

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2021/054711 A1

(43) 국제공개일
2021년 3월 25일 (25.03.2021) **WIPO | PCT**

(51) 국제특허분류: *C08J 3/24* (2006.01) *C08F 20/04* (2006.01) 공개:
C08K 5/1515 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/012473

(22) 국제출원일: 2020년 9월 16일 (16.09.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0114794 2019년 9월 18일 (18.09.2019) KR
10-2020-0118535 2020년 9월 15일 (15.09.2020) KR

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

(72) 발명자: 박동훈 (PARK, Dong Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 허영재 (HUR, Young Jae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 안태빈 (AHN, Taebin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 류지혜 (RYU, Jihye); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

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

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

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

(54) 발명의 명칭: 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법

(57) Abstract: The present invention relates to a superabsorbent polymer and a preparation method for same. The preparation method of a superabsorbent polymer according to the present invention can provide a superabsorbent polymer having improved rewettability and permeability.

(57) 요약서: 본 발명은 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명의 고흡수성 수지의 제조 방법에 따르면, 향상된 재습윤 특성 및 통액성을 갖는 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

WO 2021/054711 A1

명세서

발명의 명칭: 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2019년 9월 18일자 한국 특허 출원 제10-2019-0114794호 및 2020년 9월 15일자 한국 특허 출원 제10-2020-0118535호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 본 발명은 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 보수능과 같은 기본적인 흡수능이 우수하면서도 향상된 재습윤(rewet) 특성 및 통액성을 갖는 고흡수성 수지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[4]

배경기술

- [5] 고흡수성 수지(Super Absorbent Polymer, SAP)란 자체 무게의 5백 내지 1천 배 정도의 수분을 흡수할 수 있는 기능을 가진 합성 고분자 물질로서, 개발업체마다 SAM(Super Absorbency Material), AGM(Absorbent Gel Material) 등 각기 다른 이름으로 명명하고 있다. 상기와 같은 고흡수성 수지는 생리용구로 실용화되기 시작해서, 현재는 어린이용 종이기저귀나 생리대 등 위생용품 외에 원예용 토양보수제, 토목, 건축용 지수재, 육묘용 시트, 식품유통분야에서의 신선도 유지제, 및 찹질용 등의 재료로 널리 사용되고 있다.
- [6] 가장 많은 경우에, 이러한 고흡수성 수지는 기저귀나 생리대 등 위생제 분야에서 널리 사용되고 있는데, 이러한 용도를 위해 수분 등에 대한 높은 흡수력을 나타낼 필요가 있고, 외부의 압력에도 흡수된 수분이 빠져 나오지 않아야 하며, 이에 더하여, 물을 흡수하여 부피 팽창(팽윤)된 상태에서도 형태를 잘 유지하여 우수한 통액성(permeability)을 나타낼 필요가 있다.
- [7] 또한, 기저귀나 생리대 등의 위생제에는 사용자의 무게에 의해 압력이 가해질 수 있다. 특히, 기저귀나 생리대 등의 위생제에 적용되는 고흡수성 수지가 액체를 흡수한 이후, 이에 사용자의 무게에 의한 압력이 가해지면 고흡수성 수지에 흡수된 일부 액체가 다시 배어 나오는 재습윤(rewet) 현상과, 소변이 새는 누출(leakage) 현상이 발생할 수 있다.
- [8] 따라서, 이러한 재습윤 현상을 억제하고자 여러 가지 시도들이 진행되고 있다. 하지만 아직까지 재습윤 현상을 효과적으로 억제할 수 있는 구체적인 방안이 제시되지 못하고 있는 실정이다.

[9]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[10] 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자, 본 발명은 재습윤 및 소변 누출 현상이 억제되는 고흡수성 수지 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[11]

과제 해결 수단

[12] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면,

[13] 폴리카르복실산나트륨 계면활성제 존재 하에, 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체 및 내부 가교제가 가교 중합된 베이스 수지(base resin)를 준비하는 단계; 및

[14] 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지를 승온하여 상기 베이스 수지에 대한 표면 개질을 수행하는 단계를 포함하고,

[15] 상기 내부 가교제는 에폭시 당량이 100 g/eq 이상 내지 130 g/eq 미만인 제1에폭시 가교제 및 에폭시 당량이 130 g/eq 이상인 제2에폭시 가교제를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조방법이 제공된다.

[16] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면,

[17] 폴리카르복실산나트륨 계면활성제; 에폭시 당량이 100 g/eq 이상 내지 130 g/eq 미만인 제1에폭시 가교제 및 에폭시 당량이 130 g/eq 이상인 제2에폭시 가교제를 포함하는 내부 가교제;의 존재 하에, 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체가 가교 중합된 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지, 및

[18] 상기 베이스 수지의 입자 표면에 형성되어 있고, 상기 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지가 제공된다.

[19]

발명의 효과

[20] 본 발명의 고흡수성 수지 및 이의 제조 방법에 따르면, 기본적인 흡수 물성이 우수하면서도 재습윤 현상 및 소변 누출 현상이 억제된 고흡수성 수지를 제공할 수 있다.

[21]

발명의 실시를 위한 형태

[22] 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.

[23] 이하, 본 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조 방법에 대해 상세히 설명한다.

[24]

- [25] 본 발명의 일 구현예에 따른 고흡수성 수지의 제조방법은,
- [26] 폴리카르복실산나트륨 계면활성제 존재 하에, 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체 및 내부 가교제가 가교 중합된 베이스 수지(base resin)를 준비하는 단계; 및
- [27] 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지를 승온하여 상기 베이스 수지에 대한 표면 개질을 수행하는 단계를 포함하며,
- [28] 상기 내부 가교제로, 에폭시 당량이 100 g/eq 이상 내지 130 g/eq 미만인 제1에폭시 가교제 및 에폭시 당량이 130 g/eq 이상인 제2에폭시 가교제를 포함한다.
- [29]
- [30] 본 발명의 명세서에서, "베이스 수지" 또는 "베이스 수지 분말"은 수용성 에틸렌계 불포화 단량체가 중합된 중합체를 건조 및 분쇄하여 입자(particle) 또는 파우더(powder) 형태로 만든 것으로, 후술하는 표면 개질 또는 표면 가교 단계를 수행하지 않은 상태의 중합체를 의미한다.
- [31] 아크릴산계 단량체의 중합 반응에 의해 수득되는 함수겔상 중합체는 건조, 분쇄, 분급, 표면 가교 등의 공정을 거쳐 분말상의 제품인 고흡수성 수지로 시판된다.
- [32] 최근 들어 고흡수성 수지에서 흡수능, 통액성과 같은 흡수 물성뿐 아니라 실제 기저귀가 사용되는 상황에서 표면의 건조(dryness) 상태가 얼마나 유지될 수 있는가가 기저귀 특성을 가늠하는 중요한 척도가 되고 있다.
- [33] 본 발명의 일 구현예에 따른 제조방법에 의해 수득되는 고흡수성 수지는 보수능, 가압 흡수능, 통액성 등 제반 흡수 성능이 우수하고, 물 또는 염수에 의해 팽윤된 후에도 건조한 상태가 유지되며 고흡수성 수지에 흡수된 소변이 다시 배어 나오는 재습윤(rewet) 및 소변 누출(leakage) 현상을 효과적으로 방지할 수 있음을 확인하여 본 발명에 이르게 되었다.
- [34] 본 발명의 고흡수성 수지의 제조 방법에서는 먼저 상기 고흡수성 수지의 원료물질로, 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체, 내부가교제 및 중합 개시제를 포함하는 모노머 조성물을 제조하고, 이를 중합하여 함수겔상 중합체를 수득한 다음, 이를 건조, 분쇄, 분급하여 베이스 수지(base resin)를 준비한다.
- [35] 이에 대해 하기에서 보다 상세히 설명한다.
- [36] 상기 고흡수성 수지의 원료 물질인 모노머 조성물은 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체 및 중합 개시제를 포함한다.
- [37] 상기 아크릴산계 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:
- [38] [화학식 1]
- [39] R^1-COOM^1
- [40] 상기 화학식 1에서,
- [41] R^1 은 불포화 결합을 포함하는 탄소수 2 내지 5의 알킬 그룹이고,

