

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 6월 29일 (29.06.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/111210 A1

- (51) 국제특허분류:
C08K 7/00 (2006.01) C08J 3/075 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08F 20/56 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/003888
- (22) 국제출원일: 2016년 4월 14일 (14.04.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0184616 2015년 12월 23일 (23.12.2015) KR
10-2016-0044324 2016년 4월 11일 (11.04.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이금형 (LEE, Kum Hyoung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김기철 (KIM, Gi Cheul); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 박성수 (PARK, Sung Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR). 양예솔 (YANG, Ye

SoI); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (YOU ME PATENT & LAW FIRM); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

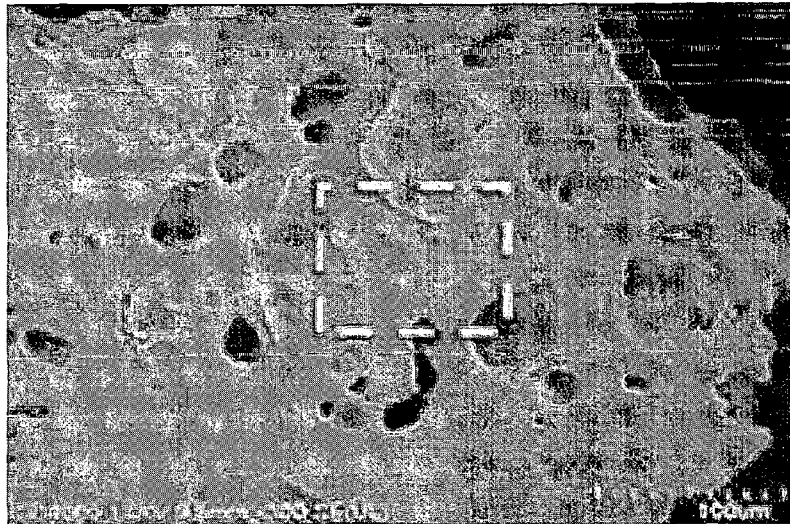
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: SUPERABSORBENT POLYMER AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭 : 고흡수성 수지, 및 이의 제조 방법

[도 2]



(57) Abstract: The present invention relates to a superabsorbent polymer having an improved absorption rate by means of micropores formed therein, and a preparation method therefor. The superabsorbent polymer comprises a base resin powder comprising a cross-linked polymer of a water-soluble ethylene-based unsaturated monomer having an acidic group of which at least one portion is neutralized, wherein the base resin powder has formed therein a plurality of pores having diameters of 1 μm or greater, and the cross-linked polymer comprises layered silicate particles dispersed in the cross-linked structure thereof.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]



WO 2017/111210 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

본 발명은 내부에 형성된 미세 기공을 통해 향상된 흡수 속도를 갖는 고흡수성 수지, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 고흡수성 수지는 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함한 베이스 수지 분말을 포함하고, 상기 베이스 수지 분말 내에는 직경이 1 μm 이상의 복수의 기공이 형성되어 있고, 상기 가교 중합체는 그 가교 구조 내에 분산되어 있는 층상 실리케이트계 입자를 포함하고 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

고흡수성 수지, 및 이의 제조 방법

【기술분야】

5 관련 출원(들)과의 상호 인용

본 출원은 2015년 12월 23일자 한국 특허 출원 제 10-2015-0184616호 및 2016년 4월 11일자 한국 특허 출원 제 10-2016-0044324호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

10

본 발명은 고흡수성 수지, 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 내부에 형성된 미세 기공을 통해 향상된 흡수 속도를 갖는 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

【발명의 배경이 되는 기술】

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. 그 중 역상 현탁 중합을 통한 고흡수성 수지의 제조에 대해서는 예를 들면 일본 특개소 56-161408, 특개소 57-158209, 및 특개소 57-198714 등에 개시되어 있다. 그리고, 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 동시에 행하는 광 중합 방법 등이 알려져 있다.

25

30

한편, 고흡수성 수지의 중요한 물성 중 하나인 흡수 속도는 기저귀와

같이 피부에 닿는 제품의 표면 dryness와 연관되어 있다. 일반적으로 이러한 흡수 속도는 고흡수성 수지의 표면적을 넓히는 방법으로 향상시킬 수 있다.

5 일 예로, 발포제를 사용하여 고흡수성 수지의 입자 표면에 다공성 구조를 형성시키는 방법이 적용되고 있다. 하지만, 일반적인 발포제로는 충분한 양의 다공성 구조를 형성시킬 수 없어 흡수 속도의 증가폭이 크지 않은 단점이 있다.

10 다른 예로, 고흡수성 수지의 제조 과정에서 수득되는 미분을 재조립하여 불규칙한 형태의 다공성 입자를 형성시킴으로써 표면적을 넓히는 방법이 있다. 그러나, 이러한 방법을 통해 고흡수성 수지의 흡수 속도는 향상될 수 있더라도, 수지의 보수능(CRC)과 가압 흡수능(AUP)이 상대적으로 저하되는 한계가 있다. 이처럼 고흡수성 수지의 흡수 속도, 보수능, 가압 흡수능 등의 물성은 트레이드-오프(trade-off)의 관계에 있어, 이들 물성을 동시에 향상시킬 수 있는 제조 방법이 절실히 요구되고 있는 실정이다.

15 **【선행기술문헌】**

【특허문헌】

(특허문헌 1) 1. 일본특허공개공보 소 56-161408

(특허문헌 2) 2. 일본특허공개공보 소 57-158209

(특허문헌 3) 3. 일본특허공개공보 소 57-198714

20 **【발명의 내용】**

【해결하고자 하는 과제】

본 발명은 내부에 형성된 미세 기공을 통해 향상된 흡수 속도를 갖는 고흡수성 수지를 제공하기 위한 것이다.

25 또한, 본 발명은 상기 고흡수성 수지를 제조하는 방법을 제공하기 위한 것이다.

【과제의 해결 수단】

본 명세서에서는, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함한 베이스 수지 분말을 포함하고, 상기 베이스 수지 분말 내에는 직경 1 μm 이상의 복수의 기공이 형성되어
30 있고, 상기 가교 중합체는 그 가교 구조 내에 분산되어 있는 층상 실리케이

트계 입자를 포함하고, 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 ml에서 600 rpm속도로 교반시 발생하는 볼텍스를 제거하는 시간이 60초 이하인 고흡수성 수지가 제공된다.

본 명세서에서는 또한, 층상 실리케이트계 입자, 발포제 및 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 함수젤 중합체를 형성하는 단계; 및 상기 함수젤 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공된다.

이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 고흡수성 수지, 및 이의 제조 방법에 대하여 보다 상세하게 설명하기로 한다.

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

본 명세서에서, (메트)아크릴레이트[(meth)acrylate]는 아크릴레이트(acrylate) 및 메타크릴레이트(methacrylate) 양쪽 모두를 포함하는 의미이다.

발명의 일 구현예에 따르면, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함한 베이스 수지 분말을 포함하고, 상기 베이스 수지 분말 내에는 직경 1 μm 이상의 복수의 기공이 형성되어 있고, 상기 가교 중합체는 그 가교 구조 내에 분산되어 있는 층상 실리케이트계 입자를 포함하고, 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 ml에서 600 rpm속도로 교반시 발생하는 볼텍스를 제거하는 시간이 60초 이하인 고흡수성 수지가 제공될 수 있다.

본 발명자들은 상술한 고흡수성 수지를 이용하면, 특정 층상 실리케이트계 입자를 사용함에 따라, 가교 중합체 내에 다수의 미세기공이 안정적으로 형성될 수 있어, 물에 대한 접촉면적이 급격히 증가되어 고흡수성 수지의 흡수속도가 보다 향상될 수 있다는 점을 실험을 통하여 확인하고 발명을 완성하였다.

구체적으로, 상기 고흥수성 수지는 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함한 베이스 수지 분말을 포함할 수 있다. 상기 "수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체"란, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 함유된 조성물에 열중합 또는 광중합을 진행하여 형성된 직후의 함수겔상 중합체 뿐 아니라, 일반적인 고흥수성 수지의 제조 방법에 따라 상기 함수겔상 중합체를 건조시킨 중합체, 상기 함수겔상 중합체 또는 건조된 중합체를 분쇄시킨 중합체, 표면 가교 반응을 수행하기 전의 중합체, 또는 표면 가교 반응을 수행한 후의 중합체 등을 모두 포함하는 것으로, 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 중합된 중합체이기만 하면 그 형태, 함수율, 입경, 표면 가교 여부 등에 관계없이 모두 포함될 수 있다.

