

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7515953号
(P7515953)

(45)発行日 令和6年7月16日(2024.7.16)

(24)登録日 令和6年7月5日(2024.7.5)

(51)国際特許分類	F I	
C 0 8 L 101/14 (2006.01)	C 0 8 L 101/14	
C 0 8 J 3/12 (2006.01)	C 0 8 J 3/12	A C E Y
C 0 8 K 3/34 (2006.01)	C 0 8 K 3/34	
C 0 8 K 5/09 (2006.01)	C 0 8 K 5/09	
C 0 8 K 9/06 (2006.01)	C 0 8 K 9/06	
請求項の数 17 (全40頁) 最終頁に続く		

(21)出願番号	特願2022-570393(P2022-570393)	(73)特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥ ンポ - グ, ヨイ - デロ 1 2 8
(86)(22)出願日	令和3年9月10日(2021.9.10)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(65)公表番号	特表2023-526831(P2023-526831 A)	(74)代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(43)公表日	令和5年6月23日(2023.6.23)	(72)発明者	ユ・ジン・キム 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー ・ケム・リサーチ・パーク
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/012330	(72)発明者	ヒョン・チェ 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソ ン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー
(87)国際公開番号	WO2022/055290		
(87)国際公開日	令和4年3月17日(2022.3.17)		
審査請求日	令和4年11月17日(2022.11.17)		
(31)優先権主張番号	10-2020-0117132		
(32)優先日	令和2年9月11日(2020.9.11)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		
(31)優先権主張番号	10-2021-0120214		
(32)優先日	令和3年9月9日(2021.9.9)		
	最終頁に続く		最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高吸水性樹脂およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体および架橋剤の架橋重合体を含む高吸水性樹脂粒子；

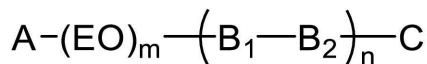
水に対する接触角が70度以上である、疎水性粒子；および

カルボン酸系添加剤を含み、

前記カルボン酸系添加剤は、下記化学式1で表されるカルボン酸およびその塩で構成される群より選択される1種以上である、高吸水性樹脂：

【化1】

[化学式1]



前記化学式1中、

Aは炭素数5～21のアルキルであり、

EOはエチレンオキシド(-CH₂CH₂O-)を意味し、

mは0であり、

B₁は-O-C-O-、-C-O-O-、または-C-O-O-C-H(R₁)-C-O-O-であり、

ここで、R₁は炭素数1～5のアルキルであり、

B₂は炭素数1～5のアルキレン、炭素数2～5のアルケニレン、または炭素数2～5

のアルキニレンであり、
 n は 1 ~ 3 の整数であり、
 C はカルボキシル基である。

【請求項 2】

前記疎水性粒子のうちの少なくとも一部が前記高吸水性樹脂粒子の表面に存在する、請求項 1 に記載の高吸水性樹脂。

【請求項 3】

前記疎水性粒子は、疎水性シリコーン樹脂 (silicone resin) 粒子、疎水性シリカ粒子および疎水性クレー粒子で構成される群より選択される 1 種以上である、請求項 1 または 2 に記載の高吸水性樹脂。

10

【請求項 4】

前記疎水性シリコーン樹脂はポリオルガノシルセスキオキサン (polyorganosilsesquioxane) である、請求項 3 に記載の高吸水性樹脂。

【請求項 5】

前記疎水性シリカは、ジメチルジクロロシラン (DDS)、ポリジメチルシロキサン (PDMS) およびヘキサメチルジシラザン (HMDS) で構成される群より選択される表面処理剤によって表面改質された乾式シリカ (fumed silica) である、請求項 3 または 4 に記載の高吸水性樹脂。

【請求項 6】

前記疎水性クレーは、カオリン、絹雲母、パイロフィライト、モンモリロナイト、ベントナイトおよび酸性白土で構成される群より選択される 1 種以上である、請求項 3 から 5 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂。

20

【請求項 7】

前記化学式 1 中、

A は -C₆H₁₃、-C₁₁H₂₃、-C₁₂H₂₅、-C₁₇H₃₅、または -C₁₈H₃₇ である、請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂。

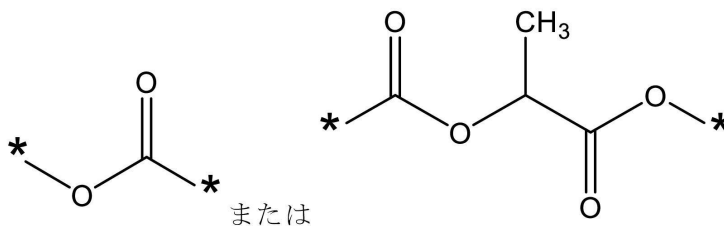
【請求項 8】

前記化学式 1 中、

B₁ は、

【化 2】

30



であり、

ここで、* は隣り合う原子との結合サイトである、請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂。

40

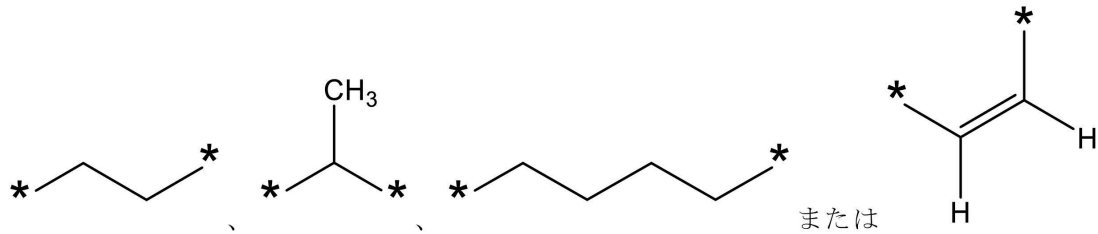
【請求項 9】

前記化学式 1 中、

B₂ は

50

【化 3】



であり、

ここで、*は隣り合う原子との結合サイトである、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂。

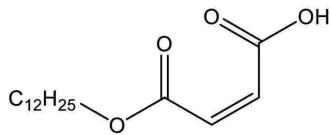
【請求項 1 0】

前記カルボン酸系添加剤は、前記化学式 1 で表されるカルボン酸、そのアルカリ金属塩およびそのアルカリ土類金属塩で構成される群より選択される 1 種以上である、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂。

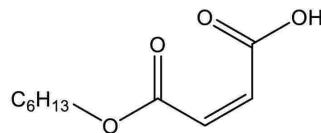
【請求項 1 1】

前記カルボン酸系添加剤は、下記化学式 1 - 1 ~ 1 - 7 で表される化合物のうちのいずれか一つである、請求項 1 から 1 0 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂：

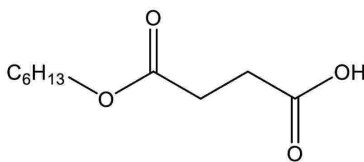
【化 4】



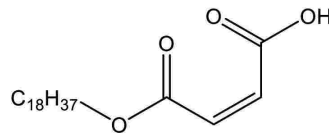
1-1



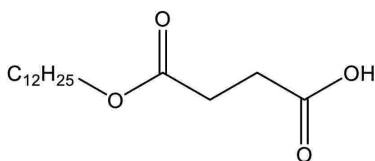
1-2



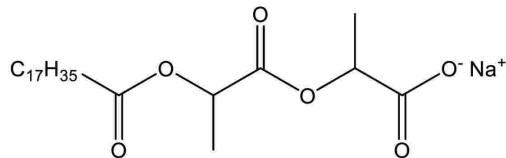
1-3



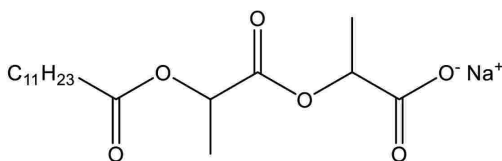
1-4



1-5



1-6



1-7

【請求項 1 2】

架橋剤および重合開始剤の存在下で、少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体を架橋重合して含水ゲル重合体を形成する第 1 段階と、

前記含水ゲル重合体をカルボン酸系添加剤と混合した後、粉碎する第 2 段階と、

前記第 2 段階で製造した粉碎物に、水に対する接触角が 7 0 度以上である、疎水性粒子

10

20

30

40

50

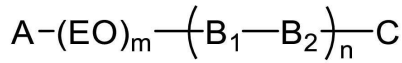
を混合する第 3 段階と、

前記第 3 段階で製造した混合物を乾燥する第 4 段階と、を含み、

前記カルボン酸系添加剤は、下記化学式 1 で表されるカルボン酸およびその塩で構成される群より選択される 1 種以上である、高吸水性樹脂の製造方法：

【化 5】

〔化学式 1〕



前記化学式 1 中、

A は炭素数 5 ~ 21 のアルキルであり、

EO はエチレンオキシド (- CH₂CH₂O -) を意味し、

m は 0 であり、

B₁ は - OCO - 、 - COO - 、または - COOCH(R₁)COO - であり、

ここで、R₁ は炭素数 1 ~ 5 のアルキルであり、

B₂ は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン、炭素数 2 ~ 5 のアルケニレン、または炭素数 2 ~ 5 のアルキニレンであり、

n は 1 ~ 3 の整数であり、

C はカルボキシル基である。

【請求項 1 3】

前記カルボン酸系添加剤は、前記含水ゲル重合体 100 重量部に対して 0.01 ~ 10 重量部で使用される、請求項 1 2 に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 1 4】

前記カルボン酸系添加剤は、溶媒に溶解した溶液状態で混合される、請求項 1 2 または 1 3 に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 1 5】

前記疎水性粒子は、前記含水ゲル重合体 100 重量部に対して 0.1 ~ 10 重量部で使用される、請求項 1 2 から 1 4 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 1 6】

前記疎水性粒子は乾式で混合される、請求項 1 2 から 1 5 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 1 7】

製造された高吸水性樹脂は、総重量に対して 850 μm 超の粒径を有する巨大な粒子を 40 重量%未満で含む、請求項 1 2 から 1 6 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本出願は、2020年9月11日付の韓国特許出願第10-2020-0117132号および2021年9月9日付の韓国特許出願第10-2021-0120214号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0002】

本発明は、高吸水性樹脂およびその製造方法に関する。より具体的には、特定構造のカルボン酸系添加剤および疎水性粒子を含み樹脂粒子間の凝集が抑制され、乾燥効率および粒度分布の均一性が向上するように製造された高吸水性樹脂に関する。

【背景技術】

【0003】

高吸水性樹脂 (Super Absorbent Polymer、SAP) とは、自重の 5 百 ~ 1 千倍程度の水分を吸収できる機能を有する合成高分子物質であって、開発業者

10

20

30

40

50

ごとにSAM (Super Absorbency Material)、AGM (Absorbent Gel Material) などそれぞれ異なる名称で名付けられている。このような高吸水性樹脂は生理用品として実用化され始め、現在は、園芸用土壌保水剤、土木、建築用止水材、育苗用シート、食品流通分野における鮮度保持剤、および湿布用などの材料に幅広く使用されている。

【0004】

このような高吸水性樹脂は主におむつや生理用ナプキンなど衛生材分野で幅広く使用されている。前記衛生材内で、前記高吸水性樹脂はパルプ内に広がった状態で含まれることが一般的である。しかし、最近ではより薄い厚さのおむつなどの衛生材を提供するための努力が続いており、その一環として、パルプの含有量が減少するか、さらにはパルプが全く使用されない、いわゆるパルプレス (pulpless) おむつなどの開発が積極的に進められている。

10

【0005】

このように、パルプの含有量が減少するか、またはパルプが使用されない衛生材の場合、相対的に高吸水性樹脂が高い比率で含まれ、高吸水性樹脂粒子が衛生材内に不可避に多層含まれる。このように多層含まれる全体的な高吸水性樹脂粒子がより効率よく多量の小便などの液体を吸収するためには、前記高吸水性樹脂が基本的に高い吸収性能のみならず、速い吸収速度を示す必要がある。

【0006】

一方、このような高吸水性樹脂は、一般に、単量体を重合して多量の水分を含有した含水ゲル重合体を製造する段階と、このような含水ゲル重合体の乾燥後、所望の粒径を有する樹脂粒子に粉碎する段階とを経て製造される。その代表的な例として、中和したアクリル酸を水溶液重合しながら双腕ニードラーで細断し、熱風乾燥する方法、中和したアクリル酸を水溶液重合した後、細断機で含水ゲルを細断し、熱風乾燥またはドラム式ドライヤーで薄膜乾燥する方法、アクリル酸を水溶液重合した後、細断機で含水ゲル重合体の中和と細断とを行い、熱風乾燥またはドラム式ドライヤーで薄膜乾燥する方法、高濃度のアクリル酸塩水溶液を、重合時の熱である程度の水分を除去しながら重合し、次いで重合体を加熱乾燥する方法、中和したアクリル酸を逆相懸濁重合法で重合後、必要に応じて減圧下で溶剤と水を加熱除去する方法などが挙げられる。

20

【0007】

これらの方法の中で、特に熱風乾燥およびドラム式ドライヤーによる乾燥方法の場合、含水ゲル重合体が粘着性を持っていることによって、乾燥中の粉碎された含水ゲル重合体同士が互いに付着する現象が発生するので、乾燥のための熱風の通気性が悪化して乾燥効率が低下するという問題が発生した。

30

【0008】

したがって、高吸水性樹脂の基本的な吸収力および保水力を示す物性である保水能 (CRC) と外部の圧力にも吸収した液体をよく保持する特性を示す加圧吸水能 (AUP) の改善以外にも、含水ゲル重合体同士の凝集を防止して向上した乾燥効率で高吸水性樹脂を製造できる技術開発が常に求められている。

【発明の概要】

40

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

そこで本発明は、含水ゲル重合体の乾燥前に特定構造のカルボン酸系添加剤および疎水性粒子を含み粉碎された粒子間の凝集が抑制されることによって、乾燥効率および粒度分布の均一性が向上するように製造された高吸水性樹脂およびその製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0010】

上記課題を解決するために、本発明は、少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体および架橋剤の架橋重合体を含む高吸水性樹脂粒子；

50

疎水性粒子；および

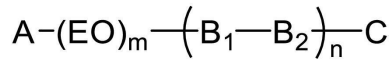
カルボン酸系添加剤を含み、

前記カルボン酸系添加剤は、下記化学式 1 で表されるカルボン酸およびその塩で構成される群より選択される 1 種以上である、高吸水性樹脂を提供する：

【0011】

【化 1】

[化学式 1]



10

【0012】

前記化学式 1 中、

A は炭素数 5 ~ 21 のアルキルであり、

EO はエチレンオキシド (- CH₂CH₂O -) を意味し、

m は 0 ~ 8 の整数であり、

B₁ は - OCO - 、 - COO - 、または - COOCH(R₁)COO - であり、

ここで、R₁ は炭素数 1 ~ 5 のアルキルであり、

B₂ は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン、炭素数 2 ~ 5 のアルケニレン、または炭素数 2 ~ 5 のアルキニレンであり、

n は 1 ~ 3 の整数であり、

C はカルボキシル基である。

20

【0013】

また、本発明は、下記段階を含む高吸水性樹脂の製造方法について提供する：

架橋剤および重合開始剤の存在下で、少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体を架橋重合して含水ゲル重合体を形成する第 1 段階と、

前記含水ゲル重合体をカルボン酸系添加剤と混合後粉砕する第 2 段階と、

前記第 2 段階で製造した粉砕物に疎水性粒子を混合する第 3 段階と、

前記第 3 段階で製造した混合物を乾燥する第 4 段階とを含み、

前記カルボン酸系添加剤は、前記化学式 1 で表されるカルボン酸およびその塩で構成される群より選択される 1 種以上である。

30

【発明の効果】

【0014】

本発明の高吸水性樹脂によれば、前記カルボン酸系および前記疎水性粒子を同時に含み、乾燥効率および粒度分布の均一性を向上させ、これによって向上した吸収性能を示すことができる。また、前記高吸水性樹脂は前記カルボン酸系添加剤の存在下で粉砕され、粉砕された粒子間の再凝集なしに所望の粒度まで粉砕することができ、また、前記疎水性粒子の存在下で乾燥され、乾燥工程での粒子間の再凝集も防止され、乾燥工程後に含まれる巨大な粒子の含有量が顕著に減少することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

