



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0117878  
(43) 공개일자 2022년08월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08J 3/12 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)  
C08F 20/06 (2006.01) C08F 265/02 (2006.01)  
C08F 283/00 (2006.01) C08G 14/04 (2006.01)  
C08G 18/08 (2006.01) C08G 59/40 (2006.01)  
C08J 3/16 (2006.01) C08L 101/14 (2006.01)  
C08L 33/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C08J 3/12 (2021.05)  
C08F 2/44 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2022-7021181
- (22) 출원일자(국제) 2020년12월09일  
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2022년06월22일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2020/045932
- (87) 국제공개번호 WO 2021/117786  
국제공개일자 2021년06월17일
- (30) 우선권주장  
JP-P-2019-225184 2019년12월13일 일본(JP)  
(뒷면에 계속)

- (71) 출원인  
스미토모 세이카 가부시카이가이사  
일본 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346번치노  
1
- (72) 발명자  
사와키 히로키  
일본 효고켄 히메지시 시카마쿠 이리후네초 1번치  
스미토모 세이카 가부시카이가이사 내  
오니타 지호  
일본 효고켄 히메지시 시카마쿠 이리후네초 1번치  
스미토모 세이카 가부시카이가이사 내
- (74) 대리인  
제일특허법인(유)

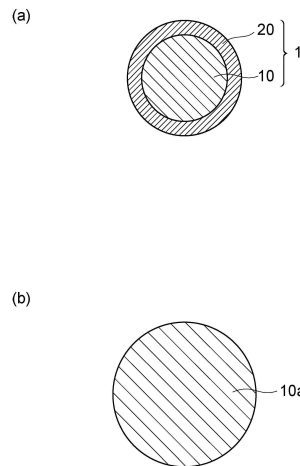
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 **피복 수지 입자 및 피복 수지 입자를 제조하는 방법**

(57) 요약

본 발명의 일 측면은, 흡수성 수지 입자와, 상기 흡수성 수지 입자의 표면의 적어도 일부를 피복하는 코팅층을 갖고, 상기 코팅층이, 물 100g에 대한 용해도가 25℃에서 1.0g 이상 150g 이하의 범위에 있는 수용성 성분을 포함하는 피복 수지 입자에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C08F 20/06* (2013.01)  
*C08F 265/02* (2013.01)  
*C08F 283/00* (2013.01)  
*C08G 14/04* (2013.01)  
*C08G 18/08* (2013.01)  
*C08G 59/40* (2013.01)  
*C08J 3/16* (2021.05)  
*C08L 101/14* (2013.01)  
*C08L 33/02* (2013.01)

(30) 우선권주장

JP-P-2019-225185	2019년12월13일	일본(JP)
JP-P-2020-026078	2020년02월19일	일본(JP)
JP-P-2020-085218	2020년05월14일	일본(JP)
JP-P-2020-085220	2020년05월14일	일본(JP)
JP-P-2020-085224	2020년05월14일	일본(JP)
JP-P-2020-085226	2020년05월14일	일본(JP)
JP-P-2020-085227	2020년05월14일	일본(JP)
JP-P-2020-122800	2020년07월17일	일본(JP)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

흡수성 수지 입자와, 상기 흡수성 수지 입자의 표면의 적어도 일부를 피복하는 코팅층을 갖고, 상기 코팅층이, 물 100g에 대한 용해도가 25℃에서 1.0g 이상 150g 이하의 범위에 있는 수용성 성분을 포함하는, 피복 수지 입자.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 수용성 성분이, 친수기를 갖는 화합물을 함유하는, 피복 수지 입자.

#### 청구항 3

청구항 2에 있어서, 상기 친수기를 갖는 화합물이, 음이온성기, 양이온성기, 양성기, 및 비이온성기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 갖는 화합물인, 피복 수지 입자.

#### 청구항 4

청구항 2 또는 청구항 3에 있어서, 상기 친수기를 갖는 화합물이, 수산기 및 (폴리)옥시알킬렌기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기를 갖는 화합물인, 피복 수지 입자.

#### 청구항 5

청구항 2 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서, 상기 친수기를 갖는 화합물이, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴아마이드, 폴리알킬렌옥사이드, 폴리알킬렌글라이콜, 폴리옥시알킬렌알킬에터, 및 이들 폴리머를 구성하는 모노머의 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인, 피복 수지 입자.

#### 청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서, 상기 흡수성 수지 입자의 흡수량이, 25℃에서 10~100g/g인, 피복 수지 입자.

#### 청구항 7

흡수성 수지 입자와, 물 100g에 대한 용해도가 25℃에서 1.0g 이상 150g 이하의 범위에 있는 수용성 성분을 포함하는 코팅 재료를 혼합하여, 상기 흡수성 수지 입자의 표면의 적어도 일부에 코팅층을 형성하는 공정을 구비하는, 청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 기재된 피복 수지 입자를 제조하는 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은, 피복 수지 입자 및 피복 수지 입자를 제조하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 흡수(吸水)성 수지 입자는, 종이 기저귀, 생리용품, 간이 화장실 등의 위생 재료, 보수제, 토양 개량제 등의 농

원에 재료, 지수(止水)제, 결로 방지제 등의 공업 자재 등의 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다. 흡수성 수지 입자에는, 높은 흡수 능력, 젤 강도 등의 성능에 더하여, 흡수 속도의 제어가 요구된다. 흡수 속도는, 예를 들면, 흡수성 수지 입자의 비표면적이나 가교제의 사용량을 변동시킴으로써 제어 가능하다. 예를 들면, 특허문헌 1의 단락 [0062]에는, "내부 가교 구조를 갖는 함수 젤상물에 대하여 후가교 반응을 실시함으로써, 흡수성 수지의 표면 근방의 가교 밀도를 높여, 흡수 속도를 높이는 것이 개시되어 있다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2016-28117호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0004] 종래의 흡수성 수지 입자는, 흡수 대상인 물이나 요(尿) 등의 액체(이하, 간단히 "액체"라고 한다.)와 접촉한 후, 비교적 단시간에 팽윤 상태(더 이상 흡수할 수 없는 상태)에 도달한다. 흡수성 수지 입자가 팽윤되면, 원래, 흡수성 수지 입자 사이에 존재하고 있던 간극이 팽윤된 젤상의 흡수성 수지 입자에 의하여 충전되어 버려, 그 간극을 액체가 통과하는 것이 어려워진다. 이것은, 일반적으로 젤 블로킹 현상이라고 칭해진다. 그 결과, 그 간극을 통과한 액체의 확산이 발생하기 어려워져, 액체 누설이 발생하는 한 요인이 된다. 젤 블로킹 현상을 억제하려면, 예를 들면, 흡수성 수지 입자의 비표면적이나 가교제의 사용량을 바꿈으로써, 그 흡수 속도를 느리게 하는(예를 들면, 흡수성 수지 입자가 팽윤 상태가 되는 시간, 및/또는 흡수를 개시하는 시간을 늦추는) 것과 같은 대응이 생각된다. 그러나, 이들 대응은, 흡수성 수지 입자의 중합 조건을 바꿀 필요가 있어, 그 최적 조건을 찾아내는 것이 번잡하다.

[0005] 본 발명은, 이와 같은 문제를 감안하여 이루어진 것으로, 흡수성 수지 입자의 중합 조건을 바꾸지 않고 흡수 속도가 느려지도록 제어된 피복 수지 입자, 및 그 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 측면은, 흡수성 수지 입자와, 상기 흡수성 수지 입자의 표면의 적어도 일부를 피복하는 코팅층을 갖고, 상기 코팅층이, 물 100g에 대한 용해도가 25℃에서 1.0g 이상 150g 이하의 범위에 있는 수용성 성분을 포함하는, 피복 수지 입자를 제공한다.

[0007] 본 발명의 다른 일 측면은, 흡수성 수지 입자와, 물 100g에 대한 용해도가 25℃에서 1.0g 이상 150g 이하의 범위에 있는 수용성 성분을 포함하는 코팅 재료를 혼합하여, 상기 흡수성 수지 입자의 표면의 적어도 일부에 코팅층을 형성하는 공정을 구비하는, 상술한 피복 수지 입자를 제조하는 방법을 제공한다.

#### 발명의 효과

[0008] 본 발명에 의하면, 흡수성 수지 입자의 중합 조건을 바꾸지 않고 흡수 속도가 느려지도록 제어된 피복 수지 입자, 및 그 제조 방법을 제공할 수 있다.

#### 도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 피복 수지 입자의 일 실시형태를 나타내는 모식 단면도이다.

도 2는 흡수성 수지 입자 및 피복 수지 입자의 흡수 거동을 나타내는 그래프이다.

#### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 이하, 본 발명의 몇 개의 실시형태에 대하여 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이하의 실시형태에 한정되는 것은 아니다.

[0011] 본 명세서에 있어서, "아크릴" 및 "메타크릴"을 합하여 "(메트)아크릴"이라고 표기한다. "아크릴레이트" 및 "메타크릴레이트"도 동일하게 "(메트)아크릴레이트"라고 표기한다. 본 명세서에 단계적으로 기재되어 있는 수지 범

위에 있어서, 소정 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 다른 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값과 임의로 조합할 수 있다. 본 명세서에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다. 본 명세서에 예시하는 재료는, 단독으로 이용되어도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용되어도 된다. 조성물 중의 각 성분의 함유량은, 조성물 중에 각 성분에 해당하는 물질이 복수 존재하는 경우, 특별히 설명하지 않는 한, 조성물 중에 존재하는 당해 복수의 물질의 합계량을 의미한다.

[0012] [피복 수치 입자]

[0013] (피복 수치 입자의 기본적인 구성)

[0014] 본 발명의 피복 수치 입자는, 흡수성 수치 입자와, 그 흡수성 수치 입자의 표면의 적어도 일부를 피복하는 코팅층을 갖는다. 코팅층은, 물 100g에 대한 용해도가 25℃에서 1.0g 이상 150g 이하의 범위에 있는 수용성 성분을 포함한다.

[0015] 코팅층은, 흡수성 수치 입자가 흡수 전의 상태에 있는 흡수성 수치 입자로부터 용이하게 탈락하지 않도록, 그 표면에 화학적 및/또는 물리적으로 결합하고 있는 것이 바람직하다. 물리적인 결합은, 예를 들면, 흡수성 수치 입자의 표면에 존재하는 미세 오목부에 코팅층이 들어감으로써 발생하는 앵커 효과에 의하여 실현된다. 이하, 도 1 및 도 2를 참조하면서, 본 발명의 피복 수치 입자에 의하여 흡수 속도를 제어할 수 있는 추정 메커니즘에 대하여 설명한다.

[0016] 도 1은, 피복 수치 입자의 일 실시형태를 나타내는 도식 단면도이다. 도 1의 (a)에 나타내는 바와 같이, 본 실시형태에 관한 피복 수치 입자(1)는, 흡수성 수치 입자(10)와, 흡수성 수치 입자(10)의 표면의 적어도 일부를 피복하는 코팅층(20)을 갖는다. 도 1의 (a)에서는, 흡수성 수치 입자(10)의 표면 전체가 코팅층(20)에 의하여 피복되어 있다.

[0017] 흡수성 수치 입자(10)는, 코팅층(20)에 의하여 피복된 부분에 있어서, 액체와의 접촉이 차단되어 있다. 그 때문에, 코팅층(20)에 의하여 흡수성 수치 입자(10)의 표면 전체가 피복되어 있으면, 흡수성 수치 입자(10)는 액체를 흡수할 수 없다. 한편, 특별히 도시하지 않지만, 코팅층(20)에 의하여 흡수성 수치 입자(10)의 표면의 일부가 피복되어 있으면, 흡수성 수치 입자(10)는, 그 표면이 노출된 부분(코팅층(20)에 의하여 피복되어 있지 않은 부분)에 있어서 액체를 흡수 가능하지만, 코팅층(20)이 흡수성 수치 입자(10)의 팽창을 저해하는 결속구로서 기능한다. 따라서, 코팅층(20)이 흡수성 수치 입자(10)의 표면의 적어도 일부에 마련되어 있으면, 흡수성 수치 입자(10)는, 본래의 흡수 능력을 발휘할 수 없다. 그러나, 상술과 같이, 코팅층(20)은, 물 100g에 대한 용해도가 25℃에서 1.0g 이상 150g 이하의 범위에 있는 수용성 성분을 포함하기 때문에, 피복 수치 입자(1)가 액체에 접촉하면, 코팅층(20)이 서서히 용해되어 소실된다. 코팅층(20)이 소실됨에 따라, 흡수성 수치 입자(10)가 서서히 본래의 흡수 능력을 발휘하게 되어, 최종적으로는, 도 1의 (b)에 나타내는 팽윤된 흡수성 수치 입자(10a)가 된다.

[0018] 이와 같이, 본 발명의 피복 수치 입자는, 흡수성 수치 입자가 특정 코팅층으로 피복되어 있기 때문에, 흡수성 수치 입자의 흡수 능력이 억제되어 있다. 즉, 피복 수치 입자는, 팽윤 상태에 도달하기까지의 시간이, 피복 수치 입자를 구성하는 흡수성 수치 입자만을 이용하는 경우에 비하여, 느리다. 이하, 피복 수치 입자가 나타낼 수 있는 흡수량의 변화에 대하여, 도 2를 참조하면서 설명한다.

[0019] 도 2는, 피복 수치 입자와 그 피복 수치 입자를 구성하는 흡수성 수치 입자의 각각에 대하여, 액체와 접촉한 후에 있어서의 경시적인 흡수량의 변화(이하, 간단히 "흡수 거동"이라고 한다.)를 나타낸 그래프이다. 또한, 도 2는, 특정 피복 수치 입자 및 흡수성 수치 입자를 실제로 측정하여 얻어진 그래프는 아니고, 본 발명의 개념을 나타내는 개념도이다.

[0020] 피복 수치 입자의 흡수 거동은, 예를 들면, 도 2의 (a)에 나타내는 바와 같이, "흡수성 수치 입자와 비교하여, 흡수를 개시하는 시간은 동일(피복 수치 입자가 액체와 접촉한 순간)하지만, 대략 일정하게 흡수량이 적기 때문에, 팽윤 상태에 도달하기까지의 시간이 느린" 것이어도 되고, 도 2의 (b)에 나타내는 바와 같이, "흡수성 수치 입자와 비교하여, 흡수를 개시하는 시간도 팽윤 상태에 도달하기까지의 시간도 느린" 것이어도 되며, 도 2의 (c)에 나타내는 바와 같이, "흡수성 수치 입자와 비교하여, 흡수를 개시하는 시간은 동일(피복 수치 입자가 액체와 접촉한 순간)하지만, 초기에 있어서의 흡수량이 현저하게 적기 때문에, 팽윤 상태에 도달하기까지의 시간이 느린" 것이어도 된다.

[0021] 이와 같이, 피복 수치 입자는, 흡수성 수치 입자만을 이용하는 경우에 비하여, 흡수 속도가 느리다. 따라서, 본

발명의 피복 수지 입자를 사용함으로써, 흡수성 수지 입자만을 이용하는 경우에 비하여, 젤 블로킹 현상의 발생을 효과적으로 억제할 수 있다. 피복 수지 입자는, 도 2의 (b) 또는 (c)와 같이, 일정 시간 경과 후에, 흡수량이 현저하게 증가하는 것이 바람직하고, 도 2의 (b)와 같이, 일정 시간이 경과하기까지 액체를 흡수하지 않는 것이 보다 바람직하다. 특히, 도 2의 (b)와 같은 흡수 거동을 나타내는 피복 수지 입자는, 일정 시간이 경과하기까지 액체를 흡수하지 않기 때문에, 젤 블로킹 현상의 발생을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.

[0022] 피복 수지 입자가 도 2의 (b)와 같은 흡수 거동을 나타내는 경우, 피복 수지 입자가 0.9질량% 염화 나트륨 수용액(이하, 간단히 "생리 식염수"라고 한다.)에 접촉 후, 흡수를 개시하는 시간은, 예를 들면, 3~120분, 5~90분, 또는 10~60분이어도 된다. 또, 피복 수지 입자가 도 2의 (c)와 같은 흡수 거동을 나타내는 경우, 피복 수지 입자가 생리 식염수에 접촉 후, 10%의 흡수력을 발휘하기까지의 시간은, 예를 들면, 3~120분, 5~90분, 또는 10~60분이어도 된다. 또한, "10%의 흡수력을 발휘한다"란, 팽윤 상태에 있어서의 총 흡수량의 10질량%에 상당하는 생리 식염수를 흡수하는 것이다.

[0023] 달성하기 쉬운 흡수 거동에 대하여, 코팅층의 양태별로 설명한다. 코팅층이 흡수성 수지 입자의 표면 전체를 피복하고 있는 경우, 피복 수지 입자가 액체와 접촉해도, 코팅층이 용해되어 흡수성 수지 입자의 표면이 노출되기까지 흡수가 개시되지 않고, 그 결과, 피복 수지 입자는, 도 2의 (b)와 같은 흡수 거동을 나타내기 쉬워진다. 이 경우, 피복 수지 입자가 흡수를 개시하기까지의 시간은, 코팅층의 형성 재료 및/또는 두께 등에 따라 적절히 제어할 수 있다.

