 20 분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

[89]

- [90] (건조, 분쇄 및 분급 단계)

- [91] 다음으로, 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지를 형성하는 단계를 포함한다.

- [92] 구체적으로, 상기 얻어진 함수겔 중합체를 건조하는 단계를 수행한다. 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 상기 함수겔 중합체를 조분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.

[93]

- [94] 이때, 사용되는 분쇄기는 구성의 한정은 없으나, 구체적으로, 수직형 절단기(Vertical pulverizer), 터보 커터(Turbo cutter), 터보 글라인더(Turbo grinder), 회전 절단식 분쇄기(Rotary cutter mill), 절단식 분쇄기(Cutter mill), 원판 분쇄기(Disc mill), 조각 파쇄기(Shred crusher), 파쇄기(Crusher), 초퍼(chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.

- [95] 이때 조분쇄 단계는 함수겔 중합체의 입경이 2 내지 10mm로 되도록 분쇄할 수 있다. 입경이 2 mm 미만으로 분쇄하는 것은 함수겔 중합체의 높은 함수율로 인해 기술적으로 용이하지 않으며, 또한 분쇄된 입자 간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있다. 한편, 입경이 10 mm 초과로 분쇄하는 경우, 추후 이루어지는

건조 단계의 효율 증대 효과가 미미할 수 있다.

[96]

[97] 상기와 같이 조분쇄되거나, 혹은 조분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는 150 내지 250 °C일 수 있다. 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. 따라서 바람직하게 상기 건조는 150 내지 200 °C의 온도에서, 더욱 바람직하게는 170 내지 195 °C의 온도에서 진행될 수 있다.

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

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

[100]

[101] 다음으로, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체를 분쇄하는 단계를 수행한다.

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

[103]

[104] 그리고, 이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흡수성 수지 입자의 물성을 관리하기 위해, 분쇄 후 얻어지는 중합체 입자를 입경에 따라 분급하는 별도의 과정을 거칠 수 있다. 바람직하게는 입경이 150 내지 850 $\mu\text{m}$ 인 중합체를 분급하여, 이와 같은 입경을 가진 중합체 입자에 대해서만 표면 가교 반응 단계를 거쳐 제품화할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 분급이 진행된 베이스 수지는 150 내지 850 $\mu\text{m}$ 의 입경을 가지며, 300 내지 600 $\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 입자를 50 중량% 이상 포함할 수 있다.

[105]

[106] (표면 가교 단계)

[107] 다음으로, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은, 표면 가교 존재 하에, 상기 베이스 수지를 열처리하여 베이스 수지의 표면의 일부를

가교하는 단계를 더 포함한다.