【図 1】実施例 1 で製造した高吸水性樹脂粒子の表面に対する SEM イメージを示す図である。

【図 2】実施例 2 で製造した高吸水性樹脂粒子の表面に対する SEM イメージを示す図である。

【図 3】実施例 3 で製造した高吸水性樹脂粒子の表面に対する SEM イメージを示す図である。

【図 4】実施例 4 で製造した高吸水性樹脂粒子の表面に対する SEM イメージを示す図である。

【図 5】比較例 1 で製造した高吸水性樹脂粒子の表面に対する SEM イメージを示す図である。

40

50

【発明を実施するための形態】

【0016】

本明細書で使用される用語は単に例示的な実施形態を説明するために使用されたものであり、本発明を限定することを意図しない。単数の表現は文脈上明白に異なる意味を示さない限り、複数の表現を含む。本明細書で、「含む」、「備える」または「有する」などの用語は実施された特徴、段階、構成要素またはこれらを組み合わせたものが存在することを指定するためであり、一つまたはそれ以上の他の特徴や段階、構成要素、またはこれらを組み合わせたものの存在または付加の可能性をあらかじめ排除しないものと理解されなければならない。

【0017】

本発明は多様な変更を加えることができ、様々な形態を有することができるため、特定の実施例を例示して以下で詳細に説明する。しかし、これは本発明を特定の開示形態に限定しようとするものでなく、本発明の思想および技術範囲に含まれるすべての変更、均等物または代替物を含むものとして理解しなければならない。

【0018】

以下、本発明の具体的な実施形態により高吸水性樹脂およびその製造方法についてより詳細に説明する。

【0019】

それに先立ち、本明細書に使用される専門用語は単に特定の実施形態を言及するためのものであり、本発明を限定することを意図しない。そして、ここで使用される単数形は文脈上明らかに逆の意味を示さない限り複数形も含む。

【0020】

本発明の明細書に使用される「重合体」、または「高分子」という用語は水溶性エチレン系不飽和単量体が重合された状態であることを意味し、すべての水分含量範囲または粒径範囲を包括することができる。前記重合体のうち、重合後乾燥前状態のものとして含水率（水分含量）が約40重量%以上の重合体を含水ゲル重合体と指称し、このような含水ゲル重合体が粉碎および乾燥された粒子を架橋重合体と指称する。

【0021】

また、「高吸水性樹脂粒子」という用語は酸性基を含んで前記酸性基の少なくとも一部が中和した水溶性エチレン系不飽和単量体が重合されて内部架橋剤によって架橋した架橋重合体を含む、粒子状の物質を指す。

【0022】

また、「高吸水性樹脂」という用語は文脈によって酸性基を含んで前記酸性基の少なくとも一部が中和した水溶性エチレン系不飽和単量体が重合された架橋重合体、または前記架橋重合体が粉碎された高吸水性樹脂粒子からなる粉末（powder）形態のベース樹脂を意味するか、または前記架橋重合体や前記ベース樹脂に対して追加の工程、例えば表面架橋、微粉再組立、乾燥、粉碎、分級などを経て製品化に適する状態にしたものをすべて包括するものとして使用される。したがって、「高吸水性樹脂」という用語は複数の高吸水性樹脂を含むと解釈することができる。

【0023】

また、「巨大な粒子」という用語は約850 μm 超の粒径を有する粒子を意味し、「微粉」という用語は約150 μm 未満の粒径を有する粒子を意味し、欧州不織布工業会（European Disposables and Nonwovens Association、EDANA）の規格EDANA WSP 220.3方法に従って測定することができる。

【0024】

高吸水性樹脂の製造工程中の所望の粒度を有する高吸水性樹脂の粒子を製造するために必ず要求される粉碎段階で、乾燥された重合体を粉碎する場合、微粉発生量が多くて物性を低下させる場合があり、問題となってきた。しかし、乾燥されない含水ゲル重合体状態ではほぼ1~10mmの粒径を有する程度まで粗粉碎が可能であるが、粉碎された粒子同

10

20

30

40

50

士の凝集によって1mm未満の粒径を有するように粉碎することは不可能であった。

【0025】

また、粗粉碎された含水ゲル重合体を乾燥する過程において、粘着性を示す粉碎された粒子同士の凝集が起こり、これにより、含水ゲル重合体の間に熱風が十分に通過できなくなる。その結果、重合体のうちの一部は不均一な乾燥状態となり、後続の粉碎工程で均一な粒度分布を有するように高吸水性樹脂粒子を粉碎することが難しくなり、重合体のうちの一部は過加熱状態となり、最終的に高吸水性樹脂粒子の吸収性能が低下する問題を引き起こした。

【0026】

そこで、本発明者らは含水ゲル重合体を前記カルボン酸系添加剤の存在下で粉碎する場合、粉碎された粒子同士が凝集せず、かつ所望の粒径を有するように粉碎することができ、乾燥工程前に疎水性粒子をさらに投入する場合、乾燥中の再凝集を防止することができるだけでなく、乾燥効率を高めて粒度分布が均一で、かつ乾燥工程後の巨大な粒子の含有量が顕著に減少した高吸水性樹脂を製造できることを確認して、本発明を完成した。特に、前記高吸水性樹脂は、前記カルボン酸系添加剤および疎水性粒子を含まない場合に比べて、生産した高吸水性粒子(base resin)の粒度分布が相対的に均一であるので、乾燥後の粒子の表面架橋および後加工処理時の効率性が増大して、おむつの吸収体への適用時、吸収性能(CRC、AUP)、耐湿ブロッキングなどの物性にさらに優れて、物性が再現性よく現れる長所がある。

【0027】

具体的には、前記カルボン酸系添加剤は、疎水性官能基(hydrophobic functional group)および親水性官能基(hydrophilic functional group)を同時に有する。一方、水溶性エチレン系不飽和単量体は、酸性基(-COOH)および/または中和した酸性基(-COO⁻)を含むので、重合によって製造された含水ゲル重合体の表面には重合に参加せず残っている酸性基(-COOH)および/または中和した酸性基(-COO⁻)による親水性部分が多量に存在する。したがって、前記含水ゲル重合体に前記カルボン酸系添加剤を混合する場合、前記含水ゲル重合体表面に存在する親水性部分のうち少なくとも一部に前記カルボン酸系添加剤の親水性官能基が吸着し、前記カルボン酸系添加剤が吸着した重合体の表面は、添加剤の他末端に位置する疎水性官能基によって疎水性を示す。したがって、樹脂粒子間の凝集が抑制される。

【0028】

より具体的には、前記カルボン酸系添加剤における疎水性官能基は、炭素数5~21のアルキル基(A部分)であり、親水性官能基はC部分で、カルボキシル基(COOH)であり、塩である場合にはカルボキシレート基(COO⁻)で、前記疎水性官能基および親水性官能基はそれぞれ添加剤の両末端に位置する。特に、前記カルボン酸系添加剤は、両末端のAおよびC部分以外に(B₁-B₂)部分をさらに含むが、前記(B₁-B₂)部分は、C部分だけでは不足し得る重合体表面に対する吸着性能を向上させる役割を果たす。これにより、前記化学式1の構造を有する添加剤は、(B₁-B₂)部分なしにA-C構造を有する化合物に比べて、親水性を示す重合体表面に対する吸着性能に優れ、高吸水性樹脂粒子の凝集を効果的に抑制することができる。

【0029】

また、含水ゲル重合体を前記カルボン酸系添加剤の存在下で粉碎する場合、添加剤に含まれている疎水性官能基であるA部分が粉碎された高吸水性樹脂粒子の表面に疎水性を付与して粒子間摩擦力を緩和させて高吸水性樹脂のかさ密度を増加させながらも、添加剤に含まれている親水性官能基のC部分も高吸水性樹脂粒子に結合して樹脂の表面張力が低下しないようにする。

【0030】

また、粉碎された含水ゲル重合体に疎水性粒子を分散させた後、これを乾燥する場合、前記疎水性粒子の少なくとも一部が前記含水ゲル重合体の表面に位置することになり、乾

10

20

30

40

50

燥工程での重合体粒子間の再凝集現象が防止され、これにより、均一な粒度分布を有し、かつ巨大な粒子分率が低く、吸収性能が向上した高吸水性樹脂の製造が可能である。

【 0 0 3 1 】

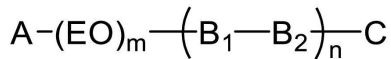
高吸水性樹脂

一実施形態によれば、少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体および架橋剤の架橋重合体を含む高吸水性樹脂粒子；疎水性粒子；およびカルボン酸系添加剤を含み、前記カルボン酸系添加剤は、下記化学式 1 で表されるカルボン酸およびその塩で構成される群より選択される 1 種以上である、高吸水性樹脂が提供される。

【 0 0 3 2 】

【 化 2 】

[化学式 1]



【 0 0 3 3 】

前記化学式 1 中、

A は炭素数 5 ~ 21 のアルキルであり、

EO はエチレンオキシド (- CH₂CH₂O -) を意味し、

m は 0 ~ 8 の整数であり、

B₁ は - OCO - 、 - COO - 、または - COOCH(R₁)COO - であり、

ここで、R₁ は炭素数 1 ~ 5 のアルキルであり、

B₂ は炭素数 1 ~ 5 のアルキレン、炭素数 2 ~ 5 のアルケニレン、または炭素数 2 ~ 5 のアルキニレンであり、

n は 1 ~ 3 の整数であり、

C はカルボキシル基である。

【 0 0 3 4 】

ここで、n が 2 以上の場合 2 個以上の (B₁ - B₂) は互いに同一または異なる。

【 0 0 3 5 】

以下、一実施形態の高吸水性樹脂について各成分別により具体的に説明する。

【 0 0 3 6 】

一実施形態の高吸水性樹脂は、複数の少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体の架橋重合体を含む高吸水性樹脂粒子を含む。この時、前記架橋重合体は前記少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体が架橋剤の存在下で架橋重合されたものであり、前記単量体が重合されて形成された主鎖が前記架橋剤によって架橋する形態の 3 次元網状構造を有する。

【 0 0 3 7 】

言い換えると、一実施形態の高吸水性樹脂は、複数の少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体および架橋剤の間の架橋重合体を含む高吸水性樹脂粒子を含む。このように、前記架橋重合体は前記単量体が重合されて形成された主鎖が前記架橋剤によって架橋する形態の 3 次元網状構造を有する場合、架橋剤によって追加架橋していない 2 次元線状構造を有する場合に比べて高吸水性樹脂の諸般物性である保水能および加圧吸水能が顕著に向上することができる。

【 0 0 3 8 】

前記水溶性エチレン系不飽和単量体は、高吸水性樹脂の製造に通常使用される任意の単量体であり得る。非制限的な例として、前記水溶性エチレン系不飽和単量体は、下記化学式 2 で表される化合物である：

【 0 0 3 9 】

[化学式 2]



【 0 0 4 0 】

10

20

30

40

50

前記化学式 2 中、

R は、不飽和結合を含む炭素数 2 ~ 5 のアルキル基であり、

M' は、水素原子、1 価または 2 価金属、アンモニウム基または有機アミン塩である。

【0041】

好ましくは、前記単量体は(メタ)アクリル酸、およびこれら酸の1価(アルカリ)金属塩、2価金属塩、アンモニウム塩および有機アミン塩からなる群より選択される1種以上であり得る。

【0042】

このように水溶性エチレン系不飽和単量体として(メタ)アクリル酸および/またはその塩を使用する場合、吸水性が向上した高吸水性樹脂が得られるため、有利である。その他にも前記単量体としては無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、2-アクリロイルエタンスルホン酸、2-メタクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、または2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、(N,N)-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、(N,N)-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドなどを使用することができる。

10

【0043】

ここで、前記水溶性エチレン系不飽和単量体は酸性基を有し、前記酸性基のうちの少なくとも一部は中和剤によって中和する。具体的には、前記酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体、前記架橋剤、前記重合開始剤および中和剤を混合する段階で前記水溶性エチレン系不飽和単量体の酸性基のうちの少なくとも一部が中和する。この時、中和剤としては酸性基を中和させることができる水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムなどの塩基性物質を使用することができる。

20

【0044】

また、前記水溶性エチレン系不飽和単量体に含まれる酸性基中の前記中和剤によって中和した程度を称する水溶性エチレン系不飽和単量体の中和度は、50~90モル%、または60~85モル%、または65~85モル%、または65~70モル%であり得る。前記中和度の範囲は最終物性によって異なるが、中和度が過度に高いと中和した単量体が析出されて重合が円滑に行われにくく、逆に中和度が過度に低いと高分子の吸収力が大きく低下するだけでなく、取り扱いが困難な弾性ゴムのような性質を示すことができる。

30

【0045】

また、本明細書で使用される用語「架橋剤」は、後述する高吸水性樹脂粒子の表面を架橋させるための追加架橋剤と区別するために使用する用語であり、上述した水溶性エチレン系不飽和単量体の不飽和結合を架橋させて重合させる役割を果たす。前記段階での架橋は表面または内部の区別なしに行われるが、後述する高吸水性樹脂粒子の追加架橋工程が行われる場合、最終的に製造される高吸水性樹脂の粒子表面は、主に追加架橋剤によって架橋された構造からなり、内部は、主に前記架橋剤によって架橋された構造からなる。したがって、前記追加架橋剤は、主に高吸水性樹脂の表面を架橋させる役割を果たすので表面架橋剤の役割を果たすとみなされ、前記架橋剤は、前記第2架橋剤と区別して内部架橋剤の役割を果たすとみなされる。

40

【0046】

前記架橋剤としては、前記水溶性エチレン系不飽和単量体の重合時架橋結合の導入を可能にするものであれば、いかなる化合物も使用可能である。非制限的な例として、前記架橋剤は、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチ

50

レングリコールジ(メタ)アクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリアリールアミン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコール、グリセリン、またはエチレンカーボネートなどの多官能性架橋剤を単独使用または2以上を併用することができ、これらに限定されるものではない。好ましくは、この中でポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートを使用することができる。

【0047】

このような架橋剤の存在下で前記水溶性エチレン系不飽和単量体の架橋重合は、重合開始剤、必要に応じて増粘剤(thickener)、可塑剤、保存安定剤、酸化防止剤などの存在下で熱重合、光重合または混成重合により行われ得るが、具体的な内容は後述する。

10

【0048】

また、前記高吸水性樹脂は疎水性粒子を含む。一般に「疎水性」とは、親水性と区別される概念で、水分子と容易に結合しない性質を意味し、具体的には、水に対する接触角が70度以上の場合、疎水性を示すとみなされる。また、本明細書において「疎水性粒子」とは、疎水性を示し、かつ20 / 1気圧の条件での水に対する溶解度が1mg/L未満であるか、または水に溶けない水不溶性(water-insoluble)粒子を意味する。前記疎水性粒子が水溶性(water-soluble)粒子である場合、水を含む粉砕された含水ゲル重合体粒子と混合時、粒子形状を維持しながら粒子間の間隙を付与し難いため、粉砕された含水ゲル粒子間の凝集を効果的に防止することができないので、前記高吸水性樹脂に含まれるのに適しない。

20

【0049】

したがって、前記疎水性粒子は水に対する接触角が70度以上である。より具体的には、前記疎水性粒子は水に対する接触角が80度以上、90度以上、94度以上、100度以上、105度以上、117度以上、120度以上、または125度以上であり、かつ175度以下、または128度以下であり得る。