상기 일 구현예의 고흥수성 수지는 기본적으로 이전의 고흥수성 수지와 마찬가지로 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 가교 중합된 중합체를 베이스 수지 분말로서 포함한다.

이러한 일 구현예의 고흥수성 수지에서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체로는, 아크릴산, 메타크릴산, 무수말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄술포산, 2-메타크릴로일에탄술포산, 2-(메트)아크릴로일프로판술포산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술포산의 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. 이중에서도, 아크릴산 또는 이의 염, 예를 들어, 아크릴산의 적어도 일부가 중화된 아크릴산 및/또는 이의 나트륨염 등의 알칼리 금속염을 사용할 수 있는데, 이러한 단량체를 사용하여 보다 우수한 물성을 갖는 고흥수성 수지의 제조가 가능해 진다. 상기 아크릴산의 알칼리 금속염을 단량체로 사용하는 경우, 아크릴산을 가성소다(NaOH)와 같은 염기성 화합물로 중화시켜 사용할 수 있다.

또한, 상기 베이스 수지 분말에 포함된 가교 중합체는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 고분자쇄들이 내부 가교제의 가교성 작용기를 매개로 가교 결합되어 있는 가교 구조를 포함할 수 있다. 상기 가교 중합체 및 베이스 수지 분말에 기본적인 가교 구조를 도입하기 위한 내부 가교제로는, 기존부터 고흡수성 수지의 제조에 사용되던 가교성 작용기를 갖는 내부 가교제를 별다른 제한 없이 모두 사용할 수 있다. 다만, 상기 가교 중합체 및 베이스 수지 분말에 적절한 가교 구조를 도입하여 고흡수성 수지의 물성을 보다 향상시키기 위해, 복수의 에틸렌 옥사이드기를 갖는 다관능 아크릴레이트계 화합물이 내부 가교제로 사용될 수 있다. 이러한 내부 가교제의 보다 구체적인 예로는, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 글리세린 디아크릴레이트, 글리세린 트리아크릴레이트, 비개질 또는 에톡실화된 트리메틸올 트리아크릴레이트(TMPTA), 헥산디올디아크릴레이트, 및 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

한편, 상기 베이스 수지 분말 내에는 직경 $1\ \mu\text{m}$ 이상의 복수의 기공이 형성될 수 있다. 상기 기공은 후술하는 고흡수성 수지 제조방법에 나타난 바와 같이, 단량체 조성물내에 함께 첨가된 발포제에 의해 구현되는 것으로서, 하기 도2에 나타난 바와 같이, 최소 직경이 $1\ \mu\text{m}$ 이상인 복수의 기공이 베이스 분말상에 형성되어 있음을 확인할 수 있다. 상기 기공은 단일 또는 복수로, 상기 베이스 수지 분말 내부에 골고루 분산된 형태로 존재할 수 있다.

특히, 상기 베이스 수지 분말 내에 포함된 직경 $1\ \mu\text{m}$ 이상의 복수의 기공 가운데는 직경이 $10\ \mu\text{m}$ 내지 $100\ \mu\text{m}$ 인 미세기공이 포함될 수 있다. 상기 직경이 $10\ \mu\text{m}$ 내지 $100\ \mu\text{m}$ 인 미세기공은 후술하는 바와 같이 중합체 형성시 발포제와 무기 입자를 함께 첨가함에 따라 형성될 수 있으며, 이와 같은 미세기공이 안정적으로 형성됨에 따라 물에 대한 접촉면적을 늘려 고흡수성 수지의 흡수속도가 보다 향상될 수 있다.

또한, 상기 베이스 수지 분말에 포함된 가교 중합체는 그 가교 구조 내에 분산되어 있는 층상 실리케이트계 입자를 포함할 수 있다. 상기 층상 실리케이트계 입자로는 금속 산화물을 포함한 금속 산화물층 및 상기 금속 산화물층의 적어도 일면에 형성되고, 실리카를 포함한 실리카층을 포함한

단위 결정을 포함한 입자를 사용할 수 있다.

상기 단위 결정이란 3차원의 주기성을 갖는 결정성 입자의 주기 단위를 의미하며, 상기 단위 결정의 반복을 통해 입자가 형성될 수 있다.

상기 층상 실리케이트계 입자의 단위 결정은 금속 산화물을 포함한 금속 산화물층 및 상기 금속 산화물층의 적어도 일면에 형성되고, 실리카를 포함한 실리카층을 포함할 수 있다. 즉, 상기 층상 실리케이트계 입자의 단위 결정 내에서 상기 금속 산화물층의 일면 또는 양면에 실리카층이 형성될 수 있다.

구체적으로, 상기 금속 산화물층과 실리카층은 실록세인(siloxane)결합을 통해 결합될 수 있다. 상기 실록세인(siloxane)결합은 실리콘 원자(Si)와 산소 원자(O)간의 공유 결합을 의미하며, 보다 구체적으로는 하기 도1에 나타난 단위 결정 구조와 같이, 옥타헤드랄(Octahedral) 형태의 금속 산화물 층에 포함된 산소 원자와 테트라헤드랄(Tetrahedral) 형태의 실리카층에 포함된 실리콘 원자간의 공유결합을 통해 상기 금속 산화물과 실리카층의 결합이 형성될 수 있다.

상기 금속 산화물층에서, 상기 금속 산화물은 금속원자와 산소원자가 결합한 상태로 존재할 수 있으며, 상기 금속 원자의 예는 크게 한정되는 것은 아니며, 주기율표상 1족 또는 2족 원소인 리튬, 나트륨, 칼륨, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘 등을 들 수 있다.

이에 따라, 상기 층상 실리케이트계 입자는 상기 가교 중합체 내에서 미세 기공을 안정적으로 유지시켜, 물에 대한 접촉면적을 늘려 고흡수성 수지의 흡수속도를 보다 향상시킬 수 있다.

상기 층상 실리케이트계 입자는 직단면의 최대 직경이 1 nm 내지 100 nm이고, 높이가 0.1nm 내지 20 nm인 기둥 구조를 가질 수 있다. 상기 기둥 구조란, 위와 아래에 있는 면이 서로 평행한 입체도형을 의미한다. 상기 기둥구조의 구체적인 형태가 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 지면에 평행한 방향으로 상기 층상 실리케이트계 입자를 자른 단면의 종류에 따라, 즉 직단면이 나타내는 도형 종류에 따라 원기둥, 타원기둥, 다각기둥 등을 들 수 있다.

상술한 바와 같이, 상기 층상 실리케이트계 입자의 기둥 구조는 상기

단위 결정의 반복을 통해 형성될 수 있으며, 상기 기둥 구조에서 직단면의 최대 직경은 지면에 평행한 방향으로 상기 층상 실리케이트계 입자를 자른 단면이 가질 수 있는 직경 가운데 가장 큰 값을 의미한다.

이처럼 상기 층상 실리케이트계 입자가 직단면의 최대 직경이 1 nm 내지 100 nm이고, 높이가 0.1nm 내지 20 nm인 기둥 구조를 가짐에 따라, 상기 일 구현예의 가교 중합체 내에서 상기 층상 실리케이트계 입자는 미세한 입자 크기를 통해 상기 가교 중합체 내에서 기능성을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 가교 중합체 형성시 단량체 조성물 내에서 발포제에 의해 형성되는 미세 기공을 안정화 시킬 수 있다.

상기 층상 실리케이트계 입자의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 헥토라이트(Laponite RD, Laponite XLG, Laponite D, Laponite DF, Laponite RS, Laponite XLS, Laponite DS, Laponite S 및 Laponite JS 등)를 들 수 있고, 보다 바람직한 예로는 Laponite RD를 들 수 있다.

