

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6811259号  
(P6811259)

(45) 発行日 令和3年1月13日(2021.1.13)

(24) 登録日 令和2年12月16日(2020.12.16)

(51) Int.Cl. F I  
**CO8F 2/44 (2006.01)** CO8F 2/44 A  
**CO8J 3/24 (2006.01)** CO8J 3/24 CEY

請求項の数 10 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願2018-563866 (P2018-563866)	(73) 特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成30年1月23日 (2018.1.23)		大韓民国 07336 ソウル, ヨンドゥン ンポ-グ, ヨイ-デロ 128
(65) 公表番号	特表2019-518838 (P2019-518838A)	(74) 代理人	110000040 特許業務法人池内アンドパートナーズ
(43) 公表日	令和1年7月4日 (2019.7.4)	(72) 発明者	キム、チュウウン 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ -ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
(86) 国際出願番号	PCT/KR2018/001012	(72) 発明者	キム、チーチョル 大韓民国、テジョン、ユソング、ムンジ -ロ、188、エルジー・ケム・リサーチ ・パーク
(87) 国際公開番号	W02018/135928		
(87) 国際公開日	平成30年7月26日 (2018.7.26)		
審査請求日	平成30年12月6日 (2018.12.6)		
(31) 優先権主張番号	10-2017-0010606		
(32) 優先日	平成29年1月23日 (2017.1.23)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2018-0007962		
(32) 優先日	平成30年1月22日 (2018.1.22)		
(33) 優先権主張国・地域又は機関	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高吸水性樹脂およびその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水溶性エチレン系不飽和単量体、内部架橋剤、および重合開始剤を含むモノマー組成物を準備する段階；

前記モノマー組成物100重量部に対して正電荷性ラポナイト（登録商標）（positively charged laponite）が0.02~0.09重量部となるように正電荷性ラポナイト（登録商標）（positively charged laponite）を含むラポナイトコロイド溶液を前記モノマー組成物と混合する段階；および

前記モノマー組成物およびラポナイトコロイド溶液の混合物に対して熱重合または光重合を進行させて架橋重合体を形成する段階を含む、高吸水性樹脂の製造方法。

10

【請求項2】

前記ラポナイトコロイド溶液は、ラポナイト（登録商標）を0.5~10重量%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】

前記ラポナイトコロイド溶液の粘度は、25 で1.2~10cpsである、請求項1または2に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項4】

前記正電荷性ラポナイト（登録商標）の電荷量は、1~10mmol/100gである、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。

20

## 【請求項5】

前記正電荷性ラポナイト(登録商標)は、ラポナイト(登録商標)XLG(Laponite XLG)、ラポナイト(登録商標)RD、ラポナイト(登録商標)EP、ラポナイト(登録商標)XL21、およびラポナイト(登録商標)Dからなる群より選択される1種以上を含む、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】

前記架橋重合体は、下記式1を満足する、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：

## 【式1】

$$4.00 \text{ GSI (Gel strength index)} \leq 4.20$$

GSIは、(架橋重合体のゲル強度(Gel strength、単位：Pa) + 9, 750 \* ln(EDANA法WSP241.3の方法により測定した架橋重合体の遠心分離保水能(CRC、単位：g/g)) / 10,000を意味する。

## 【請求項7】

前記架橋重合体は、EDANA法WSP241.3により測定した保水能(CRC)が35~45g/gである、請求項6に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

## 【請求項8】

前記架橋重合体は、ゲル強度(Gel Strength)が2,500~5,000Paである、請求項6または7に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

## 【請求項9】

前記架橋重合体は、EDANA法WSP242.3により0.7psi下で測定した加圧吸水能(AUP)が20~30g/gである、請求項1~8のいずれかに記載の高吸水性樹脂の製造方法。

## 【請求項10】

前記内部架橋剤は、ポリエチレングリコールジアクリレートである、請求項1~9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】

## 【0001】

(関連出願との相互参照)

本出願は、2017年1月23日付の韓国特許出願第10-2017-0010606号および2018年1月22日付の韓国特許出願第10-2018-0007962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、高吸水性樹脂およびその製造方法に関する。

## 【背景技術】

## 【0003】

高吸水性樹脂(Superabsorbent 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、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幅広く使用されている。

## 【0004】

高吸水性樹脂は、水溶性エチレン系不飽和単量体を使用し、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1つ以上の単量体を使用することができる。水溶性エチレン系不飽和単量体をナトリウム塩などのアルカリ金属塩や苛性ソーダのような塩基性化合物を用いて中和した後、架橋剤、重合開始剤を含んで重合できる液をモノマー組成物という。前記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製造した後、乾燥し、粉碎

10

20

30

40

50

し分級して粉末状の製品に作ることができる。

【0005】

高吸水性樹脂の遠心分離保水能 (CRC、centrifuge retention capacity) と一定の圧力下で加圧吸水能 (AUP、Absorption under pressure) を向上させるために、高吸水性樹脂の内部または外部に多様な架橋剤を添加することができ、一般に、水溶性エチレン系不飽和単量体の水溶性置換基と反応できる官能基を有する有機架橋剤が使用される。

【0006】

最近、高吸水性樹脂の架橋剤としてナノクレイを使用しようとする努力があるが、ナノクレイ表面のヒドロキシル基 (hydroxyl group) と高吸水性樹脂との反応性が低くて架橋性が低下し、高吸水性樹脂を製造するためのモノマー組成物にナノクレイを投入した場合、中和のために投入したアルカリ金属塩や塩基性化合物の高いイオン濃度のため、ナノクレイ粒子同士で互いに凝集しようとする問題点がある。また、モノマー組成物は pH 5 から pH 7 の間の値を有するが、前記範囲の pH 範囲でナノクレイが不安定で凝集が誘発されると知られている。

10

【0007】

モノマー組成物でナノクレイの分散性が良なくて凝集が起こる場合には、むしろ高吸水性樹脂の保水能、圧力下で水分吸収能が低下することがあり、モノマー組成物が不透明な場合には、低い UV 透過度によって UV 重合時の重合度が低くなる問題がある。

【0008】

20

このように、モノマー組成物の高いイオン濃度と pH のため、ナノクレイはモノマー組成物で分散性が良くない問題点があり、分散性を向上させるために分散剤が処理されたナノクレイを添加する方法、またはナノクレイの表面または周縁に (メタ) アクリレート官能基のような機能性官能基を導入して改質されたナノクレイを使用する方法が研究された。

【0009】

例えば、特許文献 2 では、(メタ) アクリレート官能基が表面または周縁に導入された改質ナノクレイを重合時に投入して重合体を形成する方法を開示している。しかし、前記方法によれば、ナノクレイを使用する前に改質過程を経なければならないだけに工程段階が複雑になり、これによって生産単価が上昇し、大量生産工程に実用的に適用しにくいという欠点がある。

30

【0010】

また、分散性を向上させるために分散剤が処理されたナノクレイを添加すると、モノマー組成物内での分散性は付与されるものの、余剰の分散剤が浮遊することから、高吸水性樹脂への使用が難しい。

【0011】

特許文献 1 では、水溶性エチレン系不飽和単量体および 20 nm ~ 1 mm の直径を有する非反応性微細粒子を含むモノマー組成物に対して熱重合または UV 重合を進行させる高吸水性樹脂の製造方法が開示されている。前記方法によれば、高吸水性樹脂内の水分または熱の排出を円滑にして低い水分含有量と温度が低い高吸水性樹脂を得ることができ、保水能 (CRC) および加圧吸水能 (AUP) を共に向上させられると明らかにしている。

40

【0012】

しかし、前記方法によれば、多量の非反応性微細粒子を使用しなければならず、生産単価が上昇し、大量生産工程への実用的な適用が難しいという欠点がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0013】