- [108] 상기 표면 가교 단계는 표면 가교제의 존재 하에 상기 베이스 수지의 표면에 가교 반응을 유도하는 것으로, 가교되지 않고 표면에 남아 있던 아크릴산계 단량체의 불포화 결합이 상기 표면 가교제에 의해 가교되게 되어, 표면 가교 밀도가 높아진 고흡수성 수지가 형성된다.
- [109] 구체적으로, 표면 가교제의 존재하여 열처리 공정으로 표면 가교층이 형성될 수 있으며, 상기 열처리 공정은 표면 가교 밀도, 즉 외부 가교 밀도는 증가하게 되는 반면 내부 가교 밀도는 변화가 없어, 제조된 표면 가교층이 형성된 고흡수성 수지는 내부보다 외부의 가교 밀도가 높은 구조를 갖게 된다.
- [110]
- [111] 상기 표면 가교 단계에서, 표면 가교제 외에 알코올계 용매 및 물을 포함하는 표면 가교제 조성물을 사용할 수 있다.
- [112] 한편, 상기 표면 가교제 조성물에 포함되는 표면 가교제로는 기존부터 고흡수성 수지의 제조에 사용되던 가교제 성분이라면 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 표면 가교제는 에틸렌 글리콜, 프로필렌 글리콜, 1,3-프로판디올, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 2-메틸-1,3-프로판디올, 2,5-헥산디올, 2-메틸-1,3-펜탄디올, 2-메틸-2,4-펜탄디올, 트리프로필렌 글리콜 및 글리세롤로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 폴리올; 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 1 종 이상의 카보네이트계 화합물; 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르 등의 에폭시 화합물; 옥사졸리디논 등의 옥사졸린 화합물; 폴리아민 화합물; 옥사졸린 화합물; 모노-, 디- 또는 폴리옥사졸리디논 화합물; 또는 환상 우레아 화합물; 등을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상술한 내부 가교제와 동일한 것이 사용될 수 있고, 예를 들어, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르 등의 알킬렌글리콜의 디글리시딜 에테르계 화합물이 사용될 수 있다.
- [113] 이러한 표면 가교제는 베이스 수지 분말 100 중량부에 대하여 0.001 내지 2 중량부로 사용될 수 있다. 바람직하게는, 0.005 중량부 이상, 0.01 중량부 이상, 또는 0.02 중량부 이상이고, 0.5 중량부 이하, 0.3 중량부 이하의 함량으로 사용될 수 있다. 표면 가교제의 함량 범위를 상술한 범위로 조절하여 우수한 흡수 성능 및 통액성 등 제반 물성을 나타내는 고흡수성 수지를 제조할 수 있다.
- [114]
- [115] 한편, 상기 표면 가교제는 이를 포함하는 표면 가교제 조성물 상태로 베이스 수지에 첨가되는데, 이러한 표면 가교제 조성물의 첨가 방법에 대해서는 그 구성의 특별한 한정은 없다. 예를 들어, 표면 가교제 조성물과, 베이스 수지를 반응조에 넣고 혼합하거나, 베이스 수지에 표면 가교제 조성물을 분사하는 방법, 연속적으로 운전되는 믹서에 베이스 수지와 표면 가교제 조성물을 연속적으로 공급하여 혼합하는 방법 등을 사용할 수 있다.
- [116] 그리고, 상기 표면 가교제 조성물은 매질로서 물 및/또는 친수성 유기 용매를

더 포함할 수 있다. 이로서, 표면 가교제 등이 베이스 수지 상에 골고루 분산될 수 있는 이점이 있다. 이때, 물 및 친수성 유기 용매의 함량은 표면 가교제의 고른 용해/분산을 유도하고 베이스 수지의 뭉침 현상을 방지함과 동시에 표면 가교제의 표면 침투 깊이를 최적화하기 위한 목적으로 베이스 수지 100 중량부에 대한 첨가 비율을 조절하여 적용할 수 있다.

[117]

[118] 상기 표면 가교 단계는, 110°C 내지 220°C, 혹은 110°C 내지 195°C의 온도에서 30분 이상 열처리하여 진행할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 표면 가교는 상술한 온도를 최고 반응 온도로 하여, 이로한 최고 반응 온도에서, 30 내지 80분, 혹은 40분 내지 70분 동안 열처리하여 표면 가교 반응을 진행할 수 있다.

[119] 이러한 표면 가교 공정 조건(특히, 승온 조건 및 반응 최고 온도에서의 반응 조건)의 충족에 의해 보다 우수한 가압 통액성 등의 물성을 적절히 충족하는 고흡수성 수지가 제조될 수 있다.

[120] 표면 가교 반응을 위한 승온 수단은 특별히 한정되지 않는다. 열매체를 공급하거나, 열원을 직접 공급하여 가열할 수 있다. 이때, 사용 가능한 열매체의 종류로는 스팀, 열풍, 뜨거운 기름과 같은 승온한 유체 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 또한 공급되는 열매체의 온도는 열매체의 수단, 승온 속도 및 승온 목표 온도를 고려하여 적절히 선택할 수 있다. 한편, 직접 공급되는 열원으로는 전기를 통한 가열, 가스를 통한 가열 방법을 들 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.