- [42] M¹은 수소원자, 1가 또는 2가 금속, 암모늄기 또는 유기 아민염이다.
- [43] 바람직하게는, 상기 아크릴산계 단량체는 아크릴산, 메타크릴산 및 이들의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함한다.
- [44] 여기서, 상기 아크릴산계 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 아크릴산계 단량체의 중화도는 40 내지 95 몰%, 또는 40 내지 80 몰%, 또는 45 내지 75 몰%일 수 있다. 상기 중화도의 범위는 최종 물성에 따라 조절될 수 있다. 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.
- [45] 상기 아크릴산계 단량체의 농도는, 상기 고흡수성 수지의 원료 물질 및 용매를 포함하는 모노머 조성물에 대해 약 20 내지 약 60 중량%, 바람직하게는 약 40 내지 약 50 중량%로 될 수 있으며, 중합 시간 및 반응 조건 등을 고려해 적절한 농도로 될 수 있다. 다만, 상기 단량체의 농도가 지나치게 낮아지면 고흡수성 수지의 수율이 낮고 경제성에 문제가 생길 수 있고, 반대로 농도가 지나치게 높아지면 단량체의 일부가 석출되거나 중합된 함수겔상 중합체의 분쇄 시 분쇄 효율이 낮게 나타나는 등 공정상 문제가 생길 수 있으며 고흡수성 수지의 물성이 저하될 수 있다.
- [46] 본 발명의 고흡수성 수지 제조 방법에서 중합시 사용되는 중합 개시제는 고흡수성 수지의 제조에 일반적으로 사용되는 것이면 특별히 한정되지 않는다.
- [47] 구체적으로, 상기 중합 개시제는 중합 방법에 따라 열중합 개시제 또는 UV 조사에 따른 광중합 개시제를 사용할 수 있다. 다만 광중합 방법에 의하더라도, 자외선 조사 등의 조사에 의해 일정량의 열이 발생하고, 또한 발열 반응인 중합 반응의 진행에 따라 어느 정도의 열이 발생하므로, 추가적으로 열중합 개시제를 포함할 수도 있다.
- [48] 상기 광중합 개시제는 자외선과 같은 광에 의해 라디칼을 형성할 수 있는 화합물이면 그 구성의 한정이 없이 사용될 수 있다.
- [49] 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 Reinhold Schwalm 저서인 'UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application(Elsevier 2007년)' p. 115에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

[50] 상기 광중합 개시제는 상기 모노머 조성물에 대하여 약 0.01 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.

[51] 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)', p. 203에 잘 명시되어 있으며, 상술한 예에 한정되지 않는다.

[52] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 모노머 조성물은 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제 및 에폭시 당량이 상이한 2종의 내부 가교제를 포함한다.

[53] 상기 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제는 모노머 조성물에 투입되어, 중화, 또는 중합시 모노머 조성물 내에 자연적으로 발생하는 기포를 분산 및 안정화시키며, 고흡수성 수지 내부에 IPN (Inter-penetrating Network) 구조를 형성하는 효과를 나타낸다. 이에, 상기 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제를 사용할 경우 고흡수성 수지의 표면에 다수의 기공이 형성될 수 있으며, 재습윤 특성의 저하 없이 흡수속도 및 흡수능을 현저히 향상시킬 수 있다.

[54] 상기 효과를 확보하기 위하여, 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제는 아크릴산계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 1 중량부, 또는 0.1 내지 0.5 중량부로 포함되는 것이 바람직하다. 만일 계면활성제의 함량이 아크릴산계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 미만으로 사용되면 상술한 효과를 확보할 수 없고, 1 중량부를 초과하면 고흡수성 수지의 흡수 물성이 떨어질 수 있고, 표면장력 저하나 고흡수성 수지의 변색 특성에 문제가 있을 수 있다.

[55] 또, 상술한 효과를 확보하기 위하여, 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제는

밀도가 1.07 내지 1.13 g/ml 인 것이 바람직할 수 있고, 중량평균분자량이 500 내지 1,000,000 g/mol 범위인 것이 바람직할 수 있다. 상기 중량평균분자량은 겔투과 크로마토그래피(GPC)를 이용하여 측정될 수 있다.

- [56] 구체적으로, 상기 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제는, (메타)아크릴산계 단량체, (메타)아크릴산 에스테르계 단량체 및 알콕시 폴리알킬렌글리콜 모노(메타)아크릴산 에스테르계 단량체와 같은 친수성 단량체로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체가 공중합된 공중합체가 사용될 수 있다.
- [57] 상기 (메타)아크릴산계 단량체는 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 및 이들의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 단량체일 수 있다.
- [58] 상기 (메타)아크릴산 에스테르계 단량체는, 예를 들면, 2-히드록시에틸메타크릴레이트, 히드록시프로필메타크릴레이트, 히드록시에틸아크릴레이트, 히드록시프로필아크릴레이트 및 이들의 1가 금속염, 2가 금속염, 암모늄염 및 유기 아민염로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체일 수 있다.
- [59] 상기 알콕시 폴리알킬렌글리콜 모노(메타)아크릴산 에스테르 단량체는, 예를 들면, 메톡시 폴리에틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 메톡시 폴리프로필렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 메톡시 폴리부틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌글리콜폴리부틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 메톡시 폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 메톡시 폴리프로필렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 메톡시 폴리부틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 메톡시 폴리에틸렌글리콜폴리부틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 메톡시 폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트, 또는 메톡시 폴리에틸렌글리콜폴리프로필렌글리콜폴리부틸렌글리콜 모노(메타)아크릴레이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 단량체일 수 있다.
- [60] 구체적으로, 상기 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제는 메톡시 폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트 및 메타크릴산의 공중합체가 바람직할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [61] 상기 내부 가교제는 아크릴산계 단량체가 중합된 중합체의 내부를 가교시키기 위한 것으로서, 상기 중합체의 표면을 가교시키기 위한 표면 가교제와 구분된다.
- [62] 본 발명에서는 내부 가교제로서 에폭시계 가교제를 포함하며, 에폭시 당량이

100 g/eq 이상 내지 130 g/eq 미만인 제1에폭시 가교제 및 에폭시 당량이 130 g/eq 이상인 제2에폭시 가교제를 동시에 사용한다.