[0024] 한편, 코팅층이 흡수성 수지 입자의 표면의 일부를 피복하고 있는 경우, 피복 수지 입자가 액체와 접촉한 순간에 흡수는 개시되지만, 흡수성 수지 입자의 팽창은 코팅층에 의하여 억제되고 있다. 그 때문에, 피복 수지 입자는, 코팅층이 충분히 용해되기까지 본래의 흡수 능력을 발휘할 수 없고, 그 결과, 도 2의 (a) 또는 (c)와 같은 흡수 거동을 나타내기 쉬워진다. 피복 수지 입자가 도 2의 (a)와 같은 흡수 거동(팽윤 상태에 이를 때까지 단위 시간당 흡수량(흡수 속도)이 비교적 일정)을 나타내는지, 도 2의 (c)와 같은 흡수 거동(일정 시간 경과 후에 흡수량이 급격하게 많아짐)을 나타내는지는, 코팅층의 형성 재료, 두께, 및/또는 피복률 등에 따라 적절히 제어할 수 있다.

[0025] (흡수성 수지 입자)

[0026] 흡수성 수지 입자는, 흡수성을 갖는 수지로 구성되어 있으면 특별히 한정되지 않는다. 흡수성 수지 입자는, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 단량체의 중합에 의하여 형성된 가교 중합체를 포함하고 있어도 된다. 그 가교 중합체는, 에틸렌성 불포화 단량체에서 유래하는 단량체 단위를 가질 수 있다. 흡수성 수지 입자는, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 단량체를 중합시키는 공정을 포함하는 방법에 의하여, 제조할 수 있다. 중합 방법으로서, 역상 현탁 중합법, 수용액 중합법, 벌크 중합법, 침전 중합법 등을 들 수 있다.

[0027] 에틸렌성 불포화 단량체는, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체(물 100g에 대한 용해도가 25℃에서 1.0g 이상인 에틸렌성 불포화 단량체)여도 된다. 수용성 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 예를 들면, (메트)아크릴산 및 그 염, 2-(메트)아크릴아마이드-2-메틸프로펜인선폰산 및 그 염, (메트)아크릴아마이드, N,N-다이메틸(메트)아크릴아마이드, 2-하이드록시에틸(메트)아크릴레이트, N-메틸올(메트)아크릴아마이드, 폴리에틸렌글라이콜모노(메트)아크릴레이트, N,N-다이에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-다이에틸아미노프로필(메트)아크릴레이트, 및 다이에틸아미노프로필(메트)아크릴아마이드를 들 수 있다. 에틸렌성 불포화 단량체가 아미노기를 갖는 경우, 당해 아미노기는 4급화되어 있어도 된다. 에틸렌성 불포화 단량체는, 단독으로 이용되어도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용되어도 된다.

[0028] 에틸렌성 불포화 단량체가 산기를 갖는 경우, 그 산기를 알칼리성 중화제에 의하여 중화하고 나서 중합 반응에 이용해도 된다. 에틸렌성 불포화 단량체에 있어서의, 알칼리성 중화제에 의한 중화도는, 예를 들면, 에틸렌성 불포화 단량체 중의 산성기의 10~100몰%, 50~90몰%, 또는 60~80몰%여도 된다.

[0029] 공업적으로 입수가 용이한 관점에서, 에틸렌성 불포화 단량체는, (메트)아크릴산 및 그 염, 아크릴아마이드, 메타크릴아마이드, 및 N,N-다이메틸아크릴아마이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하고 있어도 된다. 에틸렌성 불포화 단량체가, (메트)아크릴산 및 그 염, 및 아크릴아마이드로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 화합물을 포함하고 있어도 된다.

[0030] 흡수성 수지 입자를 얻기 위한 단량체로서는, 상술한 에틸렌성 불포화 단량체 이외의 단량체가 사용되어도 된다. 이와 같은 단량체는, 예를 들면, 상술한 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 수용액에 혼합하여 이용할

수 있다. 에틸렌성 불포화 단량체의 사용량은, 단량체 전량에 대하여 70~100몰%여도 된다. (메트)아크릴산 및 그 염의 비율이 단량체 전량에 대하여 70~100몰%여도 된다.

- [0031] 중합 시에 자기 가교에 의한 가교가 발생하지만, 내부 가교제를 이용함으로써 가교를 촉진시켜도 된다. 내부 가교제를 이용하면, 흡수성 수지 입자의 흡수 특성(보수량 등)을 제어하기 쉽다. 내부 가교제는, 통상, 중합 반응 시에 반응액에 첨가된다.
- [0032] 흡수성 수지 입자는, 표면 근방의 가교(표면 가교)가 행해진 것이어도 된다. 또, 흡수성 수지 입자는, 중합체 입자(가교 중합체)만으로 구성되어 있어도 되지만, 예를 들면, 젤 안정제, 금속 킬레이트제, 및 유동성 향상제(활제(滑劑)) 등으로부터 선택되는 각종 추가 성분을 더 포함하고 있어도 된다. 추가 성분은, 중합체 입자의 내부, 중합체 입자의 표면 상, 또는 그들의 양방에 배치될 수 있다. 추가 성분은, 유동성 향상제(활제)가 바람직하다. 유동성 향상제는 무기 입자를 포함하고 있어도 된다. 무기 입자로서는, 예를 들면, 비정질 실리카 등의 실리카 입자를 들 수 있다.
- [0033] 흡수성 수지 입자의 형상은, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 대략 구상(球狀), 과쇄상 또는 과립상이어도 되며, 이들 형상을 갖는 1차 입자가 응집한 형상이어도 된다.
- [0034] 흡수성 수지 입자의 중위(中位) 입자경은, 100~800 μm, 150~700 μm, 200~600 μm, 또는 250~500 μm여도 된다. 중위 입자경은, 실시예에 기재된 방법에 의하여 측정된다.
- [0035] 흡수성 수지 입자의 생리 식염수의 흡수량은, 예를 들면, 25℃에서 10~100g/g, 20~90g/g, 또는 30~80g/g이여도 된다. 흡수량은, 실시예에 기재된 방법에 의하여 측정된다.
- [0036] (코팅층)
- [0037] 코팅층은, 물 100g에 대한 용해도가 25℃에서 1.0g 이상 150g 이하의 범위에 있는 수용성 성분(이하, 간단히 "수용성 성분"이라고 한다.)을 포함한다. 이와 같은 코팅층을 가짐으로써, 피복 수지 입자의 흡수 거동을 제어하기 쉬워진다. 수용성 성분의 용해도가 1g 미만인 경우, 코팅층이 용해되는 데 장시간을 필요로 하기 때문에, 실용적인 피복 수지 입자를 제작하기 어려워진다. 또, 수용성 성분의 용해도가 150g을 초과하는 경우, 코팅층의 두께에 따라서도 다르지만, 피복 수지 입자가 액체와 접촉 후, 몇 초 이내에 코팅층 전체가 용해되어 버려, 실질적으로 흡수 속도를 제어할 수 없을 우려가 있다.
- [0038] 수용성 성분의 25℃의 물 100g에 대한 용해도의 하한값은, 1.1g 이상, 1.2g 이상, 1.5g 이상, 또는 2.0g 이상이어도 된다. 또, 수용성 성분의 25℃의 물 100g에 대한 용해도의 상한값은, 90g 이하인 것이 바람직하고, 80g 이하인 것이 보다 바람직하며, 70g 이하인 것이 더 바람직하고, 60g 이하인 것이 보다 한층 바람직하며, 50g 이하인 것이 특히 바람직하다. 용해도의 상한값은, 40g 이하, 30g 이하, 20g 이하, 10g 이하, 또는 5g 이하여도 된다. 용해도는, 실시예에 기재된 방법에 의하여 측정된다.
- [0039] 수용성 성분의 25℃에 있어서의 포화 수용액의 점도는, 1Pa·s 이상 2000Pa·s 이하의 범위에 있는 것이 바람직하다. 그 점도의 하한값은, 1.5Pa·s 이상인 것이 보다 바람직하며, 2Pa·s 이상인 것이 더 바람직하고, 2.5Pa·s 이상인 것이 보다 한층 바람직하며, 3Pa·s 이상인 것이 특히 바람직하다. 또, 그 점도의 상한값은, 1500Pa·s 이하인 것이 보다 바람직하며, 1000Pa·s 이하인 것이 더 바람직하고, 750Pa·s 이하인 것이 보다 한층 바람직하며, 500Pa·s 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0040] 수용성 성분은, 그 점도가 높아짐에 따라, 흡수성 수지 입자의 표면에 결합하기 쉬워지지만, 그 핸들링성이 저하됨과 함께 균일한 두께의 코팅층을 형성하기 어려워지는 경향이 있다. 한편, 수용성 성분은, 그 점도가 낮아짐에 따라, 핸들링성이 향상되어 균일한 두께의 코팅층을 형성하기 쉬워지지만, 흡수성 수지 입자의 표면에 결합하기 어려워지는 경향이 있다. 수용성 성분의 점도가 상기 범위 내에 있으면, 적당한 핸들링성을 유지한 상태로, 수용성 성분을 흡수성 수지 입자의 표면에 용이하게 부착시키기 쉬워진다. 수용성 성분의 점도는, 하기의 수순에 의하여 측정된다.
- [0041] <점도(Pa·s)의 측정법>
- [0042] 600g의 증류수와, 용해도에 따른 특정량(용해도가 1~50g인 경우는 300g, 용해도가 50~100g인 경우는 600g, 용해도가 100~150g인 경우는 900g)의 수용성 성분을, 90℃에서 1시간 충분히 혼합하여 수용액을 조제한다. 수용액을 25℃로 냉각한 후, 눈 크기 1410 μm의 JIS Z8801 표준 체를 이용하여 여과하여 불용물을 제거하고, 여과액을 포화 수용액으로 한다. 포화 수용액을 내경 85mmφ의 500mL 비커에 85mm의 높이까지 넣어, 온도를 25±0.5℃로 조정 후, B형 점도계를 이용하여 점도를 측정한다. 60초 후의 값을, 사용한 로터와 회전수에 따른 승수(乘數)를

