

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6828145号
(P6828145)

(45) 発行日 令和3年2月10日 (2021.2.10)

(24) 登録日 令和3年1月22日 (2021.1.22)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 F 2/40 (2006.01)
 C O 8 F 220/06 (2006.01)
 C O 8 J 3/24 (2006.01)
 B O 1 J 20/26 (2006.01)
 B O 1 J 20/30 (2006.01)

C O 8 F 2/40
 C O 8 F 220/06
 C O 8 J 3/24 C E Y
 B O 1 J 20/26 D
 B O 1 J 20/30

請求項の数 6 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2019-517066 (P2019-517066)
 (86) (22) 出願日 平成30年2月6日 (2018.2.6)
 (65) 公表番号 特表2019-537633 (P2019-537633A)
 (43) 公表日 令和1年12月26日 (2019.12.26)
 (86) 国際出願番号 PCT/KR2018/001599
 (87) 国際公開番号 W02018/151453
 (87) 国際公開日 平成30年8月23日 (2018.8.23)
 審査請求日 平成31年3月28日 (2019.3.28)
 (31) 優先権主張番号 10-2017-0021051
 (32) 優先日 平成29年2月16日 (2017.2.16)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)
 (31) 優先権主張番号 10-2018-0014095
 (32) 優先日 平成30年2月5日 (2018.2.5)
 (33) 優先権主張国・地域又は機関
 韓国 (KR)

(73) 特許権者 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 110000040
 特許業務法人池内アンドパートナーズ
 (72) 発明者 キム、チュン・キュ
 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ
 ーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ
 ・パーク
 (72) 発明者 オ、チャーホ
 大韓民国、テジョン、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】 高吸水性樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

A) 少なくとも一部が中和された酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体、架橋剤、および酸素の存在下で前記水溶性エチレン系不飽和単量体の重合を抑制する重合抑制剤を含む、水性単量体混合物に酸素を含む気体を注入する段階；

B) 前記酸素を含む気体が注入された水性単量体混合物を重合反応器に移送する段階；

C) 前記酸素を含む気体が注入された水性単量体混合物が重合反応器に投入される直前に水性単量体混合物から酸素を除去する段階；および

D) 重合反応器内で、水溶性エチレン系不飽和単量体を架橋重合して、第1架橋重合体を含む含水ゲル重合体を形成する段階を含む、

前記重合抑制剤は、前記少なくとも一部が中和された酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体に対して、10ppmw～300ppmw含まれ、

前記水性単量体混合物は、40℃～90℃の温度条件で重合反応器に移送および投入され、

前記A) 段階は、下記数式1で表される溶存酸素比率が1.0より大きく、2.5以下となるように進行し、

[数式1]

DO2 / DO1

前記数式1において、

DO1は、前記水性単量体混合物に酸素を含む気体を注入する直前に測定した、水性単

量体混合物内の溶存酸素量 (mg/L) であり、

DO2 は、前記水性単量体混合物に酸素を含む気体を注入した直後に測定した、水性単量体混合物内の溶存酸素量 (mg/L) である、高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】

E) 前記含水ゲル重合体を乾燥、粉碎および分級してベース樹脂粉末を形成する段階；および

F) 表面架橋液の存在下、前記ベース樹脂粉末を熱処理して表面架橋し、高吸水性樹脂粒子を形成する段階を含む、請求項1に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項3】

前記C) 段階では、前記水性単量体混合物に不活性ガスを注入して酸素を除去する、請求項1または2に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

10

【請求項4】

前記C) 段階は、下記数式2で表される溶存酸素比率が0.01～0.5となるように進行する、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：

[数式2]

$$DO3 / DO2$$

前記数式2において、

DO2 は、前記水性単量体混合物に酸素を含む気体を注入した直後に測定した、水性単量体混合物内の溶存酸素量 (mg/L) であり、

DO3 は、前記水性単量体混合物から酸素を除去した直後に測定した、水性単量体混合物内の溶存酸素量 (mg/L) である。

20

【請求項5】

前記C) 段階の後、D) 段階の前に、前記水性単量体混合物に熱重合開始剤を投入する段階をさらに含む、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】

前記高吸水性樹脂は、遠心分離保水能 (CRC) が30 g/g 以上であり、加圧吸水能 (AUP、0.7 psi) が15 g/g 以上である、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。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

30

【0001】

[関連出願との相互参照]

本出願は、2017年2月16日付の韓国特許出願第10-2017-0021051号および2018年2月5日付の韓国特許出願第10-2018-0014095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含まれる。

【0002】

本発明は、優れた吸水性能を有する高吸水性樹脂の製造方法に関し、より具体的には、重合反応器投入前、配管で重合反応が開始されることを効果的に抑制できる、高吸水性樹脂の製造方法に関する。

40

【背景技術】

【0003】

高吸水性樹脂 (Super Absorbent Polymer、SAP) 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あって、開発業者ごとにSAM (Super Absorbency Material)、AGM (Absorbent Gel Material) などのそれぞれ異なる名前で名付けている。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、幼児用紙おむつ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幅広く使用されている。