[121]

[122] 한편, 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법은 통액성 등의 추가적인 향상을 위해, 표면 가교시 황산알루미늄염 등의 알루미늄염 기타 다양한 다가 금속염을 더 사용할 수 있다. 이러한 다가 금속염은 최종 제조된 고흡수성 수지의 표면 가교층 상에 포함될 수 있다.

[123]

[124] (고흡수성 수지)

[125] 상술한 일 구현예에 따라 제조된 고흡수성 수지는 150 내지 850  $\mu\text{m}$ 의 입경을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 고흡수성 수지의 적어도 95 중량% 이상이 150 내지 850  $\mu\text{m}$ 의 입경을 가지며, 300 내지 600  $\mu\text{m}$ 의 입경을 갖는 입자를 50 중량% 이상 포함할 수 있으며, 150  $\mu\text{m}$  미만의 입경을 갖는 미분이 3 중량% 미만으로 될 수 있다.

[126] 상술한 일 구현예에 따라 제조된 고흡수성 수지는 우수한 흡수 물성을 구현하며, 특히, 우수한 흡수 속도 및 유효 흡수능을 나타낸다.

[127]

[128] 상기 고흡수성 수지는, 24.0°C에서의 볼텍스법에 따른 24.0°C에서의 흡수 속도(vortex time)가 60초 미만, 58초 이하, 55초 이하일 수 있다. 또한, 상기 흡수 속도는 그 값이 작을수록 우수하여 상기 흡수 속도의 하한은 이론상 0초이나,

일례로 5초 이상, 또는 10초 이상, 또는 20초 이상일 수 있다. 이때 상기 고흡수성 수지의 흡수속도를 측정하는 방법은 후술하는 실험예에서 보다 구체적으로 설명한다.

[129] 상기 고흡수성 수지는, 하기 수학적 식 1으로 계산되는 유효 흡수능(EFFC)이 26.5 g/g 이상이다. 상기 유효 흡수능은 바람직하게는, 26.6 g/g 이상, 26.8 g/g 이상이다.

[130] [수학적 식 1]

[131] 유효 흡수능(EFFC) = {보수능(CRC) + 0.7 psi 가압 흡수능(AUP)} / 2

[132] 여기서, 상기 보수능은, EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정한 원심분리 보수능(CRC)을 의미하며, 상기 보수능을 측정하는 방법은 후술하는 실험예에서 보다 구체적으로 설명한다.

[133] 상기 가압 흡수능은, EDANA 법 WSP 242.3에 따라 측정한 0.7 psi에서의 가압 흡수능(AUP)을 의미하며, 상기 가압 흡수능을 측정하는 방법은 후술하는 실험예에서 보다 구체적으로 설명한다.

[134]

[135] 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.

[136]

[137] [실시예 및 비교예]

[138] <고흡수성 수지의 제조>

[139] 실시예 1

[140] (제1 단계 - 단량체 조성물의 준비)

[141] 교반기, 온도계를 장착한 3L 유리 용기에 아크릴산 430g, 발포제로 소듐 비카보네이트 1,100 ppmw(아크릴산 대비), 내부 가교제로 프로필렌글리콜 다이(메트)아크릴레이트 6,000 ppmw(아크릴산 대비), 광중합 개시제로 아실포스핀 100 ppmw(아크릴산 대비), 열중합 개시제로 과황산나트륨 2,000 ppmw(아크릴산 대비), 30% NaOH 수용액 600g, 상온(25±1°C)에서 혼합하여, 전체 고형분 함량이 40 wt%인 단량체 조성물을 제조하였다(아크릴산의 중화도: 70 몰%).

[142] 이후, 상기 단량체 조성물을 폭 10 cm, 길이 2 m의 벨트가 50 cm/min의 속도로 회전하는 컨베이어 벨트 상에 500 ~ 2000 mL/min의 속도로 공급하였으며, 상기 컨베이어 벨트 상에 단량체 조성물이 토출되는 부분에 소정의 디스펜서로 환원제 성분으로 소듐 메타비설파이트 400 ppmw(아크릴산 대비)를 토출되는 단량체 조성물에 균일하게 분사하는 방식으로 첨가하였다. 그리고, 상기 단량체 조성물의 공급과 동시에 1분 동안 광조사하여 중합을 진행하였다.

