

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7497829号
(P7497829)

(45)発行日 令和6年6月11日(2024.6.11)

(24)登録日 令和6年6月3日(2024.6.3)

(51)国際特許分類	F I		
C 0 8 J 3/12 (2006.01)	C 0 8 J 3/12	A C E Y	
C 0 8 J 3/24 (2006.01)	C 0 8 J 3/24	Z	
C 0 8 J 9/04 (2006.01)	C 0 8 J 9/04		
C 0 8 J 9/20 (2006.01)	C 0 8 J 9/20		
C 0 8 F 20/04 (2006.01)	C 0 8 F 20/04		

請求項の数 15 (全38頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願2022-560132(P2022-560132)	(73)特許権者	500239823 エルジー・ケム・リミテッド 大韓民国 0 7 3 3 6 ソウル, ヨンドゥンボ-グ, ヨイ-デロ 1 2 8
(86)(22)出願日	令和3年11月10日(2021.11.10)	(74)代理人	100110364 弁理士 実広 信哉
(65)公表番号	特表2023-521316(P2023-521316 A)	(74)代理人	100122161 弁理士 渡部 崇
(43)公表日	令和5年5月24日(2023.5.24)	(72)発明者	スル・ア・イ 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン-グ・ムンジ-ロ・1 8 8・エルジー・ケム・リサーチ・パーク
(86)国際出願番号	PCT/KR2021/016319	(72)発明者	ユン・ジェ・ミン 大韓民国・テジョン・3 4 1 2 2・ユソン-グ・ムンジ-ロ・1 8 8・エルジー
(87)国際公開番号	WO2022/114609		
(87)国際公開日	令和4年6月2日(2022.6.2)		
審査請求日	令和4年9月30日(2022.9.30)		
(31)優先権主張番号	10-2020-0162891		
(32)優先日	令和2年11月27日(2020.11.27)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	韓国(KR)		
(31)優先権主張番号	10-2021-0152461		
(32)優先日	令和3年11月8日(2021.11.8)		

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】

内部架橋剤、カプセル化された発泡剤および重合開始剤の存在下で、少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体を架橋重合して含水ゲル重合体を形成する段階（段階1）；

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

前記粗粉碎された含水ゲル重合体を乾燥および粉碎して、粉末形態のベース樹脂を製造する段階（段階3）；および

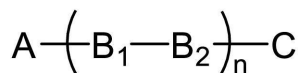
表面架橋剤の存在下で、前記ベース樹脂の表面を追加架橋して表面架橋層を形成する段階（段階4）を含み、

前記カプセル化された発泡剤は、空気中での最大膨張比率が5～15倍であり、

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

【化1】

[化学式1]



前記化学式1中、

Aは炭素数5～21のアルキルであり、

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

B₂は-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH(R₂)-、または-CH=CH-であり

ここで、R₁およびR₂はそれぞれ独立して、炭素数1～4のアルキルであり、

nは1の整数であり、

Cはカルボキシ基である。

【請求項2】

前記カプセル化された発泡剤は、炭化水素を含むコアと前記コアを囲み熱可塑性樹脂からなるシェルとを含む構造を有する、請求項1に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

10

【請求項3】

前記炭化水素は、n-プロパン、n-ブタン、iso-ブタン、シクロブタン、n-ペンタン、iso-ペンタン、シクロペンタン、n-ヘキサン、iso-ヘキサン、シクロヘキサン、n-ヘプタン、iso-ヘプタン、シクロヘプタン、n-オクタン、iso-オクタンおよびシクロオクタンで構成された群より選択される1種以上であり、

前記熱可塑性樹脂は、(メタ)アクリレート系化合物、(メタ)アクリロニトリル系化合物、芳香族ビニル化合物、酢酸ビニル化合物およびハロゲン化ビニル化合物で構成された群より選択される1種以上のモノマーから形成されるポリマーである、請求項2に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項4】

20

前記カプセル化された発泡剤は膨張前の平均直径が5～30μmである、請求項1から3のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項5】

前記カプセル化された発泡剤は、前記水溶性エチレン系不飽和単量体100重量部に対して0.005～1重量部で使用される、請求項1から4のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項6】

前記化学式1中、

Aは-C₆H₁₃、-C₁₁H₂₃、-C₁₂H₂₅、-C₁₇H₃₅、または-C₁₈H₃₇である、請求項1から5のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

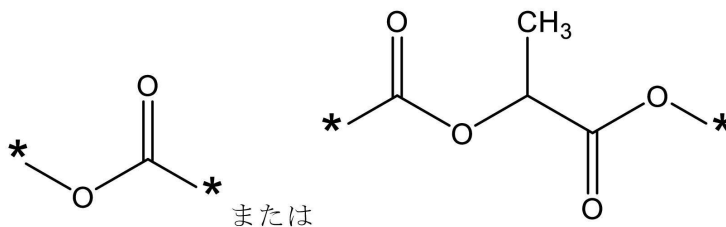
30

【請求項7】

前記化学式1中、

B₁は、

【化2】



40

であり、

ここで、*は隣り合う原子との結合サイトである、請求項1から6のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項8】

前記化学式1中、

B₂は、

50

【化 3】



であり、

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

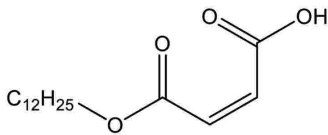
【請求項 9】

前記カルボン酸系添加剤は、前記化学式 1 で表されるカルボン酸、そのアルカリ金属塩およびそのアルカリ土類金属塩で構成される群より選択される 1 種以上である、請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

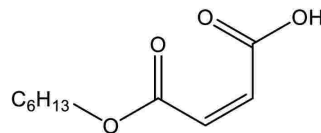
【請求項 10】

前記カルボン酸系添加剤は、下記化学式 1 - 1 ~ 1 - 7 で表される化合物のうちのいずれか一つである、請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂の製造方法：

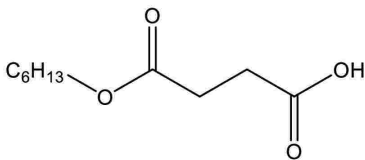
【化 4】



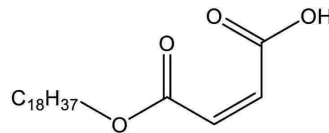
1-1



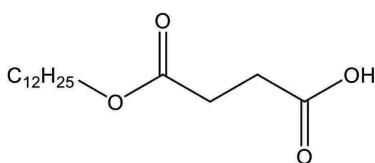
1-2



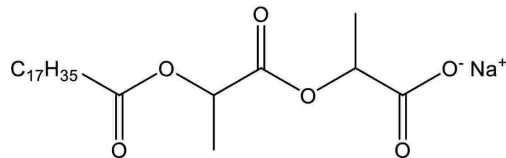
1-3



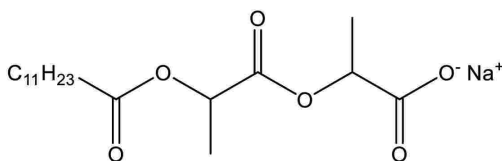
1-4



1-5



1-6



1-7

【請求項 11】

前記カルボン酸系添加剤は、前記含水ゲル重合体 100 重量部に対して 0.01 ~ 1.0 重量部で使用される、請求項 1 から 10 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 12】

10

20

30

40

50

前記段階 4 において、前記表面架橋剤と一緒にシリカ (s i l i c a)、クレー (c l a y)、アルミナ、シリカ - アルミナ複合材、チタニア、亜鉛酸化物および硫酸アルミニウムからなる群より選択される 1 種以上の無機物質をさらに添加する、請求項 1 から 1 1 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 1 3】

前記無機物質は、前記ベース樹脂 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 0 1 ~ 0 . 3 重量部で使用される、請求項 1 2 に記載の高吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 1 4】

製造された高吸水性樹脂は、下記数式 3 によって測定される通液性 (p e r m e a b i l i t y) が 4 0 秒以下であり、

2 4 での吸収速度 (v o r t e x t i m e) が 3 0 秒以下である、請求項 1 から 1 3 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂の製造方法：

[数式 3]

$$\text{通液性 (s e c)} = T 1 - B$$

前記数式 3 中、

T 1 は、クロマトグラフィー管内に分級 (3 0 # ~ 5 0 #) された高吸水性樹脂試料 0 . 2 ± 0 . 0 0 0 5 g を入れ、塩水を加えて塩水の体積が 5 0 m L になるようにした後、3 0 分間放置後、液面の高さが 4 0 m L から 2 0 m L に減るまでにかかる時間であり、

B は、塩水で満たされたクロマトグラフィー管で液面の高さが 4 0 m L から 2 0 m L に減るまでにかかる時間である。

【請求項 1 5】

製造された高吸水性樹脂は、下記数式 4 で計算されるケーキング防止効率 (A / C) が 5 0 % 以上である、請求項 1 から 1 4 のいずれか一項に記載の高吸水性樹脂の製造方法：

【数 1】

[数式 4]

$$\text{ケーキング防止効率(\%)} = \frac{S_1}{(S_2 - W_5) + S_1} * 100$$

前記数式 4 中、

W 5 は、直径 9 0 m m および高さ 1 5 m m のペトリ皿の重量 (g) であり、

S 1 は、W 5 で重量が測定されたペトリ皿に高吸水性樹脂試料 2 ± 0 . 0 1 g を均一に塗布した後、前記試料が塗布されたペトリ皿を温度 4 0 および湿度 8 0 % R H に設定した恒温恒湿チャンパー内に 1 0 分間放置した後、これを取り出して A 4 用紙に裏返しておき、5 分が経過した後測定した前記 A 4 用紙に落ちた高吸水性樹脂試料の重量 (g) であり、

S 2 は、前記 S 1 を測定した時点でのペトリ皿の重量 (g) である。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0 0 0 1】

本出願は、2 0 2 0 年 1 1 月 2 7 日付の韓国特許出願第 1 0 - 2 0 2 0 - 0 1 6 2 8 9 1 号および 2 0 2 1 年 1 1 月 8 日付の韓国特許出願第 1 0 - 2 0 2 1 - 0 1 5 2 4 6 1 号に基づく優先権の利益を主張し、当該韓国特許出願の文献に開示された全ての内容は本明細書の一部として含まれる。

【0 0 0 2】

本発明は、高吸水性樹脂の製造方法に関する。より具体的には、吸収速度が速く、かつ通液性およびケーキング防止効率が向上した高吸水性樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】

10

20

30

40

50

【0003】

高吸水性樹脂 (Super Absorbent Polymer、SAP) とは、自重の5百～1千倍程度の水分を吸収できる機能を有する合成高分子物質であって、開発業者ごとにSAM (Super Absorbency Material)、AGM (Absorbent Gel Material) などそれぞれ異なる名称で名付けられている。このような高吸水性樹脂は生理用品として実用化され始め、現在は、園芸用土壌保水剤、土木、建築用止水材、育苗用シート、食品流通分野における鮮度保持剤、および湿布用などの材料に幅広く使用されている。

【0004】

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

10

【0005】

このように、パルプの含有量が減少するか、またはパルプが使用されない衛生材の場合、相対的に高吸水性樹脂が高い比率で含まれ、高吸水性樹脂粒子が衛生材内に不可避に多層含まれる。このように多層含まれる全体的な高吸水性樹脂粒子がより効率よく多量の小便などの液体を吸収するためには、液体に対する高い吸収力および速い吸収速度を示さなければならないだけでなく、外部の圧力にも吸収された液体が抜け出さず、これに加えて、液体を吸収して膨潤された状態でも本来の形態をよく維持するための通液性 (permeability) が必要である。

20

【0006】

また、このような高吸水性樹脂は液体、具体的には、水に対する高い吸収特性を示すためにその表面に多数の親水性部分を含んでいるので、空気中に露出すると空気内に含まれている水分を吸収して高吸水性樹脂粒子間の凝集およびケーキング (caking) 現象が発生した。

【0007】

そのため、高吸水性樹脂の基本的な吸収力および保水力を示す物性である保水能 (CRC) と加圧吸水能 (AUP) の改善の他にも、高吸水性樹脂の高吸水性樹脂粒子間のケーキング現象を防止しながらも吸収速度が低下することなく通液性 (permeability) が改善された高吸水性樹脂に対する開発が持続的に要請されている。

30

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

そこで本発明は、カプセル化された発泡剤の存在下で単量体を重合し、含水ゲル重合体に特定構造の添加剤を添加して粗粉碎することによって、吸収速度が速く、かつ通液性およびケーキング防止効率が向上した高吸水性樹脂を製造できる高吸水性樹脂の製造方法を提供する。

40

【課題を解決するための手段】

【0009】

上記課題を解決するために、本発明は、

内部架橋剤、カプセル化された発泡剤および重合開始剤の存在下で、少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体を架橋重合して含水ゲル重合体を形成する段階 (段階1) ;

