

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2017-505848
(P2017-505848A)

(43) 公表日 平成29年2月23日(2017.2.23)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード(参考)
CO8L 101/14 (2006.01)	CO8L 101/14	4FO70
CO8K 3/04 (2006.01)	CO8K 3/04	4J002
CO8K 3/36 (2006.01)	CO8K 3/36	
CO8K 3/22 (2006.01)	CO8K 3/22	
CO8K 7/22 (2006.01)	CO8K 7/22	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-551152 (P2016-551152)
 (86) (22) 出願日 平成27年10月14日(2015.10.14)
 (85) 翻訳文提出日 平成28年8月10日(2016.8.10)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2015/010865
 (87) 国際公開番号 W02016/104926
 (87) 国際公開日 平成28年6月30日(2016.6.30)
 (31) 優先権主張番号 10-2014-0186684
 (32) 優先日 平成26年12月23日(2014.12.23)
 (33) 優先権主張国 韓国(KR)

(71) 出願人 500239823
 エルジー・ケム・リミテッド
 大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
 ンポグ, ヨイデロ 128
 (74) 代理人 100110364
 弁理士 実広 信哉
 (74) 代理人 100122161
 弁理士 渡部 崇
 (72) 発明者 ヨン・イン・ヤン
 大韓民国・テジョン・34122・ユソ
 ン・グ・ムンジーロ・188・エルジー・ケ
 ム・リサーチ・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 破碎抵抗性高吸水性樹脂およびその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、破碎抵抗性高吸水性樹脂およびその製造方法に関し、より詳細には、前記破碎抵抗性高吸水性樹脂は、高吸水性樹脂、多孔性超疎水性微細粒子、および水を含むことにより、高吸水性樹脂の含水率を高めることを特徴とする。

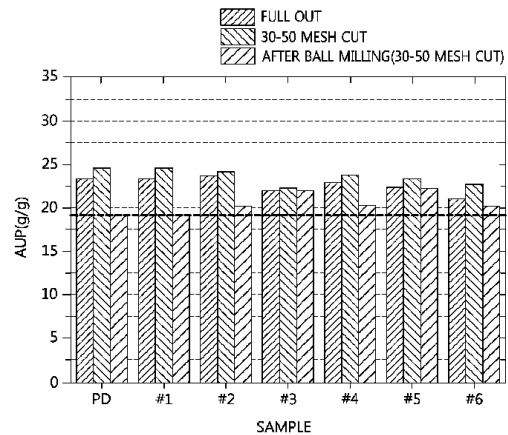


FIG. 5A

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高吸水性樹脂 (A)、下記 i) および ii) の特性を有する粒子 (B)、および水 (C) を含む破碎抵抗性高吸水性樹脂であって、

前記粒子 (B) は、前記高吸水性樹脂 (A) の 100 重量部に対して 0.0001 ~ 15 重量部含まれ、水 (C) は、高吸水性樹脂 (A) および前記粒子 (B) の 100 重量部に対して 0.1 ~ 20.0 重量部含まれることを特徴とする、破碎抵抗性高吸水性樹脂：

i) $300 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 比表面積 (specific surface area)、

ii) 50% 以上の孔隙率 (porosity)。

10

【請求項 2】

前記粒子 (B) は、前記高吸水性樹脂 (A) の 100 重量部に対して 0.001 ~ 2.0 重量部含まれることを特徴とする、請求項 1 に記載の破碎抵抗性高吸水性樹脂。

【請求項 3】

前記粒子 (B) は、前記高吸水性樹脂 (A) の 100 重量部に対して 0.05 ~ 0.15 重量部含まれることを特徴とする、請求項 1 に記載の破碎抵抗性高吸水性樹脂。

【請求項 4】

水 (C) は、高吸水性樹脂 (A) および前記粒子 (B) の 100 重量部に対して 1.0 ~ 10.0 重量部含まれることを特徴とする、請求項 1 に記載の破碎抵抗性高吸水性樹脂。

20

【請求項 5】

水 (C) は、高吸水性樹脂 (A) および前記粒子 (B) の 100 重量部に対して 2.5 ~ 7.5 重量部含まれることを特徴とする、請求項 1 に記載の破碎抵抗性高吸水性樹脂。

【請求項 6】

前記粒子 (B) は、 $2 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$ の粒度を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の破碎抵抗性高吸水性樹脂。

【請求項 7】

前記粒子 (B) は、水に対する接触角が 125° 以上の超疎水性を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の破碎抵抗性高吸水性樹脂。

【請求項 8】

前記粒子 (B) は、 $2 \text{ nm} \sim 50 \mu\text{m}$ の粒度、および水に対する接触角が 125° 以上の超疎水性を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の破碎抵抗性高吸水性樹脂。

30

【請求項 9】

前記粒子 (B) は、 $500 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 比表面積 (specific surface area) を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の破碎抵抗性高吸水性樹脂。

【請求項 10】

前記粒子 (B) は、 $600 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 比表面積 (specific surface area) を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の破碎抵抗性高吸水性樹脂。

40

【請求項 11】

前記粒子 (B) は、水に対する接触角が 135° 以上の超疎水性を有することを特徴とする、請求項 7 に記載の破碎抵抗性高吸水性樹脂。

【請求項 12】

前記粒子 (B) は、水に対する接触角が 140° 以上の超疎水性を有することを特徴とする、請求項 7 に記載の破碎抵抗性高吸水性樹脂。

【請求項 13】

前記粒子 (B) は、90% 以上の孔隙率 (porosity) を有することを特徴とする、請求項 1 に記載の破碎抵抗性高吸水性樹脂。

【請求項 14】

50

前記粒子(B)は、シリカ(SiO₂)、アルミナ、炭素(Carbon)、およびチタニア(TiO₂)からなる群より選択される1種以上であることを特徴とする、請求項1に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂。

【請求項15】

前記破砕抵抗性高吸水性樹脂は、実含水率(Moisture content)が0.1重量%以上であることを特徴とする、請求項1に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂。

【請求項16】

a)高吸水性樹脂(A)に、下記i)およびii)の特性を有する粒子(B)を、前記高吸水性樹脂(A)の100重量部に対して0.0001~15重量部となるように添加して処理するステップと、

10

b)前記ステップa)で処理された高吸水性樹脂(A)および前記粒子(B)に、水(C)を、高吸水性樹脂(A)および前記粒子(B)の100重量部に対して0.1~20.0重量部となるように投入して、加水された高吸水性樹脂を製造するステップとを含むことを特徴とする、破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法:

i)300~1500m²/gのBET比表面積(specific surface area)、

ii)50%以上の孔隙率(porosity)。

【請求項17】

前記ステップb)の加水された高吸水性樹脂を製造するステップの後に、

c)前記加水された高吸水性樹脂を粉砕して破砕抵抗性を確認するステップを含むことを特徴とする、請求項16に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

20

【請求項18】

前記粒子(B)は、前記高吸水性樹脂(A)の100重量部に対して0.001~2.0重量部含まれることを特徴とする、請求項16に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項19】

前記粒子(B)は、前記高吸水性樹脂(A)の100重量部に対して0.05~0.15重量部含まれることを特徴とする、請求項16に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項20】

30

水(C)は、高吸水性樹脂(A)および前記粒子(B)の100重量部に対して1.0~10.0重量部含まれることを特徴とする、請求項16に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項21】

水(C)は、高吸水性樹脂(A)および前記粒子(B)の100重量部に対して2.5~7.5重量部含まれることを特徴とする、請求項16に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項22】

前記粒子(B)は、2nm~50μmの粒度を有することを特徴とする、請求項16に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

40

【請求項23】

前記粒子(B)は、水に対する接触角が125°以上の超疎水性を有することを特徴とする、請求項16に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項24】

前記粒子(B)は、2nm~50μmの粒度、および水に対する接触角が125°以上の超疎水性を有することを特徴とする、請求項16に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項25】

前記粒子(B)は、500~1500m²/gのBET比表面積(specific surface area)を有することを特徴とする、請求項16に記載の破砕抵抗性

50

高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 26】

前記粒子 (B) は、 $600 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 比表面積 (specific surface area) を有することを特徴とする、請求項 16 に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 27】

前記粒子 (B) は、水に対する接触角が 135° 以上の超疎水性を有することを特徴とする、請求項 23 に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 28】

前記粒子 (B) は、水に対する接触角が 140° 以上の超疎水性を有することを特徴とする、請求項 23 に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。 10

【請求項 29】

前記粒子 (B) は、90% 以上の孔隙率 (porosity) を有することを特徴とする、請求項 16 に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 30】

前記粒子 (B) は、シリカ (SiO_2)、アルミナ、炭素 (Carbon)、およびチタニア (TiO_2) からなる群より選択される 1 種以上であることを特徴とする、請求項 16 に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 31】

前記高吸水性樹脂 (A) は、 20

a) 水溶性エチレン系不飽和単量体および重合開始剤を含む単量体組成物を熱重合または光重合して、含水ゲル状重合体を用意するステップと、

b) 前記含水ゲル状重合体を乾燥するステップと、

c) 前記乾燥した含水ゲル状重合体を粉砕して高吸水性樹脂粒子を得るステップと、

d) 前記高吸水性樹脂粒子に表面架橋剤を添加して表面架橋反応を行うステップとを含んで製造されることを特徴とする、請求項 16 に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 32】

前記水溶性エチレン系不飽和単量体は、陰イオン性単量体とその塩、非イオン系親水性含有単量体、およびアミノ基含有不飽和単量体およびその 4 級化物からなる群より選択されるいずれか 1 つ以上であることを特徴とする、請求項 31 に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。 30

【請求項 33】

前記熱重合のための重合開始剤は、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いずれか 1 つ以上であることを特徴とする、請求項 31 に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 34】

前記光重合のための重合開始剤は、ベンゾインエーテル (benzoin 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)、およびアルファ - アミノケトン (α-aminoketone) からなる群より選択されるいずれか 1 つ以上であることを特徴とする、請求項 31 に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。 40

