(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0161963
(43) 공개일자 2023년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 120/06 (2006.01) *A61F 13/53* (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08F 120/06 (2013.01)
A61F 13/53 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-7031758
(22) 출원일자(국제) 2022년03월29일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2023년09월18일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2022/015354
(87) 국제공개번호 WO 2022/210678
국제공개일자 2022년10월06일
(30) 우선권주장
JP-P-2021-057723 2021년03월30일 일본(JP)

(71) 출원인
스미토모 세이카 가부시키가이샤
일본 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346반치노 1
(72) 발명자
키타나카 히로노부
일본국 6728076 효고켄 히메지시 시카마쿠 이리후네쵸 1반치 스미토모 세이카 가부시키가이샤 내
(74) 대리인
김종선, 이형석

전체 청구항 수 : 총 5 항

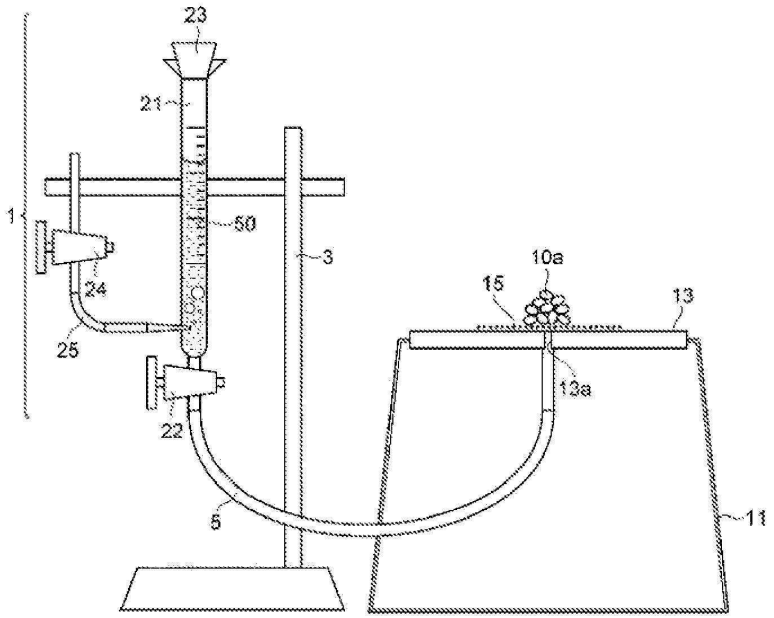
(54) 발명의 명칭 **흡수성 수지, 흡수체 및 흡수성 물품**

(57) 요 약

흡수체에 흡수된 액체의 역류와 누출을 억제할 수 있는 흡수성 수지를 제공한다. 하기 측정 방법에 의해 측정되는 경사 반복 흡수량이 35g 이상인, 흡수성 수지. <경사 반복 흡수량의 측정 방법> 내경이 8.5㎝, 높이가 1.7㎝인 원형 플라스틱제 샬레 내에 흡수성 수지 1.0g을 균일하게 살포한다. 다음으로, 상기 흡수성 수지 위로부터 생

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



리 식염수 30g을 한 번에 투입하고 즉시 샬레를 좌우로 10회 진탕한 후 3분간 정치하여 상기 흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시킨 팽윤 겔층을 형성한다. 별도로 평탄한 주면을 갖는 아크릴판을 그 주면과 수평면이 30도의 각도를 이루도록 고정한 장치를 마련한다. 상기 팽윤 겔층의 상부 표면에 샬레 내측과 같은 크기로 재단한 단위면적당 중량 21g/m^2의 에어스루 부직포를 올려놓은 후, 상기 샬레를 아크릴판에 미끄러지지 않도록 테이프로 고정한다. 샬레 내 팽윤 겔층의 중앙부 약 1㎝의 연직 높이로부터 생리 식염수 5g을 매크로 피펫을 이용하여 5초간에 걸쳐 주입한다. 생리 식염수 주입 개시로부터 1분 간격으로 주입하는 조작을 8회 반복한다. 상기 샬레로부터 넘친 액체량을 측정하여 투입한 40g에서 빼는 것으로 팽윤 겔층이 유지한 생리 식염수의 질량을 상기 흡수성 수지의 반복 흡수량으로 한다.

(52) CPC특허분류
B01J 20/261 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

하기의 측정 방법에 의해 측정되는 경사 반복 흡수량이, 35g 이상인, 흡수성 수지.

<경사 반복 흡수량의 측정 방법>

내경이 8.5㎝, 높이가 1.7㎝인 원형 플라스틱제 샬레 내에, 흡수성 수지 1.0g을 균일하게 살포한다. 다음으로, 상기 흡수성 수지 위로부터 생리 식염수 30g을 한 번에 투입하고, 즉시, 샬레를 좌우로 10회 진탕한 후에 3분간 정치하여, 상기 흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시킨 팽윤 겔층을 형성한다. 별도로, 평탄한 주면을 갖는 아크릴판을 그 주면과 수평면이 30도의 각도를 이루도록 고정한 장치를 준비한다. 상기 팽윤 겔층의 상부 표면에, 샬레 내측과 같은 크기로 재단한 단위면적당 중량 21g/m^2의 에어스루 부직포를 올려놓은 후, 상기 샬레를 아크릴판에 미끄러져 떨어지지 않도록 테이프로 고정한다. 샬레 내의 팽윤 겔층의 중앙부의 약 1㎝의 연직 높이로부터 생리 식염수 5g을, 매크로 피펫을 이용하여, 5초간에 걸쳐 주입한다. 생리 식염수의 주입 개시로부터 1분 간격으로, 주입하는 조작을 8회 반복한다. 상기 샬레로부터 넘친 액체량을 측정하고, 투입한 40g에서 빼는 것으로, 팽윤 겔층이 유지한 생리 식염수의 질량을, 상기 흡수성 수지의 반복 흡수량으로 한다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

중위 입자 직경이, 200㎛ 이상 700㎛ 이하인, 흡수성 수지.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

생리 식염수의 흡수 속도가, 20초 이상 70초 이하인, 흡수성 수지.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 기재된 흡수성 수지를 포함하는, 흡수체.

청구항 5

제 4 항에 기재된 흡수체를 포함하여 이루어지는, 흡수성 물품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 흡수성 수지, 흡수체 및 흡수성 물품에 관한 것으로, 보다 자세하게는, 종이 기저귀, 생리대, 실금용 패드 등의 위생 재료에 적합하게 이용되는 흡수체를 구성하는 흡수성 수지, 당해 흡수성 수지를 사용한 흡수체 및 흡수성 물품에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 흡수성 수지는, 최근, 종이 기저귀, 생리대, 실금용 패드 등의 위생 재료 분야에서 널리 사용되고 있다.

[0003] 이러한 흡수성 수지로서는, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체의 가교물, 보다 구체적으로는, 폴리아크릴산 부분 중화물의 중합체의 가교물이, 우수한 흡수능(吸水能)을 가짐과 함께, 그 원료인 아크릴산의 공업적인 입수가 용이하기 때문에, 품질이 일정하면서 저렴하게 제조할 수 있고, 게다가 부패나 열화가 일어나기 어려운 등의 여러 가지 이점을 갖는 점에서, 바람직한 흡수성 수지라고 알려져 있다(예를 들어 특허문헌 1 참조).

[0004] 한편, 종이 기저귀, 생리대, 실금용 패드 등의 흡수성 물품은, 주로 중심부에 배치된, 신체로부터 배설되는 오

즘, 경혈 등의 체액을 흡수, 유지하는 흡수체와, 신체와 접하는 측에 배치된 액체 투과성의 표면 시트(톱 시트)와, 신체와 접하는 반대측에 배치된 액체 불투과성의 이면 시트(백 시트)로 구성되어 있다. 또한, 흡수체는, 통상적으로 펄프 등의 친수성 섬유와 흡수성 수지로 구성되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허공개 평3-227301호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 이러한 흡수성 물품에 있어서, 흡수체에 포함되는 흡수성 수지에는 높은 보수량이 요구된다. 흡수성 수지의 보수량을 높임으로써, 흡수체에 한 번 흡수된 액체가 되돌아가는 현상(즉, 흡수체로부터의 액체의 역류 현상이며, 흡수체를 손으로 만졌을 때에 불쾌한 젖음으로 느낌)을 개선할 수 있다. 그러나, 흡수성 물품의 사용시에 있어서, 흡수성 물품의 흡수면이 경사져 있는 경우에, 반복해서 배설되는 액체가 충분히 흡수되지 않고, 흡수성 수지의 보수량이 높음에도 불구하고, 액체가 흡수성 물품 밖으로 누출되는 문제가 생기는 경우도 있다.

[0007] 이와 같은 상황 하에서, 본 발명은, 흡수체에 흡수된 액체의 역류와 누출을 억제할 수 있는, 흡수성 수지를 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명자는, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토했다. 그 결과, 소정의 방법에 의해 측정되는 경사 반복 흡수량이, 35g 이상인 흡수성 수지는, 흡수체에 적용된 경우에, 액체의 역류와 누출을 바람직하게 억제할 수 있는 것을 발견했다. 본 발명은, 이와 같은 지견에 기초하여, 더욱 예의 검토를 거듭하여 완성한 발명이다.

[0009] 즉, 본 발명은 하기의 구성을 구비하는 발명을 제공한다.

[0010] 항 1. 하기의 측정 방법에 의해 측정되는 경사 반복 흡수량이 35g 이상인, 흡수성 수지.

[0011] <경사 반복 흡수량의 측정 방법>

[0012] 내경이 8.5㎝, 높이가 1.7㎝인 원형 플라스틱제 샬레 내에, 흡수성 수지 1.0g을 균일하게 살포한다. 다음으로, 상기 흡수성 수지 위로부터 생리 식염수 30g을 한 번에 투입하고, 즉시, 샬레를 좌우로 10회 진탕한 후에 3분간 정치(靜置)하여, 상기 흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시킨 팽윤 겔층을 형성한다. 별도로, 평탄한 주면(主面)을 갖는 아크릴판을 그 주면과 수평면이 30도의 각도를 이루도록 고정한 장치를 준비한다. 상기 팽윤 겔층의 상부 표면에, 샬레 내측과 같은 크기로 재단한 단위면적당 중량 21g/㎡의 에어스루 부직포를 올려놓은 후, 상기 샬레를 아크릴판에 미끄러져 떨어지지 않도록 테이프로 고정한다. 샬레 내의 팽윤 겔층의 중앙부의 약 1㎝의 연직 높이로부터 생리 식염수 5g을, 매크로 피펫을 이용하여, 5초에 걸쳐 주입한다. 생리 식염수의 주입 개시로부터 1분 간격으로, 주입하는 조작을 8회 반복한다. 상기 샬레로부터 넘친 액체량을 측정하고, 투입한 40g에서 빼는 것으로, 팽윤 겔층이 유지한 생리 식염수의 질량을, 상기 흡수성 수지의 반복 흡수량으로 한다.

[0013] 항 2. 중위 입자 직경이, 200㎛ 이상 700㎛ 이하인, 항 1에 기재된 흡수성 수지.

[0014] 항 3. 생리 식염수의 흡수 속도가, 20초 이상 70초 이하인, 항 1 또는 2에 기재된 흡수성 수지.

[0015] 항 4. 항 1 내지 항 3 중 어느 한 항에 기재된 흡수성 수지를 포함하는, 흡수체.

