



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0062233
(43) 공개일자 2020년06월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 20/04 (2006.01) A61F 13/53 (2006.01)
A61L 15/60 (2006.01) C08F 2/18 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01) C08J 3/075 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 20/04 (2013.01)
A61F 13/53 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7010473
- (22) 출원일자(국제) 2018년10월12일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2020년04월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2018/038102
- (87) 국제공개번호 WO 2019/074099
국제공개일자 2019년04월18일
- (30) 우선권주장
JP-P-2017-198261 2017년10월12일 일본(JP)

- (71) 출원인
스미토모 세이카 가부시카이가이샤
일본 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346번치노
1
- (72) 발명자
하마 마오키
일본 효고 6728076 히메지시 시카마쿠 이리후네초
1 스미토모 세이카 가부시카이가이샤 내
구마자와 겐타
일본 효고 6728076 히메지시 시카마쿠 이리후네초
1 스미토모 세이카 가부시카이가이샤 내
- (74) 대리인
신성특허법인(유한)

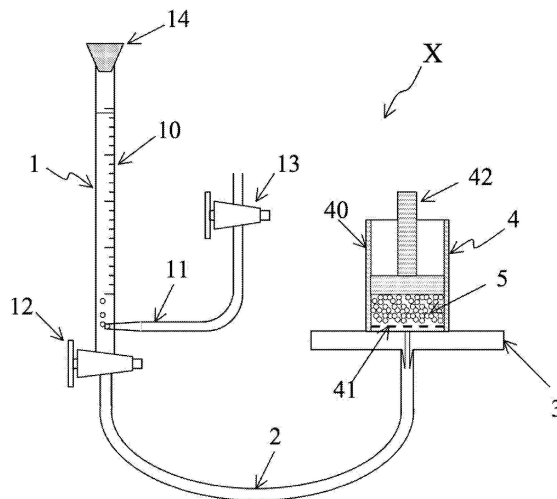
전체 청구항 수 : 총 3 항

(54) 발명의 명칭 흡수성 수지 및 흡수성 물품

(57) 요약

재생 자원을 회수할 때에 용이하게 재생 자원과 분리 가능한 흡수성 수지 및 해당 흡수성 수지를 포함하는 흡수체를 구비하는 흡수성 물품을 제공한다. 본 발명의 흡수성 수지는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체가 후가교제로 가교된 구조를 가진다. (1) 생리 식염수에 대한 흡수능이 35g/g 이상이고, (2) 4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능이 10mL/g 이상이고, (3) 초기의 겔 점도가 3000mPa·s 이상이고, (4) 겔 분해 지수=B/A(다만, A는 초기의 겔 점도(mPa·s), B는 1일 후의 겔 점도(mPa·s)를 나타낸다)로 나타나는 겔 분해 지수가 0.60 이하이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61L 15/60 (2013.01)

C08F 2/18 (2013.01)

C08F 8/00 (2013.01)

C08J 3/075 (2013.01)

C08J 3/24 (2013.01)

C08F 2810/20 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체가 후가교제로 가교된 구조를 가지고,

- (1) 생리 식염수에 대한 보수능이 35g/g 이상이고,
- (2) 4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능이 10mL/g 이상이고,
- (3) 초기의 겔 점도가 3000mPa·s 이상이고,
- (4) 하기 식(I)로 나타나는 겔 분해 지수가 0.60 이하인

흡수성 수지.

식(I): 겔 분해 지수=B/A

다만, 상기 식(I)에 있어서, A는 초기의 겔 점도(mPa·s), B는 1일 후의 겔 점도(mPa·s)를 나타낸다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중합체는 상기 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 역상 현탁 중합에 의하여 형성되는

흡수성 수지.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 기재된 흡수성 수지를 포함하는 흡수체를 구비하는

흡수성 물품.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 흡수성 수지 및 흡수성 물품에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 흡수성 수지는 일회용 기저귀 및 생리용품 등의 위생 재료, 보수제 및 토양 개량제 등의 농원에 재료, 지수제 및 결로 방지제 등의 공업 자재 등의 여러 가지 분야에서 널리 사용되고 있다. 특히, 흡수성 수지는 일회용 기저귀, 생리용품 및 간이 화장실 등의 위생 재료에 사용되는 일이 많다.

[0003] 근래, 환경 보전의 관점에서, 사용 완료 위생 재료(예를 들면, 일회용 기저귀)에 포함되는 재생 자원(예를 들면, 펄프)을 회수하고, 이를 재이용하는 시도가 이루어지고 있다. 위생 재료로부터 재생 자원을 회수하는 데는, 우선, 재생 자원을 흡수성 수지로부터 분리시킬 필요가 있다. 그러나 일반적으로, 물을 흡수하여 겔상으로 된 흡수성 수지(이하, "사용 완료 흡수성 수지"라 부른다)는 재생 자원과 분리하기 어렵고, 그 때문에, 위생 재료로부터 사용 완료 흡수성 수지를 제거하고 재생 자원만을 회수하는 것이 곤란하다.

[0004] 이와 같은 문제를 해결하기 위해, 사용 완료 흡수성 수지를 분해하고나서 재생 자원을 회수하는 방법이 검토되고 있다. 예를 들면, 특허문헌 1 및 2에서는 사용 완료 일회용 기저귀를 파단한 후에, 폴리머 분해제를 섞은 물로 일회용 기저귀에 포함되는 사용 완료 흡수성 수지를 모노머에 분해하고나서 재생 자원인 펄프 성분을 분리

회수하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본국 특개2000-084533호 공보
(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본국 특개2006-289154호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0006] 그러나 특허문헌 1 및 2에서는 사용 완료 흡수성 수지의 분해에 폴리머 분해제가 필요하기 때문에 재생 자원의 회수 작업이 번잡할 뿐만 아니라, 폴리머 분해제를 항상 보관하지 않으면 안된다는 문제가 있다.
- [0007] 본 발명은 상기를 감안하여 이루어진 것으로, 재생 자원을 회수할 때에 용이하게 재생 자원과 분리 가능한 흡수성 수지 및 해당 흡수성 수지를 포함하는 흡수체를 구비하는 흡수성 물품을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명자들은 흡수 후에 있어서 우수한 자기 분해 특성을 나타내는 흡수성 수지를 이용하면, 폴리머 분해제 등의 외적 수단에 의하지 않고, 용이하게 사용 완료 흡수성 수지와 재생 자원을 분리 가능한 것을 발견하고, 예의 연구의 결과, 본 발명의 흡수성 수지를 완성하기에 이르렀다.
- [0009] 구체적으로는, 본 발명자들은 흡수 후에 있어서 우수한 자기 분해 특성을 가지는 흡수성 수지에 대하여 연구를 거듭했다. 그 결과, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체가 후가교제로 가교된 구조를 가지는 흡수성 수지에 있어서, 특정한 물성을 모두 충족함으로써 흡수 후에 있어서 자기 분해 특성이 우수한 흡수성 수지가 얻어지는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- [0010] 즉, 본 발명은 예를 들면, 이하의 항에 기재된 발명을 포함한다.
- [0011] 항 1.
- [0012] 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체가 후가교제로 가교된 구조를 가지고, (1) 생리 식염수에 대한 보수능이 35g/g 이상이고, (2) 4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능이 10mL/g 이상이고, (3) 초기의 겔 점도가 3000mPa·s 이상이고, (4) 하기 식(I)로 나타나는 겔 분해 지수가 0.60 이하인 흡수성 수지.
- [0013] 식(I): 겔 분해 지수=B/A
- [0014] 다만, 상기 식(I)에 있어서, A는 초기의 겔 점도(mPa·s), B는 1일 후의 겔 점도(mPa·s)를 나타낸다.
- [0015] 항 2.
- [0016] 상기 중합체는 상기 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 역상 현탁 중합에 의하여 형성되는 항 1에 기재된 흡수성 수지.
- [0017] 항 3.
- [0018] 항 1 또는 2에 기재된 흡수성 수지를 포함하는 흡수체를 구비하는 흡수성 물품.