【0004】

50

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の衛生材分野で幅広く使用されている。このような衛生材内で、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したり、さらにパルプが全く使用されない、いわゆるパルプレス (p u l p l e s s) おむつなどの開発が積極的に進められている。

【0005】

このように、パルプの含有量が減少したり、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、このような高吸水性樹脂粒子が衛生材内に不可避免地に多層含まれる。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的に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水性能および吸水速度を示す必要がある。

10

【0006】

このような高吸水性樹脂は、水溶性エチレン系不飽和カルボン酸あるいはその塩を含む単量体を架橋重合して製造された含水ゲル重合体を乾燥、粉碎および分級する方法によって作られるか、あるいは、これを再び表面架橋して作られる。

【0007】

前述した単量体を架橋重合する時には、適切な種類の重合開始剤、あるいは重合抑制剤を使用し、反応の工程条件などにより重合反応の進行程度を調節するが、特に、重合活性化のために、単量体混合物に存在する溶存酸素を重合反応器に投入する前に除去する方法が知られている。

20

【0008】

また、最終的に製造される高吸水性樹脂の優れた物性のために、反応の開始や抑制などを正確に調節する必要があるが、ラジカル反応の特性上、これが非常に困難であり、使用する重合開始剤あるいは重合抑制剤の量に応じて、高吸水性樹脂の物性が低下する問題点がある。

【0009】

特に、少量の重合開始剤を使用するためには、水溶性エチレン系不飽和カルボン酸あるいはその塩を得るために中和した中和液の温度を高めなければならないが、この場合、重合反応器でない、配管などの移送ラインで重合が開始されて、連続運転が難しいという欠点が存在する。

30

【0010】

したがって、重合開始剤の使用量を低減して、高温で重合を進行させながらも、重合反応の開始および抑制を効率的に制御するための研究が必要である。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、高温で重合を進行させる時、既存の重合方法より重合開始剤の使用量を低減できながらも、重合反応の開始および抑制を効率的に制御できる、高吸水性樹脂の製造方法を提供しようとする。

40

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明は、

A) 少なくとも一部が中和された酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体、架橋剤、および酸素の存在下で前記水溶性エチレン系不飽和単量体の重合を抑制する重合抑制剤を含む、水性単量体混合物に酸素を含む気体を注入する段階；

B) 前記酸素を含む気体が注入された水性単量体混合物を重合反応器に移送する段階；

C) 前記酸素を含む気体が注入された水性単量体混合物が重合反応器に投入される直前に水性単量体混合物から酸素を除去する段階；および

D) 重合反応器内で、水溶性エチレン系不飽和単量体を架橋重合して、第1架橋重合体

50

を含む含水ゲル重合体を形成する段階を含む、高吸水性樹脂の製造方法を提供する。

【発明の効果】

【0013】

本発明の高吸水性樹脂の製造方法によれば、高温で重合を進行させることができ、重合過程で既存の重合方法より重合開始剤の使用量を低減しながらも、重合反応の開始および抑制を効率的に制御することができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

本発明の高吸水性樹脂の製造方法は、

A) 少なくとも一部が中和された酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体、架橋剤、および酸素の存在下で前記水溶性エチレン系不飽和単量体の重合を抑制する重合抑制剤を含む、水性単量体混合物に酸素を含む気体を注入する段階；

B) 前記酸素を含む気体が注入された水性単量体混合物を重合反応器に移送する段階；

C) 前記酸素を含む気体が注入された水性単量体混合物が重合反応器に投入される直前に水性単量体混合物から酸素を除去する段階；および

D) 重合反応器内で、水溶性エチレン系不飽和単量体を架橋重合して、第1架橋重合体を含む含水ゲル重合体を形成する段階を含む。

【0015】

本発明において、第1、第2などの用語は、多様な構成要素を説明するのに使用され、前記用語は、一つの構成要素を他の構成要素から区別する目的でのみ使用される。

【0016】

また、本明細書で使用される用語は、単に例示的な実施例を説明するために使用されたもので、本発明を限定しようとする意図ではない。単数の表現は、文脈上明らかに異なって意味しない限り、複数の表現を含む。本明細書において、「含む」、「備える」または「有する」などの用語は、実施された特徴、数字、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しようとするものであって、1つまたはそれ以上の他の特徴や数字、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予め排除しないことが理解されなければならない。

【0017】

本発明は、多様な変更が加えられて様々な形態を有しうることから、特定の実施例を例示し下記に詳細に説明する。しかし、これは、本発明を特定の開示形態について限定しようとするものではなく、本発明の思想および技術範囲に含まれるあらゆる変更、均等物乃至代替物を含むことが理解されなければならない。

【0018】

以下、本発明の高吸水性樹脂の製造方法を、段階別に詳細に説明する。

【0019】

本発明の一側面による高吸水性樹脂の製造方法は、

A) 少なくとも一部が中和された酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体、架橋剤、および酸素の存在下で前記水溶性エチレン系不飽和単量体の重合を抑制する重合抑制剤を含む、水性単量体混合物に酸素を含む気体を注入する段階；