이용하여, 포화 수용액의 점도[Pa·s]로 환산한다. B형 점도계는, 시바우라 섴텍(주)(구 시바우라 시스템(주)) 제의 비스메트론 VS-H1형을 이용한다. 또, 로터는 동일 회사의 것을 이용한다.

- [0043] 수용성 성분은, 상기 용해도 및 점도를 충족시키기 쉬운 점에서, 친수기를 갖는 화합물(이하, 간단히 "친수기 함유 화합물"이라고 한다.)을 함유하는 것이 바람직하고, 친수기 함유 화합물만으로 이루어지는 것이 보다 바람직하다. 친수기 함유 화합물이 가질 수 있는 친수기는, 예를 들면, 음이온성기, 양이온성기, 양성(兩性)기, 및 비이온성기로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종의 기이다. 그 친수기의 종류 및 수를 적절히 조정함으로써, 수용성 성분의 용해도 및 점도를 조정할 수 있으며, 그 결과, 피복 수지 입자의 흡수 거동을 적절히 제어할 수 있다.
- [0044] 음이온성기로서는, 예를 들면, 카복실기, 설폰산기, 및 인산기를 들 수 있다. 양이온성기로서는, 예를 들면, 아미노기, 이미노기, 및 4급 암모늄기를 들 수 있다. 양성기로서는, 예를 들면, 카보베타인기, 설포베타인기, 및 포스포베타인기를 들 수 있다. 비이온성기로서는, 예를 들면, 수산기; 아마이드기; 피롤리돈기, 카프로락탐기 등의 환상 락탐기; 알콕시기; (폴리)옥시에틸렌기, (폴리)옥시프로필렌기 등의 (폴리)옥시알킬렌기를 들 수 있다.
- [0045] (폴리)옥시알킬렌기의 반복수는, 예를 들면, 1~150,000이어도 되고, 150~100,000이어도 된다. (폴리)옥시알킬렌기는, 그 반복수가 1인 경우, 간단히 옥시알킬렌기라고 칭해지고, 반복수가 2 이상인 경우, 폴리옥시알킬렌기라고 칭해진다. (폴리)옥시알킬렌기에 포함되는 위에 열거한 다양한 관능기에 대해서도 동일하다. 그 반복수를 적절히 조정함으로써, 수용성 성분의 용해도 및 점도를 적절히 조정할 수 있다. (폴리)옥시알킬렌기의 탄소수는, 예를 들면, 1~4여도 되고, 2~3이어도 된다. 이 탄소수를 적절히 조정함으로써, 수용성 성분의 용해도를 적절히 조정할 수 있다.
- [0046] 수산기를 갖는 화합물로서는, 폴리바이닐알코올을 예시할 수 있다. 아마이드기를 갖는 화합물로서는, 폴리아크릴아마이드를 예시할 수 있다. (폴리)옥시알킬렌기를 갖는 화합물로서는, 폴리알킬렌옥사이드, 폴리알킬렌글라이콜, 및 폴리옥시알킬렌알킬에터를 예시할 수 있다.
- [0047] 친수기 함유 화합물은, 폴리바이닐알코올, 폴리아크릴아마이드, 폴리알킬렌옥사이드, 폴리알킬렌글라이콜, 폴리옥시알킬렌알킬에터, 및 이들 폴리머를 구성하는 모노머의 공중합체로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하고, 폴리바이닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리에틸렌글라이콜, 또는 폴리옥시에틸렌알킬에터인 것이 보다 바람직하다.
- [0048] 코팅층은, 실질적으로 수용성 성분만으로 구성되어 있는 것이 바람직하지만, 코팅층 전체로서 물 100g에 대한 용해도가 25℃에서 1.0g 이상 150g 이하가 되는 것을 조건으로 하여, 수용성 성분 이외의 성분(이하, 간단히 "타성분"이라고 한다.)을 포함하고 있어도 된다. 타성분은, 물 100g에 대한 용해도가 25℃에서 1.0g 미만 또는 150g을 초과하는 화합물이다. 타성분을 포함하는 경우, 코팅층 전체에 있어서의 수용성 성분의 비율은, 예를 들면, 20질량% 이상, 30질량% 이상, 또는 50질량% 이상이면 되고, 바람직하게는 80질량% 이상, 보다 바람직하게는 90질량% 이상, 더 바람직하게는 95질량% 이상이다. 코팅층에 타성분을 포함시킴으로써, 피복 수지 입자의 흡수 거동을 적절히 제어할 수 있다. 타성분으로서, 예를 들면, 실리카, 텔크 등의 무기 물질, 및 유기 수불용성 성분(물 100g에 대한 용해도가 25℃에서 1.0g 미만인 유기 화합물)을 들 수 있다.
- [0049] 유기 수불용성 성분으로서, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부틸렌나프탈레이트 등의 폴리에스터; 나일론 6, 나일론 66 등의 폴리아마이드; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌·뷰텐 공중합체, 에틸렌·프로필렌 공중합체, 알켄과 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합체 등의 폴리올레핀; 에터계 폴리우레테인, 에스터계 폴리우레테인, 카보네이트계 폴리우레테인 등의 폴리우레테인; 폴리- $\alpha$ -메틸스타이렌, 신디오택틱 폴리스타이렌 등의 폴리스타이렌; 비스페놀 A, 폴리헥사메틸렌 카보네이트 등의 폴리카보네이트; 트라이메틸올프로페인트라이(메트)아크릴레이트, 펜타에리트톨트라이(메트)아크릴레이트, 다이펜타에리트톨헥사(메트)아크릴레이트 등의 폴리아크릴레이트; 폴리옥시메틸렌, 폴리아세트알데하이드, 폴리프로피온알데하이드, 폴리부틸알데하이드 등의 폴리아세탈, 폴리염화 바이닐, 폴리불화 바이닐, 폴리불화 바이닐리덴 등의 할로젠계 폴리머; 및 폴리실록세인을 들 수 있다. 유기 수불용성 성분은, 1종 단독으로 이용해도 되고, 복수 종을 조합하여 이용해도 된다. 또, 피복 수지 입자의 흡수 거동을 보다 제어하기 쉬운 점에서, 유기 수불용성 성분은, 산 변성되어 있어도 된다.
- [0050] 유기 수불용성 성분으로서, 폴리올레핀이 바람직하고, 알켄과 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합체가 보다 바람직하다. 알켄과 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 공중합체를 유기 수불용성 성분으로서 이용하는 경

우, 알켄으로서, 에틸렌, 프로필렌, 및 뷰텐으로부터 선택되는 적어도 1종의 알켄을 이용하는 것이 바람직하고, 에틸렌을 이용하는 것이 보다 바람직하다. 이 경우, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체로서는 상술한 화합물을 이용할 수 있지만, 바람직하게는 (메트)아크릴산 및/또는 그 염이 이용된다.