발명의 효과

- [0019] 본 발명의 흡수성 수지는 흡수 후에 있어서 자기 분해성이 우수하다. 그 때문에, 해당 흡수성 수지를 포함하는 재생 자원을 회수하는 경우, 재생 자원과 흡수성 수지를 용이하게 분리하는 것이 가능하여, 재생 자원의 회수를 간편하게 실시할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능을 측정하기 위한 장치의 개략 구성을 도시한 모식도

이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세히 설명한다. 또한, 본 명세서 중에 있어서, "함유" 및 "포함하는"의 표현에 대해서는, "함유", "포함하는", "실질적으로 이루어지는" 및 "만으로 이루어지는"이라는 개념을 포함한다.
- [0022] 또한, 본 명세서 중에 있어서, "~"으로 연결되는 수치 범위는 "~"의 전후의 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 수치 범위를 의미한다. 복수의 하한값과 복수의 상한값이 별개로 기재되어 있는 경우, 임의의 하한값과 임의의 상한값을 선택하고, "~"로 연결함으로써 특정한 수치 범위를 얻을 수 있는 것으로 한다.
- [0023] 1. 흡수성 수치
- [0024] 본 발명의 흡수성 수치는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체가 후가교제로 가교된 구조를 가진다. 특히, 본 발명의 흡수성 수치는 하기 (1), (2), (3) 및 (4)로 규정되는 요건을 충족한다.
- [0025] (1) 생리 식염수에 대한 보수능이 35g/g 이상이다.
- [0026] (2) 4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능이 10mL/g 이상이다.
- [0027] (3) 초기의 겔 점도가 3000mPa·s 이상이다.
- [0028] (4) 하기 식(I)
- [0029] 겔 분해 지수=B/A (1)
- [0030] (다만, 상기 식(I)에 있어서, A는 초기의 겔 점도(mPa·s), B는 1일 후의 겔 점도(mPa·s)를 나타낸다.)
- [0031] 에 의해 나타나는 겔 분해 지수가 0.60 이하이다.
- [0032] 본 발명의 흡수성 수치는 생리 식염수에 대한 보수능이 35g/g 이상(즉, 보수능의 하한값이 35g/g)이다. 또한, 이 측정 방법은 실시예의 항에서 상세히 서술한다.
- [0033] 본 발명의 흡수성 수치는 생리 식염수에 대한 보수능이 35g/g 이상이기 때문에, 즉, 상기 (1)에서 규정되는 요건을 충족하기 때문에 흡수 성능이 좋고, 흡수성 물품에 이용한 경우에, 보다 우수한 흡수 성능을 흡수성 물품에 부여할 수 있다. 흡수성 수치가 보다 우수한 흡수 성능을 가질 수 있는 관점에서, 보수능의 하한값은 40g/g인 것이 바람직하고, 45g/g인 것이 보다 바람직하다.
- [0034] 또한, 보수능의 상한값은 예를 들면, 100g/g로 할 수 있고, 바람직하게는 90g/g이고, 더욱 바람직하게는 80g/g이다.
- [0035] 본 발명의 흡수성 수치는 4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능이 10mL/g 이상(즉, 4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능의 하한값이 10mL/g)이다. 또한, 이 측정 방법은 실시예의 항에서 상세히 서술한다.
- [0036] 본 발명의 흡수성 수치는 4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능이 10mL/g 이상이기 때문에, 즉, 상기 (2)에서 규정되는 요건을 충족하기 때문에 하중 하에서의 흡수량이 충분하고, 각종 용도로의 적용이 용이해진다. 흡수성 수치는 보다 우수한 흡수 성능을 가질 수 있는 관점에서, 4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능의 하한값은 13mL/g인 것이 바람직하고, 15mL/g인 것이 보다 바람직하다. 또한, 4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능의 상한값은 예를 들면, 40mL/g로 할 수 있고, 바람직하게는 35mL/g이고, 보다 바람직하게는 30mL/g이다.
- [0037] 본 발명의 흡수성 수치는 초기의 겔 점도가 3000mPa·s 이상(즉, 초기의 겔 점도의 하한값이 3000mPa·s)이다. 또한, 이 측정 방법은 실시예의 항에서 상세히 서술한다.
- [0038] 본 발명의 흡수성 수치는 초기의 겔 점도가 3000mPa·s 이상, 즉, 상기 (3)에서 규정되는 요건을 충족하기 때문에 사용감이 우수하고, 또한 보다 우수한 흡수 성능을 가지는 흡수성 물품을 제조하기 쉽다. 이 관점에서, 초기의 겔 점도의 하한값은 3500mPa·s인 것이 바람직하고, 4000mPa·s인 것이 보다 바람직하다.
- [0039] 초기의 겔 점도의 상한값은 예를 들면, 20000mPa·s로 할 수 있고, 바람직하게는 15000mPa·s이고, 보다 바람직하게는 13000mPa·s이고, 더욱 바람직하게는 9000mPa·s이다.

- [0040] 본 발명의 흡수성 수지는 겔 분해 지수가 0.60 이하(즉, 겔 분해 지수의 상한값이 0.60)이다. 또한, 이 측정 방법은 실시예의 항에서 상세히 서술한다.
- [0041] 본 발명의 흡수성 수지는 상기 식(I)에 의해 나타나는 겔 분해 지수가 0.60 이하이기 때문에, 즉, 상기 (4)에서 규정되는 요건을 충족하기 때문에 흡수 후의 분해가 빠르다(우수한 자기 분해 특성을 가진다). 이와 같은 흡수성 수지를 포함하는 흡수성 물품 등은 리사이클 및 폐기 등을 하기 쉬워서, 에코 프렌들리(ecofriendliness)의 관점에서 바람직하다. 상기 겔 분해 지수의 상한값은 0.55인 것이 바람직하고, 0.50인 것이 보다 바람직하다. 또한, 겔 분해 지수의 하한값은 예를 들면, 0.01이고, 바람직하게는 0.1이다.
- [0042] 본 발명의 흡수성 수지는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체(이하, 단순히 중합체라 부르는 경우가 있다)가 후가교제로 가교된 구조를 가진다.
- [0043] 흡수성 수지는 후가교제로 가교된 구조를 가짐으로써 흡수성 수지의 표면 근처의 가교 밀도가 높아진다.
- [0044] 중합체의 내부는 가교 구조를 가지고 있다. 이 내부의 가교 구조는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체가 중합할 때에 형성되는 것이다. 이 가교 구조의 가교 밀도는 수용성 불포화 단량체를 중합시킬 때, 상기한 후가교제와 동일 또는 별종의 가교제를 이용함으로써 보다 높게 할 수 있다. 이하, 중합체 내부의 가교에 이용되는 가교제를 후가교제와 구별하기 위해, 내부 가교제라 부른다. 사용할 수 있는 내부 가교제의 예에 대해서는, 후기 "2. 흡수성 수지의 제조 방법"의 항에서 상세히 서술한다.
- [0045] 수용성 에틸렌성 불포화 단량체로서는, 예를 들면, 일반적인 흡수성 수지에 사용될 수 있는 공지의 단량체가 널리 적용될 수 있다.
- [0046] 수용성 에틸렌성 불포화 단량체는 예를 들면, (메타)아크릴산(본 명세서에 있어서는, "아크릴" 및 "메타크릴"을 합쳐서 "(메타)아크릴"로 표기한다. 이하, 동일) 및 그 염; 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸프로판설폰산 및 그 염; (메타)아크릴아미드, N, N-디메틸(메타)아크릴아미드, 2-히드록시에틸(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 그 4급화물 등을 들 수 있다. 이들의 수용성 에틸렌성 불포화 단량체는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여(공중합시켜서) 이용해도 좋다. 그 중에서도, 공업적으로 입수가 용이한 점에서, (메타)아크릴산 및 그 염, (메타)아크릴아미드, N, N-디메틸아크릴아미드가 바람직하고, (메타)아크릴산 및 그 염이 보다 바람직하다.
- [0047] 이들의 수용성 에틸렌성 불포화 단량체로서, 아크릴산 및 그 염을 이용하는 경우, 아크릴산 및 그 염은 주요 수용성 에틸렌성 불포화 단량체로서, 총 수용성 에틸렌성 불포화 단량체에 대하여 70~100몰% 이용되는 것이 바람직하다.
- [0048] 또한, 상기의 수용성 에틸렌성 불포화 단량체는 역상 현탁 중합할 때에 탄화수소 분산매 중에서의 분산 효율을 상승시키기 위해 수용액으로 하여 이용해도 좋다. 이와 같은 수용액 중에서의 상기의 단량체의 농도는 특별히 한정되지는 않지만, 통상 20질량% 이상 포화 농도 이하로 하면 좋고, 25~70질량%가 바람직하고, 30~55질량%가 보다 바람직하다.
- [0049] 수용성 에틸렌성 불포화 단량체가 (메타)아크릴산, 2-(메타)아크릴아미드-2-메틸프로판설폰산 등과 같이 산기를 가지는 경우, 필요에 따라서 그 산기가 미리 알칼리성 중화제에 의해 중화된 것을 이용해도 좋다. 이와 같은 알칼리성 중화제로서는, 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 수산화나트륨, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 수산화칼륨, 탄산칼륨 등의 알칼리 금속염; 암모니아 등을 들 수 있다. 특히, 이들의 알칼리성 중화제는 중화 조작을 간편하게 하기 위해, 수용액의 상태로 하여 이용해도 좋다. 상기의 알칼리성 중화제는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다.
- [0050] 알칼리성 중화제에 의한 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중화도에 대해서는, 특별히 한정되지 않지만, 얻어지는 흡수성 수지의 침투압을 높임으로써 흡수 성능을 높이고, 또한 잉여의 알칼리성 중화제의 존재에 기인하는 안전성 등에 문제가 발생하지 않도록 하기 위해, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체가 가지는 모든 산기에 대한 중화도로 하고, 통상 10~100몰%가 바람직하고, 30~80몰%가 보다 바람직하다.
- [0051] 후가교제의 종류로서는, 예를 들면, 흡수성 수지에 사용될 수 있는 공지의 후가교제가 널리 적용될 수 있다.
- [0052] 후가교제는 반응성 관능기를 2개 이상 가지는 화합물을 사용할 수 있다. 후가교제의 구체예로서는, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1, 4-부탄디올, 트리메틸올프로판, 글리세린, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리옥시프로필렌글