【0050】

前記疎水性粒子は前記高吸水性樹脂に含まれ、より具体的には、前記疎水性粒子は乾燥工程前に粉砕された含水ゲル重合体に乾式で、つまり、固相粒子がそのまま混合され、乾燥中の粉砕された粒子間の再凝集を抑制しながら乾燥効率を高めることができる。

30

【0051】

特に、前記疎水性粒子は、粒子形状を有して物理的に含水ゲルに付着することによって粒子間の間隙(物理的距離)を付与して含水ゲル同士が融着または凝集しないようにし、耐湿ブロッキングを向上させることができる。より具体的には、前記高吸水性樹脂が疎水性を示す液状の物質を含む高温の乾燥工程中に疎水性粒子が変成されて最終的に製造された樹脂粒子が変色することができ、含水ゲル粒子間の物理的間隙を維持できず凝集防止効果が十分でないので、巨大な粒子分率の高い高吸水性樹脂が製造できるので、好ましくない。

40

【0052】

このような疎水性粒子のうちの少なくとも一部は、前記高吸水性樹脂粒子の表面に存在することがある。ここで、「前記疎水性粒子のうちの少なくとも一部が高吸水性樹脂粒子の表面に存在する」とは、前記疎水性粒子のうちの少なくとも一部が前記高吸水性樹脂粒子の表面に吸着していることを意味する。具体的には、前記疎水性粒子は、前記高吸水性樹脂粒子の表面にファンデルワールス力で物理的に吸着されていてもよい。また、前記疎水性粒子のうちの少なくとも一部が高吸水性樹脂粒子の表面に存在することは、後述する実施例で製造した高吸水性樹脂粒子の表面に対するSEMイメージによって確認可能である。

【0053】

50

前記疎水性粒子としては疎水性を示しながら水不溶性を示す物質であれば制限なく使用することができるが、高吸水性樹脂の還元剤、中和剤として機能することは除く。より具体的には、前記疎水性粒子としては水不溶性を示す有 - 無機複合粒子、または無機粒子を使用することができる。例えば、疎水性シリコーン樹脂 (Silicone resin) などの有 - 無機複合粒子、または金属微粒子を除いた水不溶性を示す天然無機粒子、合成無機粒子などの無機粒子を使用することができる。具体的には、前記疎水性粒子としては、疎水性シリコーン樹脂；疎水性に表面改質されたシリカ、微粉ケイ酸、含水ケイ酸、珪藻土およびコロイダルシリカなどのシリカ類；カオリン、絹雲母、パイロフィライト、モンモリロナイト、ベントナイトおよび酸性白土などの疎水性クレー類；沈降性（活性、乾式、重質または軽質）炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩類；微粉ケイ酸マグネシウム、タルク、ソープストーン、ステアレート、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミン酸マグネシウム、アルミノケイ酸ナトリウムなどのケイ酸塩類；チャンネルブラック (channel black)、ファーネスブラック (furnace black)、サーマルブラック (thermal black) およびアセチレンブラック (acetylene black) などのカーボンブラック類；酸化アルミニウム、水酸化アルミニウムおよびアルミナホワイトなどのアルミナ類；硫酸バリウム類（天然の硫酸バリウム、沈降性硫酸バリウムおよびリトポンなどの硫酸バリウム類；ジルコニア（酸化ジルコニウム）；サチンホワイト；硫酸アルミニウム；無水石膏；半水石膏；白亜；胡粉；チョーク；鉛白；マイカパウダー；酸化亜鉛；酸価チタン；酸化マグネシウム；活性フッ化カルシウム；ゼオライト；亜硫酸カルシウム；二硫化モリブデン；石綿；ガラス繊維；ロックファイバー；などが挙げられる。これらは2種以上を併用することもできる。

10

20

【0054】

この時、前記疎水性粒子の代わりに親水性を示す粒子、例えば、表面処理をしていない乾式/湿式シリカ、フィロシリケート (phyllোসilicate)、ハイドロタルサイト (hydrotalcite)、セピオライト (sepiolite) などの粒子を使用する場合、含水ゲル重合体の乾燥過程中的の粉碎された重合体粒子間の凝集現象を十分に防止せず、850 μm超の粒径を有する巨大な粒子が高吸水性樹脂の総重量に対して50重量%以上で含まれる。

【0055】

より具体的には、前記疎水性粒子は、疎水性シリコーン樹脂 (silicone resin) 粒子、疎水性シリカ粒子および疎水性クレー粒子で構成される群より選択される1種以上であり得る。

30

【0056】

具体的には、前記疎水性シリコーン樹脂はポリオルガノシルセスキオキサン (polyorganosilsesquioxane) であり得る。ここで、ポリオルガノシルセスキオキサン (polyorganosilsesquioxane) は含まれているSi原子のうちの少なくとも一つが有機基を有するシルセスキオキサン樹脂を表し、ここで、前記有機基は疎水性を示すアルキル基またはアリール基であり得る。この時、アルキル基は炭素数1~10の直鎖状または分岐状のアルキル基を意味し、アリール基は炭素数6~20の芳香族性を示すアリール基を意味する。つまり、前記ポリオルガノシルセスキオキサンに含まれている有機基によって、高吸水性樹脂の製造工程中的の粉碎された含水ゲル重合体が乾燥中に再び融着または凝集する現象を効果的に防止することができる。

40

【0057】

より具体的には、前記ポリオルガノシルセスキオキサンはポリアルキルシルセスキオキサン (polyalkylsilsesquioxane)、つまり、アルキルシルセスキオキサン樹脂であり得る。

【0058】

例えば、前記疎水性シリコーン樹脂粒子はポリメチルシルセスキオキサン (polymethylsilsesquioxane)、つまり、メチルシルセスキオキサン樹脂粒子であり得る。このようなメチルシルセスキオキサン樹脂粒子としては、Momenti

50

ve社製で市販されているTospearl(登録商標)120、Tospearl(登録商標)130、Tospearl(登録商標)145、Tospearl(登録商標)150、Tospearl(登録商標)240、Tospearl(登録商標)2000B、またはTospearl(登録商標)3120などを使用することができる。

【0059】

また、前記疎水性シリコーン樹脂粒子の平均粒径(average particle size)は約0.1 μ m~約20 μ mの球形粒子であり得る。前記疎水性シリコーン樹脂粒子の平均粒径が小さすぎる場合、稠密吸着により吸収能の低下があり、前記疎水性シリコーン樹脂粒子の平均粒径が大きすぎる場合、含水ゲル高吸水性樹脂粒子への吸着効率が低下して乾燥効率が低下することがある。より具体的には、前記疎水性シリコーン樹脂粒子の平均粒径(μ m)は0.1以上、0.5以上、1以上、1.5以上、または2以上であるか、20以下、15以下、12以下、10以下、または5以下であり得る。

10

【0060】

この時、前記疎水性シリコーン樹脂粒子の平均粒径は、コールターカウンターマルチサイザー(Coulter Counter Multisizer II)を用いて体積平均径で測定され、ここで体積平均径は、それぞれの粒子重量と同じ重量および密度の球形粒子径の積の和を総粒子重量で割ったものである。

【0061】

また、前記疎水性シリカは、表面処理剤によって表面改質された乾式シリカ(fumed silica)であり、前記表面処理剤は、ジメチルジクロロシラン(DDS)、ポリジメチルシロキサン(PDMS)およびヘキサメチルジシラザン(HMDS)で構成される群より選択される。つまり、前記表面改質された乾式シリカは、表面のシラノール(-SiOH)基にメチル基などの有機基が導入されて疎水性を示すことができ、これにより、粉碎された含水ゲル重合体が乾燥中に再び融着または凝集する現象を効果的に防止することができる。

20

【0062】

また、前記疎水性シリカのBET法で測定される比表面積は100~300m²/gであり、1次粒子の平均粒径は5nm~50nmであり得る。この時、1次粒子とは、粒子間の互いに凝集しない状態の粒子を表し、凝集体(aggregates/agglomerates)とは区別される。

30

【0063】

また、前記疎水性クレーは、カオリン(Kaolin)、絹雲母(Sericite)、パイロフィライト(pyrophyllite)、モンモリロナイト(monmorillonite)、ベントナイト(Bentonite)および酸性白土(Acid Clay; Fuller's Earth)で構成される群より選択される1種以上であり得る。ここでクレーとは、平均粒径が5 μ m以下の柔らかい土を意味する。

【0064】

特に、カオリンは、ケイ酸の四面体シートとアルミナの八面体シートが1:1の比率で結合してなる1:1型粘土鉱物(1:1 type clay mineral)で、化学構造式Si₂Al₂O₅(OH)₄で表され、水に溶けない水不溶性を示す。また、前記カオリンは、BET法で測定される比表面積が10~30m²/gである天然泥で、様々な鉱物の種類中で構造的に疎水性でかつ水不溶性を示す側面において前記高吸水性樹脂に含まれることが好ましい。

40

【0065】

また、前記疎水性粒子は、前記高吸水性樹脂の総重量を基準にして約0.1~約10重量%で含まれる。これは、おおよそ疎水性粒子を前記含水ゲル重合体100重量部に対して約0.1~約10重量部で使用して実現することができる。

【0066】

また、前記高吸水性樹脂は前記カルボン酸系添加剤を含む。前記カルボン酸系添加剤は上述のように、含水ゲル重合体に混合して含水ゲル重合体の粉碎が凝集現象なしに容易に

50

行われるように添加される。この時、カルボン酸系添加剤とは、前記化学式 1 で表されるカルボン酸およびその金属塩で構成される群より選択される 1 種以上であり得る。具体的には、前記カルボン酸系添加剤は、前記化学式 1 で表されるカルボン酸、前記化学式 1 で表されるカルボン酸のアルカリ金属塩および前記化学式 1 で表されるカルボン酸のアルカリ土類金属塩で構成される群より選択される 1 種以上である。より具体的には、前記カルボン酸系添加剤は、前記化学式 1 で表されるカルボン酸、前記化学式 1 で表されるカルボン酸のアルカリ金属塩および前記化学式 1 で表されるカルボン酸のアルカリ土類金属塩のうちの一つである。

【0067】

前記化学式 1 中、A は、疎水性を示す部分であり、炭素数 5 ~ 21 の線状または分枝状アルキル基であり得るが、A が線状構造のアルキル基である場合、粉碎された粒子の凝集を抑制し、分散性を向上させる側面からより有利である。A が炭素数 5 未満のアルキル基である場合、鎖長が短いため粉碎された粒子の凝集制御が効果的に行われず問題があり、A が炭素数 21 以上のアルキル基である場合、前記カルボン酸系添加剤の移動性 (mobility) が減少して含水ゲル重合体に効果的に混合せず、添加剤の費用上昇によって組成物の単価が高くなる問題がある。

10

【0068】

具体的には、前記化学式 1 中、A は、炭素数 5 ~ 21 の線状アルキル、すなわち、n - ペンチル、n - ヘキシル、n - ヘプチル、n - オクチル、n - ノニル、n - デカニル、n - ウンデカニル、n - ドデカニル、n - トリデカニル、n - テトラデカニル、n - ペンタデカニル、n - ヘキサデカニル、n - ヘプタデカニル、n - オクタデカニル、n - ノナデカニル、n - イコサニル、または n - ヘンエイコサニルである。

20

【0069】

より具体的には、A は炭素数 6 ~ 18 の線状アルキルである。例えば、A は - C₆H₁₃、- C₁₁H₂₃、- C₁₂H₂₅、- C₁₇H₃₅、または - C₁₈H₃₇ である。

【0070】

また、前記化学式 1 中、エチレンオキシド (EO) の連結基と (B₁ - B₂) 部分は、C 部分だけでは不足し得る重合体表面に対する吸着性能を向上させる役割を果たす部分であり、B₂ の炭素数が 5 個を超える場合には B₁ 部分と C 部分の距離が遠くなり、含水ゲル重合体に対する吸着性能が低下することがある。また、m が 0 である場合、前記重合体表面に対する吸着性能の改善を期待しにくく、m が 8 超の場合、前記含水ゲル重合体および/または高吸水性樹脂粒子間の水素結合を誘導することができるので、粒子の凝集を抑制できないことがある。

30

【0071】

この時、R₁ および R₂ はそれぞれ独立して、線状または分枝状の炭素数 1 ~ 4 のアルキルであり、より具体的には、R₁ および R₂ はそれぞれ独立して、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、sec - ブチル、または tert - ブチルであり得るが、前記カルボン酸系添加剤が高吸水性樹脂粒子に吸着するという側面から、添加剤の分子構造がバルキー (bulky) でないのが有利であるので、R₁ および R₂ は全てメチルであり得る。

40

【0072】

また、前記化学式 1 中、n は 1、2 または 3 である。より具体的には (B₁ - B₂) の個数を意味する n は、(B₁ - B₂) 部分が C 部分に対する吸着性能を補強するためのものであること、および前記カルボン酸系添加剤が含水ゲル重合体に効果的に吸着するための分子長さを考慮すると、n は 1 であることが好ましい。

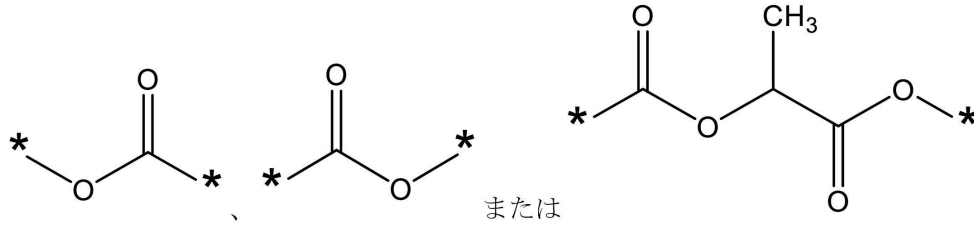
【0073】

具体的には、前記化学式 1 中、B₁ は

【0074】

50

【化3】



【0075】

であり、ここで、*は隣り合う原子との結合サイトである。

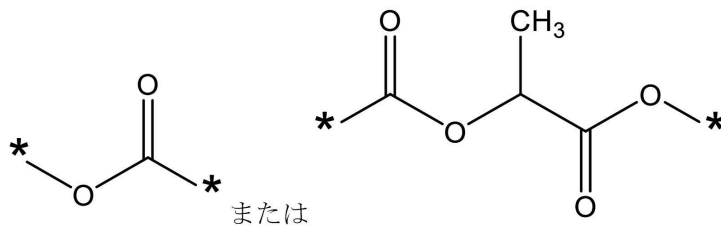
10

【0076】

例えば、B₁は、

【0077】

【化4】



20

【0078】

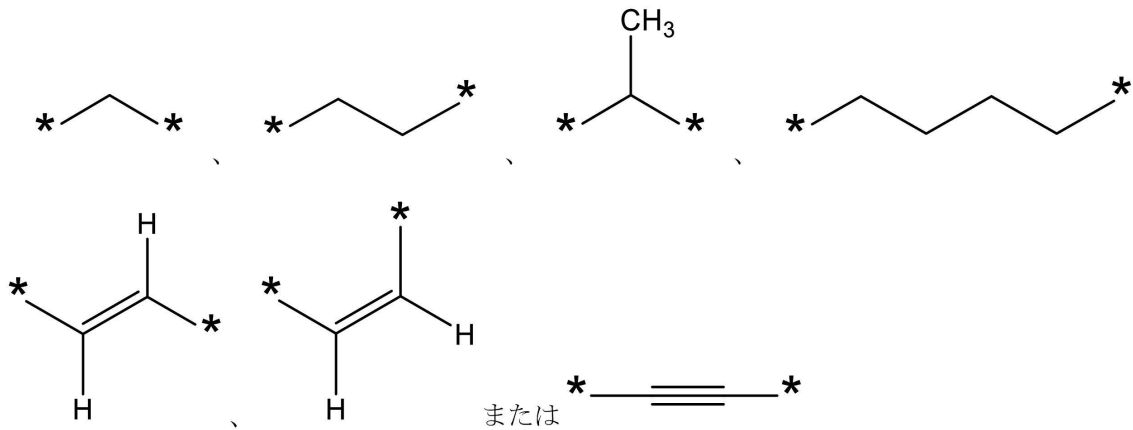
である。

【0079】

また、前記化学式1中、B₂は

【0080】

【化5】



30

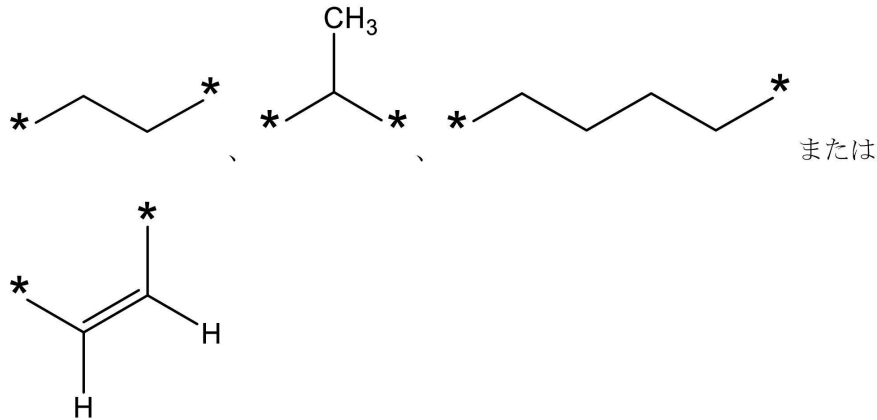
【0081】

であり、ここで、*は隣り合う原子との結合サイトである。この時、C部分と共に架橋重合体に対する添加剤の吸着性能を向上させる側面からB₂が

40

【0082】

【化6】



10

【0083】

であることが好ましい。

【0084】

また、前記化学式1中、C部分は、親水性を示す部分であり、カルボキシル基(COOH)であり、ただし、前記カルボン酸系添加剤が塩である場合、カルボキシレート基(COO⁻)である。

