

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6901588号
(P6901588)

(45) 発行日 令和3年7月14日(2021.7.14)

(24) 登録日 令和3年6月21日(2021.6.21)

(51) Int. Cl.	F 1				
CO8J 3/24 (2006.01)	CO8J	3/24	Z		
CO8F 20/20 (2006.01)	CO8F	20/20			
CO8F 8/00 (2006.01)	CO8F	8/00			
CO8L 33/02 (2006.01)	CO8L	33/02			

請求項の数 6 (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2019-556636 (P2019-556636)	(73) 特許権者	500239823
(86) (22) 出願日	平成30年11月20日 (2018.11.20)		エルジー・ケム・リミテッド
(65) 公表番号	特表2020-516753 (P2020-516753A)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドウ
(43) 公表日	令和2年6月11日 (2020.6.11)		ンポーグ, ヨイーデロ 128
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/014282	(74) 代理人	110000040
(87) 国際公開番号	W02019/112204		特許業務法人池内アンドパートナーズ
(87) 国際公開日	令和1年6月13日 (2019.6.13)	(72) 発明者	イ、スルーア
審査請求日	令和1年10月17日 (2019.10.17)		大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
(31) 優先権主張番号	10-2017-0168683		ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
(32) 優先日	平成29年12月8日 (2017.12.8)		・パーク
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)	(72) 発明者	キム、キーヒョン
(31) 優先権主張番号	10-2018-0005095		大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
(32) 優先日	平成30年1月15日 (2018.1.15)		ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		・パーク

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高吸水性樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

酸性基の少なくとも一部が中和したアクリル酸系単量体を内部架橋剤の存在下で架橋重合して含水ゲル重合体を形成する段階；

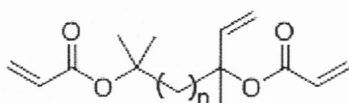
前記含水ゲル重合体を乾燥してベース樹脂を形成する段階；および

表面架橋剤の存在下で、前記ベース樹脂を昇温して前記ベース樹脂に対する表面改質を行う段階を含み、

前記内部架橋剤は、下記化学式1-1乃至1-3で表される化合物からなる群より選択される一つ以上を含む、高吸水性樹脂の製造方法：

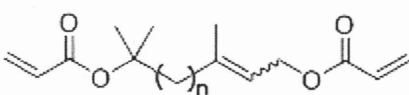
【化17】

[化学式1-1]



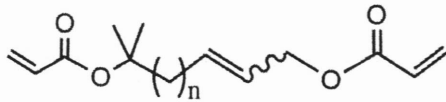
【化18】

[化学式1-2]



【化19】

[化学式1-3]



前記化学式1-1乃至1-3で、 n は0乃至5の整数である。

【請求項2】

前記化学式1で表される化合物は、内部架橋剤総重量に対して1乃至100重量%で含まれる、請求項1に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

10

【請求項3】

前記内部架橋剤は、前記アクリル酸系単量体100重量部に対して0.01乃至5重量部で用いられる、請求項1又は2に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項4】

前記含水ゲル重合体の乾燥は、150乃至200の温度範囲で行われる、請求項1~3のいずれかに記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項5】

前記含水ゲル重合体の乾燥は、10乃至100分間行われる、請求項1~4のいずれかに記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項6】

前記ベース樹脂は、生理食塩水に対する遠心分離保水能(CRC)が50乃至90g/gである、請求項1~5のいずれかに記載の高吸水性樹脂の製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

[関連出願との相互引用]

本出願は、2017年12月8日付韓国特許出願第10-2017-0168683号、2018年1月15日付韓国特許出願第10-2018-0005095号、および2018年11月14日付韓国特許出願第10-2018-0139993号に基づいた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を本明細書の一部

30

【0002】

本発明は、新規な架橋剤化合物を含む高吸水性樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】

【0003】

高吸水性樹脂(Super Absorbent Polymer、SAP)とは、自重の500乃至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り、開発企業ごとにSAM(Super Absorbency Material)、AGM(Absorbent Gel Material)などそれぞれ異なる名称で命名している。このような高吸水性樹脂は、生理用具として実用化し始め、現在は乳幼児用紙おむつや

40

生理用ナプキンなど衛生用品以外に、園芸用土壌保水材、土木・建築用止水材、育苗用シート、食品流通分野における新鮮度保持剤、および湿布用などの材料として広く用いられている。

【0004】

最も多い場合に、このような高吸水性樹脂は、おむつや生理用ナプキンなど衛生材分野で広く用いられているが、このような用途のために水分などに対する高い吸収力を示す必要があり、外部の圧力にも吸収された水分が抜け出してはならず、これに加えて、水を吸収して体積膨張(膨潤)された状態でも形態をよく維持して優れた通液性(permeability)を示す必要がある。

【0005】

50

したがって、高吸水性樹脂が優れた性能を有するためには、最も重要な構成になる重合体であるベース樹脂 (base resin) が高い吸水能を有さなければならない。

【0006】

このようなベース樹脂を作るために、一般に内部架橋剤の存在下でアクリル酸系単量体を重合して重合体内部の架橋密度を調節することができる。内部架橋剤は、アクリル酸系単量体が重合された重合体、つまり、ベース樹脂の内部を架橋させるためのものとして、内部架橋剤の種類および含有量によりベース樹脂の内部架橋密度を調節することができる。ベース樹脂の架橋密度が低ければ吸水能は高くなるが、強度が弱くて後続する工程で形態が維持されないという問題点が発生することがあり、架橋密度が過度に高ければ強度は高くなるが、水分吸水能が落ちることがあり、ベース樹脂の強度および吸水能の観点で適切な架橋密度を調節することが非常に重要である。

10

【0007】

また、アクリル酸単量体を重合して製造した高吸水性樹脂は、アクリル酸の特有の臭いを有しており、おむつなどの衛生用品に使用時、尿 (urine) などの体液排泄時に不快な臭いも伴ってこのような臭いを効果的に減らす機能が要求される。そのために、高吸水性樹脂に多孔性吸着物質を混合して用いる方法が開発されている。

【0008】

しかし、多孔性吸着物質を高吸水性樹脂に混合する場合、臭い低減効果はあるが、吸水能や透過率のような高吸水性樹脂の物性が低下したり、時間により高吸水性樹脂が互いに集まったり固まってしまうケーキング (caking) 現象が起こるといった問題点がある。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、前記のような課題を解決するためのものであり、多孔性吸着物質のような添加剤を別途に用いなくても消臭特性に優れ、基本的な吸水特性に優れた高吸水性樹脂の製造方法を提供することに目的がある。

【課題を解決するための手段】

【0010】

前記目的を達成するために本発明は、酸性基の少なくとも一部が中和したアクリル酸系単量体を内部架橋剤の存在下で架橋重合して含水ゲル重合体を形成する段階；

30

前記含水ゲル重合体を乾燥してベース樹脂を形成する段階；および

表面架橋剤の存在下で、前記ベース樹脂を昇温して前記ベース樹脂に対する表面改質を行う段階を含み、

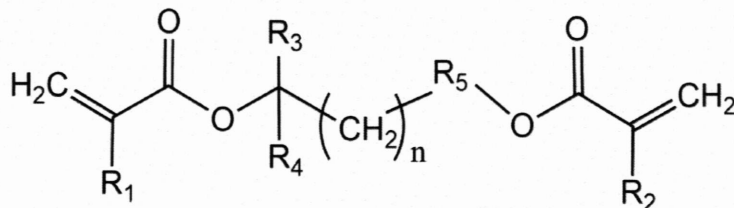
前記内部架橋剤は、下記化学式1で表される化合物を含む、高吸水性樹脂の製造方法を提供する：

【0011】

【化1】

[化学式1]

40



【0012】

前記化学式1で、

R₁およびR₂は、それぞれ独立して、水素またはメチルであり、

50

R₃およびR₄は、それぞれ独立して、水素または炭素数1乃至20のアルキル(alkyl)であり、

R₅は炭素数2乃至10の線状または分枝状のアルケニル(alkenyl)で置換された、炭素数1乃至20の線状または分枝状のアルキレン(alkylene);あるいは炭素数2乃至20の線状または分枝状アルケニレン(alkenylen)であり、
nは0乃至10の整数である。

【0013】

前記化学式1でR₁およびR₂が水素であってもよい。

【0014】

前記化学式1でR₃およびR₄が炭素数1乃至5のアルキルであってもよい。

10

【0015】

化学式1でR₅が炭素数2乃至10のアルケニルで置換された線状または分枝状の炭素数1乃至10のアルキレン、あるいは線状または分枝状の炭素数2乃至10のアルケニレンであってもよい。

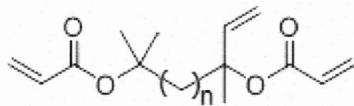
【0016】

前記化学式1は、下記化学式1-1乃至1-3で表される化合物の中で選択されるものであってもよい。

【0017】

【化2】

[化学式1-1]

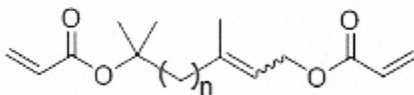


20

【0018】

【化3】

[化学式1-2]