[143] 이후, 상기 함수겔 중합체 홀 사이즈(hole size)가 16mm의 초퍼로 조분쇄하고, 이를 상하로 풍량 전이가 가능한 오븐에 투입하여 190°C에서 30분 동안 열풍

건조하였다.

[144] 다음으로, 상기 건조체를 편밀 분쇄기에 투입하여 분쇄하고, 다음으로 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 $\mu$ m의 입자 크기를 갖는 아크릴산계 베이스 수지 분말을 얻었다.

[145] 이후, 제조된 베이스 수지 분말 100 g에 대해, 표면 가교 용액(에틸렌 카보네이트 1.0g, 프로필렌 글리콜 0.8g 및 물 3.5g)를 분사하고 상온에서 교반하여 베이스 수지 분말 상에 표면 가교액이 고르게 분포하도록 30초 동안 300 rpm으로 교반하며 혼합하였다.

[146] 이어서, 표면 가교 용액과 아크릴계 베이스 수지 분말을 포함하는 혼합물을 표면 가교 반응기에 넣고 표면 가교 반응을 진행하였다. 이러한 표면 가교 반응기 내에서, 베이스 수지 분말은 80°C 근방의 초기 온도에서 점진적으로 승온되는 것으로 확인되었고, 30분 경과 후에 195°C의 반응 최고 온도에 도달하도록 조작하였다. 이러한 반응 최고 온도에 도달한 이후에, 20분 동안 추가 반응시킨 후 최종 제조된 고흡수성 수지 샘플을 취하였다. 상기 표면 가교 공정 후, 고흡수성 수지는 150 $\mu$ m 내지 850 $\mu$ m의 입경을 가지도록 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하였다.

[147]

[148] **실시예 2**

[149] 실시예 1의 제2 단계에서, 환원제의 함량을 아크릴산 대비 600 ppmw로 증량하여 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[150]

[151] **실시예 3**

[152] 실시예 1의 제2 단계에서, 환원제의 함량을 아크릴산 대비 800 ppmw로 증량하여 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[153]

[154] **실시예 4**

[155] 실시예 1의 제2 단계에서, 환원제로 Hydrogen peroxide(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)를 아크릴산 대비 100ppm로 변경하여 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[156]

[157] **비교예 1**

[158] 실시예 1의 제1 단계에서, 환원제를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[159]

[160] **비교예 2**

[161] 비교예 1에서 발포제의 함량을 아크릴산 대비 2,000 ppmw로 증량하여 사용한

것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[162]

[163]     **비교예 3**

[164]     실시에 1의 제1 단계의 중합 단계에서 환원제를 사용하지 않고, 중합을 완료한 뒤, 상기 함수젤 중합체에 소듐 메타비설파이트 400 ppmw(아크릴산 대비)를 혼합 후에 초퍼에 투입하여 조분쇄 공정을 수행한 것을 제외하고는, 실시에 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지를 제조하였다.

[165]

[166]     **[실험예]**

[167]     상기 실시에 및 비교예에서 제조한 고흡수성 수지에 대하여, 다음과 같은 방법으로 물성을 평가하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[168]

[169]     **(1) 원심분리보수능(CRC, Centrifuge Retention Capacity)**

[170]     상기 실시에 및 비교예에서 제조된 고흡수성 수지 중 150 내지 850 $\mu$ m의 입경을 갖는 것을 취하여, 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 241.2에 따라 무하중하 흡수 배율에 의한 원심분리 보수능(CRC)을 측정하였다.