리콜, 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-톨릴렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 이소시아네이트 화합물; 3-메틸-3-옥세탄메탄올, 3-에틸-3-옥세탄메탄올, 3-부틸-3-옥세탄메탄올, 3-옥세탄메탄올, 3-에틸-3-옥세탄메탄올, 3-부틸-3-옥세탄메탄올 등의 옥세탄 화합물; 1, 2-에틸렌비스옥사졸린 등의 옥사졸린 화합물; 에틸렌카보네이트 등의 카보네이트 화합물; 비스[N, N-디(β -히드록시에틸)]아디프아미드 등의 히드록시알킬아미드 화합물을 들 수 있다. 이들 중에서도, (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)에틸렌글리콜트리글리시딜에테르, (폴리)글리세린디글리시딜에테르, (폴리)글리세린트리글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)글리세롤폴리글리시딜에테르 등의 폴리글리시딜 화합물이 특히 바람직하다. 이들의 후가교제는 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 병용해도 좋다.

[0053] 본 발명의 흡수성 수지의 중위 입자 직경은 예를 들면, 100~1000 μm 이고, 바람직하게는 200~800 μm 이고, 보다 바람직하게는 250~600 μm 이고, 더욱 바람직하게는 300~500 μm 이다.

[0054] 본 발명의 흡수성 수지의 형상은 예를 들면, 구형상, 분쇄 형상, 과립상, 타원 구형상, 비늘 형상, 막대 형상, 괴상(塊狀) 등의 형상이어도 좋다.

[0055] 본 발명의 흡수성 수지의 생리 식염수에 대한 흡수 속도는 예를 들면, 30초 이상이고, 바람직하게는 50초 이상이고, 보다 바람직하게는 70초 이상이다. 또한, 이 측정 방법은 실시예의 항에서 상세히 서술한다.

[0056] 2. 흡수성 수지의 제조 방법

[0057] 본 발명의 흡수성 수지는 예를 들면, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체를 중합하는 공정(중합 공정)과, 해당 중합체로부터 수분을 제거하는 공정(건조 공정)과, 해당 중합체를 후가교제로 처리하는 공정(후가교 공정)을 포함하는 제조 방법에 의하여 제조할 수 있다. 이하, 본 발명의 흡수성 수지의 제조 방법에 대하여 상세히 서술한다.

[0058] (중합 공정)

[0059] 중합 공정은 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하고, 중합체를 얻는 공정이다. 중합 방법은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 역상 현탁 중합법, 수용액 중합법, 유화 중합법 등을 들 수 있다. 제조 공정의 간편함 및 우수한 흡수 성능 등을 가지는 흡수성 수지를 얻기 쉬운 점 및 상기 (1) 내지 (4)에서 규정되는 요건을 용이하게 만족할 수 있는 점을 고려하면, 역상 현탁 중합법을 채용하는 것이 바람직하다.

[0060] 역상 현탁 중합이란, 예를 들면, 분산매 중, 분산 안정제의 존재 하, 상기 분산매에 난용성의 단량체를 현탁시켜서 중합시키는 방법이다.

[0061] 역상 현탁 중합에서 이용되는 분산매로서, 탄화수소 분산매를 이용할 수 있다. 탄화수소 분산매는 n-헥산, n-헵탄, n-옥탄, 리그로인 등의 지방족 탄화수소; 시클로펜탄, 메틸시클로펜탄, 시클로헥산, 메틸시클로헥산 등의 지환족 탄화수소; 및 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 탄화수소 등을 들 수 있다. 이들의 분산매 중에서도, 공업적으로 입수가 용이하고, 품질이 안정되어 있으며, 더욱 저가이기 때문에 n-헥산, n-헵탄 및 시클로헥산이 적합하게 이용된다. 이들의 분산매는 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 이용해도 좋다. 분산매로서, 예를 들면, 혼합 용제로서 알려지는 Exxsol Heptane(엑손 모빌사제: 헵탄 및 이성체의 탄화수소)이나 Nappar6(엑손 모빌사제: 시클로헥산 및 이성체의 탄화수소) 등을 사용할 수 있다.

[0062] 역상 현탁 중합에서 사용할 수 있는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체는 상기의 "1. 흡수성 수지"의 항에서 설명한 수용성 에틸렌성 불포화 단량체와 동일하다.

[0063] 역상 현탁 중합에서는 필요에 따라서 증점제를 사용할 수 있다. 증점제로서는, 예를 들면, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산(부분)중화물, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴아미드, 폴리에틸렌이민, 텍스트린, 알긴산나트륨, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌옥사이드 등을 이용할 수 있다.

[0064] 역상 현탁 중합에서 사용하는 분산 안정제로서는, 계면 활성제를 이용하면 좋고, 예를 들면, 수크로오스 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비탄 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌글리세린 지방산 에스테르, 소르비톨 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌소르비톨 지방산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬에테르, 폴리옥시에틸렌알킬페닐에테르, 폴리옥시에틸렌 피마자유, 폴리옥시에

틸렌 경화 피마자유, 알킬알릴포름알데히드 축합 폴리옥시에틸렌에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌블록코 폴리머, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필알킬에테르, 폴리에틸렌글리콜 지방산 에스테르, 알킬글루코시드, N-알킬 글루콘아미드, 폴리옥시에틸렌 지방산 아미드, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리옥시에틸렌알킬에테르의 인산에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르의 인산에스테르 등을 이용할 수 있다. 그 중에서도, 단량체의 분산 안정성의 면에서, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 수크로오스 지방산 에스테르 등이 바람직하다. 이들의 계면 활성제는 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0065] 계면 활성제의 사용량은 탄화수소 분산매 중에서의 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 분산 상태를 양호하게 유지하고, 또한 사용량에 알맞은 분산 효과를 얻기 위해, 제 1단체의 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.1~30질량부, 보다 바람직하게는 0.3~20질량부로 된다.