【特許文献 1】大韓民国公開特許第 2013 - 0018350 号

【特許文献 2】大韓民国公開特許第 2016 - 0016645 号

【発明の概要】

50

**【発明が解決しようとする課題】****【0014】**

上記の従来技術の問題点を解決すべく、本発明は、ナノクレイの分散性を高めながら高い架橋密度と向上した物性を示す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】****【0015】**

上記の目的を達成するために、本発明の一側面は、

水溶性エチレン系不飽和単量体、内部架橋剤、および重合開始剤を含むモノマー組成物を準備する段階；

前記モノマー組成物100重量部に対して0.02~0.09重量部の正電荷性ラポナイト(positively charged laponite)を含むラポナイトコロイド溶液を前記モノマー組成物と混合する段階；

前記モノマー組成物およびラポナイトコロイド溶液の混合物に対して熱重合または光重合を進行させて架橋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。

**【0016】**

また、本発明の他の側面は、

水溶性エチレン系不飽和単量体、内部架橋剤、および重合開始剤を含むモノマー組成物、および前記モノマー組成物100重量部に対して0.02~0.09重量部の正電荷性ラポナイト(positively charged laponite)を含むラポナイトコロイド溶液の混合物を重合した架橋重合体を含む、高吸水性樹脂を提供する。

**【発明の効果】****【0017】**

本発明の高吸水性樹脂およびその製造方法によれば、モノマー組成物の重合時、正電荷性のラポナイトをコロイド溶液状態で含むことで、架橋重合体の製造過程で前記ラポナイトが他の内部架橋剤と共に二重架橋構造を形成し、適切な架橋密度を達成することによって、高吸水性樹脂のゲル強度(gel strength)、保水能、加圧吸水能、および通液性など諸物性の向上に寄与することができる。また、正電荷性ラポナイトを、粒子状態でない、コロイド溶液状態で投入することによって、少量のラポナイトだけでも物性の向上効果を達成することができる。

**【0018】**

また、前記ラポナイトコロイド溶液は、モノマー組成物内での分散度が良好で、重合工程を阻害することなく高い工程効率を達成することができる。

**【0019】**

さらに、本発明のラポナイトコロイド溶液は、改質などの前処理なくともモノマー組成物で透明性と分散性を維持できて、結果的に高吸水性樹脂の物性の向上に寄与することができる。

**【図面の簡単な説明】****【0020】**

【図1】本発明の実施例および比較例の架橋重合体の保水能とゲル強度との関係を示すグラフである。

【図2】本発明の実施例および比較例の高吸水性樹脂の保水能とゲル強度との関係を示すグラフである。

**【発明を実施するための形態】****【0021】**

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あり、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、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り、1つまたはそれ以上の他の特徴や段階

10

20

30

40

50

、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。

【0022】

本発明は、多様な変更が加えられ様々な形態を有しうることから、特定の実施例を例示して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対し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。

【0023】

以下、発明の具体的な実施形態により高吸水性樹脂およびこれを製造する方法についてより詳細に説明する。

10

【0024】

本発明の一実施形態による高吸水性樹脂の製造方法は、水溶性エチレン系不飽和単量体、内部架橋剤、および重合開始剤を含むモノマー組成物を準備する段階；前記モノマー組成物100重量部に対して0.02~0.09重量部の正電荷性ラポナイト(positively charged laponite)を含むラポナイトコロイド溶液を前記モノマー組成物と混合する段階；および前記モノマー組成物およびラポナイトコロイド溶液の混合物に対して熱重合または光重合を進行させて架橋重合体を形成する段階を含む。

【0025】

参照として、本発明の明細書において、「架橋重合体」または「重合体」は、水溶性エチレン系不飽和単量体が重合された状態のものを意味し、すべての水分含有量または粒径範囲を包括することができる。前記架橋重合体のうち、重合後乾燥前の状態のもので含水率(水分含有量)が約40重量%以上の架橋重合体を含む水ゲル状重合体と称することができる。また、前記架橋重合体のうち、「ベース樹脂」または「ベース樹脂粉末」は、前記架橋重合体を乾燥および粉砕してパウダー(powder)形態にしたものを意味する。また、「高吸水性樹脂」は、文脈によって、前記架橋重合体またはベース樹脂自体を意味するか、または前記架橋重合体や前記ベース樹脂に対して追加の工程、例えば、表面架橋、微粉再造粒、乾燥、粉砕、分級などを経て製品化に適した状態にしたものを包括するものとして使用される。

20

【0026】

高吸水性樹脂の物性を向上させるために、内部架橋剤としてナノクレイを使用しようとする試みがある。

30

【0027】

一方、ナノクレイは、種類によって異なるが、表面または周縁が負電荷または正電荷を帯びる場合が多く、このような電荷によって互いに凝集しようとする性質がある。

【0028】

また、高吸水性樹脂を製造するためのモノマー組成物にナノクレイを投入した場合、中和のために投入したアルカリ金属塩や塩基性化合物の高いイオン濃度のため、ナノクレイ粒子同士で互いに凝集しようとする傾向がさらに強くなる。

【0029】

さらに、モノマー組成物はpH5からpH7の間の値を有するが、前記範囲のpH範囲でナノクレイが不安定で凝集が誘発されると知られている。

40

【0030】

このように、モノマー組成物の高いイオン濃度とpHのため、ナノクレイはモノマー組成物で分散性が良くない問題点があり、分散性を向上させるために分散剤が処理されたナノクレイを添加する方法、またはナノクレイの表面または周縁に(メタ)アクリレート官能基のような機能性官能基を導入して改質されたナノクレイを使用する方法が研究された。

【0031】

しかし、分散剤が処理されたナノクレイを用いる場合、分散性は付与されるものの、余剰の分散剤が浮遊して不純物として作用することから、高吸水性樹脂の物性を低下させる

50

問題がある。また、ナノクレイを使用する前に改質過程を経なければならないだけに工程段階が複雑になり、これによって生産単価が上昇し、大量生産工程への実用的な適用が容易でない。

#### 【0032】

そこで、ナノクレイの分散性を高めながら不純物の発生を低減し工程効率を高められる方法について研究を繰り返した結果、高吸水性樹脂製造のためのモノマー組成物に正電荷を帯びるラポナイトをコロイド溶液形態で投入して重合することによって、改質などの前処理なくともモノマー組成物で透明性と分散性を維持することができ、モノマー組成物の重合を阻害することなく重合工程の効率性が高く、結果的に高吸水性樹脂の物性の向上に寄与できることに着目して、本発明を完成した。

10

#### 【0033】

また、本発明者らの実験の結果、前記モノマー組成物100重量部に対してラポナイト含有量が0.02~0.09重量部となるようにラポナイトを含むラポナイトコロイド溶液を投入して重合を実施すれば、前記ラポナイトが重合工程を阻害することなく内部架橋剤と共に作用して架橋重合体に二重架橋構造を形成し、最適化された架橋密度、保水能、および加圧吸水能を達成できることを確認した。

#### 【0034】

さらに、一般に改質されないナノクレイは、ナノクレイ粒子同士で互いに凝集していて架橋重合体との相互作用が弱いのにに対し、コロイド溶液形態で投入された正電荷性のラポナイトはかかる問題点を防止することができる。特に、中性または負電荷性(negatively charged)のラポナイトより、正電荷性ラポナイトが水溶液内でイオン結合によるネットワークを形成し、より優れた加圧吸水能を達成できることを確認した。

20

#### 【0035】

結果的に、前記本発明の製造方法による場合、前記架橋重合体および高吸水性樹脂は、正電荷性ラポナイトと内部架橋剤に由来する架橋構造を含むことで、適切な架橋密度、保水能、および加圧吸水能を示し、優れた物性の高吸水性樹脂が提供できることを確認した。