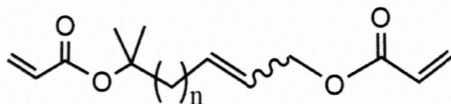


30

【0019】

【化4】

[化学式1-3]



【0020】

前記化学式1-1および1-3で、nは前記化学式1の定義と同意義である。

40

【0021】

前記化学式1で表される化合物は、内部架橋剤総重量に対して1乃至100重量%で含まれてもよい。

【0022】

前記内部架橋剤は、前記アクリル酸系単量体100重量部に対して0.01乃至5重量部で用いられてもよい。

【0023】

前記含水ゲル重合体の乾燥は、150乃至200の温度範囲で行われてもよい。

【0024】

前記含水ゲル重合体の乾燥は、10乃至100分間行われてもよい。

50

【 0 0 2 5 】

前記ベース樹脂は、生理食塩水に対する遠心分離保水能（C R C）が50乃至90 g / gであってもよい。

【 発 明 の 効 果 】

【 0 0 2 6 】

本発明の高吸水性樹脂の製造方法は、新規構造の架橋剤を含んで、優れた吸水物性を示し、消臭特性に優れた高吸水性樹脂を製造することができる。したがって、本発明によれば、消臭特性のための別途の添加剤が不要であるため、製造工程の工程性および経済性を向上させることができる。

【 発 明 を 実 施 す る た め の 形 態 】

10

【 0 0 2 7 】

本発明は、多様な変更を加えることができ、多様な形態を有することができるところ、特定の実施例を例示して下記で詳細に説明する。しかし、これは本発明を特定の開示形態に対して限定しようとするのではなく、本発明の思想および技術範囲に含まれる全ての変更、均等物乃至代替物を含むものと理解されなければならない。

【 0 0 2 8 】

本発明の一実施形態によれば、

酸性基の少なくとも一部が中和したアクリル酸系単量体を内部架橋剤の存在下で架橋重合して含水ゲル重合体を形成する段階；

前記含水ゲル重合体を乾燥してベース樹脂を形成する段階；および

20

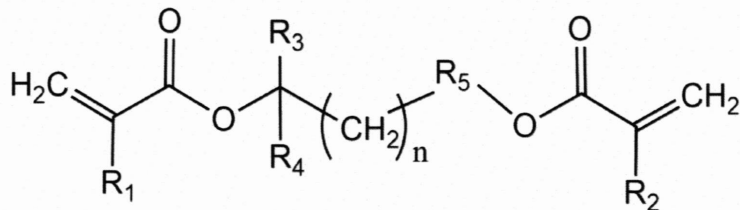
表面架橋剤の存在下で、前記ベース樹脂を昇温して前記ベース樹脂に対する表面改質を行う段階を含み、

前記内部架橋剤は、下記化学式1で表される化合物を含む、高吸水性樹脂の製造方法が提供される：

【 0 0 2 9 】

【 化 5 】

[化学式1]



30

【 0 0 3 0 】

前記化学式1で、

R₁およびR₂は、それぞれ独立して、水素またはメチルであり、

R₃およびR₄は、それぞれ独立して、水素または炭素数1乃至20のアルキル（alkyl）であり、

R₅は炭素数2乃至10の線状または分枝状のアルケニル（alkenyl）で置換された、炭素数1乃至20の線状または分枝状のアルキレン（alkylene）；あるいは炭素数2乃至20の線状または分枝状アルケニレン（alkenylene）であり、

40

nは0乃至10の整数である。

【 0 0 3 1 】

参考までに、本発明の明細書で「重合体」、または「架橋重合体」は、アクリル酸系単量体が前記化学式1の架橋剤化合物を含む内部架橋剤の存在下で重合された状態であることを意味し、全ての水分含有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、重合後に乾燥前状態のものであって、含水率（水分含有量）が約40重量%以上の重合体を含水ゲル重合体と称することができる。

【 0 0 3 2 】

50

また、「ベース樹脂」または「ベース樹脂粉末」は、前記重合体を乾燥および粉碎してパウダー（powder）形態で作ったものであって、表面架橋段階を行う前の重合体で、重合体表面に架橋構造が形成されていない状態の重合体を意味する。

【0033】

前記化学式1で表される架橋剤化合物は、熱分解性内部架橋剤であって、前記化学式1の化合物とアクリル酸系単量体が架橋重合された重合体の内部架橋構造は、熱により（例えば、150以上で）分解され得る。これによって、アクリル酸系単量体を前記化学式1の架橋剤化合物を含む内部架橋剤の存在下で架橋重合すれば熱分解性内部架橋構造が導入された架橋重合体を提供することができる。

【0034】

以降、このような架橋重合体を表面架橋工程のように高温の後続工程に導入すれば、架橋重合体内の前記化学式1の化合物由来の架橋構造は少なくとも一部が分解される。これによって、架橋重合体内の内部架橋密度は減少するようになる。反面、架橋重合体表面は、表面架橋剤により追加架橋されて外部架橋密度は増加するようになる。したがって、前記化学式1で表される架橋剤化合物の存在下でアクリル酸単量体の架橋重合を行ってベース樹脂を製造し、このベース樹脂に対して表面架橋のような後続工程を経ると、架橋重合体内の内部架橋構造は分解され、架橋重合体の表面は追加架橋されて樹脂の内部から外部に行くほど架橋密度が増加する高吸水性樹脂が得られる。

【0035】

このように製造された高吸水性樹脂は、既存の高吸水性樹脂のベース樹脂よりも一層減少した内部架橋密度を有することができる。これによって、前記高吸水性樹脂は、既存の高吸水性樹脂に比べて相対的に向上した保水能を示すことができる。また、前記高吸水性樹脂は、内部架橋結合が分解された後、あるいは分解されながら表面架橋が行われて既存の高吸水性樹脂に比べてより厚い表面架橋層を有することができる。これによって、前記高吸水性樹脂は、優れた加圧下吸水能を示すことができる。したがって、一実施形態の高吸水性樹脂は、内部から外部に行くほど架橋密度が増加することによって、保水能および加圧吸収能が互いに反比例関係にあるという既存の常識とは異なり、保水能および加圧吸収能などの諸般物性が共に向上して全て優れた特性を示すことができる。

【0036】

以下、一実施形態の高吸水性樹脂の製造方法についてより詳細に説明する。

【0037】

前記含水ゲル重合体を形成する段階では、酸性基の少なくとも一部が中和したアクリル酸系単量体、前記化学式1の化合物を含む内部架橋剤および重合開始剤を含むモノマー組成物を架橋重合して含水ゲル重合体を形成する。

【0038】

前記アクリル酸系単量体は、下記化学式2で表される化合物である：

[化学式2]

R - COOM

前記化学式2で、

Rは不飽和結合を含む炭素数2乃至5のアルキルグループであり、

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。

【0039】

好ましくは、前記アクリル酸系単量体は、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらの1価金属塩、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種以上を含む。

【0040】

ここで、前記アクリル酸系単量体は、酸性基を有し、前記酸性基の少なくとも一部が中和したものであってもよい。前記アクリル酸の中和程度は、約50乃至95モル%、あるいは約60乃至85モル%に調節されてもよく、このような範囲内で中和時に析出のおそれなく保水能に優れた高吸水性樹脂を提供することができる。もし、前記中和度が過度に

10

20

30

40

50

高ければ中和した単量体が析出されて重合が円滑に行われ難いことがあり、反対に中和度が過度に低ければ高分子の吸水力が大きく落ちるだけでなく、取り扱い難い弾性ゴムのような性質を示すことができる。

【0041】

前記アクリル酸系単量体を含むモノマー組成物の中で、前記アクリル酸系単量体の濃度は、後述する各原料物質、重合開始剤および溶媒などを含むモノマー組成物全体に対して約20乃至約60重量%、あるいは約25乃至約50重量%になることができ、重合時間および反応条件などを考慮して適切な濃度になることができる。ただし、前記単量体の濃度が過度に低くなれば高吸水性樹脂の収率が低くなり、経済性に問題が生じることがあり、反対に濃度が過度に高くなれば単量体の一部が析出されたり、重合された含水ゲル重合体の粉碎時に粉碎効率が低く示されるなど、工程上問題が生じることがあり、高吸水性樹脂の物性が低下することがある。

10

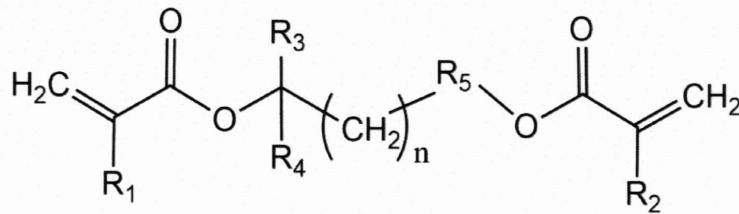
【0042】

本発明において、モノマー組成物は、前記アクリル酸系単量体が重合された重合体の内部を架橋させるために内部架橋剤を含む。内部架橋剤は、前記重合体の表面を架橋させるための表面架橋剤とは区分される。本発明では前記内部架橋剤として下記化学式1の化合物を含む。

【0043】

【化6】

[化学式1]