[171]     구체적으로, 실시에 및 비교예를 통해 각각 얻은 고흡수성 수지를 #30-50의 체로 분급한 수지를 얻었다. 이러한 수지 W' 0(g) (약 0.2g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후, 상온에서 생리식염수(0.9 중량%)에 침수시켰다. 30분 경과 후, 원심 분리기를 이용하여 250G의 조건 하에서 상기 봉투로부터 3분간 물기를 빼고, 봉투의 질량 W' 2(g)을 측정하였다. 또, 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 W' 1(g)을 측정하였다. 얻어진 각 질량을 이용하여 다음과 같은 수학적 식 2에 따라 CRC(g/g)를 산출하였다.

[172]     **[수학적 식 2]**

[173]     
$$CRC (g/g) = \{[W' 2(g) - W' 1(g)]/W' 0(g)\} - 1$$

[174]

[175]     **(2) 가압 흡수능(AUP, Absorbency Under Pressure)**

[176]     각 수지의 0.7 psi의 가압 흡수능을, EDANA법 WSP 242.3에 따라 측정하였다. 가압 흡수능 측정시에는, 상기 CRC 측정시의 수지 분급분을 사용하였다.

[177]     구체적으로, 내경 25 mm의 플라스틱의 원통 바닥에 스테인레스제 400 mesh 철망을 장착시켰다. 상온 및 습도 50%의 조건 하에서 철망 상에 흡수성 수지 W0(g) (0.16 g)을 균일하게 살포하고, 그 위에 0.7 psi의 하중을 균일하게 더 부여할 수 있는 피스톤은 외경 25 mm 보다 약간 작고 원통의 내벽과 틈이 없고 상하 움직임이 방해받지 않게 하였다. 이때 상기 장치의 중량 W3(g)을 측정하였다.

[178]     직경 150 mm의 페트로 접시의 내측에 직경 90 mm 및 두께 5 mm의 유리 필터를 두고, 0.9 중량% 염화나트륨으로 구성된 생리식염수를 유리 필터의 윗면과 동일

레벨이 되도록 하였다. 그 위에 직경 90 mm의 여과지 1장을 실었다. 여과지 위에 상기 측정 장치를 싣고, 액을 하중 하에서 1시간 동안 흡수시켰다. 1시간 후 측정 장치를 들어올리고, 그 중량  $W_4(g)$ 을 측정하였다.

[179] 얻어진 각 질량을 이용하여 다음과 같은 수학적 식 3에 따라 가압 흡수능(g/g)을 산출하였다.

[180] [수학적 식 3]

[181]  $AUP(g/g) = [W_4(g) - W_3(g)]/W_0(g)$

[182]

[183] (3) 유효 흡수능(EFFC)

[184] 상기 도출된 보수능(CRC) 및 가압 흡수능(AUP)의 측정 값을 기초로, 하기 수학적 식 1에 따라, 유효 흡수능을 측정하였다.

[185] [수학적 식 1]

[186] 유효 흡수능(EFFC) = { 보수능(CRC) + 0.7 psi 가압 흡수능(AUP) }/2

[187]

[188] (4) 흡수속도 (Vortex time)

[189] 상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지의 흡수 속도(vortex time)를 하기와 같은 방법으로 측정하였다.

[190] ① 먼저, 바닥이 평평한 100 mL의 비커에 100 mL의 Mass Cylinder를 이용하여 50 mL의 0.9% 염수를 넣었다.

[191] ② 다음으로, 상기 비커가 마그네틱 교반기 중앙에 오도록 놓은 후, 상기 비커 안에 마그네틱 바(직경 8 mm, 길이 30 mm)를 넣었다.

[192] ③ 이후, 상기 마그네틱 바가 600 rpm으로 교반하도록 교반기를 작동시키고, 교반에 의해 생긴 와류(vortex)의 가장 아래 부분이 상기 마그네틱 바의 위에 닿도록 하였다.

[193] ④ 비커 내 염수의 온도가 24.0°C가 된 것을 확인한 후  $2 \pm 0.01$  g의 고흡수성 수지 조성물 시료를 투입하면서 동시에 스톱 와치를 작동시키고, 와류가 사라지면서 액 표면이 완전 수평이 될 때까지의 시간을 초 단위로 측정하였고, 이를 흡수 속도로 하였다.