#### 【0036】

本発明の一実施形態による高吸水性樹脂の製造方法において、まず、水溶性エチレン系不飽和単量体、内部架橋剤、および重合開始剤を含むモノマー組成物を準備する。

30

#### 【0037】

前記水溶性エチレン系不飽和単量体は、高吸水性樹脂の製造に通常使用される任意の単量体を特別な制限なく使用することができる。ここでは、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つ以上の単量体を使用することができる。

#### 【0038】

具体的には、(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とその塩；(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つ以上を使用することができる。

40

#### 【0039】

さらに好ましくは、アクリル酸またはその塩、例えば、アクリル酸またはそのナトリウム塩などのアルカリ金属塩を使用することができるが、このような単量体を用いることで

50

、より優れた物性を有する高吸水性樹脂の製造が可能になる。前記アクリル酸のアルカリ金属塩を単量体として用いる場合、アクリル酸を苛性ソーダ(NaOH)のような塩基性化合物で中和させて使用することができる。

【0040】

前記水溶性エチレン系不飽和単量体の濃度は、前記高吸水性樹脂の原料物質および溶媒を含むモノマー組成物に対して約20～約60重量%、好ましくは約40～約50重量%になってもよいし、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。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て経済性に問題が生じ、逆に濃度が過度に高くなると、単量体の一部が析出または重合された含水ゲル状重合体の粉碎時の粉碎効率が低くなるなど工程上の問題が生じることがあり、高吸水性樹脂の物性が低下しうる。

10

【0041】

別途に、前記モノマー組成物100重量部に対して0.02～0.09重量部の正電荷ラポナイトを含むラポナイトコロイド溶液を準備する。

【0042】

本発明の高吸水性樹脂の製造方法において、前記ラポナイトコロイド溶液は、ナノクレイの一種であるラポナイト、なかでも正電荷を帯びるラポナイトが水に均一に分散した分散水溶液を意味する。

【0043】

先に説明したように、前記ラポナイトコロイド溶液は、粒子または粉末形態で存在するラポナイトに比べてモノマー組成物での分散度が良く、モノマー組成物の重合工程を阻害することなく高い工程効率を達成することができる。

20

【0044】

また、粉末形態で投入されるラポナイトは、高吸水性樹脂の重合工程で一定の大きさ以上にかたまった形態で存在して熱の排出のための通路を構成する役割を果たし、架橋重合体と特別な相互作用をしない。しかし、本発明によるラポナイトコロイド溶液は、微細なラポナイトが分散した状態で、高吸水性樹脂の重合工程で重合体と互いに反応して架橋構造を形成し、これによって重合体の物性に直接的な影響を及ぼし、ゲル強度および吸水特性を向上させる役割を果たすことができる。

【0045】

さらに、前記ラポナイトコロイド溶液は、前記モノマー組成物100重量部に対して、正電荷性ラポナイト含有量が約0.02重量部、または約0.04重量部以上かつ、約0.09重量部以下、または約0.08重量部以下となるようにモノマー組成物に含まれる。

30

【0046】

前記モノマー組成物対比のラポナイトの含有量が0.02重量部より低ければ、架橋密度の向上程度が低くて保水能は高くなるもののゲル強度が低く、逆に前記モノマー組成物対比のラポナイトの含有量が0.09重量部を超えると、架橋密度が高くてゲル強度は高くなるものの保水能が低くなり、この観点から上述した重量部範囲に含むことが好ましい。

40

【0047】

前記ラポナイトの電荷量は、1～10mmol/100g、または約1～5mmol/100gであってもよい。前記ラポナイトの電荷量が低すぎると、ラポナイトが水溶液状態で存在することがあり、高すぎる場合、少量でもラポナイトがかたまる現象(ゲル化)が現れることがあり、この観点から前記正電荷性ラポナイトの電荷量は上述した範囲内であることが好ましい。また、前記正電荷性ラポナイトの例としては、ラポナイトXLG(Laponite XLG)、ラポナイトRD、ラポナイトEP、ラポナイトXL21、またはラポナイトDなどが挙げられるが、本発明がこれらに制限されるわけではない。好ましくは、ラポナイトXLGを使用することができる。

【0048】

50

架橋重合体のゲル強度 (Gel strength) は、架橋密度を測定する尺度で、ゲル強度が高いほど架橋重合体が密な架橋密度を有することを意味するので、加圧吸水能 (AUP) の物性が良くなる。しかし、ゲル強度が高すぎる場合、無加圧下での水分吸収が難しい状態となり、保水能 (CRC) は低下しうる。つまり、ゲル強度と保水能は、高吸水性樹脂の反比例関係にあり、ゲル強度と保水能を同時に向上させるには困難がある。

【0049】

しかし、本発明によれば、モノマー組成物の重合時、正電荷性ラポナイトを所定の重量部範囲に含むラポナイトコロイド溶液を混合して重合を行うことによって、ゲル強度と保水能を共に高めることができる。

【0050】

また、本発明の架橋重合体は、ゲル強度と保水能が下記式1を満足する特徴を有する。

【0051】

[式1]

$$4.00 \leq GSI (Gel\ strength\ index) \leq 4.20$$

GSIは、(架橋重合体のゲル強度 (Gel strength、単位: Pa) + 9, 750 \* ln (EDANA法WSP241.3の方法により測定した遠心分離保水能 (CRC、単位: g/g)) / 10,000を意味する。また、lnは、自然対数を意味する。

【0052】

前記ゲル強度は、前記架橋重合体に1時間生理食塩水 (0.9重量%塩化ナトリウム水溶液) を吸収させて膨潤させた後に測定した架橋重合体の水平方向のゲル強度を意味し、レオメータを用いて測定することができる。

【0053】

前記GSIは、保水能に応じたゲル強度との関係性を評価できる指標で、本発明によれば、架橋重合体のゲル強度と保水能を適切な水準に達成し、上記式1のような関係式を満足することによって、ゲル強度と保水能とがバランスを取り、最適化された物性を有する高吸水性樹脂を提供することができる。

【0054】

また、前記架橋重合体は、上記式1を満足する範囲内でEDANA法WSP241.3により測定した保水能 (CRC) が約35 g/g以上、または約38 g/g以上、または約39 g/g以上かつ、約50 g/g以下、または約48 g/g以下、または約45 g/g以下と優れた保水能を示す。

【0055】

さらに、本発明の一実施形態によれば、前記架橋重合体は、上記式1を満足する範囲内でゲル強度が約2,500 Pa以上、または約2,800 Pa以上、または約3,000 Pa以上かつ、約5,000 Pa以下、または約4,500 Pa以下、または約4,400 Pa以下の高いゲル強度を示す。

【0056】

また、本発明の一実施形態によれば、前記架橋重合体は、EDANA法WSP242.3により0.7 psi下で測定した加圧吸水能 (AUP) が約20 g/g以上、または約21 g/g以上、または約22 g/g以上かつ、約30 g/g以下、または約28 g/g以下、または約26 g/g以下と優れた加圧吸水能を示す。

【0057】

本発明の一実施形態によれば、前記ラポナイトコロイド溶液は、ラポナイトを約0.5重量%以上、または約1重量%以上、または約2重量%以上かつ、約10重量%以下、または約5重量%以下、または約4重量%以下の濃度で含むことができる。前記ラポナイトの濃度が低すぎると、相対的に水の量が多くなるので、重合工程の効率が低下し、濃度が高すぎると、ラポナイトの分散度が低下し粘度が増加して商業的に使用しにくいことがあるので、上述した濃度範囲を有することが好ましい。