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

前記粗粉碎された含水ゲル重合体を乾燥および粉碎して、粉末形態のベース樹脂を製造する段階 (段階3) ; および

表面架橋剤の存在下で、前記ベース樹脂の表面を追加架橋して表面架橋層を形成する段

50

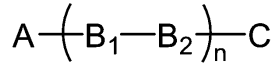
階（段階４）を含み、

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

【００１０】

【化１】

〔化学式１〕



10

【００１１】

前記化学式１中、

Aは炭素数５～２１のアルキルであり、

B_１は-O-C-O-、-C-O-O-、または-C-O-O-C(H(R_１))-C-O-O-であり、

B_２は-C-H_２-、-C-H_２-C-H_２-、-C-H(R_２)-、-C-H=C-H-、または-C-C-であり、

ここで、R_１およびR_２はそれぞれ独立して、炭素数１～４のアルキルであり、

nは１～３の整数であり、

Cはカルボキシ基である。

【発明の効果】

20

【００１２】

本発明の高吸水性樹脂の製造方法によれば、カプセル化された発泡剤の存在下で重合された含水ゲル重合体に特定構造の添加剤を添加して粗粉碎することによって、吸収速度の低下なしに通液性およびケーキング防止効率が向上した高吸水性樹脂を製造することができる。また、表面架橋段階で投入される無機物質を投入せずとも通液性およびケーキング防止効率を向上させることができ、無機物質の添加による吸収性能の低下を防止することができる。

【発明を実施するための形態】

【００１３】

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

30

【００１４】

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

40

【００１５】

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

【００１６】

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

【００１７】

50

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

【0018】

本発明の一実施形態によれば、

内部架橋剤、カプセル化された発泡剤および重合開始剤の存在下で、少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体を架橋重合して含水ゲル重合体を形成する段階（段階1）；

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

前記粗粉碎された含水ゲル重合体を乾燥および粉碎して、粉末形態のベース樹脂を製造する段階（段階3）；および

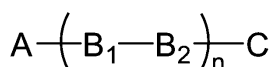
表面架橋剤の存在下で、前記ベース樹脂の表面を追加架橋して表面架橋層を形成する段階（段階4）を含み、

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

【0019】

【化2】

[化学式1]



【0020】

前記化学式1中、

Aは炭素数5～21のアルキルであり、

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

B₂は-CH₂-、-CH₂CH₂-、-CH(R₂)-、-CH=CH-、または-C-C-であり、

ここで、R₁およびR₂はそれぞれ独立して、炭素数1～4のアルキルであり、

nは1～3の整数であり、

Cはカルボキシル基である。

【0021】

本発明の明細書に使用される用語「重合体」、または「高分子」は、水溶性エチレン系不飽和単量体が重合した状態であることを意味し、すべての水分含量の範囲または粒径の範囲を包括し得る。前記重合体のうち、重合後乾燥前の状態のもので含水率（水分含量）が約30重量%以上の重合体を含水ゲル重合体と称し、このような含水ゲル重合体が粉碎および乾燥された粒子を架橋重合体と称する。

【0022】

また、用語「高吸水性樹脂粒子」は、酸性基を含み、前記酸性基の少なくとも一部が中和した水溶性エチレン系不飽和単量体が重合し、内部架橋剤によって架橋された架橋重合体を含む、粒子状の物質をいう。

【0023】

また、用語「高吸水性樹脂」は、文脈によって酸性基を含み、前記酸性基の少なくとも一部が中和した水溶性エチレン系不飽和単量体が重合した架橋重合体、または前記架橋重合体が粉碎された高吸水性樹脂粒子からなる粉末（powder）形態のベース樹脂を意味するか、または前記架橋重合体や前記ベース樹脂に対して追加の工程、例えば、乾燥、粉碎、分級、表面架橋などを経て製品化に適した状態にしたものをすべて包括するものとして使用される。したがって、用語「高吸水性樹脂」は、高吸水性樹脂を含む組成物、すなわち、複数個の高吸水性樹脂粒子を含むと解釈されなければならない。

【0024】

10

20

30

40

50

また、用語「高吸水性樹脂正常粒子」は、高吸水性樹脂粒子中の $150\ \mu\text{m} \sim 850\ \mu\text{m}$ の粒径を有する粒子を意味する。

【0025】

また、用語「微粉」は、高吸水性樹脂粒子中の $150\ \mu\text{m}$ 未満の粒径を有する粒子を意味する。

【0026】

また、用語「チョッピング(chopping)」は、乾燥効率を高めるために含水ゲル重合体を小片に細切したもので、正常粒子水準まで粉碎したものと区分して使用される。

【0027】

近来、衛生材料、特におむつを使用している状況においておむつ表面の乾燥状態をどれだけ長く維持できるかがおむつの特性を評価する重要な尺度となっている。したがって、高吸水性樹脂の基本的な物性である保水能および加圧吸水能の改善に加えて、通液性の向上およびケーキング現象の防止が重要な問題になっている。

10

【0028】

特に、従来は表面架橋剤による表面架橋段階で硫酸アルミニウムなどの無機物質を使用して表面架橋液の分散性を向上させ、かつ最終的に製造される高吸水性樹脂の通液性およびケーキング防止効率(A/C、Anti-caking)を高める方法が用いられた。しかし、このような無機物質を添加する場合、高吸水性樹脂の加圧吸水能が低下する問題があった。

【0029】

20

そこで、本発明者らは重合時にカプセル化された発泡剤を使用し、含水ゲル重合体のチョッピング(chopping)段階前、つまり、粗粉碎前に前記含水ゲル重合体に特定構造のカルボン酸系添加剤を追加する場合、このような無機物質を使用せずに最終的に製造される高吸水性樹脂の通液性およびケーキング防止効率を同時に高めることができることを確認して本発明を完成した。したがって、表面架橋段階で硫酸アルミニウムなどの無機物質の使用による吸収性能の低下を防止することができる。

【0030】

この時、粗粉碎前の前記含水ゲル重合体に添加されるカルボン酸系添加剤は、前記化学式1で表されるカルボン酸およびその塩で構成される群より選択される1種以上の化合物であって、疎水性官能基(hydrophobic functional group)および親水性官能基(hydrophilic functional group)を同時に有する。一方、水溶性エチレン系不飽和単量体は、酸性基(-COOH)および/または中和した酸性基(-COO⁻)を含むので、重合によって製造された含水ゲル重合体の表面には重合に参加せず残っている酸性基(-COOH)および/または中和した酸性基(-COO⁻)による親水性部分が多量存在する。したがって、前記含水ゲル重合体に前記添加剤を混合する場合、前記含水ゲル重合体表面に存在する親水性部分のうち少なくとも一部に前記添加剤の親水性官能基が吸着し、前記添加剤が吸着した重合体の表面は、添加剤の他末端に位置する疎水性官能基によって疎水性を示す。したがって、前記カルボン酸系添加剤が混合された含水ゲル重合体を容易に粗粉碎することができ、粗粉碎された含水ゲル重合体間の凝集を抑制することもできる。

30

40

【0031】

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

【0032】

50

したがって、最終的に製造される高吸水性樹脂粒子の表面にも前記添加剤のうちの少なくとも一部が存在するので、ベース樹脂に追加的な疎水性添加剤を投入せずとも、粒子間の凝集およびケーキング現象を防止できるだけでなく、通液性を向上させることができる。

【0033】

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

【0034】

(段階1)

前記段階は、内部架橋剤、カプセル化された発泡剤および重合開始剤の存在下で、少なくとも一部が中和した酸性基を有する水溶性エチレン系不飽和単量体を架橋重合して含水ゲル重合体を形成する段階であって、前記水溶性エチレン系不飽和単量体、カプセル化された発泡剤、内部架橋剤および重合開始剤を混合して単量体組成物を用意する段階および前記単量体組成物を熱重合または光重合して含水ゲル重合体を形成する段階からなる。

10

【0035】

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

【0036】

[化学式2]

$R - COOM'$

20

【0037】

上記化学式2中、

Rは、不飽和結合を含む炭素数2～5のアルキル基であり、

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

【0038】

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

【0039】

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

30

【0040】

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

40

【0041】

また、前記水溶性エチレン系不飽和単量体に含まれる酸性基中の前記中和剤によって中和した程度を表す水溶性エチレン系不飽和単量体の中和度は、50～90モル%、または60～85モル%、または65～85モル%、または65～75モル%であり得る。前記

50

中和度の範囲は最終物性によって異なるが、中和度が過度に高いと中和した単量体が析出されて重合が円滑に行われにくく、逆に中和度が過度に低いと高分子の吸収力が大きく低下するだけでなく、取り扱いが困難な弾性ゴムのような性質を示すことができる。

【 0 0 4 2 】

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

10

【 0 0 4 3 】

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重合時架橋結合の導入を可能にするものであれば、いかなる化合物も使用可能である。非制限的な例として、前記内部架橋剤は、N, N' -メチレンビスアクリルアミド、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(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などのアクリレート系化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ジ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、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリ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、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1, 6 -ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ポリテトラメチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルなどのエポキシ系化合物；トリアリールアミン；プロピレングリコール；グリセリン；またはエチレンカーボネートなどの多官能性架橋剤を単独使用または2以上を併用できるが、これらに限定されるものではない。

20

30

【 0 0 4 4 】

一実施形態によれば、前記内部架橋剤としては前記エポキシ系化合物を使用することができる。例えば、前記内部架橋剤として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が、この場合にも疎水性粒子によって発泡剤による発泡が安定的に行われる。また、前記エポキシ系化合物と共にポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレートなどのアクリレート系化合物を内部架橋剤として使用することができる。

【 0 0 4 5 】

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

40

【 0 0 4 6 】

前記単量体組成物において、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0.01~5重量部で使用することができる。例えば、前記内部架橋剤は、水溶性エチレン系不飽和単量体100重量部に対して0.01重量部以上、0.05重量部以上、または0.1重量部以上であり、5重量部以下、3重量部以下、2重量部以下、1重量部以下、または0.5重量部以下で使用することができる。前記内部架橋剤の含有量が過度に低い場合、架橋が十分に起こらず、適正水準以上の強度の実現が難

50

しく、前記内部架橋剤の含有量が過度に高い場合、内部架橋密度が高くなり、所望の保水能の実現が難しい。

【0047】

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

【0048】

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

【0049】

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

【0050】

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

【0051】

このような重合開始剤は、前記水溶性エチレン系不飽和単量体100重量部に対して2重量部以下で使用される。すなわち、前記重合開始剤の濃度が過度に低い場合、重合速度が遅くなり、最終製品に残存モノマーが多量に抽出されるので、好ましくない。逆に、前

10

20

30

40

50

記重合開始剤の濃度が上記の範囲より高い場合、ネットワークをなす高分子鎖が短くなり、水可溶成分の含有量が高くなり、加圧吸水能が低くなるなど、樹脂の物性が低下することがあるので、好ましくない。

【 0 0 5 2 】

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

【 0 0 5 3 】

そして、前記単量体を含む単量体組成物は、例えば、水などの溶媒に溶解した溶液状態であり、このような溶液状態の単量体組成物中の固形分の含有量、すなわち単量体、内部架橋剤および重合開始剤の濃度は、重合時間および反応条件などを考慮して適切に調節することができる。例えば、前記単量体組成物中の固形分の含有量は 1 0 ~ 8 0 重量%、または 1 5 ~ 6 0 重量%、または 3 0 ~ 5 0 重量%である。

10

【 0 0 5 4 】

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

【 0 0 5 5 】

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

20

【 0 0 5 6 】

また、前記カプセル化された発泡剤はコア - シェル構造を有する熱膨張性マイクロカプセル発泡剤を意味し、上述したように炭化水素を含むコアと前記コア上に形成された熱可塑性樹脂からなるシェルとを含むコア - シェル構造を有する。具体的には、前記コアを構成する炭化水素は低い沸点を有する液体炭化水素で熱によって気化しやすくなる。したがって、前記カプセル化された発泡剤に熱が加わる場合、シェルをなす熱可塑性樹脂が軟化すると同時にコアの液体炭化水素が気化して、カプセル内部の圧力が増加することにより膨張し、そのため既存の大きさより増加した大きさの気泡が形成される。

30

【 0 0 5 7 】

したがって、前記カプセル化された発泡剤は炭化水素気体を発生させるものであり、高分子の生成に参加する単量体間の発熱分解反応により窒素気体を発生させる有機発泡剤および高分子生成時に発生する熱を吸収して二酸化炭素気体を発泡させる無機発泡剤とは区別される。

【 0 0 5 8 】

このようなカプセル化された発泡剤は前記コアとシェルをなす成分と各成分の重量、直径によって膨張特性が変わるので、これを調節することによって所望する大きさへの膨張が可能であり、そのため前記高吸水性樹脂の多孔性を調節することができる。