[194] [표1]

| 구분    | CRC<br>(g/g) | AUP<br>(g/g) | EFFC | Vortex<br>흡수속도<br>(초) |
|-------|--------------|--------------|------|-----------------------|
| 실시예 1 | 28.7         | 24.8         | 26.8 | 58                    |
| 실시예 2 | 28.4         | 24.7         | 26.6 | 52                    |
| 실시예 3 | 28.2         | 24.7         | 26.5 | 50                    |
| 실시예 4 | 28.7         | 24.7         | 26.7 | 56                    |
| 비교예 1 | 28.9         | 25.1         | 27.0 | 63                    |
| 비교예 2 | 28.7         | 24.8         | 26.8 | 62                    |
| 비교예 3 | 27.5         | 25.2         | 26.4 | 63                    |

[195] 상기 표 1의 데이터에서 확인할 수 있듯이, 본 발명의 제조방법에 따른 실시예들은 보다 구체적으로, 발포 중합을 통한 함수겔 중합체의 형성 단계에서, 환원제의 투입 시점을 조절함으로써, 우수한 흡수 물성을 구현할 수 있는 것을 확인할 수 있었다. 특히 유효 흡수능과 흡수 속도가 현저히 개선되는 것을 확인할 수 있었다.

[196] 또한, 비교예 3과 같이 중합이 완료된 함수겔 중합체에 환원제를 혼합하여 사용할 경우, 중합체의 표면에서만 추가 반응이 수행되게 되어, 목적하는 정도의 우수한 흡수 속도를 구현하기 어려운 것을 확인할 수 있었다.

## 청구범위

- [청구항 1] 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 아크릴산계 단량체, 내부 가교제, 발포제, 열중합 개시제 및 광중합 개시제를 혼합한 단량체 조성물을 제조하는 단계;  
상기 단량체 조성물에 환원제를 투입하면서 동시에 광조사하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계;  
상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계; 및  
표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지 분말을 열처리하여 베이스 수지 분말의 표면을 가교하는 단계를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 아크릴산계 단량체의 중화도는 65 몰% 내지 75 몰%인,  
고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 발포제는, 상기 아크릴산계 단량체에 대하여 500 ppmw 내지 3,000 ppmw로 포함되는,  
고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
상기 발포제는, 소듐 비카보네이트(sodium bicarbonate), 소듐 카보네이트(sodium carbonate), 포타슘 비카보네이트(potassium bicarbonate), 포타슘 카보네이트(potassium carbonate), 칼슘 비카보네이트(calcium bicarbonate), 칼슘 카보네이트(calcium carbonate), 마그네슘 비카보네이트(magnesium bicarbonate), 마그네슘 카보네이트(magnesium carbonate), 암모늄 비카보네이트(ammonium bicarbonate) 및 암모늄 카보네이트(ammonium carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인,  
고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 환원제는, 상기 아크릴산계 단량체에 대하여 100 ppmw 내지 3,000 ppmw로 포함되는,  
고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
상기 환원제는, 소듐 설파이트, 포타슘 설파이트, 암모늄 설파이트, 소듐 하이드로젠 설파이트, 포타슘하이드로젠 설파이트, 암모늄 하이드로젠 설파이트, 소듐 메타비설파이트, 포타슘 메타비설파이트, 포름산, 옥살산, 과산화수소 및 아스코르브산으로 이루어진 군에서