【請求項 35】

前記ステップ b) の乾燥ステップは、 $150 \sim 250$ の温度で行われることを特徴とする、請求項 31 に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 36】

前記ステップ c) の粉砕後に得られる高吸水性樹脂粒子の粒度範囲は、 $150 \sim 850$ 50

μmであることを特徴とする、請求項31に記載の破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項37】

前記表面架橋剤は、多価アルコール化合物；エポキシ化合物；ポリアミン化合物；ハロエポキシ化合物；ハロエポキシ化合物の縮合生成物；オキサゾリン化合物；モノ-、ジ-またはポリオキサゾリジノン化合物；環状ウレア化合物；多価金属塩；およびアルキレンカーボネート化合物からなる群より選択されるいずれか1つ以上であることを特徴とする、請求項31に記載の破砕抵抗性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、2014年12月23日付の韓国特許出願第10-2014-0186684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すべての内容は本明細書の一部として組み込まれる。

【0002】

本発明は、破砕抵抗性高吸水性樹脂およびその製造方法に関し、より詳細には、前記破砕抵抗性高吸水性樹脂は、高吸水性樹脂、多孔性超疎水性微細粒子、および水を含むことにより、高吸水性樹脂の含水率を高めることを特徴とする。

【背景技術】

【0003】

高吸水性樹脂(Superabsorbent Polymers, SAPs)とは、自重の5百から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、生理用品として実用化され始め、現在は幼児用紙おむつ、生理用衛生材などの衛生用品のほか、園芸用土壌保水剤、土木・建築用止水材、育苗用シート、食品流通分野での鮮度保持剤、およびシップ用などの材料に広く用いられている。したがって、既存の吸水材と比較して卓越した吸水能力を有するとされる高吸水性樹脂(Super Absorbent Polymer, SAP)はその活用範囲が次第に広がっていて、市場価値が高いといえる。特に、高吸水性樹脂は、優れた水分吸収力により、乳児用おむつ、大人用おむつなど、衛生材の用途に多く使用されているが、衛生材に適用される場合、おむつ内に存在する高吸水性樹脂は、小便を吸収し維持する役割を果たす。一方、おむつを製造する工程において、高吸水性樹脂は、強い圧力と物理的衝撃を受けるが、この過程で物性の低下が深刻になり、結果的におむつの性能が低下するという欠点がある。

【0004】

これに関連し、従来韓国公開特許第2012-0081113号などにおいて、水不溶性無機微粒子を含む吸水性樹脂の製造方法などを開示しているが、このような従来技術では、高吸水性樹脂の表面の水分が増加すると、表面の粘度が増加して、前述した凝集、加工性および生産性の減少が発生するなどの問題が発生し、高含水率と高加工性を同時に満足させにくい点があった。

【0005】

したがって、高吸水性樹脂に水を投入する時、ケーキング(caking)現象なく均一に含水が可能で、同時に破砕抵抗性(attrition resistance)を向上させることで、高吸水性樹脂がおむつなどの最終製品に適用される場合、例えば、おむつ生産工程中の圧着や強い空気移送による高吸水性樹脂の物理的破砕による物性の低下を最小化し、所望する製品の性能を得ることができる技術開発の必要性が要求されている。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、上記の従来技術の問題を解決するためのものであって、本発明によれば、高吸水性樹脂に水を投入しても表面の粘度が増加せず粒度が維持され、したがって、加工性の減少がない破砕抵抗性高吸水性樹脂を提供することにより、製造工程での負荷の減少お

10

20

30

40

50

よび粒度および物性の制御を容易にする。したがって、高吸水性樹脂に水を投入する時、ケーキング (c a k i n g) 現象なく均一に含水が可能で、同時に破碎抵抗性 (a t t r i t i o n r e s i s t a n c e) を向上させることで、応用工程での樹脂破損による物性の低下を最小化することができ、所望する製品の性能を得ることができる破碎抵抗性高吸水性樹脂およびその製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記の目的を達成するために、本発明は、

高吸水性樹脂 (A)、下記 i) および i i) の特性を有する粒子 (B)、および水 (C) を含む破碎抵抗性高吸水性樹脂であって、

10

前記粒子 (B) は、前記高吸水性樹脂 (A) の 100 重量部に対して 0.0001 ~ 15 重量部含まれ、水 (C) は、高吸水性樹脂 (A) および前記粒子 (B) の 100 重量部に対して 0.1 ~ 20.0 重量部含まれることを特徴とする、破碎抵抗性高吸水性樹脂を提供する。

i) $300 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 比表面積 (s p e c i f i c s u r f a c e a r e a)、

i i) 50% 以上の孔隙率 (p o r o s i t y)

【0008】

また、本発明は、

a) 高吸水性樹脂 (A) に、下記 i) および i i) の特性を有する粒子 (B) を、前記高吸水性樹脂 (A) の 100 重量部に対して 0.0001 ~ 15 重量部となるように添加して処理するステップと、

20

b) 前記ステップ a) で処理された高吸水性樹脂 (A) および前記粒子 (B) に、水 (C) を、高吸水性樹脂 (A) および前記粒子 (B) の 100 重量部に対して 0.1 ~ 20.0 重量部となるように投入して、加水された高吸水性樹脂を製造するステップとを含む、破碎抵抗性高吸水性樹脂の製造方法を提供する。

i) $300 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ の BET 比表面積 (s p e c i f i c s u r f a c e a r e a)、

i i) 50% 以上の孔隙率 (p o r o s i t y)

【発明の効果】

30

【0009】

本発明に係る破碎抵抗性高吸水性樹脂およびその製造方法によれば、高吸水性樹脂に水を投入しても表面の粘度が増加せず粒度が維持され、したがって、加工性の減少がない破碎抵抗性高吸水性樹脂を提供することにより、製造工程での負荷の減少および粒度および物性の制御を容易にする。これによって、高吸水性樹脂に水を投入する時、ケーキング (c a k i n g) 現象なく均一に含水が可能で、かつ、多孔性超疎水性微細粒子を媒介として高吸水性樹脂に水を投入することによって、破碎抵抗性 (a t t r i t i o n r e s i s t a n c e) が向上する。したがって、高吸水性樹脂がおむつなどの最終製品に適用される場合、例えば、おむつ生産工程中の圧着や強い空気移送による高吸水性樹脂の物理的破碎による物性の低下を最小化することができ、所望する製品の性能を得ることができるという利点がある。

40

【図面の簡単な説明】

【0010】

【図1】本発明の破碎抵抗性高吸水性樹脂の加水量の増加に応じたボールミリング前後の粒度の変化を測定したグラフである。

【図2】本発明の高吸水性樹脂に多孔性超疎水性微細粒子を処理した後、水を投入して粒度の変化を確認するために、それぞれの試料に対する粒度の分布を測定したグラフである。

【図3】本発明の破碎抵抗性高吸水性樹脂のボールミリング後の粒度の変化を観察するために、ボールミリングで破碎された高吸水性樹脂を再び #30 と #50 の大きさの篩で分

50

級して、それぞれの試料に対する#30～#50の区間の高吸水性樹脂の減少を測定したグラフである。

【図4】本発明の破砕抵抗性高吸水性樹脂それぞれの試料に対するボールミリング前/後の保水能の変化を示すグラフである。

【図5A】本発明の破砕抵抗性高吸水性樹脂それぞれの試料に対するボールミリング前/後の加圧吸水能の変化を示すグラフである。

【図5B】本発明の破砕抵抗性高吸水性樹脂それぞれの試料に対するボールミリング前/後の通液性の変化を示すグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0011】

以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】

本発明に係る破砕抵抗性高吸水性樹脂は、

高吸水性樹脂(A)、下記i)およびii)の特性を有する粒子(B)、および水(C)を含む破砕抵抗性高吸水性樹脂であって、前記粒子(B)は、前記高吸水性樹脂(A)の100重量部に対して0.0001～15重量部含まれ、水(C)は、高吸水性樹脂(A)および前記粒子(B)の100重量部に対して0.1～20.0重量部含まれることを特徴とする。

i) $300 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ のBET比表面積(specific surface area)、

ii) 50%以上の孔隙率(porosity)

【0013】

前記破砕抵抗性高吸水性樹脂において、前記i)およびii)の特性を有する粒子(B)は、前記高吸水性樹脂(A)の100重量部に対して0.0001～15重量部含まれることが好ましく、前記高吸水性樹脂(A)の100重量部に対して0.001～2.0重量部含まれることがより好ましく、0.05～0.15重量部含まれることが最も好ましい。前記粒子(B)の含有量が前記範囲未満の場合、期待する効果を得るのに十分でなく、前記範囲を超える場合、前記粒子(B)を過剰に使用して経済的に望ましくない。

【0014】

一般的に、高吸水性樹脂の表面は親水性を呈し、水分吸収後の乾燥時、粒子の間に存在する水による毛細管力、水素結合、高分子の相互部分拡散(inter-particular diffusion)または粒子間のファンデルワールス力などによって不可逆的凝集が発生する。したがって、高吸水性樹脂の重合および表面架橋工程においても必須に水を使用することになるが、これによる凝集が発生するため、内部の負荷を増加させ、結果的に装備故障の原因となり得る。また、前記のように凝集された状態の高吸水性樹脂は、粒度が応用に不都合に大きいため、これを適正な粒度に減らす解砕工程を導入しなければならないという欠点がある。また、前記解砕工程で強い力が加えられるため、高吸水性樹脂の破砕による物性の低下が発生し得る問題が存在していた。

【0015】

このような問題を解決するために、高吸水性樹脂の表面に存在し、樹脂粒子間の直接的な凝集を妨げる役割を果たす多様な微細粒子を導入しようとする試みがあったが、微細粒子が過剰に導入される場合、凝集は防止されるものの、高吸水性樹脂の加圧吸水能が減少するという欠点があった。