40

【 0 0 5 9 】

具体的には、前記カプセル化された発泡剤は膨張前の平均直径 (D_0) が 5 ~ 3 0 μm である粒子形態を有する。前記カプセル化された発泡剤が 5 μm 未満の平均直径を有するようになるのは製造上困難性があり、前記カプセル化された発泡剤の平均直径が 3 0 μm を超える場合には気孔の大きさが過度に大きいため効率よく表面積を増加させにくい。したがって、前記カプセル化された発泡剤が上記のような平均直径を示す時に樹脂内の適切な程度の気孔構造を達成するのに好適であると判断することができる。

50

【0060】

例えば、前記カプセル化された発泡剤の膨張前の平均直径は $5\ \mu\text{m}$ 以上、 $6\ \mu\text{m}$ 以上、 $7\ \mu\text{m}$ 以上、 $8\ \mu\text{m}$ 以上、または $10\ \mu\text{m}$ 以上であり、また、 $30\ \mu\text{m}$ 以下、 $25\ \mu\text{m}$ 以下、 $20\ \mu\text{m}$ 以下、 $17\ \mu\text{m}$ 以下、 $16\ \mu\text{m}$ 以下、または $15\ \mu\text{m}$ 以下であり得る。

【0061】

このようなカプセル化された発泡剤の膨張前の平均直径(D_0)はカプセル化された発泡剤粒子それぞれの直径を光学顕微鏡により平均フェレ(Feret)径として測定した後、これらの平均値を求めて測定する。

【0062】

この時、前記カプセル化された発泡剤のカプセル厚さは $2\sim 15\ \mu\text{m}$ であり得る。

10

【0063】

また、前記カプセル化された発泡剤は空気中での最大膨張大きさが $20\sim 190\ \mu\text{m}$ である。ここで、前記「カプセル化された発泡剤の最大膨張大きさ」とは、カプセル化された発泡剤に熱を加えた後に多く膨張した粒子の上位10重量%の粒子の直径範囲を意味する。前記カプセル化された発泡剤の空気中での最大膨張大きさを $20\ \mu\text{m}$ より小さくするのは製造上困難性があり、空気中での最大膨張大きさが $190\ \mu\text{m}$ を超える場合には気孔の大きさが過度に大きいため効率よく表面積を増加させにくい。

【0064】

例えば、前記カプセル化された発泡剤は空気中での最大膨張大きさが $50\sim 190\ \mu\text{m}$ 、または $70\sim 190\ \mu\text{m}$ 、 $75\sim 190\ \mu\text{m}$ 、または $80\sim 150\ \mu\text{m}$ であり得る。

20

【0065】

このようなカプセル化された発泡剤の空気中での最大膨張大きさは、ガラスペトリ皿の上にカプセル化された発泡剤 $0.2\ \text{g}$ を塗布した後、 150°C に予熱されたホットプレート(Hot Plate)の上に10分間放置した後、膨張したカプセル化された発泡剤を光学顕微鏡で観察して多く膨張した粒子の上位10重量%の直径を光学顕微鏡により平均フェレ(Feret)径として測定して求める。

【0066】

そして、前記カプセル化された発泡剤は空気中での最大膨張比率が $5\sim 15$ 倍である。ここで、前記「カプセル化された発泡剤の最大膨張比率」とは、カプセル化された発泡剤の、熱を加える前に測定された平均直径(D_0)に対する熱を加えた後に多く膨張した粒子の上位10重量%の平均直径(D_M)の比率(D_M/D_0)を意味する。前記カプセル化された発泡剤の空気中での最大膨張比率が5倍未満の場合、高吸水性樹脂内に適切な気孔構造を形成できず、使用しても高吸水性樹脂の吸収能および吸収速度が同時に向上した高吸水性樹脂の製造が不可能であるという問題があり、前記カプセル化された発泡剤の空気中での最大膨張比率が15倍を超えるようにするのは前記カプセル化された発泡剤の上述した膨張前の平均直径を考慮すると製造することが難しいという問題がある。したがって、上述した範囲の最大膨張比率を有するカプセル化された発泡剤が高吸水性樹脂に適切な気孔構造を形成するのに好適であると判断することができる。

30

【0067】

例えば、前記カプセル化された発泡剤の空気中での最大膨張比率は5倍以上、7倍以上、または8倍以上であり、また、15倍以下、13倍以下、11倍以下、または10倍以下であり得る。

40

【0068】

この時、前記カプセル化された発泡剤の熱を加える前に測定された平均直径(D_0)は上述したように測定する。また、前記カプセル化された発泡剤の熱を加えた後に多く膨張した粒子の上位10重量%の平均直径(D_M)は、ガラスペトリ皿の上にカプセル化された発泡剤 $0.2\ \text{g}$ を塗布した後、 150°C に予熱されたホットプレート(Hot Plate)の上に10分間放置した後、膨張したカプセル化された発泡剤を光学顕微鏡で観察して多く膨張した粒子の上位10重量%の粒子それぞれの直径を光学顕微鏡により平均フェレ(Feret)径として測定した後、これらの平均値を求めて測定することができる。

50

【0069】

前記カプセル化された発泡剤の膨張特性は後述する実施例でより具体化することができる。

【0070】

前記カプセル化された発泡剤の空気中での最大膨張大きさおよび最大膨張比率を測定する理由は、前記カプセル化された発泡剤を使用して製造される高吸水性樹脂内に所望する大きさの気孔が形成されるかどうかを把握するためである。具体的には、発泡剤が発泡された形態は高吸水性樹脂の製造条件により変わるので一つの形態に定義するのは難しい。したがって、先にカプセル化された発泡剤を空気中で発泡させて膨張大きさおよび膨張比率を確認することによって、所望する気孔を形成するのに適するかどうかを確認することができる。

10

【0071】

そして、前記カプセル化された発泡剤のコアを構成する炭化水素は、*n*-プロパン、*n*-ブタン、*iso*-ブタン、シクロブタン、*n*-ペンタン、*iso*-ペンタン、シクロペンタン、*n*-ヘキサン、*iso*-ヘキサン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、*iso*-ヘプタン、シクロヘプタン、*n*-オクタン、*iso*-オクタンおよびシクロオクタンで構成された群より選択される1種以上であり得る。この中でも炭素数3~5の炭化水素(*n*-プロパン、*n*-ブタン、*iso*-ブタン、シクロブタン、*n*-ペンタン、*iso*-ペンタン、シクロペンタン)が上述した大きさの気孔を形成するのに好適であり、*iso*-ブタンが最も好適である。

20

【0072】

そして、前記カプセル化された発泡剤のシェルを構成する熱可塑性樹脂は、(メタ)アクリレート系化合物、(メタ)アクリロニトリル系化合物、芳香族ビニル系化合物、酢酸ビニル系化合物およびハロゲン化ビニル系化合物で構成された群より選択される1種以上のモノマーから形成されるポリマーであり得る。この中でも(メタ)アクリレートおよび(メタ)アクリロニトリルの共重合体が上述した大きさの気孔を形成するのに最も好適である。

【0073】

また、前記カプセル化された発泡剤の発泡開始温度(T_{start})は60~120、または65~120、または70~80であり得、発泡最大温度(T_{max})は100~160、または105~155、または110~120であり得る。上述した範囲を有する場合に後続の熱重合工程または乾燥工程で容易に発泡が起きて重合体内の気孔構造を導入することができる。このような発泡開始温度および発泡最大温度は熱機械分析装置(Thermomechanical Analyzer)を用いて測定可能である。

30

【0074】

また、前記カプセル化された発泡剤は前記水溶性エチレン系不飽和単量体100重量部に対して0.05~1重量部で使用することができる。前記発泡剤の含有量が0.05重量部未満の場合には発泡剤としての役割が微小であり、前記発泡剤の含有量が1重量部を超える場合には架橋重合体内の気孔が過度に多くて製造される高吸水性樹脂のゲル強度が低下し、密度が小さくなり流通と保管に問題を招く。例えば、前記カプセル化された発泡剤は前記水溶性エチレン系不飽和単量体100重量部に対して0.01重量部以上、0.03重量部以上、または0.05重量部以上であり、かつ0.8重量部以下、0.6重量部以下、0.5重量部以下で使用できる。

40

【0075】

また、前記カプセル化された発泡剤とともに通常気泡安定剤として使用される界面活性剤をさらに添加することができる。例えば、前記気泡安定剤としてはアルキルスルフェート系化合物およびポリオキシエチレンアルキルエーテル系化合物で構成される群より選択される1種以上の化合物が挙げられる。前記アルキルスルフェート系化合物の例としてはドデシル硫酸ナトリウム(sodium dodecyl sulfate)、ラウリル硫

50

酸アンモニウム (ammonium lauryl sulfate)、ラウリルエーテル硫酸ナトリウム (sodium lauryl ether sulfate)、またはミレス硫酸ナトリウム (sodium myreth sulfate)などが挙げられ、前記ポリオキシエチレンアルキルエーテル系化合物の例としてはポリオキシエチレンラウリルエーテルなどが挙げられる。この時、前記アルキルスルフェート系化合物はアニオン性界面活性剤であり、前記ポリオキシエチレンアルキルエーテル系化合物は非イオン性界面活性剤に該当する。

【 0 0 7 6 】

この時、前記カプセル化された発泡剤および前記気泡安定剤は 1 : 0 . 0 1 ~ 1 : 0 . 5 の重量比で使用することができる。

10

【 0 0 7 7 】

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

【 0 0 7 8 】

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

20

【 0 0 7 9 】

一例として、上述のように攪拌軸を備えたニーダー (kneader) などの反応器に熱風を供給するか、または反応器を加熱して熱重合によって得られた含水ゲル重合体は反応器に備えられた攪拌軸の形態によって、反応器の排出口に排出される含水ゲル重合体は数センチメートル~数ミリメートル形態であり得る。具体的には、得られる含水ゲル重合体の大きさは、注入される単量体組成物の濃度および注入速度などにより多様に現れるが、通常重量平均粒径が 2 ~ 5 0 mm である含水ゲル重合体を得られる。

【 0 0 8 0 】

また、上述したように、移動可能なコンベヤーベルトを備えた反応器または底面が平らな容器で光重合を行う場合、通常得られる含水ゲル重合体の形態は、ベルトの幅を有するシート状の含水ゲル重合体であり得る。この時、重合体シートの厚さは注入される単量体組成物の濃度および注入速度または注入量に応じて異なるが、通常約 0 . 5 ~ 約 5 c m の厚さを有するシート状の重合体を得られるように単量体組成物を供給することが好ましい。シート状の重合体の厚さが過度に薄い程度の単量体組成物を供給する場合、生産効率が低いので好ましくなく、シート状の重合体の厚さが 5 c m を超える場合には過度に厚い厚さによって、重合反応が全厚さにわたって均一に起こらない。

30

【 0 0 8 1 】

この時、このような方法で得られた含水ゲル重合体は、含水率が 3 0 ~ 7 0 重量%である。例えば、前記含水ゲル重合体の含水率は 3 5 重量%以上、4 0 重量%以上、または 4 5 重量%以上であり、かつ 7 0 重量%以下、6 5 重量%以下、または 6 0 重量%以下であり得る。前記含水ゲル重合体の含水率が過度に低い場合、後の粉碎段階で適切な表面積を確保しにくいいため効果的に粉碎されず、前記含水ゲル重合体の含水率が過度に高い場合は後の粉碎段階で受ける圧力が増加して所望する粒度まで粉碎させることが難しい。

40

【 0 0 8 2 】

一方、本明細書の全体における「含水率」は、全体含水ゲル重合体の重量に対して占める水分の含有量であり、含水ゲル重合体の重量から乾燥状態の重合体の重量を引いた値を意味する。具体的には、赤外線加熱によってクラム状態の重合体の温度を上げて乾燥する過程で重合体中の水分蒸発による重量減少分を測定して計算された値と定義する。この時、乾燥条件は常温から約 1 8 0 まで温度を上昇させた後、1 8 0 に維持する方式で総乾燥時間は温度上昇段階の 5 分を含んで 4 0 分に設定して含水率を測定する。

50

【0083】

このような段階1によって形成された含水ゲル重合体は、前記水溶性エチレン系不飽和単量体が重合して形成された主鎖が前記内部架橋剤によって架橋する形態の3次元網状構造を有する。このように、含水ゲル重合体が3次元網状構造を有する場合、内部架橋剤によって追加架橋していない2次元線状構造の場合に比べて高吸水性樹脂の諸般物性である保水能および加圧吸水能が顕著に向上することができる。

【0084】

(段階2)