또한, 상술한 층상 실리케이트계 입자는 상기 베이스 수지 분말 100 중량부에 대해 0.01 중량부 내지 5 중량부로 포함되어 있을 수 있다. 이로서, 상기 가교 중합체에 미세 기공의 형성 정도가 최적화되어, 일 구현예의 고흡수성 수지가 보다 향상된 흡수속도를 가질 수 있다.

구체적으로, 상기 일 구현예의 고흡수성 수지는 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 ml에서 600 rpm속도로 교반시 발생하는 볼텍스를 제거하는 시간이 60 초 이하, 또는 40초 내지 60초, 또는 50초 내지 58초일 수 있다. 상기 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 ml에서 600 rpm속도로 교반시에는 상기 0.9 중량%의 NaCl 용액 내에 상기 일 구현예의 고흡수성 수지가 첨가된 상태로 교반되며, 상기 고흡수성 수지에 흡수 능력에 의해 볼텍스가 제거될 수 있다.

보다 구체적으로 상기 볼텍스를 제거하는 시간은 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 ml를 교반기를 이용하여 600 rpm로 교반하면서, 상기 일 구현예의 고흡수성 수지 2.00 g를 첨가하고, 교반에 의해 생기는 액체의 소용돌이(vortex)가 없어져, 매끄러운 표면이 생길 때까지의 시간을 측정하는 방법을 통해 구할 수 있다.

상기 일 구현예의 고흡수성 수지가 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 ml에서 600 rpm속도로 교반시 발생하는 볼텍스를 제거하는 시간이 60초 초과로 증

가하게 되면, 상기 고흡수성 수지의 흡수 속도가 느려짐에 따라, 기저귀와 같은 제품에 적용시 신속한 흡수능을 구현하기 어려울 수 있다. 종전 기술에서는 고흡수성 수지의 흡수 속도 향상을 위해 발포제를 적용하여 다공성 구조를 통해 표면적으로 늘리려는 시도가 있었을 뿐이나, 본 발명에서는 발포제와 더불어 특정의 무기 입자를 첨가함으로써 종전 기술에 비해 현저히 향상된 수준의 흡수속도를 구현할 수 있다.

또한, 상기 고흡수성 수지는 EDANA 법 WSP 241.2에 따라 측정된 생리 식염수에 대한 보수능이 45 g/g 이상, 또는 45 g/g 내지 60 g/g일 수 있다. 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능(CRC)은 EDANA 법 WSP 241.2의 방법에 따라 측정될 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 보수능은 고흡수성 수지를 30 분에 걸쳐 생리 식염수에 흡수시킨 후, 다음과 같은 계산식 1에 의해 산출될 수 있다.

[계산식 1]

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

상기 계산식 1에서,

$W_0(g)$ 는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고, $W_1(g)$ 는 고흡수성 수지를 사용하지 않고, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정된 장치 무게이고, $W_2(g)$ 는 상온에서 0.9 중량%의 생리 식염수에 고흡수성 수지를 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에, 고흡수성 수지를 포함하여 측정된 장치 무게이다.

그리고, 상술한 일 구현예의 고흡수성 수지는 약 150 μ m 내지 850 μ m의 입경을 갖는 구형 또는 무정형 등의 입자 형태를 가질 수 있다.

한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 층상 실리케이트계 입자, 발포제 및 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계; 및 상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계를 포함하는 고흡수성 수지의 제조 방법이 제공될 수 있다.

이러한 다른 구현예의 제조 방법에서는, 상기 층상 실리케이트계 입자를 통상적인 발포제 및 내부 가교제와 함께 사용하여, 수용성 에틸렌계

불포화 단량체의 가교 중합을 진행하고, 이어서 고희수성 수지의 일반적인 제조 방법에 따라, 건조, 분쇄, 분급 및 표면 가교 등을 진행하여 고희수성 수지를 제조할 수 있다. 이와 같이, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합단계에서, 층상 실리케이트계 입자와 발포제를 함께 사용함에 따라, 발포제에 의해 발생하는 미세 기포가 층상 실리케이트계 입자에 의해 안정적으로 유지될 수 있어, 최종 제조되는 고희수성 수지의 흡수속도가 보다 향상될 수 있으며, 내부 가교제의 사용에 의해 이미 형성된 가교 구조가 도입된 베이스 수지 분말이 제조될 수 있어, 우수한 보수능 등의 제반 물성을 구현할 수 있다.

5 상기 다른 구현예의 고희수성 수지의 제조 방법에 의해 상기 일 구현예의 고희수성 수지가 제조될 수 있다.

 구체적으로, 상기 고희수성 수지의 제조방법은 층상 실리케이트계 입자, 발포제 및 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 함수젤 중합체를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

15 상기 층상 실리케이트계 입자로는 금속 산화물을 포함한 금속 산화물층 및 상기 금속 산화물층의 적어도 일면에 형성되고, 실리카를 포함한 실리카층을 포함한 단위 결정을 포함한 입자를 사용할 수 있다.

 상기 단위 결정이란 3차원의 주기성을 갖는 결정성 입자의 주기 단위를 의미하며, 상기 단위 결정의 반복을 통해 입자가 형성될 수 있다.

20 상기 층상 실리케이트계 입자의 단위 결정은 금속 산화물을 포함한 금속 산화물층 및 상기 금속 산화물층의 적어도 일면에 형성되고, 실리카를 포함한 실리카층을 포함할 수 있다. 즉, 상기 층상 실리케이트계 입자의 단위 결정 내에서 상기 금속 산화물층의 일면 또는 양면에 실리카층이 형성될 수 있다.

25 구체적으로, 상기 금속 산화물층과 실리카층은 실록세인(siloxane)결합을 통해 결합될 수 있다. 상기 실록세인(siloxane)결합은 실리콘 원자(Si)와 산소 원자(O)간의 공유 결합을 의미하며, 보다 구체적으로는 하기 도1에 나타난 단위 결정 구조와 같이, 옥타헤드랄(Octahedral) 형태의 금속 산화물 층에 포함된 산소 원자와 테트라헤드랄(Tetrahedral) 형태의 실리카층에

포함된 실리콘 원자간의 공유결합을 통해 상기 금속 산화물과 실리카층의 결합이 형성될 수 있다.

상기 금속 산화물층에서, 상기 금속 산화물은 금속원자와 산소원자가 결합한 상태로 존재할 수 있으며, 상기 금속 원자의 예는 크게 한정되는 것은 아니며, 주기율표상 1족 또는 2족 원소인 리튬, 나트륨, 칼륨, 베릴륨, 마그네슘, 칼슘 등을 들 수 있다.

상기 층상 실리케이트계 입자는 직단면의 최대 직경이 1 nm 내지 100 nm이고, 높이가 0.1nm 내지 20 nm, 또는 0.1nm 내지 20 nm인 기둥 구조를 가질 수 있다. 상기 기둥 구조란, 위와 아래에 있는 면이 서로 평행한 입체 도형을 의미한다. 상기 기둥구조의 구체적인 형태가 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 지면에 평행한 방향으로 상기 층상 실리케이트계 입자를 자른 단면의 종류에 따라, 즉 직단면이 나타내는 도형 종류에 따라 원기둥, 타원기둥, 다각기둥 등을 들 수 있다.

상술한 바와 같이, 상기 층상 실리케이트계 입자의 기둥 구조는 상기 단위 결정의 반복을 통해 형성될 수 있으며, 상기 기둥 구조에서 직단면의 최대 직경은 지면에 평행한 방향으로 상기 층상 실리케이트계 입자를 자른 단면이 가질 수 있는 직경 가운데 가장 큰 값을 의미한다.

이처럼 상기 층상 실리케이트계 입자가 직단면의 최대 직경이 1 nm 내지 100 nm이고, 높이가 0.1nm 내지 20 nm인 기둥 구조를 가짐에 따라, 상기 일 구현예의 가교 중합체 내에서 상기 층상 실리케이트계 입자는 미세한 입자 크기를 통해 상기 가교 중합체 내에서 기능성을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 가교 중합체 형성시 단량체 조성물 내에서 발포체에 의해 형성되는 미세 기공을 안정화 시킬 수 있다.

상기 층상 실리케이트계 입자의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 헥토라이트(Laponite RD, Laponite XLG, Laponite D, Laponite DF, Laponite RS, Laponite XLS, Laponite DS, Laponite S 및 Laponite JS 등)를 들 수 있고, 보다 바람직한 예로는 Laponite RD를 들 수 있다.