【0058】

10

20

30

40

50

また、本発明の一実施形態によれば、前記ラポナイトコロイド溶液の25 での粘度は、約1.2 cps以上、または約1.5 cps以上、または約1.65 cps以上かつ、約10 cps以下、または約8 cps以下、または約4 cps以下であってもよい。前記ラポナイトコロイド溶液の粘度が低すぎると、相対的に水が多く含まれるので、工程の効率性が低下し、粘度が高すぎると、移送が難しくて工程の制御に困難があるので、上述した粘度範囲を有することが好ましい。

【0059】

さらに、本発明の一実施形態によれば、前記ラポナイトコロイド溶液に含まれるラポナイトの平均粒径は特に制限されないが、約10 nm以上、または約15 nm以上、または20 nm以上かつ、約100 nm以下、または約80 nm以下、または約50 nm以下であつてもよい。

10

【0060】

本発明の高吸水性樹脂の製造方法において、重合時に使用される重合開始剤は、高吸水性樹脂の製造に一般に使用されるものであれば特に限定されない。

【0061】

具体的には、前記重合開始剤は、重合方法によって熱重合開始剤またはUV照射による光重合開始剤を使用することができる。ただし、光重合方法によつても、紫外線照射などの照射によつ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り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むこともできる。

【0062】

20

前記光重合開始剤は、紫外線のような光によつてラジカルを形成できる化合物であればその構成の限定なく使用可能である。

【0063】

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)、およびアルファ - アミノケトン ( - aminoketone) からなる群より選択される1つ以上を使用することができる。一方、アシルホスフィンの具体例として、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) を使用することができる。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、上述した例に限定されない。

30

【0064】

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 ~ 約1.0重量%の濃度で含まれる。このような光重合開始剤の濃度が低すぎる場合、重合速度が遅くなり、光重合開始剤の濃度が高すぎると、高吸水性樹脂の分子量が小さくて物性が不均一になりうる。

40

【0065】

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の群より選択される1つ以上を使用することができる。具体的には、過硫酸塩系開始剤の例としては、過硫酸ナトリウム (Sodium persulfate;  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、過硫酸カリウム (Potassium persulfate;  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ )、過硫酸アンモニウム (Ammonium persulfate;  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) などがあり、アゾ (Azo) 系開始剤の例としては、2,2 - アゾビス - (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩 (2,2 - azobis (2 - amidi

50

nopropane) dihydrochloride)、2,2-アゾビス-(N,N-ジメチレン)イソブチラ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)isobutylonitril)、2,2-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロライド(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))などがある。より多様な熱重合開始剤についてはO'dianの著書である『Principle of Polymerization(Wiley, 1981)』、p203によく明示されており、上述した例に限定されない。

10

**【0066】**

前記熱重合開始剤は、前記モノマー組成物に対して約0.001~約0.5重量%の濃度で含まれる。このような熱重合開始剤の濃度が低すぎる場合、追加的な熱重合がほとんど起こらず、熱重合開始剤の追加による効果がわずかであり、熱重合開始剤の濃度が高すぎると、高吸水性樹脂の分子量が小さくて物性が不均一になりうる。

**【0067】**

前記モノマー組成物は、高吸水性樹脂の原料物質として内部架橋剤を含む。前記内部架橋剤としては、前記水溶性エチレン系不飽和単量体の水溶性置換基と反応できる官能基を1個以上有しかつ、エチレン性不飽和基を1個以上有する架橋剤；あるいは前記単量体の水溶性置換基および/または単量体の加水分解によって形成された水溶性置換基と反応できる官能基を2個以上有する架橋剤を使用することができる。

20

**【0068】**

前記内部架橋剤の具体例としては、炭素数8~12のビスアクリルアミド、ビスメタアクリルアミド、炭素数2~10のポリオールポリ(メタ)アクリレート、または炭素数2~10のポリオールポリ(メタ)アリルエーテルなどが挙げられ、より具体的には、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリレート、エチレンオキシ(メタ)アクリレート、ポリエチレンオキシ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシ(メタ)アクリレート、グリセリンジアクリレート、グリセリントリアクリレート、トリメチロールトリアクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアネート、ポリエチレングリコール、ジエチレングリコール、およびプロピレングリコールからなる群より選択された1つ以上を使用することができる。

30

**【0069】**

好ましくは、前記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(PEGDA)を使用することができる。

**【0070】**

このような内部架橋剤は、前記水溶性エチレン系不飽和単量体100重量部に対して約0.01重量部以上、または約0.1重量部、または約0.2重量部以上かつ、約0.5重量部以下、または約0.4重量部以下、または約0.35重量部以下の濃度で含まれ、重合された高分子を架橋させることができる。

40

**【0071】**

本発明の製造方法において、高吸水性樹脂の前記モノマー組成物は、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んでもよい。

**【0072】**

上述した水溶性エチレン系不飽和単量体、光重合開始剤、熱重合開始剤、内部架橋剤、および添加剤のような原料物質は、溶媒に溶解したモノマー組成物溶液の形態で準備される。

**【0073】**

この時、使用可能な前記溶媒は、上述した成分を溶解できればその構成の限定なく使用

50

可能であり、例えば、水、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、メチルエチルケトン、アセトン、メチルアミルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルエーテル、トルエン、キシレン、ブチロラクトン、カルピトール、メチルセロソルブアセテート、およびN,N-ジメチルアセトアミドなどから選択された1種以上を組み合わせて使用することができる。

【0074】

前記溶媒は、モノマー組成物の総含有量に対して上述した成分を除いた残量で含まれる

10

【0075】

次に、このように準備されたモノマー組成物と、ラポナイトコロイド溶液とを均等に混合して、前記モノマー組成物およびラポナイトコロイド溶液の混合物に対して熱重合または光重合を進行させる。モノマー組成物とラポナイトコロイド溶液とを混合する順序や方法は制限されない。

【0076】

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架橋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。

【0077】

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、熱重合を進行させる場合、ニーダ(kneader)のような攪拌軸を有する反応器で行われ、光重合を進行させる場合、移動可能なコンベヤベルトを備えた反応器で行われるが、上述した重合方法は一例であり、本発明は上述した重合方法に限定されない。

20

【0078】

一例として、上述のように攪拌軸を備えたニーダ(kneader)のような反応器に、熱風を供給するか、反応器を加熱して熱重合をして得られた含水ゲル状重合体は、反応器に備えられた攪拌軸の形態によって、反応器の排出口に排出される含水ゲル状重合体は、数センチメートル~水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応じて多様に現れるが、通常、重量平均粒径が2~50mmの含水ゲル状重合体得られる。

30

【0079】

また、上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進行させる場合、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、注入される単量体組成物の濃度および注入速度に応じて異なるが、通常、約0.5~約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過度に薄い程度に単量体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5cmを超える場合には、過度に厚い厚さによって、重合反応が全厚さにわたって均等に起こらないことがある。

40

【0080】

この時、このような方法で得られた架橋重合体の通常含水率は、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、全体架橋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、赤外線加熱により架橋重合体の温度を上げて乾燥する過程で架橋重合体中の水分蒸発による重量減少分を測定して計算された値として定義する。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の5分を含む20分に設定して、含水率を測定する。

50

## 【0081】

次に、前記含水ゲル状架橋重合体を粗粉碎する。

## 【0082】

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 (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)、片破碎機 (Shred crusher)、破碎機 (Crusher)、チョッパ (chopper)、および円板式切断機 (Disc cutter) と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、上述した例に限定

10

## 【0083】

この時、粗粉碎段階は、含水ゲル状架橋重合体の粒径が約2～約20mmとなるように粉碎することができる。

## 【0084】

粒径が2mm未満に粗粉碎することは、含水ゲル状架橋重合体の高い含水率によって技術的に容易でなく、また、粉碎された粒子間に互いに凝集する現象が現れることもある。一方、粒径が20mm超過に粗粉碎する場合、後に行われる乾燥段階の効率増大効果がわずかでありうる。