[0066] 또한, 분산 안정제로서, 계면 활성제와 함께 고분자계 분산제를 병용해도 좋다. 사용할 수 있는 고분자계 분산제로서는, 무수 말레인산 변성 폴리에틸렌, 무수 말레인산 변성 폴리프로필렌, 무수 말레인산 변성 에틸렌·프로필렌 공중합체, 무수 말레인산 변성 EPDM(에틸렌·프로필렌·디엔·터폴리머), 무수 말레인산 변성 폴리부타디엔, 무수 말레인산·에틸렌 공중합체, 무수 말레인산·프로필렌 공중합체, 무수 말레인산·에틸렌·프로필렌 공중합체, 무수 말레인산·부타디엔 공중합체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌·프로필렌 공중합체, 산화형 폴리에틸렌, 산화형 폴리프로필렌, 산화형 에틸렌·프로필렌 공중합체, 에틸렌·아크릴산 공중합체, 에틸셀룰로오스, 에틸히드록시에틸셀룰로오스 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 단량체의 분산 안정성의 면에서, 무수 말레인산 변성 폴리에틸렌, 무수 말레인산 변성 폴리프로필렌, 무수 말레인산 변성 에틸렌·프로필렌 공중합체, 무수 말레인산·에틸렌 공중합체, 무수 말레인산·프로필렌 공중합체, 무수 말레인산·에틸렌·프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌·프로필렌 공중합체, 산화형 폴리에틸렌, 산화형 폴리프로필렌, 산화형 에틸렌·프로필렌 공중합체 등이 바람직하다. 이들의 고분자계 분산제는 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0067] 고분자계 분산제의 사용량은 탄화수소 분산매 중에서의 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 분산 상태를 양호하게 유지하고, 또한 사용량에 알맞은 분산 효과를 얻기 위해, 제 1단체의 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 100질량부에 대하여 바람직하게는 0.1~30질량부, 보다 바람직하게는 0.3~20질량부로 된다.

[0068] 중합 공정에서는 예를 들면, 공지의 중합 개시제를 널리 사용할 수 있다. 래디컬 중합 개시제로서는, 예를 들면, 과황산칼륨, 과황산암모늄, 과황산나트륨 등의 과황산염류; 메틸에틸케톤퍼옥시드, 메틸이소부틸케톤퍼옥시드, 디-t-부틸퍼옥시드, t-부틸퀴닐퍼옥시드, 과산화수소 등의 과산화물류; 및 2, 2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드) 2염산염, 2, 2'-아조비스[2-(N-페닐아미도)프로판] 2염산염, 2, 2'-아조비스[2-(N-알릴아미도)프로판] 2염산염, 4, 4'-아조비스(4-시아노발레르산) 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다.

[0069] 래디컬 중합 개시제는 단독으로 이용해도 좋지만, 상기 (1) 내지 (4)의 조건을 만족하기 쉬운 이유에서, 2종 이상을 조합하는 편이 바람직하다. 예를 들면, 과황산칼륨 등의 과황산염류와, 2, 2'-아조비스(2-아미디노프로판) 2염산염 등의 아조 화합물을 병용할 수 있다.

[0070] 래디컬 중합 개시제는 아황산나트륨, 아황산수소나트륨, 황산제1철, L-아스코르브산 등의 환원제와 병용하여 레독스 중합 개시제로 할 수도 있다.

[0071] 중합 공정에서 사용하는 래디컬 중합 개시제의 사용량의 하한값은, 사용하는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 1몰에 대하여 예를 들면, 0.01밀리몰인 것이 바람직하고, 0.05밀리몰인 것이 보다 바람직하다. 또한, 래디컬 중합 개시제의 상한값은, 사용하는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 1몰에 대하여 20밀리몰인 것이 바람직하고, 10밀리몰인 것이 보다 바람직하다. 래디컬 중합 개시제를 이 범위로 사용함으로써 상기 (1) 내지 (4)의 조건을 만족하기 쉬워진다.

[0072] 중합 공정에서는 필요에 따라서 연쇄 이동제도 사용할 수 있다. 연쇄 이동제로서는, 차아인산염류, 티올류, 티올산류, 제 2급 알코올류, 아민류 등이 예시된다.

[0073] 중합 공정에서는 필요에 따라서 내부 가교제를 사용할 수 있다.

[0074] 내부 가교제로서는, 중합성 불포화기를 2개 이상 가지는 화합물을 들 수 있다. 내부 가교제의 구체예로서, (폴리)에틸렌글리콜[본 명세서에 있어서, 예를 들면, "폴리에틸렌글리콜"과 "에틸렌글리콜"을 합쳐서 "(폴리)에틸렌글리콜"로 표기한다. 이하, 동일], (폴리)프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세린폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리옥시프로필렌글리콜 및 (폴리)글리세린 등의 폴리올류의 디 또는 트리(메타)아크릴산에스테르류; 상기의 폴리올과 말레인산 및 푸마르산 등의 불포화산류를 반응시켜서 얻어지는

불포화 폴리에스테르류; N, N'-메틸렌비스(메타)아크릴아미드 등의 비스아크릴아미드류; 폴리에폭시드와 (메타)아크릴산을 반응시켜서 얻어지는 디 또는 트리(메타)아크릴산에스테르류; 톨릴렌디이소시아네이트나 헥사메틸렌디이소시아네이트 등의 폴리이소시아네이트와 (메타)아크릴산히드록시에틸을 반응시켜서 얻어지는 디(메타)아크릴산카르바미에스테르류; 알릴화 전분; 알릴화 셀룰로오스; 디알릴프탈레이트; N, N', N''-트리알릴이소시아누레이트; 디비닐벤젠 등을 들 수 있다.

[0075] 또한, 내부 가교제로서, 상기 중합성 불포화기를 2개 이상 가지는 화합물 외에, (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜 에테르, (폴리)프로필렌글리콜디글리시딜에테르 및 (폴리)글리세린디글리시딜에테르 등의 글리시딜기 함유 화합물; (폴리)에틸렌글리콜, (폴리)프로필렌글리콜, (폴리)글리세린, 펜타에리스리톨, 에틸렌디아민, 폴리에틸렌아민, 글리시딜(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들 내부 가교제는 2종류 이상을 병용해도 좋다. 이들 중에서는, 저온에서의 반응성이 우수해 있는 관점에서, (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜디글리시딜에테르 및 (폴리)글리세린디글리시딜에테르 및 N, N'-메틸렌비스아크릴아미드가 바람직하다.

[0076] 내부 가교제의 사용량은 상기 (1) 내지 (4)의 조건을 만족하기 쉬운 이유에서, 그 하한값은, 사용하는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 1몰에 대하여 0.0001밀리몰인 것이 바람직하고, 0.0005밀리몰인 것이 보다 바람직하고, 0.001밀리몰인 것이 더욱 바람직하고, 0.01밀리몰인 것이 특히 바람직하다. 또한, 내부 가교제의 사용량의 상한값은, 사용하는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 1몰에 대하여 5밀리몰인 것이 바람직하고, 0.5밀리몰인 것이 보다 바람직하고, 0.05밀리몰인 것이 더욱 바람직하다.

[0077] 중합 반응의 온도는 래디컬 중합 개시제의 종류 및 사용량 등에 따라서 적절히 설정할 수 있고, 예를 들면, 20~110℃로 하면 좋고, 바람직하게는 40~90℃로 할 수 있다. 반응 시간은 예를 들면, 0.1시간 이상 4시간 이하로 설정할 수 있다.

[0078] 역상 현탁 중합의 중합 공정은 예를 들면, 고분자 분산 안정제가 용해된 분산매 중에 필요에 따라서 중화 처리한 수용성 에틸렌성 불포화 단량체, 증점제, 래디컬 중합 개시제 및 내부 가교제를 포함하는 수용액을 추가하고, 이어서, 계면 활성제를 추가함으로써 현탁 상태를 만들어내어서 실시할 수 있다. 또한, 각 원료의 첨가하는 순서는 이에 한정되지 않는다.

[0079] 수용성 에틸렌성 불포화 단량체가 중합하여 중합체가 생성된다. 예를 들면, 역상 현탁 중합에서는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체가 분산된 슬러리가 얻어진다.