前記段階は、粗粉碎前の含水ゲル重合体と一緒にカルボン酸系添加剤を混合して、含水ゲル重合体の表面に疎水性が付与された粗粉碎された含水ゲル重合体を製造する段階である。

10

【0085】

この時、カルボン酸系添加剤は、前記化学式1で表されるカルボン酸およびその金属塩からなる群より選択される1種以上である。具体的には、前記カルボン酸系添加剤は、前記化学式1で表されるカルボン酸、前記化学式1で表されるカルボン酸のアルカリ金属塩および前記化学式1で表されるカルボン酸のアルカリ土類金属塩からなる群より選択される1種以上である。より具体的には、前記カルボン酸系添加剤は、前記化学式1で表されるカルボン酸、前記化学式1で表されるカルボン酸のアルカリ金属塩および前記化学式1で表されるカルボン酸のアルカリ土類金属塩の一つである。

【0086】

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

20

【0087】

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

30

【0088】

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

【0089】

また、前記化学式1中、(B₁-B₂)部分は、C部分だけでは不足し得る重合体表面に対する吸着性能を向上させる役割を果たす部分であり、B₂の炭素数が3個以上の場合にはB₁部分とC部分の距離が遠くなり、含水ゲル重合体に対する吸着性能が低下することがある。

40

【0090】

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

【0091】

また、前記化学式1中、nは1、2または3である。より具体的には(B₁-B₂)の

50

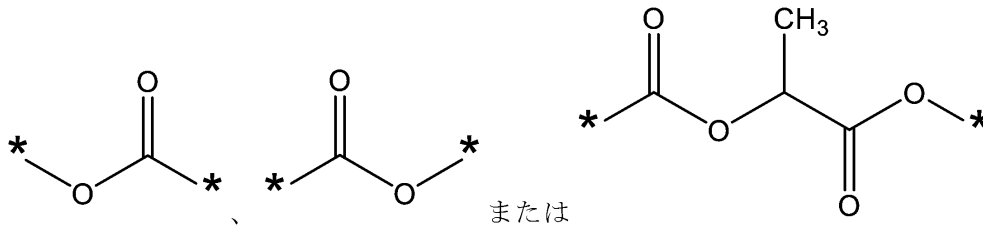
個数を意味する n は、($B_1 - B_2$) 部分が C 部分に対する吸着性能を補強するためのものであること、および前記カルボン酸系添加剤が含水ゲル重合体に効果的に吸着するための分子長さを考慮すると、 n は 1 であることが好ましい。

【 0 0 9 2 】

具体的には、前記化学式 1 中、 B_1 は

【 0 0 9 3 】

【 化 3 】



10

【 0 0 9 4 】

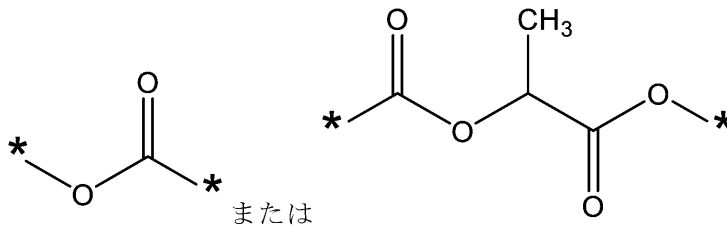
であり、ここで、* は隣り合う原子との結合サイトである。

【 0 0 9 5 】

例えば、 B_1 は、

【 0 0 9 6 】

【 化 4 】



20

【 0 0 9 7 】

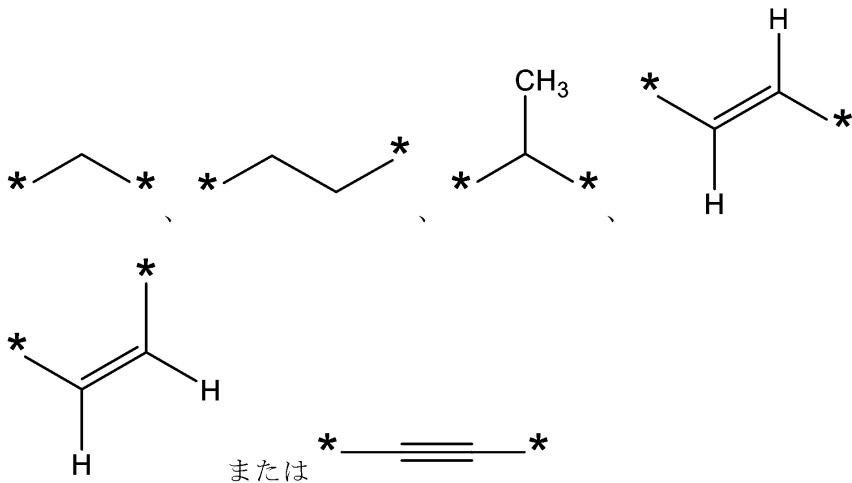
である。

【 0 0 9 8 】

また、前記化学式 1 中、 B_2 は

【 0 0 9 9 】

【 化 5 】



40

【 0 1 0 0 】

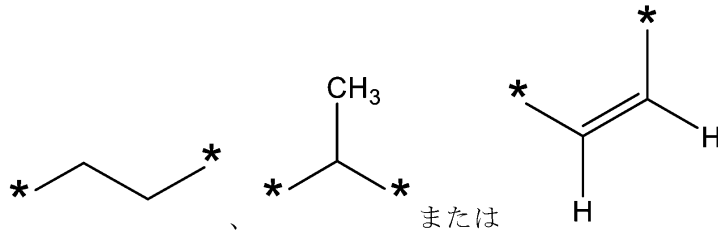
であり、ここで、* は隣り合う原子との結合サイトである。

【 0 1 0 1 】

50

この時、C部分と共に架橋重合体に対する添加剤の吸着性能を向上させる側面からB₂が【0102】

【化6】



10

【0103】

であることが好ましい。

【0104】

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

【0105】

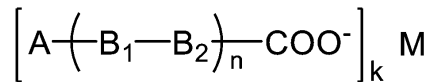
言い換えると、前記カルボン酸系添加剤は、下記化学式1aで表される化合物であり得る：

20

【0106】

【化7】

[化学式1a]



【0107】

前記化学式1a中、

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

30

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

A、B₁、B₂およびnに対する説明は、前記化学式1で定義した通りである。

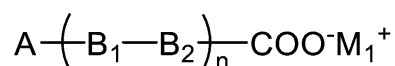
【0108】

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

【0109】

【化8】

[化学式1']



40

【0110】

前記化学式1'中、

M₁はアルカリ金属、例えば、ナトリウムまたはカリウムであり、

A、B₁、B₂およびnに対する説明は前記化学式1で定義した通りである。

【0111】

また、前記カルボン酸系添加剤が前記化学式1で表されるカルボン酸のアルカリ土類金

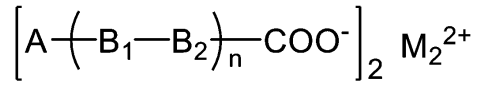
50

属塩の場合、前記添加剤は下記化学式 1' ' で表される：

【 0 1 1 2 】

【化 9 】

[化学式 1' ']



【 0 1 1 3 】

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

10

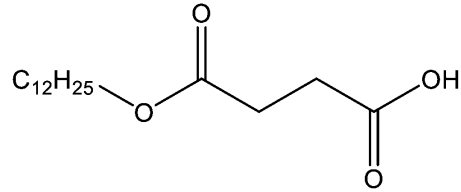
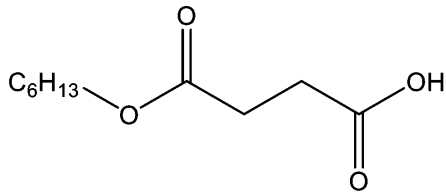
A、 B_1 、 B_2 および n に対する説明は前記化学式 1 で定義した通りである。

【 0 1 1 4 】

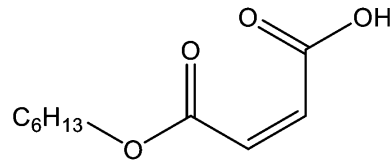
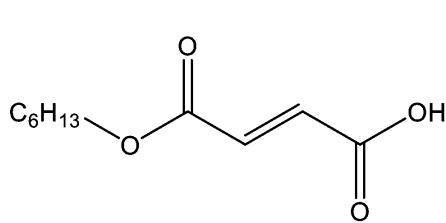
一例として、前記カルボン酸系添加剤は、下記からなる群より選択されるいずれか一つのカルボン酸であり得る：

【 0 1 1 5 】

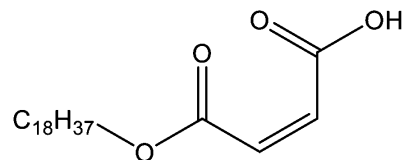
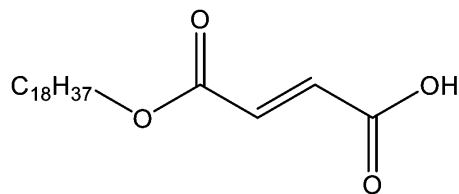
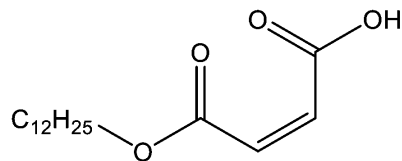
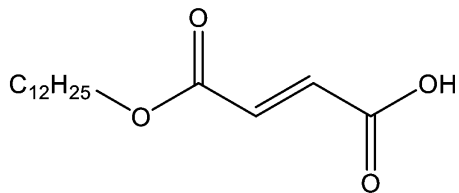
【化 1 0 】



20

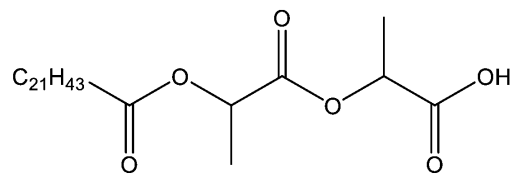
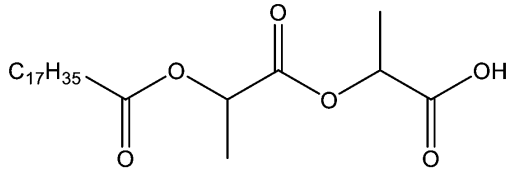
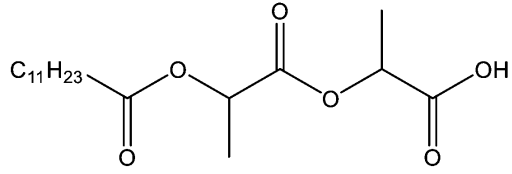
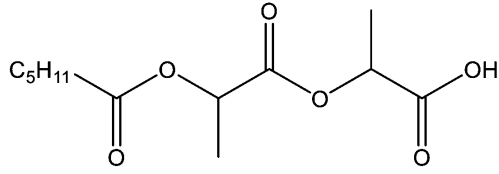


30

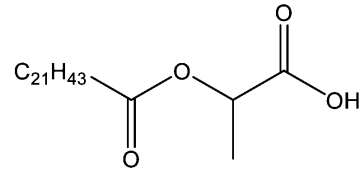
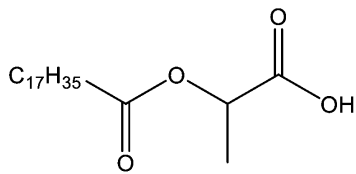
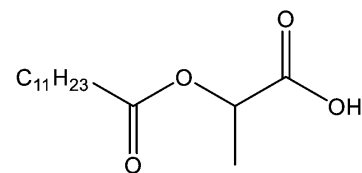
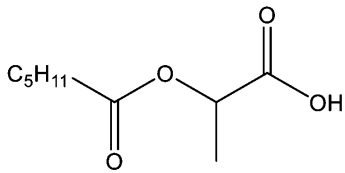