- [0051] 코팅층은, 1층 구조여도 되고, 2층 이상의 층을 갖는 다층 구조여도 된다. 예를 들면, 코팅층은, 제1 수용성 성분을 포함하는 제1 층과, 그 제1 층의 표면의 적어도 일부를 피복하는 제2 수용성 성분을 포함하는 제2 층을 갖고 있어도 된다. 코팅층을 다층 구조로 함으로써, 보다 복잡한 흡수 거동을 나타내는 피복 수지 입자를 제작할 수 있다.
- [0052] 피복 수지 입자의 흡수 거동을 제어하는 관점에서, 코팅층의 두께(코팅층이 다층 구조인 경우는, 각 층의 두께를 합산한 총 두께를 가리킨다.)는, 0.001~100 μm, 0.01~50 μm, 또는 0.1~30 μm여도 된다. 코팅층의 두께는, 광학 현미경을 이용하여 피복 수지 입자의 단면을 관찰함으로써 산출할 수 있다. 구체적으로는, 울트라 마이크로 톰으로 피복 수지 입자의 단면 가공을 행한 후, 단면을 광학 현미경 "SZX16"(울림푸스제) 및 공초점 현미경 OPTLEICS HYBRID(레이저텍제)를 이용하여 관찰함으로써 산출된다.
- [0053] 코팅층은, 흡수성 수지 입자의 표면의 적어도 일부를 피복하고 있으면 되고, 피복률에 따라, 피복 수지 입자의 흡수 거동을 제어할 수 있다. 흡수성 수지 입자의 표면의 코팅층에 의한 피복률은, 30% 이상, 40% 이상, 또는 50% 이상이어도 되고, 100% 이하, 90% 이하, 또는 80% 이하여도 된다. 피복률은, RAMAN touch(나노포톤사제)에 의하여 산출된다.
- [0054] 본 발명의 피복 수지 입자는, 수용성 성분을 포함하는 코팅층에 의하여 흡수성 수지 입자의 표면의 적어도 일부가 피복되어 있다. 그 때문에, 흡수성 수지 입자는, 수용성 성분의 대부분 또는 모두가 액체에 용해되기까지, 본래의 흡수 능력을 발휘할 수 없다. 따라서, 피복 수지 입자는, 그 구성 재료인 흡수성 수지 입자를 단독으로 이용한 경우에 비하여, 팽윤 상태에 도달하기까지의 시간이 늦어지며, 그 결과, 젤 블로킹 현상의 발생을 억제할 수 있다. 특히, 본 발명의 피복 수지 입자는, 흡수성 수지 입자의 표면에 코팅층을 마련함으로써 용이하게 제작할 수 있다. 그 때문에, 종래와 같이, 흡수성 수지 입자의 중합 조건을 바꾼다는 번잡한 수법을 이용할 필요가 없다.
- [0055] 피복 수지 입자의 생리 식염수의 흡수 속도(cm)는, 실시예에 기재된 방법에 의하여 측정할 수 있다. 25℃에 있어서의 피복 수지 입자의 1분 후의 흡수 속도는, 1.7cm 이하인 것이 바람직하고, 1.6cm 이하, 1.5cm 이하, 또는 1.4cm 이하여도 된다. 25℃에 있어서의 피복 수지 입자의 5분 후의 흡수 속도는, 4.5cm 이하인 것이 바람직하고, 4.4cm 이하, 4.3cm 이하, 또는 4.2cm 이하여도 된다.
- [0056] 본 발명의 피복 수지 입자는, 그것 단독으로 이용할 수도 있지만, 피복 수지 입자 이외의 흡수성 수지 입자(이하, 간단히 "그 외의 흡수성 수지 입자"라고 한다.)와 혼합함으로써, 혼합 입자로서 이용할 수도 있다. 혼합 입자를 이용함으로써, 그 외의 흡수성 수지 입자를 단독으로 이용하는 경우에 비하여, 팽윤 상태에 도달하기까지의 시간을 늦어지게 할 수 있으며, 그 결과, 젤 블로킹 현상의 발생을 억제할 수 있다. 또, 혼합 입자를 이용하는 경우, 피복 수지 입자의 종류, 그 외의 흡수성 수지 입자의 종류, 피복 수지 입자와 그 외의 흡수성 수지 입자의 혼합 비율 등을 적절히 변경함으로써 임의의 흡수 거동을 실현할 수 있다.
- [0057] [피복 수지 입자의 제조 방법]
- [0058] 본 발명의 피복 수지 입자를 제조하는 방법은, 흡수성 수지 입자와, 물 100g에 대한 용해도가 25℃에서 1.0~150g의 범위에 있는 수용성 성분을 포함하는 코팅 재료를 혼합하여, 상기 흡수성 수지 입자의 표면의 적어도 일부에 코팅층을 형성하는 공정을 구비한다.
- [0059] 코팅 재료는, 상술한 코팅층을 형성할 수 있는 수용성 성분을 포함하는 화합물이다. 코팅 재료는, 고체상으로 흡수성 수지 입자와의 혼합에 제공해도 되고, 액상으로 흡수성 수지와의 혼합에 제공해도 된다. 이하, 피복 수지 입자의 구체적인 제조 방법에 대하여, 코팅 재료의 상태별로 설명한다.
- [0060] <고체상의 코팅 재료를 이용하는 경우>
- [0061] 고체상의 코팅 재료를 이용하는 경우, 입자 복합화 장치를 이용하여 흡수성 수지 입자의 표면에 코팅 재료를 압착시켜, 코팅층을 형성할 수 있다. 구체적으로는, 그 입자 복합화 장치에 소정량의 흡수성 수지 입자와 고체(예를 들면, 분말상)의 코팅 재료를 투입한다. 그 후, 장치에 구비된 교반 날개의 회전에 의하여, 흡수성 수지 입자 및 코팅 재료에 응력(압축 응력 및 전단 응력)을 가하고, 그 응력에 의하여 흡수성 수지 입자의 표면에 코팅 재료를 압착시킴으로써 피복 수지 입자를 제작한다.

- [0062] 이 경우, 입자 복합화 장치에 투입하는 흡수성 수지 입자 및 코팅 재료의 양을 적절히 조정함으로써, 코팅층의 두께나 피복률 등을 임의로 조절할 수 있다. 또한, 흡수성 수지 입자와 코팅 재료는 따로따로 입자 복합화 장치에 투입해도 되지만, 보다 균일한 피복을 기대할 수 있는 점에서, 미리 흡수성 수지 입자와 코팅 재료를 혼합한 상태에서 입자 복합화 장치에 투입하는 것이 바람직하다. 입자 복합화 장치를 이용한 경우, 흡수성 수지 입자의 표면의 일부에 코팅층이 피복된 피복 수지 입자가 얻어지기 쉽고, 그 때문에, 피복 수지 입자는, 도 2의 (a) 또는 (c)와 같은 흡수 거동을 나타내기 쉽다고 생각된다. 입자 복합화 장치로서는, 예를 들면, 입자 복합화 장치 노빌타 MINI(스기노 머신 주식회사제)를 사용할 수 있다.
- [0063] <액상의 코팅 재료를 이용하는 경우>
- [0064] 액상의 코팅 재료(이하, 간단히 "코팅액"이라고 부른다.)는, 예를 들면, 코팅 재료를 용융시켜 얻을 수도 있고, 코팅 재료를 임의의 용매 또는 분산매에 용해 또는 분산시켜 얻을 수도 있다. 균일한 두께의 코팅층을 형성하기 쉬운 점에서, 코팅액은, 코팅 재료를 임의의 용매 또는 분산매에 용해 또는 분산시켜 얻는 것이 바람직하다.
- [0065] 용매로서는, 예를 들면, 물, 친수성 용매, 물과 친수성 용매의 혼합 용매 등을 들 수 있다. 친수성 용매는, 물에 대략 균일하게 용해되는 용매이다. 친수성 용매로서는, 예를 들면, 메탄올, 아이소프로필알코올 등의 알코올; 에틸렌글라이콜 등의 글라이콜; 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브 등의 셀로솔브; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤; 아세트산 에틸 등의 에스터; 테트라하이드로퓨란 등의 에터를 들 수 있다. 친수성 용매는, 단독으로 이용되어도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용되어도 된다.
- [0066] 분산매로서는, 탄화수소 분산매가 바람직하게 이용된다. 탄화수소 분산매로서는, 예를 들면, n-헥세인, n-헵테인, 2-메틸헥세인, 3-메틸헥세인, 2,3-다이메틸펜테인, 3-에틸펜테인, n-옥테인 등의 쇄상 지방족 탄화수소; 사이클로헥세인, 메틸사이클로헥세인, 사이클로펜테인, 메틸사이클로펜테인, trans-1,2-다이메틸사이클로펜테인, cis-1,3-다이메틸사이클로펜테인, trans-1,3-다이메틸사이클로펜테인 등의 지환식 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소를 들 수 있다. 탄화수소 분산매는, 단독으로 이용되어도 되고, 2종 이상을 조합하여 이용되어도 된다.
- [0067] 코팅액 중에 있어서의 코팅 재료의 농도는 특별히 한정되지 않고, 목적으로 하는 두께의 코팅층을 얻기 위하여, 피복 대상인 흡수성 수지 입자의 양을 고려하여 적절히 조정할 수 있지만, 예를 들면, 1~50질량%, 3~30질량%, 또는 5~20질량%여도 된다.
- [0068] 코팅액을 이용하는 경우, 코팅층은, 예를 들면, (1) 흡수성 수지 입자가 분산된 탄화수소 분산매에 코팅액을 첨가하는 방법, (2) 탄화수소 분산매에 코팅액 및 흡수성 수지 입자를 대략 동시에 첨가하는 방법, 또는 (3) 건조 상태에 있는 흡수성 수지 입자에 코팅액을 접촉시키는 방법에 의하여 형성할 수 있다. 이하, 각 방법에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0069] 상기 (1)의 방법의 일례에 대하여 설명한다. 먼저, 환류 냉각기, 적하 깔때기, 질소 가스 도입관, 및 교반기를 구비한 세퍼러블 플라스크를 준비한다. 계속해서, 그 세퍼러블 플라스크에, 탄화수소 분산매 및 흡수성 수지 입자를 투입하고, 고온(예를 들면, 60~80℃)을 유지하면서 충분히 교반한다. 한편, 비커에, 용매 또는 분산매와 코팅 재료를 더하고 혼합하여, 코팅액을 조제한다. 코팅액을 상기 세퍼러블 플라스크 내에 첨가하여 충분히 교반한 후, 고온(예를 들면, 100~125℃)으로 설정한 유욕(油浴)에 세퍼러블 플라스크를 침지하고, 탄화수소 분산매와 물의 공비 증류에 의하여, 탄화수소 분산매를 환류하면서, 반응계에 포함될 수 있는 물을 계외로 빼낸다. 그 후, 탄화수소 분산매를 증발시킴으로써, 코팅 재료가 흡수성 수지 입자의 표면에 피복된 피복 수지 입자가 얻어진다.
- [0070] 상기 (2)의 방법의 일례에 대하여 설명한다. 먼저, 환류 냉각기, 적하 깔때기, 질소 가스 도입관, 및 교반기를 구비한 세퍼러블 플라스크를 준비한다. 계속해서, 그 세퍼러블 플라스크에, 탄화수소 분산매, 흡수성 수지 입자, 및 코팅액을 투입하고, 고온(예를 들면, 60~80℃)을 유지하면서 충분히 교반한다. 그 후, 탄화수소 분산매를 증발시킴으로써, 코팅 재료가 흡수성 수지 입자의 표면에 피복된 피복 수지 입자가 얻어진다.
- [0071] 상기 (3)의 방법은 다양하지만, 이하, 그 대표예로서 (3-1) 가지 플라스크를 이용한 방법, (3-2) 분무기를 이용한 방법, (3-3) 각종 조립기(造粒機)를 이용한 방법에 대하여 설명한다.
- [0072] (3-1)
- [0073] 가지 플라스크에 코팅액을 투입하고, 계속해서 흡수성 수지 입자를 투입한다. 그 가지 플라스크를 이배퍼레이터에 장착하여, 회전시키면서 가열하고, 감압 조건하에서 코팅액에 포함되는 용매 또는 분산매를 증류 제거한다.