상기 발포체의 예는 크게 한정되는 것은 아니며, 기존에 널리 알려진 다양한 발포체를 제한없이 사용할 수 있다. 구체적으로 예를 들면, 아조디카본아미드, 아조디카르복실아미드, 벤젠술폰닐히드라이드, 디니트로소펜타

메틸렌테트라민, 톨루엔술폴닐히드라지드, 아조비스이소부티로니트릴, 아조 디카르복실산바륨 및 중탄산나트륨으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 들 수 있다.

5 상술한 바와 같이, 상기 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계는 층상 실리케이트계 입자, 발포제 및 내부 가교제의 존재 하에 진행될 수 있다.

10 이와 같이, 함수겔 중합체를 형성한 다음 층상 실리케이트계 입자, 발포제 등을 첨가하는 대신에, 함수겔 중합체 형성을 위한 단량체 조성물에 층상 실리케이트계 입자와 발포제를 첨가하여 함수겔 중합체 내부에 까지도 미세한 기공이 형성될 수 있다.

15 이때, 상기 발포제 100 중량부에 대하여 층상 실리케이트계 입자의 함량이 1 중량부 내지 1000 중량부, 또는 1 중량부 내지 500 중량부, 또는 1 중량부 내지 100 중량부, 또는 1 중량부 내지 50 중량부, 또는 10 중량부 내지 30 중량부일 수 있다. 상기 발포제 함량을 기준으로 층상 실리케이트 계 입자의 함량이 지나치게 감소하게 되면, 상기 층상 실리케이트 계 입자에 의한 기공 안정화 효과가 감소하여 고흡수성 수지의 흡수능이 감소할 수 있다.

20 반면, 상기 발포제 함량을 기준으로 층상 실리케이트계 입자의 함량이 지나치게 증가하게 되면, 상기 층상 실리케이트계 입자가 분산된 용액의 점도가 급격히 증가함에 따라, 고흡수성 수지 제조공정상 이송이 어려워질 수 있다.

25 한편, 상기 함수겔 중합체를 형성하는 단계는, 보다 구체적으로, 내부 가교제 및 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한 제1용액을 형성하는 단계; 층상 실리케이트계 입자 및 발포제를 포함한 제2용액을 형성하는 단계; 및 상기 제1용액과 제2용액을 포함한 단량체 조성물을 가교 중합하는 단계를 포함할 수 있다.

30 상기 내부 가교제 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 층상 실리케이트계 입자, 발포제에 관한 내용은 상기 일 구현예에서 상술한 내용을 포함할 수 있다.

구체적으로, 상기 내부 가교제 및 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한 제1용액을 형성하는 단계에서는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부에 대하여 상기 내부 가교제의 함량이 0.01 중량부 내지 5 중량부일 수 있다.

- 5 또한, 상기 층상 실리케이트계 입자 및 발포제를 포함한 제2용액을 형성하는 단계에서는 상술한 바와 같이 발포제 100 중량부에 대하여 층상 실리케이트계 입자의 함량이 1 중량부 내지 1000 중량부, 또는 1 중량부 내지 500 중량부, 또는 1 중량부 내지 100 중량부, 또는 1 중량부 내지 50 중량부, 또는 10 중량부 내지 30 중량부일 수 있다.

- 10 그리고, 상기 제1용액과 제2용액을 포함한 단량체 조성물을 가교 중합하는 단계에서, 상기 단량체 조성물에 포함된 제1용액 100중량부에 대하여 상기 제2용액의 함량이 1 중량부 내지 100 중량부, 또는 50 중량부 내지 100 중량부, 또는 80 중량부 내지 100 중량부일 수 있다.

- 상기 제1용액, 제2용액, 단량체 조성물은 각각 독립적으로 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되던 중합 개시제를 더 포함할 수 있다.

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

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

- 상기 광중합 개시제로는 예를 들어, 벤조인 에테르(benzoin ether), 디알킬아세토페논(dialkyl acetophenone), 하이드록실 알킬케톤(hydroxyl alkylketone), 페닐글리옥실레이트(phenyl glyoxylate), 벤질디메틸케탈(Benzyl Dimethyl Ketal), 아실포스핀(acyl phosphine) 및 알파-아미노케톤(α -aminoketone)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 한편, 아실포스핀의 구체예로, 상용하는 lucirin TPO, 즉, 2,4,6-트리메틸-벤조일-트리메틸 포스핀 옥사이드(2,4,6-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine oxide)를 사용할 수 있다. 보다 다양한 광개시제에 대해서는
- 30

Reinhold Schwalm 저서인 “UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)” p115에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

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

10 또한, 상기 열중합 개시제로는 과황산염계 개시제, 아조계 개시제, 과산화수소 및 아스코르빈산으로 이루어진 개시제 군에서 선택되는 하나 이상을 사용할 수 있다. 구체적으로, 과황산염계 개시제의 예로는 과황산나트륨(Sodium persulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산칼륨(Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$), 과황산암모늄(Ammonium persulfate; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) 등이 있으며, 아조(Azo)계 개시제의 예로는 2, 2-아조비스-(2-아미디노프로판)이염산염(2, 2-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride), 2, 2-아조비스-(N, N-디메틸렌)이소부티라마이딘 디하이드로클로라이드(2,2-azobis-(N, N-dimethylene)isobutyramidine dihydrochloride), 2-(카바모일아조)이소부티로니트릴(2-(carbamoylazo)isobutyronitril), 2, 2-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판] 디하이드로클로라이드(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] dihydrochloride), 4,4-아조비스-(4-시아노발레릭 산)(4,4-azobis-(4-cyanovaleric acid)) 등이 있다. 보다 다양한 열중합 개시제에 대해서는 Odian 저서인 'Principle of Polymerization(Wiley, 1981)', p203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

25 상기 열중합 개시제는 상기 단량체 조성물에 대하여 약 0.001 중량% 내지 약 0.5 중량%의 농도로 포함될 수 있다. 이러한 열 중합 개시제의 농도가 지나치게 낮을 경우 추가적인 열중합이 거의 일어나지 않아 열중합 개시제의 추가에 따른 효과가 미미할 수 있고, 열중합 개시제의 농도가 지나치게 높으면 고흡수성 수지의 분자량이 작고 물성이 불균일해질 수 있다.

30 상기 제1용액 및 제2용액을 포함한 단량체 조성물 중에서, 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 농도는, 상술한 각 원료 물질 및 용매를 포함

하는 전체 단량체 조성물에 대해 20 중량% 내지 약 60 중량%, 또는 40 중량% 내지 약 50 중량%로 될 수 있으며, 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려해 적절한 농도로 될 수 있다. 다만, 상기 단량체의 농도가 지나치게 낮아지면 고흡수성 수지의 수율이 낮고 경제성에 문제가 생길 수 있고, 반대로 농도가 지나치게 높아지면 단량체의 일부가 석출되거나 중합된 합수젤 중합체의 분쇄 시 분쇄 효율이 낮게 나타나는 등 공정상 문제가 생길 수 있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.

상기 제1용액, 제2용액, 단량체 조성물은 각각 독립적으로 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제, 중화제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.

상기 중화제는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체에 의한 pH감소를 막기위해 첨가되며, pH7 이상의 염기성 물질이면 큰 제한 없이 사용할 수 있다. 상기 중화제의 예로는 가성소다(NaOH) 등을 들 수 있다.

상기 중화제를 단량체 조성물에 첨가하는 방법의 예가 크게 한정되는 것은 아니나, 예를 들어, 내부 가교제 및 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한 제1용액에 중화제를 투입한 다음 층상 실리케이트계 입자 및 발포제를 포함한 제2용액을 첨가할 수 있다.

상술한 수용성 에틸렌계 불포화 단량체, 실리케이트계 입자, 광중합 개시제, 열중합 개시제, 내부 가교제 및 첨가제와 같은 원료 물질은 용매에 용해된 형태로 첨가될 수 있다.