- 선택되는 1종 이상인,  
고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 광중합 개시제는, 상기 아크릴산계 단량체에 대하여 50 ppmw 내지 10,000 ppmw로 포함되는,  
고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 광중합 개시제는, 벤조인 에테르(benzoin ether),  
디알킬아세토펜논(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 1종 이상인,  
고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,  
상기 열중합 개시제는, 상기 아크릴산계 단량체에 대하여 50 ppmw 내지 5,000 ppmw로 포함되는,  
고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 열중합 개시제는, 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르빈산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인,  
고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,  
볼텍스법에 따른 24.0°C에서의 흡수 속도(vortex time)가 60초 미만인,  
고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,  
상기 고흡수성 수지는, 하기 수학적 식 1로 계산되는 유효 흡수능(EFFC)이 26.5 g/g 이상인,  
고흡수성 수지의 제조 방법:
- [수학적 식 1]  
유효 흡수능(EFFC) = { 보수능(CRC) + 0.7 psi 가압 흡수능(AUP) } / 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/020319

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**C08J 3/24**(2006.01)i; **C08J 3/12**(2006.01)i; **C08F 2/50**(2006.01)i; **C08F 220/18**(2006.01)i; **C08K 5/053**(2006.01)i;  
**C08K 5/109**(2006.01)i; **C08K 5/1515**(2006.01)i; **C08J 9/08**(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(2006.01); B29B 9/02(2006.01); C08F 12/00(2006.01); C08F 2/10(2006.01); C08F 2/44(2006.01);  
C08F 220/10(2006.01); C08J 3/075(2006.01); C08J 9/00(2006.01); C08K 3/011(2018.01); C08K 3/013(2018.01)

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: 아크릴산계 단량체(acrylic acid monomer), 내부 가교제(internal crosslinking agent), 발포제(foaming agent), 열중합 개시제(thermal polymerization initiator), 광중합 개시제(photopolymerization initiator), 환원제(reducing agent)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | KR 10-2021-0037450 A (LG CHEM, LTD.) 06 April 2021 (2021-04-06)<br>See claims 1-8; and paragraphs [0049]-[0122].        | 1-12                  |
| Y         | KR 10-2016-0128350 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 07 November 2016 (2016-11-07)<br>See claims 1-3; and paragraph [0112]. | 1-12                  |
| A         | KR 10-1812895 B1 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) 28 December 2017 (2017-12-28)<br>See entire document.                     | 1-12                  |
| A         | KR 10-2018-0003815 A (HANWHA CHEMICAL CORPORATION) 10 January 2018 (2018-01-10)<br>See entire document.                 | 1-12                  |
| A         | KR 10-2020-0071032 A (LG CHEM, LTD.) 18 June 2020 (2020-06-18)<br>See 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  
“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

**23 March 2023**

Date of mailing of the international search report

**24 March 2023**

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**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2022/020319**

| Patent document<br>cited in search report |                 |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |              |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------------|----|--------------------------------------|-------------------------|--------------|----|--------------------------------------|
| KR                                        | 10-2021-0037450 | A  | 06 April 2021                        | None                    |              |    |                                      |
| KR                                        | 10-2016-0128350 | A  | 07 November 2016                     | CN                      | 106103495    | A  | 09 November 2016                     |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 106103495    | B  | 29 December 2017                     |
|                                           |                 |    |                                      | JP                      | 2017-133440  | A1 | 06 April 2017                        |
|                                           |                 |    |                                      | JP                      | 6360153      | B2 | 18 July 2018                         |
|                                           |                 |    |                                      | KR                      | 10-2402261   | B1 | 26 May 2022                          |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 2017-0066862 | A1 | 09 March 2017                        |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 9896529      | B2 | 20 February 2018                     |
|                                           |                 |    |                                      | WO                      | 2015-133440  | A1 | 11 September 2015                    |
| KR                                        | 10-1812895      | B1 | 28 December 2017                     | None                    |              |    |                                      |
| KR                                        | 10-2018-0003815 | A  | 10 January 2018                      | None                    |              |    |                                      |
| KR                                        | 10-2020-0071032 | A  | 18 June 2020                         | CN                      | 111819230    | A  | 23 October 2020                      |
|                                           |                 |    |                                      | CN                      | 111819230    | B  | 02 August 2022                       |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3747938      | A1 | 09 December 2020                     |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3747938      | A4 | 28 April 2021                        |
|                                           |                 |    |                                      | EP                      | 3747938      | B1 | 16 February 2022                     |
|                                           |                 |    |                                      | JP                      | 2021-516720  | A  | 08 July 2021                         |
|                                           |                 |    |                                      | JP                      | 7034536      | B2 | 14 March 2022                        |
|                                           |                 |    |                                      | KR                      | 10-2422636   | B1 | 19 July 2022                         |
|                                           |                 |    |                                      | US                      | 2021-0023529 | A1 | 28 January 2021                      |