20

【0044】

前記化学式1で、

R_1 および R_2 は、それぞれ独立して、水素またはメチルであり、

30

R_3 および R_4 は、それぞれ独立して、水素または炭素数1乃至20のアルキル(alkyl)であり、

R_5 は炭素数2乃至10の線状または分枝状のアルケニル(alkenyl)で置換された、炭素数1乃至20の線状または分枝状のアルキレン(alkylene);あるいは炭素数2乃至20の線状または分枝状アルケニレン(alkenylene)であり、 n は0乃至10の整数である。

【0045】

本明細書において「アルキル(alkyl)」は、1乃至20個、好ましくは1乃至10個、より好ましくは1乃至5個の炭素原子の線状または分枝状の飽和された1価炭化水素を意味する。アルキルの例としては、メチル、エチル、プロピル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 $tert$ -ブチル、 sec -ブチル、1-メチル-ブチル、1-エチル-ブチル、 n -ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、 $tert$ -ペンチル、 n -ヘキシル、イソヘキシル、1-メチルペンチル、2-メチルペンチル、4-メチル-2-ペンチル、3,3-ジメチルブチル、2-エチルブチル、 n -ヘブチル、1-メチルヘキシル、 n -オクチル、 $tert$ -オクチル、1-メチルヘブチル、2-エチルヘキシル、2-プロピルペンチル、 n -ノニル、2,2-ジメチルヘブチル、1-エチル-プロピル、1,1-ジメチル-プロピル、2-メチルペンチル、4-メチルヘキシル、5-メチルヘキシルなどが挙げられるが、本発明はこれに限定されるのではない。

40

【0046】

本明細書において「アルキレン(alkylene)」は、1乃至20個、好ましくは

50

1乃至10個、より好ましくは1乃至5個の炭素原子の線状または分枝状の飽和された2価炭化水素を意味する。アルキレンの例としては、メチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン、ヘプチレン、オクチレンなどが挙げられるが、本発明はこれに限定されるのではない。

【0047】

本明細書において「アルケニル(alkenyl)」は、一つ以上の炭素-炭素二重結合を含む2乃至20個、好ましくは2乃至10個、より好ましくは2乃至6個の炭素原子の線状または分枝状の1価炭化水素を意味する。アルケニルは、炭素-炭素二重結合を含む炭素原子を通じて、および/または飽和された炭素原子を通じて結合されてもよい。アルケニルの例としては、アリル、1-プロフェニル、イソプロフェニル、1-ブテニル、2-ブテニル、3-ブテニル、1-ペンテニル、2-ペンテニル、3-ペンテニル、3-メチル-1-ブテニル、1,3-ブタジエニルなどが挙げられるが、本発明はこれに限定されるのではない。

10

【0048】

本明細書において「アルケニレン(alkenylene)」は、一つ以上の炭素-炭素二重結合を含む2乃至20個、好ましくは2乃至10個、より好ましくは2乃至6個の炭素原子の線状または分枝状の2価炭化水素を意味する。アルケニレンは、炭素-炭素二重結合を含む炭素原子を通じて、および/または飽和された炭素原子を通じて結合されてもよい。アルケニレンの例としては、エテニレン、プロフェニレン、ブテニレンなどが挙げられるが、本発明はこれに限定されるのではない。

20

【0049】

前記化学式1の架橋剤化合物は、ジ(メト)アクリレート系誘導体化合物であって、新規な構造を有する。

【0050】

本発明の一実施例によれば、前記R₁およびR₂は水素であってもよい。

【0051】

本発明の一実施例によれば、前記R₃およびR₄は炭素数1乃至5のアルキルであってもよい。好ましくは、前記R₃およびR₄はメチルであってもよい。

【0052】

本発明の一実施例によれば、前記R₅は炭素数2乃至10のアルケニルで置換された線状または分枝状の炭素数1乃至10のアルキレンであるか、あるいは線状または分枝状の炭素数2乃至10のアルケニレンであってもよい。例えば、前記R₅は3-メチル-2-ヘキシレン(3-methyl-2-hexylene)、3-メチル-1-ヘキシレン(3-methyl-1-hexylene)、4,8-ジメチル-ウンデカ-3,7-ジエニレン(4,8-dimethylundeca-3,7-dienylene)などになることができるが、本発明はこれに限定されるのではない。

30

【0053】

本発明の一実施例によれば、前記nは0乃至10の整数であってもよい。好ましくは、前記nは0乃至5、または0乃至3の整数であってもよい。

【0054】

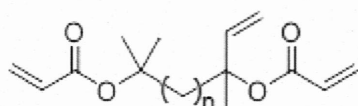
本発明の一実施例によれば、前記化学式1で表される化合物は、下記化学式1-1乃至1-3で構成される群より選択されるいずれか一つであってもよいが、本発明はこれに限定されるのではない。

40

【0055】

【化7】

[化学式1-1]

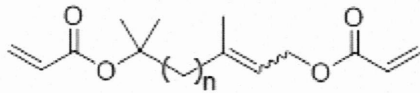


50

【0056】

【化8】

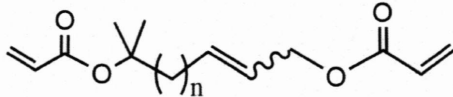
[化学式1-2]



【0057】

【化9】

[化学式1-3]



【0058】

前記化学式1-1および1-3で、nは前記化学式1の定義と同意義である。

【0059】

前記化学式1で表される化合物の用途は、これに制限されるのではないが、アクリル酸系単量体と重合時に架橋剤として用いられてもよい。具体的に、前記化学式1で表される化合物は、アクリル酸系単量体の重合段階で架橋剤として役割を果たすことができ、後のベース樹脂の加工工程で高温に露出されると分解されながら特有の香りを出して消臭性能

10

20

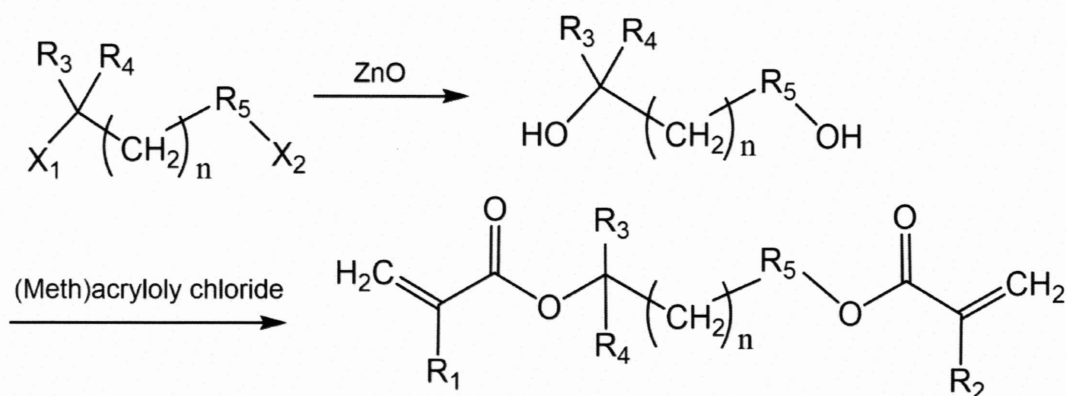
【0060】

一方、前記化学式1の架橋剤化合物は、知られた有機合成方法により製造することができ、例えば下記反応式1のような方法で製造することができるが、本発明はこれに制限されるのではない。

【0061】

【化10】

[反応式1]



30

40

【0062】

前記反応式1で、R₁乃至R₅、およびnは前記化学式1の定義と同意義であり、X₁およびX₂はハロゲンである。

【0063】

本発明の一実施例によれば、前記化学式1が前記化学式1-1または1-2の化合物である時、本発明はこれに制限されるのではないが、次のような方法で製造されてもよい。

【0064】

まず、ミルセン(myrcene)またはゲラニオール(geraniol)を出発物質とし、これにハロゲン基を導入する。次に、ハロゲン基をヒドロキシ基で置換してジオール(diol)を製造する。そして、前記ジオールにアクリロイル基を導入して前記化

50

学式 1 - 1 および 1 - 2 の混合物をで得てこれらを分離する。

【 0 0 6 5 】

前記ミルセンおよびゲラニオールは、テルペン (t e r p e n e) の誘導体化合物である。テルペンは、動植物に広く分布されている可燃性の不飽和炭化水素であって、一般式 (C₅H₈)_k (k ≥ 2) を有する炭化水素である。テルペンは、分子内にイソプレン (C₅H₈) 単位体の数により分類し、モノテルペン (C₁₀H₁₆) は 2 個、セスキテルペン (C₁₅H₂₄) は 3 個、ジテルペン (C₂₀H₃₂) は 4 個のイソプレン単位体をそれぞれ有している。モノテルペン、セスキテルペン、ジテルペンは植物の精油 (e s s e n t i a l o i l) に多く存在し、香料の原料や医薬品、化学工業の原料として用いられる。また、テルペン、テルペンアルコール、テルペンアルデヒド、テルペンケトン、酸化テルペン、テルペンラクトンなどを総称してテルペノイドともする。

10

【 0 0 6 6 】

ミルセン (m y r c e n e) は、モノテルペンの一種で、ホップ、レモングラス、タイム、パーペナ、およびベイ葉を含む多数の植物でエッセンシャルオイルで豊富に発見され、特有のハブ香がする。