이로써 코팅 재료가 흡수성 수지 입자의 표면에 피복된 피복 수지 입자가 얻어진다.

[0074] (3-2)

[0075] 교반 날개를 구비한 세퍼러블 플라스크에, 흡수성 수지 입자를 더하여 교반한다. 교반 날개에 의한 교반으로 말려 올라간 흡수성 수지 입자에, 코팅액을 분무한다. 코팅액의 분무는, 예를 들면, 2유체형 노즐을 이용하여 행할 수 있다. 균일한 피복을 기대할 수 있는 점에서, 코팅액은 질소 등의 불활성 가스의 기류에 의하여 안개상으로 하여 분무되는 것이 바람직하다. 그 후, 세퍼러블 플라스크의 내용물을 취출하여, 열풍 건조기로 가열한 후, 실온까지 냉각함으로써 피복 수지 입자가 얻어진다.

[0076] (3-3)

[0077] 피복 수지 입자의 제조에 이용되는 조립기로서는, 예를 들면, 전동 조립기, 교반 조립기, 및 유동층 조립기를 들 수 있다.

[0078] 전동 조립기를 이용하는 경우, 전동 조립기에 구비된, 경사진 얇은 원형 용기를 회전시켜 두고, 그 원형 용기에 흡수성 수지 입자를 공급함과 함께 코팅액을 적당량 첨가한다. 그렇게 하면, 코팅액에 포함되는 용매 또는 분산매에 의하여, 전동 중인 흡수성 수지 입자의 일부가 응집하면서 그 표면에 코팅층이 형성된다. 또한, 흡수성 수지 입자 및 코팅액의 첨가 공정은 필요에 따라 복수 회 행할 수 있다.

[0079] 교반 조립기를 이용하는 경우, 교반 조립기에 구비된 믹서에 흡수성 수지 입자를 투입하고, 교반에 의한 혼합을 행함과 함께 코팅액을 첨가한다. 그렇게 하면, 코팅액에 포함되는 용매 또는 분산매에 의하여, 교반 중인 흡수성 수지 입자의 일부가 응집하면서 그 표면에 코팅층이 형성된다. 흡수성 수지 입자 및 코팅액의 첨가 공정은 필요에 따라 복수 회 행할 수 있다. 또한, 흡수성 수지 입자의 과도한 응집은, 믹서의 전단력을 제어함으로써 억제할 수 있다.

[0080] 유동층 조립기를 이용하는 경우, 먼저, 유동층 조립기에 구비된, 하부로부터 열풍을 보낼 수 있는 용기에 흡수성 수지 입자를 투입하고, 미리 흡수성 수지 입자를 유동화시켜 둔다. 그 후, 그 용기에 구비된 노즐로부터 코팅액을 살포하면, 코팅액에 포함되는 용매 또는 분산매에 의하여, 교반 중인 흡수성 수지 입자의 일부가 응집하면서 그 표면에 코팅층이 형성된다. 코팅액의 살포는 필요에 따라 복수 회 행할 수 있다. 또한, 흡수성 수지 입자의 과도한 응집은, 코팅액의 살포량이나 살포 빈도를 조정함으로써 억제할 수 있다. 유동층 조립기로서는, 예를 들면, 유동층 조립기 FBD/SG(YENCHEN MACHINERY제)를 사용할 수 있다.

[0081] 코팅액을 이용하여 코팅층을 형성하면, 흡수성 수지 입자에 불균일 없이 코팅 재료가 접촉하기 쉽기 때문에, 그 표면 전체에 코팅층이 형성되기 쉽다고 생각된다. 특히, 상기 (1), (2), 및 (3)의 유동층 조립기를 이용한 방법은, 그 외의 방법에 비하여 보다 균일한 두께의 코팅층이 얻어지기 쉽다고 생각된다.

[0082] 실시예

[0083] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대하여 더 구체적으로 설명한다. 단, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0084] (흡수성 수지 입자의 제작)

[0085] 환류 냉각기, 적하 깔때기, 질소 가스 도입관, 및 교반기(날개 직경 5cm의 4매 경사 패들 날개를 2단으로 갖는 교반 날개)를 구비한, 내경 11cm, 내용적 2L의 둥근 바닥 원통형 세퍼러블 플라스크를 준비했다. 이 플라스크에, n-헵테인 293g, 및 무수 말레산 변성 에틸렌·프로필렌 공중합체(분산제, 미쓰이 가가쿠 주식회사, 하이왁스 1105A) 0.736g을 첨가함으로써 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을 교반하면서 80℃까지 승온시킴으로써 분산제를 n-헵테인에 용해시킨 후, 혼합물을 50℃까지 냉각했다.

[0086] 다음으로, 내용적 300mL의 비커에, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체로서 80.5질량%의 아크릴산 수용액 92.0g(아크릴산: 1.03몰)을 넣었다. 계속해서, 외부로부터 냉각하면서, 20.9질량%의 수산화 나트륨 수용액 147.7g을 비커 내에 적하함으로써 75몰%의 아크릴산을 중화했다. 그 후, 증점제로서 하이드록시에틸셀룰로스 0.092g(스미토모 세이카 주식회사제, HEC AW-15F), 수용성 라디칼 중합 개시제로서 과황산 칼륨 0.0736g(0.272밀리몰), 내부 가교제로서 에틸렌글라이콜다이글리시딜에터 0.010g(0.057밀리몰)을 더한 후에 용해시킴으로써 제1 단체의 수용액을 조제했다.