[0080] 역상 현탁 중합은 1단으로 실시해도 좋고, 또는 2단 이상의 다단으로 실시해도 좋다. 그 단수(段數)는 생산성을 높이는 관점에서, 2~3단인 것이 바람직하다.

[0081] 2단 이상의 역상 현탁 중합을 실시하는 경우에는, 상기한 방법으로 1단계의 역상 현탁 중합을 실시한 후, 1단계의 중합 공정에서 얻어진 반응 혼합물에 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 첨가하여 혼합해서, 1단계와 동일한 방법으로 2단계 이후의 역상 현탁 중합을 실시하면 좋다. 2단계 이후의 각 단계에서의 역상 현탁 중합에서는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 외에, 래디컬 중합 개시제와, 필요에 따라서 첨가하는 내부 가교제를, 2단계 이후의 각 단계에서의 역상 현탁 중합 시에 첨가하는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 양을 기준으로 하여 상기한 수용성 에틸렌성 불포화 단량체에 대한 각 성분의 몰비의 범위 내에서 첨가하고, 상기한 방법과 동일한 조건으로 역상 현탁 중합을 실시하면 좋다.

[0082] 또한, 역상 현탁 중합을 다단으로 실시하는 경우, 상기 (1) 내지 (4)의 조건을 만족하기 쉬워지는 관점에서, 역상 현탁 중합에서 사용한 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 1몰당, 중합 개시제의 총량 및 내부 가교제의 사용량의 총량을 각각 상기한 범위 내로 되도록 하는 것이 바람직하다.

[0083] (건조 공정)

[0084] 건조 공정은 외부로부터 열 등의 에너지를 중합체에 추가함으로써 상기 중합 공정에서 얻어진 중합체로부터 수분을 제거하는 공정이다. 예를 들면, 역상 현탁 중합의 경우, 건조 공정에서는 상기 중합 공정에서 얻어진 중합체(함수 겔)가 탄화수소 분산매에 분산된 상태로 공비 증류를 실시함으로써 중합체로부터 물, 탄화수소 분산매 등을 제거할 수 있다. 건조 공정은 상압 하에서도, 감압 하에서 실시해도 좋고, 건조 효율을 높이기 위해, 질소 등의 기류 하에서 실시해도 좋다. 건조 공정이 상압인 경우, 건조 온도는 70~250℃가 바람직하고, 80~180℃가 보다 바람직하고, 80~140℃가 더욱 바람직하고, 90~130℃가 특히 바람직하다. 감압 하의 경우에 있어서, 건조 온도는 40~160℃가 바람직하고, 50~120℃가 보다 바람직하다.

[0085] 건조 공정을 실시함으로써 후술의 후가교 공정 전에서의 중합체의 함수율을 조정할 수 있다. 또한, 건조 공정

은 후술하는 후가교 공정과 동시에 실시해도 좋다.

- [0086] (후가교 공정)
- [0087] 후가교 공정은 상기 중합 공정에서 얻어진 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체를 후가교제로 처리하는 공정이다.
- [0088] 후가교제의 종류로서는, 상기의 "1. 흡수성 수지"의 항에서 설명한 후가교제와 동일한 종류를 예시할 수 있다.
- [0089] 중합체를 후가교제로 처리하는 방법으로서, 예를 들면, 후가교제와 용매를 혼합하여 후가교제를 포함하는 처리액을 조제하고, 이 처리액과 중합체를 접촉시킴으로써 중합체를 후가교제로 처리할 수 있다.
- [0090] 후가교제를 포함하는 처리액을 조제하기 위한 용매는 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 후가교제의 용해성이 우수한 친수성 유기 용매를 사용할 수 있다. 해당 용매로서는, 물 외에, 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올, 프로필렌글리콜 등의 저급 알코올류; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 디에틸에테르, 디옥산, 테트라히드로푸란 등의 에테르류; N, N-디메틸포름아미드 등의 아미드류; 디메틸설포사이드 등의 설폭사이드류 등을 들 수 있다. 이들 친수성 유기 용매는 각각 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 병용, 또는 물과의 혼합 용매로서 사용해도 좋다.
- [0091] 상기 처리액은 예를 들면, 후가교제를 용매에 용해시킴으로써 조제할 수 있다. 후가교제와 용매의 혼합 비율은 특별히 한정되지 않고, 예를 들면, 용매 100질량부당, 후가교제를 0.1~10질량부로 할 수 있다.
- [0092] 중합체와, 상기 처리액의 접촉은 예를 들면, 중합체와, 상기 처리액을 적절한 방법으로 혼합시킴으로써 실시할 수 있다. 예를 들면, 중합체를 용기 내에서 그대로 또는 상기의 탄화수소 분산매 중에서 교반하면서 처리액을 첨가하는 방법을 채용할 수 있다.
- [0093] 후가교제의 사용량은 상기 (1) 내지 (4)의 조건을 만족하기 쉬운 이유에서, 그 하한값은, 후가교되는 중합체를 구성하는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 1몰에 대하여 0.01밀리몰인 것이 바람직하고, 0.05밀리몰인 것이 보다 바람직하고, 0.1밀리몰인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 그 상한값은 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 1몰에 대하여 10밀리몰인 것이 바람직하고, 5밀리몰인 것이 보다 바람직하고, 2밀리몰인 것이 더욱 바람직하다.
- [0094] 또한, 상기 (1) 내지 (4)의 조건을 만족하기 쉬운 이유에서, 후가교제는 저함수율인 중합체에 첨가되는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 후가교제는 중합체가 100질량% 미만의 수분을 포함한 상태로 첨가되는 것이 바람직하고, 50질량% 이하의 수분을 포함한 상태로 첨가되는 것이 보다 바람직하고, 10질량% 이하의 수분을 포함한 상태로 첨가되는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 중합체의 함수율은 후가교제를 첨가하기 직전에서의 중합체에 포함되는 수분의 비율이다. 또한, 함수율의 측정 방법을 후술의 실시예에 기재한다.
- [0095] 중합체의 함수율의 하한값은 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 0.01질량%이고, 보다 바람직하게는 0.05질량%이고, 더욱 바람직하게는 0.1질량%이다.
- [0096] 또한, 중합체의 함수율은 상기한 건조 공정에 의해 조정하는 것이 가능하다.
- [0097] 후가교 공정에서의 반응 온도(즉, 중합체를 후가교제로 처리하는 온도)는 50~250℃가 바람직하고, 60~180℃가 보다 바람직하고, 60~140℃가 더욱 바람직하다. 또한, 상기 후가교의 반응 시간(즉, 상기 반응 온도에서 중합체를 후가교제로 처리하는 시간)은 반응 온도, 후가교제의 종류 및 사용량 등에 따라서 다르기 때문에 일률적으로는 결정할 수 없지만, 통상, 1~300분간, 바람직하게는 5~200분간이다.
- [0098] 또한, 중합 공정 이후, 흡수성 수지에 제반 성능을 부여하기 위해, 목적에 따른 첨가제를 배합해도 좋다. 이와 같은 첨가제로서는, 무기 분말, 계면 활성제, 산화제, 환원제, 금속 킬레이트제, 래디컬 연쇄 금지제, 산화 방지제, 항균제, 소취제 등을 들 수 있다. 예를 들면, 흡수성 수지 100중량부에 대해, 무기 분말로서 0.05~5질량부의 비정질 실리카를 첨가함으로써 흡수성 수지의 유동성을 향상시킬 수 있다.
- [0099] 3. 흡수성 물품
- [0100] 본 발명에 관련되는 흡수성 수지를 이용한 흡수체는 흡수성 수지와 친수성 섬유로 구성되어 있다. 흡수체의 구성으로서, 예를 들면, 흡수성 수지와 친수성 섬유를 균일한 조성으로 되도록 혼합함으로써 얻어지는 혼합 분산체, 층형상의 친수성 섬유의 사이에 흡수성 수지가 끼워진 샌드위치 구조체, 흡수성 수지와 친수성 섬유를 티슈로 감싼 구조체 등을 들 수 있지만, 본 발명은 이러한 예시에 한정되는 것은 아니다.
- [0101] 흡수체에는 다른 성분, 예를 들면, 흡수체의 형태 유지성을 높이기 위한 열융착성 합성 섬유, 핫멜트 접착제,

접착성 에멀션 등의 접착성 바인더가 첨가되어 있어도 좋다.