【0016】

このような問題を解決するために、本発明の高吸水性樹脂に導入される微細粒子は、 $2 \text{ nm} \sim 50 \text{ }\mu\text{m}$ の粒度を有する。また、前記微細粒子は、 $300 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $500 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、より好ましくは $600 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ のBET比表面積(specific surface area)を有してもよい。また、前記微細粒子は、水に対する接触角が 125° 以上の超疎水性を、好ましくは 135° 以上の超疎水性を、より好ましくは 140° 以上の超疎水性を有してもよい。さらに、前記粒子

10

20

30

40

50

(B)は、 $2\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ の粒度、および水に対する接触角が 125° 以上の超疎水性を有してもよい。

【0017】

また、前記微細粒子は、50%以上の孔隙率 (porosity) を、好ましくは90%以上の孔隙率 (porosity) を有してもよい。本発明の破碎抵抗性高吸水性樹脂は、前記のような特徴を有する微細粒子 (B) を使用するため、樹脂の表面にある水の影響を減少させるだけでなく、多孔性超疎水性の性質を有する微細粒子を使用するため、凝集を著しく減少させることができ、相対的に少量の微細粒子を使用しても透過度が向上しやすく、加圧吸水能の維持が容易になる。

【0018】

本発明に係る高吸水性樹脂の製造方法において、添加される前記粒子 (B) は、前記のような特性を有する物質であればその成分の限定がなく、具体的には、シリカ (SiO_2)、アルミナ、チタニア (TiO_2)、炭素 (Carbon) などの無機酸化物、無機化合物、有機高分子、イオン交換樹脂、金属、金属塩などが用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0019】

また、微細粒子を添加する工程として、モノマー溶液内の分散後使用、重合後の含水ゲル上に添加後、1次乾燥した樹脂粒子に乾式混合、表面架橋時に表面架橋液の溶けている水または有機溶媒内の分散後混合、表面架橋時に表面架橋液の溶けている水または有機溶媒と分離されて乾式混合、または表面架橋された最終製品に乾式混合などの方法が用いられるが、これに特に限定されるものではない。

【0020】

前記破碎抵抗性高吸水性樹脂において、水 (C) は、高吸水性樹脂 (A) および前記粒子 (B) の100重量部に対して0.1~20.0重量部含まれることが好ましく、1.0~10.0重量部含まれることがより好ましく、2.5~7.5重量部含まれることが最も好ましい。水 (C) の含有量が前記範囲より少なければ、破碎抵抗性を得るのに十分でなく、前記範囲より多ければ、樹脂表面の粘度 (stickiness) が増加し、高吸水性樹脂粒子間の不可逆的凝集 (irreversible agglomeration) が発生して樹脂の加工性が低下すると同時に、粒度が変化し、製品として使用しにくい問題が発生し得る。

【0021】

高吸水性樹脂の製造工程において、水は重合媒体であり、表面架橋過程で架橋液の分散を容易にするなど、多様に使用される。また、最終製品の残留水分は、樹脂に対する静電気防止剤および可塑剤の役割を果たして、応用工程において非常に小さい高吸水性樹脂微粒子 (dust) の形成を抑制し、高吸水性樹脂粒子の粉碎を防止する。しかし、一般的に、高吸水性樹脂に少量でも水を添加時、表面に吸収された水によって樹脂表面の粘度 (stickiness) が増加し、高吸水性樹脂粒子間の不可逆的凝集 (irreversible agglomeration) が発生する。このような粘度の増加と凝集は、製造および応用工程での負荷の増加など、加工性 (processability) を減少させ、結果的に高吸水性樹脂の粒度の増加、物性の減少および生産性の低下を誘発する。これまで、高吸水性樹脂に対する研究は、重合工程およびこれを通した吸水能の向上、そして高吸水性樹脂の表面特性または加圧吸水能増加のための表面架橋に対する研究が主となり、透過度の向上または高吸水性樹脂の保管時のケーキング防止 (anti-caking) などの一部問題を解決するために、表面特性変化の研究が行われた。

【0022】

本発明では、高吸水性樹脂に追加的に水を前記範囲で添加して含水率を高めることにより、水が可塑剤の役割を果たして高吸水性樹脂の物理的損傷を最小化させ、高含水率と高加工性を同時に満足させることで、高吸水性樹脂に水を投入する時、ケーキング (caking) 現象なく均一に含水が可能になる。したがって、高吸水性樹脂がおむつなどの最終製品に適用される場合、例えば、おむつ生産工程中の圧着や強い空気移送による高吸水

10

20

30

40

50

性樹脂の物理的破砕による物性の低下を最小化することができるという利点を有する。

【0023】

前記破砕抵抗性高吸水性樹脂において、使用される高吸水性樹脂(A)は、

- a) 水溶性エチレン系不飽和単量体および重合開始剤を含む単量体組成物を熱重合または光重合して、含水ゲル状重合体を用意するステップと、
- b) 前記含水ゲル状重合体を乾燥するステップと、
- c) 前記乾燥した含水ゲル状重合体を粉砕して高吸水性樹脂粒子を得るステップと、
- d) 前記高吸水性樹脂粒子に表面架橋剤を添加して表面架橋反応を進行させるステップとを含んで製造されることを特徴とする。

【0024】

参照として、本発明に記載の用語の高吸水性樹脂粒子は、含水ゲル状重合体を乾燥および粉砕したものである。より具体的には、含水ゲル状重合体は、重合が完了して水分を多量含有(50%以上)している硬いゼリー状の、大きさが1cm以上の物質で、前記含水ゲル状重合体を乾燥および粉砕してパウダーにしたのが高吸水性樹脂粒子である。したがって、含水ゲル状重合体は、工程の中間状態に相当する。

【0025】

まず、本発明で使用される高吸水性樹脂(A)は、a) 水溶性エチレン系不飽和単量体および重合開始剤を含む単量体組成物を熱重合または光重合して、含水ゲル状重合体を用意するステップを経る。

【0026】

本発明の高吸水性樹脂製造のためには、当該技術分野で通常使用されるステップおよび方法で重合体を用意することができる。具体的には、本発明の高吸水性樹脂の製造において、前記単量体組成物は、重合開始剤を含むが、重合方法によって、光重合方法による場合には光重合開始剤を含み、熱重合方法による場合には熱重合開始剤などを含むことができる。ただし、光重合方法によっても、紫外線照射などの照射によって一定量の熱が発生し、また、発熱反応の重合反応の進行によってある程度の熱が発生するので、追加的に熱重合開始剤を含んでもよい。

【0027】

本発明に係る高吸水性樹脂の製造方法に使用される熱重合開始剤は特別な制限はないが、好ましくは、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開始剤の群から選択される1つ以上が用いられる。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ライド(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)isobutyronitrile)、2,2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド(2,2-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochloride)、4,4-アゾビス-(4-シアノバレリアン酸)(4,4-azobis-(4-cyanovaleeric acid))などが挙げられる。

【0028】

また、本発明に係る高吸水性樹脂の製造方法に使用される光重合開始剤としては特別な制限はないが、好ましくは、ベンゾインエーテル(benzoin 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

10

20

30

40

50

ト (p h e n y l g l y o x y l a t e)、ベンジルジメチルケタール (B e n z y l D i m e t h y l K e t a l)、アシルホスフィン (a c y l p h o s p h i n e)、およびアルファ - アミノケトン (- a m i n o k e t o n e) からなる群より選択される1つ以上が用いられる。一方、アシルホスフィンの具体例として、商用の l u c i r i n T P O、すなわち、2, 4, 6 - トリメチル - ベンゾイル - トリメチルホスフィンオキシド (2, 4, 6 - t r i m e t h y l - b e n z o y l - t r i m e t h y l p h o s p h i n e o x i d e) が挙げられる。

【0029】

さらに、本発明に係る高吸水性樹脂の製造方法において、前記水溶性エチレン系不飽和単量体としては、高吸水性樹脂の製造に通常使用される単量体であれば特別な制限はないが、好ましくは、陰イオン性単量体とその塩、非イオン系親水性含有単量体、およびアミノ基含有不飽和単量体およびその4級化物からなる群より選択されるいずれか1つ以上が用いられる。具体的には、アクリル酸、メタアクリル酸、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 - メタア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の陰イオン性単量体およびその塩；(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、またはポリエチレングリコール(メタ)アクリレートの非イオン系親水性含有単量体；および(N, N) - ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、または(N, N) - ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドのアミノ基含有不飽和単量体およびその4級化物からなる群より選択されたいずれか1つ以上が好ましく用いられ、より好ましくは、アクリル酸またはその塩が用いられるが、アクリル酸またはその塩を単量体とする場合、特に吸水性の向上した高吸水性樹脂を得ることができるという利点がある。

10

20

30

40

【0030】

そして、本発明に係る高吸水性樹脂の製造方法において、資源の再活用による効果のために、前記単量体組成物には、製造された高吸水性樹脂粉末中の微粉、すなわち粒度が150 μm未満の重合体または樹脂粉末を一定量含ませてもよく、具体的には、単量体組成物の重合反応開始前、または重合反応開始後の初期、中期、末期のステップにおいて、前記粒度が150 μm未満の重合体または樹脂粉末を追加することができる。この時、追加可能な量は限定はないが、単量体樹脂組成物に含まれた単量体100重量部に対して1~10重量部を追加することが、最終製造される高吸水性樹脂の物性の低下防止のために望ましい。

【0031】

一方、本発明に係る高吸水性樹脂の製造方法において、単量体組成物中の水溶性エチレン系不飽和単量体の濃度は、重合時間および反応条件などを考慮して適宜選択して使用できるが、好ましくは40~55重量%としてもよい。水溶性エチレン系不飽和単量体の濃度が40重量%未満の場合、経済性の面で不利であり、55重量%を超える場合、重合された含水ゲル状重合体の粉砕時の粉砕効率が低くなり得る。

【0032】

このような単量体組成物を熱重合または光重合して、含水ゲル状重合体を用意する方法も通常使用される重合方法であれば、その構成の限定がない。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けられ、通常、熱重合を行う場合、ニーダ(kneader)のような攪拌軸を有する反応器で行われるとよく、光重合を行う場合、移動可能なコンベヤベルトを備えた反応器で行われるとよいが、前述した重合方法は一例であり、本発明は前述した重合方法に限定されない。