[0087] 상술한 제1 단체의 수용액을 상술한 세퍼러블 플라스크에 첨가한 후, 10분간 교반했다. 그 후, n-헵테인 6.62g에 자당 스테아르산 에스터(계면활성제, 미쓰비시 가가쿠 푸즈 주식회사제, 료토 슈가 에스터 S-370, HLB: 3)

0.736g을 용해함으로써 얻어진 계면활성제 용액을 세퍼러블 플라스크에 첨가함으로써 반응액을 얻었다. 그리고, 교반기의 회전수 550rpm으로 반응액을 교반하면서 계내를 질소로 충분히 치환했다. 그 후, 세퍼러블 플라스크를 70℃의 수욕(水浴)에 침지시킴으로써 반응액을 승온하고, 중합 반응을 60분간 진행시킴으로써 제1 단계의 중합 슬러리액을 얻었다.

[0088] 다음으로, 내용적 500mL의 다른 비커에 수용성 에틸렌성 불포화 단량체로서 80.5질량%의 아크릴산 수용액 128.8g(아크릴산: 1.43몰)을 넣었다. 계속해서, 외부로부터 냉각하면서, 27질량%의 수산화 나트륨 수용액 159.0g을 비커 내에 적하함으로써 75몰%의 아크릴산을 중화했다. 그 후, 아크릴산 수용액이 들어간 비커에, 수용성 라디칼 중합 개시제로서 과황산 칼륨 0.103g(0.381밀리몰)과, 내부 가교제로서 에틸렌글라이콜다이글리시딜에터 0.0116g(0.067밀리몰)을 더한 후에 용해시킴으로써 제2 단계의 수성액을 조제했다.

[0089] 교반기의 회전수를 1000rpm으로 하여 교반하면서, 상기 플라스크 내의 제1 단계의 중합 슬러리액을 25℃로 냉각하고, 제2 단계의 수용액의 전량을 첨가했다. 플라스크 내를 질소로 30분간 치환한 후, 재차, 플라스크를 70℃의 수욕에 침지하여 반응액을 승온하고, 제2 단계의 중합 반응을 60분간 행함으로써, 함수 젤상 중합체를 얻었다. 그 후, 125℃로 설정한 유욕에 상기 플라스크를 침지하고, n-헵테인과 물의 공비 증류에 의하여 257.7g의 물을 계외로 빼냈다. 이어서, 플라스크에 표면 가교제로서 2질량%의 에틸렌글라이콜다이글리시딜에터 수용액 4.42g(0.507밀리몰)을 첨가하고, 83℃에서 2시간 유지했다.

[0090] 그 후, 125℃의 유욕에서 제2 단계의 반응 혼합물을 승온하고, n-헵테인과 물의 공비 증류에 의하여, n-헵테인을 환류하면서 245g의 물을 계외로 빼냈다. 그리고, n-헵테인을 125℃에서 증발시켜 건조시킴으로써 건조물(중합물)을 얻었다. 이 건조물을 눈 크기 850 μm의 체에 통과시킴으로써, 구상 입자가 응집한 형태의 흡수성 수지 입자 236.8g을 얻었다.

[0091] [실시에 1]

[0092] 코팅 재료로서, 폴리에틸렌옥사이드(스미토모 세이카 주식회사, PEO-1)를 준비했다. 폴리에틸렌옥사이드 7.5g을, 증류수 150g과 혼합하여, 코팅액을 조제했다.

[0093] 환류 냉각기, 질소 가스 도입관, 및 교반기(날개 직경 5cm의 4매 경사 패들 날개를 2단으로 갖는 교반 날개)를 구비한, 내경 11cm, 내용적 2L의 둥근 바닥 원통형 세퍼러블 플라스크를 준비했다. 상기 플라스크에, n-헵테인 300g 및 흡수성 수지 입자 25g을 투입하고, 1000rpm으로 교반하면서, 80℃까지 승온하여, n-헵테인에 흡수성 수지 입자를 분산시켰다. 분산액에 코팅액을 첨가하여 10분간 교반했다.

[0094] 이어서, 125℃로 설정한 유욕에 플라스크를 침지하고, n-헵테인과 물의 공비 증류에 의하여, n-헵테인을 환류하면서, 140g의 물을 계외로 빼냈다. 그 후, 125℃에서 n-헵테인을 제거함으로써 피복 수지 입자의 전구체물을 얻었다. 이 전구체를 눈 크기 850 μm의 체에 통과시켜, 피복 수지 입자를 5g 얻었다.

[0095] [실시에 2]

[0096] 코팅 재료로서, 폴리옥시에틸렌스테아릴에터(니혼 에멀션 주식회사, EMALOX 625)를 준비했다.

[0097] 실시예 1과 동일한 플라스크에, n-헵테인 250g, 흡수성 수지 입자 100g, 및 폴리옥시에틸렌스테아릴에터 10g을 투입하고, 1000rpm, 85℃에서 10분간 교반했다. 이어서, 125℃로 설정한 유욕에 플라스크를 침지하고, 125℃에서 n-헵테인을 제거함으로써, 피복 수지 입자의 전구체를 얻었다. 이 전구체를 눈 크기 850 μm의 체에 통과시켜, 피복 수지 입자를 88g 얻었다.

[0098] [실시에 3]

[0099] 코팅 재료로서, 폴리바이닐알코올(주식회사 구라레이, 구라레이 포발 3-98)을 준비했다. 폴리바이닐알코올 150g을, 증류수 1995g 및 에탄올 855g과 혼합하여, 코팅액을 조제했다.

[0100] 유동층 조립기(파우텍 주식회사, FD-MP-01)의 컨테이너에, 흡수성 수지 입자 500g을 투입하고, 컨테이너의 하부로부터 60℃의 온풍으로 송풍했다. 송풍으로 말려 올라가 있는 흡수성 수지 입자에, 코팅액 3000g을 건조시키면서 분무했다. 코팅액을 분무한 후, 60℃에서 30분간 건조하여, 피복 수지 입자의 전구체를 얻었다. 이 전구체를 눈 크기 850 μm의 체에 통과시켜, 피복 수지 입자를 575g 얻었다.

[0101] [실시에 4]

[0102] 코팅 재료로서, 폴리에틸렌글라이콜(도료 가세이 고교 주식회사, PEG6000)을 준비했다. 폴리에틸렌글라이콜

600g을, 증류수 2700g과 혼합한 액을, 교반기 부착 스프레이용 탱크에 투입하고, 에탄올 2700g을 더 투입하여, 코팅액을 조제했다.