B) 前記酸素を含む気体が注入された水性単量体混合物を重合反応器に移送する段階；

C) 前記酸素を含む気体が注入された水性単量体混合物が重合反応器に投入される直前に水性単量体混合物から酸素を除去する段階；および

D) 重合反応器内で、水溶性エチレン系不飽和単量体を架橋重合して、第1架橋重合体を含む含水ゲル重合体を形成する段階を含む。

【0020】

前記段階D)は、含水ゲル重合体を形成する段階であって、架橋剤、重合開始剤と共に、少なくとも一部が中和された酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体を含む水性単量体混合物を架橋重合する段階である。

【0021】

前記第1架橋重合体を構成する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ってもよい。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1で表される化合物であってもよい：

〔化学式1〕



前記化学式1において、

R1は、不飽和結合を含む炭素数2～5のアルキルグループであり、

M1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。

【0022】

好ましくは、前記単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、およびこれら酸の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た1種以上であってもよい。このように水溶性エチレン系不飽和単量体としてアクリル酸またはその塩を用いる場合、吸水性が向上した高吸水性樹脂を得ることができて、有利である。この他にも、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、(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が使用できる。

【0023】

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、前記酸性基の少なくとも一部が中和されたものであってもよい。好ましくは、前記単量体を、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ようなアルカリ物質で部分的に中和させたものが使用できる。

【0024】

この時、前記単量体の中和度は、約40～約95モル%、または約40～約80モル%、または約45～約75モル%であってもよい。中和度が高すぎると、中和された単量体が析出して重合が円滑に進行しにくいことがあり、逆に、中和度が低すぎると、高分子の吸水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ある。しかし、本発明が必ずしも前記範囲に限定されるものではなく、前記中和度の範囲は、最終高吸水性樹脂の物性によって異なる。

【0025】

また、前記水性単量体混合物中の前記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切に調節可能であり、好ましくは20～90重量%、または40～65重量%であってもよい。このような濃度範囲は、高濃度水溶液の重合反応に示されるゲル効果現象を利用して、重合後に未反応単量体を除去する必要があるようにしながらも、後述する重合体の粉碎時に粉碎効率を調節するために有利でありうる。ただし、前記単量体の濃度が過度に低くなると、高吸水性樹脂の収率が低くなりうる。逆に、前記単量体の濃度が過度に高くなると、単量体の一部が析出したり、重合された含水ゲル状重合体の粉碎時に粉碎効率が低下するなど、工程上の問題が生じ、高吸水性樹脂の物性が低下することがある。

【0026】

アクリル酸、メタアクリル酸など通常のエチレン系不飽和単量体は、保存または運送中に重合が発生するのを防止するために重合抑制剤を含むことが一般的である。ヒドロキノンエーテル系化合物が一般に多く使用され、具体例として、モノメチルエーテルヒドロキノン(MEHQ、Monomethyl ether of Hydroquinone)などが挙げられる。重合抑制剤は、エチレン系不飽和単量体対比、約10ppmw～約

300 ppmwが使用され、好ましくは約50 ppmw～約250 ppmw、または約150 ppmw～約220 ppmwの含有量で使用される。

【0027】

このような重合抑制剤は、酸素が存在する状態でエチレン系不飽和単量体の重合抑制効果を示すため、エチレン系不飽和単量体の移送あるいは、保管中において、重合抑制剤と共に酸素の分圧を一定以上に維持させる必要があり、高分子重合を始める前には、単量体内に存在する酸素を除去する必要がある。

【0028】

前記重合開始剤としては、重合方法により熱重合開始剤または光重合開始剤などを使用できる。ただし、光重合方法によっても、紫外線照射など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、光重合の場合にも、熱重合開始剤が追加的に使用できる。

10

【0029】

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た1つ以上の化合物が使用できる。そのうち、アシルホスフィンの具体例として、商用の lucirin TPO、つまり、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-trimethyl-benzoyl-trimethyl phosphine oxide) が使用できる。より多様な光重合開始剤については、Reinhold Schwalmの著書『UV Coating s: Basics, Recent Developments and New Application (Elsevier 2007年)』の第115頁に開示されており、これを参照することができる。

20

【0030】

そして、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た1つ以上の熱重合開始剤化合物が使用できる。

30

【0031】

具体的には、過硫酸塩系開始剤としては、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; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) などが例に挙げられる。

【0032】

また、アゾ (Azo) 系開始剤としては、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-シアノ吉草酸) (4, 4-azobis (4-cyanovaleric acid)) などが挙げられる。

40

【0033】

より多様な熱重合開始剤については、O'dianの著書『Principle of

50

Polymerization (Wiley, 1981年)』の第203頁に開示されており、これを参照することができる。

【0034】

前記重合開始剤は、前記単量体100重量部に対して、約0.001～約1重量部の濃度で添加される。つまり、前記重合開始剤の濃度が低すぎる場合、重合速度が遅くなり、最終製品に残存モノマーが多量抽出されることがあって、好ましくない。逆に、前記重合開始剤の濃度が高すぎる場合、ネットワークをなす高分子チェーンが短くなって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って、好ましくない。