【0033】

例えば、前述のように、攪拌軸を備えたニーダ(kneader)のような反応器に、熱風を供給したり、反応器を加熱して熱重合して得られた含水ゲル状重合体は、反応器に

50

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状重合体は、数センチメートルから数ミリメートルの形態であってもよい。具体的には、得られる含水ゲル状重合体の大きさは、注入されるモノマー組成物の濃度および注入速度などによって多様になるが、通常、粒度が2～50mmの含水ゲル状重合体得られる。

【0034】

また、前述のように、移動可能なコンベヤベルトを備えた反応器で光重合を行う場合、通常得られる含水ゲル状重合体の形態は、ベルトの幅を有するシート状の含水ゲル状重合体であってもよい。この時、重合体シートの厚さは、注入されるモノマー組成物の濃度および注入速度に応じて異なるが、通常0.5～5cmの厚さを有するシート状の重合体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薄すぎる程度として単量体組成物を供給する場合、生産効率が低くて望ましくなく、シート状の重合体の厚さが5cmを超える場合には、過度な厚さによって、重合反応が全厚さにわたって均一に行われないことがある。

10

【0035】

前記光重合ステップで使用可能な光源は特に限定されるものではなく、光重合反応を起こし得ることが知られた紫外線光源は特別な制限なく使用できる。例えば、約200～400nmの波長の光を用いてもよく、Xeランプ、水銀ランプ、またはメタルハライドランプなどの紫外線光源を用いてもよい。そして、前記光重合ステップは、約0.1mw/cm²～約1kw/cm²の強度で、約5秒～約10分間行われるとよい。前記光重合反応に適用される光の強度および時間が小さすぎたり短すぎる場合、重合反応が十分に行われないことがあり、大きすぎたり長すぎる場合、高吸水性樹脂の品質が低下することがある。

20

【0036】

以後、ステップb)において、前記含水ゲル状重合体を乾燥するステップを経る。

【0037】

前記a)ステップで得られた含水ゲル状重合体の通常の含水率は、30～60重量%である。一方、本明細書全体において、「含水率」は、全体含水ゲル状重合体の重量に対して占める水分の含有量で、含水ゲル状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、赤外線加熱により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感小分を測定して計算された値として定義する。この時、乾燥条件は、常温から180℃まで温度を上昇させた後、180℃で維持する方式で、総乾燥時間は、温度上昇ステップの5分を含めた20分に設定して、含水率を測定する。)

30

【0038】

前記a)ステップで得られた含水ゲル状重合体は、乾燥ステップを経るが、好ましくは、前記乾燥ステップの乾燥温度は、150℃～250℃であってもよい。一方、本明細書全体において、「乾燥温度」は、乾燥のために供給される熱媒体の温度、または乾燥工程で熱媒体および重合体を含む乾燥反応器の温度として定義される。

【0039】

乾燥温度が150℃未満の場合、乾燥時間が過度に長くなり、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り、乾燥温度が250℃を超える場合、過度に重合体の表面のみが乾燥して、以後の粉碎工程で微粉が発生することもあり、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。好ましくは前記乾燥は150℃～250℃の温度で、より好ましくは160℃～200℃の温度で行われるとよい。

40

【0040】

一方、乾燥時間の場合には、その構成の限定はないが、工程効率などを考慮して、20分～90分間行われるとよい。

【0041】

そして、このような乾燥ステップの乾燥方法も、含水ゲル状重合体の乾燥工程で通常使用されるものであれば、その構成の限定なく選択して使用できる。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ステップを行うことが

50

できる。このような乾燥ステップ後の重合体の含水率は、0.1～10重量%であってよい。

【0042】

一方、本発明に係る高吸水性樹脂の製造方法は、乾燥ステップの効率を高めるために、必要に応じて、乾燥ステップの前に簡単に粉砕するステップをさらに経てもよい。前記乾燥ステップの前に簡単に粉砕するステップは、含水ゲル状重合体の粒度が1mm～15mmとなるように粉砕するとよいが、重合体の粒度が1mm未満となるように粉砕することは、含水ゲル状重合体の高い含水率によって技術的に困難であり、また、粉砕された粒子間で互いに凝集される現象が現れることもあり、粒度が15mmを超えるように粉砕する場合、粉砕による以後の乾燥ステップにおける効率増大の効果がわずかになる。

10

【0043】

前記乾燥ステップの前に簡単に粉砕するステップにおいて、使用される粉砕機は構成の限定はないが、具体的には、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)、回転切断式粉砕機 (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)、破砕機 (Crusher)、チョッパ (Chopper)、およびディスクカッター (Disc cutter) からなる粉砕機器の群より選択されるいずれか1つを含むことができるが、前記例に限定されない。

20

【0044】

このように、乾燥ステップの前に乾燥効率を高めるために粉砕するステップを経る場合、含水率が高い重合体によって、粉砕機の表面にくっつく現象が現れることもある。したがって、このような含水ゲル状重合体の乾燥前の粉砕ステップの効率を高めるために、粉砕時、くっつくのを防止可能な添加剤などを追加的に用いてもよい。具体的には、使用可能な添加剤の種類はその構成の限定はないが、スチーム、水、界面活性剤、ClayやSilicaなどの無機粉末などのような微粉凝集防止剤；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のような熱重合開始剤、エポキシ系架橋剤、ジオール (diol) 類架橋剤、2官能基または3官能基以上の多官能基のアクリレートを含む架橋剤、水酸化基を含む1官能基の化合物のような架橋剤であってもよいが、前記例に限定されない。

30

【0045】

以後、本発明に係る高吸水性樹脂の製造方法は、前記乾燥ステップを経た後、c) 前記乾燥した含水ゲル状重合体を粉砕して高吸水性樹脂粒子を得るステップを経る。前記粉砕ステップの後に得られる高吸水性樹脂粒子の粒度は、150～850 μ mである。本発明に係る高吸水性樹脂の製造方法において、このような粒度に粉砕するために使用される粉砕機は、具体的には、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) などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

40

【0046】

以後、ステップd) において、前記高吸水性樹脂粒子に表面架橋剤を添加して表面架橋反応を行う。前記ステップでは、表面架橋剤を添加するが、粒度サイズに応じた、それぞれの高吸水性樹脂粒子に添加される表面架橋剤の組成はそれぞれ同一でもよく、場合によっては、異なる組成で添加されてもよい。

【0047】

本発明に係る高吸水性樹脂の製造方法において、添加される表面架橋剤は、重合体の有する官能基と反応可能な化合物であればその構成の限定がない。前記表面架橋剤としては、好ましくは、生成される高吸水性樹脂の特性を向上させるために、多価アルコール化合物；エポキシ化合物；ポリアミン化合物；ハロエポキシ化合物；ハロエポキシ化合物の縮合生成物；オキサゾリン化合物類；モノ-、ジ-またはポリオキサゾリジノン化合物；環

50

状ウレア化合物；多価金属塩；およびアルキレンカーボネート化合物からなる群より選択される1種以上が用いられる。

【0048】

具体的には、多価アルコール化合物の例としては、モノ -、ジ -、トリ -、テトラ - またはポリエチレングリコール、モノプロピレングリコール、1, 3 - プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 3, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセロール、ポリグリセロール、2 - ブテン - 1, 4 - ジオール、1, 4 - ブタンジオール、1, 3 - ブタンジオール、1, 5 - ペンタンジオール、1, 6 - ヘキサジオール、および1, 2 - シクロヘキサジメタノールからなる群より選択される1種以上が挙げられる。

10

【0049】

また、エポキシ化合物としては、エチレングリコールジグリシジルエーテルおよびグリシドールなどが用いられ、ポリアミン化合物類としては、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラアミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジイミン、およびポリアミドポリアミンからなる群より選択される1種以上が挙げられる。

【0050】

そして、ハロエポキシ化合物としては、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、および - メチルエピクロロヒドリンが用いられる。一方、モノ -、ジ - またはポリオキサゾリジノン化合物としては、例えば、2 - オキサゾリジノンなどが挙げられる。そして、アルキレンカーボネート化合物としては、エチレンカーボネートなどが挙げられる。これらをそれぞれ単独で使用したり、互いに組み合わせて使用してもよい。一方、表面架橋工程の効率を高めるために、これら表面架橋剤のうちの1種以上の多価アルコール化合物を含んで用いることが好ましく、より好ましくは、炭素数2 ~ 10の多価アルコール化合物類を使用してもよい。

20

【0051】

そして、前記のように表面架橋剤を混合して、重合体粒子を表面処理するために添加される表面架橋剤の含有量は、具体的に追加される表面架橋剤の種類や反応条件に応じて適宜選択できるが、通常粉碎された高吸水性樹脂粒子100重量部に対して0.001 ~ 5重量部、好ましくは0.01 ~ 3重量部、より好ましくは0.05 ~ 2重量部を用いてもよい。

30

【0052】

表面架橋剤の含有量が少なすぎると、表面架橋反応がほとんど起こらず、重合体100重量部に対して5重量部を超える場合、過度な表面架橋反応によってむしろ高吸水性樹脂の物性が低下することがある。

【0053】

この時、表面架橋剤を重合体に添加する方法はその構成の限定はない。表面架橋剤と重合体粉末を反応槽に入れて混合したり、重合体粉末に表面架橋剤を噴射する方法、連続的に運転されるミキサのような反応槽に重合体と架橋剤を連続的に供給して混合する方法などを用いてもよい。

40

【0054】

また、前記表面架橋剤を添加するステップにおいて、前記重合体の表面温度は、60 ~ 90 °C であることが好ましい。

【0055】

そして、本発明の一実施形態により、表面架橋剤を添加した後、表面架橋反応のための反応温度への昇温を1分 ~ 60分内として進行させるために、好ましくは、表面架橋剤の添加時、重合体自体の温度は、20 ~ 80 °C であってよい。前記のように重合体自体の温度を示すために、比較的高温で行われる乾燥ステップの後に行われる工程を連続的に進行させ、工程時間を短縮したり、または工程時間を短縮しにくい場合には、別途に重合体を加熱してもよい。