40

【化 1 1】



10



20

【0 1 1 6】

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

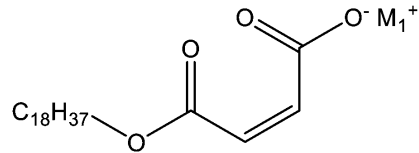
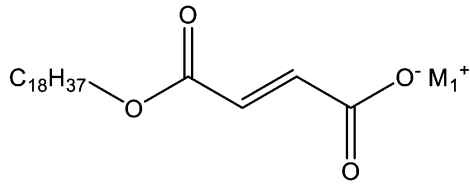
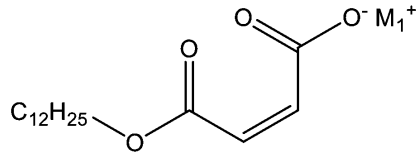
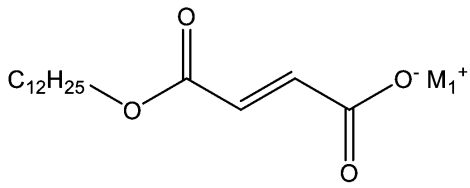
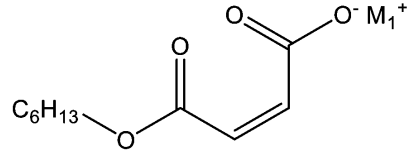
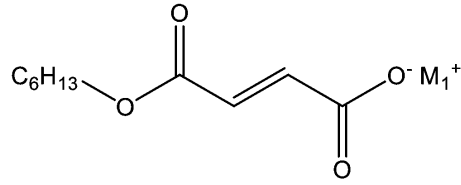
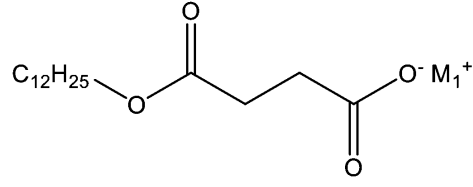
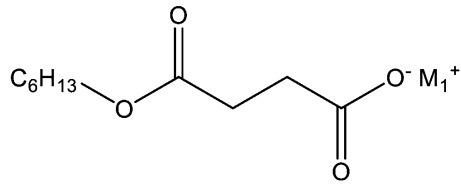
【0 1 1 7】

30

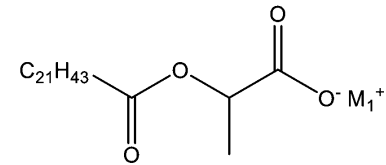
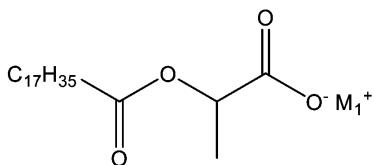
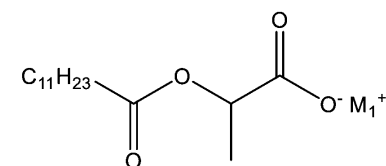
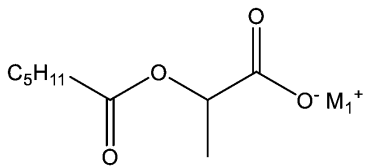
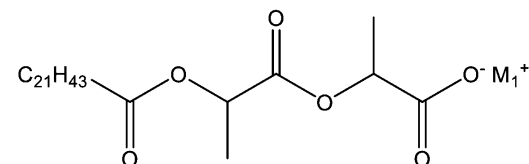
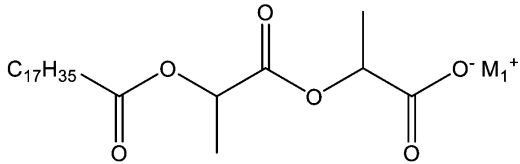
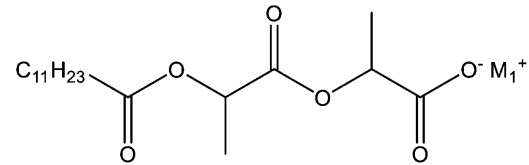
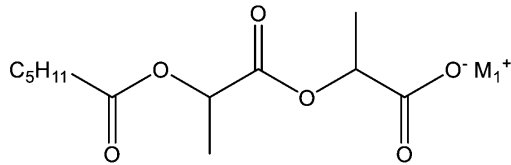
40

50

【化 1 2】



【化 1 3】



【 0 1 1 8】

10

20

30

40

50

前記式中、

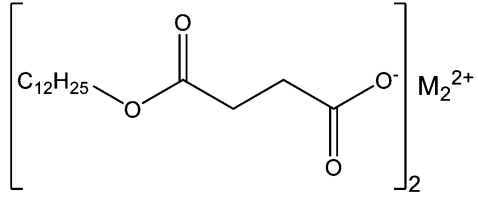
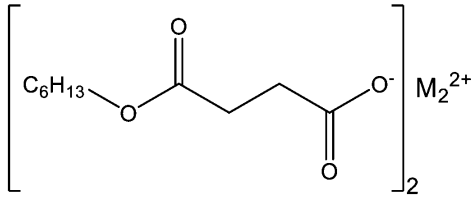
M_1 はそれぞれ独立して、アルカリ金属である。

【0119】

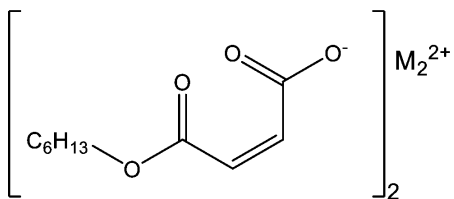
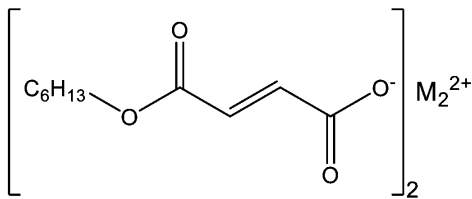
または、前記カルボン酸系添加剤は、下記からなる群より選択されるいずれか一つのアルカリ土類金属塩であり得る：

【0120】

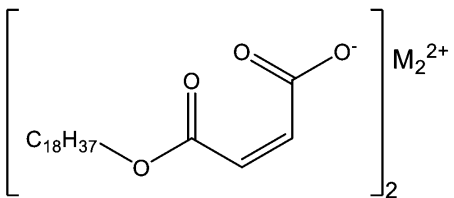
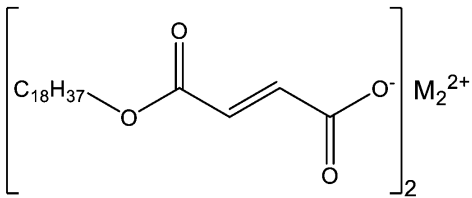
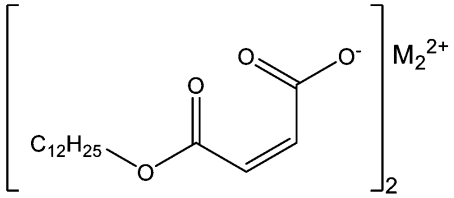
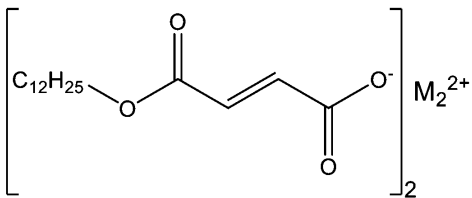
【化14】



10



20

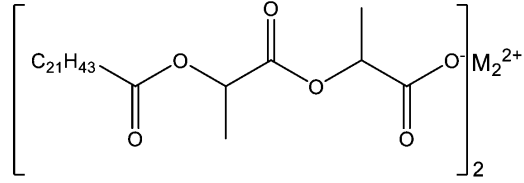
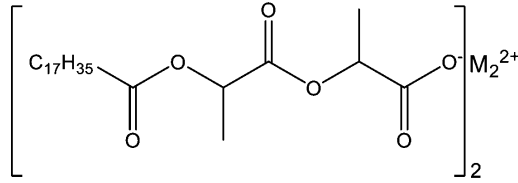
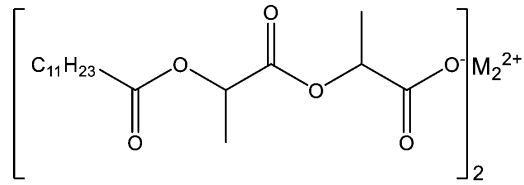
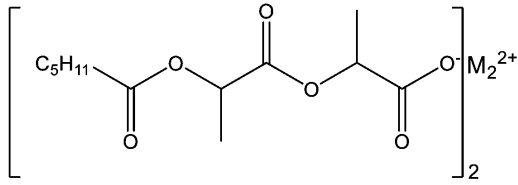


30

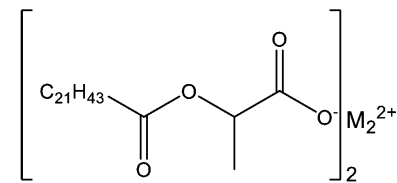
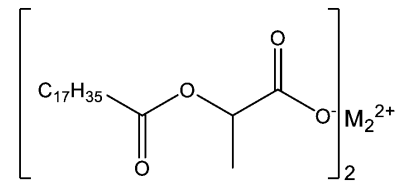
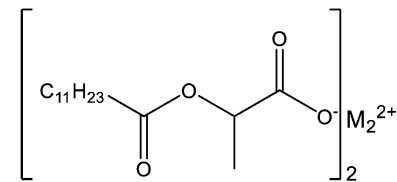
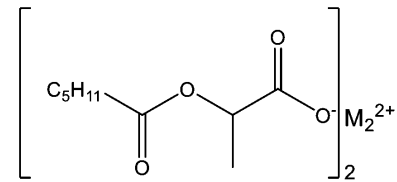
40

50

【化 1 5】



10



20

【 0 1 2 1】

前記式中、

 M_2 はそれぞれ独立して、アルカリ土類金属である。

【 0 1 2 2】

例えば、前記カルボン酸系添加剤は、下記化学式 1 - 1 ~ 1 - 7 で表される化合物のうち
のいずれか一つであり得るが、これらに限定されるものではない：

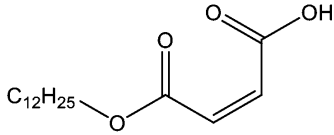
30

【 0 1 2 3】

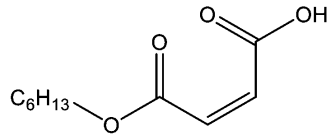
40

50

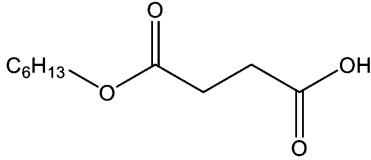
【化 1 6】



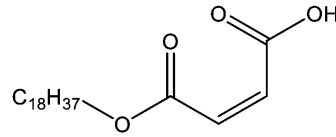
1-1



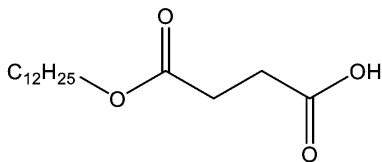
1-2



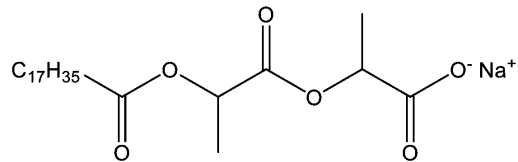
1-3



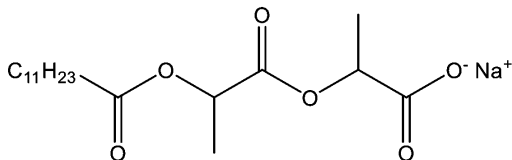
1-4



1-5



1-6



1-7

【0 1 2 4】

一方、前記カルボン酸系添加剤は、前記含水ゲル重合体 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 ~ 1 0 重量部で使用される。前記添加剤が過度に少なく使用される場合、前記含水ゲル重合体の表面に均一に吸着せず、粉碎後に粒子の再凝集現象が発生し、前記添加剤が過度に多く使用される場合、最終的に製造される高吸水性樹脂の諸般物性が低下する。例えば、前記カルボン酸系添加剤は、前記含水ゲル重合体 1 0 0 重量部に対して 0 . 0 1 重量部以上、0 . 0 1 5 重量部以上、または 0 . 1 重量部以上であり、かつ 1 . 0 重量部以下、0 . 8 重量部以下、0 . 6 重量部以下、または 0 . 5 重量部以下で使用される。

【0 1 2 5】

このような添加剤を含水ゲル重合体に混合する方法は、前記含水ゲル重合体にこれらを均等に混合できる方法であれば特に限定されず、適宜採用することができる。具体的には、前記添加剤を乾式で混合するか、または溶媒に溶解させた後、溶液状態で混合するか、または前記添加剤を溶融した後に混合することができる。

【0 1 2 6】

その中で例えば、前記添加剤は、溶媒に溶解した溶液状態で混合される。この時、溶媒としては無機溶媒または有機溶媒に限定せず、すべての種類を使用することができるが、乾燥過程の容易性と溶媒回収システムの費用を考慮すると、水が最も好ましい。また、前記溶液は、前記添加剤と含水ゲル重合体を反応槽に入れて混合するか、またはミキサーに含水ゲル重合体を入れて溶液を噴射する方法、連続運転されるミキサーに含水ゲル重合体と溶液を連続供給して混合する方法などを使用することができる。

