



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2023-0155564  
(43) 공개일자 2023년11월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 20/06* (2006.01) *A61F 13/15* (2006.01)  
*A61F 13/53* (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)  
*B01J 20/28* (2006.01) *B01J 20/30* (2006.01)  
*C08F 2/44* (2006.01) *C08F 220/06* (2006.01)  
*C08F 8/00* (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)  
*C08J 3/24* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08F 20/06* (2013.01)  
*A61F 13/15* (2019.05)
- (21) 출원번호 10-2023-7034854
- (22) 출원일자(국제) 2022년03월17일  
 심사청구일자 2023년10월12일
- (85) 번역문제출일자 2023년10월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/012278
- (87) 국제공개번호 WO 2022/196763  
 국제공개일자 2022년09월22일
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2021-045196 2021년03월18일 일본(JP)  
 JP-P-2021-206109 2021년12월20일 일본(JP)

- (71) 출원인  
**가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이**  
 일본국 오사카후 오사카시 추오구 고라이바시 4-초메 1-1
- (72) 발명자  
**미츠카미, 요시로**  
 일본 6711282 효고켄 히메지시 아보시쿠 오키노하마 아자 니시오키 992반치노 1 가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이 내  
**기쿠치, 게이스케**  
 일본 6711282 효고켄 히메지시 아보시쿠 오키노하마 아자니시오키 992반치노 1 가부시키가이샤 닛폰 쇼쿠바이 내  
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인  
**양영준, 오현식, 이석재**

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **흡수성 수지의 제조 방법**

**(57) 요약**

통액성 향상제를 실질적으로 첨가하지 않아도, 초기의 가압 하 흡수 속도가 우수한 흡수성 수지의 제조 방법으로서, 특정한 폴리알킬렌글리콜을 첨가하면서, 단량체를 중합하여, 중합 중 또는 중합 후에, 당해 특정 분자량의 폴리알킬렌글리콜이 내재하는 흡수 겔상 가교 중합체를 생성하는 공정을 포함하고, 당해 흡수 겔상 가교 중합체의 무가압 하 흡수 배율을 소정의 범위에 들어가도록 하고, 최종적으로 얻어지는 흡수성 수지에 대하여 해당 수지의 각종 물성(CRC, AAP, SFC, FSR)을 규정의 범위로 하는 방법을 제공한다.

(52) CPC특허분류

*A61F 13/53* (2013.01)  
*B01J 20/261* (2013.01)  
*B01J 20/28016* (2013.01)  
*B01J 20/30* (2013.01)  
*C08F 2/44* (2013.01)  
*C08F 220/06* (2013.01)  
*C08F 8/00* (2013.01)  
*C08J 3/12* (2021.05)  
*C08J 3/24* (2021.05)

(72) 발명자

**보그만, 캐롤린**

독일 65823 슈탈바흐 암 타우누스 줄츠바히 스트라  
췌 40 프록터 앤드 갬블 서비스 게엠베하

**오퍼, 하이케**

독일 65823 슈탈바흐 암 타우누스 줄츠바히 스트라  
췌 40 프록터 앤드 갬블 서비스 게엠베하

**시모난, 아르센**

독일 65823 슈탈바흐 암 타우누스 줄츠바히 스트라  
췌 40 프록터 앤드 갬블 서비스 게엠베하

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (i) (메트)아크릴산(염)계 단량체 수용액을 조제하는 공정과,
- (ii) 해당 (메트)아크릴산(염)계 단량체 수용액을 중합하는 공정과,
- (iii) 중합 중 또는 중합 후에 생성된 함수 겔상 가교 중합체를 겔 분쇄하여 입자상의 함수 겔을 얻는 공정과,
- (iv) 해당 입자상의 함수 겔을 건조시켜서 건조 중합체를 얻는 공정과,
- (v) 해당 건조 중합체를 분쇄 및/또는 분급하여 표면 가교 전의 입자상의 흡수성 수지를 얻는 공정과,
- (vi) 해당 표면 가교 전의 입자상의 흡수성 수지를 표면 가교하는 공정

을 포함하는, 표면 가교된 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지의 제조 방법이며,

상기 공정 (i) 및/또는 (ii)의 공정에서, 중량 평균 분자량이 2000 이하인 수용성의 폴리알킬렌글리콜을 첨가하고, 해당 공정 (i) 및/또는 (ii)의 공정에서의 상기 수용성의 폴리알킬렌글리콜의 첨가량의 총량이, 상기 단량체 수용액 중에 포함되는 단량체의 전체 질량에 대하여 0.01질량% 내지 1질량%이고,

상기 함수 겔상 가교 중합체의 무가압 하 흡수 배율이 31g/g 이하, 20g/g 이상이고,

상기의 제조 방법에 의해 얻어지는 표면 가교된 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지가, 이하 (1) 내지 (4)를 만족시키는, 흡수성 수지의 제조 방법.

- (1) 무가압 하 흡수 배율(CRC)이 20g/g 이상 35g/g 이하
- (2) 0.7psi의 가압 하에서의 가압 하 흡수 배율(AAP)이 25g/g 이상
- (3) 생리 식염수 흐름 유도성(SFC)이  $15(\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec/g})$  이상
- (4) 자유 팽윤 속도(FSR)가 0.33g/(g · s) 이상

#### 청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리알킬렌글리콜의 중량 평균 분자량이 200 이상인, 흡수성 수지의 제조 방법.

#### 청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 폴리알킬렌글리콜의, 상기 표면 가교된 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지 전체에 대한 함유 비율이 0.01질량% 내지 1질량%가 되도록 조정하는, 흡수성 수지의 제조 방법.

#### 청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면 가교된 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지는, 부정형 파쇄상의 표면 가교된 흡수성 수지인, 흡수성 수지의 제조 방법.

#### 청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 표면 가교된 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지의 함수율이 5질량% 이하인, 흡수성 수지의 제조 방법.

#### 청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 공정 (iii)에서 상기 함수 겔상 가교 중합체를 겔 분쇄하여 얻어지는 상기 입자상의 함수 겔의 입도 분포를 나타내는 대수 표준 편차( $\sigma$ )가 0.2 내지 1.5인, 흡수성 수지의 제조 방법.

### 발명의 설명

## 기술분야

[0001] 본 발명은, 흡수성 수지의 제조 방법에 관한 것이다.

## 배경기술

[0002] 종이 기저귀나 생리대, 소위 실금 패드 등의 흡수성 물품에 포함되는 흡수체로서, 고흡수성 고분자(SAP)가 사용되고 있다. 상기 SAP로서는, 일반적으로, 표면 가교된 흡수성 수지가 사용된다.

[0003] 상기한 용도에 있어서는, 흡수성 수지는 오줌 등의 수성 액체를 흡수하여 팽윤함으로써, 수성 액체를 봉입한다. 따라서, 흡수성 수지는, 수성 액체에 대한 높은 흡수 배율을 가짐과 함께, 수성 액체를 신속히 흡수할 필요가 있고, 높은 흡수 속도가 요구된다. 흡수성 수지의 흡수 속도를 나타내는 물성값으로서, FSR(자유 팽윤 속도)이 있다.

[0004] 나아가, 높은 흡수 배율 및 높은 흡수 속도를 갖는 것에 추가하여, 흡수성 수지에는, 통액성이 양호한 것이 요구되고 있다. 통액성이 낮은 경우, 배출 액체는 흡수성 물품의 내부에 도달할 수 없고, 표면층에 머물러, 흡수성 물품으로부터 새는 경우가 있다. 통액성을 나타내는 물성값으로서, SFC(생리 식염수 흐름 유도성)가 있다.

[0005] 특허문헌 7 내지 12에는, 초기의 가압 하 흡수 속도로서의 T20(20g/g의 흡수 달성 시간)을 향상시킨 흡수성 수지가 개시되어 있다. 흡수성 수지의 T20을 향상시키는 방법으로서, 특허문헌 8에서는 발포 중합이, 특허문헌 9 내지 12에서는 특정한 분쇄 조건을 사용한 겔 분쇄가 기재되어 있다.