【0085】

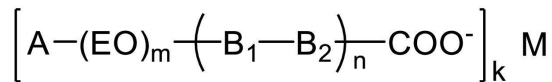
20

言い換えると、前記カルボン酸系添加剤は、下記化学式1aで表される化合物であり得る：

【0086】

【化7】

[化学式1a]



【0087】

30

前記化学式1a中、

Mは、H⁺、アルカリ金属の1価陽イオン、またはアルカリ土類金属の2価陽イオンであり、

kは、MがH⁺またはアルカリ金属の1価陽イオンであれば1であり、アルカリ土類金属の2価陽イオンであれば2であり、

A、EO、m、B₁、B₂およびnに対する説明は、前記化学式1で定義した通りである。

【0088】

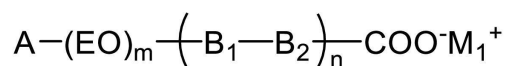
より具体的には、前記カルボン酸系添加剤が前記化学式1で表されるカルボン酸のアルカリ金属塩の場合、前記添加剤は下記化学式1'で表される：

40

【0089】

【化8】

[化学式1']



【0090】

前記化学式1'中、

M₁はアルカリ金属、例えば、ナトリウムまたはカリウムであり、

A、EO、m、B₁、B₂およびnに対する説明は前記化学式1で定義した通りである。

50

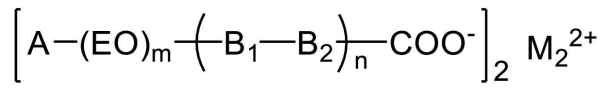
【 0 0 9 1 】

また、前記カルボン酸系添加剤が前記化学式 1 で表されるカルボン酸のアルカリ土類金属塩の場合、前記添加剤は下記化学式 1' ' で表される：

【 0 0 9 2 】

【化 9】

〔化学式 1' '〕



10

【 0 0 9 3 】

前記化学式 1' ' 中、 M はアルカリ土類金属、例えばカルシウムであり、

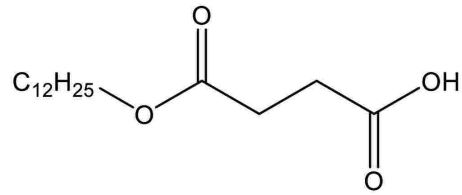
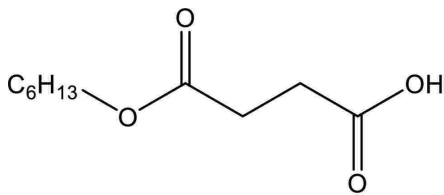
A 、 EO 、 m 、 B_1 、 B_2 および n に対する説明は前記化学式 1 で定義した通りである。

【 0 0 9 4 】

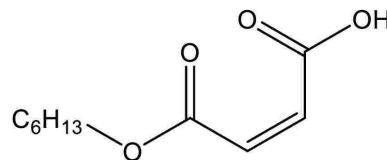
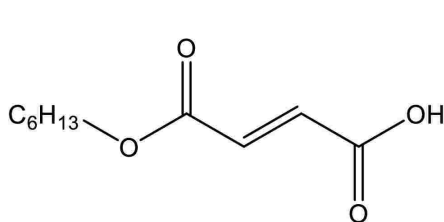
一例として、前記化学式 1 中、 m が 0 である場合、前記カルボン酸系添加剤は、下記からなる群より選択されるいずれか一つのカルボン酸であり得る：

【 0 0 9 5 】

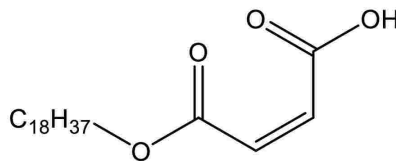
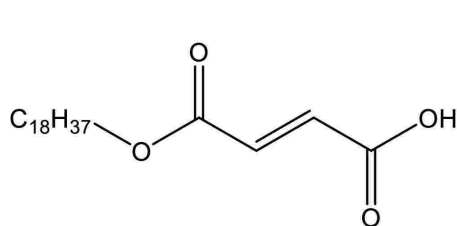
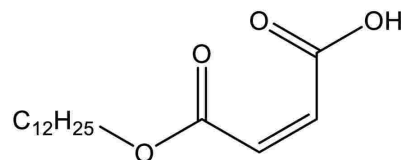
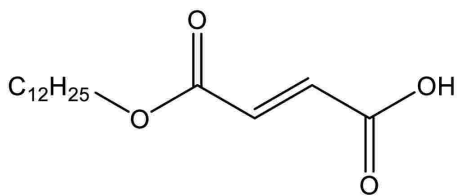
【化 1 0】



20



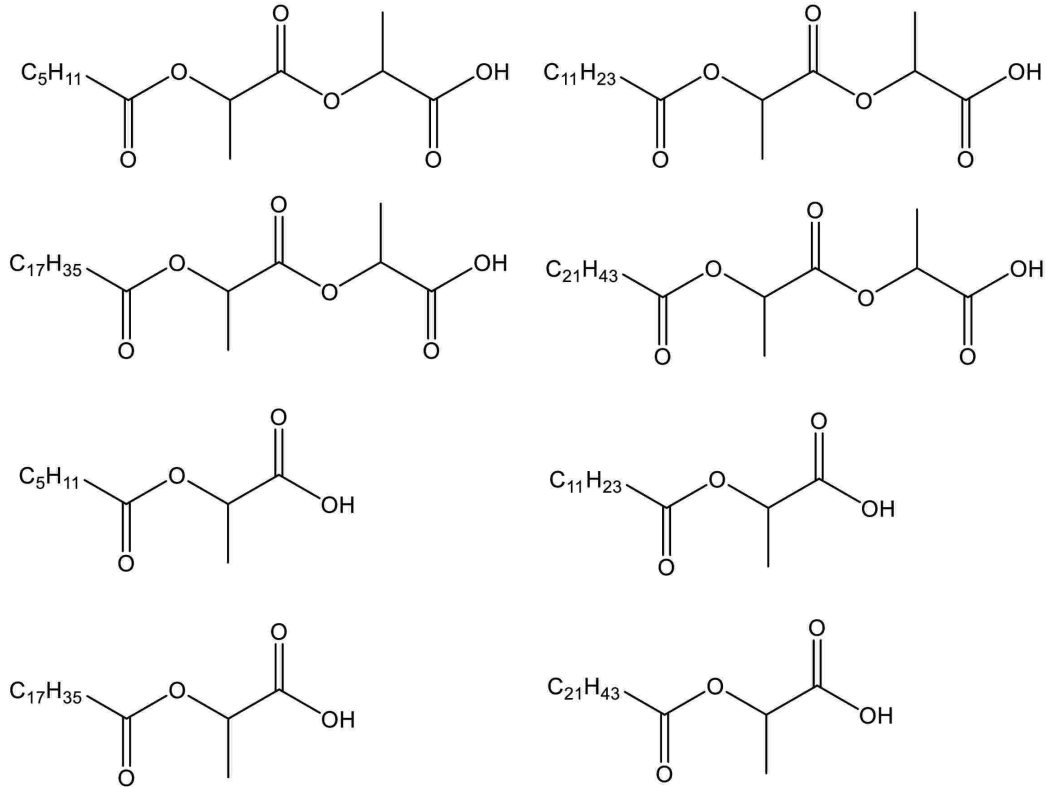
30



40

50

【化 1 1】



10

20

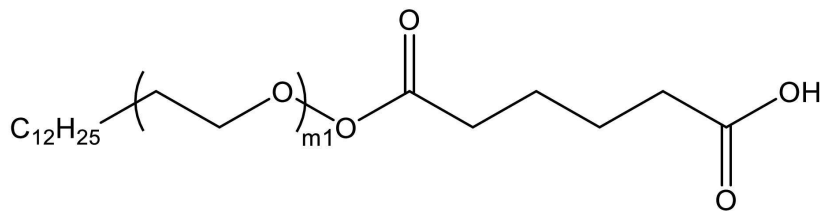
【0096】

また、前記化学式 1 中、 m が 0 でない場合、前記カルボン酸系添加剤は、下記化学式 1 A - 1 で表されるカルボン酸であり得る：

【0097】

【化 1 2】

[化学式 1 A - 1]



30

【0098】

前記化学式 1 A - 1 中、

m_1 は 3、4、5、6、7 または 8 である。

【0099】

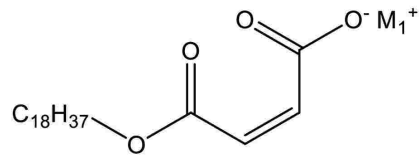
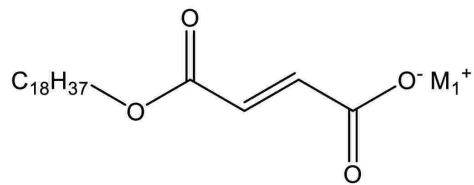
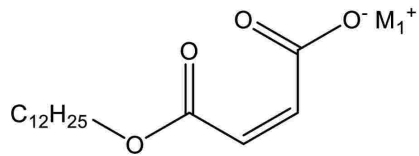
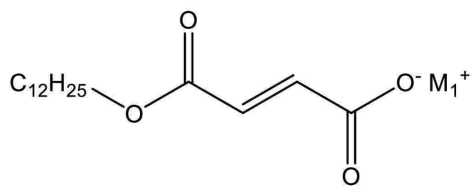
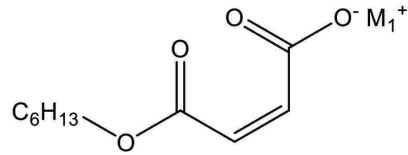
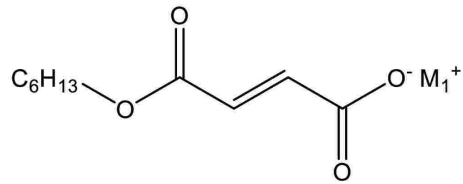
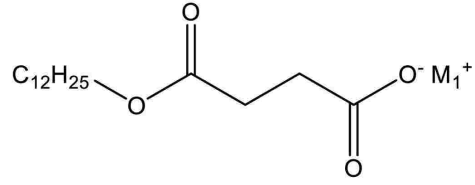
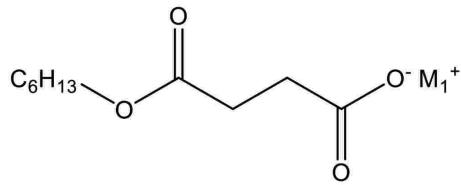
または、前記化学式 1 中、 m が 0 である場合、前記カルボン酸系添加剤は、下記からなる群より選択されるいずれか一つのアルカリ金属塩であり得る：

【0100】

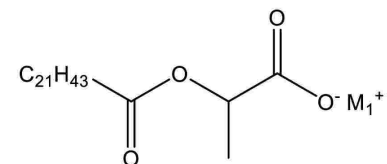
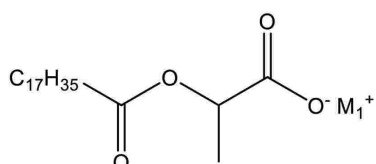
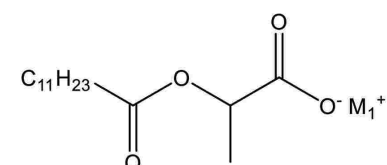
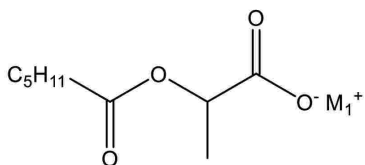
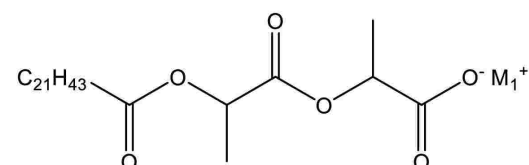
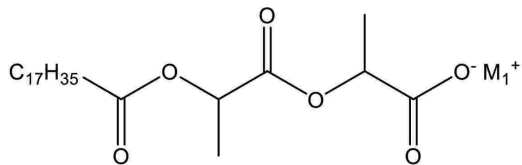
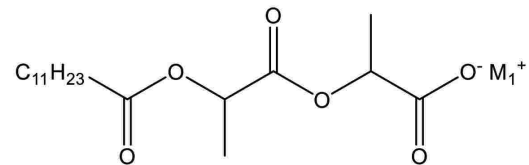
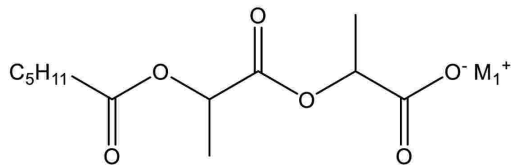
40

50

【化 1 3】



【化 1 4】



【 0 1 0 1】

10

20

30

40

50

前記中、

M_1 はそれぞれ独立して、アルカリ金属である。

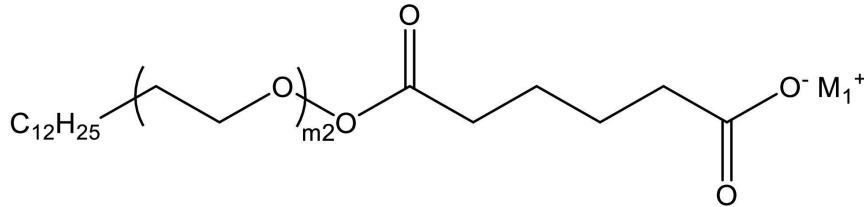
【0102】

また、前記化学式 1 中、 m が 0 でない場合、前記カルボン酸系添加剤は、下記化学式 1 B - 1 で表されるアルカリ金属塩であり得る：

【0103】

【化 1 5】

[化学式 1 B - 1]