이 때 사용할 수 있는 상기 용매는 상술한 성분들을 용해할 수 있으면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 물, 에탄올, 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 1,4-부탄디올, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노부틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 메틸에틸케톤, 아세톤, 메틸아밀케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜 에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트 및 N,N-디메틸아세트아미드 등에서 선택된 1종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

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

구체적으로, 중합 방법은 중합 에너지원에 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.

일 예로, 상술한 바와 같이 교반축을 구비한 니더(kneader)와 같은 반응기에, 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열중합을 하여 얻어진 합수겔 중합체는 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라, 반응기 배출구로 배출되는 합수겔 중합체는 수 센티미터 내지 수 밀리미터 형태일 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 합수겔 중합체의 크기는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양하게 나타날 수 있는데, 통상 중량 평균 입경이 약 2 mm 내지 50 mm인 합수겔 중합체가 얻어질 수 있다.

또한, 상술한 바와 같이 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 광중합을 진행하는 경우, 통상 얻어지는 합수겔 중합체의 형태는 벨트의 너비를 가진 시트 상의 합수겔 중합체일 수 있다. 이 때, 중합체 시트의 두께는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라지나, 통상 약 0.5 cm 내지 약 5 cm의 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.

이때 이와 같은 방법으로 얻어진 합수겔 중합체의 통상 함수율은 40 내지 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 합수겔 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 합수겔 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증

발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 180℃까지 온도를 상승시킨 뒤 180℃에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.

- 5 그리고, 상기 단량체를 가교 중합시킨 후에는, 건조, 분쇄 및 분급 등의 공정을 거쳐 베이스 수지 분말을 얻을 수 있는데, 이러한 분쇄 및 분급 등의 공정을 통해, 베이스 수지 분말 및 이로부터 얻어지는 고흡수성 수지는 약 150 μm 내지 850 μm의 입경을 갖도록 제조 및 제공됨이 적절하다. 보다 구체적으로, 상기 베이스 수지 분말 및 이로부터 얻어지는 고흡수성 수지의 적어도 약 95 중량% 이상이 약 150 μm 내지 850 μm의 입경을 가지며, 약 150 μm 미만의 입경을 갖는 미분이 약 3 중량% 미만으로 될 수 있다.

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

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

먼저, 함수젤상 중합체를 건조함에 있어서는, 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 조분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.

- 20 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), 해머밀 분쇄기, 파쇄기(Crusher), 초퍼(chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.

- 30 이때 조분쇄 단계는 함수젤 중합체의 입경이 약 2 mm 내지 약 10 mm로 되도록 분쇄할 수 있다. 입경이 2 mm 미만으로 분쇄하는 것은 함수젤 중합체의 높은 함수율로 인해 기술적으로 용이하지 않으며, 또한 분쇄된 입자간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있다. 한편, 입경이 10 mm 초과로

분쇄하는 경우, 추후 이루어지는 건조 단계의 효율 증대 효과가 미미할 수 있다.

상기와 같이 조분쇄되거나, 혹은 조분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는 약 150 °C 내지 약 250 °C 일 수 있다. 건조 온도가 약 150 °C 미만인 경우, 건조 시간이 지나치게 길어지고 최종 형성되는 고흡수성 수지의 물성이 저하될 우려가 있고, 건조 온도가 약 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 약 150 °C 내지 약 200 °C의 온도에서 진행될 수 있다.

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

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 중량% 내지 약 10 중량% 일 수 있다.

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

분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 약 150 μm 내지 약 850 μm 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), 조그 밀(jog mill) 또는 시브(sieve) 등을 사용할 수 있으나, 상술한 예에 한정되는 것은 아니다.

그리고, 이와 같은 분쇄 단계 이후 최종 제품화되는 고흡수성 수지 분말의 물성을 관리하기 위해, 분쇄 후 얻어지는 중합체 분말을 입경에 따라 분급하는 별도의 과정을 거칠 수 있다. 바람직하게는 입경이 약 150 μm 내지 약 850 μm 인 중합체를 분급하여, 이와 같은 입경을 가진 중합체 분말에 대해서만 필요에 따라 표면 가교 반응 단계 등을 추가로 거쳐 제품화할

수 있다. 이러한 과정을 통해 얻어진 베이스 수지 분말의 입경 분포에 관해서는 이미 상술한 바도 있으므로, 이에 관한 더 이상의 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

【발명의 효과】

5 본 발명에 따르면, 내부에 형성된 미세 기공을 통해 향상된 흡수 속도를 갖는 고흡수성 수지, 및 이의 제조 방법이 제공될 수 있다.

【도면의 간단한 설명】

 도1은 실시예에서 사용된 층상 실리케이트계 입자의 단위 결정의 구조를 개략적으로 나타낸 것이다.

10 도2는 실시예에서 제조된 고흡수성 수지의 표면 SEM이미지를 촬영한 것이다.

【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

<실시예 1 내지 2: 고흡수성 수지의 제조>

실시예1

 아크릴산 226g에 광중합 개시제로 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐 포스핀 옥사이드(IGARCURE 819) 0.18g을 넣고 5분간 혼합한 다음, 가교제로 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(Miramer M280) 5.2 g을 넣고 10분간 혼합하여 단량체 용액을 제조하였다.

 이온수 156g에 열중합 개시제인 소듐 퍼셀페이트 3.5g을 넣고, 이온수에 완전히 용해될 때까지 녹인 다음, 무기 입자로 층상 실리케이트계 입자인 라포나이트 RD 3.2 g을 투입하고, 30분간 혼합하였다. 이후, 발포제로 탄산수소나트륨 17.7 g을 넣고 10분간 혼합하여 혼합 수용액을 제조하였다.

 32% 가성소다(NaOH) 661 g에 이온수 195g을 혼합하여 가성 소다 용액을 준비하였다.

30 20℃ 냉각수가 흐르는 2L 이중 자켓유리 반응기에 아크릴산 483g을

넣고, 상기 단량체 용액 55g을 넣어 5분간 혼합하였다. 이후, 상기 가성 소다 용액을 10분간 투입하여 중화시켰다. 중화열에 의해 약 65℃까지 온도가 상승하였고, 42℃로 냉각될 때까지 기다린 후, 상기 혼합 수용액 54.8g을 넣고 1분간 혼합하여 단량체 조성물을 제조하였다.

5 상기 단량체 조성물을 연속 이동하는 컨베이어 벨트로 이루어진 중합기의 공급부로 투입하고, 10mW 조도를 갖는 UV 조사 장치로 자외선을 1분 동안 조사(조사량: 2 mW/cm²)하고, 2분간 기다린 후, 5cm* 5cm크기로 절단한 후 이온수를 넣어 흡수시켜 함수겔 중합체를 얻었다.

 상기 함수겔 중합체를 절단기로 이송한 후, 25℃, 15.8hz조건에서 분쇄하였다. 이어, 상기 분쇄된 함수겔 중합체를 180℃의 열풍 건조기에서 10 40분 동안 건조시키고, 건조된 함수겔 중합체를 해머밀 분쇄기로 분쇄하였다. 이어, 시브(seive)를 사용하여 입도(평균 입경 크기)가 150 μm 내지 850 μm인 중합체를 분급하고, 다시 입도(평균 입경 크기)가 300 μm 내지 600 μm인 중합체를 분급하여 고흡수성 수지를 제조하였다.

15

실시예2

 상기 혼합 수용액 제조시 가교제로 폴리에틸렌디아크릴레이트(Mw=280) 3.4 g을 첨가한 것을 제외하고, 상기 실시예1과 동일하게 고흡수성 수지를 제조하였다.

20

<비교예 1 내지 3: 고흡수성 수지의 제조>

비교예1

 상기 단량체 용액 제조시 라포나이트 RD 3.2 g, 탄산수소나트륨 17.7 g을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예1과 동일하게 고흡수성 수지를 25 를 제조하였다.

비교예2

 상기 단량체 용액 제조시 탄산수소나트륨 17.7 g을 첨가하지 않은 것을 제외하고, 상기 실시예1과 동일하게 고흡수성 수지를 제조하였다.

30

비교예3

아크릴산 200g에 광중합 개시제로 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐 포스핀 옥사이드[IGARCURE 819] 0.43g을 넣고 5분간 혼합하여 광개시제 용액을 제조하였다.