- [63] 이와 같이 에폭시 당량이 서로 다른 내부 가교제를 동시에 사용할 경우 2종의 가교제가 서로 다른 구조의 네트워크를 형성하게 되므로, 단일 가교제를 사용할 때와 비교하여 고흡수성 수지의 통액성 및 재습윤 특성이 크게 향상될 수 있다. 특히, 상술한 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제 존재 하에 상기 2종의 에폭시계 가교제를 사용하여 가교 반응을 진행할 경우, 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제에 의해 고흡수성 수지 내부에 IPN (Inter-penetrating Network) 구조가 추가로 형성되어 원심분리보수능이 우수하게 유지되면서 재습윤 특성 및 초기 흡수 속도가 향상되는 효과를 얻을 수 있다.
- [64] 즉, 2종의 가교제가 각각 중합체 주사슬과 화학적으로 결합하면서 가교 고분자 네트워크는 각 부분마다 상이한 유연성(flexibility)을 나타내며, 이에 따라 제조되는 고흡수성 수지는 물을 흡수한 상태에서 외부 압력에 대한 겔 수축 정도 및 물의 흐름 특성이 달라지게 된다. 이러한 구조로 인하여 상기 고흡수성 수지는 향상된 재습윤 특성 및 통액성을 나타낼 수 있다.
- [65] 본 발명의 고흡수성 수지의 제조방법에서, 내부 가교제로는 상기 제1에폭시 가교제 및 제2에폭시 가교제만을 사용할 수 있고, 또는 제1에폭시 가교제 및 제2에폭시 가교제 외에 통상적으로 사용되는 내부 가교제를 더 사용할 수 있다. 단, 고흡수성 수지의 통액성 및 재습윤 물성 향상 효과를 확보하기 위하여, 제1에폭시 가교제 및 제2에폭시 가교제만을 사용하는 것이 보다 바람직할 수 있다.
- [66] 상기 제1 및 제2 에폭시 내부 가교제로는 아크릴산계 단량체의 카르복실산 및 카르복실레이트와 반응할 수 있는 에폭시 관능기를 2 이상 가지는 가교제가 사용될 수 있다.
- [67] 상기 제1에폭시 가교제는 아크릴산계 단량체가 중합된 중합체의 전반적인 내부 가교를 위하여 사용되는 것으로서, 에폭시 당량이 100 g/eq 이상, 또는 110 g/eq 이상이면서, 130 g/eq 미만, 또는 125 g/eq 이하이고, 분자 내 에폭시 관능기를 2 이상, 바람직하게는 2개로 포함하는 것이 사용될 수 있다. 제1에폭시 가교제의 에폭시 당량이 100 g/eq 미만이면 가교 고분자 네트워크의 유연성이 떨어지며 고흡수성 수지의 흡수력이 저하되는 문제가 있을 수 있고, 반대로 에폭시 당량이 130 g/eq 이상으로 높으면 균일한 가교구조를 형성하지 못하는 문제가 있을 수 있다.
- [68] 구체적으로, 상기 제1에폭시 가교제는 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 및 이들의 조합일 수 있고, 바람직하게는 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르일 수 있다.
- [69] 바람직하게는, 상기 제1에폭시 가교제는 에폭시 당량이 110 내지 125 g/eq인 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 또는 디에틸렌글리콜 디글리시딜에테르일 수 있다.

- [70] 상기 제2에폭시 가교제는 이중 가교 효과를 얻을 수 있도록 제1에폭시 가교제에 비하여 에폭시 당량이 높은 것을 사용하며, 구체적으로 에폭시 당량이 130 g/eq 이상, 150 g/eq 이상, 또는 180 g/eq 이상이면서, 400 g/eq 이하, 또는 380 g/eq 이하인 것이 사용될 수 있다. 제2에폭시 가교제의 에폭시 당량이 지나치게 높으면 가교 체인 길이가 너무 길어 겔 강도에 문제가 있을 수 있으므로, 상기 범위를 만족함이 바람직하다.
- [71] 제2에폭시 가교제로는 2관능성 에폭시 가교제가 적합하게 사용될 수 있으며, 구체적으로 에틸렌글리콜 반복단위(-CH₂CH-₂O-)의 개수가 3 내지 15인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르 중 1종 이상이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 제2에폭시 가교제는 에틸렌 글리콜 반복단위의 개수가 4 내지 13인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르일 수 있다. 바람직하게는, 상기 제2에폭시 가교제는 에폭시 당량이 180 g/eq 내지 380 g/eq 이며, 에틸렌 글리콜 반복단위의 개수가 4 내지 13인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르일 수 있다.
- [72] 상기 내부 가교제는 아크릴산계 단량체 100 중량부에 대하여 0.001 내지 1.0 중량부의 농도로 포함되어, 중합된 고분자를 가교시킬 수 있다.
- [73] 이때, 상기 제1에폭시 가교제 및 제2에폭시 가교제는 각각 아크릴산계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 0.5 중량부로 포함될 수 있다.
- [74] 구체적으로, 상기 제1에폭시 가교제는 아크릴산계 단량체 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 이상, 0.2 중량부 이상, 또는 0.25 중량부 이상이면서 0.4 중량부 이하, 또는 0.3 중량부 이하로 포함되고, 상기 제2에폭시 가교제는 아크릴산계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 이상, 또는 0.02 중량부 이상이면서 내지 0.15 중량부 이하, 0.1 중량부 이하, 또는 0.06 중량부 이하로 포함될 수 있다.
- [75] 한편, 상기 제1에폭시 가교제 및 제2에폭시 가교제의 함량비는 특별히 제한되지 않으며, 사용된 가교제의 종류와 특성에 따라 적절히 조절할 수 있다. 단, 중합체의 적절한 가교도를 확보하고, 가교 고분자 네트워크의 유연성 및 겔 강도 효과를 확보하기 위하여, 바람직하기로 제1에폭시 가교제 : 제2에폭시 가교제의 중량비는 1:1 내지 30:1, 또는 3:1 내지 20:1, 또는 4:1 내지 14:1 일 수 있다.
- [76] 본 발명의 제조방법에서, 고흡수성 수지의 상기 모노머 조성물은 필요에 따라 증점제(thickener), 가소제, 보존안정제, 산화방지제 등의 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [77] 상술한 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체, 광중합 개시제, 열중합 개시제, 내부 가교제 및 첨가제와 같은 원료 물질은 용매에 용해된 모노머 조성물 용액의 형태로 준비될 수 있다.
- [78] 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, 디에틸렌글리콜에틸에테르, 톨루엔, 크실렌, 부틸로락톤, 카르비톨, 메틸셀로솔브아세테이트 및 N,N-디메틸아세트아미드 등에서 선택된 1종 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