【 0 0 6 7 】

ゲラニオール (g e r a n i o l) は、モノテルペノイドの一種で、ゼラニウム、レモンなど多様なエッセンシャルオイルにも含まれている。水には溶解されないが、大部分の最も一般的な有機溶媒には簡単に溶解され、バラ香のような香りがする。

【 0 0 6 8 】

前記ミルセンまたはゲラニオールのような天然テルペンを出発物質として化学式 1 の化合物を製造し、これを架橋剤として用いて重合体を架橋する場合、前記架橋剤が高温で分解される時、元来のミルセンまたはゲラニオールの香りがするため、別途の添加剤なしにも消臭効果を得ることができ、香りを発現することができる。

20

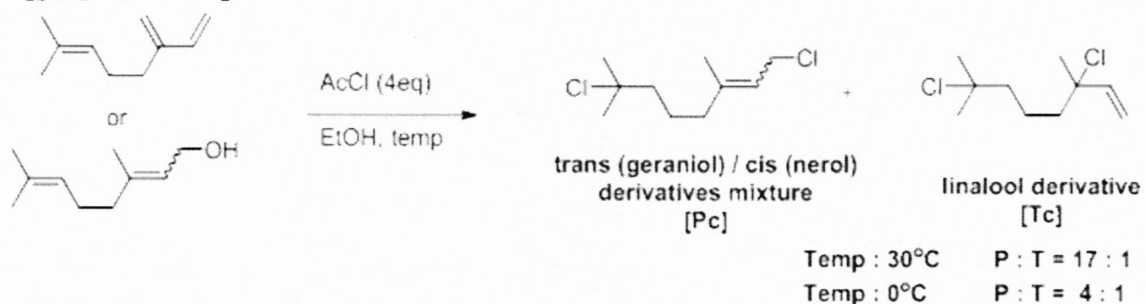
【 0 0 6 9 】

より具体的に、本発明の一実施例によれば、前記化学式 1 - 1 および 1 - 2 の架橋剤化合物は、下記のような反応式 2 - 1 および 3 により製造されてもよい。

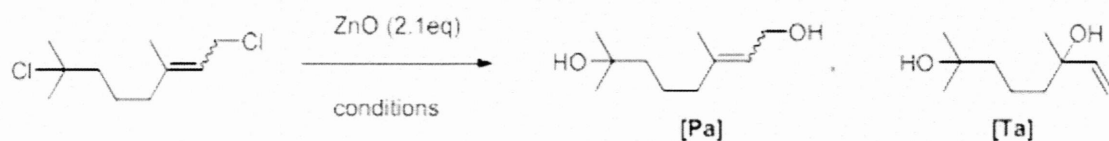
【 0 0 7 0 】

【化 1 1】

[反応式 2 - 1]



30



40

【 0 0 7 1 】

前記反応式 2 - 1 で、ミルセンまたはゲラニオール 1 当量をエタノールに溶かした後に攪拌する。反応温度を 0 乃至 30 に維持しながらアセティッククロライド (a c e t i c c h l o r i d e 、 4 当量) を徐々に滴加して (d r o p w i s e) 投入する。T L C を利用してジクロロネート (d i c h l o r o n a t e) 化合物への反応転換を確認し、反応終結が確認されると溶媒および未反応物を減圧蒸発させて除去する。得られたジクロ

50

ロネート化合物（PcとTcの混合物）は特別な追加精製なしに次の反応に用いる。得られたジクロロネート混合物を約80%純度のアセトン水溶液（aq. acetone）に入れて約2.1当量の酸化亜鉛（ZnO）を投入した後、100の温度で還流（reflux）する。

【0072】

TLCを利用してジオール化合物への反応転換および終結が確認されると温度を常温に冷却する。その後、固体沈殿物を濾過フィルターを利用して除去し、残ったアセトンを減圧蒸発して除去する。残った有機物と少量の水を分別蒸溜を通じて除去して所望するジオール化合物（PaとTaの混合物）を得ることができる。前記反応式2-1によりジオール化合物を製造した時、化合物Paに比べて化合物Taの量が増加することを確認できる。

10

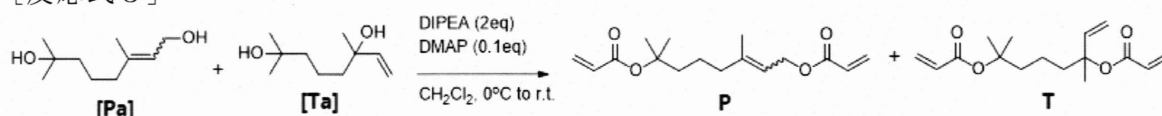
【0073】

次に、前記PaとTaの混合物に対して下記反応式3によりアクリロイル基を導入することができる。

【0074】

【化12】

[反応式3]



20

【0075】

前記反応式3で、前記PaとTaの混合物をCH₂Cl₂（1.0M）に溶かして攪拌しながら0に温度を下げる。トリエチルアミン（triethylamine、TEA）あるいはN,N-ジイソプロピルエチルアミン（N,N-Diisopropylethylamine、DIPEA）2当量と4-ジメチルアミノピリジン（4-dimethylaminopyridine、DMAP）0.1当量を入れた後、アクリロイルクロライド（acryloyl chloride）2当量を徐々に添加する。添加が完了した後、反応温度を常温に上昇させ、約4～約12時間攪拌する。反応が終結した後、反応溶媒をセライトパッド（celite pad）を通じてフィルターし、溶媒を真空条件で除去する。残った有機物を水と酢酸エチル（ethyl acetate）を利用して抽出し、有機物層に残った水分を硫酸ナトリウム（Na₂SO₄）を利用して除去する。固体状をフィルターで除去し、残った有機溶媒を真空状態で除去すれば所望するP（化学式1-2化合物）とT（化学式1-1化合物）を得ることができる。

30

【0076】

前記得られた化学式1-1および1-2の化合物は、分離、精製して用いたり、または分離せずに混合物状態で用いることができる。

【0077】

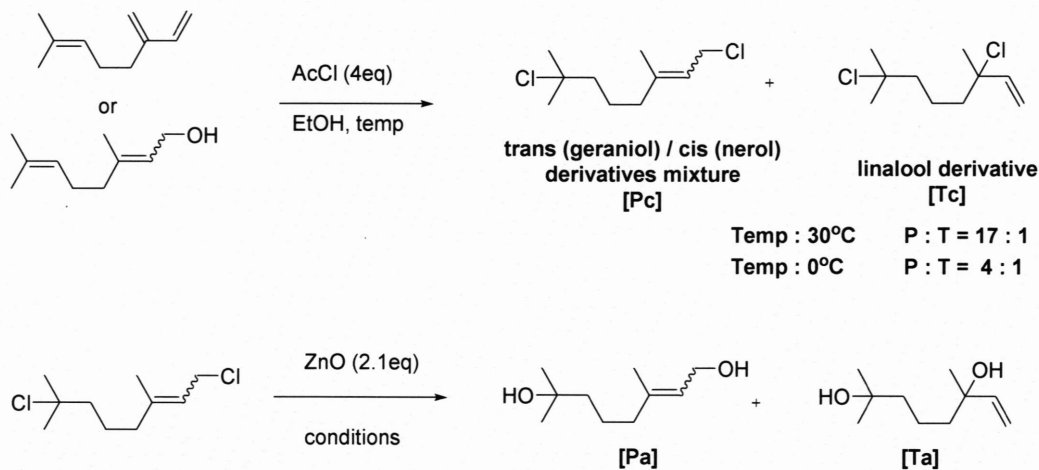
本発明の他の一実施例によれば、前記化学式1-1および1-2の架橋剤化合物は、下記のような反応式2-2および3により製造されてもよい。

40

【0078】

【化 1 3】

[反応式 2 - 2]



10

【0079】

前記反応式 2 - 2 で、ジクロロネート (dichloronate) 化合物への反応までは前記反応式 1 と同様にする。次に、Cl を OH で置換する反応において、得られたジクロロネート混合物を酢酸 (acetic acid) に入れて約 2 . 1 当量の酸化亜鉛 (ZnO) を投入した後、常温で攪拌する。

20

【0080】

TLC を利用して反応の転換を確認し、終結が確認されると固体沈殿物を濾過フィルターを利用して除去し、残った酢酸を減圧蒸発して除去する。残った有機物にメタノールを入れて約 2 当量の炭酸カリウム (K_2CO_3) を添加した後、還流しながら攪拌する。TLC を利用して反応の転換をチェックし、反応の終結が確認されると反応温度を常温に冷却する。メタノールを減圧蒸発して除去した後、残った有機物を減圧蒸留すればジオール化合物 (Pa と Ta の混合物) を得ることができる。一方、前記反応式 2 - 2 による時、化合物 Ta に比べて化合物 Pa の量が増加して実質的には化合物 Pa のみが検出されることを確認できる (Pa 化合物 : Ta 化合物の molar ratio が 25 : 1 以上)。