10

【0104】

前記化学式 1 B - 1 中、

m_2 は 3、4、5、6、7 または 8 であり、

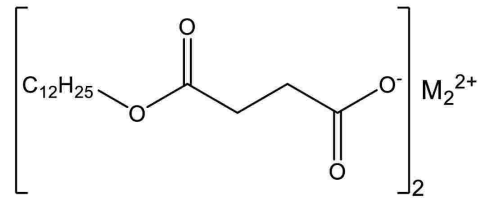
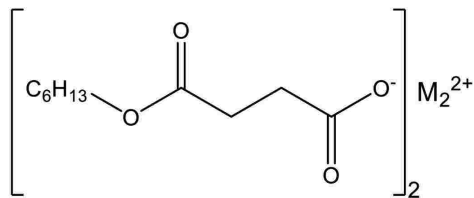
M_1 はアルカリ金属である。

【0105】

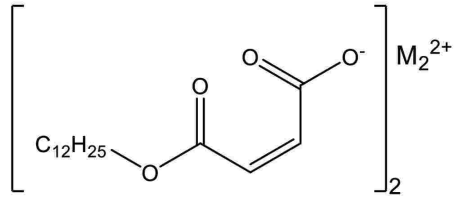
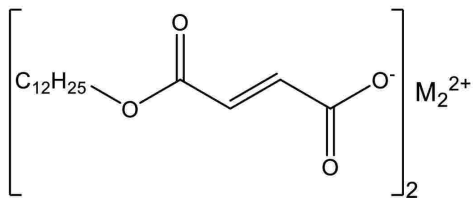
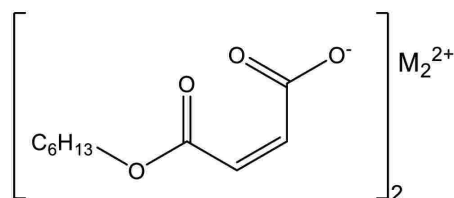
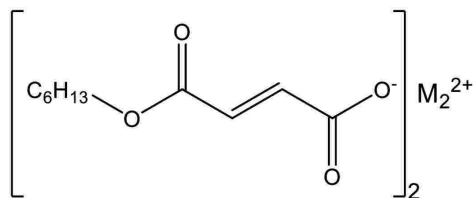
または、前記化学式 1 中、 m が 0 である場合、前記カルボン酸系添加剤は、下記からなる群より選択されるいずれか一つのアルカリ土類金属塩であり得る：

【0106】

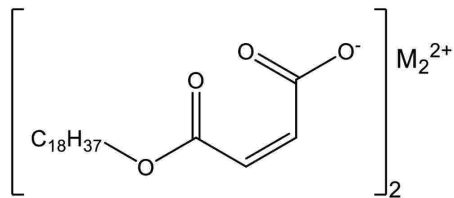
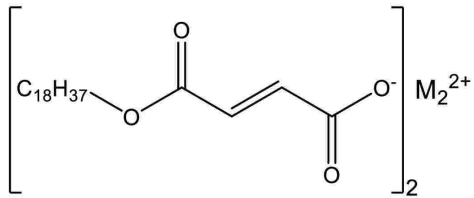
【化 1 6】



30

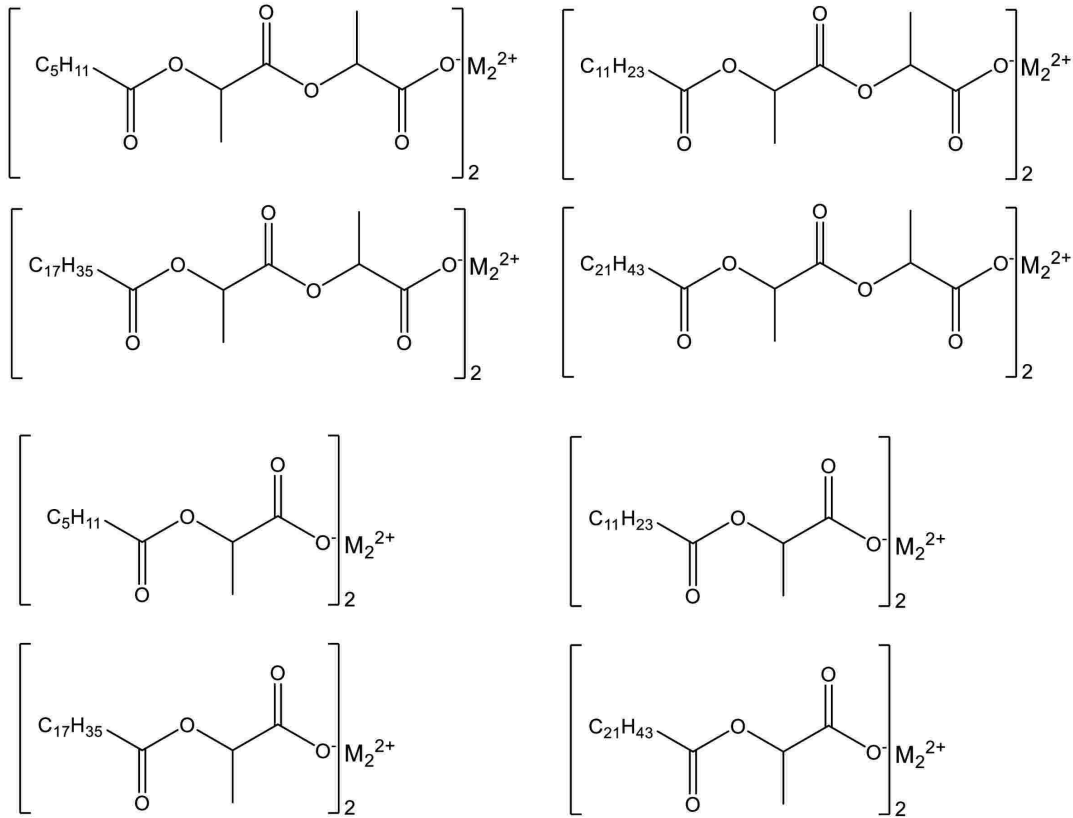


40



50

【化 1 7】



【0 1 0 7】

前記式中、

M_2 はそれぞれ独立して、アルカリ土類金属である。

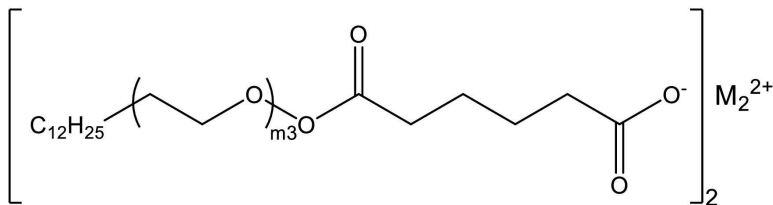
【0 1 0 8】

また、前記化学式 1 中、 m が 0 でない場合、前記カルボン酸系添加剤は、下記化学式 1 C - 1 で表されるアルカリ土類金属塩であり得る：

【0 1 0 9】

【化 1 8】

[化学式 1 C - 1]



【0 1 1 0】

前記化学式 1 C - 1 中、

$m3$ は 3、4、5、6、7 または 8 であり、

M_2 はアルカリ土類金属である。

【0 1 1 1】

例えば、前記カルボン酸系添加剤は、下記化学式 1 - 1 ~ 1 - 9 で表される化合物のうちの一つであり得るが、これらに限定されるものではない：

【0 1 1 2】

10

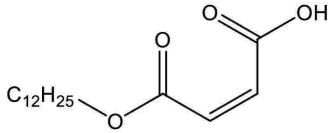
20

30

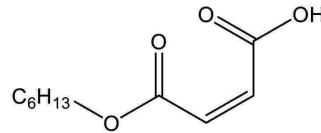
40

50

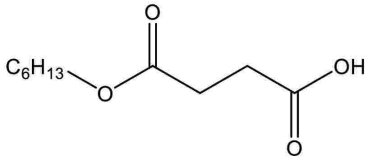
【化 1 9】



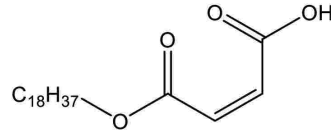
1-1



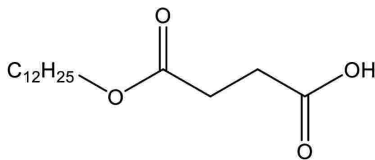
1-2



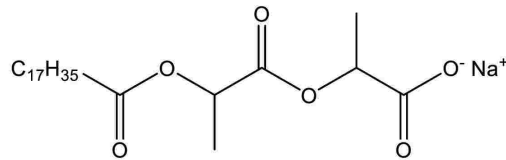
1-3



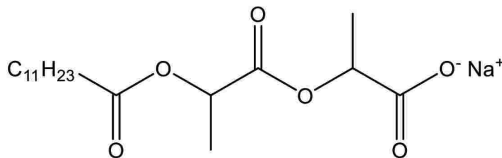
1-4



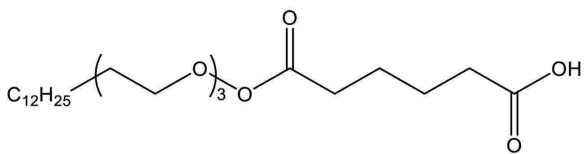
1-5



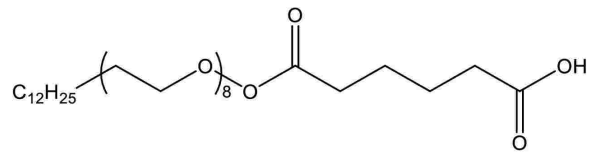
1-6



1-7



1-8



1-9

【 0 1 1 3】

また、前記高吸水性樹脂は、前記カルボン酸系添加剤以外の前記カルボン酸系添加剤が含水ゲル重合体と一緒に粉碎後乾燥される過程で B₁ のエステル結合が分解されて形成される化合物をさらに含み得る。

【 0 1 1 4】

具体的には、前記添加剤が、n が 1 であり、B₁ が -OCO- である化合物の場合、前記高吸水性樹脂組成物は A - (EO)_m - OH 構造のアルコールと HOOC - B₂ - C 構造の化合物をさらに含み得る。

【 0 1 1 5】

また、前記添加剤が、n が 1 であり、B₁ が -COO- である化合物の場合、前記高吸水性樹脂組成物は A - (EO)_m - COOH 構造のカルボン酸と HO - B₂ - C 構造の化合物をさらに含み得る。

【 0 1 1 6】

また、前記添加剤が、n が 1 であり、B₁ が -COOCH(CH₃)COO- である化合物の場合、前記高吸水性樹脂組成物は A - (EO)_m - COOH 構造のカルボン酸と HOCH(CH₃)COO - B₂ - C 構造の化合物をさらに含み得る。

【 0 1 1 7】

このように、前記高吸水性樹脂組成物が、添加剤分子中のエステル結合が分解されて形

10

20

30

40

50

成される化合物をさらに含むことによって、添加剤の移動度 (m o b i l i t y) が増加し、粉碎後再凝集する現象をさらに防止することができる。

【 0 1 1 8 】

この時、前記カルボン酸系添加剤は、前記高吸水性樹脂の総重量を基準にして 0 . 0 1 ~ 1 0 重量%含まれる。前記組成物中で前記カルボン酸系添加剤の含有量が過度に低い場合、前記カルボン酸系添加剤による凝集制御効果が少ないため所望の粒径まで粉碎されない高吸水性樹脂粒子を含み、前記カルボン酸系添加剤の含有量が過度に高い場合、高吸水性樹脂の諸般物性である保水能および加圧吸水能が低下する。これは、おおよそ前記カルボン酸系添加剤を前記含水ゲル重合体 1 0 0 重量部に対して約 0 . 0 1 ~ 約 1 0 重量部で使用して実現することができる。ただし、含水ゲル重合体の形成後粉碎および乾燥する過程で B₁ のエステル結合が分解することができ、投入される添加剤量と最終的に製造される高吸水性樹脂組成物に残っている添加剤量は等しくないことがある。

10

【 0 1 1 9 】

前記高吸水性樹脂組成物での添加剤の含有量は、まず、高吸水性樹脂組成物 1 g を蒸留水 1 m l に投入した後、スウェリングするまで 1 時間の間十分に混合し、その後、ろ過して溶液部分のみを抽出した後、H L P C 分析を行い、溶液部分に溶解している添加剤の含有量を分析して測定することができる。

【 0 1 2 0 】

一例として、前記カルボン酸系添加剤は、前記高吸水性樹脂の総重量を基準にして 0 . 0 1 重量%以上、0 . 0 2 重量%以上、0 . 0 5 重量%以上、0 . 1 重量%以上、0 . 2 重量%、0 . 3 1 重量%以上、または 0 . 4 重量%以上であり、かつ 1 0 重量%以下、8 重量%以下、5 重量%以下、3 重量%以下、1 重量%以下、または 0 . 5 重量%以下で含まれる。

20

【 0 1 2 1 】

一方、このような前記カルボン酸系添加剤のうちの少なくとも一部は、前記高吸水性樹脂粒子の表面に存在する。ここで、「前記カルボン酸系添加剤のうちの少なくとも一部が高吸水性樹脂粒子の表面に存在する」とは、前記カルボン酸系添加剤のうちの少なくとも一部が前記高吸水性樹脂粒子の表面に吸着または結合していることを意味する。具体的には、前記カルボン酸系添加剤は、前記高吸水性樹脂の表面に物理的または化学的に吸着している。より具体的には、前記カルボン酸系添加剤の親水性官能基は、前記高吸水性樹脂の表面の親水性部分に双極子 - 双極子引力 (D i p o l e - d i p o l e i n t e r a c t i o n) などの分子間力によって物理的に吸着している。このように、前記カルボン酸系添加剤の親水性部分は、前記高吸水性樹脂粒子の表面に物理的に吸着して表面を取り囲み、添加剤の疎水性部分は、樹脂粒子の表面に吸着せず、樹脂粒子は、一種のミセル (m i c e l l e) 構造の形態で添加剤がコーティングされている。

30

【 0 1 2 2 】

したがって、前記カルボン酸系添加剤のうちの少なくとも一部が前記高吸水性樹脂粒子の表面に存在する場合、前記カルボン酸系添加剤のすべてが高吸水性樹脂粒子の内部、具体的には、架橋重合体の内部に存在する場合に比べて、前記高吸水性樹脂の製造工程中に粉碎された粒子間の凝集現象がより効果的に抑制される。

40

【 0 1 2 3 】

また、前記カルボン酸系添加剤のうちの少なくとも一部が前記高吸水性樹脂粒子の表面に存在することにより、前記カルボン酸系添加剤を含む高吸水性樹脂は、このような添加剤を含まない組成物に比べて、かさ密度値が高くかつ等しい水準またはそれ以上の表面張力を示す。

【 0 1 2 4 】

一方、前記高吸水性樹脂は、後述する追加架橋層をさらに含まない場合、複数の前記高吸水性樹脂粒子、前記カルボン酸系添加剤および前記カルボン酸系添加剤が高吸水性樹脂の製造過程で加水分解して生成される前記カルボン酸系添加剤の加水分解物以外の他の親水性添加剤は含まれない。

50

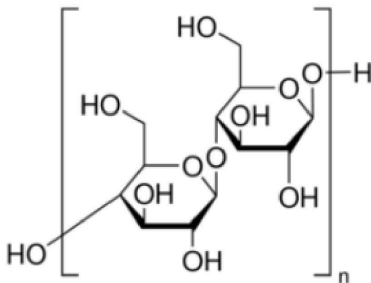
【 0 1 2 5 】

具体的には、一実施形態の高吸水性樹脂は、微細結晶性セルロース (Microcrystalline Cellulose) などの分子内多数のヒドロキシ基含有グルコースユニット (glucose unit) を有する化合物は含まれない。例えば、前記高吸水性樹脂が FMC 社から入手可能な下記化学式 3 で表されるアビセル (AVICEL、登録商標) PH-101 などの平均粒径が 1 ~ 10 μm の微細結晶性セルロースを含む場合、多数のヒドロキシ基によって高吸水性樹脂粒子間の凝集が抑制されず、上述した添加剤による効果が効果的に発現できない。