[0006] 특허문헌 14 및 15에는, 흡수성 수지의 FSR의 향상을 위하여, 겔 분쇄 시에 겔 분쇄기의 다이스 직경을 작게 하여 겔에 강한 전단력을 가하는, 소위 wet grinding이라고 하는 기술이 개시되어 있다.

[0007] 특허문헌 1에는, 흡수성 수지의 중합 또는 겔 분쇄 시에, 계면 활성제 등의 겔 사이의 융착을 억제하는 물질을 첨가하고, 분쇄 겔의 융착을 저감하는 기술이 개시되어 있다. 특허문헌 4에는, 겔 분쇄 시의 이형제로서 폴리에틸렌글리콜(PEG)을 사용하는 것이 개시되어 있다.

[0008] 특허문헌 3에는, 흡수성 수지가 폴리알킬렌글리콜 유래의 화합물과, 다가 금속염을 포함하는 것이 기재되고, 특허문헌 5에는 흡수 속도를 향상시키기 위해서, 흡수성 수지에 수용성 고분자를 첨가하는 것이 기재되어 있다. 특허문헌 2에는, PEG를 흡수성 수지에 첨가하여 흡수성 수지의 초기 착색을 억제하는 것이 개시되어 있다. 또한, 특허문헌 6에는, 내부 가교제로서, PEG 등의 다가 알코올만을 사용하는 것이 기재되고, 특허문헌 13에는, PEG를 발포 중합에서의 증점제로서 사용하는 것이 기재되어 있다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 국제 공개 2016/204302호 팸플릿  
 (특허문헌 0002) 국제 공개 2008/096713호 팸플릿  
 (특허문헌 0003) 국제 공개 2009/075204호 팸플릿  
 (특허문헌 0004) 일본 공개 특허 공보 「일본 특허 공개 제2001-342258호 공보」  
 (특허문헌 0005) 일본 공개 특허 공보 「일본 특허 공개 소57-167307호 공보」  
 (특허문헌 0006) 일본 공개 특허 공보 「일본 특허 공개 소55-84304호 공보」  
 (특허문헌 0007) 일본 공개 특허 공보 「일본 특허 공표 제2014-515987호 공보」  
 (특허문헌 0008) 국제 공개 2010/095427호 팸플릿  
 (특허문헌 0009) 국제 공개 2017/164452호 팸플릿  
 (특허문헌 0010) 국제 공개 2018/117391호 팸플릿  
 (특허문헌 0011) 국제 공개 2018/139768호 팸플릿  
 (특허문헌 0012) 국제 공개 2016/085123호 팸플릿

(특허문헌 0013) 국제 공개 2016/204390호 팜플릿

(특허문헌 0014) 국제 공개 2016/126079호 팜플릿

(특허문헌 0015) 국제 공개 2016/158975호 팜플릿

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 그러나, 상기 종래의 흡수성 수지를 사용하여 구성한, 종이 기저귀 등의 흡수성 물품은, 여전히, 수성 액체의 흡수가 늦고, 수성 액체의 번짐(복귀)이 발생한다는 문제가 있었다. 이러한 문제를 해결하기 위한 흡수성 수지로부터의 어프로치로서, 초기의 가압 하 흡수 속도를 향상시키는 것이 필요한 것을 알아냈다. 즉, 흡수성 물품이 수성 액체와 접촉한 경우, 초기에 빠르게 수성 액체를 확산·흡수하는 흡수성 수지가 요구된다.
- [0011] 또한, 흡수성 수지에 통액성 향상제를 첨가하는 것은, 흡수성 수지의 제조 및 종이 기저귀의 제조 라인에서의 가루 날림이나 필터의 막힘 등의 더스트 문제가 발생하거나 하는 경우가 있다. 그 때문에, 흡수성 수지에 통액성 향상제를 실질적으로 첨가하지 않고, 초기의 가압 하 흡수 속도를 향상시키는 것이 요구된다.
- [0012] 본 발명의 과제는, 통액성 향상제를 실질적으로 첨가하지 않아도, 초기의 가압 하 흡수 속도가 우수한 흡수성 수지의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

- [0013] 상기의 과제를 해결하기 위해서, 본 발명의 일 양태에 관한 흡수성 수지의 제조 방법은, 이하와 같다.
- [0014] (i) (메트)아크릴산(염)계 단량체 수용액을 조제하는 공정과,
- [0015] (ii) 해당 (메트)아크릴산(염)계 단량체 수용액을 중합하는 공정과,
- [0016] (iii) 중합 중 또는 중합 후에 생성된 함수 겔상 가교 중합체를 겔 분쇄하여 입자상의 함수 겔을 얻는 공정과,
- [0017] (iv) 해당 입자상의 함수 겔을 건조시켜서 건조 중합체를 얻는 공정과,
- [0018] (v) 해당 건조 중합체를 분쇄 및/또는 분급하여 표면 가교 전의 입자상의 흡수성 수지를 얻는 공정과,
- [0019] (vi) 해당 표면 가교 전의 입자상의 흡수성 수지를 표면 가교하는 공정을 포함하는, 표면 가교된 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지의 제조 방법이며,
- [0020] 상기 공정 (i) 및/또는 (ii)의 공정에서, 중량 평균 분자량이 2000 이하인 수용성의 폴리알킬렌글리콜을 첨가하고, 해당 공정 (i) 및/또는 (ii)의 공정에서의 상기 수용성의 폴리알킬렌글리콜의 첨가량의 총량이, 상기 단량체 수용액 중에 포함되는 단량체의 전체 질량에 대하여 0.01질량% 내지 1질량%이고,
- [0021] 상기 함수 겔상 가교 중합체의 무가압 하 흡수 배율이 31g/g 이하, 20g/g 이상이고,
- [0022] 상기한 제조 방법에 의해 얻어지는 표면 가교된 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지가, 이하 (1) 내지 (4)를 만족시키는, 흡수성 수지의 제조 방법.
- [0023] (1) 무가압 하 흡수 배율(CRC)이 20g/g 이상 35g/g 이하
- [0024] (2) 0.7psi의 가압 하에서의 가압 하 흡수 배율(AAP)이 25g/g 이상
- [0025] (3) 생리 식염수 흐름 유도성(SFC)이  $15(\times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec/g})$  이상
- [0026] (4) 자유 팽윤 속도(FSR)가 0.33g/(g·s) 이상
- [0027] 바람직하게는, 본 발명의 일 양태에 관한 흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 상기 폴리알킬렌글리콜의 중량 평균 분자량이 200 이상이다.
- [0028] 바람직하게는, 본 발명의 일 양태에 관한 흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 상기 폴리알킬렌글리콜의, 상기 표면 가교된 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지 전체에 대한 함유 비율이 0.01질량% 내지 1질량

%가 되도록 조정한다.

- [0030] 바람직하게는, 본 발명의 일 양태에 관한 흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 상기 표면 가교된 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지가, 부정형 파쇄상의 표면 가교된 흡수성 수지이다.
- [0031] 바람직하게는, 본 발명의 일 양태에 관한 흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 상기 표면 가교된 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지의 함수율이, 5질량% 이하이다.
- [0032] 바람직하게는, 본 발명의 일 양태에 관한 흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 상기 공정 (iii)에서 상기 함수 겔상 가교 중합체를 겔 분쇄하여 얻어지는 상기 입자상의 함수 겔의 입도 분포를 나타내는 대수 표준 편차( $\sigma$ )가 0.2 내지 1.5이다.