【0035】

特に、本発明において、前記熱重合開始剤は、前記エチレン系不飽和単量体100重量部対比、約0.01～約0.5重量部で使用することができる。前記熱重合開始剤の使用量は、後の工程により製造されるベース樹脂の物性に影響を与えることがあり、特に、前記ベース樹脂の水可溶成分の含有量に影響を与える。水可溶成分の含有量が高くなると、最終的に製造される高吸水性樹脂の物性が悪くなり、特に、加圧下吸水能(AUP)と通液性が悪くなる。また、前記熱重合開始剤が過度に少なく使用される場合、含水ゲル重合の効率が低下して、最終的に製造される高吸水性樹脂の各種物性が低下することがある。好ましくは、前記熱重合開始剤は、前記エチレン系不飽和単量体100重量部対比、約0.05～約0.5重量部で使用することができる。

【0036】

前述した重合開始剤は、水溶性エチレン系不飽和単量体、架橋剤、および重合抑制剤を含む、前記A)段階の水性単量体混合物に最初から含まれる形態で使用されてもよく、前記水性単量体混合物から酸素を除去するC)段階の直前、または直後に別途に投入する形態で使用されてもよい。

【0037】

特に、前述した熱重合開始剤を使用する場合、酸素との相互作用の側面を考慮した時、前記C)段階で水性単量体混合物から酸素を除去した後、前記D)段階の前に別途に投入することが好ましい。

【0038】

また、前記重合反応は、架橋剤の存在下で行うことができる。前記架橋剤は、前記水溶性エチレン系不飽和単量体の重合時に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、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のような多官能性架橋剤が単独使用または2以上併用されてもよいし、これに制限されるわけではない。好ましくは、分子量が互いに異なるポリエチレングリコールジアクリレート2種を使用する。

【0039】

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重量部対比、約0.001～約1重量部添加される。つまり、前記架橋剤が過度に少なく含まれる場合、樹脂の吸水速度が低くなり、ゲル強度が弱くなりえて、好ましくない。逆に、前記架橋剤が過度に多く使用される場合、高吸水性樹脂の吸水力が低くなって、吸水体としては好ましくな

い。

【0040】

そして、このような重合反応における反応物質は、前述した単量体などの原料物質が溶媒に溶解した、水性単量体混合物の形態で準備される。この時、使用可能な溶媒としては、前述した原料物質を溶解させるものであればその構成の限定なく使用可能である。例えば、前記溶媒としては、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、カルビトール、メチルセロソルブアセテート、N, N-ジメチルアセトアミド、またはこれらの混合物などが使用できる。

10

【0041】

そして、前記水性単量体混合物の重合による含水ゲル状重合体の形成は、通常の熱重合方法で行うことができる。例えば、ニーダー (kneader) のような攪拌軸を有する反応器で進行できる。この場合、攪拌軸が備えられたニーダーのような反応器に前記水性単量体混合物を投入し、これに熱風を供給したり反応器を加熱して熱重合することによって含水ゲル状重合体を得ることができる。この時、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状重合体は、水ミリメートル～数センチメートルの粒子で得られる。具体的には、得られる含水ゲル状重合体は、注入される水性単量体混合物中の単量体の濃度および注入速度などに応じて多様な形態で得られるが、通常、(重量平均) 粒径が約2～約50mmの含水ゲル状重合体を得られる。

20

【0042】

一方、上述のように、ベース樹脂および最終的に製造される高吸水性樹脂の物性を向上させるためには、重合反応で相対的に少量の重合開始剤を使用することが好ましいが、この場合、重合効率を向上させるために、前記水溶性エチレン系不飽和単量体に含まれている酸性基の少なくとも一部を中和した後、中和液、あるいはこれに各種添加剤などをさらに含む水性単量体混合物の温度が高い状態で重合反応器に投入する。

【0043】

例えば、前記水性単量体混合物は、約40～約90℃の温度条件で移送ラインを介して重合反応器に移送および投入される。

30

【0044】

しかし、このように重合反応の効率向上のために中和液の温度を高めて重合反応器に投入すると、移送ラインなどで重合反応が早期に開始されることがあり、これによって、配管詰まりなど、工程トラブルが発生しうる問題点がある。

【0045】

酸素のような気体の水に対する溶解度は、極性など気体分子自体の性質と共に、温度および圧力に応じて非常に敏感に変化する。

【0046】

具体的には、一般的な大気組成で、酸素は約21%を占めているが、このような大気組成下、約20℃、約1気圧で、蒸留水1リットルに対する飽和溶存酸素量は、約8.84mgであるが、約40℃、1気圧で、蒸留水1リットルに対する飽和溶存酸素量は、約6.59mgと、低くなる。また、本願のような高吸水性樹脂を製造する工程では、蒸留水の条件ではなく、前述した水溶性エチレン系不飽和単量体に含まれている酸性基の少なくとも一部を中和した後、中和液、あるいはこれに各種添加剤などをさらに含む水性単量体混合物の条件になるが、水中に溶解した他の成分との相互作用によって、酸素自体の溶解度は、前記範囲よりも低くなるのが一般的である。