## 【0085】

次に、得られた含水ゲル状架橋重合体を乾燥する。

20

## 【0086】

前記のように粗粉碎されたり、あるいは粗粉碎段階を経由しない重合直後の含水ゲル状架橋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～約250であってよい。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250を超える場合、過度に重合体表面のみ乾燥して、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。したがって、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180の温度で行われる。

30

## 【0087】

一方、乾燥時間の場合には、工程効率などを考慮して、約20～約90分間行われるが、これに限定されない。

## 【0088】

前記乾燥段階の乾燥方法も、含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程に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0.1～約10重量%であってよい。

## 【0089】

次に、このような乾燥段階を経て得られた乾燥した架橋重合体を粉碎する。

40

## 【0090】

粉碎段階後に得られる重合体粉末は、粒径が約150～約850 $\mu\text{m}$ であってよい。このような粒径に粉碎するために使用される粉碎機は、具体的には、ピンミル (pin mill)、ハンマーミル (hammer mill)、スクリュミル (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、上述した例に本発明が限定されるものではない。

## 【0091】

また、最終製品化される高吸水性樹脂の物性を管理するために、前記粉碎段階により得られる重合体粒子から150～850 $\mu\text{m}$ の粒径を有する粒子を選択的に分級する段階が

50

さらに行われる。

【0092】

上述した段階により粉砕された重合体を表面架橋剤によって表面架橋反応を行う段階がさらに行われる。

【0093】

前記表面架橋反応は、表面架橋剤の存在下で前記粉砕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反応により前記粉砕された重合体粒子の表面には表面架橋層が形成される。

【0094】

前記表面架橋反応は、重合体粒子表面の架橋結合密度を増加させる通常の方法で行われ、例えば、表面架橋剤を含む溶液と前記粉砕された重合体とを混合して架橋反応させる方法で行われる。

【0095】

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、前記表面架橋剤として、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産物；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種以上を使用することができる。

【0096】

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種以上を使用することができる。

【0097】

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を使用することができ、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、トリエチレンテトラアミン、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種以上を使用することができる。

【0098】

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、エピプロモヒドリン、および - メチルエピクロロヒドリンを使用することができる。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使用することができる。

【0099】

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を使用することができる。これらをそれぞれ単独で使用するか、互いに組み合わせて使用することもできる。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1種以上の多価アルコール化合物を含んで使用することが好ましく、さらに好ましくは、炭素数2 ~ 10の多価アルコール化合物類を使用することができる。

【0100】

好ましくは、前記表面架橋剤としてエチレンカーボネートを使用することができる。

【0101】

前記添加される表面架橋剤の含有量は、具体的には、追加される表面架橋剤の種類や反応条件に応じて適切に選択できるが、通常、重合体100重量部に対して約0.001 ~ 約5重量部、好ましくは約0.01 ~ 約3重量部、さらに好ましくは約0.05 ~ 約2重

10

20

30

40

50

量部を使用することができる。

【0102】

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の進行によって吸水能力および物性の低下現象が発生しうる。

【0103】

前記表面架橋剤を重合体に添加する方法についてはその構成の限定はない。前記表面架橋剤と重合体粉末を反応槽に入れて混合するか、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に重合体と表面架橋剤を連続的に供給して混合する方法などを使用することができる。

10

【0104】

前記表面架橋剤の添加時、追加的に水を共に混合して添加してもよい。水を添加する場合、表面架橋剤が重合体に均等に分散でき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、重合体粉末のかたまり現象を防止すると同時に、架橋剤の表面浸透深さを最適化する目的で、重合体100重量部に対して約1~約10重量部の比率で添加されることが好ましい。

【0105】

前記表面架橋剤が添加された重合体粒子に対して約140~約220、好ましくは約160~約200の温度で約15~約90分、好ましくは約20~約80分間加熱させることによって、表面架橋結合反応および乾燥が同時に行われる。架橋反応温度が140未満の場合、表面架橋反応およびアルミノケイ酸塩の反応が起こらないことがあり、220を超える場合、炭化による異物および臭いが発生したり、過度な反応によって物性の低下および安定した工程運転条件を確保できない問題が発生しうる。また、架橋反応時間が15分未満と短すぎる場合、十分な架橋反応ができず、架橋反応時間が90分を超える場合、過度な表面架橋反応によって、重合体粒子の損傷による物性の低下が発生しうる。

20

【0106】

表面架橋反応のための昇温手段は特に限定されない。熱媒体を供給するか、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には、スチーム、熱風、熱油のような昇温した流体などを使用することができるが、本発明がこれに限定されるものではなく、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には、電気による加熱、ガスによる加熱方法が挙げられるが、上述した例に本発明が限定されるものではない。

30

【0107】

このような本発明の製造方法により得られた高吸水性樹脂は、向上した保水能、加圧吸水能およびゲル強度を有する。

【0108】

また、前記モノマー組成物とラポナイトコロイド溶液との混合物の重合によって得られ、表面架橋工程を経る前の架橋重合体のベース樹脂だけでなく、表面架橋などを経て前記架橋重合体の表面に表面架橋層を含む高吸水性樹脂のゲル強度と保水能も、下記式1の関係を満足する。

40

【0109】

[式1]

$$4.00 \leq GSI (Gel\ strength\ index) \leq 4.20$$

GSIは、(高吸水性樹脂のゲル強度(Gel strength、単位: Pa) + 9,750 \* ln(EDANA法WSP241.3の方法により測定した高吸水性樹脂の遠心分離保水能(CRC、単位: g/g)) / 10,000を意味する。

【0110】

また、前記高吸水性樹脂は、上記式1を満足する範囲内でEDANA法WSP241.

50

3により測定した保水能(CRC)が約33g/g以上、または約34g/g以上、または約35g/g以上かつ、約45g/g以下、または約43g/g以下、または約42g/g以下と優れた保水能を示す。

【0111】

さらに、本発明の一実施形態によれば、前記高吸水性樹脂は、上記式1を満足する範囲内でゲル強度が約3,500Pa以上、または約4,000Pa以上、または約4,100Pa以上かつ、約6,500Pa以下、または約6,000Pa以下、または約5,900Pa以下の高いゲル強度を示す。

【0112】

また、本発明の一実施形態によれば、前記高吸水性樹脂は、EDANA法WSP242.3により0.7psi下で測定した加圧吸水能(AUP)が約20g/g以上、または約21g/g以上、または約22g/g以上かつ、約30g/g以下、または約28g/g以下、または約26g/g以下と優れた加圧吸水能を示す。

10

【0113】

本発明の他の実施形態による高吸水性樹脂は、水溶性エチレン系不飽和単量体、内部架橋剤、および重合開始剤を含むモノマー組成物、および前記モノマー組成物100重量部に対して0.02~0.09重量部の正電荷性ラポナイト(positively charged laponite)を含むラポナイトコロイド溶液の混合物を重合した架橋重合体を含む。

【0114】

前記本発明の一実施形態の高吸水性樹脂は、水溶性エチレン系不飽和単量体が架橋重合された架橋重合体をベース樹脂(base resin)として含む。

20

【0115】

前記一実施形態の高吸水性樹脂において、前記架橋重合体、つまり、ベース樹脂は、水溶性エチレン系不飽和単量体、内部架橋剤、および重合開始剤を含むモノマー組成物、および前記モノマー組成物100重量部に対して0.02~0.09重量部の正電荷性ラポナイトを含むラポナイトコロイド溶液の混合物を重合および架橋させたものであって、これに使用される具体的な物質および製造方法の具体的な説明は、先に高吸水性樹脂の製造方法で例として説明したものと同一である。前記水溶性エチレン系不飽和単量体は、少なくとも一部が中和した酸性基を有するものであってもよい。