**발명의 효과**

- [0033] 본 발명의 일 양태에 관한 흡수성 수지의 제조 방법은, 통액성 향상제를 실질적으로 첨가하지 않아도, 초기의 가압 하 흡수 속도(T20)가 우수한 흡수성 수지를 제공한다. 따라서, 예를 들어 종이 기저귀 등의 흡수성 물품을 본 발명에 관한 제조 방법으로 제조된 흡수성 수지를 포함하여 구성한 경우, 팽윤 겔의 통액성이 우수함과 함께, 수성 액체의 흡수도 빠르고, 또한 수성 액체의 번짐(복귀)이 억제된다. 통액성 향상제를 실질적으로 첨가하지 않으므로, 흡수성 수지의 제조 및 종이 기저귀의 제조 라인에서의 가루 날림이나 필터의 막힘 등의 더스트 문제가 발생하거나 하는 것이 억제되고, 나아가 소비자에 있어서 보다 안전한 흡수성 물품을 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0034] 이하, 본 발명의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명한다. 단, 본 발명은 이것에 한정되는 것은 아니고, 기술한 범위 내에서 다양한 변경이 가능하고, 다른 실시 형태 및 실시예에 각각 기재된 기술적 수단을 적절히 조합하여 얻어지는 실시 형태 및 실시예에 대해서도 본 발명의 기술적 범위에 포함된다. 또한, 본 명세서에 있어서는 특기하지 않는 한, 수치 범위를 나타내는 「A 내지 B」는, 「A 이상, B 이하」를 의미한다. 또한, 「(메트)아크릴」은, 「아크릴 및/또는 메타크릴」을 의미한다. 또한, 흡수성 수지 등의 질량은, 특별히 기재가 없는 한, 고형분으로 환산한 수치를 나타낸다.
- [0035] [1] 용어의 정의
- [0036] (1-1) 흡수성 수지
- [0037] 본 명세서에 있어서, 「흡수성 수지」란, 수팽윤성 수불용성의 가교 중합체를 의미한다. 여기서, 「수팽윤성」이란, NWSP 241.0.R2(15)에서 규정되는 무가압 하 흡수 배율(원심 분리기 보유 지지 용량(CRC)이라고도 칭해짐)이 5g/g 이상인 것을 의미하고, 「수불용성」이란, NWSP 270.0.R2(15)에서 규정되는 가용분(Ext)이 50질량% 이하인 것을 의미한다.
- [0038] 상기 「흡수성 수지」는, 바람직하게는 (메트)아크릴산(염)계 단량체를 가교 중합시켜 이루어지는 친수성의 가교 중합체이다. 단, 그 전량, 즉 100질량%가 상기 친수성의 가교 중합체일 필요는 없고, 상기 CRC나 Ext 등의 요구 성능을 만족시키는 범위 내에서 첨가제 등을 함유할 수도 있다.
- [0039] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 흡수성 수지는, 「내부만이 가교된 중합체, 즉, 내부와 표면의 가교 밀도가 실질적으로 동일한 중합체」 또는 「내부와 표면이 가교된 중합체, 즉, 표면의 가교 밀도가 내부의 가교 밀도에 대하여 상대적으로 높은 중합체」를 가리키는 경우가 있다. 본 명세서에 있어서, 상기 「내부만이 가교된 중합체」와 상기 「내부와 표면이 가교된 중합체」는 원칙, 구별하는 일 없이, 모두 「흡수성 수지」라고 표기한다. 단, 표면 가교의 유무에 대하여 명확하게 구별할 필요가 있는 경우에는, 상기 「내부만이 가교된 중합체」는 표면 가교가 실시되기 전이기 때문에, 「표면 가교 전의 흡수성 수지」 또는 「베이스 폴리머」라고 표기하고, 상기 「내부와 표면이 가교된 중합체, 즉, 표면의 가교 밀도가 내부의 가교 밀도에 대하여 상대적으로 높은 중합체」는 표면 가교가 실시된 후이기 때문에, 「표면 가교 후의 흡수성 수지」 또는 「표면 가교된 흡수성 수지」라고 표기한다. 또한, 「표면 가교 전」이란, 「표면 가교제를 첨가하기 전」 또는 「표면 가교제가 첨가된 후라도 가열 처리에 의한 표면 가교 반응이 시작되기 전」을 의미한다.
- [0040] 또한, 상기 「흡수성 수지」는, 수지 성분만을 가리키는 경우 이외에, 첨가제 등의 수지 이외의 성분을 포함하는 경우가 있다.

- [0041] (1-2) 「NWSP」
- [0042] 「NWSP」는, Non-Woven Standard Procedures-Edition 2015의 약칭이고, EDANA(European Disposables and Nonwovens Associations: 유럽 부직포 공업회)와 INDA(Association of the Nonwoven Fabrics Industry: 북미 부직포 공업회)가 공동으로 발행한, 유럽 및 미국에 있어서 통일된, 부직포 및 그 제품의 평가 방법이다. 또한, NWSP에는, 흡수성 수지의 표준적인 측정 방법도 나타내고 있다. 본 명세서에서는, NWSP 원본(2015년)에 준거하여, 흡수성 수지의 물성을 측정한다. 또한, 본 명세서에서는 별도 언급하지 않는 한, 흡수성 수지의 각종 물성 측정 방법은, 하기 실시예에서의 측정 방법에 따른다.
- [0043] [2] 흡수성 수지
- [0044] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지는, 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지이며, 당해 흡수성 수지에, 중량 평균 분자량이 2000 이하인 수용성의 폴리알킬렌글리콜이 내재하고 있고, 통액성 향상제를 실질적으로 포함하지 않고, 또한, 하기 (1) 내지 (5)를 만족시킨다.
- [0045] (1) 무가압 하 흡수 배율(CRC)이 20g/g 이상 35g/g 이하
- [0046] (2) 0.7psi의 가압 하에서의 가압 하 흡수 배율(AAP)이 25g/g 이상
- [0047] (3) 생리 식염수 흐름 유도성(SFC)이  $15(\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec/g})$  이상
- [0048] (4) 자유 팽윤 속도(FSR)가 0.33g/(g · s) 이상
- [0049] (5) 초기의 가압 하 흡수 속도(T20)가 145초 이하
- [0050] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위하여 예의 검토한 결과, 특정 분자량의 수용성 폴리알킬렌글리콜을 흡수성 수지에 내재시킴으로써, 통액성 향상제를 실질적으로 첨가하지 않고, 초기의 가압 하 흡수 속도(T20)가 향상된 흡수성 수지가 얻어지는 것을 알아내고, 본 발명을 완성하였다. 초기의 가압 하 흡수 속도(T20 등)는 흡수성 물품의 흡액성 또는 Re-Wet에 영향을 미친다. 예를 들어, 종이 기저귀 등의 흡수성 물품에, 상기 초기의 가압 하 흡수 속도(T20 등)가 빠른 흡수성 수지를 포함하여 구성한 경우, 오줌 등의 배출 액체의 흡수가 빠르고, 또한 배출 액체의 번짐(복귀)도 억제된다. 그리고, 통액성 향상제를 첨가하지 않으므로, 흡수성 수지의 제조 및 종이 기저귀의 제조 라인에서의 가루 날림이나 필터의 막힘 등의 더스트 문제가 발생하거나 하는 것이 억제된다.
- [0051] [2-1] 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지
- [0052] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 「폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지」란, (메트)아크릴산(염)계 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 가교 중합시켜 이루어지는 친수성의 가교 중합체를 의미한다.
- [0053] 본 명세서에 있어서, 「(메트)아크릴산(염)」이란, (메트)아크릴산 및/또는 그의 염을 의미하고, 「(메트)아크릴산(염)계 단량체」를 포함하는 단량체 조성물」이란 가교제를 제외한 단량체 전체에 대하여, (메트)아크릴산(염)을 50몰% 이상 포함하는 단량체 조성물을 의미한다.
- [0054] 바꿔 말하면, 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지는, 당해 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지를 구성하는 구조 단위 전체에 대하여, (메트)아크릴산(염) 유래의 구조 단위를 50몰% 이상 포함하는 가교 중합체이고, 임의 성분으로서 그래프트 성분을 갖는 가교 중합체이다.
- [0055] 상기 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지는, 중합 반응에 관여하는 단량체 중 내부 가교제를 제외한 부분에 대하여, 50몰% 이상, 바람직하게는 70몰% 이상, 보다 바람직하게는 90몰% 이상이며, 바람직하게는 100몰% 이하, 보다 바람직하게는 실질 100몰%의 (메트)아크릴산(염)을 원료로서 사용하여 얻어진 가교 중합체이다.
- [0056] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지의 형상은 입자상이다. 입자상의 상기 흡수성 수지는, 예를 들어 부정형 파쇄상(부정형), 구상, 섬유상, 막대 형상, 대략 구상, 편평상일 수 있다. 그 중에서도, 적어도 일부가 부정형 파쇄상인 것이 바람직하다. 어린이용 종이 기저귀 등의 흡수성 물품에의 사용을 고려하면, 액(오줌)의 확산성, 펄프로부터의 탈락하기 어려움 등의 점에서, 상술한 입자의 형상 중에서는, 상기 흡수성 수지는, 부정형인 것이 보다 바람직하다. 입자상의 흡수성 수지는, 한 알의 입자인 경우도, 복수개의 입자 집합체인 경우도 입자상의 흡수성 수지라고 칭한다. 「입자상」이란, 입자의 형태를 갖는 것을 의미하고, 입자란, 측정 가능한 크기를 갖는, 고체 또는 액체의 입상 소품체(JIS 공업 용어 대사전 제4판, 2002 페이지)를 말한다.