- [79] 상기 용매는 모노머 조성물의 총 함량에 대하여 상술한 성분을 제외한 잔량으로 포함될 수 있다.
- [80] 한편, 이와 같은 모노머 조성물을 열중합 또는 광중합하여 함수겔상 중합체를 형성하는 방법 또한 통상 사용되는 중합 방법이면, 특별히 구성의 한정이 없다.
- [81] 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 한정되지 않는다.
- [82] 일 예로, 상술한 바와 같이 교반축을 구비한 니더(kneader)와 같은 반응기에, 열풍을 공급하거나 반응기를 가열하여 열중합을 하여 함수겔상 중합체를 얻을 수 있고, 반응기에 구비된 교반축의 형태에 따라, 반응기 배출구로 배출되는 함수겔상 중합체는 수 센티미터 내지 수 밀리미터 형태일 수 있다. 구체적으로, 얻어지는 함수겔상 중합체의 크기는 주입되는 모노머 조성물의 농도 및 주입속도 등에 따라 다양하게 나타날 수 있는데, 통상 중량 평균 입경이 2 내지 50 mm 인 함수겔상 중합체가 얻어질 수 있다.
- [83] 또한, 상술한 바와 같이 이동 가능한 컨베이어 벨트를 구비한 반응기에서 광중합을 진행하는 경우, 통상 얻어지는 함수겔상 중합체의 형태는 벨트의 너비를 가진 시트 상의 함수겔상 중합체일 수 있다. 이 때, 중합체 시트의 두께는 주입되는 단량체 조성물의 농도 및 주입속도에 따라 달라지나, 통상 약 0.5 내지 약 5cm의 두께를 가진 시트 상의 중합체가 얻어질 수 있도록 단량체 조성물을 공급하는 것이 바람직하다. 시트 상의 중합체의 두께가 지나치게 얇을 정도로 단량체 조성물을 공급하는 경우, 생산 효율이 낮아 바람직하지 않으며, 시트 상의 중합체 두께가 5cm를 초과하는 경우에는 지나치게 두꺼운 두께로 인해, 중합 반응이 전 두께에 걸쳐 고르게 일어나지 않을 수가 있다.
- [84] 이때 이와 같은 방법으로 얻어진 함수겔상 중합체의 통상 함수율은 약 40 내지 약 80 중량%일 수 있다. 한편, 본 명세서 전체에서 "함수율"은 전체 함수겔상 중합체 중량에 대해 차지하는 수분의 함량으로 함수겔상 중합체의 중량에서 건조 상태의 중합체의 중량을 뺀 값을 의미한다. 구체적으로는, 적외선 가열을 통해 중합체의 온도를 올려 건조하는 과정에서 중합체 중의 수분증발에 따른 무게감소분을 측정하여 계산된 값으로 정의한다. 이때, 건조 조건은 상온에서 약 180 °C까지 온도를 상승시킨 뒤 180 °C에서 유지하는 방식으로 총 건조시간은

- 온도상승단계 5분을 포함하여 20분으로 설정하여, 함수율을 측정한다.
- [85] 다음에, 얻어진 함수겔상 중합체를 건조하는 단계를 수행한다.
- [86] 이때 필요에 따라서 상기 건조 단계의 효율을 높이기 위해 건조 전에 조분쇄하는 단계를 더 거칠 수 있다.
- [87] 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), 초파(chopper) 및 원판식 절단기(Disc cutter)로 이루어진 분쇄 기기 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있으나, 상술한 예에 한정되지는 않는다.
- [88] 이때 분쇄 단계는 함수겔상 중합체의 입경이 약 2 내지 약 10mm로 되도록 분쇄할 수 있다.
- [89] 입경이 2mm 미만으로 분쇄하는 것은 함수겔상 중합체의 높은 함수율로 인해 기술적으로 용이하지 않으며, 또한 분쇄된 입자 간에 서로 응집되는 현상이 나타날 수도 있다. 한편, 입경이 10mm초과로 분쇄하는 경우, 추후 이루어지는 건조 단계의 효율 증대 효과가 미미하다.
- [90] 상기와 같이 분쇄되거나, 혹은 분쇄 단계를 거치지 않은 중합 직후의 함수겔상 중합체에 대해 건조를 수행한다. 이때 상기 건조 단계의 건조 온도는 약 150 내지 약 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 약 150 내지 약 200 °C의 온도에서, 더욱 바람직하게는 약 160 내지 약 180 °C의 온도에서 진행될 수 있다.
- [91] 한편, 건조 시간의 경우에는 공정 효율 등을 고려하여, 약 20 내지 약 90분 동안 진행될 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [92] 상기 건조 단계의 건조 방법 역시 함수겔상 중합체의 건조 공정으로 통상 사용되는 것이면, 그 구성의 한정이 없이 선택되어 사용될 수 있다. 구체적으로, 열풍 공급, 적외선 조사, 극초단파 조사, 또는 자외선 조사 등의 방법으로 건조 단계를 진행할 수 있다. 이와 같은 건조 단계 진행 후의 중합체의 함수율은 약 0.1 내지 약 10 중량%일 수 있다.
- [93] 다음에, 이와 같은 건조 단계를 거쳐 얻어진 건조된 중합체를 분쇄하는 단계를 수행한다.
- [94] 분쇄 단계 후 얻어지는 중합체 분말은 입경이 약 150 내지 약 850 μ 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 본 발명이

한정되는 것은 아니다.

- [95] 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 있으며, 상기 중합체 분말을 입경 범위에 따라 일정 중량비가 되도록 분급할 수 있다.
- [96] 다음에, 상기 건조 및 분쇄된 중합체, 즉 베이스 수지에 표면 가교제를 혼합한다.
- [97] 일반적인 고흡수성 수지의 제조방법에서, 건조 및 분쇄된 중합체, 즉 베이스 수지에 표면 가교제를 포함하는 표면 가교 용액을 혼합한 다음, 이들 혼합물에 열을 가하여 승온함으로써 상기 분쇄된 중합체에 대해 표면 가교 반응을 수행한다.
- [98] 상기 표면 가교 단계는 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 가교층(표면 개질층)이 형성된다.
- [99] 일반적으로, 표면 가교제는 고흡수성 수지 입자의 표면에 도포되므로 표면 가교 반응은 고흡수성 수지 입자의 표면 상에서 일어나며, 이는 입자 내부에는 실질적으로 영향을 미치지 않으면서 입자의 표면 상에서의 가교 결합성은 개선시킨다. 따라서 표면 가교 결합된 고흡수성 수지 입자는 내부에서보다 표면 부근에서 더 높은 가교 결합도를 갖는다.
- [100] 한편, 상기 표면 가교제로는 중합체가 갖는 관능기와 반응 가능한 화합물을 사용하며, 일례로 다가 알콜 화합물, 에폭시 화합물, 폴리아민 화합물, 할로에폭시 화합물, 할로에폭시 화합물의 축합 산물, 옥사졸린 화합물류, 다가 금속염, 또는 알킬렌 카보네이트 화합물 등을 사용할 수 있다.
- [101] 바람직하게는, 고흡수성 수지의 재습윤 특성을 저하시키지 않으면서 흡수능이 보다 개선될 수 있도록, 에폭시계 표면 가교제를 사용할 수 있다.
- [102] 이러한 조건을 만족하는 에폭시계 표면 가교제의 예로는 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(ethyleneglycol diglycidyl ether), 디에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(diethyleneglycol diglycidyl ether), 트리에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(triethyleneglycol diglycidyl ether), 테트라에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(tetraethyleneglycol diglycidyl ether), 글리세린 폴리글리시딜 에테르(glycerin polyglycidyl ether), 또는 소르비톨 폴리글리시딜 에테르(sorbitol polyglycidyl ether) 등을 들 수 있다.
- [103] 상기 첨가되는 에폭시계 표면 가교제의 함량은 상기 베이스 수지 100 중량부에 대해, 약 0.005 중량부 이상, 또는 약 0.01 중량부 이상, 또는 약 0.02 중량부 이상이면서, 약 0.2 중량부 이하, 또는 약 0.1 중량부 이하, 또는 0.05 중량부 이하로 사용할 수 있다.
- [104] 상기 에폭시계 표면 가교제의 함량이 지나치게 적으면, 표면 가교층의 가교

밀도가 너무 낮아 가압하 흡수능, 통액성과 같은 흡수 특성이 낮아지게 되며, 너무 많이 사용되는 경우, 과도한 표면 가교 반응의 진행으로 인해 재습윤 특성이 저하될 수 있다.