[0016] 항 5. 항 4에 기재된 흡수체를 포함하여 이루어지는, 흡수성 물품.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 의하면, 흡수체에 흡수된 액체의 역류와 누출을 억제할 수 있는 흡수성 수지를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 당해 흡수성 수지를 이용한 흡수체 및 흡수성 물품을 제공할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 흡수성 수지의 무가압 DW의 측정에 이용하는 측정 장치의 모식도이다.

도 2는 흡수성 물품의 누출성 시험의 방법을 설명하기 위한 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 본 명세서에 있어서, "포함한다"는, "본질적으로 ~(으)로 이루어진다"와, "~(으)로 이루어진다"도 포함한다(The term "comprising" includes "consisteing essentially of" and "consouning of".). 또한, 본 명세서에 있어서, "(메타)아크릴"은 "아크릴 또는 메타크릴"을 의미하고, "(메타)아크릴레이트"는 "아크릴레이트 또는 메타크릴레이트"를 의미한다.

[0020] 또한, 본 명세서에 있어서, "~"로 연결된 수치는 "~" 전후의 수치를 하한값 및 상한값으로 포함하는 수치범위를 의미한다. 복수의 하한값과 복수의 상한값이 별개로 기재되어 있는 경우, 임의의 하한값과 상한값을 선택하고, "~"로 연결할 수 있는 것으로 한다.

[0021] 1. 흡수성 수지(吸水性樹脂)

[0022] 본 발명의 흡수성 수지는, 하기의 측정 방법에 의해 측정되는 경사 반복 흡수량이, 35g 이상인 것을 특징으로 한다. 이와 같은 특징을 구비하는 본 발명의 흡수성 수지는, 흡수체에 흡수된 액체의 역류와 누출을 억제할 수 있다. 이하에서는, 본 발명의 흡수성 수지에 대해 상세히 설명한다.

[0023] <경사 반복 흡수량의 측정 방법>

[0024] 내경이 8.5㎝, 높이가 1.7㎝인 원형 플라스틱제 샬레 내에, 흡수성 수지 1.0g을 균일하게 살포한다. 다음으로, 상기 흡수성 수지 위로부터 생리 식염수 30g을 한 번에 투입하고, 즉시, 샬레를 좌우로 10회 진탕한 후에 3분간 정치하여, 상기 흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시킨 팽윤 겔층을 형성한다. 별도로, 평탄한 주면을 갖는 아크릴판을 그 주면과 수평면이 30도의 각도를 이루도록 고정한 장치를 준비한다. 상기 팽윤 겔층의 상부 표면에, 샬레 내측과 같은 크기로 재단한 단위면적당 중량 21g/m^2의 에어스루 부직포를 올려놓은 후, 상기 샬레를 아크릴판에 미끄러져 떨어지지 않도록 테이프로 고정한다. 샬레 내의 팽윤 겔층의 중앙부의 약 1㎝의 연직 높이로부터 생리 식염수 5g을, 매크로 피펫을 이용하여, 5초간에 걸쳐 주입한다. 생리 식염수의 주입 개시로부터 1분 간격으로, 주입하는 조작을 8회 반복한다. 상기 샬레로부터 넘친 액체량을 측정하고, 투입한 40g에서 빼는 것으로, 팽윤 겔층이 유지한 생리 식염수의 질량을, 상기 흡수성 수지의 반복 흡수량으로 한다. 보다 구체적인 측정 방법은, 실시예에 기재된 바와 같다.

[0025] 본 발명의 효과를 보다 바람직하게 발휘하는 관점에서, 본 발명의 흡수성 수지의 당해 경사 반복 흡수량은, 바람직하게는 36g 이상, 더욱 바람직하게는 37g 이상, 더욱 바람직하게는 38g 이상이고, 보다 더욱 바람직하게는 39g 이상이고, 가장 바람직하게는 40g(최대값)이다.

[0026] 또한, 본 발명의 효과를 보다 바람직하게 발휘하는 관점에서, 본 발명의 흡수성 수지의 생리 식염수 보수량은, 40g/g 이상, 42g/g 이상, 44g/g 이상, 46g/g 이상, 48g/g 이상, 50g/g 이상, 53g/g 이상, 또는 60g/g 이상일 수 있고, 또한 보수량은, 80g/g 이하, 75g/g, 70g/g 이하, 65g/g 이하, 63g/g 이하, 60g/g 이하, 55g/g 이하, 또는 52g/g 이하일 수 있다. 생리 식염수 보수량의 측정 방법은, 이하와 같다.

[0027] <생리 식염수 보수량의 측정 방법>

[0028] 흡수성 수지 2.0g을 칭량한 면자루(綿袋)(면 브로드(cotton broad) 60번, 가로 100㎜ × 세로 200㎜)를 500㎖ 용량의 비커 내에 설치한다. 흡수성 수지가 들어 있는 면자루 안에 0.9질량% 염화나트륨 수용액(생리 식염수) 500g을 덩어리지지 않도록 한 번에 주입하고, 면자루의 상부를 고무 밴드로 묶어, 30분 정치시킴으로써 흡수성 수지를 팽윤시킨다. 30분 경과 후의 면자루를, 원심력이 167G가 되도록 설정한 탈수기를 사용하여 1분간 탈수하고, 탈수 후의 팽윤 겔을 포함한 면자루의 질량 Wa(g)를 측정한다. 흡수성 수지를 첨가하지 않고 동일한 조작을 실시하여, 면자루의 습윤 시의 공질량(空質量) Wb(g)를 측정하고, 이하의 식으로부터 생리 식염수 보수량을 산출한다.

[0029] 생리 식염수 보수량(g/g) = [Wa-Wb]/2.0

[0030] 또한, 본 발명의 효과를 보다 바람직하게 발휘하는 관점에서, 본 발명의 흡수성 수지의 무가압 DW(Demand

Wettability)의 5분 값은 36㎖/g 이상, 40㎖/g 이상, 45㎖/g 이상, 48㎖/g 이상, 50㎖/g 이상, 52㎖/g 이상, 54㎖/g 이상, 55㎖/g 이상, 또는 60㎖/g 이상일 수 있고, 또한, 90㎖/g 이하, 80㎖/g 이하, 75㎖/g 이하, 70㎖/g 이하, 60㎖/g 이하, 55㎖/g 이하, 또는 50㎖/g 이하일 수 있다. 보다 구체적인 측정 방법은, 실시예에 기재된 바와 같다.

[0031] <무가압 DW(Demand Wettability)의 5분 값의 측정>

[0032] 흡수성 수지의 입자의 무가압 DW는, 도 1의 모식도에 나타내는 측정 장치를 이용하여 측정한다. 측정은 1종류의 흡수성 수지에 관하여 5회 실시하고, 최저값과 최고값을 제외한 3점의 측정값의 평균값을 구한다. 당해 측정 장치는, 뷰렛부(1), 도관(5), 측정대(13), 나일론 메시 시트(15), 가대(11), 및 클램프(3)를 갖는다. 뷰렛부(1)는, 눈금이 기재된 뷰렛관(21)과, 뷰렛관(21)의 상부의 개구를 밀봉하는 고무마개(23)와, 뷰렛관(21)의 하부의 선단에 연결된 코크(22)와, 뷰렛관(21)의 하부에 연결된 공기도입관(25) 및 코크(24)를 가진다. 뷰렛부(1)는 클램프(3)로 고정되어 있다. 평판상의 측정대(13)는, 그 중앙부에 형성된 직경 2㎜의 관통 구멍(13a)을 갖고 있고, 높이가 가변인 가대(11)에 의해 지지되어 있다. 측정대(13)의 관통 구멍(13a)과 뷰렛부(1)의 코크(22)가 도관(5)에 의해 연결되어 있다. 도관(5)의 내경은 6㎜이다.

[0033] 먼저 뷰렛부(1)의 코크(22)와 코크(24)를 닫고, 25℃로 조절된 0.9질량% 식염수(50)를 뷰렛관(21) 상부의 개구로부터 뷰렛관(21)에 넣는다. 식염수의 농도 0.9질량%는, 식염수의 질량을 기준으로 하는 농도이다. 고무마개(23)로 뷰렛관(21)의 개구를 밀봉한 후, 코크(22) 및 코크(24)를 열었다. 기포가 들어가지 않도록 도관(5) 내부를 0.9질량% 식염수(50)로 채운다. 관통 구멍(13a) 내에 도달한 0.9질량% 식염수의 수면의 높이가, 측정대(13)의 상면의 높이와 동일해지도록, 측정대(13)의 높이를 조정한다. 조정 후, 뷰렛관(21) 내의 0.9질량% 식염수(50)의 수면의 높이를 뷰렛관(21)의 눈금으로 판독하고, 그 위치를 제로점(0초 시점의 판독값)으로 한다.

[0034] 측정대(13) 상의 관통 구멍(13a)의 근방에서 나일론 메시 시트(15)(100㎜ × 100㎜, 250메시, 두께 약 50㎛)를 깔고, 그 중앙부에, 내경 30㎜, 높이 20㎜의 실린더를 둔다. 이 실린더에, 1.00g의 흡수성 수지(10a)를 균일하게 살포한다. 그 후, 실린더를 주의 깊게 제거하고, 나일론 메쉬 시트(15)의 중앙부에 흡수성 수지(10a)가 원형상으로 분산된 샘플을 얻는다. 이어서, 흡수성 수지(10a)가 올려놓아진 나일론 메시 시트(15)를, 그 중심이 관통 구멍(13a)의 위치가 되도록, 흡수성 수지(10a)가 산일(散逸)되지 않을 정도로 빠르게 이동시켜, 측정을 개시한다. 공기도입관(25)으로부터 뷰렛관(21) 내에 기포가 최초로 도입된 시점을 흡수 개시(0초)로 한다.

[0035] 뷰렛관(21) 내의 0.9질량% 식염수(50)의 감소량(즉, 흡수성 수지(10a)가 흡수한 0.9질량% 식염수의 양)을 순차적으로 판독하고, 흡수성 수지(10a)의 흡수 개시로부터 기산하여 5분 후의 0.9질량% 식염수(50)의 감량분 Wc(g)를 판독했다. Wc로부터, 하기 식에 의해 무가압 DW의 5분 값을 구한다. 무가압 DW는, 흡수성 수지(10a)의 1.00g당 흡수량이다.

[0036] 무가압 DW값(㎖/g) = Wc/1.00

[0037] 또한, 본 발명의 효과를 보다 바람직하게 발휘하는 관점에서, 본 발명의 흡수성 수지의 생리 식염수의 흡수 속도는, 20초 이상, 30초 이상, 33초 이상, 35초 이상, 38초 이상, 42초 이상, 또는 45초 이상일 수 있고, 또한, 70초 이하, 60초 이하, 50초 이하, 또는 45초 이하일 수 있다. 생리 식염수의 흡수 속도의 측정 방법은, 이하와 같다.

[0038] <생리 식염수의 흡수 속도의 측정 방법>

[0039] 흡수성 수지의 생리 식염수의 흡수 속도를 Vortex법에 기초하여 하기 순서로 측정한다. 우선, 항온 수조에서 25 ± 0.2℃의 온도로 조정한 생리 식염수 50 ± 0.1g을 내부 용적 100㎖의 비커에 칭량한다. 다음으로, 마그네틱 스터러 바(magnetic stirrer bar)(8㎜Φ × 30㎜, 링 없음)를 사용하여 회전수 600rpm으로 교반함으로써 소용돌이를 발생시킨다. 흡수성 수지 2.0 ± 0.002g을 생리 식염수 안에 한 번에 첨가한다. 흡수성 수지의 첨가 후부터, 액체 표면의 소용돌이가 수렴될 시점까지의 시간[초]을 측정하고, 당해 시간을 흡수성 수지의 흡수 속도로서 얻는다.