30

【0081】

次に、前記 Pa と Ta の混合物に対して前記反応式 3 によりアクリロイル基を導入することができる。

【0082】

以降、同様に前記で得られた化学式 1 - 1 および 1 - 2 の化合物は、分離、精製して用いたり、または分離せずに混合物状態で用いることができる。

【0083】

また、本発明の製造方法において、内部架橋剤は、前記化学式 1 の架橋剤化合物以外に従来に知られた内部架橋剤をさらに含むことができる。

【0084】

このような従来の内部架橋剤としては、分子内に 2 個以上の架橋性官能基を含む化合物を用いることができる。前記従来の内部架橋剤の具体的な例としては、N, N' - メチレンビスアクリルアミド、トリメチルロールプロアントリ (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、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、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ヘキサジオールジ (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

40

50

エーテル、プロピレングリコール、グリセリン、およびエチレンカーボネートからなる群より選択された1種以上を用いることができるが、本発明はこれに限定されるのではない。

【0085】

一方、本発明で目的とする高吸水性樹脂の保水能および消臭特性を確保するために、前記化学式1で表される化合物は、内部架橋剤総重量に対して1乃至100重量%、または50乃至100重量%で含まれてもよい。

【0086】

そして、前記内部架橋剤は、前記アクリル酸系単量体100重量部に対して0.01乃至5重量部、0.01乃至3重量部、0.1乃至3重量部あるいは0.2乃至1.5重量部10
部で用いられてもよい。この時、前記アクリル酸系単量体の含有量は、酸性基を有する単量体の酸性基が中和される前のアクリル酸系単量体重量を基準とする。例えば、アクリル酸系単量体がアクリル酸を含む場合、アクリル酸を中和させる前の単量体重量を基準に内部架橋剤の含有量を調節することができる。

【0087】

また、前記内部架橋剤は、前記単量体混合物に対して適切な濃度で用いられてもよい。

【0088】

前記内部架橋剤は、前述した範囲内に用いられて適切な架橋密度勾配を有して保水能および加圧吸収能が同時に向上した高吸水性樹脂を提供することができる。

【0089】

前記一実施形態の高吸水性樹脂製造方法において、重合時に用いられる重合開始剤は、高吸水性樹脂の製造に一般に用いられるものであれば特に限定されない。20

【0090】

具体的に、前記重合開始剤は、重合方法により熱重合開始剤またはUV照射による光重合開始剤を用いることができる。ただし、光重合方法によっても、紫外線照射などの照射により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従ってある程度の熱が発生するため、追加的に熱重合開始剤を含むこともできる。

【0091】

前記光重合開始剤は、紫外線のような光によりラジカルを形成することができる化合物であればその構成の限定なしに用いられてもよい。30

【0092】

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用いることができる。一方、アシルホスフィンの具体的な例として、商用の lucirin TPO、つまり、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 (Diphenyl (2,4,6-trimethyl-benzoyl) phosphine oxide) を用いることができる。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によく明示されており、前述した例に限定されない。40

【0093】

前記光重合開始剤は、前記モノマー組成物に対して約0.01乃至約1.0重量%の濃度で含まれてもよい。このような光重合開始剤の濃度が過度に低い場合、重合速度が遅くなることがあり、光重合開始剤の濃度が過度に高ければ高吸水性樹脂の分子量が小さく、物性が不均一になることがある。50

【0094】

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開始剤群より選択される一つ以上を用いることができる。具体的に、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 - imidazolyl) propane] dihydrochloride)、4, 4 - アゾビス - (4 - シアノ吉草酸) (4, 4 - azobis - (4 - cyanovale ric acid)) などがある。より多様な熱重合開始剤については Odian の著書である “Principle of Polymerization (Wiley, 1981)” p 203 によく明示されており、前述した例に限定されない。

10

【0095】

前記熱重合開始剤は、前記単量体混合物に対して約 0.001 乃至約 2.0 重量%の濃度で含まれてもよい。このような熱重合開始剤の濃度が過度に低い場合、追加的な熱重合がほとんど起こらないため、熱重合開始剤の追加による効果が微々になることがあり、熱重合開始剤の濃度が過度に高ければ高吸水性樹脂の分子量が小さく、物性が不均一になることがある。

20

【0096】

前記単量体混合物は、必要に応じて増粘剤 (thickener)、可塑剤、保存安定剤、酸化防止剤などの添加剤をさらに含むことができる。

【0097】

前述した水溶性エチレン系不飽和単量体、内部架橋剤、無機物、重合開始剤および添加剤のような原料物質は、溶媒に溶解された形態で準備されてもよい。

30

【0098】

この時、用いることができる前記溶媒は、前述した成分を溶解することができればその構成の限定なしに用いることができ、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で選択された 1 種以上を組み合わせ用いることができる。

40

【0099】

前記溶媒は、モノマー組成物の総含有量に対して前述した成分を除いた残量で含まれてもよい。

【0100】

一方、このようなモノマー組成物を熱重合または光重合して含水ゲル状重合体を形成する方法も通常使用される重合方法であれば、特に構成の限定がない。

【0101】

具体的に、重合方法は、重合エネルギー源により大きく熱重合および光重合に区分される。通常、熱重合を行う場合、ニーダー (kneader) のような攪拌軸を有する反応

50

器で行われてもよい。また、熱重合を行う場合、前記内部架橋剤が熱により分解されないように約80以上そして約110未満の温度で行われてもよい。前述した範囲の重合温度を達成するための手段は特に限定されず、前記反応器に熱媒体を供給したり、熱源を直接供給して加熱することができる。使用可能な熱媒体の種類としては、スチーム、熱風、熱い油のような昇温した流体などを用いることができるが、これに限定されるのではなく、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切に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、電気を通じた加熱、ガスを通じた加熱方法が挙げられるが、前述した例に限定されるのではない。

【0102】

反面、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てもよいが、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。

10

【0103】

一例として、前述のように攪拌軸を備えたニーダー(kneader)のような反応器に、熱媒体を供給したり反応器を加熱して熱重合を行う場合、反応器排出口で排出される含水ゲル重合体を得ることができる。このように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り、数センチメートル乃至数ミリメートルの大きさで得られる。具体的に、得られる含水ゲル重合体の大きさは、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り多様に現れ得る。

【0104】

また、前述のように移動可能なコンベヤー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より変わるが、通常約0.5乃至約10cmの厚さを有するシート状の重合体得られるようにモノマー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にモノマー組成物を供給する場合、生産効率が低くて好ましくなく、シート状の重合体の厚さが10cmを超える場合には、過度に厚い厚さにより、重合反応が厚さ全体にかけて均一に起こらないことがある。

20

【0105】

前記モノマー組成物の重合時間は、特に限定されず、約30秒乃至60分に調節されてもよい。

30

【0106】

この時、このような方法で得られた含水ゲル状重合体の通常の水率は、約40乃至約80重量%であってもよい。一方、本明細書全体で「含水率」は、含水ゲル状重合体全体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、赤外線加熱を通じて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に定義する。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で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20分に設定して、含水率を測定する。

【0107】

次に、得られた含水ゲル状重合体を乾燥する段階を行う。

40

【0108】

この時、必要に応じて前記乾燥段階の効率を上げるために乾燥前に粗粉碎する段階をさらに経ることができる。

【0109】

この時、使用される粉碎機は、構成の限定はないが、具体的に、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)、回転切断式粉碎機(Rotary cutter mill)、切断式粉碎機(Cutter mill)、円板粉碎機(Disc mill)、断片破砕機(Shred crusher)、破砕機(Crusher)、チョッパー(chopper)および円板式切断機(Disc cutter

50

)からなる粉碎機器群より選択されるいずれか一つを含むことができるが、前述した例に限定されない。

【0110】

この時、粉碎段階は、含水ゲル状重合体の粒径が約2乃至約10mmになるように粉碎することができる。

【0111】

粒径を2mm未満に粉碎することは、含水ゲル状重合体の高い含水率により技術的に容易でなく、また粉碎された粒子間に互いに凝集する現象が現れることもある。一方、粒径が10mm超過に粉碎する場合、後で行われる乾燥段階の効率増大効果が微々である。

【0112】

前記のように粉碎されたり、あるいは粉碎段階を経ていない重合直後の含水ゲル状重合体に対して乾燥を行う。この時、前記乾燥段階の乾燥温度は、約150乃至約250であってもよい。乾燥温度が150未満である場合、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おそれがあり、乾燥温度が250を超える場合、過度に重合体表面のみが乾燥されて、後で行われる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おそれがある。したがって、好ましくは、前記乾燥は約150乃至約200の温度で、より好ましくは約160乃至約190の温度で行われてもよい。

【0113】

一方、乾燥時間の場合には、工程効率などを考慮して、約10乃至約90分間行われてもよいが、これに限定されない。

【0114】

前記乾燥段階の乾燥方法も含水ゲル状重合体の乾燥工程として通常使用されるものであれば、その構成の限定なしに選択して使用されてもよい。具体的に、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。このような乾燥段階進行後の重合体の含水率は、約0.1乃至約10重量%であってもよい。

【0115】

次に、このような乾燥段階を経て得られた乾燥された重合体を粉碎する段階を行う。

【0116】

粉碎段階後に得られる重合体粉末は、粒径が約150乃至850 μ mであってもよい。このような粒径に粉碎するために使用される粉碎機は、具体的に、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)などを用いることができるが、前述した例に発明が限定されるのではない。