- [0102] 친수성 섬유로서는, 예를 들면, 목재로부터 얻어지는 면형상 펄프, 메커니컬 펄프, 케미컬 펄프, 세미 케미컬 펄프 등의 셀룰로오스 섬유, 레이온, 아세테이트 등의 인공 셀룰로오스 섬유, 친수화 처리된 폴리아미드, 폴리에스테르, 폴리올레핀 등의 합성 수지로 이루어지는 섬유 등을 들 수 있다.
- [0103] 상기한 본 발명의 흡수체를, 액체가 통과할 수 있는 액체 투과성 시트(튼 시트)와, 액체가 통과할 수 없는 액체 불투과성 시트(백 시트)의 사이에 지지함으로써 흡수성 물품으로 할 수 있다. 액체 투과성 시트는 신체와 접촉하는 측에 배치되고, 액체 불투과성 시트는 신체와 접하는 반대측에 배치된다.
- [0104] 액체 투과성 시트로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르 등의 섬유로 이루어지는, 에어스루형, 스펀 본드형, 케미컬 본드형, 니들 펀치형 등의 부직포 및 다공질의 합성 수지 시트 등을 들 수 있다.
- [0105] 액체 불투과성 시트로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등의 수지로 이루어지는 합성 수지 필름 등을 들 수 있다.
- [0106] 흡수성 물품의 종류는 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 일회용 기저귀, 생리용 냅킨, 실금 패드 등의 위생 재료, 애완동물용의 소변 흡수 재료 등을 비롯하여, 패킹재 등의 토목 건축용 자재, 드립 흡수제, 보냉제 등의 식품 선도 유지용 재료, 토양용 보수재(保水材) 등의 농원예용 물품, 지수재(止水材) 등을 들 수 있다.
- [0107] 실시예
- [0108] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예의 양태에 한정되는 것은 아니다.
- [0109] [실시예 1]
- [0110] (역상 현탁 중합에 의한 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체의 제조)
- [0111] 환류 냉각기, 적하 깔때기, 질소가스 도입관 및 날개 직경 50mm의 4매 경사 패들 날개를 2단으로 가지는 교반 날개를 구비한 내경 110mm이고, 2L 용적의 원형 저면 원통형 세퍼러블 플라스크를 준비했다. 이 플라스크에 탄화수소 분산매로서 n-헵탄 300g을 넣고, 수크로오스테아린산에스테르(미즈비시 화학 푸드 주식회사, 료토 슈거 에스테르S-370) 0.74g, 무수 말레인산 변성 에틸렌-프로필렌 공중합체(미츠이 화학 주식회사, 하이왁스 1105A) 0.74g을 첨가하고, 교반하면서 가온 용해한 후, 55℃까지 냉각했다.
- [0112] 한편, 500mL 용적의 삼각 플라스크에 80질량%의 아크릴산 수용액 92g(1.02몰)을 넣고, 외부로부터 냉각하면서 30질량%의 수산화나트륨 수용액 102.2g을 적하하여 75몰%의 중화를 실시했다. 그곳에 증점제로서 히드록실에틸 셀룰로오스 0.092g(스미토모 세이카 주식회사, HEC AW-15F), 아조 화합물로서, 2, 2'-아조비스(2-아미디노프로판) 2염산염 0.055g(0.204밀리몰), 과황산염으로서 과황산칼륨 0.009g(0.034밀리몰), 내부 가교제로서 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.005g(0.026밀리몰) 및 이온 교환수 48.0g을 추가하여 용해하고, 제 1단계의 중합 공정용의 모노머 수용액을 조제했다.
- [0113] 해당 모노머 수용액을 상기 세퍼러블 플라스크에 첨가하여 계내(반응이 실시되는 용기 내를 말한다. 이하, 같음.)를 질소로 충분히 치환한 후, 플라스크를 70℃의 수욕에 침지하여 승온하고, 중합 반응을 10분간 실시함으로써 제 1단계의 반응 혼합물을 얻었다.
- [0114] 한편, 별도의 500mL 용적의 삼각 플라스크에 80질량%의 아크릴산 수용액 128.8g(1.43몰)을 넣고, 외부로부터 냉각하면서 30질량%의 수산화나트륨 수용액 143.1g을 적하하여 75몰%의 중화를 실시했다. 그곳에 아조계 화합물로서 2, 2'-아조비스(2-아미디노프로판) 2염산염 0.077g(0.285밀리몰), 과산화물로서 과황산칼륨 0.013g(0.048밀리몰), 내부 가교제로서 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.012g(0.069밀리몰) 및 이온 교환수 12.5g을 추가하여 용해하고, 제 2단계의 중합 공정용의 모노머 수용액을 조제했다. 상기의 제 1단계의 반응 혼합물을 25℃로 냉각한 후, 상기 제 2단계의 모노머 수용액의 전량을 제 1단계의 반응 혼합물에 첨가하여 계내를 질소로 치환하면서 25℃에서 30분간 유지했다. 그후, 다시 플라스크를 70℃의 수욕에 침지하여 승온하고, 제 2단계의 중합 반응을 5분간 실시함으로써 제 2단계의 반응 혼합물을 얻었다.
- [0115] 또한, 제 1단계와 제 2단계의 중합 공정에서 사용한 에틸렌성 불포화 단량체(아크릴산)의 양은 합계 2.45밀리몰이고, 내부 가교제(에틸렌글리콜디글리시딜에테르)의 양은 합계 0.017g(0.095밀리몰)이었다. 내부 가교제의 사용량은 제 1단계와 제 2단계의 중합 공정에서 사용한 에틸렌성 불포화 단량체(아크릴산) 1몰에 대하여 0.0388밀리몰이었다.