- [0103] 유동층 조립기(파우텍 주식회사, MP-01mini)의 컨테이너에, 흡수성 수지 입자 3000g을 투입하고, 컨테이너의 하부로부터 송풍했다. 50℃의 온풍으로 말려 올라가 있는 흡수성 수지 입자에, 코팅액 6000g을 건조시키면서 분무했다. 코팅액을 분무한 후, 50℃에서 30분간 건조하여, 피복 수지 입자의 전구체를 얻었다. 이 전구체를 눈 크기 850 μm의 체에 통과시켜, 피복 수지 입자 2998g을 얻었다.
- [0104] [실시에 5]
- [0105] 코팅 재료로서, 에틸렌-아크릴산 나트륨 공중합체(스미토모 세이카 주식회사, 자익센 N) 및 폴리에틸렌글라이콜(도쿄 가세이 고교 주식회사, PEG6000)을 준비했다. 증류수 525g, 에틸렌-아크릴산 나트륨 공중합체의 25질량% 수분산 에멀션 200g, 및 폴리에틸렌글라이콜 25g을 혼합하여, 코팅액(에틸렌-아크릴산 나트륨 공중합체와 폴리에틸렌글라이콜을 2:1(질량비)로 포함한다)을 조제했다.
- [0106] 유동층 조립기(파우텍 주식회사, FD-MP-01)의 컨테이너에, 흡수성 수지 입자 500g을 투입하고, 컨테이너의 하부로부터 50℃의 온풍으로 송풍했다. 송풍으로 말려 올라가 있는 흡수성 수지 입자에, 코팅액 750g을 건조시키면서 분무했다. 코팅액을 분무한 후, 50℃에서 30분간 건조하여, 피복 수지 입자의 전구체를 얻었다. 이 전구체를 눈 크기 850 μm의 체에 통과시켜, 피복 수지 입자 506g을 얻었다.
- [0107] [비교예 1]
- [0108] 코팅층을 형성하지 않고, 흡수성 수지 입자를 그대로 이용했다.
- [0109] 흡수성 수지 입자 및 피복 수지 입자에 대하여, 이하의 평가를 행했다. 결과를 표 1에 나타낸다.
- [0110] <코팅 재료의 비율의 산출 방법>
- [0111] 피복 수지 입자의 제작에 있어서의 코팅 재료의 비율은, 이하의 식에 의하여 산출했다.
- [0112] 코팅 재료의 비율(질량%)={코팅층의 형성에 제공한 코팅 재료의 질량/(코팅층의 형성에 제공한 흡수성 수지 입자의 질량+코팅층의 형성에 제공한 코팅 재료의 질량)}×100
- [0113] <코팅 재료의 용해도의 측정 방법>
- [0114] 코팅 재료의 용해도의 측정 시에, 측정하기 쉽도록 적당한 크기의 고체상의 코팅 재료 5g을 준비하고, 이것을 증류수 100g에 첨가함으로써 측정액을 조제했다.
- [0115] (실시에 1~4의 측정액)
- [0116] 25℃의 증류수 100g을 200mL 비커에 넣고, 회전자(8mm×30mm, 링 없음)를 이용하여 600rpm으로 교반했다. 코팅 재료를 분급하고, 눈 크기 850 μm의 체를 통과하며 또한 눈 크기 75 μm의 체 위에 남은 코팅 재료 5g을 그 비커에 넣고, 1시간 교반하여 혼합액을 얻었다. 혼합액을 34 μm 스테인리스제 금망을 이용하여 흡인 여과했다. 여과액을 회수하여, 측정액으로서 이용했다.
- [0117] (실시에 5의 측정액)
- [0118] 테플론 코팅 배트(바닥 치수 250×185mm)에, 에틸렌-아크릴산 나트륨 공중합체의 25% 수분산 에멀션을 100g 넣고, 알루미늄 포일을 씌워 덮개를 했다. 알루미늄 포일에 천공하여, 열풍 건조기(ADVANTEC, FV-320)로 60℃에서 1시간, 계속해서 80℃에서 1시간 건조시켜, 에틸렌-아크릴산 나트륨 공중합체의 폴리머막을 얻었다. 폴리머막을 가위로 잘게 재단하여, 테플론 코팅 배트에 넣고, 알루미늄 포일을 씌워 덮개를 했다. 알루미늄 포일에 천공하여, 열풍 건조기(FV-320)로 105℃에서 2시간 가열하여 완전 건조시켜, 고체상의 에틸렌-아크릴산 나트륨 공중합체를 22.5g 얻었다.
- [0119] 폴리에틸렌글라이콜과 에틸렌-아크릴산 나트륨 공중합체를 각각 분급하고, 눈 크기 850 μm의 체를 통과하며 또한 눈 크기 75 μm의 체 위에 남은 폴리에틸렌글라이콜 1.67g과 에틸렌-아크릴산 나트륨 공중합체 3.33g을 혼합하여, 코팅 재료(에틸렌-아크릴산 나트륨 공중합체와 폴리에틸렌글라이콜을 2:1(질량비)로 포함한다)를 5g 얻었다. 코팅 재료 5g을 이용하여, 실시에 1~4의 측정액의 조제와 동일한 수순으로, 측정액을 얻었다.
- [0120] (용해도의 산출)
- [0121] 칭량이 완료된 100mL 비커에, 측정액을 60g 넣고, 140℃의 열풍 건조기(FV-320)로 15시간 건조시켜, 측정액에

포함되어 있는 고형분의 질량(Ws)을 측정했다. 이하의 식에 의하여, 코팅 재료의 물 100g에 대한 용해도를 산출했다.

[0122] 용해도(g)=(Ws/60)×100

[0123] (생리 식염수 포화 흡수량)

[0124] 흡수성 수지 입자 2.0g을, 500mL 용량의 비커 내에서 생리 식염수 500g에 분산하고, 600rpm으로 1시간 교반하여 팽윤시켰다. 그 후, 눈 크기 75 μm의 JIS 표준 금속 체의 질량(Wa)을 측정해 두고, 팽윤 젤을 포함한 수용액을 금속 체로 여과했다. 금속 체를, 수평에 대하여 이루는 각이 30도 정도가 되도록 기울인 상태에서 30분 방치하고, 잉여의 생리 식염수를 제거했다. 팽윤 젤을 포함한 금속 체의 질량(Wb)을 측정하고, 이하의 식으로부터, 흡수량을 산출했다.

[0125] 흡수량(g/g)=[Wb-Wa]/2.0

[0126] (생리 식염수 보수량)

[0127] 흡수성 수지 입자 또는 피복 수지 입자 2.0g을, 500mL 용량의 비커 내에서 생리 식염수 500g에 분산하고, 600rpm으로 30분간 교반하여 팽윤시켰다. 팽윤 젤을 먼 백(bag)(먼 브로드 60번, 가로 100mm×세로 200mm)에 주입하고, 먼 백의 상부를 고무밴드로 묶어, 원심력이 167G가 되도록 설정한 탈수기(주식회사 고쿠산제, 품번: H-122)를 이용하여 1분간 탈수하여, 탈수 후의 팽윤 젤을 포함한 먼 백의 질량 Wc(g)를 측정했다. 흡수성 수지 입자 또는 피복 수지 입자를 첨가하지 않고 동일한 조작을 행하여, 먼 백의 습윤 시의 공(空)질량 Wd(g)를 측정하고, 이하의 식으로부터 생리 식염수의 보수량을 산출했다.

[0128] 보수량(g/g)=[Wc-Wd]/2.0

[0129] (중위 입자경)

[0130] 연속 전자동 음파 진동식 체 분리 측정기(로봇 시프터 RPS-205, 주식회사 세이신 기교제)와, JIS 규격의 눈 크기 710 μm, 600 μm, 500 μm, 425 μm, 300 μm, 250 μm 및 150 μm의 체와, 반침 접시를 이용하여, 흡수성 수지 입자 5g 및 피복 수지 입자 5g의 입도 분포를 측정했다. 이 입도 분포에 관하여 입자경이 큰 쪽부터 순서대로 체 위를 적산함으로써, 체의 눈 크기와 체 위에 남은 입자의 질량 백분율의 적산값의 관계를 대수 확률지에 플롯했다. 확률지 상의 플롯을 직선으로 연결함으로써, 적산 질량 백분율 50질량%에 상당하는 입자경을 중위 입자경으로서 얻었다.

[0131] (흡수 속도)

[0132] 흡수성 수지 입자 또는 피복 수지 입자 0.200g을 칭량하여, 내경 2.0cm, 깊이 8.0cm의 아크릴 실린더의 바닥에 깔아, 흡수성 수지 입자 또는 피복 수지 입자의 층의 높이 H0를 25℃에서 측정했다. 이어서, 생리 식염수 20g을 아크릴 실린더 상부로부터 부었다. 생리 식염수를 전량 넣은 시점으로부터 n분 후(1분 후 및 5분 후)의 흡수성 수지 입자 또는 피복 수지 입자의 층의 높이 Hn을 측정했다. 이하의 식으로부터 1분 후 및 5분 후의 흡수 속도를 산출했다.

[0133] 흡수 속도(cm)=Hn-H0

표 1

	비교예	실시에					
		1	2	3	4	5	
코팅 재료의 비율 (질량%)	-	23	9	23	17	13	
용해도(g)	-	3.8	4.0	1.1	4.1	1.3	
흡수량(g/g)	58	-	-	-	-	-	
보수량(g/g)	39	36	39	32	42	35	
중위 입자경(μm)	369	606	354	392	394	394	
흡수 속도 (cm)	1분 후	1.8	0.7	0.9	0.2	1.3	1.1
	5분 후	4.6	2.7	4.2	2.6	3.8	4.2

[0134]

**부호의 설명**

[0135]

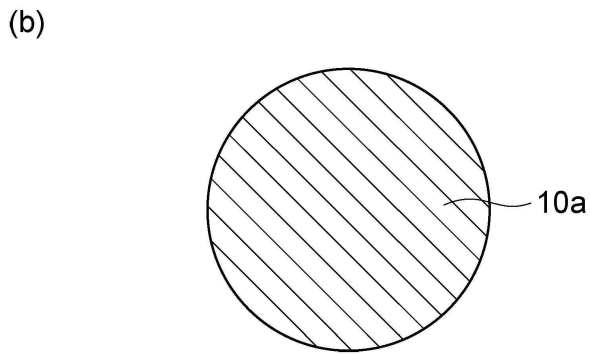
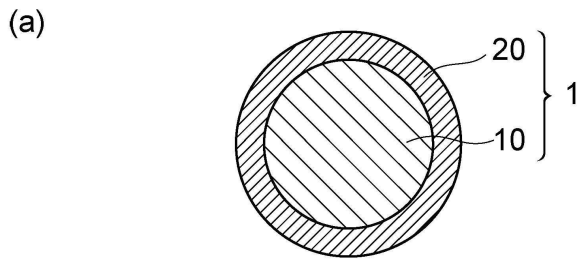
1...피복 수지 입자

10, 10a...흡수성 수지 입자

20...코팅층

**도면**

**도면1**



도면2