30

【0116】

前記高吸水性樹脂の製造方法で説明したように、前記高吸水性樹脂は、高吸水性樹脂製造のためのモノマー組成物に正電荷ラポナイトをコロイド溶液形態で投入して重合することによって、改質などの前処理なくともモノマー組成物で透明性と分散性を維持することができ、高吸水性樹脂の物性の向上に寄与することができる。

【0117】

また、前記モノマー組成物100重量部に対して、正電荷ラポナイト含有量が0.02~0.09重量部となるようにラポナイトを含むラポナイトコロイド溶液を投入して重合を実施することによって、前記ラポナイトが重合工程を阻害することなく内部架橋剤と共に作用して架橋重合体の内部に二重架橋構造を形成し、最適化された架橋密度と保水能を達成することができる。

40

【0118】

そこで、前記架橋重合体は、ラポナイトと内部架橋剤に由来する架橋構造を含むことで、適切な架橋密度、保水能、および加圧吸水能を示し、結果的に優れた物性の高吸水性樹脂が提供できる。

【0119】

また、前記本発明の一実施形態の高吸水性樹脂において、前記架橋重合体は、下記式1を満足することができる：

[式1]

4.00 GSI (Gel strength index) 4.20

50

G S I は、(架橋重合体のゲル強度 (Gel strength、単位: Pa) + 9, 750 \* ln (EDANA 法 WSP 241.3 の方法により測定した架橋重合体の遠心分離保水能 (CRC、単位: g/g)) / 10,000 を意味する。

【0120】

このような本発明の架橋重合体および前記架橋重合体の表面に形成された表面架橋層をさらに含む高吸水性樹脂はすべて、上記式 1 を満足しながら同時に向上した保水能、加圧吸水能およびゲル強度を有する。

【0121】

例えば、前記架橋重合体は、上記式 1 を満足する範囲内で EDANA 法 WSP 241.3 により測定した保水能 (CRC) が約 35 g/g 以上、または約 38 g/g 以上、または約 39 g/g 以上かつ、約 50 g/g 以下、または約 48 g/g 以下、または約 45 g/g 以下と優れた保水能を示す。

10

【0122】

また、前記架橋重合体は、上記式 1 を満足する範囲内でゲル強度が約 2,500 Pa 以上、または約 2,800 Pa 以上、または約 3,000 Pa 以上かつ、約 5,000 Pa 以下、または約 4,500 Pa 以下、または約 4,400 Pa 以下の高いゲル強度を示す。

【0123】

さらに、前記架橋重合体は、EDANA 法 WSP 242.3 により 0.7 psi 下で測定した加圧吸水能 (AUP) が約 20 g/g 以上、または約 21 g/g 以上、または約 22 g/g 以上かつ、約 30 g/g 以下、または約 28 g/g 以下、または約 26 g/g 以下と優れた加圧吸水能を示す。

20

【0124】

また、前記架橋重合体の表面に形成された表面架橋層をさらに含む高吸水性樹脂は、上記式 1 を満足する範囲内で EDANA 法 WSP 241.3 により測定した保水能 (CRC) が約 33 g/g 以上、または約 34 g/g 以上、または約 35 g/g 以上かつ、約 45 g/g 以下、または約 43 g/g 以下、または約 42 g/g 以下と優れた保水能を示す。

【0125】

さらに、前記高吸水性樹脂は、上記式 1 を満足する範囲内でゲル強度が約 3,500 Pa 以上、または約 4,000 Pa 以上、または約 4,100 Pa 以上かつ、約 6,500 Pa 以下、または約 6,000 Pa 以下、または約 5,900 Pa 以下の高いゲル強度を示す。

30

【0126】

また、本発明の一実施形態によれば、前記高吸水性樹脂は、EDANA 法 WSP 242.3 により 0.7 psi 下で測定した加圧吸水能 (AUP) が約 20 g/g 以上、または約 21 g/g 以上、または約 22 g/g 以上かつ、約 30 g/g 以下、または約 28 g/g 以下、または約 26 g/g 以下と優れた加圧吸水能を示す。

【0127】

本発明を下記の実施例でより詳細に説明する。ただし、下記の実施例は本発明を例示するものに過ぎず、本発明の内容が下記の実施例によって限定されるものではない。

40

【0128】

<実施例>

(実施例 1)

アクリル酸 100 g、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 (Mw = 523) 0.34 g、UV 開始剤としてジフェニル 2,4,6-トリメチルベンゾイルオキシド 0.008 g、32% 苛性ソーダ 121.5 g、ナトリウムペルスルフェート 0.2 g、および水 36.6 g を混合して、アクリル酸モノマーの濃度が 46 重量%のモノマー組成物を製造した。

【0129】

ラポナイト (Laponite XLG、Positive charge 4-5 mm

50

01/100 g、平均粒径30 nm)が水に分散した2 wt%濃度のラポナイトコロイド溶液(25 での粘度3.68 cps)を別途に準備した。モノマー組成物100重量部対比0.04重量部のラポナイトが含まれるように、モノマー組成物に前記ラポナイトコロイド溶液を混合した。

【0130】

前記混合物を10 cmの幅、2 mの長さを有し、50 cm/minの速度で回転する回転式ベルト上に500 ml/min~2000 ml/minの供給速度で供給した。前記混合物の供給と同時に10 mW/cm<sup>2</sup>の強度を有する紫外線を照射して、60秒間重合反応を進行させた。

【0131】

重合反応が完了した後、meat chopper方法で切断し、Air-flow ovenを用いて185 で40分間乾燥して、ベース樹脂の架橋重合体を得た。

【0132】

(実施例2)

実施例1で、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(Mw=523)を0.31 g使用したことを除けば、実施例1と同様の方法で架橋重合体を製造した。

【0133】

(実施例3)

モノマー組成物100重量部対比0.08重量部のラポナイトが含まれるように、モノマー組成物に前記ラポナイトコロイド溶液を混合したことを除けば、実施例2と同様の方法で架橋重合体を製造した。

【0134】

(実施例4)

ラポナイト(Laponite XLG、Positive charge 4-5 mmol/100 g、平均粒径30 nm)が水に分散した1 wt%濃度のラポナイトコロイド溶液(25 での粘度1.65 cps)を別途に準備し、モノマー組成物100重量部対比0.04重量部のラポナイトが含まれるように、モノマー組成物に前記ラポナイトコロイド溶液を混合したことを除けば、実施例1と同様の方法で架橋重合体を製造した。

【0135】

(実施例5)

実施例1で、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(Mw=523)を0.1 g使用したことを除けば、実施例1と同様の方法で架橋重合体を製造した。

【0136】

(比較例1)

アクリル酸100 g、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(Mw=523)0.28 g、UV開始剤としてジフェニル2,4,6-トリメチルベンゾイルオキシド0.008 g、32%苛性ソーダ121.5 g、ナトリウムペルスulfate 0.2 g、および水36.6 gを混合して、アクリル酸モノマーの濃度が46重量%のモノマー組成物を製造した。

【0137】

前記モノマー組成物を10 cmの幅、2 mの長さを有し、50 cm/minの速度で回転する回転式ベルト上に500 ml/min~2000 ml/min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10 mW/cm<sup>2</sup>の強度を有する紫外線を照射して、60秒間重合反応を進行させて、架橋重合体を製造した。

【0138】

重合反応が完了した後、meat chopper方法で切断し、Air-flow ovenを用いて185 で40分間乾燥した。

【0139】

(比較例2)

比較例1で、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(Mw=523

10

20

30

40

50

)を0.31g使用したことを除けば、比較例1と同様の方法で架橋重合体を製造した。

【0140】

(比較例3)

モノマー組成物100重量部対比0.01重量部のラポナイトが含まれるように、モノマー組成物に前記ラポナイトコロイド溶液(25での粘度1.15cps)を混合したことを除けば、実施例1と同様の方法で架橋重合体を製造した。