【0117】

そして、このような粉碎段階以降に最終製品化される高吸水性樹脂粉末の物性を管理するために、粉碎後に得られる重合体粉末を粒径により分級する別途の過程を経ることができ、前記重合体粉末を粒径範囲により一定の重量比になるように分級することができる。

【0118】

前記のように製造されたベース樹脂は、生理食塩水に対する遠心分離保水能(CRC)が約50乃至90g/g、または60乃至85g/gであってもよい。前記生理食塩水に対する遠心分離保水能(CRC)は、EDANA法NWS P 241.0.R2の方法により測定され得る。

【0119】

一方、前述した分級段階を経てベース樹脂を粉末形態で得た後は、表面架橋剤の存在下で、前記ベース樹脂を昇温して前記ベース樹脂に対する表面改質を行う。

【0120】

一般的な高吸水性樹脂の製造方法において、乾燥、粉碎および分級された重合体、つまり、ベース樹脂に表面架橋剤を含む表面架橋溶液を混合した後、これら混合物に熱を加え

10

20

30

40

50

て昇温することによって前記粉碎された重合体に対して表面架橋反応を行う。

【0121】

前記表面架橋段階は、表面架橋剤の存在下で前記粉碎された重合体の表面に架橋反応を誘導することによって、より向上した物性を有する高吸水性樹脂を形成させる段階である。このような表面架橋を通じて前記粉碎および分級された重合体粒子の表面には表面架橋層（表面改質層）が形成される。

【0122】

一般に、表面架橋剤は、ベース樹脂粒子の表面に塗布されるため、表面架橋反応はベース樹脂粒子の表面上で起こり、これは粒子内部には実質的に影響を与えずに粒子の表面上での架橋結合性は改善させる。したがって、表面架橋された高吸水性樹脂粒子は、ベース樹脂表面の架橋重合体が追加架橋されて内部よりも表面付近で一層高い架橋結合度を有する。

10

【0123】

一方、前記表面架橋剤としては、ベース樹脂が有する官能基と反応可能な化合物を用い、一例として多価アルコール系化合物、多価エポキシ系化合物、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産物、オキサゾリン化合物類、またはアルキレンカーボネート系化合物などを特別な制限なしに全て用いることができる。

【0124】

具体的に、多価アルコール系化合物の例としては、ジ -、トリ -、テトラ - またはポリエチレングリコール、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種以上を用いることができる。

20

【0125】

また、多価エポキシ系化合物としては、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を用いることができ、ポリアミン化合物としては、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etra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種以上を用いることができる。

30

【0126】

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を用いることができる。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を用いることができる。

【0127】

そして、アルキレンカーボネート系化合物としては、エチレンカーボネートなどを用いることができる。これらをそれぞれ単独で用いたり互いに組み合わせて用いることもできる。

40

【0128】

前記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より適切に選択されてもよいが、通常ベース樹脂100重量部に対して、約0.001乃至約5重量部、好ましくは約0.01乃至約3重量部、より好ましくは約0.05乃至約2重量部を用いることができる。

【0129】

表面架橋剤の含有量が過度に少なければ、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の進行により保水能などの吸水特性低下が現れ得る。

【0130】

50

また、前記表面架橋剤をベース樹脂粉末に添加する方法についてはその構成の限定はない。例えば、表面架橋剤とベース樹脂粉末を反応槽に入れて混合したり、ベース樹脂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ーにベース樹脂粉末と表面架橋剤を連続的に供給して混合する方法などを用いることができる。

【0131】

前記表面架橋剤の添加時、追加で水を共に混合して表面架橋溶液の形態で添加することができる。水を添加する場合、表面架橋剤が重合体に均一に分散され得るという利点がある。この時、追加される水の含有量は、表面架橋剤の均一な分散を誘導し、重合体粉末の集まり現象を防止すると同時に表面架橋剤の表面浸透の深さを最適化するための目的で、重合体100重量部に対して、約1乃至約10重量部の比率で添加されることが好ましい

10

【0132】

一方、前記ベース樹脂、および表面架橋溶液の混合物に熱を加えて昇温することによって前記ベース樹脂に対して表面改質段階を行う。

【0133】

前記表面改質段階は、表面架橋剤の種類によりよく知られた条件下で行うことができ、例えば、100乃至200の温度で20分間乃至60分間行うことができる。より具体的な一例において、前記表面架橋剤が多価エポキシ系化合物である場合、約120乃至約180、あるいは約120乃至約150の温度で約10乃至約50分、あるいは約20乃至約40分間加熱させることによって行うことができる。前記表面改質段階の温度が100未満であるか、反応時間が過度に短い場合、表面架橋反応が良好に起こらず、透過度が低くなることもあり、200を超えたり反応時間が過度に長い場合、保水能が低下するという問題が発生することがある。

20

【0134】

表面改質反応のための昇温手段は、特に限定されない。熱媒体を供給したり、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、熱い油のような昇温した流体などを用いることができるが、本発明はこれに限定されるのではなく、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切に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、電気を通じた加熱、ガスを通じた加熱方法が挙げられるが、前述した例に本発明が限定されるのではない。

30

【0135】

前述のように、本発明により製造される高吸水性樹脂は、前記化学式1の新規な架橋剤化合物の特性により熱分解性内部架橋構造の一部が重合工程後の高温の後続工程で一部分解されて内部から外部に行くほど架橋密度が増加する形態を有することによって、保水能と加圧吸収能などの諸般物性が共に向上した非常に優れた特性を示すことができる。また、前記架橋剤化合物の構造的特性による特有の香りによって、別途の添加剤がなくても高吸水性樹脂特有の臭いおよび/または衛生用品として使用時に発生する悪臭を低減する消臭性能を示し、優れた使用感を提供することができる。

40

【0136】

これによって、前記高吸水性樹脂は、高温の生産工程を経ても優れた吸水諸般物性と臭い特性を示すおむつなど衛生用品を提供することができる。

【0137】

具体的に、前記のように製造された高吸水性樹脂は、生理食塩水に対する遠心分離保水能(CRC)が約40乃至90g/g、または45乃至85g/gであってもよい。前記生理食塩水に対する遠心分離保水能(CRC)は、EDANA法NWSP 241.0.R2の方法により測定され得る。

【0138】

以下、本発明の具体的な実施例を通じて、発明の作用および効果をより詳述する。ただし、このような実施例は、発明の例示として提示されたものに過ぎず、これによって発明

50

の権利範囲が決められるのではない。

【 0 1 3 9 】

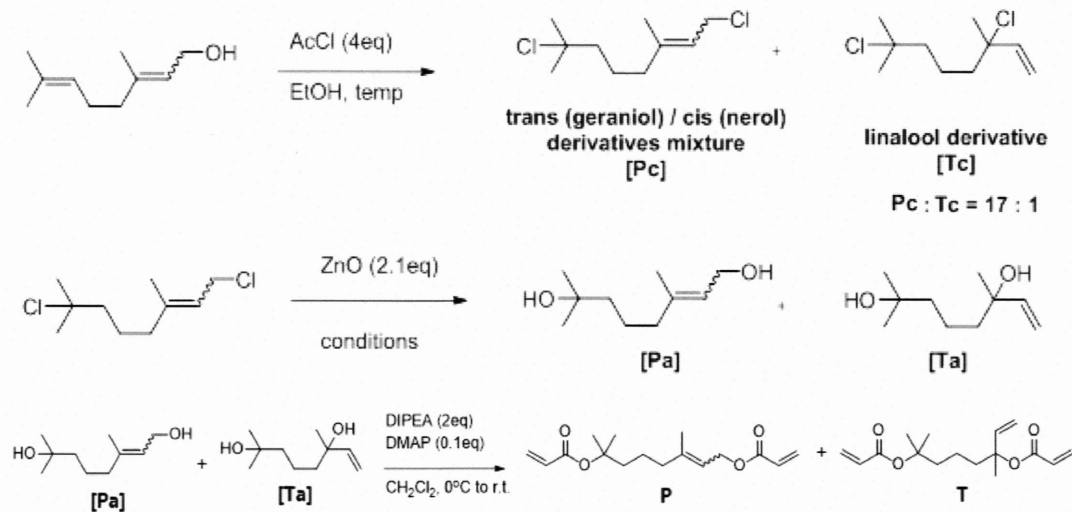
< 実施例 >

< 架橋剤化合物の合成実施例 >

(合成例 1)

【 0 1 4 0 】

【 化 1 4 】



【 0 1 4 1 】

(合成例 1 - 1)

ゲラニオール (geraniol) 408.7g をエタノール 700ml に溶かした後に攪拌した。反応温度を 30 に維持しながらアセチクロライド (acetic chloride) (942g、856.4ml、4 当量) を徐々に滴加して (dropwise) 投入した。TLC を利用して反応の転換 (conversion) を確認し、反応終結が確認されると溶媒および未反応物を減圧蒸発させて除去した。得られたジクロロネート化合物 (Pc と Tc の混合物) は追加精製なしに次の反応に用いた。

【 0 1 4 2 】

Pc (CDCl₃, 500MHz) : 5.50-5.45 (m, 1H), 4.13 - 4.07 (m, 2H), 2.16 - 2.06(m, 2H), 1.83 - 1.53 (m, 13H)

Tc (CDCl₃, 500MHz) : 6.00 (dd, J = 16.87, 11.00, 1H), 5.27 (d, J = 16.87, 1H), 5.12 (d, J = 11.00, 1H), 2.16 - 2.06 (m, 2H), 1.83 - 1.53 (m, 13H).