[0040] 본 발명의 흡수성 수지는, 이하의 누출 시험에 의해 측정되는 누출 발생까지의 액체의 투입 횟수가, 바람직하게는 4회 이상이다. 당해 투입 횟수는, 예를 들어 7회 이하이다. 또한, 누출 발생까지의 액체의 흡수량은, 바람직하게는 240g 이상, 보다 바람직하게는 270g 이상이다. 또한, 누출 발생까지의 액체의 흡수량은, 예를 들어, 550g 이하, 520g 이하, 490g 이하이다.

[0041] <누출 시험(구배 흡수 시험)>

[0042] 도 2의 모식도에 나타내는 바와 같이, 평탄한 주면을 갖는 길이 45㎝의 지지판(40)(여기서는 아크릴 수지판, 이하에서는 경사면(S_1)이라고도 한다)을, 수평면(S_0)에 대해 45 ± 1도로 경사진 상태로 가대(41)에 의해 고정한다. 고정된 지지판(40)의 경사면(S_1) 위에, 시험용의 흡수성 물품(100)(15.1g)을, 그 길이 방향이 지지판(40)의 길이 방향을 따르는 방향으로 부착한다. 이어서, 흡수성 물품(100) 중의 흡수체의 중앙으로부터 8㎝ 상방의 위치를 향하여, 흡수성 물품의 연직 상방에 배치된 적하(滴下) 깔때기(42)로부터, 25 ± 1℃로 조정한 시험액(51)(후술한다)을 적하한다. 1회당 80㎖의 시험액을, 8㎖/초의 속도로 적하한다. 적하 깔때기(42)의 선단과 흡수성 물품의 거리는 10 ± 1㎜이다. 1회째의 시험액 투입 개시로부터 10분 간격으로, 동일한 조건으로 시험액을 반복해서 투입한다. 시험액은 누출이 관측될 때까지 투입하고, 투입한 횟수를 누출 발생까지의 투입 횟수로 한다.

[0043] 흡수성 물품(100)에 흡수되지 않은 시험액이 지지판(40)의 하부로부터 누출된 경우, 누출된 시험액을 지지판(40)의 하방에 배치된 금속제 트레이(44) 내에 회수한다. 회수된 시험액의 질량(g)을 저울(43)에 의해 측정하고, 그 값을 누출량으로서 기록한다. 시험액의 전체 투입량으로부터 누출량을 빼는 것에 의해, 누출이 발생할 때까지의 흡수량을 산출한다. 이 수치가 클수록, 흡수성 물품의 착용 시에 있어서의 액체의 누출이 발생하기 어렵다고 판단된다. 또한, 시험액의 밀도는 1.0g/㎖로 했다.

[0044] <시험액의 조제>

[0045] 시험액은, 이온 교환수에, 하기와 같이 무기염이 존재하도록 배합하여 용해시킨 것에, 추가로 소량의 청색 1호를 배합하여 조제한다.

[0046] 시험액 조성

[0047] · 탈이온수 5919.6g

[0048] · NaCl 60.0g

[0049] · $CaCl_2 \cdot H_2O$ 1.8g

[0050] · $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 3.6g

[0051] · 식용 청색 1호(착색용)

[0052] · 1%-트리톤 X-100 15.0g

[0053] 또한, 본 발명의 흡수성 수지는, 이하의 액체 역류 시험에 의해 측정되는 1회째의 역류량이, 바람직하게는 15g 이하이고, 보다 바람직하게는 12g 이하이다. 또한, 2회째의 역류량은, 바람직하게는 72g 이하이고, 보다 바람직하게는 70g 이하이다. 또한, 1회째와 2회째의 역류량은, 바람직하게는 85g 이하이고, 보다 바람직하게는 80g 이하이다.

[0054] <역류 시험>

[0055] 수평의 받침대 위에 배치된 흡수성 물품의 중심부에, 내경 3㎝의 개구부를 갖는 액체 투입용 실린더를 구비한 측정 기구를 올린다. 다음으로, 25 ± 1℃로 조정한 150㎖의 시험액을 실린더 내에 한 번에 투입(연직 방향으로부터 공급)한다. 시험액 투입 개시로부터 5분 후, 흡수성 물품 상의 시험액 투입 위치 부근에, 미리 질량(We(g), 약 80g)을 측정해 둔 10㎝ 사방의 여과지를 두고, 그 위에 바닥면이 10㎝ × 10㎝의 질량 5kg의 추를 올린다. 5분간의 하중 후, 여과지의 질량(Wf(g))을 측정하고, 증가한 질량을 액체 역류량(g)으로 한다. 1회째의 시험액 투입 개시로부터 15분 후에도, 1회째와 동일한 조작을 행하여, 1회째와 2회째의 합계를 합계 액체 역류량으로 한다. 액체 역류량이 작을수록, 흡수성 물품으로서 바람직하다.

[0056] 액체 역류량(g) = Wf-We

[0057] 본 발명의 흡수성 수지는, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합물을 가교한 것, 즉, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체에서 유래하는 구조 단위를 갖는 가교 중합체로 구성되어 있다.

[0058] 본 발명에 사용되는 흡수성 수지는, 다양한 형상을 갖고 있어도 된다. 흡수성 수지의 형상으로는, 예를 들어, 과립상, 대략 구상, 부정형 파쇄상, 판상, 섬유상, 플레이크상, 또는 이들의 수지가 응집된 형상 등을 들 수 있다. 흡수성 수지는, 과립상, 대략 구상, 부정형 파쇄상, 섬유상, 또는 이들의 수지가 응집된 형상 등인 것이 바람직하다.

[0059] 또한, 흡수성 수지는, 각각이 단일의 입자로 이루어지는 형태 외에, 미세한 입자(1차 입자)가 응집된 형태(2차 입자)여도 된다. 1차 입자의 형상으로서는, 대략 구상, 부정형 파쇄상, 판상 등을 들 수 있다. 역상 현탁 중합에 의해 제조되는 1차 입자인 경우에는, 진구상, 타원 구상 등과 같은 원활한 표면 형상을 갖는 대략 구상의 단일 입자 형상을 들 수 있지만, 이러한 형상의 1차 입자는, 표면 형상이 원활함으로써, 분체로서의 유동성이 높아지는 데다가, 응집된 입자가 조밀하게 충전되기 쉽기 때문에 충격을 받아도 파괴되기 어렵고 입자 강도가 높은 흡수성 수지가 된다.

[0060] 흡수성 수지의 중위 입자 직경은, 본 발명의 효과를 보다 적절하게 발휘하는 관점에서, 200㎛ 이상, 250㎛ 이상, 280㎛ 이상, 300㎛ 이상, 또는 320㎛ 이상이 바람직하다. 또한, 중위 입자 직경은, 동일한 관점에서, 700㎛ 이하, 600㎛ 이하, 550㎛ 이하, 500㎛ 이하, 450㎛ 이하, 또는 400㎛ 이하가 바람직하다. 즉, 중위 입자 직경이 200 ~ 700㎛인 것이 바람직하고, 200 ~ 600㎛인 것이 바람직하고, 250 ~ 500㎛인 것이 보다 바람직하고, 300 ~ 450㎛인 것이 더욱 바람직하고, 320 ~ 400㎛인 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0061] 흡수성 수지의 중위 입자 직경은, JIS 표준 체를 이용하여 측정할 수 있고, 구체적으로는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정한 값이다.

[0062] 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합 방법은, 대표적인 중합법인 수용액 중합법, 유화 중합법, 역상 현탁 중합법 등이 이용된다. 수용액 중합법에서는, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 수용액을, 필요에 따라 교반하면서 가열함으로써 중합이 행해진다. 또한, 역상 현탁 중합법에서는, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를, 탄화수소 분산매 중, 교반하면서 가열함으로써 중합이 행해진다. 정밀한 중합 반응 제어와 광범위한 입자 직경의 제어가 가능한 관점에서 역상 현탁 중합법이 바람직하게 이용된다.

[0063] 흡수성 수지의 제조 방법의 구체적인 실시 형태를, 역상 현탁 중합법을 예로, 이하에서 설명한다.

[0064] 흡수성 수지의 제조 방법의 구체적인 예로는, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 탄화수소 분산매 중에서 역상 현탁 중합시켜 흡수성 수지를 제조하는 방법에 있어서, 라디칼 중합 개시제의 존재 하에서 중합을 행하는 공정과, 중합으로 얻어진 함수 겔상물에 후가교제의 존재 하에서 후가교하는 공정을 갖는 제조 방법을 들 수 있다. 또한, 본 발명의 흡수성 수지의 제조 방법에 있어서는, 필요에 따라 수용성 에틸렌성 불포화 단량체에 내부 가교제를 첨가하여 내부 가교 구조를 갖는 함수 겔상물로 해도 된다.

[0065] 본 발명의 흡수성 수지에 있어서, 상기 경사 반복 흡수량을 35g 이상으로 설정하기 위해서는, 예를 들어, 후가교제의 존재 하에서 후가교하는 공정에 있어서, 후가교할 때의 함수 겔상물의 수분의 양과, 후가교제의 첨가량을, 후술하는 바와 같이 조정하는 것이 바람직하다. 후가교할 때의 함수 겔상물의 수분의 양을 통상보다 높이면서, 후가교제의 첨가량에 대해 통상보다 적게 하면, 함수 겔상물의 표면 부분의 가교 두께를 크게 하면서, 가교 밀도를 저하시킬 수 있고, 얻어지는 흡수성 수지는 동일한 흡수 용량이어도 상기 경사 반복 흡수량이 35g 이상이라는 높은 값을 얻을 수 있고, 흡수체에 흡수된 액체의 역류의 억제와 누출의 억제가 바람직하게 양립된다.

[0066] <중합 공정>

[0067] [수용성 에틸렌성 불포화 단량체]

[0068] 수용성 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 예를 들면, (메타)아크릴산(본 명세서에 있어서는, "아크릴" 및 "메타크릴"을 합쳐서 "(메타)아크릴"로 표기한다. 이하에서 동일하다) 및 그 염; 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 및 그 염; (메타)아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, N-메틸올(메타)아크릴아미드, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트 등의 비이온성 단량체; N,N-디에틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, N,N-디에틸아미노프로필(메타)아크릴레이트, 디에틸아미노프로필(메타)아크릴아미드 등의 아미노기 함유 불포화 단량체 및 그의 4급화물 등을 들 수 있다. 이들 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 중에서도, 공업적으로 입수가 용이한 점 등의 관점에서, (메타)아크릴산 또는 그 염, (메타)아크릴아미드, N,N-디메틸아크릴아미드가 바람직하고, (메타)아크릴산 및 그 염이 보다 바람직하다. 또한, 이들 수용성 에틸렌성 불포화 단량체는, 단독으로 이용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 이용해도 된다.

[0069] 이들 중에서도, 아크릴산 및 그 염이 흡수성 수지의 원재료로서 널리 이용되고 있고, 이들 아크릴산 및/또는 그 염에, 전술한 다른 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 공중합시켜 이용하는 경우도 있다. 이 경우, 아크릴산 및/또는 그 염은, 주가 되는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체로서, 총 수용성 에틸렌성 불포화 단량체에 대하여 70 ~ 100몰% 이용되는 것이 바람직하다.