【 0 1 2 6 】

【 化 2 0 】

[化学式 3]



【 0 1 2 7 】

また、一実施形態の高吸水性樹脂は、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリ(エチレングリコール)-ポリ(プロピレングリコール)共重合体、ポリオキシエチレンラウリルエーテルカルボン酸、ナトリウムポリオキシエチレンラウリルエーテルカルボキシレート、ラウリルスルファート、ラウリル硫酸ナトリウムなどの親水性添加剤を含まない。このような添加剤は、分子内に前記化学式 1 中の (B₁-B₂) 部分を有さず、架橋重合体表面に十分に吸着せず、高吸水性樹脂粒子間の凝集が効果的に抑制されない問題がある。したがって、前記高吸水性樹脂が前記カルボン酸系添加剤の代わりに上記のような親水性添加剤を含む場合、架橋重合体の粉碎後、粒子間の凝集が抑制されないため、前記高吸水性樹脂は、多量の微粉を含み、かつ低い保水能および低いかさ密度を示す。

【 0 1 2 8 】

一方、前記高吸水性樹脂は、前記高吸水性樹脂粒子の表面のうちの少なくとも一部に、追加架橋剤を介して前記架橋重合体が追加架橋されて形成された架橋層をさらに含む。ここで、前記架橋層は主に前記高吸水性樹脂粒子それぞれの表面上の少なくとも一部に形成されており、前記高吸水性樹脂内の架橋重合体が追加架橋剤によって架橋されている構造を有する。これは高吸水性樹脂粒子の表面架橋密度を高めるためのものであり、上記のように高吸水性樹脂粒子が前記追加架橋剤によって前記高吸水性樹脂粒子の少なくとも一部が架橋された構造をさらに含む場合、内部より外部の架橋密度が高い構造を有する。

【 0 1 2 9 】

前記追加架橋剤としては、従来から高吸水性樹脂の製造に使用されていた追加架橋剤を特別な制限なくすべて使用することができる。例えば、前記追加架橋剤は、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-ヘキサジオール、1,3-ヘキサジオール、2-メチル-1,3-プロパンジオール、2,5-ヘキサジオール、2-メチル-1,3-ペンタンジオール、2-メチル-2,4-ペンタンジオール、トリプロピレングリコールおよびグリセロールからなる群より選択される 1 種以上のポリオール；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびグリセロールカーボネートからなる群より選択される 1 種以上のカーボネート系化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテルなどのエポキシ化合物；オキサゾリジノンなどのオキサゾリン化合物；ポリアミン化合物；オキ

10

20

30

40

50

サゾリン化合物；モノ -、ジ - またはポリオキサゾリジノン化合物；または環状尿素化合物；などを含み得る。

【0130】

具体的には、前記追加架橋剤として上述した追加架橋剤のうちの1種以上、または2種以上、または3種以上を使用することができるが、例えば、エチレンカーボネート - プロピレンカーボネート (ECP C)、プロピレングリコールおよび/またはグリセロールカーボネートを使用することができる。

【0131】

また、前記高吸水性樹脂は、EDANA法WSP 241.3により測定した保水能 (CRC) が35 g/g以上、36 g/g以上、37.5 g/g以上、38 g/g以上、38.2 g/g以上、39.1 g/g以上、39.2 g/g以上、39.3 g/g以上であり、かつ45 g/g以下、43 g/g以下、42 g/g以下、または40.8 g/g以下の範囲を有する。

10

【0132】

また、前記高吸水性樹脂は、EDANA法WSP 242.3により測定した0.7 psiでの加圧吸水能 (AUP) が15 g/g以上、18 g/g以上、20.9 g/g以上、21 g/g以上、21.1 g/g以上、22.0 g/g以上、または22.4 g/g以上であり、かつ28 g/g以下、26 g/g以下、25 g/g以下、または24.8 g/g以下である。

【0133】

高吸水性樹脂の製造方法

一方、他の実施形態によれば、以下の段階を含む高吸水性樹脂の製造方法が提供される：架橋剤および重合開始剤の存在下で、少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体を架橋重合して含水ゲル重合体を形成する第1段階と、前記含水ゲル重合体をカルボン酸系添加剤と混合した後、粉碎する第2段階と、前記第2段階で製造した粉碎物に疎水性粒子を混合する第3段階と、前記第3段階で製造した混合物を乾燥する第4段階と、を含む。

20

【0134】

この時、前記カルボン酸系添加剤は、下記化学式1で表されるカルボン酸およびその塩で構成される群より選択される1種以上である。

30

【0135】

以下、本発明の一実施形態の高吸水性樹脂の製造方法について各段階別により具体的に説明する。

【0136】

本発明の一実施形態による高吸水性樹脂の製造方法において、まず、架橋剤および重合開始剤の存在下で、少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体を架橋重合して含水ゲル重合体を形成する第1段階を行う。

【0137】

前記段階は、前記水溶性エチレン系不飽和単量体、架橋剤および重合開始剤を混合して単量体組成物を準備する段階と、前記単量体組成物を熱重合または光重合して含水ゲル重合体を形成する段階とからなる。この際、前記水溶性エチレン系不飽和単量体および架橋剤に関する説明は上述した内容を参照する。

40

【0138】

前記単量体組成物において、このような架橋剤は、前記水溶性エチレン系不飽和単量体100重量部に対して0.01~5重量部で使用される。例えば、前記架橋剤は、水溶性エチレン系不飽和単量体100重量部に対して0.01重量部以上、0.05重量部以上、0.1重量部以上、0.16重量部以上、または0.45重量部以上であり、5重量部以下、3重量部以下、2重量部以下、1重量部以下、または0.7重量部以下で使用される。前記架橋剤の含有量が過度に低い場合、架橋が十分に起こらず、適正水準以上の強度の実現が難しく、前記架橋剤の含有量が過度に高い場合、内部架橋密度が高くなり、所望

50

の保水能の実現が難しい。

【0139】

また、前記重合開始剤は、重合方法によって適宜選択することができ、熱重合方法を用いる場合には熱重合開始剤を使用し、光重合方法を用いる場合には光重合開始剤を使用し、混成重合方法（熱および光をすべて使用する方法）を用いる場合には熱重合開始剤と光重合開始剤を両方とも使用することができる。ただし、光重合方法によっても、紫外線照射などの光照射によって一定量の熱が発生し、また、発熱反応である重合反応の進行によってある程度の熱が発生するので、さらに熱重合開始剤を使用することもできる。

【0140】

前記光重合開始剤は、紫外線などの光によってラジカルを形成できる化合物であればその構成の限定なく使用することができる。

10

【0141】

前記光重合開始剤としては、例えば、ベンゾインエーテル (benzo in ether)、ジアルキルアセトフェノン (dialkyl acetophenone)、ヒドロキシルアルキルケトン (hydroxyl alkyl ketone)、フェニルグリオキシレート (phenyl glyoxylate)、ベンジルジメチルケタール (Benzyl Dimethyl Ketal)、アシルホスフィン (acyl phosphine) および -アミノケトン (-aminoketone) からなる群より選択される一つ以上を使用することができる。一方、アシルホスフィンの具体例としては、ジフェニル (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド、フェニルビス (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド、エチル (2, 4, 6 - トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィナートなどが挙げられる。より多様な光開始剤については、Reinhold Schwalmの著書である「UV Coatings: Basics, Recent Developments and New Application (Elsevier 2007年)」p115に開示されており、上述した例に限定されない。

20

【0142】

また、前記熱重合開始剤としては、過硫酸塩系開始剤、アゾ系開始剤、過酸化水素およびアスコルビン酸からなる群より選択される一つ以上を使用することができる。具体的には、過硫酸塩系開始剤の例としては、過硫酸ナトリウム (Sodium persulfate; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、過硫酸カリウム (Potassium persulfate; $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)、過硫酸アンモニウム (Ammonium persulfate; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) などがあり、アゾ (Azo) 系開始剤の例としては、2, 2 - アゾビス - (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩 (2, 2 - azobis (2 - amidinopropane) dihydrochloride)、2, 2 - アゾビス - (N, N - ジメチレン) イソブチルアミジンジヒドロクロリド (2, 2 - azobis - (N, N - dimethylene) isobutyramidine dihydrochloride)、2 - (カルバモイルアゾ) イソブチロニトリル (2 - (carbamoylazo) isobutylonitril)、2, 2 - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] ジヒドロクロリド (2, 2 - azobis [2 - (2 - imidazolyl) propane] dihydrochloride)、4, 4 - アゾビス - (4 - シアノバレリン酸) (4, 4 - azobis - (4 - cyanovaleric acid)) などがある。より多様な熱重合開始剤については、O'dianの著書である「Principle of Polymerization (Wiley, 1981)」p203に開示されており、上述した例に限定されない。

30

40

【0143】

このような重合開始剤は、前記水溶性エチレン系不飽和単量体100重量部に対して2重量部以下で使用される。一例として、前記重合開始剤は、前記水溶性エチレン系不飽和単量体100重量部に対して0.01重量部以上、0.05重量部以上、0.1重量部以上、0.128重量部以上、0.2重量部以上であり、かつ1重量部以下、または0.5

50

重量部以下であり得る。前記重合開始剤の濃度が過度に低い場合、重合速度が遅くなり、最終製品に残存モノマーが多量に抽出されるので、好ましくない。逆に、前記重合開始剤の濃度が上記の範囲より高い場合、ネットワークをなす高分子鎖が短くなり、水可溶成分の含有量が高くなり、加圧吸水能が低くなるなど、樹脂の物性が低下することがあるので、好ましくない。

【0144】

前記単量体組成物は、必要に応じて増粘剤 (t h i c k e n e r)、可塑剤、保存安定剤、酸化防止剤などの添加剤をさらに含む。

【0145】

そして、前記単量体を含む単量体組成物は、例えば、水などの溶媒に溶解した溶液状態であり、このような溶液状態の単量体組成物中の固形分の含有量、すなわち単量体、架橋剤および重合開始剤の濃度は、重合時間および反応条件などを考慮して適切に調節することができる。例えば、前記単量体組成物中の固形分の含有量は10～80重量%、または15～60重量%、または30～50重量%である。

10

【0146】

前記単量体組成物が上記のような範囲の固形分の含有量を有する場合、高濃度水溶液の重合反応で現れるゲル効果現象を用いて重合した後、未反応単量体を除去する必要がなく、かつ後述する重合体の粉碎時、粉碎効率を調節するために有利である。

【0147】

この時、使用可能な溶媒は、上述した成分を溶解できるものであればその構成の限定なく使用することができ、例えば、水、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、アセトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トルエン、キシレン、ブチロラクトン、カルピトール、メチルセロソルブアセテートおよびN,N-ジメチルアセトアミドなどから選択される1種以上を組み合わせて使用することができる。

20

【0148】

一方、少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体の架橋重合は、熱重合、光重合または混成重合して含水ゲル重合体を形成することができれば、特に構成の限定なく行うことができる。

30

【0149】

具体的には、重合方法は、重合エネルギー源によって大きく熱重合および光重合に分かれ、通常熱重合を行う場合、ニーダー (k n e a d e r) などの攪拌軸を有する反応器で行われ、光重合を行う場合、移動可能なコンベヤーベルトを備えた反応器で行われるか、または底面が平らな容器で行われるが、上述した重合方法は一例であり、本発明は上述した重合方法に限定されない。

【0150】

一例として、上述のように攪拌軸を備えたニーダー (k n e a d e r) などの反応器に熱風を供給するか、または反応器を加熱して熱重合によって得られた含水ゲル重合体は反応器に備えられた攪拌軸の形態によって、反応器の排出口に排出される含水ゲル重合体は数センチメートル～数ミリメートル形態であり得る。具体的には、得られる含水ゲル重合体の大きさは、注入される単量体組成物の濃度および注入速度などにより多様に現れるが、通常重量平均粒径が2～50mmである含水ゲル重合体を得られる。

40

【0151】

また、上述したように、移動可能なコンベヤーベルトを備えた反応器または底面が平らな容器で光重合を行う場合、通常得られる含水ゲル重合体の形態は、ベルトの幅を有するシート状の含水ゲル重合体であり得る。この時、重合体シートの厚さは注入される単量体組成物の濃度および注入速度または注入量に応じて異なるが、通常約0.5～約5cmの

50

厚さを有するシート状の重合体を得られるように単量体組成物を供給することが好ましい。シート状の重合体の厚さが過度に薄い程度の単量体組成物を供給する場合、生産効率が低いので好ましくなく、シート状の重合体の厚さが5 cmを超える場合には過度に厚い厚さによって、重合反応が全厚さにわたって均一に起こらない。

【0152】

この時、このような方法で得られた含水ゲル重合体は、含水率が40～70重量%である。例えば、前記含水ゲル重合体の含水率は40重量%以上、45重量%以上、50重量%以上、または55重量%以上であり、70重量%以下、65重量%以下、または60重量%以下である。前記含水ゲル重合体の含水率が過度に低い場合、以後の粉碎段階で適切な表面積を確保しにくいので、乾燥の効率が低下する恐れがあり、前記含水ゲル重合体の含水率が過度に高い場合、以後の粉碎段階で受ける圧力が増加して加圧下吸収能力が低下することがあり、粉碎以後の乾燥段階で多くのエネルギーおよび長い時間が必要とされる恐れがある。

10

【0153】

一方、本明細書全体で「含水率」は、全体含水ゲル重合体の重量に対して占める水分の含有量であって、含水ゲル重合体の重量から乾燥状態の重合体の重量を引いた値を意味する。具体的には、赤外線加熱によってクラム状の重合体の温度を上げて乾燥する過程で重合体中の水分蒸発による重量減少分を測定して計算された値と定義する。この時、乾燥条件は、常温から約180℃まで温度を上昇させた後、180℃に維持する方式で、総乾燥時間は温度上昇段階5分を含んで40分に設定して含水率を測定する。

20

【0154】

次に、前記含水ゲル重合体を前記カルボン酸系添加剤と混合した後、粉碎して、粉碎された含水ゲル重合体粒子である含水高吸水性樹脂粒子および前記カルボン酸系添加剤が含まれた粉碎物を製造する第2段階を行う。前記カルボン酸系添加剤に対する具体的な内容は上述した内容を参照する。

【0155】

通常の高吸水性樹脂の製造方法では、含水ゲル重合体を粗粉碎し、乾燥した後、乾燥された状態で所望の粒度に粉碎して高吸水性樹脂を製造する。このような場合、乾燥された状態で粉碎が行われて、多くの150 μm未満の粒径を有する微粉が多量に発生することがある。したがって、製造される高吸水性樹脂粒子の粒径によって分類する分級工程が必ず必要になる問題がある。

30

【0156】

しかし、上記のように、含水ゲル重合体状態で前記化学式1の構造を有する添加剤とともに粉碎を行う場合には粉碎された粒子どうしの凝集現象なしに所望の粒径を有する粒子群の製造が可能である。したがって、一実施形態による高吸水性樹脂の製造方法は、乾燥後、粉碎工程および分級工程を必要としないので、高吸水性樹脂の製造費用を大きく節減することができる。

【0157】

前記段階で、前記カルボン酸系添加剤は、前記含水ゲル重合体100重量部に対して約0.01～約10重量部で使用することができる。前記カルボン酸系添加剤が過度に少なく使用される場合、前記含水ゲル重合体の表面に均一に吸着せず、粉碎後に粒子の再凝集現象が発生し、前記カルボン酸系添加剤が過度に多く使用される場合、最終的に製造される高吸水性樹脂の諸般物性が低下する。より具体的には、前記カルボン酸系添加剤は、前記含水ゲル重合体100重量部に対して0.01重量部以上、0.02重量部以上、0.05重量部以上、0.1重量部以上、0.2重量部以上、または0.4重量部以上であり、かつ10重量部以下、8重量部以下、5重量部以下、3重量部以下、1重量部以下、または0.5重量部以下で含まれる。