- [105] 상기 에폭시계 표면 가교제 첨가시, 추가로 물을 함께 혼합하여 표면 가교 용액의 형태로 첨가할 수 있다. 물을 첨가하는 경우, 표면 가교제가 중합체에 끌고루 분산될 수 있는 이점이 있다. 이때, 추가되는 물의 함량은 표면 가교제의 고른 분산을 유도하고 중합체 분말의 뭉침 현상을 방지함과 동시에 표면 가교제의 표면 침투 깊이를 최적화하기 위한 목적으로 중합체 100 중량부에 대해, 약 1 내지 약 10 중량부의 비율로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [106] 한편, 상술한 상기 표면 가교제 외에 다가 금속염, 예를 들어, 알루미늄 염, 보다 구체적으로 알루미늄의 황산염, 칼륨염, 암모늄염, 나트륨염 및 염산염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함할 수 있다.
- [107] 이러한 다가 금속염은 추가로 사용함에 따라, 일 구현예의 방법으로 제조된 고흡수성 수지의 통액성 등을 더욱 향상시킬 수 있다. 이러한 다가 금속염은 상기 표면 가교제와 함께 표면 가교 용액에 첨가될 수 있으며, 상기 베이스 수지 100 중량부에 대하여 0.01 내지 4 중량부의 함량으로 사용될 수 있다.
- [108] 다음에, 상기 베이스 수지, 및 에폭시계 표면 가교제의 혼합물에 열을 가하여 승온함으로써 상기 베이스 수지에 대해 표면 개질 단계를 수행한다.
- [109] 상기 표면 개질 단계는 약 120 내지 약 190 °C, 바람직하게는 약 130 내지 약 180 °C의 온도에서 약 10 내지 약 90 분, 바람직하게는 약 20 내지 약 70 분 동안 가열시킴으로써 수행할 수 있다. 가교 반응 온도가 120 °C 미만이거나 반응 시간이 너무 짧을 경우 표면 가교 반응이 제대로 일어나지 않아 투과도가 낮아질 수 있고, 190 °C를 초과하거나 반응 시간이 너무 길 경우 보수능이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [110] 표면 개질 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, 본 발명이 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 본 발명이 한정되는 것은 아니다.
- [111] 상기와 같은 표면 개질 단계에 의해, 상기 베이스 수지의 표면에는 에폭시계 표면 가교제와 베이스 수지가 갖는 관능기와 반응하여 형성된 표면 가교 구조가 형성되며, 상기 표면 가교 구조 내에 전술한 소수성 물질이 고르게 분포한 표면 개질층이 형성될 수 있다.
- [112] 상기 본 발명의 제조방법으로 제조된 고흡수성 수지는, 서로 다른 에폭시 당량을 갖는 2종의 에폭시계 내부 가교제로 인하여 베이스 수지가 이중 가교 구조를 가지며, 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제로 인하여 고흡수성 수지

표면에 다수의 기공이 형성된 구조를 나타낸다. 이에 따라, 상기 고흡수성 수지는 원심분리보수능이 우수하게 유지되면서도, 향상된 재습윤 특성 및 초기 흡수 속도를 가질 수 있다.

- [113] 이에 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 에폭시 당량이 100 g/eq 이상 내지 130 g/eq 미만인 제1에폭시 가교제 및 에폭시 당량이 130 g/eq 이상인 제2에폭시 가교제를 포함하는 내부 가교제의 존재 하에, 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체가 가교 중합된 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지; 및 상기 베이스 수지의 입자 표면에 형성되어 있고, 상기 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지가 제공된다.
- [114] 상기 고흡수성 수지의 구체적인 제조방법 및 물성 등에 대한 상세한 설명은 상기 고흡수성 수지의 제조방법에서 상술한 바와 같다.
- [115] 상기 고흡수성 수지는, EDANA 법 WSP 241.3에 따라 측정된 보수능(CRC)이 29.5 g/g 이상, 또는 30 g/g 이상이면서, 40 g/g 이하, 또는 38 g/g 이하, 또는 37 g/g 이하의 범위를 가질 수 있다.
- [116] 또한, 상기 고흡수성 수지는, 고흡수성 수지 1 g을 수도수 1000 ml에 투입하고 1분 정치하였을 때 고흡수성 수지가 흡수한 수도수의 중량으로 측정되는 1분 수도수 흡수능이 113 g/g 이상, 또는 117 g/g 이상일 수 있다. 상기 1분 수도수 흡수능은 그 값이 높을수록 성능이 우수한 것으로서 이론상 그 상한값에 제한은 없으나, 일례로 150 g/g 이하, 또는 130 g/g 이하일 수 있다.
- [117] 또한, 상기 고흡수성 수지는 우수한 흡수 특성을 나타내면서도, 보다 향상된 재습윤 특성을 나타낼 수 있다.
- [118] 구체적으로, 상기 고흡수성 수지 4 g을 염수 100 g에 침지시켜 2 시간 동안 팽윤시킨 후, 팽윤된 상기 고흡수성 수지를 0.75 psi의 압력 하에 5분 동안 여과지 상에서 방치하고 나서, 상기 고흡수성 수지로부터 상기 여과지로 다시 배어난 염수의 중량으로 정의되는 재습윤 특성(가압 염수 장기 재습윤)이 1.4 g 이하, 1.36 g 이하, 또는 1.3 g 이하로 될 수 있다. 상기 염수의 중량은 그 값이 작을수록 우수하여 이론상 하한값은 0 g 이나, 예를 들어 0.1 g 이상, 또는 0.5 g 이상으로 될 수 있다.
- [119] 상기와 같이 본 발명의 고흡수성 수지는 우수한 흡수능을 가지며 다량의 소변을 흡수하였을 경우에도 재습윤 및 소변 누출 현상이 억제될 수 있다.
- [120]
- [121] 본 발명을 하기의 실시예에서 보다 상세하게 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.
- [122]
- [123] <실시예>
- [124] 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제의 제조
- [125] 제조예 1

- [126] 교반기, 온도계, 질소 투입구, 순환 콘덴서를 장착한 3 L의 4구 플라스크 반응기에 이온교환수 400 중량부를 주입하고 교반 하에 반응 용기 내부를 질소로 치환하여 질소 분위기 하에서 75 °C까지 가열하였다.
- [127] 상기 반응기에 과황산 암모늄 3 중량부를 첨가하고 완전히 용해시킨 후, 메톡시 폴리에틸렌글리콜 모노메타크릴레이트 (에틸렌옥사이드(EO)의 평균 부가 몰수 약 50 몰) 600 중량부, 메타크릴산 99.6 중량부, 물 200 중량부를 혼합한 단량체 수용액과, 3-메르캡토 프로피온산 5 중량부와 물 60 중량부의 혼합용액, 그리고 3 중량% 농도의 과황산 암모늄 수용액 150 중량부를 4 시간 동안 균일한 속도로 연속 투입하였다. 투입 종료 후 다시 3 중량% 농도의 과황산 암모늄 수용액 5 중량부를 일시에 투입하였다.
- [128] 그 후, 반응기의 내부 온도를 85 °C로 승온 후 30분 동안 계속해서 85°C로 온도를 유지시켜 중합 반응을 완결시켰다.
- [129] 상기와 같이 제조된 폴리카르복실산계 공중합체는 GPC (gel permeation chromatography) 법으로 측정된 중량 평균 분자량이 26,000 g/mol을 나타내었으며, 밀도는 1.10 g/ml 이었다.