[0070] 수용성 에틸렌성 불포화 단량체는, 수용액의 상태로 탄화수소 분산매 중에 분산되어, 역상 현탁 중합에 제공되

는 것이 바람직하다. 수용성 에틸렌성 불포화 단량체는, 수용액으로 함으로써, 탄화수소 분산매 중에서의 분산 효율을 상승시킬 수 있다. 이 수용액에 있어서의 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 농도로서는, 20질량% 내지 포화 농도 이하의 범위인 것이 바람직하다. 또한, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 농도로서는, 55질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 50질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 45질량% 이하인 것이 보다 더욱 바람직하다. 한편, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 농도로서는 25질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 28질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0071] 수용성 에틸렌성 불포화 단량체가, (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산 등과 같이 산기를 갖는 경우, 필요에 따라 그 산기가 미리 알칼리성 중화제에 의해 중화된 것을 사용해도 된다. 이러한 알칼리성 중화제로서는, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 수산화칼륨, 탄산칼륨 등의 알칼리 금속염; 암모니아 등을 들 수 있다. 또한, 이들 알칼리성 중화제는, 중화 조작을 간편하게 하기 위해 수용액의 상태로 하여 사용해도 된다. 또한, 전술한 알칼리성 중화제는, 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0072] 알칼리성 중화제에 의한 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중화도로서는, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체가 갖는 모든 산기에 대한 중화도로서, 10 ~ 100몰%인 것이 바람직하고, 30 ~ 90몰%인 것이 보다 바람직하고, 40 ~ 85몰%인 것이 더욱 바람직하고, 50 ~ 80몰%인 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0073] [라디칼 중합 개시제]

[0074] 당해 중합 공정에 첨가되는 라디칼 중합 개시제로서는, 예를 들어, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과황산나트륨 등의 과황산염류, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 메틸이소부틸케톤퍼옥사이드, 디-t-부틸퍼옥사이드, t-부틸쿠밀퍼옥사이드, t-부틸퍼옥시아세테이트, t-부틸퍼옥시이소부티레이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, 과산화수소 등의 과산화물류, 및, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)2염산염, 2,2'-아조비스[2-(N-페닐아미디노)프로판]2염산염, 2,2'-아조비스[2-(N-알릴아미디노)프로판]2염산염, 2,2'-아조비스{2-[1-(2-하이드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일]프로판}2염산염, 2,2'-아조비스{2-메틸-N-[1,1-비스(하이드록시메틸)-2-하이드록시에틸]프로피온아미드}, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-하이드록시에틸)-프로피온아미드], 4,4'-아조비스(4-시아노길초산) 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다. 이들 라디칼 중합 개시제 중에서도, 입수가 용이하고 취급하기 쉽다는 관점에서, 바람직하게는, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과황산나트륨 및 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)2염산염을 들 수 있다. 이들 라디칼 중합 개시제는, 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 상기 라디칼 중합 개시제는, 아황산나트륨, 아황산수소나트륨, 황산제1철, 및 L-아스코르브산 등의 환원제와 병용하여, 레독스 중합 개시제로서 사용할 수도 있다.

[0075] 라디칼 중합 개시제의 사용량으로서는, 예를 들어 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 1몰에 대하여 0.00005 ~ 0.01몰을 들 수 있다. 이와 같은 사용량을 충족함으로써, 급격한 중합 반응이 일어나는 것을 회피하면서 중합 반응을 적절한 시간으로 완료시킬 수 있다.

[0076] [내부 가교제]

[0077] 내부 가교제로서는, 사용하는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체를 가교할 수 있는 것을 들 수 있으며, 예를 들어 (폴리)에틸렌글리콜["(폴리)"는 "폴리"의 접두어가 있는 경우와 없는 경우를 의미한다. 이하에서 동일하다], (폴리)프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 트리메틸올프로판, (폴리)글리세린 등의 디올, 트리올 등의 폴리올류와 (메타)아크릴산, 말레산, 푸마르산 등의 불포화산을 반응시켜 얻어지는 불포화 폴리에스테르류; N,N-메틸렌비스아크릴아미드 등의 비스아크릴아미드류; 폴리에폭사이드와 (메타)아크릴산을 반응시켜 얻어지는 디(메타)아크릴산에스테르류 또는 트리(메타)아크릴산에스테르류; 톨릴렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 폴리이소시아네이트와 (메타)아크릴산하이드록시에틸을 반응시켜 얻어지는 디(메타)아크릴산카르바밀에스테르류; 알릴화 전분, 알릴화 셀룰로오스, 디알릴프탈레이트, N,N',N"-트리알릴이소시아누레이트, 디비닐벤젠 등의 중합성 불포화기를 2개 이상 갖는 화합물; (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)글리세린디글리시딜에테르 등의 디글리시딜 화합물, 트리글리시딜 화합물 등의 폴리글리시딜 화합물; 에피클로로히드린, 에피브로모히드린, α-메틸에피클로로히드린 등의 에피할로히드린 화합물; 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 이소시아네이트 화합물 등의 반응성 관능기를 2개 이상 갖는 화합물; 3-메틸-3-옥세탄메탄올, 3-에틸-3-옥세탄메탄올, 3-부틸-3-옥세탄메탄올, 3-메틸-3-옥세탄에탄올, 3-에틸-3-옥세탄에탄올, 3-부틸-3-옥세탄에탄올 등의 옥세탄 화합물 등을 들 수 있다. 이들 내부 가교제 중에서도, 불포화 폴리에스테르류, 또는 폴리글리시딜 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 디글리시딜에테르 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하고, (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜디

글리시딜에테르, (폴리)글리세린디글리시딜에테르를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 내부 가교제는, 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0078] 내부 가교제의 사용량으로서는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 1몰에 대하여 0.000001 ~ 0.02몰인 것이 바람직하고, 0.00001 ~ 0.01몰인 것이 보다 바람직하고, 0.00001 ~ 0.005몰인 것이 더욱 바람직하고, 0.00005 ~ 0.002몰인 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0079] [탄화수소 분산매]

[0080] 탄화수소 분산매로서는, 예를 들어, n-헥산, n-헵탄, 2-메틸헥산, 3-메틸헥산, 2,3-디메틸펜탄, 3-에틸펜탄, n-옥탄 등의 탄소수 6 ~ 8의 지방족 탄화수소; 시클로헥산, 메틸시클로헥산, 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, trans-1,2-디메틸시클로펜탄, cis-1,3-디메틸시클로펜탄, trans-1,3-디메틸시클로펜탄 등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들 탄화수소 분산매 중에서도, 특히 공업적으로 입수가 용이하고, 품질이 안정되어 있으면서 저렴하다는 점에서, n-헥산, n-헵탄, 시클로헥산이 바람직하게 사용된다. 이들 탄화수소 분산매는, 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 탄화수소 분산매의 혼합물의 예로서는, 엑솔헵탄(엑손모빌사제: 헵탄 및 그 이성체의 탄화수소 75 ~ 85질량% 함유) 등의 시판품을 사용해도 바람직한 결과를 얻을 수 있다.

[0081] 탄화수소 분산매의 사용량으로서는, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 균일하게 분산하여, 중합 온도의 제어를 용이하게 하는 관점에서, 제1단계의 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 100질량부에 대하여, 100 ~ 1500질량부인 것이 바람직하고, 200 ~ 1400질량부인 것이 보다 바람직하다. 또한, 후술하지만, 역상 현탁 중합은, 1단계(단일 단계) 혹은 2단계 이상의 다단계로 실시되고, 전술한 제1단계의 중합이란, 단일 단계 중합 혹은 다단계 중합에 있어서의 1단계의 중합 반응을 의미한다(이하에서도 동일하다).

[0082] [분산 안정제]

[0083] (계면활성제)

[0084] 역상 현탁 중합에서는, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 탄화수소 분산매 중에서의 분산 안정성을 향상시키기 위해서, 분산 안정제를 이용할 수도 있다. 그 분산 안정제로서는, 계면활성제를 이용할 수 있다.

[0085] 계면활성제로서는, 예를 들어 수크로스 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 에스테르, 소르비톨 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비톨 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 피마자유, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유, 알킬알릴포름알데히드 축합 폴리옥시에틸렌에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌블록코폴리머, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필알킬에테르, 폴리에틸렌글리콜 지방산 에스테르, 알킬글루코시드, N-알킬글루콘아미드, 폴리옥시에틸렌 지방산 아미드, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리옥시에틸렌알킬에테르의 인산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르의 인산 에스테르 등을 사용할 수 있다. 이들 계면활성제 중에서도, 특히, 단량체의 분산 안정성의 면에서, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 수크로스 지방산 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 계면활성제는, 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0086] 계면활성제의 사용량으로서는, 제1단계의 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 ~ 30질량부인 것이 바람직하고, 0.3 ~ 20질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0087] (고분자계 분산제)

[0088] 또한, 역상 현탁 중합에서 사용되는 분산 안정제로서는, 전술한 계면활성제와 함께, 고분자계 분산제를 함께 사용해도 된다.

[0089] 고분자계 분산제로서는, 예를 들어 무수 말레산 변성 폴리에틸렌, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌, 무수 말레산 변성 에틸렌·프로필렌 공중합체, 무수 말레산 변성 EPDM(에틸렌·프로필렌·디엔·터폴리머), 무수 말레산 변성 폴리부타디엔, 무수 말레산·에틸렌 공중합체, 무수 말레산·프로필렌 공중합체, 무수 말레산·에틸렌·프로필렌 공중합체, 무수 말레산·부타디엔 공중합체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌·프로필렌 공중합체, 산화형 폴리에틸렌, 산화형 폴리프로필렌, 산화형 에틸렌·프로필렌 공중합체, 에틸렌·아크릴산 공중합체, 에틸셀룰로오스, 에틸하이드록시에틸셀룰로오스 등을 들 수 있다. 이들 고분자계 분산제 중에서도, 특히, 단량체의 분산 안정성의 면에서, 무수 말레산 변성 폴리에틸렌, 무수 말레산 변성 폴리프로필렌, 무수 말레산 변성 에틸렌·프로필렌 공중합체, 무수 말레산·에틸렌 공중합체, 무수 말레산·프로필렌 공중합체, 무수 말레산·에틸렌·

프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌·프로필렌 공중합체, 산화형 폴리에틸렌, 산화형 폴리프로필렌, 산화형 에틸렌·프로필렌 공중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 고분자계 분산제는, 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0090] 고분자계 분산제의 사용량으로서는, 제1단계의 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 100질량부에 대하여, 0.1 ~ 30질량부인 것이 바람직하고, 0.3 ~ 20질량부인 것이 보다 바람직하다.

[0091] [그 외의 성분]

[0092] 흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 소망에 따라 그 외의 성분을, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 수용액에 첨가하여 역상 현탁 중합을 행하도록 해도 된다. 그 외의 성분으로서는, 증점제, 연쇄 이동제 등의 각종 첨가제를 첨가할 수 있다.

[0093] 일례로서, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 수용액에 대하여 증점제를 첨가하여 역상 현탁 중합을 행할 수 있다. 이와 같이 증점제를 첨가하여 수용액 점도를 조정함으로써, 역상 현탁 중합에서 얻어지는 중위 입자 직경을 제어할 수 있다.

[0094] 증점제로서는, 예를 들어 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 카복시메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산(부분)중화물, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴아미드, 폴리에틸렌이민, 덱스트린, 알긴산 나트륨, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드 등을 사용할 수 있다. 또한, 중합시의 교반 속도가 동일하면, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 수용액의 점도가 높을수록 얻어지는 입자의 1차 입자 및/또는 2차 입자는 커지는 경향이 있다.