40

【0158】

このような添加剤を含水ゲル重合体に混合する方法は、前記含水ゲル重合体にこれらを均等に混合できる方法であれば特に限定されず、適宜採用することができる。

50

【0159】

例えば、前記カルボン酸系添加剤は溶媒、具体的には水に溶解した溶液状態で混合される。この時、前記溶液は、前記カルボン酸系添加剤と含水ゲル重合体を反応槽に入れて混合するか、またはミキサーに含水ゲル重合体を入れて溶液を噴射する方法、連続運転されるミキサーに含水ゲル重合体と溶液を連続供給して混合する方法などを使用することができる。

【0160】

前記含水ゲル重合体と添加剤を混合した後、このような混合物を粉砕して含水高吸水性樹脂粒子および添加剤が混合された粉砕物を製造することができる。具体的には、前記粉砕段階は、粉砕された含水高吸水性樹脂粒子が150 μm～850 μmの粒径を有するよう

10

【0161】

この時、粉砕するために用いられる粉砕機は、垂直型切断機 (Vertical pulverizer)、ターボカッター (Turbo cutter)、ターボグラインダー (Turbo grinder)、ロータリーカッターミル (Rotary cutter mill)、カッターミル (Cutter mill)、ディスクミル (Disc mill)、シュレッドクラッシャー (Shred crusher)、クラッシャー (Crusher)、チョッパー (chopper) およびディスクカッター (Disc cutter) からなる粉砕装置の群より選択されるいずれか一つを含み得るが、上述した例に限定されない。

20

【0162】

また、粉砕機として、ピンミル (pin mill)、ハンマーミル (hammer mill)、スクリーミル (screw mill)、ロールミル (roll mill)、ディスクミル (disc mill) またはジョグミル (jog mill) などを用いることもできるが、上述した例に限定されるものではない。

【0163】

一方、粉砕物に含まれる添加剤のうちの少なくとも一部は、前記含水高吸水性樹脂粒子の表面に存在する。上述と同様に、「前記カルボン酸系添加剤のうちの少なくとも一部が含水高吸水性樹脂粒子の表面に存在する」とは、前記カルボン酸系添加剤のうちの少なくとも一部が前記含水高吸水性樹脂粒子の表面に吸着または結合していることを意味する。これは、前記カルボン酸系添加剤が前記水溶性エチレン系不飽和単量体の重合工程中に投入されず、重合体の形成以後に投入されるからであり、前記カルボン酸系添加剤が重合工程中に投入されて重合体内部に前記カルボン酸系添加剤が存在する場合に比べて、含水高吸水性樹脂粒子どうしが再凝集する現象が抑制される。

30

【0164】

次に、前記第2段階で製造した粉砕物に疎水性粒子を混合する第3段階が行われる。この時、疎水性粒子に対する説明は上述した内容を参照し、前記粉砕物に疎水性粒子を混合する方法は、前記粉砕物に疎水性粒子を均一に分散できる方法であれば特に限定されず、適宜採用することができる。

40

【0165】

例えば、前記疎水性粒子は溶媒に混合した状態ではなく、乾式で混合される。したがって、前記粉砕物と疎水性粒子と一緒にミキサーに入れて混合する方法などによって混合される。前記疎水性粒子は溶媒に溶解できないか、前記疎水性粒子が溶媒に溶解しても液状で前記粉砕物と混合する場合、粒子形状を維持しにくく、粉砕された含水ゲル重合体粒子間の凝集制御効果を示さないという問題がある。

【0166】

この時、前記疎水性粒子は、含水ゲル重合体100重量部に対して0.1～10重量部で使用することができる。前記疎水性粒子が過度に少なく使用される場合、含水ゲル高吸

50

水性樹脂粒子への吸着効率が低下して乾燥効率が低下することがあり、過度に多く使用される場合、稠密吸着により吸収能が低下することがある。より具体的には、前記疎水性粒子は、前記含水ゲル重合体 100 重量部に対して 0.1 重量部以上、0.5 重量部以上、0.8 重量部以上、または 1.0 重量部以上であり、かつ 10 重量部以下、8 重量部以下、5 重量部以下、3 重量部以下、または 2 重量部以下で含まれる。

【0167】

次に、前記第3段階で製造した混合物を乾燥して、高吸水性樹脂を製造する第4段階が行われる。特に、前記粉碎物の乾燥段階後に、さらに粉碎段階を行わなくても、所望の諸般物性を備えた高吸水性樹脂粒子を含む高吸水性樹脂を製造することができる。

【0168】

前記粉碎物の乾燥は、製造された高吸水性樹脂に含まれている複数の高吸水性樹脂粒子それぞれの含水率が約 10 重量%以下、具体的には約 0.1 ~ 約 10 重量%となるように行われる。

【0169】

この時、前記乾燥温度は約 60 ~ 約 250 である。この時、乾燥温度が過度に低い場合、乾燥時間が過度に長くなり、前記乾燥温度が過度に高い場合、重合体表面のみが乾燥されて最終形成される高吸水性樹脂の物性が低下する恐れがある。したがって、前記乾燥は、好ましくは約 100 ~ 約 240 の温度で、さらに好ましくは約 110 ~ 約 220 の温度で行われる。

【0170】

また、乾燥時間は、工程効率などを考慮して約 20 分 ~ 約 12 時間行われる。一例として、約 10 分 ~ 約 100 分、または約 20 分 ~ 約 60 分間乾燥される。

【0171】

前記乾燥段階の乾燥方法も乾燥工程として通常用いられる方法であれば、その構成の限定なく選択して用いられる。具体的には、熱風供給、赤外線照射、極超短波照射、または紫外線照射などの方法で乾燥段階を行うことができる。

【0172】

上記のように製造された高吸水性樹脂は、複数の高吸水性樹脂粒子と添加剤以外に、総重量に対して 150 μm 未満の粒径を有する微粉を約 10 重量%未満、より具体的には約 5 重量%未満で含み得る。これは、含水ゲル重合体を乾燥した後、粉碎して高吸水性樹脂を製造する場合、約 10 重量% ~ 約 20 重量%の微粉を有するのとは対照的である。

【0173】

このように製造された高吸水性樹脂は、総重量に対して 850 μm 超の粒径を有する巨大な粒子を 40 重量%未満、好ましくは 36 重量%未満で含み得る。これは、後述する実施例および比較例で確認できるように疎水性粒子を添加しない場合に比べて顕著に低いことで、疎水性粒子によって粒子間の再凝集が抑制され、効率的な乾燥工程が行われることが分かった。例えば、前記高吸水性樹脂は、総重量に対して 850 μm 超の粒径を有する巨大な粒子を 10 重量%以上、17.4 重量%以上、20 重量%以上、20.1 重量%以上、25 重量%以上、または 28.5 重量%以上であり、かつ 36 重量%未満、35.5 重量%以下、31.3 重量%以下、または 28.8 重量%以下で含まれる。このような巨大な粒子の含有量（巨大な粒子分率）は、下記式 1 の方法で計算することができる：

【0174】

[式 1]

巨大な粒子分率 (%) = [20 メッシュを通過しない 850 μm 超の粒子の含有量] / (粒子の総含有量) × 100

【0175】

その後、必要に応じて、追加架橋剤の存在下で、前記高吸水性樹脂粒子の表面のうちの少なくとも一部に追加架橋層を形成する段階をさらに含み得る。前記段階によって、前記高吸水性樹脂粒子に含まれている架橋重合体が追加架橋剤を介して追加架橋され、前記高吸水性樹脂粒子の表面のうちの少なくとも一部に追加架橋層が形成される。

10

20

30

40

50

【 0 1 7 6 】

このような追加架橋剤は、前記高吸水性樹脂粒子 1 0 0 重量部に対して約 0 . 0 0 1 ~ 約 5 重量部で使用される。例えば、前記追加架橋剤は、高吸水性樹脂粒子 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 0 5 重量部以上、0 . 0 1 重量部以上、または 0 . 0 5 重量部以上であり、5 重量部以下、4 重量部以下、または 3 重量部以下の含有量で使用される。追加架橋剤の含有量の範囲を上述した範囲に調節することで、優れた吸収諸般物性を示す高吸水性樹脂を製造することができる。

【 0 1 7 7 】

また、前記追加架橋層を形成する段階は、前記追加架橋剤に無機物質を追加して行われる。すなわち、前記追加架橋剤および無機物質の存在下で、前記高吸水性樹脂粒子の表面を追加架橋して追加架橋層を形成する段階を行うことができる。

10

【 0 1 7 8 】

このような無機物質としてシリカ (s i l i c a)、クレー (c l a y)、アルミナ、シリカ - アルミナ複合材、チタニア、亜鉛酸化物およびアルミニウムスルフェートからなる群より選択される 1 種以上の無機物質を使用することができる。前記無機物質は、粉末形態または液状形態で使用することができ、特にアルミナ粉末、シリカ - アルミナ粉末、チタニア粉末、またはナノシリカ溶液を使用することができる。また、前記無機物質は、高吸水性樹脂粒子 1 0 0 重量部に対して約 0 . 0 0 1 ~ 約 1 重量部の含有量で使用される。

【 0 1 7 9 】

また、前記追加架橋剤を高吸水性樹脂に混合する方法についてはその構成の限定はない。例えば、追加架橋剤と高吸水性樹脂を反応槽に入れて混合するか、または高吸水性樹脂に追加架橋剤を噴射する方法、連続運転されるミキサーに高吸水性樹脂と追加架橋剤を連続供給して混合する方法などを使用することができる。

20

【 0 1 8 0 】

前記追加架橋剤と高吸水性樹脂の混合時、さらに水およびメタノールと一緒に混合して添加することができる。水およびメタノールを添加する場合、追加架橋剤が高吸水性樹脂に均一に分散できる利点がある。この時、追加される水およびメタノールの含有量は、追加架橋剤の均一な分散を誘導して高吸水性樹脂の固まり現象を防止するとともに、架橋剤の表面浸透の深さを最適化するために適宜調節することができる。

【 0 1 8 1 】

前記追加架橋工程は約 8 0 ~ 約 2 5 0 の温度で行われる。より具体的には、前記追加架橋工程は約 1 0 0 ~ 約 2 2 0 、または約 1 2 0 ~ 約 2 0 0 の温度で、約 2 0 分 ~ 約 2 時間、または約 4 0 分 ~ 約 8 0 分間行われる。上述した追加架橋工程条件の充足時に高吸水性樹脂粒子の表面が十分に架橋されて加圧吸水能が増加する。

30

【 0 1 8 2 】

前記追加架橋反応のための昇温手段は特に限定されない。熱媒体を供給するか、または熱源を直接供給して加熱することができる。この時、使用可能な熱媒体の種類としてはスチーム、熱風、熱い油などの昇温した流体などを使用することができるが、これらに限定されず、また、供給される熱媒体の温度は、熱媒体の手段、昇温速度および昇温目標温度を考慮して適宜選択することができる。一方、直接供給される熱源としては電気による加熱、ガスによる加熱方法が挙げられるが、上述した例に限定されるものではない。

40

【 0 1 8 3 】

以下、本発明の理解を助けるために好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は、本発明を例示するためのものに過ぎず、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【 0 1 8 4 】

実施例 - 高吸水性樹脂の製造

実施例 1

(第 1 段階) 攪拌機、温度計を取り付けた 3 L ガラス容器にアクリル酸 1 0 0 g (1 . 3 8 8 m o l)、架橋剤ポリエチレングリコールジアクリレート (M n = 5 0 8) 0 . 1

50

6 g、光重合開始剤ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド0.008 g、熱重合開始剤過硫酸ナトリウム0.12 g、32%の苛性ソーダ溶液123.5 gを常温で混合して単量体組成物を製造した(アクリル酸の中和度:70モル%、固形分の含有量:45重量%)。

【0185】

その後、前記単量体組成物を幅10 cm、長さ2 mのベルトが50 cm/minの速度で回転するコンベヤーベルト上に500~2000 mL/minの速度で供給した。そして、前記単量体組成物の供給とともに10 mW/cm²の強度を有する紫外線を照射して60秒間重合反応を行い、含水率が55重量%である含水ゲル重合体を得た。

【0186】

(第2段階)次に、前記重合反応により得られた含水ゲル重合体に下記化学式1-6で表されるステアロイル乳酸ナトリウム(Sodium stearoyl-2-lactylate、Almax-6900、イルシンウェルス社製)を前記含水ゲル重合体100重量部に対して0.4重量部となるように高温水に水溶液形態(ステアロイル乳酸ナトリウム3重量%)で混合した後、ミートチョッパー(meat chopper)を用いて粉碎した後、細孔径が1 mmである多孔板を通過させて細切した。この時、最終粉碎された粉碎物に含まれている含水高吸水性樹脂粒子の含水率は50重量%であった。

【0187】

(第3段階)その後、前記粉碎物に疎水性粒子メチルシルセスキオキサン(Tospearl(登録商標)120、平均粒径2 μm、水に対する接触角117度、Momentive社製)を含水ゲル重合体100重量部に対して1.0重量部を投入した後、5分間シェーカー(shaker)を用いて混合した。

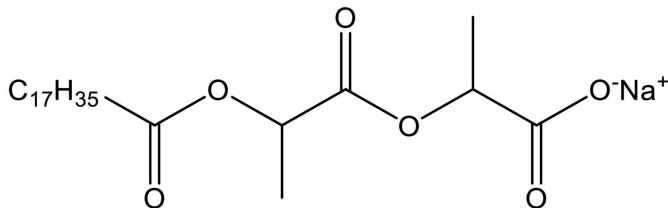
【0188】

(第4段階)その後、前記混合物を回転式乾燥機(1.2回転/分、容量5 L)を用いて220 で50分間乾燥させて含水率5重量%未満の高吸水性樹脂を製造した。

【0189】

【化21】

[化学式1-6]



【0190】

実施例2

実施例1で疎水性粒子としてメチルシルセスキオキサン(Tospearl(登録商標)120)の代わりに、メチルシルセスキオキサン(Tospear(登録商標)12000 B、平均粒径4-8 μm、Momentive社製)を投入したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0191】

実施例3

実施例1で疎水性粒子としてメチルシルセスキオキサン(Tospearl(登録商標)120)の代わりに、ポリジメチルシロキサン(PDMS)で表面改質された疎水性乾式シリカ(AEROSIL(登録商標)R 202、水に対する接触角128度、Evonik社製)を投入したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0192】

実施例4

実施例1で疎水性粒子としてメチルシルセスキオキサン(Tospearl(登録商標)

10

20

30

40

50

120)の代わりに、ジメチルジクロロシラン(DDS)で表面改質された疎水性乾式シリカ(AEROSIL(登録商標)R974、水に対する接触角105度、Evonik社製)を投入したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0193】

実施例5

実施例1で疎水性粒子としてメチルシルセスキオキサン(Tospearl(登録商標)120)の代わりに、Sigma-Aldrich社製のカオリン(水に対する接触角94度)を投入したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0194】

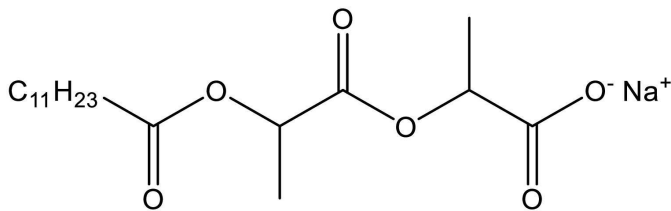
実施例6

実施例1でカルボン酸系添加剤としてステアロイル乳酸ナトリウムの代わりに下記化学式1-7で表されるラウロイル乳酸ナトリウム(Sodium Lauroyl Lactylate、イルシンウェルス社製)を使用したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0195】

【化22】

[化学式1-7]