【0141】

(比較例4)

モノマー組成物100重量部対比0.15重量部のラポナイトが含まれるように、モノマー組成物に前記ラポナイトコロイド溶液(25での粘度3.68cps)を混合したことを除けば、実施例1と同様の方法で架橋重合体を製造した。

10

【0142】

(比較例5)

アクリル酸100g、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(Mw=523)0.34g、UV開始剤としてジフェニル2,4,6-トリメチルベンゾイルオキシド0.008g、32%苛性ソーダ121.5g、ナトリウムペルスルフェート0.2g、および水36.6gを混合して、アクリル酸モノマーの濃度が46重量%のモノマー組成物を製造した。

【0143】

前記モノマー組成物100重量部対比0.04重量部のラポナイト(平均粒径30nm)を粉末形態で前記モノマー組成物に投入した。

20

【0144】

前記モノマー組成物に対して実施例1と同様の重合工程で重合反応を実施して、架橋重合体を製造した。

【0145】

(比較例6)

アクリル酸100g、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(Mw=523)0.34g、UV開始剤としてジフェニル2,4,6-トリメチルベンゾイルオキシド0.008g、32%苛性ソーダ121.5g、ナトリウムペルスルフェート0.2g、および水36.6gを混合して、アクリル酸モノマーの濃度が46重量%のモノマー組成物を製造した。

30

【0146】

前記モノマー組成物100重量部対比0.08重量部のラポナイト(平均粒径30nm)を粉末形態で前記モノマー組成物に投入した。

【0147】

前記モノマー組成物に対して実施例1と同様の重合工程で重合反応を実施して、架橋重合体を製造した。

【0148】

(比較例7)

アクリル酸100g、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(Mw=523)0.1g、UV開始剤としてジフェニル2,4,6-トリメチルベンゾイルオキシド0.008g、32%苛性ソーダ121.5g、ナトリウムペルスルフェート0.2g、および水36.6gを混合して、アクリル酸モノマーの濃度が46重量%のモノマー組成物を製造した。

40

【0149】

前記モノマー組成物100重量部対比0.39重量部のラポナイト(平均粒径30nm)を粉末形態で前記モノマー組成物に投入した。

【0150】

前記モノマー組成物に対して実施例1と同様の重合工程で重合反応を実施して、架橋重合体を製造した。

50

## 【0151】

(比較例8)

実施例1で、ラポナイトとしてLaponite XLGの代わりにLaponite XLS (Negative charge 50 - 55 mmol / 100 g、平均粒径30 nm) が水に分散した2 wt %濃度のラポナイトコロイド溶液(25 での粘度3.68 cps)を準備し、モノマー組成物100重量部対比0.02重量部のラポナイトが含まれるように、モノマー組成物に前記ラポナイトコロイド溶液を混合した。

## 【0152】

残りの工程および成分は実施例1と同様にして、架橋重合体を製造した。

## 【0153】

(比較例9)

実施例1で、ラポナイトとしてLaponite XLGの代わりにLaponite XLS (Negative charge 50 - 55 mmol / 100 g、平均粒径30 nm) が水に分散した2 wt %濃度のラポナイトコロイド溶液(25 での粘度3.68 cps)を準備し、モノマー組成物100重量部対比0.04重量部のラポナイトが含まれるように、モノマー組成物に前記ラポナイトコロイド溶液を混合した。

## 【0154】

残りの工程および成分は実施例1と同様にして、架橋重合体を製造した。

## 【0155】

(比較例10)

実施例1で、ラポナイトとしてLaponite XLGの代わりにLaponite XLS (Negative charge 50 - 55 mmol / 100 g、平均粒径30 nm) が水に分散した2 wt %濃度のラポナイトコロイド溶液(25 での粘度3.68 cps)を準備し、モノマー組成物100重量部対比0.08重量部のラポナイトが含まれるように、モノマー組成物に前記ラポナイトコロイド溶液を混合した。

## 【0156】

残りの工程および成分は実施例1と同様にして、架橋重合体を製造した。

## 【0157】

前記実施例および比較例の主要工程条件を下記表1に示した。

## 【0158】

10

20

30

【表 1】

	ラポナイトの 投入形態および種類	ラポナイトの含有量 (単位:モノマー組成物 対比の重量部)	内部架橋剤の含有量 (単位:アクリル酸対比 の重量部)
実施例 1	コロイド溶液, Laponite XLG	0.04	0.34
実施例 2	コロイド溶液, Laponite XLG	0.04	0.31
実施例 3	コロイド溶液, Laponite XLG	0.08	0.31
実施例 4	コロイド溶液, Laponite XLG	0.04	0.34
実施例 5	コロイド溶液, Laponite XLG	0.04	0.1
比較例 1	-	-	0.28
比較例 2	-	-	0.31
比較例 3	コロイド溶液, Laponite XLG	0.01	0.34
比較例 4	コロイド溶液, Laponite XLG	0.15	0.34
比較例 5	粉末, Laponite XLG	0.04	0.34
比較例 6	粉末, Laponite XLG	0.08	0.34
比較例 7	粉末, Laponite XLG	0.39	0.1
比較例 8	コロイド溶液, Laponite XLS	0.02	0.34
比較例 9	コロイド溶液, Laponite XLS	0.04	0.34
比較例 10	コロイド溶液, Laponite XLS	0.08	0.34

10

20

## 【0159】

(高吸水性樹脂の製造)

30

(実施例 6)

実施例 1 のベース樹脂 (架橋重合体) 100 g に超純水 3.2 g、メタノール 4 g、エチレンカーボネート (ethylene carbonate) 0.154 g、DM30S0.01 g の混合溶液を投入して、1 分間混合した。これを 185 で 90 分間表面架橋反応を進行させた後、分級して、150 ~ 850 μm の大きさの粒子形態である高吸水性樹脂を得た。

## 【0160】

(実施例 7 ~ 10)

実施例 2 ~ 5 のベース樹脂に対してそれぞれ実施例 6 と同様の方法で表面架橋反応を進行させて、高吸水性樹脂を得た。

40

## 【0161】

(比較例 11 ~ 20)

比較例 1 ~ 10 のベース樹脂に対してそれぞれ実施例 6 と同様の方法で表面架橋反応を進行させて、高吸水性樹脂を得た。

## 【0162】

&lt; 実験例 &gt;

実施例 1 ~ 10、および比較例 11 ~ 20 のベース樹脂または高吸水性樹脂に対して、下記の方法で遠心分離保水能およびゲル強度を測定した。

## 【0163】

(1) 遠心分離保水能 (CRC) の測定

50

遠心分離保水能の測定はEDANA法WSP241.3に従った。

より具体的には、前記遠心分離保水能は、高吸水性樹脂を30分かけて生理食塩水に吸収させた後、次の計算式1により算出できる：

[計算式1]

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

前記計算式1において、

W0(g)は、高吸水性樹脂の初期重量(g)であり、W1(g)は、高吸水性樹脂を使用せず、遠心分離機を用いて250Gで3分間脱水した後に測定した装置の重量であり、W2(g)は、常温で0.9重量%の生理食塩水に高吸水性樹脂を30分間浸水して吸収させた後、遠心分離機を用いて250Gで3分間脱水した後に、高吸水性樹脂を含めて測定した装置の重量である。

10

【0164】

(2)ゲル強度(Gel strength)の測定

高吸水性樹脂試料(30~50Mesh)を篩にかけて1gを秤量した。秤量された試料を生理食塩水100gに1時間十分に含浸および膨潤させた。その後、吸収されていない溶媒はaspiratorを用いて4分間除去し、表面に付いた溶媒はろ過紙に均等に分布させて1回拭き取った。