50

【0056】

また、本発明に係る高吸水性樹脂の製造方法は、表面架橋剤を添加した後、表面架橋反応のための反応温度への昇温を1分～60分内として進行させるために、重合体に添加される表面架橋剤自体を加熱してもよい。

【0057】

一方、本発明に係る高吸水性樹脂の製造方法は、表面架橋反応のための反応温度への昇温を1分～60分内として進行させた後、表面架橋反応を行う場合、表面架橋工程の効率を改善することができ、最終的に得られる高吸水性樹脂の残存単量体の含有量を最小化し、優れた物性を有する高吸水性樹脂を得ることができる。この時、添加される表面架橋剤の温度は、5～60、より好ましくは10～40に調節するとよい。前記表面架橋剤の温度が5未満の場合、表面架橋剤の昇温による表面架橋反応での昇温速度短縮の効果がわずかであり、表面架橋剤の温度が60を超える場合、表面架橋剤が重合体に均一に分散しないことがある。本明細書全体において、表面架橋反応温度は、架橋反応のために添加される表面架橋剤と重合体の全体温度として定義される。

【0058】

そして、表面架橋反応のための昇温手段としては、その構成の限定がない。具体的には、熱媒体を供給したり、電気などの手段で直接加熱することができるが、本発明が前記例に限定されるものではない。具体的に使用可能な熱源としては、スチーム、電気、紫外線、赤外線などがあり、加熱された熱流体などを使用してもよい。

【0059】

一方、本発明に係る高吸水性樹脂の製造方法において、架橋反応のための昇温が行われた後、架橋反応は、1分～60分、好ましくは5分～40分、最も好ましくは10分～20分間行われるとよい。架橋反応時間が1分未満と短すぎる場合、十分な程度の架橋反応が行われないことがあり、架橋反応時間が60分を超える場合、過度な表面架橋反応で高吸水性樹脂の物性がむしろ悪くなり、反応器において長期滞留による重合体の破砕が起こることがある。

【0060】

また、前記組成で製造された本発明の破砕抵抗性高吸水性樹脂は、実含水率 (Moisture content) が0.1重量%以上であることを特徴とする。

【0061】

さらに、本発明に係る破砕抵抗性高吸水性樹脂を製造する方法は、

a) 高吸水性樹脂(A)に、下記i)およびii)の特性を有する粒子(B)を、前記高吸水性樹脂(A)の100重量部に対して0.0001～15重量部となるように添加して処理するステップと、

b) 前記ステップa)で処理された高吸水性樹脂(A)および前記粒子(B)に、水(C)を、高吸水性樹脂(A)および前記粒子(B)の100重量部に対して0.1～20.0重量部となるように投入して、加水された高吸水性樹脂を製造するステップとを含む、破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法を含む。

i) $300 \sim 1500 \text{ m}^2 / \text{g}$ のBET比表面積 (specific surface area)、

ii) 50%以上の孔隙率 (porosity)

【0062】

前記破砕抵抗性高吸水性樹脂の製造方法において、前記i)およびii)の特性を有する粒子(B)は、前記高吸水性樹脂(A)の100重量部に対して0.0001～15重量部含まれることが好ましく、前記高吸水性樹脂(A)の100重量部に対して0.001～2.0重量部含まれることがより好ましく、0.05～0.15重量部含まれることが最も好ましい。前記粒子(B)の含有量が前記範囲未満の場合、期待する効果を得るのに十分でなく、前記範囲を超える場合、前記粒子(B)を過剰に使用して経済的に望ましくない。

【0063】

10

20

30

40

50

一般的に、高吸水性樹脂の表面は親水性を呈し、水分吸収後の乾燥時、粒子の間に存在する水による毛細管力、水素結合、高分子の相互部分拡散 (inter-particular diffusion) または粒子間のファンデルワールス力などによって不可逆的凝集が発生する。したがって、高吸水性樹脂の重合および表面架橋工程においても必須に水を使用することになるが、これによる凝集が発生するため、内部の負荷を増加させ、結果的に装備故障の原因となり得る。また、前記のように凝集された状態の高吸水性樹脂は、粒度が応用に不都合に大きいため、これを適正な粒度に減らす解砕工程を導入しなければならないという欠点がある。また、前記解砕工程で強い力が加えられるため、高吸水性樹脂の破碎による物性の低下が発生し得る問題が存在していた。

【0064】

このような問題を解決するために、高吸水性樹脂の表面に存在し、樹脂粒子間の直接的な凝集を妨げる役割を果たす多様な微細粒子を導入しようとする試みがあったが、微細粒子が過剰に導入される場合、凝集は防止されるものの、高吸水性樹脂の加圧吸水能が減少するという欠点があった。

【0065】

このような問題を解決するために、本発明の破碎抵抗性高吸水性樹脂の製造方法に導入される微細粒子は、 $2\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ の粒度を有する。また、前記微細粒子は、 $300 \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $500 \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは $600 \sim 1500\text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積 (specific surface area) を有してもよい。また、前記微細粒子は、水に対する接触角が 125° 以上の超疎水性を、好ましくは 135° 以上の超疎水性を、より好ましくは 140° 以上の超疎水性を有してもよい。さらに、前記粒子(B)は、 $2\text{ nm} \sim 50\text{ }\mu\text{ m}$ の粒度、および水に対する接触角が 125° 以上の超疎水性を有してもよい。

【0066】

また、前記微細粒子は、50%以上の孔隙率 (porosity) を、好ましくは90%以上の孔隙率 (porosity) を有してもよい。本発明の破碎抵抗性高吸水性樹脂の製造方法では、前記のような特徴を有する微細粒子(B)を使用するため、樹脂の表面にある水の影響を減少させるだけでなく、多孔性超疎水性の性質を有する微細粒子を使用するため、凝集を著しく減少させることができ、相対的に少量の微細粒子を使用しても透過度が向上しやすく、加圧吸水能の維持が容易になる。

【0067】

本発明に係る高吸水性樹脂の製造方法において、添加される前記粒子(B)は、前記のような特性を有する物質であればその成分の限定がなく、具体的には、シリカ (SiO_2)、アルミナ、チタニア (TiO_2)、炭素 (Carbon) などの無機酸化物、無機化合物、有機高分子、イオン交換樹脂、金属、金属塩などが用いられるが、これらに限定されるものではない。

【0068】

また、微細粒子を添加する工程として、モノマー溶液内の分散後使用、重合後の含水ゲル上に添加後、1次乾燥した樹脂粒子に乾式混合、表面架橋時に表面架橋液の溶けている水または有機溶媒内の分散後混合、表面架橋時に表面架橋液の溶けている水または有機溶媒と分離されて乾式混合、または表面架橋された最終製品に乾式混合などの方法が用いられるが、これに特に限定されるものではない。

【0069】

前記破碎抵抗性高吸水性樹脂の製造方法において、水(C)は、高吸水性樹脂(A)および前記粒子(B)の100重量部に対して0.1~20.0重量部含まれることが好ましく、1.0~10.0重量部含まれることがより好ましく、2.5~7.5重量部含まれることが最も好ましい。水(C)の含有量が前記範囲より少なければ、破碎抵抗性を得るのに十分でなく、前記範囲より多ければ、樹脂表面の粘度 (stickiness) が増加し、高吸水性樹脂粒子間の不可逆的凝集 (irreversible agglomeration) が発生して樹脂の加工性が低下すると同時に、粒度が変化し、製品とし

10

20

30

40

50

て使用しにくい問題が発生し得る。

【0070】

高吸水性樹脂の製造工程において、水は重合媒体であり、表面架橋過程で架橋液の分散を容易にするなど、多様に使用される。また、最終製品の残留水分は、樹脂に対する静電気防止剤および可塑剤の役割を果たして、応用工程において非常に小さい高吸水性樹脂微粒子 (dust) の形成を抑制し、高吸水性樹脂粒子の粉碎を防止する。しかし、一般的に、高吸水性樹脂に少量でも水を添加時、表面に吸収された水によって樹脂表面の粘度 (stickiness) が増加し、高吸水性樹脂粒子間の不可逆的凝集 (irreversible agglomeration) が発生する。このような粘度の増加と凝集は、製造および応用工程での負荷の増加など、加工性 (processability) を減少させ、結果的に高吸水性樹脂の粒度の増加、物性の減少および生産性の低下を誘発する。これまで、高吸水性樹脂に対する研究は、重合工程およびこれを通じた吸水能の向上、そして高吸水性樹脂の表面特性または加圧吸水能増加のための表面架橋に対する研究が主となり、透過度の向上または高吸水性樹脂の保管時のケーキング防止 (anti-caking) などの一部問題を解決するために、表面特性変化の研究が行われた。

10

【0071】

本発明では、高吸水性樹脂に追加的に水を前記範囲で添加して含水率を高めることにより、水が可塑剤の役割を果たして高吸水性樹脂の物理的損傷を最小化させ、高含水率と高加工性を同時に満足させることで、高吸水性樹脂に水を投入する時、ケーキング (caking) 現象なく均一に含水が可能になる。したがって、高吸水性樹脂がおむつなどの最終製品に適用される場合、例えば、おむつ生産工程中の圧着や強い空気移送による高吸水性樹脂の物理的破砕による物性の低下を最小化することができるという利点を有する。

20

【0072】

前記破砕抵抗性高吸水性樹脂を製造する方法において、高吸水性樹脂 (A) は、

- a) 水溶性エチレン系不飽和単量体および重合開始剤を含む単量体組成物を熱重合または光重合して、含水ゲル状重合体を用意するステップと、
- b) 前記含水ゲル状重合体を乾燥するステップと、
- c) 前記乾燥した含水ゲル状重合体を粉碎して高吸水性樹脂粒子を得るステップと、
- d) 前記高吸水性樹脂粒子に表面架橋剤を添加して表面架橋反応を行うステップとを含んで製造されることを特徴とする。