[0095] [역상 현탁 중합]

[0096] 역상 현탁 중합을 행함에 있어서는, 예를 들어 분산 안정제의 존재 하에서, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 단량체 수용액을, 탄화수소 분산매에 분산시킨다. 이 때, 중합 반응을 개시하기 전이면, 분산 안정제(계면활성제나 고분자계 분산제)의 첨가 시기는, 단량체 수용액 첨가의 전후 어느 쪽이어도 된다.

[0097] 그 중에서도, 얻어지는 흡수성 수지에 잔존하는 탄화수소 분산매량을 저감시키기 쉽다는 관점에서, 고분자계 분산제를 분산시킨 탄화수소 분산매에, 단량체 수용액을 분산시킨 후에, 추가로 계면활성제를 분산시키고 나서 중합을 행하는 것이 바람직하다.

[0098] 이러한 역상 현탁 중합을, 1단계 혹은 2단계 이상의 다단계로 행할 수 있다. 또한, 생산성을 높이는 관점에서 2내지 3단계로 행하는 것이 바람직하다.

[0099] 2단계 이상의 다단계로 역상 현탁 중합을 행하는 경우에는, 1단계의 역상 현탁 중합을 행한 후, 1단계의 중합 반응에서 얻어진 반응 혼합물에 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 첨가하여 혼합하고, 1단계와 동일한 방법으로 2단계 이후의 역상 현탁 중합을 행하면 된다. 2단계 이후의 각 단계에 있어서의 역상 현탁 중합에서는, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 외에, 라디칼 중합 개시제를, 2단계 이후의 각 단계에 있어서의 역상 현탁 중합시에 첨가하는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 양을 기준으로 하여, 전술한 수용성 에틸렌성 불포화 단량체에 대한 각 성분의 몰비의 범위 내에서 첨가하여 역상 현탁 중합을 행하는 것이 바람직하다. 또한, 2단계 이후의 중합에 있어서도, 필요에 따라, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체에 내부 가교제를 첨가해도 된다.

[0100] 중합 반응의 반응 온도로서는, 중합을 신속하게 진행시켜, 중합 시간을 짧게 함으로써, 경제성을 높임과 함께, 용이하게 중합열을 제거하여 원활하게 반응을 행하게 하는 관점에서, 20 ~ 110℃인 것이 바람직하고, 40 ~ 90℃인 것이 보다 바람직하다.

[0101] <후가교 공정>

[0102] 다음으로, 본 발명의 흡수성 수지는, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어진 내부 가교 구조를 갖는 함수 겔상물에 대하여, 후가교제를 첨가하여 가교하는 것(후가교 반응)으로 얻어진다. 이 후가교 반응은, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합 후에 후가교제의 존재 하에서 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이, 중합 후에, 내부 가교 구조를 갖는 함수 겔상물에 대하여 후가교 반응을 실시함으로써, 흡수성 수지의 표면 근방의 가교 밀도를 적절히 높여, 경사 반복 흡수량 등의 여러 성능을 높인 흡수성 수지를 얻을 수 있다.

[0103] 상기와 같이, 본 발명의 흡수성 수지에 있어서, 상기 경사 반복 흡수량을 35g 이상으로 설정하기 위해서는, 예를 들어, 후가교제의 존재 하에서 후가교하는 공정에 있어서, 후가교할 때의 함수 겔상물의 수분의 양과, 후가교제의 첨가량을, 후술하는 바와 같이 조정하는 것이 바람직하다. 후가교할 때의 함수 겔상물의 수분의 양을 통

상보다 높이면서, 후가교제의 첨가량에 대해 통상보다 적게 하면, 함수 겔상물의 표면 부분의 가교 두께를 크게 하면서, 가교 밀도를 저하시킬 수 있고, 얻어지는 흡수성 수지는 동일한 흡수 용량이어도 상기 경사 반복 흡수량이 35g 이상이라는 높은 값을 얻을 수 있고, 흡수체에 흡수된 액체의 역류의 억제와 누출의 억제가 바람직하게 양립된다.

[0104] 본 발명의 흡수성 수지에 있어서, 상기 경사 반복 흡수량을 35g 이상으로 바람직하게 설정하는 관점에서, 후가교할 때의 함수 겔상물의 수분의 양은, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 100질량부에 대하여, 5 ~ 140질량부의 범위의 수분 존재 하에서 첨가하는 것이 바람직하고, 15 ~ 100질량부의 범위의 수분 존재 하에서 첨가하는 것이 보다 바람직하고, 20 ~ 50질량부의 범위의 수분 존재 하에서 첨가하는 것이 더욱 바람직하고, 22 ~ 31질량부의 범위의 수분 존재 하에서 첨가하는 것이 보다 더욱 바람직하다. 또한, 동일한 관점에서, 함수 겔상물 표면의 후가교제의 첨가량은, 중합에 사용한 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 총량 1몰에 대하여, 바람직하게는 0.00001 ~ 0.01몰이고, 보다 바람직하게는 0.00002 ~ 0.001몰이고, 더욱 바람직하게는 0.00005 ~ 0.0005몰이다.

[0105] 후가교제로서는, 반응성 관능기를 2개 이상 갖는 화합물을 들 수 있다. 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 트리메틸올프로판, 글리세린, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리글리세린 등의 폴리올류; (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)글리세린디글리시딜에테르, (폴리)글리세린트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)글리세롤폴리글리시딜에테르 등의 폴리글리시딜 화합물; 에피클로로히드린, 에피브로모히드린, α-메틸에피클로로히드린 등의 할로에폭시 화합물; 2,4-톨릴렌디이소시아네이트, 헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 이소시아네이트 화합물; 3-메틸-3-옥세탄메탄올, 3-에틸-3-옥세탄메탄올, 3-부틸-3-옥세탄메탄올, 3-메틸-3-옥세탄에탄올, 3-에틸-3-옥세탄에탄올, 3-부틸-3-옥세탄에탄올 등의 옥세탄 화합물; 1,2-에틸렌비스옥사졸린 등의 옥사졸린 화합물; 에틸렌카보네이트 등의 카보네이트 화합물; 비스[N,N-디(β-하이드록시에틸)]아디프아미드 등의 하이드록시알킬아미드 화합물을 들 수 있다. 이들 후가교제 중에서도, (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)글리세린디글리시딜에테르, (폴리)글리세린트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)글리세롤폴리글리시딜에테르 등의 폴리글리시딜 화합물이 바람직하다. 이들 후가교제는, 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0106] 후가교제의 사용량으로서는, 중합에 사용한 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 총량 1몰에 대하여, 0.00001 ~ 0.01몰인 것이 바람직하고, 0.00002 ~ 0.001몰인 것이 보다 바람직하며, 0.00005 ~ 0.0005몰인 것이 더욱 바람직하다.

[0107] 후가교제의 첨가 방법으로서는, 후가교제를 그대로 첨가해도, 수용액으로서 첨가해도 되지만, 필요에 따라, 용매로서 친수성 유기 용매를 사용한 용액으로서 첨가해도 된다. 친수성 유기 용매로서는, 예를 들어 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올 등의 저급 알코올류; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 디에틸에테르, 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 에테르류; N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드류; 디메틸술폭시드 등의 술폭시드류 등을 들 수 있다. 이들 친수성 유기 용매는, 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여, 또는 물과의 혼합 용매로서 사용해도 된다.

[0108] 후가교제의 첨가 시기로서는, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합 반응이 거의 모두 종료된 후이면 되고, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 100질량부에 대하여, 5 ~ 140질량부의 범위의 수분 존재 하에서 첨가하는 것이 바람직하고, 15 ~ 100질량부의 범위의 수분 존재 하에서 첨가하는 것이 보다 바람직하며, 20 ~ 50질량부의 범위의 수분 존재 하에서 첨가하는 것이 더욱 바람직하고, 22 ~ 31질량부의 범위의 수분 존재 하에서 첨가하는 것이 보다 더욱 바람직하다. 또한, 수분의 양은, 반응계에 포함되는 수분과 후가교제를 첨가할 때에 필요에 따라 사용되는 수분의 합계량을 의미한다. 수분의 양이 140질량부보다 높은 상태에서 후가교제를 첨가하면, 보수량이 낮아지는 경향이 있다. 또한, 수분의 양이 5질량부보다 낮은 상태에서 후가교제를 첨가하면, 후가교제의 반응이 충분하지 않게 되는 경향이 있다.

[0109] 후가교 반응에 있어서의 반응 온도로서는, 50 ~ 250℃인 것이 바람직하고, 60 ~ 180℃인 것이 보다 바람직하고, 60 ~ 140℃인 것이 더욱 바람직하고, 70 ~ 120℃인 것이 보다 더욱 바람직하다. 또한, 후가교 반응의 반응 시간으로서는, 1 ~ 300분간인 것이 바람직하고, 5 ~ 200분간인 것이 보다 바람직하다.

[0110] <건조 공정>

[0111] 전술한 역상 현탁 중합을 행한 후, 열 등의 에너지를 외부로부터 가함으로써, 물, 탄화수소 분산매 등을 증류에

의해 제거하는 건조 공정을 포함해도 된다. 역상 현탁 중합 후의 함수 겔로부터 탈수를 행하는 경우, 탄화수소 분산매 중에 함수 겔이 분산되어 있는 계를 가열함으로써, 물과 탄화수소 분산매를 공비 증류에 의해 계 외로 일단 증류 제거한다. 이 때, 증류 제거한 탄화수소 분산매만을 계 내로 반송하면, 연속적인 공비 증류가 가능해진다. 이 경우, 건조 중의 계 내의 온도가, 탄화수소 분산매와의 공비 온도 이하로 유지되기 때문에, 수지가 열화되기 어려운 등의 관점에서 바람직하다. 계속해서, 물 및 탄화수소 분산매를 증류 제거함으로써, 흡수성 수지가 얻어진다. 이 중합 후에 있어서의 건조 공정의 처리 조건을 제어하여 탈수량을 조정함으로써, 얻어지는 흡수성 수지의 여러 성능을 제어할 수 있다.

[0112] 건조 공정에서는, 증류에 의한 건조 처리를 상압(常壓) 하에서 행해도 되고, 감압(減壓) 하에서 행해도 된다. 또한, 건조 효율을 높이는 관점에서, 질소 등의 기류 하에서 행해도 된다. 건조 처리를 상압 하에서 행하는 경우에 있어서는, 건조 온도로서는, 70 ~ 250℃인 것이 바람직하고, 80 ~ 180℃인 것이 보다 바람직하고, 80 ~ 140℃인 것이 더욱 바람직하고, 90 ~ 130℃인 것이 보다 더욱 바람직하다. 또한, 건조 처리를 감압 하에서 행하는 경우에 있어서는, 건조 온도로서는, 40 ~ 160℃인 것이 바람직하고, 50 ~ 110℃인 것이 보다 바람직하다.

[0113] 또한, 역상 현탁 중합에 의해 단량체의 중합을 행한 후에 후가교제에 의한 후가교 공정을 행한 경우에는, 그 후가교 공정의 종료 후에, 전술한 증류에 의한 건조 공정을 행하도록 한다. 또는, 후가교 공정과 건조 공정을 동시에 행하도록 해도 된다.