膨潤した高吸水性樹脂試料2.5gをレオメータ(Rheometer)と2つのプレート(直径25mm、下部に2mm程度の試料が抜けないようにする壁がある)との間に置き、2つのプレートの間の間隔を1mmに調節した。(この時、試料が硬くて1mmの間隔に調節しにくい場合、膨潤した高吸水性樹脂試料がプレート面にすべて接触するように約3Nの力で加圧して、前記プレートの間の間隔を調節した。)

20

次に、約5分間、プレートの間の高吸水性樹脂試料を安定化した。

この後、前記レオメータ(Rheometer)を用いて10rad/s frequencyで変形率(strain)を増加させながら、貯蔵モジュラス(storage modulus)(G')と損失モジュラス(loss modulus)(G'')が一定のlinear viscoelastic regime区間の変形率(strain)を探した。一般に、膨潤した高吸水性樹脂の場合、変形率0.1%はlinear regime区間内であった。一定のfrequency10rad/sでlinear regime区間の変形率値で60秒間膨潤した高分子の粘弾性(G'、G'')を測定した。この時得られたG'値を平均してゲル強度を求めた。

30

【0165】

(3)GSI(Gel strength index)

前記(1)および(2)から得られた保水能およびゲル強度を用いて、下記式によりGSI(Gel strength index)を求めた。

$$GSI = (\text{ゲル強度} + 9,750 * \ln(\text{保水能})) / 10,000$$

【0166】

(4)加圧吸水能(AUP)の測定

加圧吸水能(AUP)の測定はEDANA法WSP242.3に従った。

より具体的には、前記加圧吸水能は、高吸水性樹脂を1時間かけて約0.7psiの加圧下で生理食塩水に吸収させた後、下記計算式2により算出できる：

40

[計算式2]

$$AUP(g/g) = [W4(g) - W3(g)] / W0(g)$$

前記計算式2において、

W0(g)は、高吸水性樹脂の初期重量(g)であり、W3(g)は、高吸水性樹脂の重量および前記高吸水性樹脂に荷重を付与できる装置の重量の総和であり、W4(g)は、荷重(0.7psi)下で1時間前記高吸水性樹脂に生理食塩水を吸収させた後に、高吸水性樹脂の重量および前記高吸水性樹脂に荷重を付与できる装置の重量の総和である。

【0167】

前記測定方法により測定された実施例および比較例の保水能、ゲル強度、およびGSI

50

を下記表 2 および 3 に記載した。

【 0 1 6 8 】

また、実施例 1 ~ 5、および比較例 1 ~ 10 の架橋重合体（ベース樹脂）の保水能とゲル強度との関係を示すグラフを図 1 に示し、実施例 6 ~ 10、および比較例 11 ~ 20 の高吸水性樹脂の保水能とゲル強度との関係を示すグラフを図 2 に示した。

【 0 1 6 9 】

【表 2】

	保水能 (g/g)	加圧吸水能 (g/g)	ゲル強度 (Pa)	GSI
実施例 1	39.8	7.8	4315	4.023270239
実施例 2	43.7	7.2	3328	4.0157144
実施例 3	42.5	7.3	3637	4.019466474
実施例 4	40.8	8.0	4125	4.028465029
実施例 5	47.8	7.7	2834	4.053749999
比較例 1	45	7.1	2784	3.989895928
比較例 2	42.8	6.9	3171	3.97972465
比較例 3	45.4	6.8	2705	3.990624302
比較例 4	38.7	6.7	4107	3.97514361
比較例 5	40.0	7.0	3764	3.973057468
比較例 6	39.7	7.0	3789	3.968217408
比較例 7	45.8	6.9	2679	3.996576989
比較例 8	44.5	7.2	2897	3.990301959
比較例 9	43.6	7.1	3135	3.994180722
比較例 10	43.0	7.0	3235	3.990670113

10

20

【 0 1 7 0 】

【表 3】

	保水能 (g/g)	加圧吸水能 (g/g)	ゲル強度 (Pa)	GSI
実施例 6	34	27.5	5878	4.026001512
実施例 7	37.2	27.3	4931	4.019001042
実施例 8	36.4	26.7	5325	4.037204555
実施例 9	34.7	28.0	5612	4.019271195
実施例 10	41.2	23.1	4106	4.0360773
比較例 11	38	20	4214	3.968046506
比較例 12	35.3	22.5	4761	3.95088589
比較例 13	38.2	22.1	4210	3.972764628
比較例 14	34.2	23.6	5033	3.947220003
比較例 15	33.5	23.8	5278	3.951556803
比較例 16	33.4	24.1	5306	3.951442002
比較例 17	39.2	19.8	3940	3.970959828
比較例 18	42.9	11.9	3216	3.98650003
比較例 19	39.9	15.8	3876	3.981816916
比較例 20	36.7	22.3	3987	3.911407336

30

40

【 0 1 7 1 】

前記表 2 を参照すれば、本発明の製造方法によりラポナイトコロイド溶液を前記モノマ一組成物と混合して重合および内部架橋させた架橋重合体は、G S I の範囲が 4 . 0 0 以

50

上を満足したが、正電荷性ラポナイトを含まなかったり、コロイド溶液形態でない粉末形態で投入した場合、またはラポナイト含有量がモノマー組成物対比0.02~0.09を超える比較例は、GSIが4.00未満となった。

【0172】

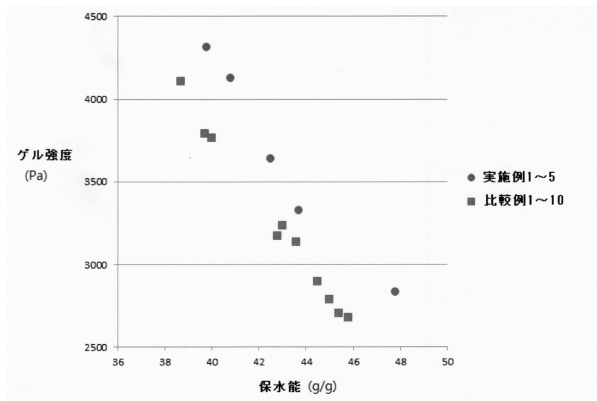
また、図1を参照すれば、実施例は、比較例の架橋重合体に比べて類似の保水能でより高いゲル強度を示し、本発明によれば、保水能およびゲル強度を同時に向上させられることを裏付けた。

【0173】

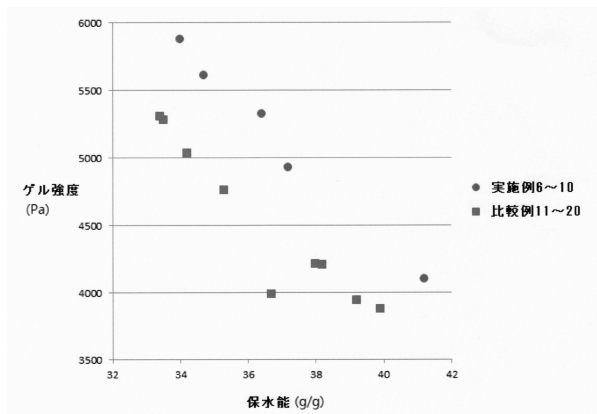
表3および図2を参照する時、このような傾向性は表面架橋反応後にもそのまま維持され、本発明によれば、優れた物性の高吸水性樹脂を提供できると期待される。

10

【図1】



【図2】



---

フロントページの続き

(72)発明者 パク、ソン - ス

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

審査官 堀 洋樹

(56)参考文献 特表2014 - 524498 (JP, A)

欧州特許出願公開第02455405 (EP, A1)

韓国公開特許第10 - 2013 - 0018350 (KR, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08F 2/00 - 2/60

C08J 3/00 - 3/28

C08F 6/00 - 246/00