30

【0073】

前記水溶性エチレン系不飽和単量体は、陰イオン性単量体とその塩、非イオン系親水性含有単量体、およびアミノ基含有不飽和単量体およびその4級化物からなる群より選択されるいずれか1つ以上であってもよく、前記熱重合のための重合開始剤は、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いずれか1つ以上であってもよく、前記光重合のための重合開始剤は、ベンゾインエーテル (benzoine 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)、およびアルファ-アミノケトン (α-aminoketone) からなる群より選択されるいずれか1つ以上であってもよい。

40

【0074】

前記ステップb)の乾燥ステップは、150 ~ 250 の温度で行われ、前記ステップc)の粉碎後に得られる高吸水性樹脂粒子の粒度範囲は、150 ~ 850 μmであってもよい。

【0075】

前記表面架橋剤は、多価アルコール化合物；エポキシ化合物；ポリアミン化合物；ハロエポキシ化合物；ハロエポキシ化合物の縮合生成物；オキサゾリン化合物；モノ-、ジ-またはポリオキサゾリジノン化合物；環状ウレア化合物；多価金属塩；およびアルキレン

50

カーボネート化合物からなる群より選択されるいずれか1つ以上であってもよい。

【0076】

また、本発明の一実施形態によれば、前記ステップb)の加水された高吸水性樹脂を製造するステップの後に、c)前記加水された高吸水性樹脂を粉碎して破碎抵抗性を確認するステップを含むことができる。

【0077】

前記ステップc)で加水された高吸水性樹脂を粉碎するために使用される粉碎機は、ボールミル(ball mill)、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)、およびジョグミル(jog mill)からなる群より選択される1種以上であってもよい。

10

【0078】

前記ステップc)の加水された高吸水性樹脂の破碎抵抗性を確認することは、前記高吸水性樹脂(A)に投入された微細粒子(B)または水(C)の含有量に応じた粉碎後の粒度サイズの変化、または保水能、加圧吸水能、通液性の変化を測定することができる。具体的には、前記粉碎後の粒度サイズの変化は、前記破碎抵抗性高吸水性樹脂を、粒度20メッシュ(mesh)の粒子、粒度20メッシュ(mesh)超過30メッシュ(mesh)未満の粒子、粒度30メッシュ(mesh)以上50メッシュ(mesh)未満の粒子、粒度50メッシュ(mesh)以上100メッシュ(mesh)未満の粒子、および粒度100メッシュ(mesh)の粒子に分類して、投入された微細粒子(B)または水(C)の含有量に応じた粉碎後の粒度サイズの変化の分布を確認するものであってもよい。

20

【0079】

本発明の他の実施形態によれば、前記ステップb)の加水された高吸水性樹脂を製造するステップの後に、c2)前記加水された高吸水性樹脂を、粒度30メッシュ(mesh)未満の粒子、粒度30メッシュ(mesh)以上50メッシュ(mesh)未満の粒子、粒度50メッシュ(mesh)以上の粒子に分類するステップと、d)前記ステップc2)で分類された高吸水性樹脂粒子を粉碎するステップと、e)前記ステップd)で粉碎された高吸水性樹脂粒子を、粒度30メッシュ(mesh)未満の粒子、粒度30メッシュ(mesh)以上50メッシュ(mesh)未満の粒子、粒度50メッシュ(mesh)以上の粒子に再分類した後、粒度30メッシュ(mesh)以上50メッシュ(mesh)未満の粒子の変化量を測定して、粒子サイズの変化の分布を確認するステップとを含むことができる。

30

【0080】

また、前記ステップe)の粒子サイズの変化の分布を確認した後、追加的に、f)前記破碎抵抗性高吸水性樹脂粒子の粉碎後の加圧吸水能(AUP: Absorbency under Pressure)または通液性(Permeability)の変化を測定して、粒子破碎後の高吸水性樹脂の物性の変化を確認することを含むことができる。

上述した内容のほか、本発明の破碎抵抗性高吸水性樹脂を製造する方法に記載の高吸水性樹脂(A)、粒子(B)、水(C)に関する具体的な説明は、本明細書において破碎抵抗性高吸水性樹脂について説明した内容を援用する。

40

【実施例】

【0081】

以下、本発明を実施例に基づいてより詳細に説明するが、下記に開示される本発明の実施形態はあくまで例示であって、本発明の範囲はこれらの実施形態に限定されない。本発明の範囲は、特許請求の範囲に示され、なおかつ特許請求の範囲の記録と均等な意味および範囲内でのすべての変更を含んでいる。また、以下の実施例、比較例において、含有量を示す「%」および「部」は、特に言及しない限り、質量基準である。

【0082】

含水ゲル状重合体および高吸水性樹脂の製造

50

アクリル酸 100 g、架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート 0.3 g、開始剤としてジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)-ホスフィンオキシド 0.033 g、苛性ソーダ(NaOH) 38.9 g、および水 103.9 gの比率で混合して、単量体混合物を用意した。以後、前記単量体混合物を連続移動するコンベヤベルト上に投入し、紫外線を照射(照射量: 2 mW/cm^2)して2分間UV重合を進行させて、含水ゲル重合体を得た。前記用意された含水ゲル状重合体を $5 * 5 \text{ mm}$ の大きさに切断して、170 の温度の熱風乾燥機で2時間乾燥し、ピンミル粉砕機で粉砕した後、篩(sieve)を用いて、粒径サイズが $150 \sim 850 \mu\text{m}$ の高吸水性樹脂を得た。

【0083】

多孔性超疎水性微細粒子のエアロゲル(JIOS社)を使用し、使用した多孔性超疎水性微細粒子のエアロゲルの粒度は平均 $5 \mu\text{m}$ であり、 $720 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有し、水に対する接触角は 144° であり、孔隙率は95%であった。下記の製造例1では、高吸水性樹脂対比600ppmに相当する量の多孔性超疎水性微細粒子を攪拌機に入れて攪拌する過程で、高吸水性樹脂対比それぞれ0(P/D)、2.5、5.0、7.5重量%に相当する水を投入し、製造例2では、高吸水性樹脂対比600、1,000ppmに相当する量の多孔性超疎水性微細粒子を攪拌機に入れて攪拌する過程で、高吸水性樹脂対比それぞれ0、2.5、5.0重量%に相当する水を投入した。

【0084】

製造例1：破碎抵抗性高吸水性樹脂の製造1

高吸水性樹脂が最終的に製品に適用される時に現れる物性の低下程度を模写して確認すべく、ボールミリング(ball milling)を通した破碎抵抗性(attrition resistance)確認実験を行った。破碎抵抗性に水の及ぼす影響を確認すべく、高吸水性樹脂に600ppmの多孔性超疎水性微細粒子を処理した後、以下のように2.5、5.0、7.5重量%の水を加した。多孔性超疎水性微細粒子のエアロゲル(JIOS社)を使用し、使用した多孔性超疎水性微細粒子のエアロゲルの粒度は $5 \mu\text{m}$ であり、 $720 \text{ m}^2/\text{g}$ のBET比表面積を有し、水に対する接触角は 144° であり、孔隙率は95%であった。

【0085】

前記Aerogelの粒度の測定は、ISO13320に従って、HELLOS(Helium-Neon Laser Optical System)を用いて、無変数超高速光回折法(Laser Diffraction)によって粒度を分析した。比表面積は、BET装置(Micromeritics 3Flex)を用いて測定した。孔隙率は、下記式1のように、tap density(ρ_t)とtrue density(ρ_s)の関係式により導出した。

[式1]

$$\text{孔隙率 (porosity, \%)} = (1 - \rho_t / \rho_s) * 100$$

【0086】

True density測定のためにpycnometer(Accupyc II 1340)を用い、tap densityはvolumeter(Engelmann Model STAV II)を用いて測定した。

【0087】

水に対する接触角の測定は、contact angle analyzer(KRUS DSA100)を用い、具体的には、平らなガラス板に両面テープを貼り付けた後、その上に微細粒子を単一層(Monolayer)に塗布した後、超純水 $5 \mu\text{l}$ を単一層上に載せると滴状に位置し、この時、水滴とガラス板とのなす角度を4回繰り返し測定した後、平均値を計算した。

【0088】

高吸水性樹脂に含水率を高める実験は実験室で進行させ、250gの高吸水性樹脂を使用した。粒子の耐破碎性を確認するために、内径が10cm、総容量約1Lのjarに、直径2.5cmのalumina ball10個と30~50meshに分級された2

10

20

30

40

50

0 g の高吸水性樹脂を入れて、20 分間 300 r p m の条件でボールミリングを実施した。以後、# 30 ~ # 50 の粒度での変化量を確認した。

【0089】

下記表 1 は、それぞれの試料において、水の含有量に応じた実含水率を示したものである。

【0090】

【表 1】

試料名	P/D	2.5%	5.0%	7.5%
実含水率(%)	0.43	3.03	4.35	6.25

10

【0091】

含水率を高めた試料に対して、ボールミリング前後の粒度の変化を測定して、その結果を図 1 にグラフとして示した。加水しなかった P / D の場合は、ボールミリング後の粒度の場合、# 20 ~ # 30 の比率が大きく減少することを確認することができた。前記結果は、高吸水性樹脂の破碎に応じた粒度の減少と判断された。2.5%加水時、粒度の変化は全体粒度の範囲において大きな変化がないと確認された。一方、加水量が S A P 対比 5.0% の場合、P / D と類似して、# 20 ~ # 30 の範囲の粒度が大きく減少した。しかし、ボールミリング後の粒度の増加比を P / D と比較した時、主に加水によって発生した高吸水性樹脂の凝集 (a g g l o m e r a t i o n) された部分が再び離れて粒度が減少すると判断された。

20

【0092】

実験例：物性評価

前記製造例 1 による破碎抵抗性高吸水性樹脂の物性を評価するために、下記のような試験を行った。

【0093】

実験例 1：保水能 (C R C 、 C e n t r i f u g a l R e t e n t i o n C a p a c i t y)