【0 1 2 7】

前記含水ゲル重合体と添加剤を混合した後、このような混合物を粗粉碎して前記添加剤が混合された含水ゲル重合体の粗粉碎物を製造することができる。

10

20

30

40

50

【0128】

この時、用いられる粉碎機は構成の限定はないが、縦型粉碎機 (Vertical pulverizer)、ターボカッター (Turbo cutter)、ターボグラインダー (Turbogrinder)、ロータリーカッターミル (Rotary cutter mill)、カッターミル (Cutter mill)、ディスクミル (Disc mill)、シュレッドクラッシャー (Shred crusher)、クラッシャー (Crusher)、チョッパー (chopper) およびディスクカッター (Disc cutter) からなる粉碎装置の群より選択されるいずれか一つを含み得るが、上述した例に限定されない。

【0129】

その中で、前記粗粉碎はチョッパー (chopper)、より具体的にはミートチョッパー (meat chopper) によって行われる。この時、前記ミートチョッパーは1個以上の多孔板を含む細切モジュールを含み、前記多孔板それぞれは含水ゲル重合体が通過できる一定の大きさを有する多数の細切孔を備えているものであり得る。また、前記多孔板の細切孔の孔径 (hole size) は3mm~16mmであり得る。言い換えると、前記粉碎は前記添加剤が混合された含水ゲル重合体が多孔板の細切孔を通過しながら粉碎されるように押し出す方式によって行われると見ることができる。この時、前記含水ゲル状重合体を押し出すために押出機が用いられるが、例えば単一または多重スクリュウ型押出機が用いられる。

【0130】

これにより、粗粉碎された含水ゲル重合体は粒径が300 μ m~5000 μ mであり得る。粒径を300 μ m未満と粉碎することは技術的に容易でなく、粒径を5000 μ m超と粉碎する場合、その後に行われる乾燥段階の効率増大効果が微小である。

【0131】

一方、前記粗粉碎物に含まれている添加剤のうちの少なくとも一部は、前記粗粉碎された含水ゲル重合体の表面に存在する。ここで、「前記添加剤のうちの少なくとも一部が粗粉碎された含水ゲル重合体の表面に存在する」とは、前記添加剤のうちの少なくとも一部が前記粗粉碎された含水ゲル重合体の表面に吸着または結合していることを意味する。具体的には、前記添加剤は、前記粗粉碎された含水ゲル重合体の表面に物理的または化学的に吸着している。より具体的には、前記添加剤の親水性官能基は、前記粗粉碎された含水ゲル重合体の表面の親水性部分に双極子-双極子引力 (Dipole-dipole interaction) などの分子間力によって物理的に吸着している。このように、前記添加剤の親水性部分は、前記粗粉碎された含水ゲル重合体の表面に物理的に吸着して表面を取り囲み、添加剤の疎水性部分は、樹脂粒子の表面に吸着せず、樹脂粒子は、一種のミセル (micelle) 構造の形態で添加剤がコーティングされている。これは、前記カルボン酸系添加剤が前記水溶性エチレン系不飽和単量体の重合工程中に投入されるのではなく、重合体の形成以後に投入されるためであり、前記添加剤が重合工程中に投入されて重合体内部に前記添加剤が存在する場合に比べて、粗粉碎された含水ゲル重合体どうしの再凝集現象がさらに抑制される。

【0132】

(段階3)

前記段階は、前記粉碎物を乾燥して、前記高吸水性樹脂粒子の水分を乾燥させる段階である。具体的には、前記粉碎物の乾燥は、製造された高吸水性樹脂に含まれている複数個の高吸水性樹脂粒子それぞれの含水率が約10重量%以下、具体的には約0.01~約10重量%となるように行われる。

【0133】

この時、前記乾燥段階の乾燥温度は約150~約250 であり得る。乾燥温度が150 未満の場合、乾燥時間が過度に長くなり、最終形成される高吸水性樹脂の物性が低下する恐れがあり、乾燥温度が250 を超える場合、過度に重合体の表面のみが乾燥され、その後に行われる粉碎工程で微粉が発生することもあり、最終形成される高吸水性樹脂

10

20

30

40

50

の物性が低下する恐れがある。したがって、前記乾燥は、好ましくは約 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。

【0134】

また、乾燥時間は工程効率などを考慮して、約 20 分 ~ 約 90 分間行われるが、これに限定されない。

【0135】

前記乾燥段階の乾燥方法は含水ゲル重合体の乾燥工程として通常用いられる方法であれば、その構成の限定なく選択されて用いることができる。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により乾燥段階を行うことができる。このような乾燥段階を行った後の重合体の含水率は約 5 ~ 約 10 重量%であり得る。

10

【0136】

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砕する段階を行う。

【0137】

粉砕段階後に得られる重合体粉末であるベース樹脂は粒径が約 150 ~ 約 850 μm であり得る。このような粒径に粉砕するために用いられる粉砕機は、具体的には、ピンミル (pin mill)、ハンマーミル (hammer mill)、スクリーミル (screw mill)、ロールミル (roll mill)、ディスクミル (disc mill) またはジョグミル (jog mill) などが用いられるが、本発明は上述した例に限定されるものではない。

【0138】

20

そして、このような粉砕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、粉砕後に得られるベース樹脂を粒径によって分級する。好ましくは、粒径が約 150 ~ 約 850 μm である重合体を分級して、このような粒径を有するベース樹脂に対してのみ表面架橋反応段階を経ることができる。このような粒径は欧州不織布工業会 (European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) の規格 EDANA WSP 220.3 方法に従って測定することができる。

【0139】

(段階 4)

前記段階は、前記ベース樹脂粒子に含まれている架橋重合体が表面架橋剤を介して追加架橋され、前記ベース樹脂の表面に、より具体的には、ベース樹脂粒子それぞれの表面のうち少なくとも一部に表面架橋層が形成された高吸水性樹脂を製造する段階である。

30

【0140】

言い換えると、前記表面架橋段階は粒子内部の架橋結合密度に関連して高吸水性高分子粒子の表面近くの架橋結合密度を増加させる段階である。通常、表面架橋剤は高吸水性樹脂粒子表面に塗布される。したがって、該反応は高吸水性樹脂粒子表面上で起こり、これは粒子内部には実質的に影響を及ぼさず、かつ粒子の表面上での架橋結合性は改善させる。したがって、表面架橋結合された高吸水性樹脂粒子は、内部からより表面付近でさらに高い架橋結合度を有する。

【0141】

40

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

50

リオキサゾリジノン化合物；または環状ウレア化合物；などを含むことができる。

【0142】

具体的には、前記表面架橋剤としては、上述した表面架橋剤のうちの1種以上、または2種以上、または3種以上が用いられ、前記表面架橋剤として、前記内部架橋剤と同様のものを使用することもできる。

【0143】

前記表面架橋剤の含有量は、具体的には追加の表面架橋剤の種類や反応条件によって適宜選択することができるが、ベース樹脂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0.02～約2重量部を使用することができる。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、ベース樹脂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保水能などの吸収特性の低下が現れることがある。

10

【0144】

前記表面架橋剤をベース樹脂に混合する方法についてはその構成の限定はない。表面架橋剤とベース樹脂粉末を反応槽に入れて混合するか、ベース樹脂粉末に表面架橋剤を噴射する方法、連続運転されるミキサーにベース樹脂と表面架橋剤を連続供給して混合する方法などを使用することができる。

【0145】

前記表面架橋剤の添加時、水を一緒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できる利点がある。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て重合体粉末の固まり現象を防止するとともに、表面架橋剤の表面浸透の深さを最適化するために、前記ベース樹脂100重量部に対して、約1～約10重量部の比率で添加することが好ましい。

20

【0146】

本発明の一実施形態によれば、水に加えてメタノールなどのアルコール系溶媒を含んでもよい。前記メタノールなどのアルコール系溶媒は表面架橋反応に参加せず、溶媒の役割を果たす。これにより、表面架橋液がベース樹脂にゆっくり吸収されて塗布が均一になる効果を達成することができる。この時、アルコール系溶媒の含有量は、前記ベース樹脂100重量部に対して約1重量部以上、または約2重量部以上、または約3重量部以上であり、かつ約10重量部以下、または約8重量部以下、または約6重量部以下で添加することが好ましい。

30

【0147】

前記表面架橋剤および溶媒を含む表面架橋溶液が添加されたベース樹脂を約100～約150、好ましくは約110～約140の温度で約15～約80分間、好ましくは約20～約70分間加熱することによって表面架橋結合反応が行われる。架橋反応温度が100未満の場合表面架橋反応が十分に起こらないことがあり、150を超える場合、溶媒として含まれているプロピレングリコールまたはプロピレンカーボネートが表面架橋反応に参加して、これらの化合物による付加的な表面架橋反応を行うことができる。

【0148】

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

40

【0149】

また、前記段階4において、前記表面架橋剤と一緒にシリカ(silica)、クレー(layer)、アルミナ、シリカ-アルミナ複合材、チタニア、亜鉛酸化物および硫酸アルミニウムからなる群より選択される1種以上の無機物質をさらに添加することができる。前記無機物質は、粉末形態または液状形態で使用することができ、特にアルミナ粉末、

50

シリカ粉末、シリカ - アルミナ粉末、チタニア粉末、硫酸アルミニウム粉末、またはナノシリカ溶液を前記無機物質として使用することができる。

【0150】

また、前記無機物質は、前記ベース樹脂100重量部に対して0.001~0.3重量部で使用することができる。前記無機物質が前記ベース樹脂100重量部に対して0.3重量部を超える場合、樹脂粒子の表面架橋度を高めて加圧吸水能が低下することがあり、好ましくないが、上記の範囲内で無機物質を少量さらに追加する場合、通液性およびケーキング防止効率をさらに向上させることができる長所がある。一例として、前記無機物質は、前記ベース樹脂100重量部に対して0.01重量部以上、0.05重量部以上、0.1重量部以上であり、かつ0.3重量部以下で使用することができる。

10

【0151】

また、上記のように前記ベース樹脂の表面に表面架橋層を形成した後、無機物質をさらに混合することができる。

【0152】

前記無機物質としては、例えば、シリカ(silica)、クレー(clay)、アルミナ、シリカ - アルミナ複合材、およびチタニア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、好ましくはシリカを使用することができる。

【0153】

このような無機物質は、前記高吸水性樹脂100重量部に対して0.001重量部以上、または0.01重量部以上であり、かつ5重量部以下、または3重量部以下、または1重量部以下の含有量で使用することができる。

20

【0154】

一方、最終的に製品化される高吸水性樹脂の物性を管理するために、表面架橋反応段階後に得られる高吸水性樹脂を粒径によって分級する段階をさらに行うことができる。好ましくは、粒径が約150~約850 μm である重合体を分級して、このような粒径を有する高吸水性樹脂のみを最終製品とすることができる。

【0155】

また、上記の方法で製造された高吸水性樹脂には、前記高吸水性樹脂粒子および前記カルボン酸系添加剤以外に、前記添加剤が含水ゲル重合体とともに粉碎後乾燥される過程で B_1 のエステル結合が分解されて形成される化合物をさらに含み得る。

30

【0156】

具体的には、前記添加剤が、 n が1であり、 B_1 が $-\text{OCO}-$ である化合物の場合、前記高吸水性樹脂は $A-\text{OH}$ 構造のアルコールと $\text{HOOC}-B_2-C$ 構造の化合物をさらに含み得る。

【0157】

また、前記添加剤が、 n が1であり、 B_1 が $-\text{COO}-$ である化合物の場合、前記高吸水性樹脂は $A-\text{COOH}$ 構造のカルボン酸と $\text{HO}-B_2-C$ 構造の化合物をさらに含み得る。

【0158】

また、前記添加剤が、 n が1であり、 B_1 が $-\text{COOCH}(R_1)\text{COO}-$ である化合物の場合、前記高吸水性樹脂は $A-\text{COOH}$ 構造のカルボン酸と $\text{HOCH}(R_1)\text{COO}-B_2-C$ 構造の化合物をさらに含み得る。

40

【0159】

このように、前記高吸水性樹脂が、添加剤分子中のエステル結合が分解されて形成される化合物をさらに含むことによって、添加剤の移動度(mobility)が増加し、粉碎後再凝集する現象をさらに防止することができる。

【0160】

また、前記製造方法工程中の微細結晶性セルロース(Microcrystalline Cellulose)などの分子内多数のヒドロキシ基含有グルコースユニット(glucose unit)を有する化合物は使用されない。例えば、前記高吸水性樹脂組

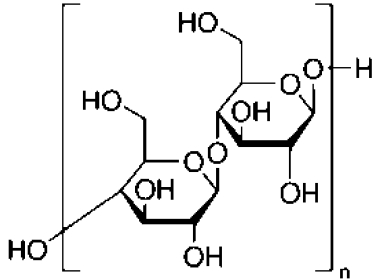
50

成物が F M C 社から入手可能な下記化学式 3 で表されるアビセル (A V I C E L、登録商標) P H - 1 0 1 などの平均粒径が 1 ~ 1 0 μ m の微細結晶性セルロースを含む場合、多数のヒドロキシ基によって最終的に製造される高吸水性樹脂粒子間の凝集が抑制されず、上述した添加剤による効果が効果的に発現できない。