【 0 1 4 3 】

(合成例 1 - 2)

前記合成例 1 - 1 段階で得たジクロロネート化合物 (Pc と Tc の混合物) (522.9g、基準物質) を約 80% 純度の aq. Acetone (1.5L) に入れて ZnO (427.2g、2.1 当量) を投入した後、100 の温度で還流 (reflux) した。TLC を利用して反応の転換 (conversion) を確認し、終結が確認されると温度を常温に冷却した。その後、固体沈殿物を濾過フィルターを利用して除去し、残ったアセトンを減圧蒸発して除去した。残った有機物と少量の水を分別蒸溜を通じて所望するジオール化合物 (Pa と Ta の混合物) を得た。

【 0 1 4 4 】

Pa (CDCl₃, 500MHz) : 5.43-5.41 (m, 1H), 4.17 - 4.12 (m, 2H), 2.12 - 1.97 (m, 2H), 1.75 - 1.13 (m, 13H)

Ta (CDCl₃, 500MHz) : 5.91 (dd, J = 17.10, 10.52, 1H), 5.22 (d, J = 17.09, 1H), 5.07 (d, J = 10.52, 1H), 2.06 - 1.97 (m, 2H), 1.76 - 1.13 (m, 13H).

【 0 1 4 5 】

(合成例 1 - 3)

10

20

30

40

50

前記合成例 1 - 2 段階で得たジオール化合物 (51.7 g、基準物質) を CH_2Cl_2 (300 ml) に溶かして攪拌しながら 0 に温度を下げた。トリエチルアミン (91.1 g、125.4 ml、3 当量) と 4 - ジメチルアミノピリジン (7.3 g、0.1 当量) を入れた後、アクリロイルクロライド (57.0 g、51.0 ml、2.1 当量) を徐々に添加した。添加が完了した後、反応温度を常温に上昇させて約 6 時間攪拌した。反応が終結した後、反応溶媒をセライトパッド (celite pad) を通じてフィルターし、溶媒を真空条件で除去した。残った有機物を水と酢酸エチル (EA) を利用して抽出し、有機物層に残った水分を Na_2SO_4 を利用して除去した。固体状をフィルターで除去し、残った有機溶媒を真空状態で除去して 2,6-dimethyloct-7-ene-2,6-diyl diacrylate (化合物 T) と 3,7-dimethyloct-2-ene-1,7-diyl diacrylate (化合物 P) の混合物を約 61% の収率で得た。

10

【 0146 】

2,6-dimethyloct-7-ene-2,6-diyl diacrylate (CDCl_3 , 500MHz) : 6.15 - 5.96 (m, 5H), 5.82 - 5.71 (m, 2H), 5.18 - 5.12 (m, 2H), 2.15 - 2.03 (m, 2H), 1.91 - 1.17 (m, 13H).

3,7-dimethyloct-2-ene-1,7-diyl diacrylate (CDCl_3 , 500MHz) : 6.39 - 6.02 (m, 2H), 6.01 - 5.80 (m, 2H), 5.75 - 5.72 (m, 2H), 5.44 - 5.37 (m, 2H), 4.69 - 4.65 (m, 2H), 2.15 - 2.03 (m, 2H), 1.77 - 1.23 (m, 13H).

【 0147 】

20

(合成例 2)

(合成例 2 - 1)

前記合成例 1 - 1 段階で得たジクロロネート化合物 (Pc と Tc の混合物) (313.7 g、基準物質) を酢酸 (acetic acid) (2 L) に入れて ZnO (256.3 g、2.1 当量) を投入した後、常温で攪拌した。TLC を利用して反応の転換 (conversion) を確認し、終結が確認されると固体沈殿物を濾過フィルターを利用して除去し、残った酢酸 (acetic acid) を減圧蒸発して除去した。残った有機物にメタノール (1 L) を入れて K_2CO_3 (470.0 g、2 当量) を添加した後、還流しながら攪拌した。TLC を利用して反応の転換 (conversion) をチェックし、反応の終結が確認されると反応温度を常温に冷却した。メタノールを減圧蒸発して除去した後、残った有機物を減圧蒸留してジオール化合物 (Pa 化合物 : Ta 化合物 > 25 : 1 molar ratio で実質的に Pa 化合物のみが検出される) を得た。

30

【 0148 】

Pa (CDCl_3 , 500MHz) : 5.43-5.41 (m, 1H), 4.17 - 4.12 (m, 2H), 2.12 - 1.97 (m, 2H), 1.75 - 1.13 (m, 13H)

【 0149 】

(合成例 2 - 2)

前記合成例 2 - 1 段階で得たジオール化合物 (Pa 化合物) (51.7 g、基準物質) を CH_2Cl_2 (300 ml) に溶かして攪拌しながら 0 に温度を下げた。トリエチルアミン (91.1 g、125.4 ml、3 当量) と 4 - ジメチルアミノピリジン (7.3 g、0.1 当量) を入れた後、アクリロイルクロライド (57.0 g、51.0 ml、2.1 当量) を徐々に添加した。添加が完了した後、反応温度を常温に上昇させて約 6 時間攪拌した。反応が終結した後、反応溶媒をセライトパッド (celite pad) を通じてフィルターし、溶媒を真空条件で除去した。残った有機物を水と酢酸エチル (EA) を利用して抽出し、有機物層に残った水分を Na_2SO_4 を利用して除去した。固体状をフィルターで除去し、残った有機溶媒を真空状態で除去して 3,7-dimethyloct-2-ene-1,7-diyl diacrylate (化合物 P) を約 63% の効率で得た。

40

【 0150 】

3,7-dimethyloct-2-ene-1,7-diyl diacrylate (CDCl_3 , 500MHz) : 6.39 - 6.02 (m, 2H

50

), 6.01 - 5.80 (m, 2H), 5.75 - 5.72 (m, 2H), 5.44 - 5.37 (m, 2H), 4.69 - 4.65 (m, 2H), 2.15 - 2.03 (m, 2H), 1.77 - 1.23 (m, 13H).

【0151】

(合成例3)

前記合成例1 - 3段階で得た化合物Tと化合物Pの混合物をクロマトグラフィーを通じて分離して化合物Tを選択的に確保した。

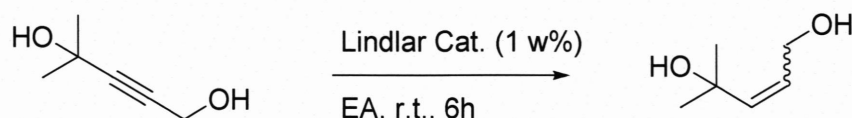
【0152】

(合成例4)

(合成例4 - 1)

【0153】

【化15】



【0154】

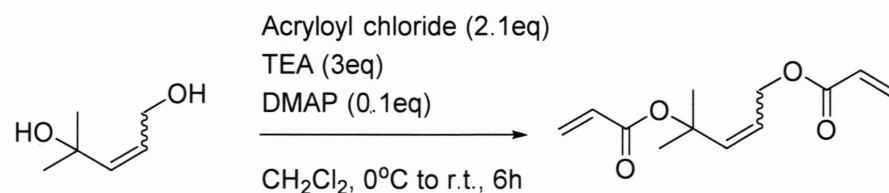
100 mlの圧力容器に4-methylpent-2-yne-1,4-diol (1 g)を酢酸エチル(ethyl acetate) (20 ml)に溶かして攪拌しながら窒素雰囲気中で置換した。リンドラー触媒(Lindlar catalyst) (10 mg、1 w%)を慎重に投入して圧力容器を密閉した。圧力容器内窒素を5 barの水素で全て置換して約6時間攪拌した。反応が終了した後、水素を慎重に除去し、反応溶液の固体をセライトフィルター(celite filter)を通じて除去した。濾液の溶媒を減圧蒸留して除去して4-methylpent-2-ene-1,4-diol (650 mg)を得た。

【0155】

(合成例4 - 2)

【0156】

【化16】



【0157】

前記合成例4 - 1段階で得た4-methylpent-2-ene-1,4-diol (3.5 g、基準物質)をCH₂Cl₂ (30 ml)に溶かして攪拌しながら0 に温度を下げた。トリエチルアミン(9.2 g、12 ml、3当量)と4-ジメチルアミノピリジン(0.7 g、0.1当量)を入れた後、アクリロイルクロライド(5.7 g、5 ml、2.1当量)を徐々に添加した。添加が完了した後、反応温度を常温に上昇させて約6時間攪拌した。反応が終結した後、反応溶媒をセライトパッド(celite pad)を通じてフィルターし、溶媒を真空条件で除去した。残った有機物を水と酢酸エチル(EA)を利用して抽出し、有機物層に残った水分をNa₂SO₄を利用して除去した。固体状をフィルターで除去し、残った有機溶媒を真空状態で除去して4-methylpent-2-ene-1,4-diyl diacrylateを約72%の効率で得た。

【0158】

4-methylpent-2-ene-1,4-diyl diacrylate (CDCl₃, 500MHz) : 6.44 - 6.05 (m, 2H), 6.09 - 5.86 (m, 2H), 5.75 - 5.71 (m, 2H), 5.61 - 5.57 (m, 2H), 4.33 - 4.22 (m, 2H), 1.39 (m, 6H).