[130]

[131] 고흡수성 수지의 제조

[132] 실시예 1

[133] (1) 베이스 수지의 제조

- [134] 교반기, 질소 투입기, 온도계를 장착한 3 L 유리 용기에 아크릴산 510 g, 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르(EGDGE, 에폭시 당량 113 g/eq) 1.43 g(아크릴산 100 중량부에 대하여 0.28 중량부), 에틸렌 글리콜 반복단위 개수가 4개인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르(PEGDGE, 에폭시 당량 185g/eq) 0.1 g(아크릴산 100 중량부에 대하여 0.02 중량부), 상기 제조예 1에서 제조한 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제 0.51 g(아크릴산 100 중량부에 대하여 0.1 중량부) 및 디페닐(2,4,6-트리메틸벤조일)-포스핀 옥시드 0.04 g을 첨가하여 용해시킨 후, 24.5% 수산화나트륨 용액 809.5 g을 첨가하여 질소를 연속적으로 투입하면서 수용성 불포화 단량체 수용액을 제조하였다. 상기 수용성 불포화 단량체 수용액을 40°C로 냉각하였다.

- [135] 이 수용액 500 g을 가로 250 mm, 세로 250 mm, 높이 30 mm의 스테인레스 재질의 용기에 가하고 자외선을 조사(조사량: 10 mV/cm²)하여 90 초 동안 UV중합을 실시하여 함수겔상 중합체를 수득하였다. 수득한 함수겔상 중합체를 2mm * 2mm 크기로 분쇄한 후, 얻어진 겔형 수지를 600 μm의 구멍 크기를 갖는 스테인레스 와이어 거즈 위에 약 30 mm 두께로 펼쳐 놓고 180 °C 열풍 오븐에서 30분 동안 건조하였다. 이렇게 얻어진 건조 중합체를 분쇄기를 사용하여 분쇄하고, ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 μm의 입자 크기를 갖는 베이스 수지를 얻었다.

[136]

[137] (2) 고흡수성 수지의 제조

[138] 상기 베이스 수지 100 중량부에 물 6.0 중량부, 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르 0.02 중량부, 및 황산알루미늄 0.4 중량부를 첨가하여 혼합하고 이를 교반기와 이중 자켓으로 이루어진 용기에 넣어 140 °C에서 35분간 표면 가교 반응을 진행하였다. 이후 표면 처리된 분말을 ASTM 규격의 표준 망체로 분급하여 150 내지 850 μm 의 입자 크기를 갖는 고흡수성 수지 분말을 얻었다.

[139]

[140] **실시예 2**

[141] (1) 단계에서, 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제를 아크릴산 100 중량부에 대하여 0.5 중량부 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지 분말을 얻었다.

[142]

[143] **실시예 3**

[144] (1) 단계에서, 에틸렌 글리콜 반복단위 개수가 4개인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르 대신, 에틸렌 글리콜 반복단위 개수가 9개인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르(에폭시 당량 268 eq/g)를 아크릴산 100 중량부에 대하여 0.04 중량부로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지 분말을 얻었다.

[145]

[146] **실시예 4**

[147] (1) 단계에서, 에틸렌 글리콜 반복단위 개수가 4개인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르 대신, 에틸렌 글리콜 반복단위 개수가 13개인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르(에폭시 당량 372 eq/g)를 아크릴산 100 중량부에 대하여 0.06 중량부로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지 분말을 얻었다.

[148]

[149] **실시예 5**

[150] (1) 단계에서, 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르 대신 디에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(DGDGE, 에폭시 당량 122 g/eq)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지 분말을 얻었다.

[151]

[152] **실시예 6**

[153] (1) 단계에서, 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르 대신 디에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(DGDGE, 에폭시 당량 122 g/eq)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 고흡수성 수지 분말을 얻었다.

[154]

[155] **실시예 7**

[156] (1) 단계에서, 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르 대신 디에틸렌글리콜

디글리시딜 에테르(DGDGE, 에폭시 당량 122 g/eq)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 고흡수성 수지 분말을 얻었다.

[157]

[158] **실시예 8**

[159] (1) 단계에서, 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르 대신 디에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(DGDGE, 에폭시 당량 122 g/eq)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 고흡수성 수지 분말을 얻었다.

[160]

[161] **비교예 1**

[162] (1) 단계에서, 내부가교제로 에틸렌 글리콜 반복단위 개수가 4개인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르를 포함하지 않고, 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르만을 아크릴산 100 중량부에 대하여 0.30 중량부로 사용하고, 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제를 불포함한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지 분말을 얻었다.

[163]

[164] **비교예 2**

[165] (1) 단계에서, 내부가교제로 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르를 포함하지 않고, 에틸렌 글리콜 반복단위 개수가 4개인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르만을 아크릴산 100 중량부에 대하여 0.30 중량부로 사용하고, 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제를 불포함한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지 분말을 얻었다.

[166]

[167] **비교예 3**

[168] (1) 단계에서, 내부가교제로 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르 및 에틸렌 글리콜 반복단위 개수가 4개인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르 대신, 에틸렌 글리콜 반복단위 개수가 9개인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르만을 아크릴산 100 중량부에 대하여 0.39 중량부로 사용하고, 폴리카르복실산 나트륨 계면활성제를 불포함한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지 분말을 얻었다.

[169]

[170] **비교예 4**

[171] (1) 단계에서, 내부가교제로 에틸렌 글리콜 반복단위 개수가 4개인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르를 포함하지 않고, 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르만을 아크릴산 100 중량부에 대하여 0.30 중량부로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고흡수성 수지 분말을 얻었다.

[172]

[173] **<실험예>**

[174] 상기 실시예들 및 비교예들에서 제조한 고흡수성 수지에 대하여, 다음과 같은

방법으로 물성을 평가하였다.

[175] 다르게 표기하지 않는 한, 하기 물성 평가는 모두 항온항습(23±1 °C, 상대습도 50±10 %)에서 진행하였고, 생리식염수 또는 염수는 0.9 중량% 염화나트륨(NaCl) 수용액을 의미한다.

[176] 또한, 하기 1분 수도수 흡수능에서 사용한 수도수는 Orion Star A222 (Thermo Scientific)을 이용하여 측정하였을 때, 전기 전도도가 100 내지 120 µS/cm 인 것을 사용하였다.

[177]

[178] (1) 원심분리 보수능(CRC: Centrifuge Retention Capacity)

[179] 각 수지의 무하중하 흡수 배율에 의한 보수능을 EDANA WSP 241.3에 따라 측정하였다.

[180] 구체적으로, 고흡수성 수지 $W_0(g)$ (약 0.2 g)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 식에 따라 CRC(g/g)를 산출하였다.