前記製造例 1 で用意された高吸水性樹脂それぞれに対する保水能を測定した。

【0094】

前記保水能の測定は、欧州不織布産業協会 (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) 規格 E D A N A W S P 2 4 1 . 3 (1 0) (I S T 2 4 1 . 2 (0 2)) に従って保水能を測定した。すなわち、前記製造例 1 で用意された高吸水性樹脂それぞれ W (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 0 . 9 質量% の生理食塩水に浸した。30 分後、封筒を、遠心分離機を用いて 2 5 0 G で 3 分間水気を切った後、封筒の質量 W 2 (g) を測定した。また、樹脂を用いずに同様の操作を施した後に、その時の質量 W 1 (g) を測定した。得られた各質量を用いて、次の式により C R C (g / g) を算出した。

30

【0095】

【数 1】

$$CRC (g/g) = \{(W2(g) - W1(g)) / W(g)\} - 1$$

40

【0096】

実験例 2：加圧吸水能 (A U P 、 A b s o r p t i o n U n d e r P r e s s u r e)

前記製造例 1 で用意された高吸水性樹脂それぞれに対する加圧吸水能を測定した。加圧吸水能の測定は、欧州不織布産業協会 (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) 規格 E D A N A W

50

S P 2 4 2 . 3 (1 1) (I S T 2 4 2 . 2 (0 2)) に従って測定した。

【 0 0 9 7 】

すなわち、内径 6 0 m m のプラスチックの円筒底にステンレス製 4 0 0 m e s h の金網を装着させた。常温、湿度 5 0 % の条件下、金網上に、前記製造例 1 で用意された高吸水性樹脂 0 . 9 0 g をそれぞれ均一に撒布し、その上に 4 . 8 3 k P a (0 . 7 p s i) の荷重を均一にさらに付与可能なピストン (p i s t o n) は、外径が 6 0 m m よりやや小さく、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。この時の前記装置の重量 $W a (g)$ を測定した。

【 0 0 9 8 】

直径 1 5 0 m m のペトリ皿の内側に直径 9 0 m m で厚さ 5 m m のガラスフィルタを置き、0 . 9 0 重量%の塩化ナトリウムからなる生理食塩水をガラスフィルタの上面と同一レベルとなるようにした。その上に直径 9 0 m m の濾紙 1 枚を載せた。濾紙上に前記測定装置を載せて、液を荷重下で 1 時間吸収した。1 時間後に測定装置を持ち上げて、その重量 $W b (g)$ を測定した。

【 0 0 9 9 】

そして、 $W a$ 、 $W b$ から、次の式により加圧吸水能を算出した。

【 0 1 0 0 】

【 数 2 】

$$AUP (g/g) = [Wb(g) - Wa(g)] / \text{吸水樹脂の質量 (g)}$$

【 0 1 0 1 】

実験例 3 : 生理食塩水流れ誘導性 (S F C : S a l i n e F l o w C o n d u c t i v i t y)

本発明の S F C 値は、米国特許第 5 6 6 9 8 9 4 号に開示された S F C 試験方法に従って、前記製造例 1 で用意された高吸水性樹脂それぞれに対する、荷重 2 . 0 7 k P a での 0 . 6 9 重量%塩化ナトリウム水溶液の通液性を測定した。

【 0 1 0 2 】

下記表 2 は、前記製造例 1 で用意された高吸水性樹脂それぞれの試料において、加水量の増加に応じたボールミル (b a l l m i l l) 前後の物性の変化および増減を示したものである。

【 0 1 0 3 】

【 表 2 】

	CRC(g/g)			AUP(g/g)			SFC(cm ³ .s/g)		
	前	後	増減(%)	前	後	増減(%)	前	後	増減(%)
P/D	35.1	36.4	3.7	23.7	19.4	-18.1	6.4	2.4	-62.5
2.5%	33.2	34.0	2.4	22.1	20.0	-9.5	8.2	4.5	-45.1
5.0%	33.2	33.1	-0.3	21.5	18.9	-12.1	7.1	5.5	-22.5

【 0 1 0 4 】

製造例 2 : 破碎抵抗性高吸水性樹脂の製造 2

前記製造例 1 の結果に基づいてパイロット実験を行った。B a t c h あたり 2 5 k g の高吸水性樹脂を使用し、以下の表のように、高吸水性樹脂に多孔性超疎水性微細粒子を処理した後、水を投入して破碎抵抗性を確認した。高吸水性樹脂自体を P / D (比較例 1)、高吸水性樹脂に何らかの処理を施さず攪拌だけを実施した試料を # 1 (比較例 2)、多孔性超疎水性微細粒子 (A e r o g e l) を処理し水を添加しなかった試料を # 2 (比較例 3) と # 4 (比較例 4) とし、多孔性超疎水性微細粒子 (A e r o g e l) を処理し水の含有量に応じて分類した試料をそれぞれ # 3 (実施例 1)、# 5 (実施例 2)、# 6 (

実施例 3) として実験を行った。

【 0 1 0 5 】

下記表 3 は、それぞれの試料の多孔性超疎水性微細粒子と水の含有量に応じた実含水率を示したものである。

【 0 1 0 6 】

【 表 3 】

Label	Water	Aerogel(ppm)	Moisture content(%)
#1	0 %	0	0.32
#2	0 %	600	0.29
#3	2.5 %	600	2.55
#4	0 %	1,000	0.29
#5	2.5 %	1,000	2.56
#6	5.0 %	1,000	4.64

10

【 0 1 0 7 】

前記それぞれの試料に対して、粒度の分布を測定して、その結果を図 2 にグラフとして示した。

【 0 1 0 8 】

20

製造例 3 : 破碎抵抗性高吸水性樹脂の製造 3

ボールミリング後の粒度の変化をより確実に観察するために、前記製造例 2 の各試料を # 3 0 と # 5 0 の大きさの篩で分級した。以後、製造例 1 の方法でボールミリングを実施した。ボールミリングに破碎された高吸水性樹脂を再び # 3 0 と # 5 0 の大きさの篩で分級して、# 3 0 ~ # 5 0 の区間の高吸水性樹脂の減少を確認した。これに対する結果は図 3 にグラフとして示した。図 3 において、高吸水性樹脂に何らかの処理を施さなかった試料 (P D) の場合、ボールミリング後、# 3 0 ~ # 5 0 の区間の高吸水性樹脂中の 8 4 . 0 7 % が残っていることが分かった。これは、約 1 6 % の高吸水性樹脂が破碎されたことを意味するのである。攪拌だけを施した試料 # 1 (比較例 2) の場合も、類似の結果が得られた。高吸水性樹脂にそれぞれ 6 0 0 p p m および 1 , 0 0 0 p p m の多孔性超疎水性微細粒子を導入した # 3 、 # 5 の試料においても、類似する程度の破碎が起こることが分かる。しかし、# 3 、 # 5 、 # 6 の場合のように高吸水性樹脂に水が導入された場合、粒子の破碎程度が確実に減少することを確認することができた。前記結果から、高吸水性樹脂に水が投入されると、可塑剤の役割を果たして粒子の破碎を抑制する効果を示すことを確認することができた。

30

【 0 1 0 9 】

実験例 4 : 保水能 (C R C 、 C e n t r i f u g a l R e t e n t i o n C a p a c i t y)

ボールミリング前 / 後の高吸水性樹脂に対する保水能の変化を観察するために、前記製造例 2 の各試料を # 3 0 と # 5 0 の大きさの篩で分級した。以後、製造例 1 の方法でボールミリングを実施した。ボールミリングで破碎された高吸水性樹脂を再び # 3 0 と # 5 0 の大きさの篩で分級して、# 3 0 ~ # 5 0 の区間のそれぞれに対する保水能の変化を測定した。これに対する結果は図 4 にグラフとして示した。保水能の測定は、前記実験例 1 の方法を援用した。図 4 に示されているように、# 3 、 # 5 、 # 6 の場合、水を投入しただけの C R C の低下が起こることを確認することができた。ボールミリング前 / 後の C R C の増加幅は、水を投入しなかった場合より少なく上昇して、粒子の破碎による C R C 物性の変化が相対的に少ないことを、前記結果から間接的に確認することができた。

40

【 0 1 1 0 】

実験例 5 : A U P 物性の変化の確認

製造例 3 の方法で製造された破碎抵抗性高吸水性樹脂に対して、以後、前記実験例 2 の

50

方法と同様に加圧吸水能 (AUP、Absorption Under Pressure) を測定して物性の変化を確認し、その結果を図 5 A に示した。高吸水性樹脂に何らかの処理を施さなかった試料対比、水が投入された試料の場合、ボールミリング後に AUP がさらに高いことを確認した。# 2 と # 3 の試料をみると、同量の多孔性超疎水性微細粒子を使用したにもかかわらず、水を投入した場合、ボールミリング後、AUP の低下が減少することを確認することができた。

【 0 1 1 1 】

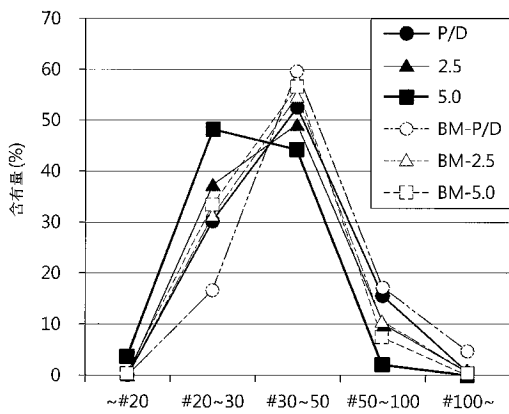
実験例 6 : 通液性 (permeability) 物性の変化の確認

前記製造例 3 の方法で製造された破碎抵抗性高吸水性樹脂に対して、以後、通液性 (permeability) を測定して物性の変化を確認し、その結果を図 5 B に示した。通液性も粒子の破碎と深い関連性があり、図 5 B のグラフを通して確認することができた。高吸水性樹脂自体または高吸水性樹脂に多孔性超疎水性微細粒子のみを導入した場合は、ボールミリング後、すべて 100 % 以上に通液性が悪くなる結果を現した。反面、高吸水性樹脂に水が投入された場合には、その半分またはそれ以下に相当する程度に通液性が悪くなることを確認することができた。この結果は、高吸水性樹脂に水が投入された場合には、外部の圧力および衝撃にもかかわらず、物性の低下が少なくなり、物理的破碎にも強いことを示すのである。したがって、本発明によれば、高吸水性樹脂に水を投入しても表面の粘度が増加せず粒度が維持され、したがって、加工性の減少がない破碎抵抗性高吸水性樹脂を提供することにより、製造工程での負荷の減少および粒度および物性の制御が容易になると予想することができる。