- 5 아크릴산 164.5g에 가교제로 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 (Mw=508)[Miramer M280] 5.2 g을 넣고 5분간 혼합하여 가교제 용액을 제조하였다.

이온수 96.7g에 열중합 개시체인 소듐 퍼셀페이트 10.7g을 넣고, 이온수에 완전히 용해될 때까지 녹여, 개시제 용액을 제조하였다.

- 10 이온수76.7g에 발포제로 탄산수소나트륨 1.6 g을 넣고 이온수에 완전히 용해될 때까지 녹여, 발포제 용액을 제조하였다.

32% 가성소다(NaOH) 653 g에 이온수 120g을 혼합하여 가성 소다 용액을 준비하였다.

- 15 20℃ 냉각수가 흐르는 2L 이중 자켓유리 반응기에 아크릴산 501g을 넣고, 상기 광개시제 용액 20g, 가교제 용액 18.3g을 넣어 5분간 혼합하였다. 이후, 상기 가성 소다 용액을 10분간 투입하여 중화시켰다. 중화열에 의해 약 65℃까지 온도가 상승하였고, 42℃로 냉각될 때까지 기다린 후, 상기 열개시제 용액 10.8g 및 발포제 용액 78.3g을 넣고 1분간 혼합하여 단량체 조성물을 제조하였다.

- 20 상기 단량체 조성물을 연속 이동하는 컨베이어 벨트로 이루어진 중합기의 공급부로 투입하고, 10mW 조도를 갖는 UV 조사 장치로 자외선을 1분 동안 조사(조사량: 2 mW/cm²)하고, 2분간 기다린 후, 5cm* 5cm크기로 절단한 후 이온수를 넣어 흡수시켜 함수겔 중합체를 얻었다.

- 25 상기 함수겔 중합체를 절단기로 이송한 후, 25℃, 15.8hz조건에서 분쇄하였다. 이어, 상기 분쇄된 함수겔 중합체를 180℃의 열풍 건조기에서 40분 동안 건조시키고, 건조된 함수겔 중합체를 해머밀 분쇄기로 분쇄하였다. 이어, 시브(seive)를 사용하여 입도(평균 입경 크기)가 150 μm 내지 850 μm인 중합체를 분급하고, 다시 입도(평균 입경 크기)가 300 μm 내지 600 μm인 중합체를 분급하여 고흡수성 수지를 제조하였다.

<실험예 : 실시예 및 비교예에서 얻어진 고흡수성 수지의 물성 측정>

상기 실시예 및 비교예에서 제조한 고흡수성 수지에 대하여, 하기의 방법으로 물성을 측정하였으며, 그 결과를 표1 및 표2에 나타내었다.

5 실험예1. 생리 식염수에 대한 원심분리 보수능 (CRC, Centrifuge Retention Capacity)

 유럽부직포산업협회(European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) 규격 EDANA WSP 241.2에 따라 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지에 대하여, 무하중하 흡수배율에 의한 원심분리 보수능(CRC)을
10 측정하고, 그 결과를 하기 표1에 기재하였다.

 즉, 상기 실시예 및 비교예의 수지 W₀(g, 약 0.2g)을 부직포제의 봉투에 균일하게 넣고 밀봉(seal)한 후에, 상온에 0.9 중량%의 염화 나트륨 수용액으로 되는 생리 식염수에 침수했다. 30분 후에 봉투를 원심 분리기를 이용하고 250G로 3분간 물기를 뺀 후에 봉투의 질량 W₂(g)을 측정했다.
15 또 수지를 이용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그때의 질량 W₁(g)을 측정했다.

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

[계산식 1]

20 $CRC(g/g) = \{[W_2(g) - W_1(g)]/W_0(g)\} - 1$

 상기 계산식 1에서,

 W₀(g)는 고흡수성 수지의 초기 무게(g)이고,

 W₁(g)는 고흡수성 수지를 사용하지 않고, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에 측정한 장치 무게이고,

25 W₂(g)는 상온에서 0.9 중량% 생리 식염수에 고흡수성 수지를 30분 동안 침수하여 흡수시킨 다음, 원심분리기를 사용하여 250G로 3분간 탈수한 후에, 고흡수성 수지를 포함하여 측정한 장치 무게이다.

실험예 2. 수가용 성분(Extractable content, EC)

30 EDANA법 WSP 270.3에 따라, 상기 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지

에 대하여 수가용 성분의 함량을 측정하고, 그 결과를 하기 표1에 기재하였다.

실험예 3. 흡수속도(소용돌이 실험, Vortex-test)

5 100 ml 비커에, 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 ml를 넣은 후, 교반기를 이용하여 600 rpm로 교반하면서, 상기 실시예 및 비교예에 따른 고흡수성 수지 2.00 g를 각각 첨가하였다. 그리고, 교반에 의해 생기는 액체의 소용돌이(vortex)가 없어져, 매끄러운 표면이 생길 때까지의 시간을 측정하고, 그 결과를 하기 표1에 기재하였다.

10

【표 1】

실시예 및 비교예의 고흡수성 수지 조성 및 실험예 결과

구분	가교제 (phr)	무기 입자 (phr)	발포제 (phr)	원심분리 보수 능(g/g)	수가용 성 분(%)	흡수속도 (sec)
실시예1	0.23	0.18	1.0	46.4	21.7	53
실시예2	0.15	0.18	1.0	52.1	26	57
비교예1	0.23	0	0	47.1	21.7	65
비교예2	0.23	0.18	0	49.0	21.7	61
비교예3	0.34	0	0.3	40.6	18.7	75

*phr : 에틸렌계 불포화 단량체(아크릴산) 100 중량부를 기준으로 측정한 중량비율

15

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 2에서 얻어진 고흡수성 수지는 무기입자와 발포제가 모두 사용되지 않은 비교예 1에서 얻어진 고흡수성 수지에 대하여 동등 수준의 보수능을 나타내면서도, 흡수속도가 60초 미만으로 대폭 감소한 것을 알 수 있었다.

20

또한, 무기입자는 사용하되 발포제를 사용하지 않은 비교예 2 에서 얻어진 고흡수성 수지와, 발포제를 사용하되 무기입자를 사용하지 않은 비교예 3에서 얻어진 고흡수성 수지의 경우, 각각 흡수속도가 61초, 75초를 나타내어, 무기입자와 발포제를 함께 사용한 실시예 1 내지 2에서 얻어진

고흡수성 수지가 60초 미만의 향상된 흡수속도를 가짐을 확인할 수 있었다.

이에 따라, 상기 무기입자와 함께 발포제를 첨가한 실시예의 고흡수성 수지는 적정수준의 보수능을 유지하면서, 현저히 향상된 흡수속도를 구현할 수 있음을 확인할 수 있었다.

【청구범위】

【청구항 1】

적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 가교 중합체를 포함한 베이스 수지 분말을 포함하고,

5 상기 베이스 수지 분말 내에는 직경 1 μm 이상의 복수의 기공이 형성되어 있고,

 상기 가교 중합체는 그 가교 구조 내에 분산되어 있는 층상 실리케이트계 입자를 포함하고,

 0.9 중량%의 NaCl 용액 50 ml에서 600 rpm속도로 교반시 발생하는 불
10 텍스를 제거하는 시간이 60초 이하인 고흡수성 수지.

【청구항 2】

 제1항에 있어서,

 상기 베이스 수지 분말 내에 형성된 직경 1 μm 이상의 복수의 기공은
15 직경이 10 μm 내지 100 μm 인 미세기공을 포함하는, 고흡수성 수지.

【청구항 3】

 제1항에 있어서,

 EDANA 법 WSP 241.2에 따라 측정된 생리 식염수에 대한 보수능이 45
20 g/g 이상인 고흡수성 수지.

【청구항 4】

 제1항에 있어서,

 상기 층상 실리케이트계 입자는 금속 산화물층 및 상기 금속 산화물
25 층의 적어도 일면에 형성되고, 실리카를 포함한 실리카층을 포함한 단위 결정
 을 포함하는 고흡수성 수지.

【청구항 5】

 제1항에 있어서,

30 상기 층상 실리케이트계 입자는 단면의 최대 직경이 1 nm 내지 100

nm이고, 높이가 0.1nm 내지 20 nm인 기둥 구조를 갖는, 고흡수성 수지.