[181] [수학식 1]

[182]
$$CRC (g/g) = \{[W_2(g) - W_1(g)]/W_0(g)\} - 1$$

[183]

[184] (2) 1분 수도수 흡수능

[185] 실시예 및 비교예의 고흡수성 수지 1.0 g(W_3)을 부직포 봉투(18 cm × 28 cm)에 넣고 24 °C의 수도수 1000 mL에 1분 동안 침수시켰다. 1분 후 봉투를 증류수에서 꺼낸 후 매달아 1분 동안 방치하였다. 이후 봉투의 질량(W_5)을 측정하였다. 또한, 고흡수성 수지를 사용하지 않고 동일한 조작을 한 후에 그 때의 질량(W_4)을 측정하였다.

[186] 이렇게 얻어진 각 질량을 이용하여 하기 수학식 2에 따라 1분 수도수 흡수능(g/g)을 산출하였다.

[187] [수학식 2]

[188]
$$1분\ 수도수\ 흡수능 = \{[W_5(g) - W_4(g) - W_3(g)]/W_3(g)\}$$

[189]

[190] (3) 가압 염수 장기 재습윤(2hrs)

[191] ① 지름 13 cm 페트리 접시(petri dish)에 고흡수성 수지 4 g을 고루 뿌리고 염수 100 g을 부은 후 팽윤시켰다.

[192] ② 고흡수성 수지를 2시간 동안 팽윤시킨 후 지름 11 cm의 필터페이퍼(제조사 whatman, catalog No. 1004-110, pore size 20-25 µm, 지름 11 cm) 20장을 팽윤된 겔 위에 깔고 지름 11 cm에 5 kg 추(0.75 psi)로 5분 간 가압하였다.

[193] ③ 5분 간 가압 후 필터페이퍼에 묻은 염수의 양(단위: g)을 측정하였다.

[194]

[195] 상기 각 실시예 및 비교예의 물성을 하기 표 1에 기재하였다.

[196]

[197] [표1]

	내부 가교제 함량*		계면활성제 함량*	고흡수성 수지		
	제1가교제	제2가교제(PEGDGE, n은 반복단위의 수)		CRC (g/g)	1분 수도수 흡수능(g/g)	가압 염수 장기 재흡윤 (g)
실시예 1	0.28(EGDGE)	0.02(n=4)	0.1	29.8	121	1.12
실시예 2	0.28(EGDGE)	0.02(n=4)	0.5	31.5	117	1.15
실시예 3	0.28(EGDGE)	0.04(n=9)	0.1	30.6	123	1.29
실시예 4	0.28(EGDGE)	0.06(n=13)	0.1	31.3	118	1.31
실시예 5	0.28(DGDGE)	0.02(n=4)	0.1	30.0	119	1.16
실시예 6	0.28(DGDGE)	0.02(n=4)	0.5	31.5	122	1.21
실시예 7	0.28(DGDGE)	0.04(n=9)	0.1	30.7	123	1.31
실시예 8	0.28(DGDGE)	0.06(n=13)	0.1	31.3	120	1.36
비교예 1	0.30(EGDGE)	-	-	29.2	106	1.59
비교예 2	-	0.30(n=4)	-	28.3	98	1.52
비교예 3	-	0.39(n=9)	-	30.2	103	1.53
비교예 4	0.30(EGDGE)	-	0.1	29.8	112	1.45

- [198] *아크릴산 100 중량부 대비 중량부
- [199] 표 1을 참조하면, 본 발명에 따라 제조된 실시예의 고흡수성 수지는 보수능이 우수하면서도, 1분 수도수 흡수능 및 염수 재습윤 특성이 크게 향상된 것을 확인할 수 있다. 그러나 내부 가교제로서 제1 및 제2 에폭시 가교제 중 1종만을 사용한 경우는 실시예와 비교하여 1분 수도수 흡수능 및 재습윤 특성이 떨어지는 것으로 나타났다.
- [200] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따르면 고흡수성 수지의 보수능 등 기본 흡수물성을 우수하게 유지하면서도 향상된 통액성 및 재습윤 특성을 확보할 수 있음을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 폴리카르복실산나트륨 계면활성제 존재 하에, 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체 및 내부 가교제가 가교 중합된 베이스 수지(base resin)를 준비하는 단계; 및 표면 가교제의 존재 하에, 상기 베이스 수지를 승온하여 상기 베이스 수지에 대한 표면 개질을 수행하는 단계를 포함하고, 상기 내부 가교제는 에폭시 당량이 100 g/eq 이상 내지 130 g/eq 미만인 제1에폭시 가교제 및 에폭시 당량이 130 g/eq 이상인 제2에폭시 가교제를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 폴리카르복실산나트륨 계면활성제는 아크릴산계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 내지 1 중량부로 포함되는, 고흡수성 수지의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 폴리카르복실산나트륨 계면활성제는 밀도가 1.07 g/ml 내지 1.13 g/ml이고, 중량평균분자량이 500 g/mol 내지 1,000,000 g/mol인, 고흡수성 수지의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 제2에폭시 가교제는 에폭시 당량이 150 g/eq 내지 400 g/eq인, 고흡수성 수지의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 제1에폭시 가교제 및 제2에폭시 가교제는 각각 아크릴산계 단량체 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 0.5 중량부로 포함되는, 고흡수성 수지의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 제1에폭시 가교제 : 제2에폭시 가교제의 중량비는 1:1 내지 30:1인, 고흡수성 수지의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 제1에폭시 가교제는 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 디에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 및 이들의 조합인, 고흡수성 수지의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 제2에폭시 가교제는 에틸렌글리콜 반복단위 개수가 3 내지 15인 폴리(에틸렌글리콜) 디글리시딜에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인, 고흡수성 수지의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 표면 가교제는 에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 디에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 트리에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 테트라에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르, 글리세린 폴리글리시딜 에테르,

및 소르비톨 폴리글리시딜 에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인, 고흡수성 수지의 제조방법.

- [청구항 10] 제1항에 있어서,
 상기 베이스 수지를 준비하는 단계는,
 산성기를 가지며 상기 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체, 제1에폭시 가교제 및 제2에폭시 가교제를 포함하는 내부 가교제, 폴리카르복실산나트륨 계면활성제, 및 중합 개시제를 포함하는 모노머 조성물을 중합하여 함수겔상 중합체를 형성하는 단계;
 상기 함수겔상 중합체를 건조하는 단계;
 상기 건조된 중합체를 분쇄하는 단계; 및
 상기 분쇄된 중합체를 분급하는 단계를 포함하는, 고흡수성 수지의 제조 방법.
- [청구항 11] 폴리카르복실산나트륨 계면활성제; 에폭시 당량이 100 g/eq 이상 내지 130 g/eq 미만인 제1에폭시 가교제 및 에폭시 당량이 130 g/eq 이상인 제2에폭시 가교제를 포함하는 내부 가교제;의 존재 하에, 산성기의 적어도 일부가 중화된 아크릴산계 단량체가 가교 중합된 가교 중합체를 포함하는 베이스 수지, 및
 상기 베이스 수지의 입자 표면에 형성되어 있고, 상기 가교 중합체가 표면 가교제를 매개로 추가 가교된 표면 가교층을 포함하는 고흡수성 수지.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
 상기 고흡수성 수지는 원심분리 보수능(CRC)이 29.5 g/g 이상인, 고흡수성 수지.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
 고흡수성 수지 1 g을 수도수 1000 ml에 투입하고 1분 정치하였을 때 고흡수성 수지가 흡수한 수도수의 중량으로 측정되는 1분 수도수 흡수능이 113 g/g 이상인, 고흡수성 수지.
- [청구항 14] 제11항 또는 제13항에 있어서,
 상기 고흡수성 수지 4 g을 염수 100 g에 침지시켜 2시간 동안 팽윤시킨 후, 팽윤된 상기 고흡수성 수지를 0.75 psi의 압력 하에 5분 동안 여과지 상에서 방치하고 나서, 상기 고흡수성 수지로부터 상기 여과지로 다시 베어나온 염수의 중량으로 정의되는 가압 염수 장기 재습윤이 1.4 g 이하인, 고흡수성 수지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/012473