- [0057] <단량체>
- [0058] 「단량체」는, 흡수성 수지(폴리머)를 형성하는 원료 성분(모노머)을 가리키고, 주성분인 (메트)아크릴산(염)계 단량체 외에, (메트)아크릴산(염)계 단량체 이외의 단량체 및 내부 가교제가 있다. 즉, 흡수성 수지를 형성하는 모노머 전체는, 단량체 조성물이다. 상기 (메트)아크릴산(염)계 단량체로서는, (메트)아크릴산 및 그의 염을 들 수 있다.
- [0059] 상기 (메트)아크릴산(염)계 단량체 이외의 단량체로서, 불포화 이중 결합을 갖는 단량체(에틸렌성 불포화 단량체) 중 산기를 함유하는 단량체가 바람직하다. 당해 단량체로서는, 구체적으로는 (무수) 말레산, 푸마르산, 크로톤산, 이타콘산, 신남산, 비닐술폰산, 알릴톨루엔술폰산, 비닐톨루엔술폰산, 스티렌술폰산, 2-(메트)아크릴아미드-2-메틸프로판술폰산, 2-(메트)아크릴로일에탄술폰산, 2-(메트)아크릴로일프로판술폰산, 2-히드록시에틸(메트)아크릴로일포스페이트 등의 음이온성 불포화 단량체 및/또는 그의 염을 들 수 있다. 이들 단량체는, 필요에 따라 1종류 또는 2종류 이상 사용된다.
- [0060] 상기 염으로서, 알칼리 금속염, 암모늄염, 아민염을 들 수 있고, 나트륨염, 칼륨염, 리튬염, 암모늄염이 보다 바람직하고, 나트륨염이 특히 바람직하다.
- [0061] 또한, (메트)아크릴산(염)계 단량체를 포함하는 단량체 조성물은, 10 내지 90몰%의 범위에서 중화되어 있는 것이 바람직하고, 40 내지 80몰%의 범위에서 중화되어 있는 것이 보다 바람직하고, 60 내지 75몰%의 범위에서 중화되어 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0062] 따라서, (메트)아크릴산(염)계 단량체를 포함하는 단량체 조성물은, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 수산화리튬 등의 알칼리 금속의 수산화물, 탄산(수소)나트륨, 탄산(수소)칼륨 등의 탄산(수소)염, 암모니아 등의 염기성 화합물을 포함하는 중화액으로 중화되어 있는 것이 바람직하고, 수산화나트륨을 포함하는 중화액으로 중화되어 있는 것이 특히 바람직하다.
- [0063] 또한, 단량체 조성물은, 필요에 따라, 상술한 「(메트)아크릴산(염)계 단량체」, 「(메트)아크릴산(염)계 단량체 이외의 단량체」 외에, 「친수성 또는 소수성의 불포화 단량체(이하, 「다른 단량체」라고 칭함)」을 포함하고 있어도 된다. 당해 다른 단량체로서는, 예를 들어 머캅탄기 함유 불포화 단량체; 페놀성 수산기 함유 불포화 단량체; N-비닐-2-피롤리돈, N-비닐아세트아미드, (메트)아크릴아미드, N-이소프로필(메트)아크릴아미드, N-에틸(메트)아크릴아미드, N,N-디메틸(메트)아크릴아미드 등의 아미드기 함유 불포화 단량체; N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메트)아크릴레이트, N,N-디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드 등의 아미노기 함유 불포화 단량체;를 들 수 있다. 다른 단량체의 사용량은, 얻어지는 흡수성 수지의 물성을 손상시키지 않는 정도이면 되고, 구체적으로는, 단량체 조성물의 내부 가교제를 제외한 부분에 대하여, 50몰% 이하, 보다 바람직하게는 20몰% 이하이다.
- [0064] <내부 가교제>
- [0065] 상기 흡수성 수지는 내부 가교제에 의해 내부 가교되어 있다.
- [0066] 상기 내부 가교제로서는, 예를 들어 N,N'-메틸렌비스(메트)아크릴아미드, (폴리)에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트, (폴리)프로필렌글리콜디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메트)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 글리세린트리(메트)아크릴레이트, 글리세린아크릴레이트메타크릴레이트, 에틸렌옥시드 변성 트리메틸올프로판트리(메트)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메트)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리알릴이소시아누레이트, 트리알릴포스페이트, 트리알릴아민, 폴리(메트)알릴옥시알칸, (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 글리세롤디글리시딜에테르, 에틸렌글리콜, 폴리(에틸렌글리콜), 프로필렌글리콜, 글리세린, 펜타에리트리톨, 에틸렌디아민, 폴리에틸렌아민, 글리시딜(메트)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 이들의 내부 가교제 중에서 반응성 등을 고려하여 적어도 1종의 내부 가교제가 선택된다.
- [0067] 본 발명에 있어서는, 흡수성 수지의 흡수 성능 등의 관점에서, 바람직하게는 중합성 불포화기를 2개 이상 갖는 내부 가교제, 보다 바람직하게는 (폴리)알킬렌글리콜 구조를 갖는 중합성 불포화기를 2개 이상 갖는 내부 가교제가 선택된다. 상기 중합성 불포화기로서는, 구체적으로는, 알릴기, (메트)아크릴레이트기를 들 수 있다. 그 중에서도, (메트)아크릴레이트기가 바람직하다. 또한, 상기 (폴리)알킬렌글리콜 구조를 갖는 중합성 불포화기를 2개 이상 갖는 내부 가교제로서는, 폴리에틸렌글리콜디(메트)아크릴레이트를 들 수 있다. 또한, 알킬렌글리콜 단위의 수(이하, 「n」이라고 표기함)로서는, 바람직하게는 1 이상, 보다 바람직하게는 2 이상, 더욱 바람직

하계는 4 이상, 특히 바람직하게는 6 이상이며, 바람직하게는 100 이하, 보다 바람직하게는 50 이하, 더욱 바람직하게는 20 이하, 특히 바람직하게는 10 이하이다.

[0068] 상기 내부 가교제의 사용량은, 내부 가교제를 제외하는 단량체 조성물에 대하여, 바람직하게는 0.0001몰% 이상, 보다 바람직하게는 0.001몰% 이상, 더욱 바람직하게는 0.01몰% 이상이며, 바람직하게는 10몰% 이하, 보다 바람직하게는 5몰% 이하, 더욱 바람직하게는 1몰% 이하이다. 당해 범위 내의 사용량으로 함으로써, 원하는 흡수 성능을 갖는 흡수성 수지가 얻어진다. 한편, 당해 범위 외의 사용량에서는, 겔 강도의 저하에 수반하여, 물 가용분이 증가하거나, 흡수 배율이 저하되거나 하는 경우가 있다.