【청구항 6】

제 1 항에 있어서,

5 상기 층상 실리케이트계 입자는 상기 베이스 수지 분말 100 중량부에 대해 0.01 중량부 내지 5 중량부로 포함되는 고흡수성 수지.

【청구항 7】

제 1 항에 있어서,

10 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체는 아크릴산, 메타크릴산, 무수 말레인산, 푸말산, 크로톤산, 이타콘산, 2-아크릴로일에탄 술폰산, 2-메타크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산, 또는 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸 프로판 술폰산의 음이온성 단량체와 이의 염;

15 (메트)아크릴아미드, N-치환(메트)아크릴레이트, 2-히드록시에틸(메트)아크릴레이트, 2-히드록시프로필(메트)아크릴레이트, 메톡시폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트 또는 폴리에틸렌 글리콜(메트)아크릴레이트의 비이온계 친수성 함유 단량체; 및

20 (N,N)-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 또는 (N,N)-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드의 아미노기 함유 불포화 단량체와 그의 4급화물; 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고흡수성 수지.

【청구항 8】

제 1 항에 있어서,

25 상기 가교 중합체는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체의 고분자쇄들이 내부 가교제의 가교성 작용기를 매개로 가교 결합되어 있는 가교 구조를 포함하는 고흡수성 수지.

【청구항 9】

제 1 항에 있어서,

30 상기 가교 중합체는 상기 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 복수의

에틸렌 옥사이드기를 갖는 다관능 아크릴레이트계 화합물을 포함한 내부 가교제의 존재 하에 중합된 가교 중합체를 포함하는 고흡수성 수지.

5 **【청구항 10】**

제8항 또는 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 내부 가교제는 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(PEGDA), 글리세린 디아크릴레이트, 글리세린 트리아크릴레이트, 비개질 또는 에톡실화된 트리메틸올 트리아크릴레이트(TMPTA), 헥산디올디아크릴레이트, 및 트리에틸렌글리콜 디아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 고흡수성 수지.

【청구항 11】

층상 실리케이트계 입자, 발포제 및 내부 가교제의 존재 하에, 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 가교 중합하여 함수겔 중합체를 형성하는 단계; 및

상기 함수겔 중합체를 건조, 분쇄 및 분급하여 베이스 수지 분말을 형성하는 단계를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

20 **【청구항 12】**

제11항에 있어서,

상기 함수겔 중합체를 형성하는 단계에서,

상기 발포제 100 중량부에 대하여 층상 실리케이트계 입자 1 중량부 내지 1000 중량부가 사용되는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

25

【청구항 13】

제11항에 있어서,

상기 함수겔 중합체를 형성하는 단계는,

내부 가교제 및 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한 제1용액을 형성하는 단계;

층상 실리케이트계 입자 및 발포제를 포함한 제2용액을 형성하는 단계; 및

상기 제1용액과 제2용액을 포함한 단량체 조성물을 가교 중합하는 단계를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법.

5

【청구항 14】

제13항에 있어서,

상기 내부 가교제 및 적어도 일부가 중화된 산성기를 갖는 수용성 에틸렌계 불포화 단량체를 포함한 제1용액을 형성하는 단계에서,

10 수용성 에틸렌계 불포화 단량체 100 중량부에 대하여 상기 내부 가교제의 함량이 0.01 중량부 내지 5 중량부인, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【청구항 15】

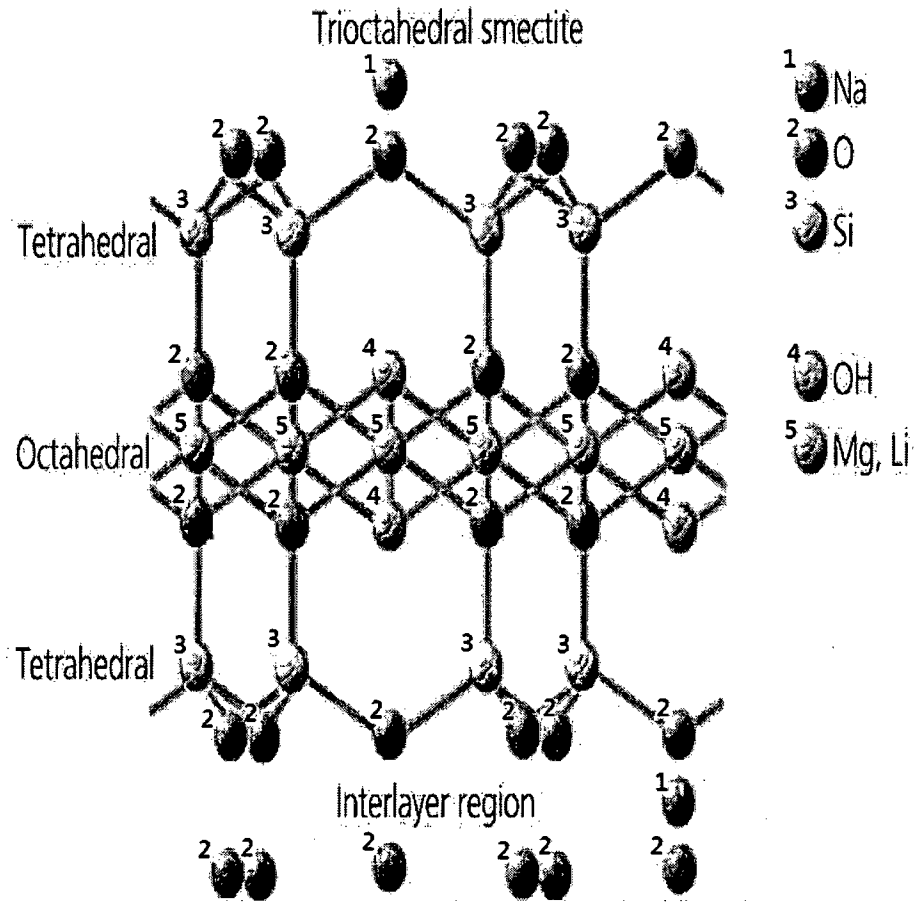
제13항에 있어서,

15 상기 제1용액과 제2용액을 포함한 단량체 조성물을 가교 중합하는 단계에서,

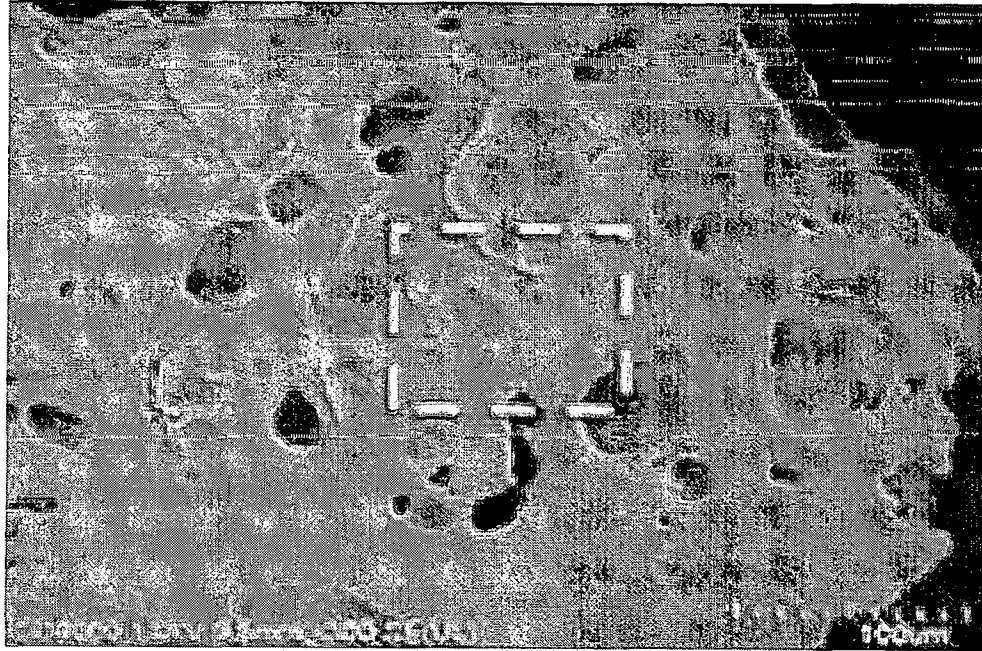
상기 단량체 조성물에 포함된 제1용액 100중량부에 대하여 상기 제2용액의 함량이 1 중량부 내지 100 중량부인, 고흡수성 수지의 제조 방법.