[0114] 본 발명의 흡수성 수지는, 목적에 따른 첨가제를 포함해도 된다. 이러한 첨가제로서는, 무기분말, 계면활성제, 산화제, 환원제, 금속 킬레이트제, 라디칼 연쇄 금지제, 산화 방지제, 항균제 등을 들 수 있다. 예를 들면, 흡수성 수지 100질량부에 대하여, 무기분말로서 0.05 ~ 5질량부의 비정질 실리카를 첨가함으로써, 흡수성 수지의 유동성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0115] 2. 흡수체(吸收體), 흡수성 물품(吸收性物品)

[0116] 본 발명의 흡수성 수지는, 예컨대, 생리용품, 종이 기저귀 등의 위생 재료에 이용되는 흡수체를 구성하는 것이며, 상기 흡수체를 포함하는 흡수성 물품에 적합하게 이용된다.

[0117] 본 발명의 흡수체는, 본 발명의 흡수성 수지를 포함한다. 흡수체는, 친수성 섬유를 더 포함해도 된다. 흡수체의 구성으로서는, 흡수성 수지를 부직포 위 혹은 복수의 부직포 사이에 고정한 형태의 시트상 구조체, 흡수성 수지와 친수성 섬유를 균일한 조성이 되도록 혼합함으로써 얻어진 혼합 분산체, 층상의 친수성 섬유 사이에 흡수성 수지가 끼워진 샌드위치 구조체, 흡수성 수지와 친수성 섬유를 티슈로 둘러싼 구조체 등을 들 수 있다. 또한, 흡수체에는, 다른 성분, 예를 들어 흡수체의 형태 유지성을 높이기 위한 열융착성 합성 섬유, 핫멜트 접착제, 접착성 에멀션 등의 접착성 바인더가 배합되어도 된다.

[0118] 본 발명의 흡수체에 있어서의 흡수성 수지의 단위면적당 중량은, 50g/㎡ 이상 400g/㎡ 이하이다. 본 발명의 효과를 보다 적절하게 발휘하는 관점에서, 당해 단위면적당 중량은, 바람직하게는 100g/㎡ 이상, 보다 바람직하게는 120g/㎡ 이상, 더욱 바람직하게는 140g/㎡ 이상이며, 또한, 바람직하게는 300g/㎡ 이하, 보다 바람직하게는 250g/㎡ 이하, 더욱 바람직하게는 200g/㎡ 이하이다.

[0119] 흡수체에 있어서의 흡수성 수지의 함유량으로서는, 5 ~ 100질량%인 것이 바람직하고, 10 ~ 95질량%인 것이 보다 바람직하고, 20 ~ 90질량%인 것이 더욱 바람직하고, 30 ~ 80질량%인 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0120] 친수성 섬유로서는, 미분쇄된 목재 펄프, 코튼, 코튼린터(cotton linter), 레이온, 셀룰로오스아세테이트, 폴리아미드, 폴리에스테르 및 폴리올레핀으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종을 들 수 있다. 목재로부터 얻어지는 면상(綿狀) 펄프, 메커니컬 펄프, 케미컬 펄프, 세미케미컬 펄프 등의 셀룰로오스 섬유, 레이온, 아세테이트 등의 인공 셀룰로오스 섬유, 친수화 처리된 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리올레핀 등의 합성 수지로 이루어지는 섬유 등을 들 수 있다. 친수성 섬유의 평균 섬유 길이는, 통상적으로 0.1 ~ 10㎜이고, 또는 0.5 ~ 5㎜여도 된다.

[0121] 본 발명의 흡수성 수지를 사용한 흡수체를, 액체가 통과할 수 있는 액체 투과성 시트(톱 시트)와, 액체가 통과할 수 없는 액체 불투과성 시트(백 시트) 사이에 유지함으로써, 본 발명의 흡수성 물품으로 할 수 있다. 액체 투과성 시트는, 신체와 접촉하는 측에 배치되고, 액체 불투과성 시트는, 신체와 접하는 반대측에 배치된다.

[0122] 액체 투과성 시트로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르 등의 섬유로 이루어지는, 에어스루형, 스펀본드형, 케미컬본드형, 니들펀치형 등의 부직포 및 다공질의 합성 수지 시트 등을 들 수 있다. 또한, 액체 불투과성 시트로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등의 수지로 이루어지는 합성 수지 필름 등을 들 수

있다. 액체 투과성 시트는, 서멀본드 부직포, 에어스루 부직포, 스펀본드 부직포, 및 스펀본드/멜트블로운(meltblown)/스펀본드 부직포로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1종인 것이 바람직하다.

[0123] 액체 투과성 시트의 단위면적당 중량은, 5g/㎡ 이상 100g/㎡ 이하인 것이 바람직하고, 10g/㎡ 이상 60g/㎡ 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 액체 투과성 시트에는, 액체의 확산성을 향상시키기 위해서, 표면에 엠보스 가공이나 천공 가공이 실시되어도 된다. 상기 엠보스 가공이나 천공 가공을 실시함에 있어서는, 공지된 방법으로 실시할 수 있다.

[0124] 액체 불투과성 시트로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등의 합성 수지로 이루어지는 시트, 내수성의 멜트블로운 부직포를 고강도의 스펀본드 부직포로 끼운 스펀본드/멜트블로운/스펀본드(SMS) 부직포 등의 부직포로 이루어지는 시트, 이들 합성 수지와 부직포(예를 들면, 스펀본드 부직포, 스펀레이스 부직포)의 복합 재료로 이루어지는 시트 등을 들 수 있다. 액체 불투과성 시트로서, 저밀도 폴리에틸렌(LDPE) 수지를 주체로 하는 합성 수지로 이루어지는 시트를 이용할 수도 있다. 액체 불투과성 시트는, 예를 들면, 단위면적당 중량이 10 ~ 50g/m^2인 합성 수지로 이루어지는 시트일 수 있다.

[0125] 흡수성 물품은, 흡수성 수지를 포함하는 흡수체와, 흡수체의 상하를 사이에 두는 코어 랩(core wrap)을 갖는 적층체, 상기 적층체의 상측 표면에 배치된 액체 투과성 시트, 및 상기 적층체의 상기 액체 투과성 시트측과는 반대측의 면에 배치된 액체 불투과성 시트를 갖는 것이 바람직하다.

[0126] 실시예

[0127] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 상세하게 설명한다. 단 본 발명은 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0128] 실시예 및 비교예에서 얻어진 흡수성 수지는, 이하의 각종 시험으로 평가했다. 특별히 언급하지 않는 경우, 측정은 온도 25 ± 2℃, 습도 50 ± 10%의 환경 하에서 실시했다. 이하에서, 각 평가 시험 방법에 대하여 설명한다.

[0129] <생리 식염수 보수량의 측정>

[0130] 흡수성 수지 2.0g을 칭량한 면자루(면 브로드 60번, 가로 100㎜ × 세로 200㎜)를 500㎖ 용량의 비커 내에 설치했다. 흡수성 수지가 들어 있는 면자루 안에 0.9질량% 염화나트륨 수용액(생리 식염수) 500g을 덩어리지지 않도록 한 번에 주입하고, 면자루의 상부를 고무 밴드로 묶어, 30분 정치시킴으로써 흡수성 수지를 팽윤시켰다. 30분 경과 후의 면자루를, 원심력이 167G가 되도록 설정한 탈수기(가부시키사이샤고쿠산제, 품번: H-122)를 이용하여 1분간 탈수하고, 탈수 후의 팽윤 겔을 포함한 면자루의 질량 Wa(g)를 측정했다. 흡수성 수지를 첨가하지 않고 동일한 조작을 실시하여, 면자루의 습윤 시의 공질량(空質量) Wb(g)를 측정하고, 이하의 식으로부터 생리 식염수 보수량을 산출했다.

[0131] 생리 식염수 보수량(g/g) = [Wa-Wb]/2.0

[0132] <무가압 DW(Demand Wetability)의 5분 값의 측정>

[0133] 흡수성 수지의 입자의 무가압 DW는, 도 1 에 나타내는 측정 장치를 이용하여 측정했다. 측정은 1종류의 흡수성 수지에 관하여 5회 실시하고, 최저값과 최고값을 제외한 3점의 측정값의 평균값을 구했다. 당해 측정 장치는, 뷰렛부(1), 도관(5), 측정대(13), 나일론 메시 시트(15), 가대(11), 및 클램프(3)를 갖는다. 뷰렛부(1)는, 눈금이 기재된 뷰렛관(21)과, 뷰렛관(21)의 상부의 개구를 밀봉하는 고무마개(23)와, 뷰렛관(21)의 하부의 선단에 연결된 코크(22)와, 뷰렛관(21)의 하부에 연결된 공기도입관(25) 및 코크(24)를 가진다. 뷰렛부(1)는 클램프(3)로 고정되어 있다. 평판상의 측정대(13)는, 그 중앙부에 형성된 직경 2㎜의 관통 구멍(13a)을 갖고 있고, 높이가 가변인 가대(11)에 의해 지지되어 있다. 측정대(13)의 관통 구멍(13a)과 뷰렛부(1)의 코크(22)가 도관(5)에 의해 연결되어 있다. 도관(5)의 내경은 6㎜이다.

[0134] 먼저 뷰렛부(1)의 코크(22)와 코크(24)를 닫고, 25℃로 조절된 0.9질량% 식염수(50)를 뷰렛관(21) 상부의 개구로부터 뷰렛관(21)에 넣었다. 식염수의 농도 0.9질량%는, 식염수의 질량을 기준으로 하는 농도이다. 고무마개(23)로 뷰렛관(21)의 개구를 밀봉한 후, 코크(22) 및 코크(24)를 열었다. 기포가 들어가지 않도록 도관(5) 내부를 0.9질량% 식염수(50)로 채웠다. 관통 구멍(13a) 내에 도달한 0.9질량% 식염수의 수면의 높이가, 측정대(13)의 상면의 높이와 동일해지도록, 측정대(13)의 높이를 조정했다. 조정 후, 뷰렛관(21) 내의 0.9질량% 식염수(50)의 수면의 높이를 뷰렛관(21)의 눈금으로 판독하고, 그 위치를 제로점(0초 시점의 판독값)으로 했다.

[0135] 측정대(13) 위의 관통 구멍(13a)의 근방에서 나일론 메시 시트(15)(100㎜ × 100㎜, 250메시, 두께 약 50㎛)를 깔고, 그 중앙부에, 내경 30㎜, 높이 20㎜의 실린더를 두었다. 이 실린더에, 1.00g의 흡수성 수지(10a)를 균일하게 살포했다. 그 후, 실린더를 주의 깊게 제거하고, 나일론 메쉬 시트(15)의 중앙부에 흡수성 수지(10a)가 원형상으로 분산된 샘플을 얻었다. 이어서, 흡수성 수지(10a)가 올려놓아진 나일론 메시 시트(15)를, 그 중심이 관통 구멍(13a)의 위치가 되도록, 흡수성 수지(10a)가 산일되지 않을 정도로 빠르게 이동시켜, 측정을 개시했다. 공기도입관(25)으로부터 뷰렛관(21) 내에 기포가 최초로 도입된 시점을 흡수 개시(0초)로 했다.

[0136] 뷰렛관(21) 내의 0.9질량% 식염수(50)의 감소량(즉, 흡수성 수지(10a)가 흡수한 0.9질량% 식염수의 양)을 순차 판독하고, 흡수성 수지(10a)의 흡수 개시로부터 기산하여 5분 후의 0.9질량% 식염수(50)의 감량분 Wc(g)를 판독했다. Wc로부터, 하기 식에 의해 무가압 DW의 5분 값을 구했다. 무가압 DW는, 흡수성 수지(10a)의 1.00g당 흡수량이다.