[0069] <표면 가교제>

[0070] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지는 표면 가교되어 있다. 사용되는 표면 가교제로서는, 예를 들어 미국 특허 제7183456호에 기재된 표면 가교제를 들 수 있다. 이들 표면 가교제 중에서 반응성 등을 고려하여 적어도 1종의 표면 가교제가 선택된다. 또한, 표면 가교제의 취급성이나 흡수성 수지의 흡수 성능 등의 관점에서, 바람직하게는 카르복실기와 반응하는 관능기를 2개 이상 갖는 표면 가교제이며, 공유 결합이 형성되는 유기 화합물이 선택된다.

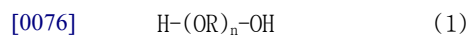
[0071] 상기 표면 가교제로서는, 구체적으로는, 예를 들어 에틸렌글리콜, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 디프로필렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 1,3-프로판디올, 1,2-부탄디올, 1,3-부탄디올, 1,4-부탄디올, 2,3-부탄디올, 1,2-펜탄디올, 1,3-펜탄디올, 1,4-펜탄디올, 1,5-펜탄디올, 2,3-펜탄디올, 2,4-펜탄디올, 1,2-헥산디올, 1,3-헥산디올, 1,4-헥산디올, 1,5-헥산디올, 1,6-헥산디올, 2,3-헥산디올, 2,4-헥산디올, 글리세린, 폴리글리세린, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 다가 알코올 화합물; 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 테트라에틸렌펜타민, 펜타에틸렌헥사민, 폴리알릴아민, 폴리에틸렌아민 등의 다가 아민 화합물; 할로에폭시 화합물, 다가 아민 화합물과 할로에폭시 화합물의 축합물; 1,2-에틸렌비스옥사졸린 등의 옥사졸린 화합물; 옥사졸리딘 화합물; 1,3-디옥솔란-2-온(에틸렌카르보네이트), 4-메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4,5-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4-에틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4-히드록시메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 1,3-디옥산-2-온, 4-메틸-1,3-디옥산-2-온, 4,6-디메틸-1,3-디옥산-2-온, 1,3-디옥소판-2-온 등의 알킬렌카르보네이트 화합물; 에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리에틸렌디글리시딜에테르, 프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, 글리세롤폴리글리시딜에테르, 디글리세롤폴리글리시딜에테르, 폴리글리세롤폴리글리시딜에테르, 글리시딜 등의 다가 글리시딜 화합물; 옥세탄 화합물; 비닐에테르 화합물; 환상 요소 화합물; 등을 들 수 있다. 이들 중 1종류를 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0072] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지는, 표면 가교된 부정형 과쇄상의 흡수성 수지를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 이에 의해, 가압 하의 흡수 성능과 펄프로부터의 탈락을 하기 어려움을 양립시킬 수 있기 때문에, 바람직하다. 그 중에서도, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지는, 표면 가교된 부정형 과쇄 상의 흡수성 수지를, 흡수성 수지 전체에 대하여, 바람직하게는 50 질량% 이상, 보다 바람직하게는 70질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상 포함한다.

[0073] [2-2] 폴리알킬렌글리콜

[0074] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지에는, 중량 평균 분자량이 2000 이하인 수용성의 폴리알킬렌글리콜이 내재하고 있다. 여기서, 상기 폴리알킬렌글리콜이, 흡수성 수지에 내재하고 있다란, 상기 폴리알킬렌글리콜이, 흡수성 수지의 내부에 존재하고 있는 것을 말한다. 폴리알킬렌글리콜의 대부분이 흡수성 수지의 내부에 존재하고 있으면 되고, 일부의 폴리알킬렌글리콜이 흡수성 수지의 표면에 존재해도 된다. 즉, 표면 근방에만 존재하고 있는 형태가 아니면 되고, 이 한에 있어서 일부가 표면에 존재하고 있어도 된다.

[0075] 폴리알킬렌글리콜로서는, 하기 일반식 (1)로 표시되는 구조를 갖는 폴리알킬렌글리콜을 들 수 있다.



[0077] 일반식 (1)에 있어서, R은 탄소수가 2 내지 4의 알킬렌기이고, 직쇄상이어도 분지상이어도 된다. 또한, n은 평균값이 4 내지 50, 보다 바람직하게는 6 내지 15이다.

[0078] 일반식 (1)에 있어서, 1분자 중의 옥시알킬렌기(-OR-)는 동일해도 되고, 2종 이상의 옥시알킬렌기가 포함되어 있어도 된다. 보다 구체적으로는, 상기 폴리알킬렌글리콜로서는, 예를 들어 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글

리콜, 폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜 공중합체, 폴리에틸렌글리콜-폴리프로필렌글리콜-폴리부틸렌글리콜 공중합체 등을 들 수 있다. 이들의 폴리알킬렌글리콜은 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 된다.