【0159】

10

20

30

40

50

< 高吸水性樹脂の製造実施例 >

(実施例 1)

アクリル酸 (a c r y l i c a c i d) 1 0 0 g、3 2 % 苛性ソーダ (N a O H) 1 2 3 . 5 g、熱重合開始剤として過硫酸ナトリウム 0 . 2 g、光重合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 . 0 0 8 g、合成例 1 - 3 で得た T 化合物 0 . 6 g、水 5 5 . 0 g を混合して固形分全体濃度が 4 3 . 8 重量 % であるモノマー組成物を製造した。

【 0 1 6 0 】

前記モノマー組成物を 1 0 c m の幅、2 m の長さを有し、5 0 c m / m i n の速度で回転する回転式ベルト上に、5 0 0 m L / m i n 乃至 2 , 0 0 0 m L / m i n の供給速度で供給した。前記モノマー組成物の供給と同時に 1 0 m W / c m ² の強さを有する紫外線を照射して、6 0 秒間重合反応を進行した。重合反応進行後、ミートチョッパー (m e a t c h o p p e r) 方法で切断し、エアフローオーブン (A i r - f l o w o v e n) を利用して 1 8 5 ° で 4 0 分間乾燥してベース樹脂を製造した。

10

【 0 1 6 1 】

(実施例 2)

合成例 2 - 2 で得た P 化合物 0 . 6 g を用いたことを除いては、実施例 1 と同様にしてベース樹脂を製造した。

【 0 1 6 2 】

(実施例 3)

合成例 3 の架橋剤化合物 0 . 6 g を用いたことを除いては、実施例 1 と同様にして高吸水性樹脂を製造した。

20

【 0 1 6 3 】

(実施例 4)

合成例 4 - 2 の架橋剤化合物 0 . 6 g を用いたことを除いては、実施例 1 と同様にして高吸水性樹脂を製造した。

【 0 1 6 4 】

(実施例 5)

実施例 1 で製造したベース樹脂粉末 1 0 0 g に超純水 3 . 2 g、メタノール 4 . 0 g、エチレンカーボネート 0 . 0 8 8 g、シリカ (商品名 : D M 3 0 S) 0 . 0 1 g を混合した溶液を投与して 1 分間混合した後、1 8 5 ° で 6 0 分間表面架橋反応をさせた。そして、得られた生成物を粉砕して分級して粒径が 1 5 0 乃至 8 5 0 μ m である高吸水性樹脂を得た。

30

【 0 1 6 5 】

(実施例 6)

実施例 1 で製造されたベース樹脂の代わりに実施例 2 で製造されたベース樹脂を用いたことを除いては、実施例 3 と同様な方法で高吸水性樹脂を製造した。

【 0 1 6 6 】

(比較例 1)

内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート (P E G D A) を 0 . 2 6 g 用いたことを除いては、実施例 1 と同様にしてベース樹脂を製造した。

40

【 0 1 6 7 】

(比較例 2)

実施例 1 で製造されたベース樹脂の代わりに比較例 1 で製造されたベース樹脂を用いたことを除いては、実施例 5 と同様な方法で高吸水性樹脂を製造した。

【 0 1 6 8 】

< 実験例 >

(ベース樹脂の熱分解性評価)

本発明の架橋剤化合物とアクリル酸系単量体が重合された重合体において、高温での熱分解性とこれによる吸水能変化を評価するために実施例および比較例の高吸水性樹脂に対

50

して185 で熱処理し、時間による遠心分離保水能の変化を測定して下記表1に記載した。

【0169】

(1) 遠心分離保水能 (CRC、Centrifuge Retention Capacity)

前記高吸水性樹脂の生理食塩水に対する無荷重下吸収倍率による保水能をEDANAN WSP 241.0.R2により測定した。

具体的に、遠心分離保水能を測定しようとする高吸水性樹脂のうち、米国標準20 meshスクリーンは通過し、米国標準100 meshスクリーン上には維持される粒径が150乃至850 μmであるサンプルを準備した。

そして、粒径が150乃至850 μmであるサンプルW0 (g、約0.2 g)を不織布製の封筒に均一に入れて密封 (seal) した。そして、常温で0.9重量%の塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) に前記封筒を浸水させた。30分後に封筒を遠心分離機を用いて250 Gで3分間脱水した後に封筒の重量W2 (g) を測定した。一方、サンプルを入れていない空の封筒を利用して同一の操作をした後、その時の重量W1 (g) を測定した。

このように得られた各重量を利用して次の計算式1により遠心分離保水能を確認した。

[計算式1]

$$CRC (g/g) = \{ [W2 (g) - W1 (g)] / W0 (g) \} - 1$$

前記計算式1で、

W0 (g) は粒径が150乃至850 μmであるサンプルの初期重量 (g) であり、

W1 (g) は常温で生理食塩水にサンプルを入れていない空の不織布製封筒を30分間浸水させた後、遠心分離機を用いて250 Gで3分間脱水した後に測定した空の不織布製封筒の重量であり、

W2 (g) は常温で生理食塩水にサンプルが入っている不織布製封筒を30分間浸水して吸収させた後、遠心分離機を用いて250 Gで3分間脱水した後に、サンプルを含んで測定した不織布製封筒の重量である。

【0170】

10

20

【表 1】

	熱処理時間(分、185 °C)	CRC(g/g)
実施例 1	0	66.0
	20	68.0
	40	69.0
	60	69.4
実施例 2	0	72.6
	20	79.6
	40	81.4
	60	81.8
実施例 3	0	66.0
	20	68.0
	40	69.0
	60	69.4
実施例 4	0	70.2
	20	77.3
	40	79.2
	60	80.7
比較例 1	0	50.2
	20	51.9
	40	50.6

10

20

30

【0171】

表 1 を参照すると、化学式 1 の新規架橋剤化合物の存在下でアクリル酸単量体を架橋重合した実施例 1 乃至 4 の場合、高温 (1 8 5) で熱処理した時、時間により保水能が増加した。これは、高温により重合体の内部架橋構造が分解されて架橋密度が低くなるためであるとみることができる。

【0172】

反面、従来の架橋剤を用いた比較例 1 は、熱処理時間が経過しても保水能の有意味な増加を示さなかった。

40

【0173】

< 高吸水性樹脂の物性評価 >

表面架橋処理された実施例 5、6 および比較例 2 の高吸水性樹脂に対して次のような方法で物性を評価した。

【0174】

(1) 遠心分離保水能 (CRC、Centrifuge Retention Capacity)

EDANA NWS P 241.0.R2 により遠心分離保水能を測定した。具体的な

50

実験方法は、前記ベース樹脂の遠心分離保水能測定法と同一である。

【0175】

(2) 加圧吸収能 (AUP)

各樹脂の0.7psiの加圧吸収能を、EDANA法NWSP 242.0.R2により測定した。

具体的に、内径25mmのプラスチックの円筒底にステンレス製の400mesh鉄網を装着させた。常温および湿度50%の条件下で鉄網上に高吸水性樹脂 W_0 (g)(0.9g)を均一に散布し、その上に0.7psiの荷重を均一にさら付与できるピストンは、外径25mmより若干小さく、円筒の内壁と隙間がなく、上下動きが妨害されないようにした。この時、前記装置の重量 W_3 (g)を測定した。

直径150mmのペトリ皿の内側に直径90mmおよび厚さ5mmのガラスフィルターを置き、0.9重量%の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ーの上面と同じレベルになるようにした。その上に直径90mm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、液を荷重下で1時間吸収させた。1時間後、測定装置を持ち上げ、その重量 W_4 (g)を測定した。

得られた各質量を利用して次の式により加圧吸収能(g/g)を算出した。

[計算式2]

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

【0176】

【表2】

	CRC(g/g)	AUP (g/g, 0.7psi)
実施例5	48.6	20.6
実施例6	50.6	19.4
比較例2	36.9	23.7

【0177】

前記表2を参照すると、実施例5および6の高吸水性樹脂は、比較例に比べて顕著に向上した保水能および同等水準の加圧吸収能を示すことを確認できる。

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 10-2018-0139993

(32)優先日 平成30年11月14日(2018.11.14)

(33)優先権主張国・地域又は機関
韓国(KR)

(72)発明者 キム、キチョル

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 チェ、ウォンムン

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 イム、ウォン - テク

大韓民国、テジョン、ユソン - グ、ムンジ - 口、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 大 わき 弘子

(56)参考文献 特表2017-502108(JP, A)

N. O'Brien et. al., Facile, versatile and cost effective route to branched vinyl polymers, Polymer, 2000年, vol. 41, pages 6027-6031

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J3/00 - 3/28、99/00、

B29C35/00 - 35/18、

C08K3/00 - 13/08、C08L1/00 - 101/14、

C08C19/00 - 19/44、

C08F6/00 - 246/00、301/00