[0137] 무가압 DW값(㎖/g) = Wc/1.00

[0138] <생리 식염수의 흡수 속도의 측정 방법>

[0139] 흡수성 수지의 생리 식염수의 흡수 속도를 Vortex법에 기초하여 하기 순서로 측정했다. 우선, 항온 수조에서 25 ± 0.2℃의 온도로 조정한 생리 식염수 50 ± 0.1g을 내부 용적 100㎖의 비커에 칭량했다. 다음으로, 마그네틱 스터러 바(8㎜Φ × 30㎜, 링 없음)를 사용하여 회전수 600rpm으로 교반함으로써 소용돌이를 발생시켰다. 흡수성 수지 2.0 ± 0.002g을 생리 식염수 안에 한 번에 첨가했다. 흡수성 수지의 첨가 후부터, 액체 표면의 소용돌이가 수렴될 시점까지의 시간[초]을 측정하고, 당해 시간을 흡수성 수지의 흡수 속도로서 얻었다.

[0140] <중위 입자 직경의 측정 방법>

[0141] 입자상의 흡수성 수지 10g을, 연속 전자동 음파 진동식 체 분류 측정기(로봇 시프터 RPS-205, 가부시키사이샤세이신키교제)와, JIS 규격의 눈 크기 850㎛, 710㎛, 600㎛, 500㎛, 425㎛, 300㎛, 250㎛ 및 150㎛의 체와, 받침 접시를 이용하여 체 분류했다. 각 체 위에 남은 입자의 질량을 전량(全量)에 대한 질량 백분율로서 산출했다. 각 체 위에 잔존한 입자의 질량 백분율을, 입자 직경이 큰 것부터 순서대로 적산(積算)하고, 체의 눈 크기와, 체 위에 남은 입자의 질량 백분율의 적산값과의 관계를 대수 확률지(logarithm probability paper)에 플롯했다. 확률지 상의 플롯을 직선으로 연결함으로써, 적산 질량 백분율 50질량%에 상당하는 입자 직경을 구하고, 이를 중위 입자 직경으로 했다.

[0142] <경사 반복 흡수량의 측정 방법>

[0143] 이하의 I), II), III) 및 IV)의 순서에 의해, 흡수성 수지의 경사 반복 흡수량을 평가했다.

[0144] I) 내경이 8.5㎝, 높이가 1.7㎝인 원형 플라스틱제 샬레 내에, 흡수성 수지 1.0g을 균일하게 살포했다. 다음으로, 상기 흡수성 수지 위로부터 생리 식염수 30g을 한 번에 투입했다. 즉시, 수평면 상에서 샬레를 좌우로 10회 진탕한 후에 3분간 정치하여, 상기 흡수성 수지에 생리 식염수를 흡수시킨 팽윤 겔층을 형성했다.

[0145] II) 길이 30㎝, 폭 55㎝의 직사각형의 평탄한 주면을 갖는 아크릴판을, 그 폭 방향이 수평면에 병행하고, 그 주면과 수평면이 30도의 각도를 이루도록 고정한 장치를 준비했다. 상기 팽윤 겔층의 상부 표면에, 샬레 내측과 같은 크기로 재단한 단위면적당 중량 21g/m^2의 에어스루 부직포(렝고·논우븐·프로덕츠가부시키사이샤, 재료 조성: 50% PP 및 50% PE)를 올려놓은 후, 상기 샬레를 아크릴판에 미끄러져 떨어지지 않도록 테이프로 고정했다.

[0146] III) 샬레 내의 팽윤 겔층 중앙부로부터 약 1㎝의 연직 높이로부터 액체 온도 25℃의 생리 식염수 5g을, 매크로 피펫(시바타카가쿠샤제 매크로 피펫, 용량 10㎖)을 이용하여, 5초간에 걸쳐 주입했다.

[0147] IV) 생리 식염수의 주입 개시로부터 1분 간격으로, III)의 조작을 8회 반복하고, 상기 샬레로부터 넘친 액체량 Wd를 측정했다. Wd로부터, 하기 식에 의해 경사 반복 흡수량을 구했다.

[0148] 경사 반복 흡수량(g/g) =(40 -Wd)/1.00

[0149] <흡수체 및 흡수성 물품의 제작>

[0150] 기류형 혼합 장치(유겐가이샤오텍제, 패드 포머)를 사용하여, 흡수성 수지 5.76g 및 분쇄 펄프 5.76g을 공기 초조(抄造)에 의해 균일 혼합함으로써, 12㎝ × 32㎝의 크기의 시트상의 흡수체를 제작했다. 흡수체를 평량 16g/m^2의 티슈 페이퍼(코어 랩) 위에 배치하고, 흡수체 위에, 티슈 페이퍼(코어 랩)를 이 순서로 적층했다. 이 적층체에 대하여, 196 kPa의 하중을 30초간 가했다. 또한, 12㎝ × 32㎝의 크기의 폴리에틸렌제 액체 불투과성 시트

를, 에어스루 부직포와는 반대측의 면에 부착하여, 시험용의 흡수성 물품을 제작했다. 사용한 폴리에틸렌제 액체 불투과성 시트의 단위면적당 중량은 40g/㎡이고, 에어스루 부직포의 단위면적당 중량은 21g/㎡였다. 흡수성 물품에 있어서, 흡수성 수지의 평량은 150g/㎡, 분쇄 펄프(친수성 섬유)의 평량은 150g/㎡였다.

[0151] <시험액의 조제>

[0152] 이온 교환수에, 하기와 같이 무기염이 존재하도록 배합하여 용해시킨 것에, 추가로 소량의 청색 1호를 배합하여 시험액을 조제했다.

[0153] 시험액 조성

[0154] · 탈이온수 5919.6g

[0155] · NaCl 60.0g

[0156] · $CaCl_2 \cdot H_2O$ 1.8g

[0157] · $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 3.6g

[0158] · 식용 청색 1호(착색용)

[0159] · 1%-트리톤 X-100 15.0g

[0160] <누출 시험(구배 흡수 시험)>

[0161] 도 2는, 흡수성 물품의 누출성을 평가하는 방법을 나타내는 모식도이다. 평탄한 주면을 갖는 길이 45㎝의 지지판(40)(여기서는 아크릴 수지판, 이하에서 경사면(S_1)이라고도 한다)을, 수평면(S_0)에 대해 45 ± 1도로 경사진 상태로 가대(41)에 의해 고정했다. 고정된 지지판(40)의 경사면(S_1) 위에, 시험용의 흡수성 물품(100)(15.1g)을, 그 길이 방향이 지지판(40)의 길이 방향을 따르는 방향으로 부착했다. 이어서, 흡수성 물품(100) 중의 흡수체의 중앙으로부터 8㎝ 상방의 위치를 향하여, 흡수성 물품의 연직 위 방향에 배치된 적하 깔때기(42)로부터, 25 ± 1℃로 조정한 시험액(51)을 적하했다. 1회당 80㎖의 시험액을, 8㎖/초의 속도로 적하했다. 적하 깔때기(42)의 선단과 흡수성 물품의 거리는 10 ± 1㎜였다. 1회째의 시험액 투입 개시로부터 10분 간격으로, 동일한 조건으로 시험액을 반복 투입했다. 시험액은 누출이 관측될 때까지 투입하고, 투입한 횟수를 누출 발생까지의 투입 횟수로 했다.

[0162] 흡수성 물품(100)에 흡수되지 않은 시험액이 지지판(40)의 하부로부터 누출된 경우, 누출된 시험액을 지지판(40)의 아래 방향에 배치된 금속제 트레이(44) 내에 회수했다. 회수된 시험액의 질량(g)을 저울(43)에 의해 측정하고, 그 값을 누출량으로서 기록했다. 시험액의 전체 투입량으로부터 누출량을 빼는 것에 의해, 누출이 발생할 때까지의 흡수량을 산출했다. 이 수치가 클수록, 흡수성 물품의 착용시에 있어서의 액체의 누출이 발생하기 어렵다고 판단된다. 또한, 시험액의 밀도는 1.0g/㎖로 했다.

[0163] <액체 역류 시험>

[0164] 수평의 받침대 위에 배치된 흡수성 물품의 중심부에, 내경 3㎝의 개구부를 갖는 액체 투입용 실린더를 구비한 측정 기구를 올려놓았다. 다음으로, 25 ± 1℃로 조정한 150㎖의 시험액을 실린더 내에 한 번에 투입(연직 방향으로부터 공급)했다. 시험액 투입 개시로부터 5분 후, 흡수성 물품 상의 시험액 투입 위치 부근에, 미리 질량(We(g), 약 80g)을 측정해 둔 10㎝ 사방으로 한 여과지를 두고, 그 위에 바닥면이 10㎝ × 10㎝의 질량 5kg의 추를 올려놓았다. 5분간의 하중 후, 여과지의 질량(Wf(g))을 측정하고, 증가한 질량을 액체 역류량(g)으로 했다. 1회째의 시험액 투입 개시로부터 15분 후에도, 1회째와 동일한 조작을 행하여, 1회째와 2회째의 합계를 합계 액체 역류량으로 했다. 액체 역류량이 작을수록, 흡수성 물품으로서 바람직하다고 할 수 있다.

[0165] 액체 역류량(g) = Wf-We

[0166] <흡수성 수지의 제조>

[0167] (실시예 1)

[0168] 환류 냉각기, 적하 깔때기, 질소 가스 도입관, 및 교반기로서 날개 직경 5㎝의 4매 경사 패들 날개를 2단으로 갖는 교반 날개를 구비한 내경 11㎝, 2L 용량의 둥근 바닥 원통형 분리형 플라스크를 준비했다. 이 플라스크에, 탄화수소 분산매로서 n-헵탄 293g을 취하고, 고분자계 분산제로서 무수 말레산 변성 에틸렌·프로필렌 공중합체

(미츠이카가쿠가부시키사이샤, 하이왁스 1105A) 0.736g을 첨가하고, 교반기의 회전수를 300rpm으로 교반하면서 80℃까지 승온시켜 분산제를 용해한 후, 형성된 분산제 용액을 50℃까지 냉각했다.

[0169] 한편, 내부 용적 300㎖의 비커에, 에틸렌성 불포화 단량체로서 80.5질량%의 아크릴산 수용액 92.0g(1.03몰)을 취하고, 외부로부터 냉각하면서, 20.9질량%의 수산화 나트륨 수용액 147.5g을 적하하여 75몰%의 중화를 실시한 후, 증점제로서 하이드록실에틸셀룰로오스 0.092g(스미토모세이카가부시키가이샤, HEC AW-15F), 라디칼 중합제로서 과황산 칼륨 0.0736g(0.272밀리몰), 내부 가교제로서 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.00276g(0.016밀리몰)을 가하여 용해하여, 제1단계의 단량체 수용액을 조제했다.

[0170] 조제한 제1단계의 단량체 수용액을 상기 분리형 플라스크 내의 분산제 용액에 첨가하여 10분간 교반하여 현탁액을 얻었다. 이어서, n-헵탄 6.62g에 계면활성제로서 수크로스 스테아르산 에스테르(HLB: 3, 미츠비시카가쿠푸즈가부시키사이샤, 료토슈가에스테르 S-370) 0.736g을 가열 용해한 계면활성제 용액을, 전술한 현탁액에 첨가하고, 교반기의 회전수를 550rpm으로 하여 교반하면서 계 내를 질소로 충분히 치환했다. 그 후, 플라스크를 70℃의 수욕(水浴)에 침지하여 승온시켜, 중합을 60분간 행함으로써, 제1단계의 중합 슬러리액을 얻었다.