- [0079] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서 상기 폴리알킬렌글리콜은 수용성이다. 여기서, 본 발명에 있어서 「수용성」이란, 25℃의 물 100g에 대하여, 5g 이상, 보다 바람직하게는 10g 이상 용해하는 것을 말한다. 상기 폴리알킬렌글리콜이 수용성임으로써, 단량체 수용액에 용해시킬 수 있기 때문에, 폴리알킬렌글리콜을 흡수성 수지에 적합하게 내재시킬 수 있다.
- [0080] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서 사용되는 폴리알킬렌글리콜의 중량 평균 분자량은, 2000 이하이다. 상기 폴리알킬렌글리콜의 중량 평균 분자량이 2000 이하임으로써, 이것이 내재하는 흡수성 수지는 초기의 가압 하 흡수 속도를 향상시킬 수 있다. 상기 폴리알킬렌글리콜의 중량 평균 분자량은, 200 이상인 것이 바람직하고, 300 이상인 것이 보다 바람직하고, 400 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 해당 중량 평균 분자량은 1500 이하인 것이 보다 바람직하고, 1000 이하인 것이 보다 바람직하다. 또한, 여기서, 상기 폴리알킬렌글리콜의 중량 평균 분자량은, 겔 투과 크로마토그래피에 의해 측정된 값이다.
- [0081] 상기 흡수성 수지에 내재하는 상기 폴리알킬렌글리콜의 함유 비율은, 흡수성 수지 전체에 대하여, 0.01질량% 내지 1질량%인 것이 바람직하다. 상기 폴리알킬렌글리콜의 함유 비율이 0.01질량% 내지 1질량%임으로써, 흡수성 수지는 초기의 가압 하 흡수 속도(T20 등)가 우수하다. 상기 폴리알킬렌글리콜의 함유 비율은, 0.05질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.10질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.15질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.20질량% 이상인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 해당 폴리알킬렌글리콜의 함유 비율은, 0.80질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.60질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 0.40질량% 이하인 것이 특히 바람직하다.
- [0082] 상기 흡수성 수지에 내재하는 상기 폴리알킬렌글리콜의 함유 비율은, 흡수성 수지로부터 물 가용성 성분을 추출하고, 추출물을 액체 크로마토그래피로 분석함으로써 정량할 수 있다. 추출의 방법은 특별히 한정되는 것은 아니고, 종래 공지된 방법을 적절히 선택하면 된다. 상기 폴리알킬렌글리콜이 흡수성 수지에 내재하고 있는 것은, 분급한 각 입도 범위의 흡수성 수지의 폴리알킬렌글리콜 함유율을 분석한 경우에, 폴리알킬렌글리콜의 함유율이 균등하고, 입도 의존성이 없음으로써 증명할 수 있다. 이것은, 폴리알킬렌글리콜이 흡수성 수지의 표면에 존재한다고 하면, 작은 입도 범위의 흡수성 수지에 있어서의 폴리알킬렌글리콜의 함유율이, 큰 입도 범위의 흡수성 수지에 있어서의 폴리알킬렌글리콜의 함유율보다 커지는 한편, 폴리알킬렌글리콜이 흡수성 수지에 내재하는 경우에는, 입도에 관계없이, 폴리알킬렌글리콜의 함유율이 균일한 것에 기초한다.
- [0083] [2-3] 통액성 향상제
- [0084] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지는, 통액성 향상제를 실질적으로 포함하지 않는다. 여기서, 「실질적으로 포함하지 않는다」란, 통액성 향상제를 포함하지 않거나, 또는 통액성 향상제를 포함하는 경우라도, 그 함유 비율이, 흡수성 수지 전체에 대하여 0.1질량% 미만(바람직하게는, 0.001질량% 미만)인 것을 말한다. 통액성 향상제를 0.1질량% 이상 포함하는 경우, 흡수성 수지의 흡수 배율, 흡수 속도 등의 물성이 저하되는 경향이 있다. 본 발명의 일 실시 형태에 있어서는, 통액성 향상제를 첨가하지 않고, 흡수성 수지의 초기의 가압 하 흡수 속도(T20 등)를 향상시킬 수 있다. 그리고, 흡수성 수지의 제조 및 종이 기저귀의 제조 라인에서의 가루 날림이나 필터의 막힘 등의 더스트 문제가 발생하거나 하는 것이 억제된다.
- [0085] 상기 통액성 향상제란, 가압 하에서도 흡수성 수지의 입자 사이의 간극을 보유 지지하는 스페이서(지지체)이고, 양이온계 폴리머를 포함하는 통액성 향상제, 무기물을 포함하는 통액성 향상제를 들 수 있다. 무기물을 포함하는 통액성 향상제로서는, 다가 금속염 및 수불용성의 무기 입자를 들 수 있다. 상기 다가 금속염은, 2가 이상, 바람직하게는 3가 이상의, 금속 양이온을 함유한다. 3가 이상의 금속 양이온으로서는, 알루미늄, 지르코늄, 티타늄 등이 예시된다. 다가 금속염으로서는, 황산알루미늄, 염화알루미늄, 염화산화지르코늄, 탄산지르코늄암모늄, 탄산지르코늄칼륨, 탄산지르코늄칼륨, 황산지르코늄, 히드록시염화지르코늄, 질산지르코늄 등의 다가 금속의 무기염, 아세트산알루미늄, 락트산알루미늄, 아세트산지르코늄, 티타늄트리에탄올아미네이트, 티타늄락테이트 등의 다가 금속의 유기 염 등의 다가 금속 화합물 등을 들 수 있다.
- [0086] 상기 수불용성의 무기 미립자로서는, 이산화규소, 이산화티타늄, 산화알루미늄, 산화마그네슘, 산화아연, 탈크, 금속 인산염(예를 들어 인산칼슘, 인산바륨, 인산알루미늄), 금속 붕산염(예를 들어 붕산티타늄, 붕산알루미늄, 붕산철, 붕산마그네슘, 붕산망간 및 붕산칼슘), 규산 또는 그의 염, 점토, 규조토, 제올라이트, 벤토나이트, 카

올린, 히드로탈사이트, 활성 백토 등의 수불용성 미립자상 무기 분체, 락트산칼슘, 락트산알루미늄, 금속 비누 (장쇄 지방산의 다가 금속염) 등의 유기 미분말을 들 수 있다. 상기 무기 미립자는, 체적 평균 입자경이 통상 10 $\mu$ m 이하이다. 본 실시 형태에 있어서는, 이들 다가 금속염 및 수불용성의 무기 입자를 실질적으로 첨가하지 않고, 초기의 가압 하 흡수 속도(T20 등)가 향상된 흡수성 수지가 얻어진다.

- [0087] [2-4] 흡수성 수지의 물성
- [0088] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지의 무가압 하 흡수 배율(CRC)은 20g/g 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 25g/g 이상이고, 더욱 바람직하게는 28g/g 이상이고, 특히 바람직하게는 29g/g 이상이다. CRC의 상한은 높을수록 바람직하지만, 다른 물성과의 밸런스로부터 35g/g 이하인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 32g/g이고, 더욱 바람직하게는 31g/g 이하이고, 특히 바람직하게는 30g/g 이하이다.
- [0089] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지의 0.7psi의 가압 하에서의 가압 하 흡수 배율(AAP)은, 바람직하게는 25g/g 이상, 보다 바람직하게는 25.2g/g 이상, 더욱 바람직하게는 25.4g/g 이상, 특히 바람직하게는 25.6g/g 이상, 가장 바람직하게는 25.8g/g 이상이다. 상한값에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 다른 물성과의 밸런스의 관점에서, 바람직하게는 30g/g 이하이다.
- [0090] AAP가 25g/g 이상인 경우, 흡수체에 압력이 가해졌을 때의 액 복귀량(통상, 「Re-Wet(리웨트)」라고 칭함)이 너무 많아지지 않으므로, 종이 기저귀 등의 흡수성 물품의 흡수체로서 적합하다. 또한, AAP는, 입도나 표면 가교제 등으로 제어할 수 있다.
- [0091] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지의 생리 식염수 흐름 유도성(SFC)은, 바람직하게는 15 $\times 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>·sec/g 이상이고, 보다 바람직하게는 18 $\times 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>·sec/g 이상이고, 더욱 바람직하게는 20 $\times 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>·sec/g 이상이고, 특히 바람직하게는 30 $\times 10^{-7}$  cm<sup>3</sup>·sec/g 이상이다. SFC의 상한값은, 높은 값일수록 바람직하고 특별히 한정되지 않는다.
- [0092] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지의 자유 팽윤 속도(FSR)는, 바람직하게는 0.33g/(g·s) 이상이고, 보다 바람직하게는 0.36g/(g·s) 이상이고, 더욱 바람직하게는 0.39g/(g·s) 이상이고, 특히 바람직하게는 0.42g/(g·s) 이상이다. 상기 FSR은, 흡수성 수지의 표면적 및 부정형 파쇄상의 입자 형상에 관계하고 있고, FSR이 높을수록 흡수성 수지의 표면적이 높은 및/또는, 흡수성 수지의 입자 형상이 보다 부정형 파쇄상(구상으로부터 보다 멀리 떨어진 형상)이라고 상정된다.
- [0093] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지의 초기의 가압 하 흡수 속도(T20)는 145초 이하일 수 있다. T20은 140초 이하인 것이 바람직하고, 135초 이하인 것이 보다 바람직하고, 130초 이하, 120초 이하, 110초 이하, 100초 이하인 것이 더욱 바람직하다. T20을 상기 범위로 함으로써, 예를 들어 종이 기저귀 등의 흡수성 물품에 상기 흡수성 수지를 포함하여 구성한 경우, 오줌 등의 배출 액체의 흡수가 빨라지고, 또한 배출 액체의 번짐(복귀)도 억제된다.
- [0094] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법에 있어서, 특정한 폴리알킬렌글리콜이 내재하는 흡수성 수지를 제조할 수 있도록, 단량체를 중합하여, 중합 중 또는 중합 후에, 당해 특정한 폴리알킬렌글리콜이 내재하는 겔상 가교 중합체를 생성하고, 당해 함수 겔상 가교 중합체의 무가압 하 흡수 배율을 소정의 범위에 들어가도록 하고, 최종적으로 얻어지는 흡수성 수지에 대하여, 해당 수지의 각종 물성(CRC, AAP, SFC, FSR)을 규정의 범위로 함으로써, T20의 값이 작고, 초기의 가압 하 흡수 속도가 우수한 흡수성 수지를 제조할 수 있다. 바꾸어 말하면, 상기한 제조 방법에 의해 얻어지고, 또한, 전술한 수지의 각종 물성 범위가 전술한 범위 내인 흡수성 수지는, T20의 값이 작고, 초기의 가압 하 흡수 속도가 우수하다. 또한, 상기한 각종 물성은, 흡수성 수지의 입도, 입자 형상, 표면 가교 등으로 제어할 수 있다.
- [0095] 상기 흡수성 수지의 각종 물성(CRC, AAP, SFC, FSR)이 규정 범위 내에 있는 경우에 T20의 값이 작아지고, 초기의 가압 하 흡수 속도가 향상되는 이유는 분명치는 않지만, 그것들 물성 중에서, AAP(0.7)/SFC<sup>\*</sup>이, 0.2 이상, 0.3 이상, 0.4 이상, 0.5 이상, 0.6 이상, 0.7 이상인 것이 바람직하고, 5.0 이하, 4.0 이하, 3.0 이하, 2.0 이하, 1.5 이하, 1.3 이하인 것이 보다 바람직하다. 여기서, SFC<sup>\*</sup>=SFC/(1 $\times 10^{-7}$ )이다.
- [0096] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지의 초기의 가압 하 흡수 속도(T15)는 90초 이하인 것이 바람직하다. T15는 80초 이하인 것이 보다 바람직하고, 75초 이하인 것이 보다 바람직하고, 70초