【 0 1 6 1 】

【 化 1 7 】

[化学式 3]



10

【 0 1 6 2 】

このような製造方法によって得られた高吸水性樹脂は、吸収速度および吸収物性がバランスを取り、下記物性を満たすことができる。

【 0 1 6 3 】

E D A N A 法 W S P 2 4 1 . 3 により測定した保水能 (C R C) が 2 5 g / g 以上、2 6 g / g 以上、2 7 g / g 以上、2 8 g / g 以上、または 2 9 g / g 以上であり、かつ 3 5 g / g 以下、3 3 g / g 以下、または 3 1 g / g 以下の範囲を有する。

20

【 0 1 6 4 】

また、前記高吸水性樹脂は、E D A N A 法 W S P 2 4 2 . 3 により測定した 0 . 3 p s i での加圧吸水能 (A U P) が 2 0 g / g 以上、2 3 g / g 以上、2 5 g / g 以上、2 6 g / g 以上、または 2 8 g / g 以上であり、かつ 3 3 g / g 以下、3 2 g / g 以下、または 3 0 g / g 以下であり得る。

【 0 1 6 5 】

また、前記高吸水性樹脂は 2 4 での吸収速度 (v o r t e x t i m e) が 3 0 秒以下、2 9 秒以下、2 8 秒以下、2 7 秒以下、2 6 秒以下、または 2 5 秒以下であり得る。また、前記吸収速度はその値が小さいほど優れ、前記吸収速度の下限は理論上 0 秒であるが、一例として 1 0 秒以上、または 1 5 秒以上、1 8 秒以上、または 2 0 秒以上であり得る。この時、吸収速度の測定方法は後述する実験例での試験方法を参照する。

30

【 0 1 6 6 】

また、前記高吸水性樹脂は、下記数式 3 により測定される通液性 (p e r m e a b i l i t y、単位：秒) が 4 0 秒以下、3 0 秒以下、2 5 秒以下、2 0 秒以下、1 9 秒以下、または 1 5 秒以下であり得る。前記通液性はその値が小さいほど優れ、理論上の下限値は 0 秒であるが、例えば 5 秒以上、7 秒以上、約 1 0 秒以上、または 1 3 秒以上であり得る：

【 0 1 6 7 】

[数式 3]

$$\text{通液性 (s e c)} = T 1 - B$$

40

【 0 1 6 8 】

前記数式 3 中、

T 1 は、クロマトグラフィー管内に分級 (3 0 # ~ 5 0 #) された高吸水性樹脂試料 0 . 2 ± 0 . 0 0 0 5 g を入れ、塩水を加えて塩水の体積が 5 0 m L になるようにした後、3 0 分間放置後、液面の高さが 4 0 m L から 2 0 m L に減るまでにかかる時間であり、

B は、塩水で満たされたクロマトグラフィー管で液面の高さが 4 0 m L から 2 0 m L に減るまでにかかる時間である。

【 0 1 6 9 】

50

また、前記高吸水性樹脂は、下記数式 4 で計算されるケーキング防止効率 (A / C) が 5 0 % 以上、5 5 % 以上、5 6 % 以上、5 8 % 以上、6 0 % 以上、または 6 7 % 以上であり得る。前記ケーキング防止効率はその値が大きいほど優れ、理論上の上限値は 1 0 0 % であるが、例えば 9 9 % 以下、9 8 % 以下、または 8 0 % 以下であり得る：

【 0 1 7 0 】

【数 1】

[数式 4]

$$\text{ケーキング防止効率(\%)} = \frac{S_1}{(S_2 - W_5) + S_1} * 100 \quad 10$$

【 0 1 7 1 】

前記数式 4 中、

W₅ は、直径 9 0 mm および高さ 1 5 mm のペトリ皿の重量 (g) であり、

S₁ は、W₅ で重量が測定されたペトリ皿に高吸水性樹脂試料 2 ± 0 . 0 1 g を均一に塗布した後、前記試料が塗布されたペトリ皿を温度 4 0 °C および湿度 8 0 % R H に設定した恒温恒湿チャンパー内に 1 0 分間放置した後、これを取り出して A 4 用紙に裏返しておき、5 分が経過した後測定した前記 A 4 用紙に落ちた高吸水性樹脂試料の重量 (g) であり、

20

S₂ は、前記 S₁ を測定した時点でのペトリ皿の重量 (g) である。

【 0 1 7 2 】

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

【 0 1 7 3 】

<実施例>

カプセル化された発泡剤の用意

実施例で使用されるカプセル化された発泡剤として、コアは i s o - ブタンであり、シェルはアクリレートおよびアクリロニトリルの共重合体からなる、M a t s u m o t o 社で製造した F - 3 6 D を用意した。この時、F - 3 6 D の発泡開始温度 (T s t a r t) は 7 0 °C ~ 8 0 °C であり、発泡最大温度 (T m a x) は 1 1 0 °C ~ 1 2 0 °C である。

30

【 0 1 7 4 】

それぞれのカプセル化された発泡剤の直径は、光学顕微鏡により平均フェレ (F e r e t) 径で測定された。そして、カプセル化された発泡剤の直径の平均値を求め、カプセル化された発泡剤の平均直径と規定した。

【 0 1 7 5 】

また、前記カプセル化された発泡剤の膨張特性を確認するために、ガラスペトリ皿の上に前記用意したカプセル化された発泡剤 0 . 2 g を塗布した後、1 5 0 °C に予熱されたホットプレート (H o t P l a t e) の上に 1 0 分間放置した。カプセル化された発泡剤は熱によって徐々に膨張するが、これを光学顕微鏡で観察してカプセル化された発泡剤の空気中での最大膨張比率および最大膨張大きさを測定した。

40

【 0 1 7 6 】

カプセル化された発泡剤に熱を加えた後に多く膨張した粒子順に上位 1 0 重量 % の直径を測定して最大膨張大きさと規定し、カプセル化された発泡剤に熱を加える前に測定された平均直径 (D 0) に対する熱を加えた後に多く膨張した粒子の上位 1 0 重量 % の平均直径 (D M) の比率 (D M / D 0) を求めて最大膨張比率であると規定した。

【 0 1 7 7 】

用意したカプセル化された発泡剤の膨張前の平均直径は 1 3 μ m であり、空気中の最大

50

膨張比率は約 9 倍であり、最大膨張大きさは約 80 ~ 150 μm であった。

【0178】

実施例 1

(段階 1)

攪拌機、温度計を取り付けた 3 L ガラス容器にアクリル酸 100 g (1.388 mol)、内部架橋剤ポリエチレングリコールジアクリレート (Mn = 508) 0.001 g、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.24 g、光重合開始剤ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド 0.008 g、熱重合開始剤過硫酸ナトリウム 0.125 g、32%の苛性ソーダ溶液 123.5 g、カプセル化された発泡剤 (F-36D) 0.1 g、ドデシル硫酸ナトリウム (sodium dodecyl sulfate; SDS) 水溶液 0.02 g を水 66.0 g と常温で混合して、全体固形分含有量が 42.0 重量%である単量体組成物を製造した (アクリル酸の中和度: 70 モル%)。

10

【0179】

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

【0180】

(段階 2)

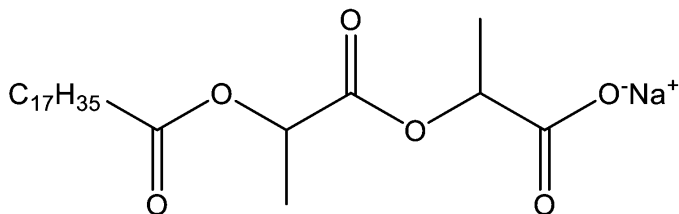
次に、前記重合反応により得られた含水ゲル重合体に下記化学式 1-6 で表されるステアロイル乳酸ナトリウム (Sodium stearoyl-2-lactylate、Almax-6900、イルシンウェルス社製) を前記含水ゲル重合体 100 重量部に対して 0.4 重量部となるように高温水に水溶液形態でシート状の含水ゲル重合体に塗布する方法で混合した後、ミートチョッパー (meat chopper) を用いて前記含水ゲル重合体が 300 μm ~ 5000 μm の粒径を有する粒子となるように粗粉碎した。この時、ミートチョッパーとしては、孔径が 3 mm である多数の細孔を備えた多孔板が含まれたミートチョッパーを使用し、粗粉碎した含水ゲル重合体粒子の含水率は 46 重量%であった。

20

【0181】

【化 18】

[化学式 1-6]



30

【0182】

(段階 3)

その後、前記粉碎物を上下に風量転移が可能なコンベクションオープンを用いて 180 のホットエア (hot air) で 43 分間乾燥して、乾燥物である粉末形態のベース樹脂を得た。

40

【0183】

(段階 4)

次に、得られたベース樹脂 100 g に超純水 5.8 g、メタノール 5.0 g、エチレングリコールジグリシジルエーテル (EJ-1030S) 0.02 g およびグリセロールポリグリシジルエーテル (EJ-300) 0.01 g を投入して表面架橋液を製造した後、これを 1 分間混合し、140 で 35 分間表面架橋反応を行った。そして、得られた生成

50

物をASTM規格の標準網ふるいで分級して150～850 μ mの粒子の大きさを有する高吸水性樹脂粉末を得た。その後、得られた樹脂粉末100重量部に対してヒュームシリカ(AEROSIL(登録商標)200)0.013gを追加混合して、最終の高吸水性樹脂を製造した。

【0184】

実施例2

実施例1の表面架橋液に硫酸アルミニウム(Aluminum Sulfate; ALS)0.1gを追加したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0185】

実施例3

実施例1の表面架橋液に硫酸アルミニウム0.2gを追加したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0186】

実施例4

実施例1の表面架橋液に硫酸アルミニウム0.3gを追加したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0187】

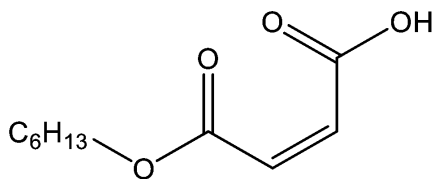
実施例5

実施例1の段階2でステアロイル乳酸ナトリウムの代わりに下記化学式1-2で表されるマレイン酸モノヘキシル(monohexyl maleate)を使用したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。この時、下記化学式1-2で表されるマレイン酸モノヘキシルはマレイン酸無水物(Maleic acid anhydride)と1-ヘキサノールを1:1のモル比で混合した後、60 $^{\circ}$ Cで3時間反応させて製造したものをを使用した。

【0188】

【化19】

[化学式1-2]



【0189】

実施例6

実施例1の段階2でステアロイル乳酸ナトリウムの代わりに下記化学式1-1で表されるマレイン酸モノラウリル(monolauryl maleate)を使用したことを除いては、実施例1と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。この時、下記化学式1-1で表されるマレイン酸モノラウリルはマレイン酸無水物(Maleic acid anhydride)と1-ドデカノールを1:1のモル比で混合した後、60 $^{\circ}$ Cで3時間反応させて製造した。

【0190】

10

20

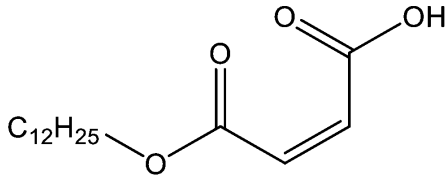
30

40

50

【化 2 0】

[化学式 1 - 1]



【0 1 9 1】

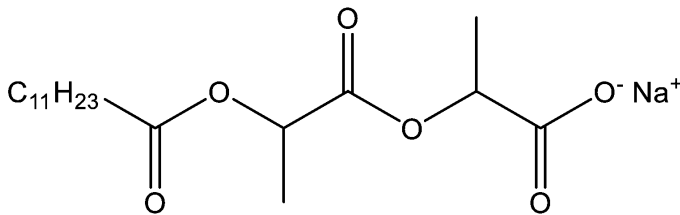
実施例 7

実施例 1 の段階 2 でステアロイル乳酸ナトリウムの代わりに下記化学式 1 - 7 で表されるラウロイル乳酸ナトリウム (Sodium lauroyl-2-lactylate、イルシンウェルス社製) を使用したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0 1 9 2】

【化 2 1】

[化学式 1 - 7]



【0 1 9 3】

比較例 1

実施例 1 の段階 2 でステアロイル乳酸ナトリウムを使用しないことを除いては、実施例 1 と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0 1 9 4】

比較例 2

実施例 1 の段階 2 でステアロイル乳酸ナトリウムを使用せず、実施例 1 の表面架橋液に硫酸アルミニウム 0.3 g を追加したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0 1 9 5】