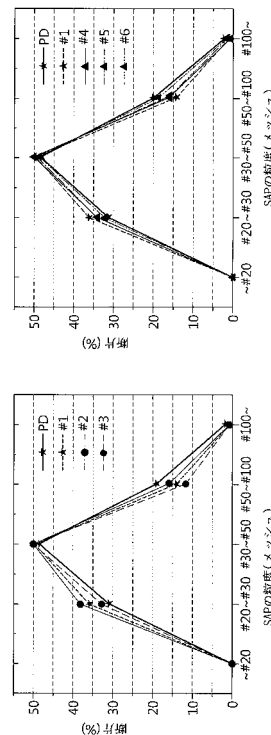
10

20

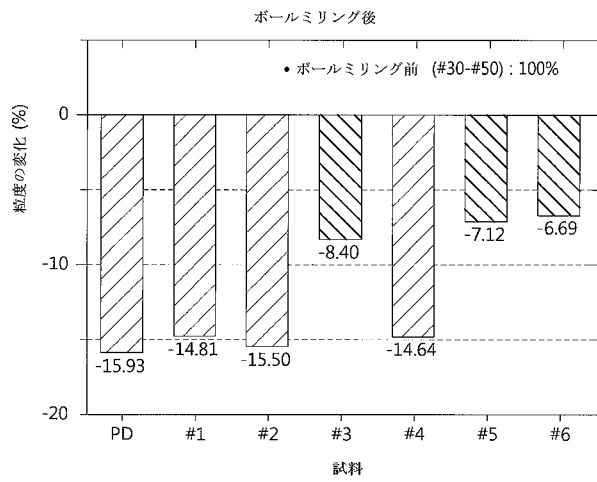
【 図 1 】



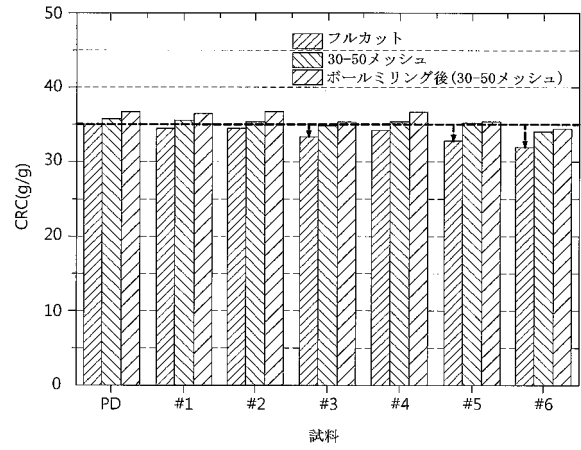
【 図 2 】



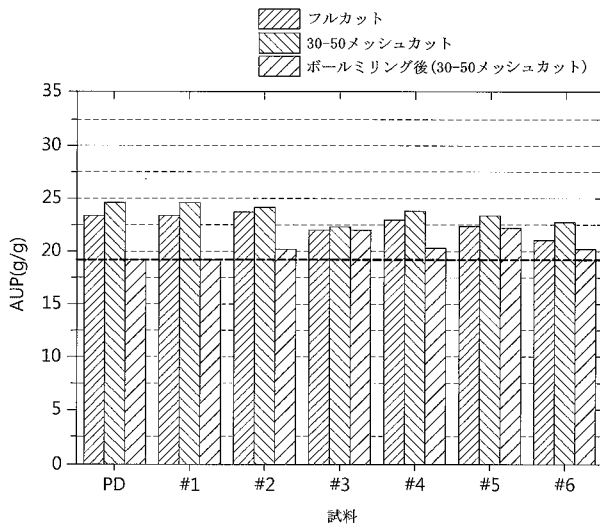
【 図 3 】



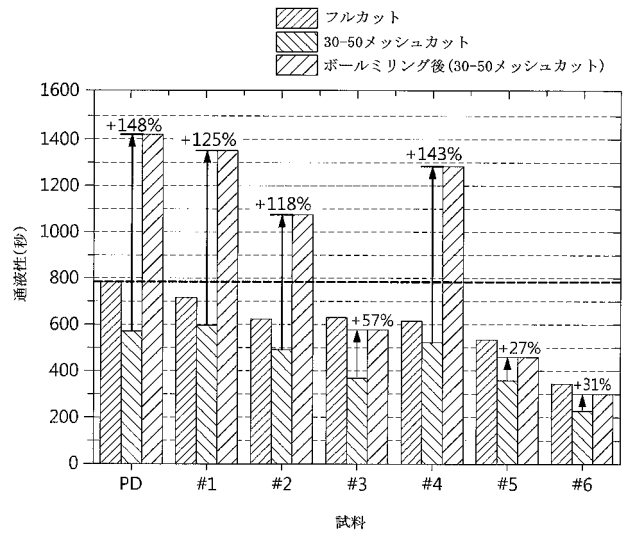
【 図 4 】



【 図 5 A 】



【 図 5 B 】




【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2015/010865

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08K 7/22(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08L 101/14(2006.01)i, C08F 2/10(2006.01)i</i> According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K 7/22; A61F 13/53; C08K 3/00; A61F 13/49; C08K 7/26; C08J 3/12; C08L 57/00; C08L 101/00; C08K 3/34; C08J 3/075; C08L 101/14; C08F 2/10 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: superabsorbent polymer, attrition resistance, particle, water, BET, specific surface area, porosity, porosity, super-hydrophobicity		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5087656 A (YOSHINAGA, K. et al.) 11 February 1992 See abstract; and claim 1.	1-37
A	JP 2010-253283 A (SUMITOMO SEIKA CHEM. CO., LTD.) 11 November 2010 See abstract; and paragraphs [0051]-[0055].	1-37
A	JP 2012-217599 A (SAN-DIA POLYMER LTD.) 12 November 2012 See abstract; and paragraphs [0071]-[0076].	1-37
A	JP 2012-052080 A (KO, Tamihiro) 15 March 2012 See abstract; claims 1-9; paragraph [0007]; and figures 1-3.	1-37
A	JP 2009-057496 A (SAN-DIA POLYMER LTD.) 19 March 2009 See abstract; and claims 1-7.	1-37
<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 "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 28 JANUARY 2016 (28.01.2016)		Date of mailing of the international search report 28 JANUARY 2016 (28.01.2016)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members


International application No.

PCT/KR2015/010865

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 05087656 A	11/02/1992	EP 0388120 A1 EP 0388120 B1 JP 02-238035 A JP 02888852 B2 KR 10-0152990 B1	19/09/1990 20/05/1992 20/09/1990 10/05/1999 16/11/1998
JP 2010-253283 A	11/11/2010	JP 5485805 B2	07/05/2014
JP 2012-217599 A	12/11/2012	NONE	
JP 2012-052080 A	15/03/2012	NONE	
JP 2009-057496 A	19/03/2009	NONE	

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2015/010865

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) C08K 7/22(2006.01)i, C08J 3/075(2006.01)i, C08L 101/14(2006.01)i, C08F 2/10(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08K 7/22; A61F 13/53; C08K 3/00; A61F 13/49; C08K 7/26; C08J 3/12; C08L 57/00; C08L 101/00; C08K 3/34; C08J 3/075; C08L 101/14; C08F 2/10 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: 고희수성 수지, 파쇄 저항성, 입자, 물, BET, 비표면적, 공극률, 다공성, 초소수성		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	US 5087656 A (YOSHINAGA, K. 등) 1992.02.11 요약; 및 청구항 1 참조.	1-37
A	JP 2010-253283 A (SUMITOMO SEIKA CHEM CO., LTD.) 2010.11.11 요약; 및 단락 [0051]-[0055] 참조.	1-37
A	JP 2012-217599 A (SAN-DIA POLYMER LTD.) 2012.11.12 요약; 및 단락 [0071]-[0076] 참조.	1-37
A	JP 2012-052080 A (KO TAMIHIRO) 2012.03.15 요약; 청구항 1-9; 단락 [0007]; 및 도면 1-3 참조.	1-37
A	JP 2009-057496 A (SAN-DIA POLYMER LTD.) 2009.03.19 요약; 및 청구항 1-7 참조.	1-37
<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 "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 2016년 01월 28일 (28.01.2016)	국제조사보고서 발송일 2016년 01월 28일 (28.01.2016)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 김동석 전화번호 +82-42-481-5405	

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2015년 1월)

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2015/010865

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 05087656 A	1992/02/11	EP 0388120 A1 EP 0388120 B1 JP 02-238035 A JP 02888852 B2 KR 10-0152990 B1	1990/09/19 1992/05/20 1990/09/20 1999/05/10 1998/11/16
JP 2010-253283 A	2010/11/11	JP 5485805 B2	2014/05/07
JP 2012-217599 A	2012/11/12	없음	
JP 2012-052080 A	2012/03/15	없음	
JP 2009-057496 A	2009/03/19	없음	

フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I		テーマコード (参考)
C 0 8 J	3/24	(2006.01)	C 0 8 J 3/24	C E R Z
			C 0 8 J 3/24	C E Z

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ

(72) 発明者 ヨン - サム・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 キョン - シル・オ
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 ボ - ヒ・パク
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 - 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

F ターム (参考) 4F070 AA29 AA32 AA36 AA71 AB17 AC04 AC15 AC23 AC39 AC55
AC56 AD03 AE01 AE08 AE23 AE28 BA02 GA04 GA05 GA06
HA02 HB01
4J002 AA001 BG011 BG071 BG131 DA016 DE136 DE146 DJ016 FA096 FD016
FD140 GA00 GC00 GD03 GL00