40

【0047】

例えば、前記水性単量体混合物の場合、約20℃、約1気圧で、水性単量体混合物1リ

50

ットルに対する飽和溶存酸素量は、約 7.5 ～ 約 8 mg 程度であり、約 40℃、1 気圧で、水性単量体混合物 1 リットルに対する飽和溶存酸素量は、約 3.0 ～ 約 4 mg 程度と大きく低くなるのである。

【0048】

しかし、このような条件では、水性単量体混合物中の酸素量が十分でなくて、重合抑制剤が本来の役割を果たしにくく、これにより、重合反応が早期開始できるのである。

【0049】

そこで、本発明では、前述した重合抑制剤が含まれている中和液、またはこのような中和液および各種添加剤を含む水性単量体混合物に酸素を含む気体を任意に注入し、酸素を含む気体が注入された水性単量体混合物を重合反応器に移送する方法を利用する。この場合、注入された酸素は、重合抑制剤の活性を高めて移送過程中に重合反応が起こらないように制御する役割を果たすことができる。

10

【0050】

具体的には、前記 A) 段階では、下記数式 1 で表される溶存酸素比率が約 1.0 より大きく、約 2.5 以下である範囲、好ましくは約 1.5 以上約 2.5 以下の範囲、さらに好ましくは約 1.7 以上約 2.3 以下の範囲を満足するように酸素あるいは酸素を含む気体（大気など）を注入することができる。

[数式 1]

$$DO2 / DO1$$

前記数式 1 において、

20

DO1 は、前記水性単量体混合物に酸素を含む気体を注入する直前に測定した、水性単量体混合物内の溶存酸素量 (mg / L) であり、

DO2 は、前記水性単量体混合物に酸素を含む気体を注入した直後に測定した、水性単量体混合物内の溶存酸素量 (mg / L) である。

【0051】

前記のように、本発明では、前述した中和液、または中和液および各種添加剤を含む水性単量体混合物に酸素または酸素を含む大気を注入し、これにより、溶存酸素量が大きく増加した水性単量体混合物を重合反応器に移送することによって、移送ライン内で重合反応が進行することを非常に効果的に抑制することができ、配管詰まりなど、工程トラブルを予防することができる。

30

【0052】

ただし、前記のように、酸素が注入された水性単量体混合物が重合反応器に直接流入する場合、重合反応器内で進行する重合反応が抑制されて、反応効率が低下する問題点が発生しうる。

【0053】

したがって、前記酸素を含む気体が注入された水性単量体混合物が重合反応器に投入される直前に水性単量体混合物から酸素を除去する必要があり、例えば、前記酸素が注入されていた水性単量体混合物に不活性ガスを注入して酸素を除去することができる。

【0054】

前記不活性ガスとは、前述した水性単量体混合物内に含まれている、単量体および各種添加成分に対して反応性がないガスを意味し、具体的には、ヘリウム (He)、ネオン (Ne)、アルゴン (Ar) などの 18 族気体、一酸化炭素 (CO)、二酸化炭素 (CO₂)、および窒素 (N₂) などを含むことができ、このうち、1 以上を混合して使用してもよい。

40

【0055】

前記不活性ガスは、前記水性単量体混合物と同じ方向あるいは反対方向に注入して酸素を除去することができ、バルブ、ミキサ、またはバブルカラムなどによって水性単量体混合物と混合された後、排出されながら、水性単量体混合物に含まれている酸素を除去することができる。

【0056】

50

前記不活性ガスは、好ましくは、前記水性単量体混合物と同じ方向に注入されて、重合反応器に共に投入されてもよい。

【0057】

このような過程により、前記水性単量体混合物に溶けていた酸素が効果的に除去できる。

【0058】

具体的には、下記数式2で表される溶存酸素比率が約0.01以上、あるいは約0.05以上であってもよく、約0.2以下、好ましくは約0.15以下であってもよい。

【0059】

そして、下記数式3で表される溶存酸素比率が約0.01～約0.5、好ましくは約0.1以上、あるいは約0.2以上で、約0.5以下、または約0.4以下、好ましくは約0.3以下の範囲を満足することができる。

【0060】

[数式2]

$$DO3 / DO2$$

[数式3]

$$DO3 / DO1$$

前記数式2および3において、DO1およびDO2は、前記数式1で定義した通りであり、

DO3は、前記水性単量体混合物から酸素を除去した直後に測定した、水性単量体混合物内の溶存酸素量 (mg/L) である。

【0061】

一方、このような方法で得られた含水ゲル重合体の通常の水率は、約40～約80重量%であってもよい。一方、本明細書全体において、「含水率」は、全体含水ゲル重合体の重量に占める水分の含有量で、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減少分を測定して計算された値で定義する。この時、乾燥条件は、常温で約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、温度上昇段階の約5分を含む約20分に設定して、含水率を測定する。