- [0116] 125℃의 유욕에서 제 2단계의 반응 혼합물을 승온하고, n-헥탄과 물의 공비 증류에 의해 n-헥탄을 환류하면서 255g의 물을 계외로 빼낸 후, 킬레이트제로서 디에틸렌트리아민5아세트산·5나트륨염의 4.5% 수용액 5.89g(0.53밀리몰)을 첨가하고, n-헥탄을 증발시켜서 중합물을 얻었다. 얻어진 중합물을 간극 850 μ m의 체에 통과시키고, 구형상 입자가 응집된 2차 입자의 형태의 중합체 236.6g을 얻었다.
- [0117] (후가교 공정)
- [0118] 다음으로, 100mL 비커에 프로필렌글리콜 10g, 이온 교환수 30g, 이소프로판올 10g 및 후가교제로서 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.5g(2.87밀리몰)을 넣고, 마그네틱 교반 막대(8mm ϕ ×30mm의 링을 구비하지 않음)를 사용하여 5분간 교반함으로써 후가교제를 함유하는 처리액 50.5g을 조제했다.
- [0119] 한편, 날개 직경 90mm인 불소 수지제 닷형(璇型) 교반 날개를 구비한 내경 110mm이고, 2L 용적의 원형 저면 원통형 세퍼러블 플라스크에 상기 중합체 30g을 넣고, 500rpm으로 교반하면서 상기 처리액 1.12g(후가교제인 에틸렌글리콜디글리시딜에테르를 0.0636밀리몰 포함한다)을 해당 세퍼러블 플라스크에 적하했다. 또한, 후가교제는 중합체가 흡수율 8%의 상태로 첨가했다. 흡수율의 측정 방법은 다음 항에서 상세히 서술한다. 후가교제의 첨가량은 후가교되는 중합체를 구성하는 에틸렌성 불포화 단량체(아크릴산) 1몰에 대하여 0.21밀리몰이었다. 적하 종료로부터 1분간 교반한 후, 중합체를 꺼냈다. 해당 중합체를 불소 수지 코팅된 저면 26×20cm이고, 깊이 약 5cm의 트레이에 펼치고, 이 트레이를 180℃로 설정한 열풍 건조기 내(ADVANTEC사제, FV-320)에 40분간 정치했다. 이에 따라, 중합체를 후가교제에 의하여 가교시키고(후가교 공정에서의 반응 온도는 180℃, 반응 시간은 40분), 목적의 흡수성 수지를 얻었다. 취득한 흡수성 수지에 대하여 0.2질량%의 비정질 실리카(에보닉 테구사제팬 주식회사제, 카플렉스#80)를 혼합하고, 얻어진 흡수성 수지를 하기의 각종 시험 방법에 따라서 평가했다.
- [0120] [흡수율 측정]
- [0121] 중합체 약 2g을 미리 칭량한 알루미늄 포일 케이스(8호)에 정밀 칭량했다($W_A(g)$). 상기 샘플을, 내온을 105℃로 설정한 열풍 건조기(ADVANTEC사제, FV-320)로 2시간 건조시킨 후, 데시케이터 중에서 방랭하여 건조 후의 중합체의 질량($W_B(g)$)을 측정했다. 이하의 식으로부터 중합체의 흡수율을 산출했다.
- [0122]
$$\text{흡수율}(\%) = \frac{W_A - W_B}{W_A} \times 100$$
- [0123] [실시에 2]
- [0124] 후가교 공정에 있어서, 후가교제를 함유하는 처리액의 사용량을 3.36g(후가교제인 에틸렌글리콜디글리시딜에테르를 0.191밀리몰 포함한다)으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 흡수성 수지를 얻었다. 후가교 공정에서의 후가교제의 첨가량은, 사용한 에틸렌성 불포화 단량체(아크릴산) 1몰에 대하여 0.62밀리몰이었다.
- [0125] [실시에 3]
- [0126] 후가교 공정에 있어서, 후가교제를 함유하는 처리액의 사용량을 6.72g(후가교제인 에틸렌글리콜디글리시딜에테르를 0.382밀리몰 포함한다)으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 흡수성 수지를 얻었다. 후가교 공정에서의 후가교제의 첨가량은 후가교되는 중합체를 구성하는 에틸렌성 불포화 단량체(아크릴산) 1몰에 대하여 1.24밀리몰이었다.
- [0127] [비교예 1]
- [0128] 중합체의 흡수율이 높은 상태로 후가교제를 첨가했다. 구체적으로는, 역상 현탁 중합에 있어서, 제 1단계의 중합 공정용의 모노머 수용액을 조제할 때의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.005g을 0.012g(0.069밀리몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 순서로 제 2단계의 반응 혼합물을 얻었다. 또한, 제 1단계와 제 2단계의 중합 공정에서 사용한, 내부 가교제(에틸렌글리콜디글리시딜에테르)의 양은 합계 0.024g(0.138밀리몰)이었다. 내부 가교제의 사용량은 제 1단계와 제 2단계에서 사용한 에틸렌성 불포화 단량체(아크릴산) 1몰에 대하여 0.056밀리몰이었다.
- [0129] 얻어진 제 2단계의 반응 혼합물을 125℃의 유욕에서 승온하고, n-헥탄과 물의 공비 증류에 의해 n-헥탄을 환류하면서 255g의 물을 계외로 빼냈다. 이어서, 킬레이트제로서 디에틸렌트리아민5아세트산·5나트륨염의 4.5% 수용액 5.89g(0.53밀리몰) 및 후가교제로서 에틸렌글리콜디글리시딜에테르의 2% 수용액 4.42g(0.51밀리몰)을 중합체에 첨가하고, 80℃에서 2시간 유지했다. 또한, 후가교제는 중합체가 흡수율 23%의 상태로 첨가했다. 후가교

제의 첨가량은 후가교되는 중합체를 구성하는 에틸렌성 불포화 단량체(아크릴산) 1몰에 대하여 0.21밀리몰이었다. 이후, n-헵탄을 증발시켜서 중합물을 얻었다. 얻어진 중합물을 간극 850 μ m의 체를 통과시키고, 구형상 입자가 응집한 형태의 흡수성 수지 236.6g을 얻었다. 취득한 흡수성 수지에 대하여 0.2질량%의 비정질 실리카(에보닉 데구사 재팬 주식회사제, 카플렉스#80)를 혼합하고, 얻어진 이 흡수성 수지를 하기의 각종 시험 방법에 따라서 평가했다.

[0130] [비교예 2]

[0131] 사용하는 중합 개시제를 1종류로 했다. 구체적으로는, 제 1단계의 중합 공정에서 사용하는 중합 개시제를 과황산칼륨 0.074g(0.272밀리몰), 제 2단계의 중합 공정에서 사용하는 중합 개시제를 과황산칼륨 0.103g(0.381밀리몰)으로 변경한 것 이외는, 실시예 1과 동일한 방법으로 흡수성 수지를 얻었다.

[0132] [비교예 3]

[0133] 사용하는 중합 개시제를 1종류로 하고, 또한 중합체의 함유율이 높은 상태로 후가교제를 첨가했다. 구체적으로는, 제 1단계의 중합 공정에서 사용하는 중합 개시제를 과황산칼륨 0.074g(0.272밀리몰), 제 2단계의 중합 공정에서 사용하는 중합 개시제를 과황산칼륨 0.103g(0.381밀리몰)으로 변경한 것, 후가교제를, 중합체가 함유율 20%의 상태로 첨가한 것 이외는, 비교예 1과 동일한 방법으로 흡수성 수지 236.6g을 얻었다.

[0134] [비교예 4]

[0135] 수용액 중합으로 흡수성 수지를 제작했다. 구체적으로는, 교반기, 교반 날개, 환류 냉각기, 적하 깔때기 및 질소가스 도입관을 구비한 내용적 2리터의 5구 원통형 원형 저면 플라스크에 80질량%의 아크릴산 수용액 92g(1.02몰)을 넣고, 외부로부터 냉각하면서 30질량%의 수산화나트륨 수용액 102.2g을 적하하여 75몰%로 중화하고, 25질량% 아크릴산 부분 중화염 수용액을 조제했다.

[0136] 얻어진 아크릴산 부분 중화염 수용액에 내부 가교제로서 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.013g(0.075밀리몰), 수용성 래디컬 중합 개시제로서 2, 2'-아조비스(2-아미디노프로판) 2염산염 0.055g(0.204밀리몰), 과황산칼륨 0.009g(0.034밀리몰)을 첨가하여 계내를 질소가스로 치환한 후, 50 $^{\circ}$ C의 수욕에서 유지하여 1시간 수용액 중합 반응을 실시했다. 또한, 내부 가교제의 사용량은 에틸렌성 불포화 단량체(아크릴산) 1몰에 대하여 0.074밀리몰이었다.

[0137] 얻어진 중합 반응물을 SUS제 세단기로 조분쇄(粗粉碎)한 후, 140 $^{\circ}$ C의 열풍 건조기에서 1시간 건조시켰다. 이어서, 이 건조물을 로터 스피드밀로 분쇄하고, 간극 850 μ m의 JIS 표준체로 분급하고, 850 μ m 이하의 입자를 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체(90.7g)로서 얻었다.

[0138] 얻어진 중합체를 후가교하는 공정에 있어서, 후가교제를 함유하는 처리액의 사용량을 10.08g(후가교제인 에틸렌글리콜디글리시딜에테르를 0.573밀리몰 포함한다)으로 변경한 것, 실시예 1의 후가교 공정에서의 후가교제 첨가 전에 킬레이트제로서 디에틸렌트리아민5아세트산·5나트륨염의 4.5% 수용액 0.75g(0.067밀리몰) 첨가한 것 이외는, 실시예 1의 후가교 공정과 동일한 방법으로 30g의 중합체에 후가교를 실시하고, 흡수성 수지를 얻었다. 취득한 흡수성 수지에 대하여 0.2질량%의 비정질 실리카(에보닉 데구사 재팬 주식회사제, 카플렉스#80)를 혼합하고, 얻어진 흡수성 수지를 하기의 각종 시험 방법에 따라서 평가했다. 또한, 후가교제는 중합체가 함유율 8%의 상태로 첨가했다. 후가교제의 첨가량은 후가교되는 중합체를 구성하는 에틸렌성 불포화 단량체(아크릴산) 1몰에 대하여 1.84밀리몰이었다.