[0171] 이어서, 별도의 내부 용적 500㎖의 비커에 에틸렌성 불포화 단량체로서 80.5질량%의 아크릴산 수용액 128.8g(1.43몰)을 취하고, 외부로부터 냉각하면서, 27질량%의 수산화 나트륨 수용액 160.7g을 적하하여 75몰%의 중화를 행했다. 그 후, 라디칼 중합 개시제로서 과황산 칼륨 0.090g(0.334밀리몰)과, 내부 가교제로서 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.0116g(0.067밀리몰)을 가하여 용해하여, 제2단계의 단량체 수용액을 조제했다.

[0172] 교반기의 회전수를 1000rpm으로 하여 교반하면서, 상기 분리형 플라스크 계 내를 25℃로 냉각했다. 이어서, 상기 제2단계의 단량체 수용액의 전량을, 상기 분리형 플라스크 내의 제1단계의 중합 슬러리액에 첨가하고, 계 내를 질소로 30분간 치환했다. 그 후, 다시 플라스크를 70℃의 수욕에 침지하여 승온시켜, 중합 반응을 60분간 행했다.

[0173] 제2단계의 중합 후의 함수 겔상 중합체를 포함하는 반응액에, 45질량%의 디에틸렌트라이아민5아세트산5나트륨 수용액 0.491g을 교반 하에서 첨가했다. 그 후, 125℃로 설정한 유욕(油浴)에 플라스크를 침지하고, n-헵탄과 물의 공비 증류에 의해, n-헵탄을 환류하면서, 258.0g의 물을 계 외로 빼냈다. 그 후, 플라스크에 후가교제로서 2질량%의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 수용액 2.21g(0.25밀리몰)을 첨가하고, 83℃에서 2시간 유지했다.

[0174] 그 후, n-헵탄을 125℃에서 증발시켜 건조시킴으로써, 중합체 입자(건조품)를 얻었다. 이 중합체 입자를 눈 크기 850㎛의 체를 통과시키고, 중합체 입자의 질량에 대하여 0.5질량%의 비정질 실리카(오리엔탈실리카즈코포레이션, 토쿠실 NP-S, 친수성)를 중합체 입자와 혼합하여, 비정질 실리카를 포함하는 흡수성 수지를 230.9g 얻었다. 그 흡수성 수지의 중위 입자 직경은 385㎛였다. 또한, 무가압 DW의 5분 값은 67㎖/g이었다.

[0175] (실시예 2)

[0176] 공비 증류에 의해 계 외로 빼내는 물의 양을 266.6g으로 변경한 것, 후가교제로서의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 수용액의 양을 4.42g(0.507밀리몰)으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 흡수성 수지를 224.6g 얻었다. 그 흡수성 수지의 중위 입자 직경은 341㎛였다. 또한, 무가압 DW의 5분 값은 54㎖/g이었다.

[0177] (실시예 3)

[0178] 공비 증류에 의해 계 외로 빼내는 물의 양을 277.9g으로 변경한 것, 후가교제로서의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 수용액의 양을 8.83g(1.014밀리몰)으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 흡수성 수지를 229.1g 얻었다. 그 흡수성 수지의 중위 입자 직경은 391㎛였다. 또한, 무가압 DW의 5분 값은 56㎖/g이었다.

[0179] (실시예 4)

[0180] 공비 증류에 의해 계 외로 빼내는 물의 양을 262.9g으로 변경한 것, 후가교제로서의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 수용액의 양을 5.52g(0.634밀리몰)으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 흡수성 수지를 228.0g 얻었다. 그 흡수성 수지의 중위 입자 직경은 393㎛였다. 또한, 무가압 DW의 5분 값은 64㎖/g이었다.

[0181] (실시예 5)

[0182] 분리형 플라스크의 준비에 있어서, 탄화수소 분산매로서의 n-헵탄의 첨가량을 294g, 고분자계 분산제로서의 무수 말레산 변성 에틸렌·프로필렌 공중합체의 첨가량을 0.644g으로 변경한 것, 제1단계의 단량체 수용액의 조정에 있어서, 증점제로서의 하이드록실에틸셀룰로오스를 첨가하지 않은 것, 내부 가교제로서의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르의 양을 0.0046g(0.026밀리몰)으로 변경한 것, 가열 용해한 계면활성제 용액을 분리형 플라스크 내

에 첨가하는 공정에 있어서, n-헵탄량을 5.80g, 계면활성제로서의 수크로스 스테아르산 에스테르의 첨가량을 0.644g, 교반기의 회전수를 500rpm으로 변경한 것, 제2단계의 단량체 수용액의 조제에 있어서, 내부 가교제로서의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르를 첨가하지 않은 것, 및 공비 증류에 의해 계 외로 빼내는 물의 양을 251.2g으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 흡수성 수지 219.2g을 얻었다. 그 흡수성 수지의 중위 입자 직경은 327㎛였다. 또한, 무가압 DW의 5분 값은 62.4㎖/g이었다.

[0183] (실시예 6)

[0184] 분리형 플라스크의 준비에 있어서, 탄화수소 분산매로서의 n-헵탄의 첨가량을 294g, 고분자계 분산제로서의 무수 말레산 변성 에틸렌·프로필렌 공중합체의 첨가량을 0.664g으로 변경한 것, 제1단계의 단량체 수용액의 조정에 있어서, 증점제로서의 하이드록실에틸셀룰로오스를 첨가하지 않은 것, 내부 가교제로서의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르를 첨가하지 않은 것, 가열 용해한 계면활성제 용액을 분리형 플라스크 내에 첨가하는 공정에 있어서, n-헵탄량을 5.80g, 계면활성제로서의 수크로스 스테아르산 에스테르의 첨가량을 0.644g, 교반기의 회전수를 500rpm으로 변경한 것, 공비 증류에 의해 계 외로 빼내는 물의 양을 265.7g으로 변경한 것, 및 후가교제로서의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 수용액의 양을 5.52g(0.634밀리몰)으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 흡수성 수지 214.4g을 얻었다. 그 흡수성 수지의 중위 입자 직경은 340㎛였다. 또한, 무가압 DW의 5분 값은 46.0㎖/g이었다.

[0185] (비교예 1)

[0186] 공비 증류에 의해 계 외로 빼내는 물의 양을 286.8g으로 변경한 것, 후가교제로서의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 수용액의 양을 13.25g(1.521밀리몰)으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 흡수성 수지를 227.6g 얻었다. 그 흡수성 수지의 중위 입자 직경은 385㎛였다. 또한, 무가압 DW의 5분 값은 41㎖/g이었다.

[0187] (비교예 2)

[0188] 공비 증류에 의해 계 외로 빼내는 물의 양을 275.7g으로 변경한 것 이외에는, 비교예 2와 동일하게 하여, 흡수성 수지를 228.9g 얻었다. 그 흡수성 수지의 중위 입자 직경은 354㎛였다. 또한, 무가압 DW의 5분 값은 53㎖/g이었다.

[0189] (비교예 3)

[0190] 제1단계의 단량체 수용액의 조정에 있어서, 라디칼 개시제로서 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)2염산염 0.092g(0.339밀리몰)을 추가하고, 또한 라디칼 중합제로서의 과황산 칼륨의 양을 0.018g(0.068밀리몰)으로 변경한 것, 내부 가교제로서의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르의 양을 0.0046g(0.026밀리몰)으로 변경한 것, 제2단계의 단량체 수용액의 조제에 있어서, 라디칼 중합제로서 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)2염산염 0.129g(0.475밀리몰)을 추가하고, 또한 라디칼 중합제로서의 과황산 칼륨의 양을 0.026g(0.095밀리몰)으로 변경한 것, 공비 증류에 의해 계 외로 빼내는 물의 양을 234.2g으로 변경한 것, 후가교제로서의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 수용액을 첨가하지 않은 것, 및 중합체 입자(건조품)에 대한 비정질 실리카의 혼합량을 0.2질량%로 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 동일하게 하여, 흡수성 수지 227.8g을 얻었다. 그 흡수성 수지의 중위 입자 직경은 382㎛였다. 또한, 무가압 DW의 5분 값은 0.4㎖/g이었다.

[0191] (비교예 4)

[0192] 가부시키가이샤리브두코포레이션의 성인용 종이 기저귀 "리플레 가볍고 얇은 팬츠 타입 M 사이즈"(2020년 구입품)의 흡수체로부터 채취한 흡수성 수지를 얻었다. 흡수체 중의 흡수성 수지는 펄프와 혼합되어 있었기 때문에, 에어 분사에 의해 펄프를 가능한 한 제거했다. 채취한 흡수성 수지의 중위 입자 직경은 384㎛였다. 또한, 무가압 DW의 5분 값은 35㎖/g이었다.

[0193]

표1	흡수성 수지			흡수성 물품				
				누출 시험		액체 역류 시험		
	경사 반복 흡수량	생리 식염수 보수량	생리 식염수의 흡수 속도	누출 발생까지의 액체의 투입 횟수	누출 발생까지의 액체의 흡수량	1회째의 액체 역류량	2회째의 액체 역류량	합계의 액체 역류량
	[g]	[g/g]	[초]	[회]	[g]	[g]	[g]	[g]
실시예1	40	48	44	4	294	4	68	72
실시예2	40	50	37	4	285	11	66	77
실시예3	38	48	44	4	279	9	67	76
실시예4	38	45	41	4	271	9	67	76
실시예5	40	55	35	5	350	3	64	67
실시예6	40	63	49	4	320	1	60	61
비교예1	34	49	47	3	229	13	61	74
비교예2	30	35	37	3	239	14	73	87
비교예3	18	93	79	2	153	16	58	74
비교예4	26	49	35	3	218	7	72	79

부호의 설명

[0194]

1 뷰렛부

3 클램프

5 도관

10a 흡수성 수지

11 가대

13 측정대

13a 관통 구멍

15 나일론 메쉬 시트

21 뷰렛관

22 코크

23 고무마개

24 코크

25 공기도입관

40 지지판

41 가대

42 적하 깔때기

43 저울

44 금속제 트레이

50 식염수

51 시험액

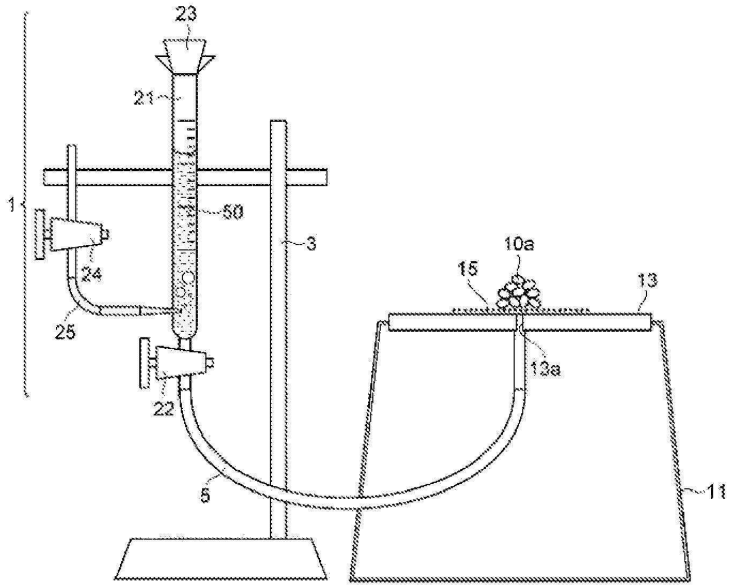
100 흡수성 물품

S_0 수평면

S_1 경사면

도면

도면1



도면2