【0062】

前記段階E)は、前述した方法によって製造された含水ゲル重合体を乾燥、粉碎および分級してベース樹脂粉末を形成する段階であって、ベース樹脂粉末およびこれから得られる高吸水性樹脂は、約150～約850 μmの粒径を有するように製造および提供されることが適切である。

【0063】

より具体的には、前記ベース樹脂粉末およびこれから得られる高吸水性樹脂の少なくとも約95重量%以上が約150～約850 μmの粒径を有し、約150 μm未満の粒径を有する微粉が約3重量%未満になってもよい。このように前記ベース樹脂粉末および高吸水性樹脂の粒径分布が好ましい範囲に調節されることによって、最終的に製造された高吸水性樹脂がすでに上述した物性をより良く発現することができる。

【0064】

一方、以下、前記乾燥、粉碎および分級の進行方法についてより具体的に説明する。

【0065】

まず、含水ゲル状重合体を乾燥するにあたっては、必要に応じて、前記乾燥段階の効率を高めるために、乾燥前に粗粉碎する段階をさらに経てもよい。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 (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)、断片破碎機 (Shred crusher)、破碎機 (Crusher)、チョッパ (chop

10

20

30

40

50

per)、および円板式切断機(Disc cutter)からなる粉碎機器の群から選択されるいずれか1つを含むことができるが、前述した例に限定されない。

【0066】

この時、粗粉碎段階は、含水ゲル重合体の粒径が約2mm～約10mmとなるように粉碎することができる。粒径約2mm未満に粉碎することは、含水ゲル重合体の高い含水率によって技術的に容易でなく、また、粉碎された粒子間で互いに凝集する現象が現れることもある。一方、粒径約10mm超過に粉碎する場合、後に行われる乾燥段階の効率の増大効果がわずかでありうる。

【0067】

前記のように粗粉碎されたり、あるいは粗粉碎段階を経ていない重合直後の含水ゲル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50～約250℃であってもよい。乾燥温度が約50℃未満の場合、乾燥時間が過度に長くなり、最終的に形成される高吸水性樹脂の物性が低下する恐れがあり、乾燥温度が約250℃を超える場合、過度に重合体表面だけが乾燥して、後に行われる粉碎工程で微粉が発生することもあり、最終的に形成される高吸水性樹脂の物性が低下する恐れがある。より好ましくは、前記乾燥は、約150～約200℃の温度で、さらに好ましくは約160～約190℃の温度で行われる。一方、乾燥時間の場合には、工程効率などを考慮して、約20分～約15時間行われるが、これに限定されない。

【0068】

前記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されて使用可能である。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進行させることができる。このような乾燥段階進行後の重合体の含水率は、約0.05～約10重量%であってもよい。

【0069】

次に、このような乾燥段階を経て得られた乾燥した重合体を粉碎する段階を行う。粉碎段階の後に得られる重合体粉末は、粒径が約150～約850μmであってもよい。このような粒径に粉碎するために用いられる粉碎機は、具体的には、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)、またはジョグミル(jog mill)などを用いることができるが、前述した例に限定されるものではない。

【0070】

そして、このような粉碎段階の後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応じて分級する別途の過程を経ることができる。好ましくは、粒径が約150～約850μmの重合体を分級して、このような粒径を有する重合体粉末に対してのみ後述する表面架橋反応段階を経て製品化することができる。

【0071】

前記段階F)は、前記段階E)で製造したベース樹脂の表面を架橋する段階であって、表面架橋液の存在下、前記ベース樹脂粉末を熱処理して表面架橋し、高吸水性樹脂粒子を形成する段階である。

【0072】

前記表面架橋液は、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、ブタンジオール、ヘプタンジオール、ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、カルシウム水酸化物、マグネシウム水酸化物、アルミニウム水酸化物、鉄水酸化物、カルシウム塩化

物、マグネシウム塩化物、アルミニウム塩化物、および鉄塩化物からなる群より選択された1種以上の表面架橋剤を含むものであってもよい。好ましくは、エチレングリコールジグリシジルエーテルを使用することができる。

【0073】

この時、前記表面架橋剤は、前記ベース樹脂100重量部に対して、約1重量部以下で使用することが好ましい。ここで、前記表面架橋剤の使用量は、前記表面架橋剤が2種以上使用される場合には、その総量を意味する。前記表面架橋剤の使用量が約1重量部を超える場合には、過度な表面架橋が進行して高吸水性樹脂の各種物性、特に乾燥度が悪くなりうる。また、前記表面架橋剤は、前記ベース樹脂100重量部に対して、約0.01重量部以上、約0.02重量部以上、約0.03重量部以上、約0.04重量部以上、または約0.05重量部以上使用することが好ましい。