【0196】

比較例1

実施例1で疎水性粒子を使用しないことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0197】

比較例2

実施例1で疎水性粒子メチルシルセスキオキサン(Tospearl(登録商標)120)の代わりにポリジメチルシロキサン(KF-96-1,000cs、Shin-Etsu社製)を投入したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0198】

比較例3

実施例1で疎水性粒子メチルシルセスキオキサン(Tospearl(登録商標)120)の代わりに表面処理をしていない乾式シリカ(AEROSIL(登録商標)300、水に対する接触角35度、Evonik社製)を投入したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0199】

比較例4

実施例1で疎水性粒子メチルシルセスキオキサン(Tospearl(登録商標)120)の代わりに表面処理をしていない湿式シリカ(Sipernat(登録商標)22S、水に対する接触角31度、Evonik社製)を投入したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0200】

比較例5

実施例1で疎水性粒子メチルシルセスキオキサン(Tospearl(登録商標)120)の代わりにフィロシリケート(phylllosilicate)(Optigel、水に対する接触角32度、BYK-Chem製造)を投入したことを除いては、実施例1と

10

20

30

40

50

同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0201】

比較例6

実施例1で疎水性粒子メチルシルセスキオキサン (Tospearl(登録商標)120)の代わりにハイドロタルサイト (Hydrotalcite) (水に対する接触角42度、Kisuma Chemicals社製)を投入したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0202】

比較例7

実施例1で疎水性粒子メチルシルセスキオキサン (Tospearl(登録商標)120)の代わりにSigma-Aldrich社製のセピオライト (Sepiolite) (水に対する接触角66度)を投入したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

10

【0203】

比較例8

実施例1でカルボン酸系添加剤としてステアロイル乳酸ナトリウムの代わりにステアリン酸マグネシウム (Magnesium stearate, Sigma-Aldrich社製)を投入したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0204】

試験例1 - 高吸水性樹脂の表面イメージ分析

前記実施例1、実施例2、実施例3、実施例4および比較例1で製造した高吸水性樹脂の表面分析のために、それぞれの表面に対してSEM分析を行い、該イメージを図1～図5に示す。

20

【0205】

これにより、前記実施例1～4で製造した高吸水性樹脂は、疎水性粒子を添加しない比較例1で製造した高吸水性樹脂とは異なり、前記高吸水性樹脂の表面に疎水性粒子が物理的によく吸着していることを確認することができる。これは、カルボン酸系添加剤の場合、前記疎水性粒子に比べて微細粒子だけでなく、製造工程中に溶媒である水に溶解した状態で投入されて最終高吸水性樹脂の表面上に粒子形状に残っていないためであると判断される。

30

【0206】

試験例2 - カルボン酸系添加剤の含有量の分析

前記実施例1および比較例1で製造した高吸水性樹脂に対して、高速液体クロマトグラフィー (High-performance liquid chromatography; HPLC)を用いて以下の方法で前記高吸水性樹脂内に含まれている添加剤の含有量をそれぞれ測定し、その結果を下記表1に示す。

【0207】

イ)最終的に製造された高吸水性樹脂組成物 1.0 ± 0.0001 gに蒸留水1mlを投入した後、1時間の間十分に膨潤させた。

【0208】

ロ)膨潤された高吸水性樹脂組成物に溶媒 (MeOH:塩化メチレン (Methylene chloride) = 2:1 v/v) 6mlを入れた後、4時間後ろ過して溶液部分のみを抽出し、これを試料溶液として使用した。

40

【0209】

ハ)前記試料溶液を高速液体クロマトグラフィー (High-performance liquid chromatography; HPLC)に通過させて残留物質の含有量を求めることによって、試料溶液に溶解している添加剤の含有量を定量化した。

【0210】

この時、高速液体クロマトグラフィー (HPLC)の測定条件は以下の通りである:

- カラム (column): Acquity BEHC₁₈ (2.1mm I.D. × 5

50

0 m m L、粒子径 (p a r t i c l e s i z e) : 1 . 7 μ m)

- 移動相 A (M o b i l e p h a s e A) : A C N (アセトニトリル (A c e t o n i t r i l e) (0 . 1 % トリフルオロ酢酸 (t r i f l u o r o a c e t i c a c i d)))

- 移動相 B (M o b i l e p h a s e B) : D . I W a t e r (0 . 1 % トリフルオロ酢酸 (t r i f l u o r o a c e t i c a c i d))

- カラム温度 (c o l u m n t e m p .) : 4 0

- 流速 (F l o w r a t e) : 0 . 4 m L / m i n

【 0 2 1 1 】

【 表 1 】

10

[表 1]

	添加剤の種類	添加剤の含有量 ¹⁾ (重量%)
実施例1	1-6	0.3178
比較例1	-	0

1) 高吸水性樹脂の総重量に対する重量%

【 0 2 1 2 】

上記表 1 を参照すると、前記比較例 1 で製造した高吸水性樹脂組成物とは異なり、前記実施例 1 で製造した高吸水性樹脂には前記化学式 1 - 6 で表されるステアロイル乳酸ナトリウムが存在することを確認することができた。

20

【 0 2 1 3 】

試験例 3 - 高吸水性樹脂の物性評価

前記実施例および比較例で製造した高吸水性樹脂に対して、以下の方法で巨大な粒子分率、遠心分離保水能 (C R C) および加圧吸水能 (A U P) をそれぞれ測定し、その結果を下記表 2 に示す。

【 0 2 1 4 】

(1) 巨大な粒子分率の評価

各実施例および比較例で製造した高吸水性樹脂に含まれている 8 5 0 μ m 超の粒子である巨大な粒子の含有量を測定するために、高吸水性樹脂を、20メッシュを通過させてその含有量を測定し、下記式 1 の方法で巨大な粒子分率を計算した。

30

【 0 2 1 5 】

[式 1]

$$\text{巨大な粒子分率 (\%)} = [20 \text{メッシュを通過しない } 850 \mu\text{m 超の粒子の含有量}] / \text{(粒子の総含有量)} \times 100$$

【 0 2 1 6 】

(2) 遠心分離保水能 (C R C、C e n t r i f u g e R e t e n t i o n C a p a c i t y)

各樹脂組成物の無荷重下吸収倍率による保水能を欧州不織布工業会 (E u r o p e a n D i s p o s a b l e s a n d N o n w o v e n s A s s o c i a t i o n、E D A N A) の規格である E D A N A W S P 2 4 1 . 3 により測定した。

40

【 0 2 1 7 】

具体的には、実施例および比較例によりそれぞれ得られた樹脂組成物で、# 3 0 - 5 0 のふるいで分級した樹脂組成物を得た。このような樹脂組成物 W 0 (g) (約 0 . 2 g) を不織布製の封筒に均一に入れて密封 (s e a l) した後、常温で生理食塩水 (0 . 9 重量 %) に浸水させた。30分経過後、遠心分離機を用いて 2 5 0 G の条件下で前記封筒から 3 分間水気を取り、封筒の質量 W 2 (g) を測定した。また、樹脂を使用せずに同じ操作を行った後、その時の質量 W 1 (g) を測定した。

【 0 2 1 8 】

50

得られた各質量を用いて下記数式 2 により CRC (g / g) を算出した。

【 0 2 1 9 】

[数式 2]

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

【 0 2 2 0 】

(3) 加圧吸水能 (A U P : A b s o r b e n c y u n d e r P r e s s u r e)

前記実施例および比較例の高吸水性樹脂の 0 . 7 p s i の加圧吸水能を、E D A N A 法 W S P 2 4 2 . 3 により測定した。

【 0 2 2 1 】

まず、加圧吸水能の測定時には、前記 CRC 測定時の樹脂分級分を使用した。

10

【 0 2 2 2 】

具体的には、内径 2 5 m m のプラスチックの円筒底にステンレス製 4 0 0 メッシュ金網を取り付けた。常温および湿度 5 0 % の条件下で金網上に吸水性樹脂組成物 $W_0 (g)$ (0 . 1 6 g) を均一に散布し、その上に 0 . 7 p s i の荷重を均一にさらに付与できるピストンは外径 2 5 m m より若干小さく円筒の内壁と隙間がなく、上下の動きが妨げられないようにした。この時、前記装置の重量 $W_3 (g)$ を測定した。

【 0 2 2 3 】

直径 1 5 0 m m のペトリ皿の内側に直径 9 0 m m および厚さ 5 m m のガラスフィルタを置いて、0 . 9 重量% 塩化ナトリウムで構成された生理食塩水をガラスフィルタの上面と同一レベルになるようにした。その上に直径 9 0 m m の濾過紙 1 枚を載せた。濾過紙の上に前記測定装置を載せて、液を荷重下で 1 時間吸収させた。1 時間後に測定装置を持ち上げて、その重量 $W_4 (g)$ を測定した。

20

【 0 2 2 4 】

得られた各質量を用いて下記数式 3 により加圧吸水能 (g / g) を算出した。

【 0 2 2 5 】

[数式 3]

$$A U P (g / g) = [W_4 (g) - W_3 (g)] / W_0 (g)$$

【 0 2 2 6 】

30

40

50

【表 2】

[表 2]

	カルボン酸系 添加剤	疎水性粒子	巨大な粒 子分率 (%)	高吸水性樹脂の物性	
				CRC (g/g)	AUP (g/g)
実施例 1	化学式 1-6	Tospearl(登録商標)120	20.1	38.2	21.1
実施例 2	化学式 1-6	Tospearl(登録商標) 2000B	28.5	39.1	21.1
実施例 3	化学式 1-6	AEROSIL(登録商標)R 202	31.3	39.3	22.4
実施例 4	化学式 1-6	AEROSIL(登録商標)R 974	35.5	39.2	22.0
実施例 5	化学式 1-6	カオリン	28.8	40.8	24.8
実施例 6	化学式 1-7	Tospearl(登録商標)120	17.4	37.5	20.9
比較例 1	化学式 1-6	-	42.8	37.6	21.1
比較例 2	化学式 1-6	KF-96-1,000 cs	60.2	20.4	10.4
比較例 3	化学式 1-6	AEROSIL(登録商標)300	68.6	28.5	16.7
比較例 4	化学式 1-6	Sipernat(登録商標)22S	70.1	29.0	15.2
比較例 5	化学式 1-6	フィロシリケート (phyllosilicate)	56.7	32.5	22.4
比較例 6	化学式 1-6	ハイドロタルサイト (hydrotalcite)	54.5	33.7	18.5
比較例 7	化学式 1-6	セピオライト (sepiolite)	81.6	35.2	18.4
比較例 8	ステアリン酸 マグネシウム	Tospearl(登録商標)120	80.8	36.9	17.5

【0227】

上記表 2 を参照すると、前記高吸水性樹脂の製造中の乾燥工程前に前記疎水性粒子を投入して製造された実施例 1 ~ 6 の高吸水性樹脂は、このような疎水性粒子を投入せずに製造された比較例 1 の高吸水性樹脂に比べて、顕著に低い巨大な粒子分率を示すだけでなく、同等以上の吸収能および向上した保水能を示すことを確認することができた。

【0228】

これに対し、実施例の疎水性粒子の代わりに液状物質を使用した比較例 2 および疎水性を示さない粒子を使用した比較例 3 ~ 8 の高吸水性樹脂の場合、比較例 1 の高吸水性樹脂よりも高い巨大な粒子分率および低下した吸収性能を示すことが確認された。

【0229】

10

20

30

40

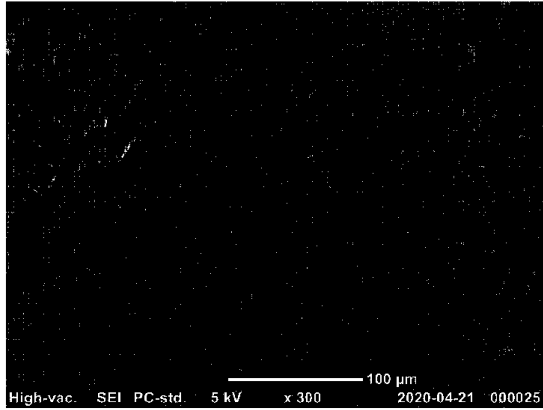
50

したがって、高吸水性樹脂の製造時、前記疎水性粒子を使用する場合、粉碎された含水ゲル重合体の粒子間の凝集を抑制して均一な粒度分布を有し、かつ吸収性能が向上した高吸水性樹脂を製造することができることが分かった。

【図面】

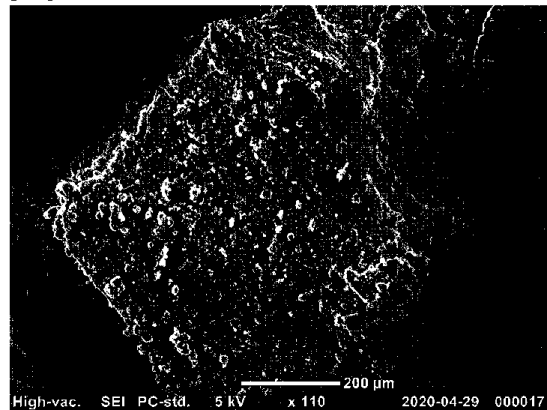
【図 1】

[E1]



【図 2】

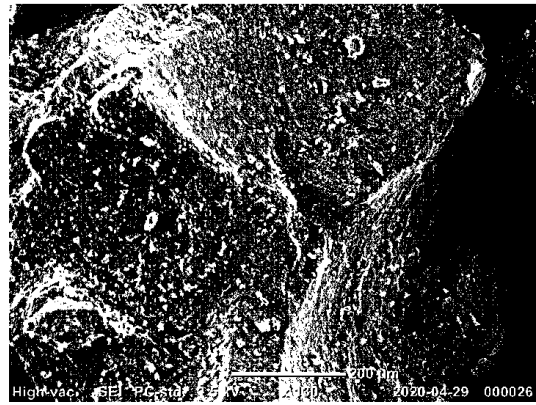
[E2]



10

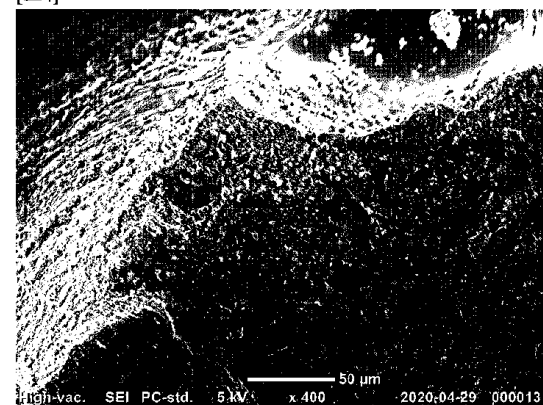
【図 3】

[E3]



【図 4】

[E4]



20

30

40

50

【 5 】

[5]



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

C 0 8 L 83/04 (2006.01)

F I

C 0 8 L 83/04

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者

ソンキョン・カン

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

(72)発明者

キユル・ユン

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

(72)発明者

ギチョル・キム

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

(72)発明者

ユン・ジェ・ミン

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

(72)発明者

スル・ア・イ

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

(72)発明者

ウイ・ソク・チュン

大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン - グ・ムンジ - ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ
・パーク

審査官

引 智子

(56)参考文献

特表 2 0 1 9 - 5 3 1 3 8 3 (J P , A)

国際公開第 9 7 / 0 3 8 7 4 0 (W O , A 1)

特開 2 0 1 3 - 2 0 1 9 4 7 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 0 9 7 5 6 9 (J P , A)

米国特許出願公開第 2 0 1 2 / 0 2 8 9 6 0 7 (U S , A 1)

特表 2 0 2 2 - 5 2 1 1 7 7 (J P , A)

特表 2 0 2 2 - 5 3 3 5 6 1 (J P , A)

(58)調査した分野

(Int.Cl., DB名)

C 0 8 L , C 0 8 K , C 0 8 J