**A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))**

**C08J 3/24(2006.01)i; C08J 3/12(2006.01)i; C08F 2/50(2006.01)i; C08F 220/18(2006.01)i; C08K 5/053(2006.01)i; C08K 5/109(2006.01)i; C08K 5/1515(2006.01)i; C08J 9/08(2006.01)i**

**B. 조사된 분야**

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08J 3/24(2006.01); B29B 9/02(2006.01); C08F 12/00(2006.01); C08F 2/10(2006.01); C08F 2/44(2006.01); C08F 220/10(2006.01); C08J 3/075(2006.01); C08J 9/00(2006.01); C08K 3/011(2018.01); C08K 3/013(2018.01)

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: 아크릴산계 단량체(acrylic acid monomer), 내부 가교제(internal crosslinking agent), 발포제(foaming agent), 열중합 개시제(thermal polymerization initiator), 광중합 개시제(photopolymerization initiator), 환원제(reducing agent)

**C. 관련 문헌**

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                               | 관련 청구항 |
|-------|--------------------------------------------------------------------------|--------|
| Y     | KR 10-2021-0037450 A (주식회사 엔지화학) 2021.04.06<br>청구항 1-8; 단락 [0049]-[0122] | 1-12   |
| Y     | KR 10-2016-0128350 A (가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이) 2016.11.07<br>청구항 1-3; 단락 [0112]  | 1-12   |
| A     | KR 10-1812895 B1 (롯데케미칼 주식회사) 2017.12.28<br>전문                           | 1-12   |
| A     | KR 10-2018-0003815 A (한화케미칼 주식회사) 2018.01.10<br>전문                       | 1-12   |
| A     | KR 10-2020-0071032 A (주식회사 엔지화학) 2020.06.18<br>전문                        | 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

“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

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

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

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

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

**2023년03월23일(23.03.2023)**

국제조사보고서 발송일

**2023년03월24일(24.03.2023)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청

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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌             | 공개일        |
|-----------------------|------------|--------------------|------------|
| KR 10-2021-0037450 A  | 2021/04/06 | 없음                 |            |
| KR 10-2016-0128350 A  | 2016/11/07 | CN 106103495 A     | 2016/11/09 |
|                       |            | CN 106103495 B     | 2017/12/29 |
|                       |            | JP 2017-133440 A1  | 2017/04/06 |
|                       |            | JP 6360153 B2      | 2018/07/18 |
|                       |            | KR 10-2402261 B1   | 2022/05/26 |
|                       |            | US 2017-0066862 A1 | 2017/03/09 |
|                       |            | US 9896529 B2      | 2018/02/20 |
|                       |            | WO 2015-133440 A1  | 2015/09/11 |
| KR 10-1812895 B1      | 2017/12/28 | 없음                 |            |
| KR 10-2018-0003815 A  | 2018/01/10 | 없음                 |            |
| KR 10-2020-0071032 A  | 2020/06/18 | CN 111819230 A     | 2020/10/23 |
|                       |            | CN 111819230 B     | 2022/08/02 |
|                       |            | EP 3747938 A1      | 2020/12/09 |
|                       |            | EP 3747938 A4      | 2021/04/28 |
|                       |            | EP 3747938 B1      | 2022/02/16 |
|                       |            | JP 2021-516720 A   | 2021/07/08 |
|                       |            | JP 7034536 B2      | 2022/03/14 |
|                       |            | KR 10-2422636 B1   | 2022/07/19 |
|                       |            | US 2021-0023529 A1 | 2021/01/28 |