이하인 것이 더욱 바람직하다. T15를 상기 범위로 함으로써, 예를 들어 지 거저귀 등의 흡수성 물품에 상기 흡수성 수지를 포함하여 구성한 경우, 오줌 등의 배출 액체의 흡수가 빠르고, 배출 액체의 번짐(복귀)도 억제된다.

[0097] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지의 초기의 가압 하 흡수 속도(T10)는 50초 이하인 것이 바람직하다. T10은 46초 이하인 것이 보다 바람직하고, 43초 이하인 것이 보다 바람직하고, 40초 이하인 것이 더욱 바람직하다. T10을 상기 범위로 함으로써, 예를 들어 종이 거저귀 등의 흡수성 물품을 상기 흡수성 수지를 포함하여 구성한 경우, 오줌 등의 배출 액체의 흡수가 빨라, 배출 액체의 번짐(복귀)도 억제된다.

[0098] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지의 초기의 가압 하 흡수 속도(T5)는 25초 이하인 것이 바람직하다. T5는 22초 이하인 것이 보다 바람직하고, 21초 이하인 것이 보다 바람직하고, 19초 이하인 것이 더욱 바람직하다. T5를 상기 범위로 함으로써, 예를 들어 종이 거저귀 등의 흡수성 물품을 상기 흡수성 수지를 포함하여 구성한 경우, 오줌 등의 배출 액체의 흡수가 빨라, 배출 액체의 번짐(복귀)도 억제된다.

[0099] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지의 초기의 가압 하 흡수 속도 T5, T10 및 T15의 합계(T5+T10+T15)는 160초 이하인 것이 바람직하고, 140초 이하인 것이 보다 바람직하고, 135초 이하인 것이 더욱 바람직하고, 130초 이하인 것이 특히 바람직하다. T5+T10+T15를 상기 범위로 함으로써, 예를 들어 종이 거저귀 등의 흡수성 물품을 상기 흡수성 수지를 포함하여 구성한 경우, 오줌 등의 배출 액체의 흡수가 빨라, 배출 액체의 번짐(복귀)도 억제된다.

[0100] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지의 함수율은, 예를 들어 15질량% 이하이고, 10질량% 이하가 바람직하고, 5질량% 이하가 보다 바람직하고, 3질량% 이하가 더욱 바람직하고, 특히 1질량% 이하, 실질적으로 0질량%가 바람직하다. 함수율은, 예를 들어 상기 소정의 함수율로의 건조 및 표면 가교, 필요에 따라 또한 물의 첨가 또는 건조에 의해 제어된다. 함수율이 15질량% 이하이면 착색도 억제되고, 흡수성 수지의 점착성이나 흡수 배율의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 흡수성 수지의 초기의 가압 하 흡수 속도(T20, T5, T10, T15)의 저하를 억제할 수 있다.

[0101] [3] 흡수성 수지의 제조 방법

[0102] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 흡수성 수지의 제조 방법은, (i) (메트)아크릴산(염)계 단량체 수용액을 조제하는 공정과, (ii) 해당 (메트)아크릴산(염)계 단량체 수용액을 중합하는 공정과, (iii) 중합 중 또는 중합 후에 생성된 함수 겔상 가교 중합체를 겔 분쇄하여 입자상의 함수 겔을 얻는 공정과, (iv) 해당 입자상의 함수 겔을 건조시켜서 건조 중합체를 얻는 공정과, (v) 해당 건조 중합체를 분쇄 및/또는 분급하여 표면 가교 전의 입자상의 흡수성 수지를 얻는 공정과, (vi) 해당 표면 가교 전의 입자상의 흡수성 수지를 표면 가교하는 공정을 포함하는, 표면 가교된 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지의 제조 방법이며, 상기 공정 (i) 및/또는 (ii)의 공정에서, 중량 평균 분자량이 2000 이하인 수용성의 폴리알킬렌글리콜을 첨가하고, 해당 공정 (i) 및/또는 (ii)의 공정에서의 상기 수용성의 폴리알킬렌글리콜의 첨가량의 총량이, 상기 단량체 수용액 중에 포함되는 단량체의 전체 질량에 대하여 0.01질량% 내지 1질량%이고, 상기 함수 겔상 가교 중합체의 무가압 하 흡수 배율이 31g/g 이하, 20g/g 이상이고, 상기한 제조 방법에 의해 얻어지는 표면 가교된 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지가, 이하 (1) 내지 (4)를 만족시키는, 흡수성 수지의 제조 방법이다.

[0103] (1) 무가압 하 흡수 배율(CRC)이 20g/g 이상 35g/g 이하

[0104] (2) 0.7psi의 가압 하에서의 가압 하 흡수 배율(AAP)이 25g/g 이상

[0105] (3) 생리 식염수 흐름 유도성(SFC)이  $15(\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec/g})$  이상

[0106] (4) 자유 팽윤 속도(FSR)가 0.33g/(g · s) 이상

[0107] 즉, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 흡수성 수지의 제조 방법에서는, 상기 중량 평균 분자량이 2000 이하인 수용성의 폴리알킬렌글리콜을, (i) (메트)아크릴산(염)계 단량체 수용액을 조제하는 공정, 또는 (ii) 해당 (메트)아크릴산(염)계 단량체 수용액을 중합하는 공정에서 첨가한다. 혹은, 상기 폴리알킬렌글리콜을, 이들의 (i) 및 (ii)의 양쪽의 공정에서 첨가해도 된다. 이에 의해, 상기 폴리알킬렌글리콜이 내재한 흡수성 수지를 제조할 수 있다.