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J 3/24(2006.01)i; C08K 5/1515(2006.01)i; C08F 20/04(2006.01)i; C08F 2/44(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); A61F 13/53(2006.01); A61L 15/60(2006.01); B01J 20/26(2006.01); C08F 20/04(2006.01); C08F 220/06(2006.01); C08J 3/075(2006.01); C08J 3/12(2006.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 흡수(absorption), 에폭시(epoxy), 가교제(cross linking agent), 계면활성제 (surfactant), 폴리카르복실산나트륨(sodium polycarboxylate)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2019-0068408 A (LG CHEM, LTD.) 18 June 2019 (2019-06-18) See claims 1 and 8; and paragraphs [0052], [0054]-[0055], [0059], [0069], [0085]-[0087], [0098], [0105] and [0110].	1-14
Y	KR 10-2015-0067218 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 17 June 2015 (2015-06-17) See claim 1; and paragraphs [0147]-[0148].	1-14
Y	JP 5591467 B2 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 17 September 2014 (2014-09-17) See claim 1; and paragraphs [0069] and [0083].	1-14
A	KR 10-2014-0107491 A (EVONIK CORPORATION) 04 September 2014 (2014-09-04) See claim 1.	1-14
A	KR 10-2017-0059937 A (KOREA INSTITUTE OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY) 31 May 2017 (2017-05-31) See claim 1.	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 29 December 2020		Date of mailing of the international search report 30 December 2020
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/KR2020/012473

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2019-0068408	A	18 June 2019	CN	110139892	A	16 August 2019
				EP	3521343	A1	07 August 2019
				JP	2020-504191	A	06 February 2020
				US	2020-0139344	A1	07 May 2020
				WO	2019-112150	A1	13 June 2019
KR	10-2015-0067218	A	17 June 2015	CN	104703691	A	10 June 2015
				CN	104703691	B	02 March 2018
				EP	2905072	A1	12 August 2015
				EP	2905072	B1	30 May 2018
				EP	3369480	A1	05 September 2018
				EP	3369480	B1	01 January 2020
				JP	2016-054731	A1	25 August 2016
				JP	6092236	B2	08 March 2017
				KR	10-2105733	B1	28 April 2020
				US	10046304	B2	14 August 2018
				US	2015-0273433	A1	01 October 2015
				WO	2014-054731	A1	10 April 2014
				JP	5591467	B2	17 September 2014
CN	101283003	B	13 November 2013				
EP	1934267	A1	25 June 2008				
EP	1934267	B1	25 July 2012				
JP	2009-509723	A	12 March 2009				
US	2009-0131255	A1	21 May 2009				
US	7816301	B2	19 October 2010				
WO	2007-037453	A1	05 April 2007				
KR	10-2014-0107491	A	04 September 2014	BR	112014016283	A2	13 June 2017
				CN	104024291	A	03 September 2014
				EP	2797972	A1	05 November 2014
				EP	2797972	B1	21 September 2016
				JP	2015-503645	A	02 February 2015
				KR	10-1686309	B1	13 December 2016
				TW	201325637	A	01 July 2013
				US	2013-0172180	A1	04 July 2013
				US	8420567	B1	16 April 2013
				US	8476189	B1	02 July 2013
WO	2013-098045	A1	04 July 2013				
KR	10-2017-0059937	A	31 May 2017	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08J 3/24(2006.01)i; C08K 5/1515(2006.01)i; C08F 20/04(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08J 3/24(2006.01); A61F 13/53(2006.01); A61L 15/60(2006.01); B01J 20/26(2006.01); C08F 20/04(2006.01); C08F 220/06(2006.01); C08J 3/075(2006.01); C08J 3/12(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 흡수(absorption), 에폭시(epoxy), 가교제(cross linking agent), 계면활성제(surfactant), 폴리카르복실산나트륨(sodium polycarboxylate)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2019-0068408 A (주식회사 엔지화학) 2019.06.18 청구항 1, 8; 단락 [0052], [0054]-[0055], [0059], [0069], [0085]-[0087], [0098], [0105], [0110]	1-14
Y	KR 10-2015-0067218 A (가부시카기가이샤 닛폰 쇼쿠바이) 2015.06.17 청구항 1; 단락 [0147]-[0148]	1-14
Y	JP 5591467 B2 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 2014.09.17 청구항 1; 단락 [0069], [0083]	1-14
A	KR 10-2014-0107491 A (에보닉 코포레이션) 2014.09.04 청구항 1	1-14
A	KR 10-2017-0059937 A (한국생산기술연구원) 2017.05.31 청구항 1	1-14
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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	국제조사보고서 발송일	
2020년12월29일 (29.12.2020)	2020년12월30일 (30.12.2020)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0068408 A	2019/06/18	CN 110139892 A	2019/08/16
		EP 3521343 A1	2019/08/07
		JP 2020-504191 A	2020/02/06
		US 2020-0139344 A1	2020/05/07
		WO 2019-112150 A1	2019/06/13
KR 10-2015-0067218 A	2015/06/17	CN 104703691 A	2015/06/10
		CN 104703691 B	2018/03/02
		EP 2905072 A1	2015/08/12
		EP 2905072 B1	2018/05/30
		EP 3369480 A1	2018/09/05
		EP 3369480 B1	2020/01/01
		JP 2016-054731 A1	2016/08/25
		JP 6092236 B2	2017/03/08
		KR 10-2105733 B1	2020/04/28
		US 10046304 B2	2018/08/14
		US 2015-0273433 A1	2015/10/01
		WO 2014-054731 A1	2014/04/10
		JP 5591467 B2	2014/09/17
CN 101283003 B	2013/11/13		
EP 1934267 A1	2008/06/25		
EP 1934267 B1	2012/07/25		
JP 2009-509723 A	2009/03/12		
US 2009-0131255 A1	2009/05/21		
US 7816301 B2	2010/10/19		
WO 2007-037453 A1	2007/04/05		
KR 10-2014-0107491 A	2014/09/04	BR 112014016283 A2	2017/06/13
		CN 104024291 A	2014/09/03
		EP 2797972 A1	2014/11/05
		EP 2797972 B1	2016/09/21
		JP 2015-503645 A	2015/02/02
		KR 10-1686309 B1	2016/12/13
		TW 201325637 A	2013/07/01
		US 2013-0172180 A1	2013/07/04
		US 8420567 B1	2013/04/16
		US 8476189 B1	2013/07/02
WO 2013-098045 A1	2013/07/04		
KR 10-2017-0059937 A	2017/05/31	없음	