比較例 3

実施例 1 の段階 2 でステアロイル乳酸ナトリウムを使用せず、実施例 1 の表面架橋液に硫酸アルミニウム 0.1 g を追加したことを除いては、実施例 1 と同様の方法で高吸水性樹脂を製造した。

【0 1 9 6】

試験例 1

前記実施例および比較例で製造した高吸水性樹脂について、以下の方法で遠心分離保水能 (CRC)、加圧吸水能 (AUP)、吸収速度、通液性およびケーキング防止効率をそれぞれ測定し、その結果を下記表 1 に示す。特に表記しない限り、下記物性評価はすべての過程を恒温恒湿室 (23 ± 2 °C, 相対湿度 45 ± 10%) で行い、測定誤差を防止するために 3 回測定平均値を測定データとした。また、下記物性評価で生理食塩水または塩水は 0.9 重量% 塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液を意味する。

【0 1 9 7】

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

10

20

30

40

50

c i t y)

各樹脂組成物の無荷重下吸収倍率による保水能を欧州不織布工業会 (European Disposables and Nonwovens Association, EDANA) の規格 EDANA WSP 241.3 により測定した。

【 0 1 9 8 】

具体的には、実施例および比較例によりそれぞれ得た樹脂組成物から、# 30 - 50 のふるいで分級した樹脂組成物を得た。このような樹脂組成物 W_0 (g) (約 0.2 g) を不織布製の封筒に均一に入れて密封 (seal) した後、常温で生理食塩水 (0.9 重量 %) に浸水させた。30 分経過後、遠心分離機を用いて 250 G の条件下で前記封筒から 3 分間水気を取って、封筒の質量 W_2 (g) を測定した。また、樹脂を用いずに同じ操作をした後にその時の質量 W_1 (g) を測定した。

10

【 0 1 9 9 】

得られた各質量を用いて下記数式 1 により CRC (g / g) を算出した。

【 0 2 0 0 】

[数式 1]

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

【 0 2 0 1 】

(2) 加圧吸水能 (AUP : Absorbency under Pressure)

前記実施例および比較例の高吸水性樹脂の 0.3 psi の加圧吸水能を、EDANA 法 WSP 242.3 により測定した。

20

【 0 2 0 2 】

まず、加圧吸水能の測定時には、前記 CRC 測定時の樹脂分級分を使用した。

【 0 2 0 3 】

具体的には、内径 25 mm のプラスチックの円筒底にステンレス製 400 mesh 金網を取り付けた。常温および湿度 50 % の条件下で金網上に吸水性樹脂組成物 W_0 (g) (0.16 g) を均一に散布し、その上に 0.3 psi の荷重を均一にさらに付与できるピストンは外径 25 mm より若干小さく円筒の内壁と隙間がなく、上下の動きが妨げられないようにした。この時、前記装置の重量 W_3 (g) を測定した。

【 0 2 0 4 】

直径 150 mm のペトリ皿の内側に直径 90 mm および厚さ 5 mm のガラスフィルタを置いて、0.9 重量 % 塩化ナトリウムで構成された生理食塩水をガラスフィルタの上面と同一レベルになるようにした。その上に直径 90 mm の濾過紙 1 枚を載せた。濾過紙の上に前記測定装置を載せて、液を荷重下で 1 時間吸収させた。1 時間後に測定装置を持ち上げて、その重量 W_4 (g) を測定した。

30

【 0 2 0 5 】

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

【 0 2 0 6 】

[数式 2]

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

【 0 2 0 7 】

(3) 吸収速度 (Vortex time)

前記実施例、比較例および参照例の高吸水性樹脂の吸収速度 (vortex time) を以下の方法で測定した。

【 0 2 0 8 】

1) まず、底の平らな 100 mL のビーカーに温度計を設置した後、50 g の 0.9 % 生理食塩水を入れ、そこにマグネチックバー (直径 8 mm、長さ 30.0 mm) を入れた。

2) 次に、前記マグネチックバーを 600 rpm で攪拌しながら、24 の温度に維持し、攪拌によって渦 (vortex) が発生することを確認した後、温度計を除去した。

3) その後、2 g の高吸水性樹脂サンプルを入れた後、前記サンプルを入れた瞬間から渦 (Vortex) が無くなりながら水面が平らになるまでの時間を秒単位で測定し、こ

50

れを吸収速度とした。

【0209】

(4) 通液性 (Permeability)

前記実施例および比較例の高吸水性樹脂の通液性を以下の方法で測定した。

【0210】

具体的には、クロマトグラフィー管 (F 20 mm) にピストンを入れた状態で液量 20 mL および 40 mL の液面に線を表示した。この時、使用されるクロマトグラフィー管は直径 20 mm のガラスフィルタ (Glass Fritted Filter Disc、P 3 : 16 ~ 40 μm) および下部バルブ (コック) を備えた長さ 250 mm および直径 22 mm を有するものを使用し、ピストンは単位面積当たり 0.3 psi の圧力を加えることができるように 65 g の重量を有するものを使用した。

10

【0211】

その後、ピストンを除去し、クロマトグラフィー管の下部ガラスフィルタと下部バルブの間に気泡が生じないように逆に水を投入して約 10 mL を満たし、0.9 重量% 塩水で 2 ~ 3 回洗浄し、40 mL 以上まで塩水で満たした。次に、クロマトグラフィー管にピストンを入れ、下部バルブを開けて液面が 40 mL から 20 mL の表示線まで減る時間 B を記録した。

【0212】

次に、クロマトグラフィー管に塩水を 10 mL 残し、分級 (30 # ~ 50 #) された高吸水性樹脂試料 0.2 ± 0.0005 g を入れ、塩水を加えて塩水の体積が 50 mL となるようにした後、30 分間放置した。その後、クロマトグラフィー管内にピストンを入れて 1 分間放置した後、クロマトグラフィー管の下部バルブを開けて液面が 40 mL から 20 mL の表示線まで減る時間 T1 を記録して、下記数式 3 によって T1 - B の時間 (単位 : 秒) を計算した。

20

【0213】

[数式 3]

通液性 (sec) = T1 - B

【0214】

前記数式 3 中、

T1 は、クロマトグラフィー管内に分級 (30 # ~ 50 #) された高吸水性樹脂試料 0.2 ± 0.0005 g を入れ、塩水を加えて塩水の体積が 50 mL となるようにした後、30 分間放置後、液面の高さが 40 mL から 20 mL に減るまでにかかる時間であり、

30

B は、塩水で満たされたクロマトグラフィー管で液面の高さが 40 mL から 20 mL に減るまでにかかる時間である。

【0215】

(5) ケーキング防止 (A/C、Anti-caking) 効率

実施例および比較例で製造した高吸水性樹脂のケーキング防止効率を以下の方法で測定した。この時、ケーキング防止効率を測定するために用意した装置は次の通りである。

【0216】

- 電子天秤 (精密度 : 0.01 g)
- 恒温恒湿チャンバー (温度 : 40、湿度 : 80% RH)
- ペトリ皿 (petri dish、径 : 90 mm、高さ : 15 mm)
- ストップウォッチ
- A4 用紙

40

【0217】

1) まず、用意されたペトリ皿の重量 (W_5) を測定した。

2) 次に、重量を測定したペトリ皿に高吸水性樹脂試料 2 ± 0.01 g を均一に塗布した。

3) その後、高吸水性樹脂試料が入っているペトリ皿を温度 40、湿度 80% RH に設定した恒温恒湿チャンバーに入れて 10 分間放置した。

50

4) 10分経過後、恒温恒湿チャンバーからペトリ皿を取り出して用意されたA4用紙に裏返しておいた後、5分間放置した。

5) 5分経過後、A4用紙に落ちた高吸水性樹脂試料の重量(S_1)およびこのときのペトリ皿の重量(S_2)をそれぞれ測定した後、下記数式4によってケーキング防止効率を計算するが、小数点以下第一位で四捨五入して表示する。

【0218】

【数2】

[数式4]

$$\text{ケーキング防止効率(\%)} = \frac{S_1}{(S_2 - W_5) + S_1} * 100$$

10

【0219】

前記数式4中、

W_5 は、直径90mmおよび高さ15mmのペトリ皿の重量(g)であり、

S_1 は、 W_5 で重量が測定されたペトリ皿に高吸水性樹脂試料 2 ± 0.01 gを均一に塗布した後、前記試料が塗布されたペトリ皿を温度40 および湿度80%RHに設定した恒温恒湿チャンバー内に10分間放置した後、これを取り出してA4用紙に裏返しておき、5分が経過した後測定した前記A4用紙に落ちた高吸水性樹脂試料の重量(g)であり、

20

S_2 は、前記 S_1 を測定した時点でのペトリ皿の重量(g)である。

【0220】

30

40

50

【表 1】

[表 1]

	添加剤の含有量 ¹⁾	無機物質 (A1S) 含有量 ²⁾	高吸水性樹脂の物性					
			粒度 (#20-30/ #30-50/ #50-100 ³⁾)	CRC (g/g)	AUP (g/g)	吸収速度 (秒)	通液性 (秒)	A/C 効率 (%)
実施例 1	0.4	-	21/67/12	30.0	29.5	23	18	60
実施例 2	0.4	0.1	8/67/25	30.5	28.8	26	15	67
実施例 3	0.4	0.2	5/69/26	30.2	28.6	27	14	78
実施例 4	0.4	0.3	5/70/25	30.2	28.5	30	13	98
実施例 5	0.4	-	20/66/14	31.0	28.9	24	19	58
実施例 6	0.4	-	19/67/14	29.6	29.3	24	19	61
実施例 7	0.4	-	17/70/13	30.2	29.0	25	17	56
比較例 1	-	-	23/68/9	30.4	30.2	24	41	43
比較例 2	-	0.3	10/67/23	30.3	28.1	24	18	72
比較例 3	-	0.1	20/68/12	30.5	28.7	25	31	53

【0221】

1) 含水ゲル重合体 100 重量部に対する重量部

2) ベース樹脂 100 重量部に対する重量部

3) メッシュ (#20-30) : 粒子の大きさ 600 - 850 μm、メッシュ (#30-50) : 粒子の大きさ 300 - 600 μm、メッシュ (#50-100) : 粒子の大きさ 150 - 300 μm

【0222】

上記表 1 に示すように、カプセル化された発泡剤の存在下で重合された含水ゲル重合体に前記カルボン酸系添加剤を添加後粗粉碎して製造された実施例 1 の高吸水性樹脂の場合、粗粉碎時にこのような添加剤を入れずに製造された比較例 1 の高吸水性樹脂に比べて同等水準の吸収性能を示し、かつ吸収速度の低下なしに通液性およびケーキング防止効率を同時に向上させることができることが分かった。したがって、表面架橋工程中に投入される硫酸アルミニウムなどの無機物質を使用しなくても高吸水性樹脂の通液性およびケーキング防止効率を向上させることができることが確認された。

【0223】

また、前記カルボン酸系添加剤を添加後粗粉碎した後、表面処理工程で硫酸アルミニウムなどの無機物質を少量添加して製造された実施例 2 ~ 4 の高吸水性樹脂の場合、吸収速度は多少遅れても通液性およびケーキング防止効率をさらに向上させることができるので、前記高吸水性樹脂が最終的に適用される用途により前記無機物質の含有量を調節して用途に符合する物性を実現することができる。

10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

		F I	
C 0 8 F	6/00 (2006.01)	C 0 8 F	6/00
C 0 8 F	8/00 (2006.01)	C 0 8 F	8/00

(33)優先権主張国・地域又は機関

韓国(KR)

・ケム・リサーチ・パーク

(72)発明者 ウイ・ソク・チュン

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

(72)発明者 ギチョル・キム

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

審査官 脇田 寛泰

(56)参考文献

韓国公開特許第 2 0 2 0 - 0 0 8 7 6 1 6 (K R , A)

韓国公開特許第 2 0 1 9 - 0 1 1 4 7 7 7 (K R , A)

国際公開第 2 0 1 2 / 1 3 3 7 3 4 (W O , A 1)

特開 2 0 0 4 - 2 6 1 7 9 6 (J P , A)

特開 2 0 0 5 - 1 0 5 2 5 4 (J P , A)

国際公開第 2 0 1 0 / 0 7 3 6 5 8 (W O , A 1)

特開 2 0 0 5 - 0 9 7 5 6 9 (J P , A)

国際公開第 1 9 9 7 / 0 3 8 7 4 0 (W O , A 1)

米国特許出願公開第 2 0 1 8 / 0 3 1 8 7 9 3 (U S , A 1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., D B 名)

C 0 8 C 1 9 / 0 0 - 1 9 / 4 4

C 0 8 F 6 / 0 0 - 2 4 6 / 0 0

3 0 1 / 0 0

C 0 8 J 3 / 0 0 - 3 / 2 8

9 / 0 0 - 9 / 4 2

9 9 / 0 0