[0139] (평가 방법)

[0140] 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 흡수성 수지에 대하여, 겔 점도(초기 및 1일 후), 생리 식염수에 대한 보수능, 4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능 및 흡수 속도의 측정을 이하와 같이 실시했다.

[0141] [겔 점도 측정]

[0142] 500mL 비커에 증류수 299g을 추가하고, 마그네틱 교반 막대(8mm ϕ ×30mm의 링을 구비하지 않음)를 사용하여, 600rpm으로 교반했다. 이 교반에 의해 발생하는 소용돌이 중에 흡수성 수지 1.0g을 투입한 후, 소용돌이가 사라져서 액면이 수평으로 될 때까지 교반시켰다. 제작한 300배 팽윤 겔을 실온(25 $^{\circ}$ C)에서 1시간 정치 후의 겔 점도(본 발명에 있어서, 이것을 "초기의 겔 점도"라 한다) 및 90 $^{\circ}$ C의 열풍 건조기(ADVANTEC사제, FV-320)에서 1일간(24시간) 정치 후의 겔 점도(본 발명에 있어서, 이것을 "1일 후의 겔 점도"라 한다) 각각에 대하여 비스메트론(시바우라 시스템사 VS-H1형, 로터 No.5, 회전수 20rpm)을 이용하여 겔 점도 측정을 실시했다. 또한, 겔

점도 측정 시에는 제작한 겔을 200mL 비커에 넣고, 실시했다.

[0143] [생리 식염수에 대한 보수능 측정]

[0144] 평가용의 흡수성 수지 2.0g을 코튼 백 내에 넣은 후, 생리 식염수(0.9% 염화나트륨 수용액) 500g을 코튼 백(코튼 브로드클로스(cotton broadcloth) 60번, 가로 100mm×세로 200mm) 내에 흘려넣는 동시에 전체를 침지시켰다. 코튼 백의 상부를 링 고무로 묶고, 30분간 침지 후, 원심력이 167G로 되도록 설정한 탈수기(국산 원심기 주식회사제, 제품 번호: H-122)를 이용하여 코튼 백을 1분간 탈수하고, 탈수 후의 팽윤 겔을 포함한 코튼 백의 중량(W_c)을 측정했다. 또한, 코튼 백 내에 시료를 넣지 않고 동일한 조작을 실시하여, 코튼 백의 공(空)중량(W_0)을 측정했다. 그리고 이하의 식으로부터 생리 식염수에 대한 보수능을 산출했다.

[0145] 생리 식염수에 대한 보수능(g/g)=($W_c - W_0$)/2.0

[0146] [4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능 측정]

[0147] 도 1에 개략 구성을 도시한 측정 장치(X)를 이용하여 흡수성 수지의 4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능을 측정했다.

[0148] 도 1에 도시한 측정 장치(X)는 뷰렛부(1), 도관(2), 측정대(3), 측정대(3) 상에 놓여진 측정부(4)로 이루어져 있다. 뷰렛부(1)는 뷰렛(10)의 상부에 고무 마개(14), 하부에 공기 도입관(11)과 콕(cock)(12)이 연결되어 있고, 또한, 공기 도입관(11)의 상부에는 콕(13)이 있다. 뷰렛부(1)로부터 측정대(3)까지는 도관(2)이 부착되어 있고, 도관(2)의 직경은 6mm이다. 측정대(3)의 중앙부에는 직경 2mm의 구멍이 뚫려 있고, 도관(2)이 연결되어 있다. 측정부(4)는 원통(40)과, 이 원통(40)의 저부에 부착된 나일론 메시(41)와, 저울추(42)를 가지고 있다. 원통(40)의 내경은 2.0cm이다. 나일론 메시(41)는 200메시(간극 75 μ m)로 형성되어 있다. 그리고 나일론 메시(41) 상에 사전 결정량의 흡수성 수지(5)가 균일하게 살포되어 있다. 저울추(42)는 직경 1.9cm, 질량 119.6g이다. 이 저울추(42)는 흡수성 수지(5) 상에 놓여지고, 흡수성 수지(5)에 대하여 4.14kPa의 하중을 균일하게 추가할 수 있게 되어 있다.

[0149] 이와 같은 구성의 측정 장치(X)에서는 우선, 뷰렛부(1)의 콕(12)과 콕(13)을 닫고, 25 $^{\circ}$ C로 조절된 생리 식염수를 뷰렛(10) 상부로부터 넣고, 고무 마개(14)로 뷰렛 상부의 마개를 한 후, 뷰렛부(1)의 콕(12), 콕(13)을 연다. 다음으로, 측정대(3) 중심부에서의 도관(2)의 선단과 공기 도입관(11)의 공기 도입구가 같은 높이로 되도록 측정대(3)의 높이의 조절을 실시한다. 이때, 측정부로부터 빨아내어지는 생리 식염수와 동일 체적의 공기가 공기 도입구로부터 저항 없이 공급되도록 조절을 실시한다.

[0150] 한편, 원통(40)의 나일론 메시(41) 상에 0.10g의 흡수성 수지(5)를 균일하게 살포하고, 이 흡수성 수지(5) 상에 저울추(42)를 놓는다. 측정부(4)는, 그 중심부가 측정대(3) 중심부의 도관구에 일치하도록 해서 놓는다.

[0151] 흡수성 수지(5)가 흡수하기 시작한 시점으로부터 계속적으로 뷰렛(10) 내의 생리 식염수의 감소량(흡수성 수지(5)가 흡수한 생리 식염수량)(W_E (mL))을 측정한다. 흡수 개시로부터 60분간 경과 후에서의 흡수량을 흡수성 수지(5)의 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능으로 하여 다음 식에 의해 구했다.

[0152] 4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능(mL/g)= $W_E \div 0.10$

[0153] [흡수 속도 측정(Vortex법)]

[0154] 100mL 비커에 생리 식염수 50g을 추가하고, 항온조 내에서 25 $^{\circ}$ C로 유지했다. 이어서, 마그네틱 교반 막대(8mm ϕ ×30mm)의 링을 구비하지 않음)를 사용하여 600rpm으로 교반한 생리 식염수의 소용돌이 중에 흡수성 수지 2.00g을 투입하고, 동시에 스톱워치에 의한 계측을 개시했다. 소용돌이가 사라져서 액면이 수평으로 된 시점을 종점으로 하여, 그때까지의 시간(초)을 흡수 속도로 했다.

표 1

[0155]

	생리 식염수에 대한 보수능 (g/g)	4.14kPa 하중 하에서의 생리 식염수에 대한 흡수능 (mL/g)	흡수 속도 (초)	겔 분해 지수	겔 점도 (mPa · s)	
					초기	1일 후
실시예 1	75	13	76	0.34	8500	2900
실시예 2	53	22	106	0.40	7300	2900

실시예 3	40	24	124	0.50	5800	2900
비교예 1	41	25	35	0.70	8200	5700
비교예 2	40	21	54	0.68	11000	7500
비교예 3	40	13	34	0.90	9300	8400
비교예 4	40	15	131	0.50	2000	1000

[0156] 표 1은 각 실시예 및 비교예에서 얻어진 평가용 샘플의 평가 결과이다.

[0157] 실시예 1 내지 3에서 얻어진 흡수성 수지는 흡수로부터 1일째의 겔 점도가 초기의 겔 점도보다도 크게 저하해 있는 것을 알 수 있다(모두 상기 겔 분해 지수가 0.60 이하). 이들의 결과로부터, 실시예 1 내지 3에서 얻어진 흡수성 수지는 우수한 자기 분해 특성을 가지는 것을 알 수 있다.

[0158] 이에 대하여, 비교예 1 내지 4에서 얻어진 흡수성 수지는 분해가 진행되기 어려운 성질인 것을 알 수 있다.

부호의 설명

- [0159] X: 측정 장치
- 1: 뷰렛부
 - 2: 도관
 - 3: 측정대
 - 4: 측정부
 - 5: 흡수성 수지 입자
 - 10: 뷰렛
 - 11: 공기 도입관
 - 12: 콧
 - 13: 콧
 - 14: 고무 마개
 - 40: 원통
 - 41: 나일론 메시
 - 42: 저울추

도면

도면1