10

【0074】

また、前記表面架橋液は、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、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、カルビトール、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からなる群より選択された1種以上の溶媒をさらにも含む。好ましくは、水を含む。前記溶媒は、前記ベース樹脂粉末100重量部対比、約0.5〜約10重量部で使用することができる。

20

【0075】

さらに、前記表面架橋液は、アルミニウム硫酸塩を追加的に含んでもよい。前記アルミニウム硫酸塩は、前記ベース樹脂粉末の100重量部を基準として、約0.02〜約1.5重量部含まれる。

【0076】

また、前記表面架橋液は、無機充填剤をさらにも含んでもよい。前記無機充填剤としては、シリカ、アルミニウムオキシド、またはシリケートを含むことができる。前記無機充填剤は、前記ベース樹脂粉末の100重量部を基準として、約0.01〜約0.5重量部含まれる。

30

【0077】

さらに、前記表面架橋液は、増粘剤を追加的に含んでもよい。このように増粘剤の存在下でベース樹脂粉末の表面を追加的に架橋すれば、粉碎後にも物性の低下を最小化することができる。具体的には、前記増粘剤としては、多糖類およびヒドロキシ含有高分子の中から選択された1種以上が使用できる。前記多糖類としては、ガム系増粘剤とセルロース系増粘剤などが使用できる。前記ガム系増粘剤の具体例としては、キサントガム(xanthan gum)、アラビアガム(arabic gum)、カラヤガム(karaya gum)、トラガカントガム(tragacanth gum)、ガティガム(ghatti gum)、グアーガム(guar gum)、ローカストビーンガム(locust bean gum)、およびサイリウムシードガム(psyllium seed gum)などが挙げられ、前記セルロース系増粘剤の具体例としては、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシメチルプロピルセルロース、ヒドロキシエチルヒドロキシプロピルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、およびメチルヒドロキシプロピルセルロースなどが挙げられる。一方、前記ヒドロキシ含有高分子の具体例としては、ポリエチレングリコールおよびポリビニルアルコールなどが挙げられる。

40

【0078】

一方、前記表面架橋を行うためには、前記表面架橋液と前記ベース樹脂を反応槽に入れ

50

て混合する方法、前記ベース樹脂に表面架橋溶液を噴射する方法、連続的に運転されるミキサに前記ベース樹脂と表面架橋液を連続的に供給して混合する方法などが利用可能である。

【0079】

そして、前記表面架橋は、約100～約250℃の温度下で行われ、比較的高温で進行する前記乾燥および粉碎段階の後に連続的に行われる。この時、前記表面架橋反応は、約1～約120分、または約1～約100分、または約10～約60分間行われる。つまり、最小限度の表面架橋反応を誘導しながらも、過度な反応時に重合体粒子が損傷して物性が低下するのを防止するために、前述した表面架橋反応の条件で行われる。

【0080】

上述のような本発明の製造方法で製造された高吸水性に優れた吸水性能を有することができる。

【0081】

具体的には、本発明による高吸水性樹脂は、生理食塩水（0.9重量%塩化ナトリウム水溶液）に対する30分間の遠心分離保水能（CRC）が30g/g以上である。前記遠心分離保水能の測定方法は、以下の実施例でより具体化する。好ましくは、前記遠心分離保水能は、30.5g/g以上、または31g/g以上である。また、前記遠心分離保水能は、その値が高いほど優れていて実質的な上限の制限はないが、一例として、35g/g以下、34g/g以下、または33g/g以下である。

【0082】

さらに、好ましくは、本発明による高吸水性樹脂は、生理食塩水（0.9重量%塩化ナトリウム水溶液）に対する、0.7psi下における1時間の加圧吸水能（0.7AUP）が15g/g以上である。前記加圧吸水能の測定方法は、以下の実施例でより具体化する。好ましくは、前記0.7AUPは、20g/g以上、または8.0g/g以上である。また、前記加圧吸水能は、その値が高いほど優れていて実質的な上限の制限はないが、一例として、40g/g以下、35g/g以下、または30g/g以下である。

【0083】

また、本発明による高吸水性樹脂は、約150～約850μmの粒径を有する粒子の比率が約90%以上である。

【0084】

以下、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として提示されたに過ぎず、これによって発明の権利範囲が定められるものではない。

【0085】

<実施例>

温度制御が可能な20L容量のSUS材質の容器に攪拌を進行させながら、モノメチルエーテルヒドロキノンの含有量が100ppmwのアクリル酸4500gと24%に希釈したNaOH8147gをゆっくり投入した。中和液の温度が45℃に到達した時、メチレンビスアクリルアミド（MAAA）5gをアクリル酸500gに溶解させて投入して、攪拌し続けた。これにエアディフューザ（air diffuser）を容器の底に設け、1分あたり50Lの速度で酸素を含む気体を投入しながら、30分間攪拌した。