【도면】

【도 1】



【도 2】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/003888

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K 7/00(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08F 20/56(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08J 3/24(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)

C08K 7/00; C08F 2/10; C08F 220/28; C08K 11/00; C08K 3/26; A61L 15/60; C08K 3/34; A61L 15/24; B01J 20/26; C08K 3/36; C08F 20/06; C08F 20/56; C08J 3/075; C08J 3/12; C08J 3/24

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: ethylenically unsaturated monomer, acrylic acid, layered silicate, laponite, foaming agent, hydrocarbon natrium, pore, porosity, high absorbent, SAP

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2014-183987 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG.) 20 November 2014 See page 4, lines 11-14; page 7, lines 8-36; page 10, lines 31-32; page 11, lines 8-9; page 17, lines 15-37; page 19, lines 1-2; page 32, lines 18-20; and claim 1.	1-15
A	KR 10-2015-0116418 A (EVONIK CORP.) 15 October 2015 See paragraphs [0009], [0054], [0070], [0076]-[0081], [0101], [0106]-[0119]; and claims 1, 5.	1-15
A	KR 10-1537565 B1 (SCA HYGIENE PRODUCTS AB.) 17 July 2015 See paragraphs [0017], [0061], [0075], [0095]; and claims 1, 4, 14.	1-15
A	US 2015-0210825 A1 (SADANA, Anil K. et al.) 30 July 2015 See abstract; and claims 1, 5-6, 10, 13.	1-15
A	US 6610780 B1 (PAYZANT, John Donald et al.) 26 August 2003 See abstract; and claims 1-2, 6.	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

“&” document member of the same patent family


Date of the actual completion of the international search

29 JULY 2016 (29.07.2016)

Date of mailing of the international search report

29 JULY 2016 (29.07.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/003888

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 2014-183987 A1	20/11/2014	CN 105377921 A	02/03/2016
		EP 2997057 A1	23/03/2016
		KR 10-2016-0010516 A	27/01/2016
		TW 201443111 A	16/11/2014
		TW 1495669 B	11/08/2015
		US 2016-0096944 A1	07/04/2016
KR 10-2015-0116418 A	15/10/2015	BR 102015007414 A2	29/12/2015
		CN 104974312 A	14/10/2015
		EP 2930191 A1	14/10/2015
		JP 2015-199958 A	12/11/2015
		TW 201609892 A	16/03/2016
		US 2015-0283284 A1	08/10/2015
KR 10-1537565 B1	17/07/2015	AR 068192 A1	11/11/2009
		AU 2008-305793 A1	02/04/2009
		AU 2008-305793 B2	04/10/2012
		BR P10722105 A2	08/04/2014
		BR P10817568 A2	08/09/2015
		CN 101808729 A	18/08/2010
		CN 101808729 B	28/11/2012
		CN 101808730 A	18/08/2010
		EP 2197575 A1	23/06/2010
		EP 2197575 A4	30/04/2014
		EP 2209552 A1	28/07/2010
		EP 2209552 A4	08/12/2010
		JP 2011-504518 A	10/02/2011
		JP 5851097 B2	03/02/2016
		KR 10-2010-0076980 A	06/07/2010
		KR 10-2010-0082840 A	20/07/2010
		RU 2010-116385 A	10/11/2011
		RU 2480276 C2	27/04/2013
		TW 200923002 A	01/06/2009
		US 2010-0210746 A1	19/08/2010
		US 8273817 B2	25/09/2012
WO 2009-041870 A1	02/04/2009		
WO 2009-041903 A1	02/04/2009		
US 2015-0210825 A1	30/07/2015	US 9334337 B2	10/05/2016
		WO 2015-112303 A1	30/07/2015
US 6610780 B1	26/08/2003	AU 4903900 A1	18/12/2000
		CA 2310484 A1	26/11/2000
		EP 1202797 A1	08/05/2002
		US 2003-0191237 A1	09/10/2003
		US 6777480 B2	17/08/2004
		WO 2000-072958 A1	07/12/2000

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08K 7/00(2006.01)i, C08K 3/36(2006.01)i, C08F 20/06(2006.01)i, C08F 20/56(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08J 3/12(2006.01)i, C08J 3/24(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08K 7/00; C08F 2/10; C08F 220/28; C08K 11/00; C08K 3/26; A61L 15/60; C08K 3/34; A61L 15/24; B01J 20/26; C08K 3/36; C08F 20/06; C08F 20/56; C08J 3/075; C08J 3/12; C08J 3/24

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: 에틸렌계 불포화 단량체, 아크릴산, 층상 실리케이트, 라포나이트, 발포제, 탄산수소나트륨, 기공, 다공성, 고흡수성, SAP

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2014-183987 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG) 2014.11.20 페이지 4, 라인 11-14; 페이지 7, 라인 8-36; 페이지 10, 라인 31-32; 페이지 11, 라인 8-9; 페이지 17, 라인 15-37; 페이지 19, 라인 1-2; 페이지 32, 라인 18-20; 및 청구항 1 참조.	1-15
A	KR 10-2015-0116418 A (에보닉 코퍼레이션) 2015.10.15 단락 [0009], [0054], [0070], [0076]-[0081], [0101], [0106]-[0119]; 및 청구항 1, 5 참조.	1-15
A	KR 10-1537565 B1 (에스체아 하기에너 프로덕츠 악티에볼라그) 2015.07.17 단락 [0017], [0061], [0075], [0095]; 및 청구항 1, 4, 14 참조.	1-15
A	US 2015-0210825 A1 (SADANA, ANIL K. 등) 2015.07.30 요약; 및 청구항 1, 5-6, 10, 13 참조.	1-15
A	US 6610780 B1 (PAYZANT, JOHN DONALD 등) 2003.08.26 요약; 및 청구항 1-2, 6 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 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

2016년 07월 29일 (29.07.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 07월 29일 (29.07.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



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

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2014-183987 A1	2014/11/20	CN 105377921 A EP 2997057 A1 KR 10-2016-0010516 A TW 201443111 A TW I495669 B US 2016-0096944 A1	2016/03/02 2016/03/23 2016/01/27 2014/11/16 2015/08/11 2016/04/07
KR 10-2015-0116418 A	2015/10/15	BR 102015007414 A2 CN 104974312 A EP 2930191 A1 JP 2015-199958 A TW 201609892 A US 2015-0283284 A1	2015/12/29 2015/10/14 2015/10/14 2015/11/12 2016/03/16 2015/10/08
KR 10-1537565 B1	2015/07/17	AR 068192 A1 AU 2008-305793 A1 AU 2008-305793 B2 BR PI0722105 A2 BR PI0817568 A2 CN 101808729 A CN 101808729 B CN 101808730 A EP 2197575 A1 EP 2197575 A4 EP 2209552 A1 EP 2209552 A4 JP 2011-504518 A JP 5851097 B2 KR 10-2010-0076980 A KR 10-2010-0082840 A RU 2010-116385 A RU 2480276 C2 TW 200923002 A US 2010-0210746 A1 US 8273817 B2 WO 2009-041870 A1 WO 2009-041903 A1	2009/11/11 2009/04/02 2012/10/04 2014/04/08 2015/09/08 2010/08/18 2012/11/28 2010/08/18 2010/06/23 2014/04/30 2010/07/28 2010/12/08 2011/02/10 2016/02/03 2010/07/06 2010/07/20 2011/11/10 2013/04/27 2009/06/01 2010/08/19 2012/09/25 2009/04/02 2009/04/02
US 2015-0210825 A1	2015/07/30	US 9334337 B2 WO 2015-112303 A1	2016/05/10 2015/07/30
US 6610780 B1	2003/08/26	AU 4903900 A1 CA 2310484 A1 EP 1202797 A1 US 2003-0191237 A1 US 6777480 B2 WO 2000-072958 A1	2000/12/18 2000/11/26 2002/05/08 2003/10/09 2004/08/17 2000/12/07