【0086】

連続注入および排出が可能な単軸ニーダー（LIST社製造）の上部の注入口にIn-line Homogenizer（Megatron MT3000、4つの注入口と1つの排出口を備える）を設け、ギヤポンプを用いて、中和液を1分あたり800g、0.2%アスコルビン酸を1分あたり30gと0.7%過酸化水素溶液を1分あたり30gそれぞれ注入口に投入し、他の注入口に窒素ガスを1分あたり20Lの速度で注入し、Homogenizerを1分あたり6,000rpmで回転させて溶液と気体を混合した。Homogenizerの内部で混合された溶液と気体は、排出口を通してニーダーの内部に投入された。

【0087】

中和液をニーダーに投入した後、ニーダーの内部でゲルが形成されて発泡が生じた。内部に回転体から与えられる応力によってゲルが細分化されてニーダーの外部に排出され、ゲルのサイズは5mm～50mmであった。これをミートチョッパー（Meat Chopper）を用いてチョッピングを実施して、平均ゲルのサイズを5mm水準にさらに細分化した。

【0088】

これを上下に風向きの転移が可能なオーブンで乾燥した。185℃のホットエア（hot air）を15分は下方から上方に、15分は上方から下方に流れるようにして均一に乾燥し、乾燥後の乾燥体の含水量は2%以下となるように調節した。これを粉碎機で粉砕した後、標準網体（#20、#30、#50、#100）とSieve Shakerを用いて10分間分級して、粒子サイズ150μm～850μmの重合体を得て、このような方法でベース樹脂粉末を得た。

10

【0089】

この後、前記製造したベース樹脂100重量部に、表面架橋液（水4重量部、メタノール3重量部、エチレングリコールジグリシジルエーテル（EX-810）0.15重量部、プロピレングリコール（PG）0.3重量部、アルミニウムスルフェート18水和物（aluminum sulfate 18hydrate）0.15重量部、およびヒュームドシリカ（Aerosil 200）0.1重量部）を均等に混合した後、140℃で30分間表面架橋反応を進行させた。反応が完了した樹脂を標準網体を用いて150μm～850μmの粒子を得た。

20

【0090】

実施例および比較例の工程条件を、下記表1にまとめた。

【0091】

（開始剤の量は、前記実施例で記載したアスコルビン酸と過酸化水素溶液を100とし、相対的な量を記載した。）

【0092】

【表1】

	MEHQの 含有量 (ppmw)	中和液の 温度 (℃)	開始剤	気体使用	移送ラインの状態
実施例1	100	40	100	大気	良好
実施例2	200	60	50	大気	良好
実施例3	100	80	20	O ₂	良好
比較例1	100	40	100	投入せず	移送開始10分後、DMS排出口に重合物発生
比較例2	0	40	100	大気	移送開始3分後、DMS排出口に重合物発生
比較例3	200	60	50	投入せず	移送開始2分後、DMS排出口に重合物発生
比較例4	200	80	20	投入せず	移送開始直後、DMS排出口に重合物発生

30

40

【0093】

前記実施例1～3で、酸素を含む気体投入直前（DO1）、酸素を含む気体投入直後（DO2）、窒素の注入によって酸素を除去した直後（DO3）、溶存酸素量を測定して、下記表2にまとめた。

【0094】

【表 2】

	D01 (mg/L)	D02 (mg/L)	D03 (mg/L)
実施例 1	3.2	7.2	0.8
実施例 2	3.9	6.8	0.9
実施例 3	3.0	6.4	0.7

【0095】

前記実施例および比較例で製造されたベース樹脂および高吸水性樹脂の物性を、下記表 3 にまとめた。

10

【0096】

【表 3】

	ベース樹脂	高吸水性樹脂	
	CRC (g/g)	CRC (g/g)	AUP (g/g)
実施例 1	40	34	22
実施例 2	38	34	24
実施例 3	37	33	26
比較例 1	40	34	22
比較例 2	37	33	24
比較例 3	38	34	24
比較例 4	—	—	—

20

【0097】

前記表 1 を参照すれば、本願の実施例の場合、酸素の注入によって、DMS 排出口に何ら問題が発生せず、連続工程でトラブルが発生しないことを確認できるのに対し、比較例の場合、移送開始後に、DMS 排出口に重合物が生成されて、工程トラブルが発生することを明確に確認できる。

【0098】

特に、比較例 4 の場合、移送開始直後、DMS 排出口に問題が発生して、工程を全く進行させることができず、連続工程による吸水性樹脂の製造が不可能であることを確認できた。

30

【0099】

一方、本願の実施例により製造したベース樹脂および高吸水性樹脂は、保水能および加圧下吸水能がすべて良好であることを確認できた。

フロントページの続き

- (72)発明者 チョ、ヨンーピン
大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク
- (72)発明者 チャン、テーフアン
大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジーロ、188、エルジー・ケム・リサーチ・パーク

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 特開2005-162834 (JP, A)
特表2009-543922 (JP, A)
特表2009-543915 (JP, A)
特開2014-205856 (JP, A)
特開2014-240501 (JP, A)
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F 2/00 - 2/60
CAplus/REGISTRY (STN)