- [0108] 상기 폴리알킬렌글리콜을 첨가하는 방법도 특별히 한정되는 것은 아니고, 단량체 수용액, 또는 중합 중의 혼합물에 직접 혼합해도 되고, 용액, 특히 수용액으로 혼합해도 된다.
- [0109] 또한, 공정 (ii)의 중합 중 또는 중합 후에 생성된 상기 함수 겔상 가교 중합체의 무가압 하 흡수 배율의 상한 값이 31g/g 이하, 바람직하게는 30g/g 이하이고, 하한값이 20g/g 이상, 바람직하게는 25g/g 이상이다. 상기한 폴리알킬렌글리콜을 내재시킨 함수 겔상 가교 중합체의 무가압 하 흡수 배율을 소정의 범위로 함으로써, 제조되는 흡수성 수지가, 이하에 나타내는 형태로 되는 것이 상정되고, 그 결과, 예를 들어 당해 흡수성 수지의 T20의 값이 감소하고, 당해 흡수성 수지의 초기의 가압 하 흡수 속도가 향상된다고 생각된다. 상기한 함수 겔상 가교 중합체의 무가압 하 흡수 배율의 측정 방법은, 후술되는 대로이다.
- [0110] 본 발명의 일 실시 형태에 관한 흡수성 수지의 제조 방법에 있어서, 공정 (iii)에서 겔 분쇄가 대상이 되는 함수 겔상 가교 중합체가, 무가압 하 흡수 배율이 전술한 범위 내인 함수 겔상 가교 중합체인 것을 확인하는 공정을 포함할 수 있다. 상기 함수 겔상 가교 중합체의 무가압 하 흡수 배율이 전술한 범위 내인 것을 확인하는 방법으로서, 예를 들어 상기 공정 (ii)의 중합 중 또는 중합 후에 생성된 상기 함수 겔상 가교 중합체의 일부를 분할하고, 그의 일부의 함수 겔상 가교 중합체를 확인용의 시료로 한 후, 당해 확인용의 시료를 대상으로 하고, 무가압 하 흡수 배율의 측정을 행하고, 그 측정된 무가압 하 흡수 배율의 값이 전술한 범위 내인 것을 확인하는 방법을 들 수 있다. 또한, 상기 확인용의 시료에 있어서의 무가압 하 흡수 배율의 값이 전술한 범위 내인 것을 확인한 후, 무가압 하 흡수 배율의 측정에 사용하지 않은 나머지의 상기 함수 겔상 가교 중합체를 겔 분쇄하고, 공정 (iii)에 있어서의 겔 분쇄를 실시한다. 단, 미리 무가압 하 흡수 배율의 값이 전술한 범위 내인 함수 겔상 가교 중합체를 제조할 수 있는 것이 확인된 조건에서 공정 (i) 및 공정 (ii)를 실시하는 경우에는, 상기 확인용의 시료에 있어서의 무가압 하 흡수 배율을 확인하지 않고 공정 (iii)에 있어서의 겔 분쇄를 실시해도 된다.
- [0111] (상정되는 형태)
- [0112] 상기 함수 겔상 가교 중합체의 무가압 흡수 배율을 소정의 범위로 함으로써, 당해 함수 겔상 가교 중합체는, 어느 정도의 높은 강도를 갖는다. 상기 함수 겔상 가교 중합체는, 겔 분쇄 공정 중에, 1차 입자가 응집하여 2차 응집체를 형성한다. 그때, 1차 입자인 상기 함수 겔상 가교 중합체의 강도가 높고 변형되기 어려운 것 및 특정한 폴리알킬렌이 내재하고 있음으로써, 상기 2차 응집체에는, 상기 1차 입자끼리가 완만하게 결합한 개소가 많이 존재하고 있다고 상정된다. 그리고, 상기 함수 겔상 가교 중합체를 겔 분쇄하고, 건조시켜서, 분쇄·분급하고, 표면 가교하여 얻어지는, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 흡수성 수지도 또한, 상기 2차 응집체와 마찬가지로, 상기 1차 입자끼리가 완만하게 결합한 개소가 많이 존재하고 있다고 상정된다. 여기서, 입자끼리가 완만하게 결합하고 있는 개소는, 공극이 발생하거나, 혹은, 공극을 확인할 수 없는 경우라도 물 등의 액체를 흡수할 수 있는 여유가 존재한다고 생각된다. 즉, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 흡수성 수지에 있어서, 상기 1차 입자끼리가 완만하게 결합한 개소가 공극으로서 작용하고 있는 것인지 분명치는 않지만, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 흡수성 수지는, 이들의 물 등의 액체를 흡수할 수 있는 여유가 존재하는 개소를 많이 갖는 형태를 구비하고, 그것에 의해 T20의 값이 작아져, 초기의 가압 하 흡수 속도가 향상된다고 생각된다.
- [0113] 상기 이외에도, 최종적으로 얻어지는 흡수성 수지에 대하여, 해당 수지의 각종 물성(CRC, AAP, SFC, FSR)을 규정의 범위로 할 필요가 있다. 이에 의해, 제조되는 흡수성 수지에 있어서, 초기의 가압 하 흡수 속도를 향상시킬 수 있고, 예를 들어 T20의 값을 145초 이하의 작은 값으로 감소시킬 수 있다.
- [0114] 상기 폴리알킬렌글리콜의 첨가량은, 상기 단량체 수용액 중에 포함되는 단량체의 전체 질량에 대하여 0.01질량% 내지 1질량%이다. 상기 폴리알킬렌글리콜의 첨가량이 0.01질량% 내지 1질량%임으로써, 얻어지는 흡수성 수지는 초기의 가압 하 흡수 속도(T20 등)도 우수하다. 상기 폴리알킬렌글리콜의 첨가량은, 0.05질량% 이상인 것이 바람직하고, 0.10질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 0.15질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.20질량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 폴리알킬렌글리콜의 첨가량은, 0.80질량% 이하인 것이 바람직하고, 0.60질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 0.40질량% 이하인 것이 더욱 바람직하다. 상기 폴리알킬렌글리콜의 첨가량은, 표면 가교된 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지 전체에 대한 함유 비율이 0.01질량% 내지 1질량%가 되도록 조정하는 것이 바람직하다.
- [0115] 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지, 폴리알킬렌글리콜, 통액성 향상제, 얻어진 상기 흡수성 수지의 물성에 대해서는, 「[2] 흡수성 수지」에서 설명한 대로이다.
- [0116] [3-1] (메트)아크릴산(염)계 단량체 수용액의 조제 공정(공정 (i))

- [0117] 본 공정은, 흡수성 수지(폴리머)를 형성하는 원료(단량체 조성물; 특히, (메트)아크릴산(염)계 단량체를 주성분으로서 포함하고, 적어도 1종의 내부 가교제를 포함함)의 수용액을 조제하는 공정이다. 또한, 단량체 조성물의 슬러리액을 사용할 수도 있지만, 본 명세서에서는 편의상, 단량체 조성물의 수용액에 대하여 설명한다.
- [0118] (단량체)
- [0119] 본 공정에 있어서 사용되는 단량체는, [폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지]에서 설명한 대로, 흡수성 수지(폴리머)를 형성하는 원료 성분(모노머)이고, (메트)아크릴산(염)계 단량체, (메트)아크릴산(염)계 단량체 이외의 단량체 및 내부 가교제를 포함한다. 즉, 흡수성 수지를 형성하는 모노머 전체는, 단량체 조성물이다.
- [0120] (염기성 화합물에 의한 중화)
- [0121] 본 발명에 있어서 (메트)아크릴산(염)은, 상술한 바와 같이 염기성 화합물을 사용하여 부분적으로 중화되어 있는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에서는, 폴리(메트)아크릴산의 산기가 부분적으로 중화되어 있는 흡수성 수지가 바람직하다.
- [0122] 상기 염기성 화합물로서는, 예를 들어 알칼리 금속의 탄산염이나 탄산수소염, 알칼리 금속의 수산화물, 암모니아, 유기 아민 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 흡수성 수지의 흡수 성능의 관점에서, 강염기성의 화합물이 선택된다. 또한, 당해 염기성 화합물은, 취급성의 관점에서, 수용액으로 되어 있는 것이 바람직하다.
- [0123] 상기 중화를 행하는 시기는, 중합 전, 중합 중, 중합 후의 어느 것이어도 되고, 복수의 시기 또는 횟수로 중화를 행할 수도 있다. 또한, 흡수성 수지의 생산 효율의 관점에서, 연속적으로 중화하는 것이 바람직하다.
- [0124] 본 발명에 있어서 (메트)아크릴산(염)의 중화율은, 상술한 바와 같이, 단량체 조성물의 산기에 대하여, 바람직하게는 10몰% 이상, 보다 바람직하게는 40몰% 이상, 더욱 바람직하게는 50몰% 이상, 특히 바람직하게는 60몰% 이상이며, 바람직하게는 90몰% 이하, 보다 바람직하게는 85몰% 이하, 더욱 바람직하게는 80몰% 이하, 특히 바람직하게는 75몰% 이하이다. 해당 중화율의 범위로 함으로써, 흡수성 수지의 흡수 성능의 저하를 억제할 수 있다. 또한, 상기 중화율은, 상술한 중합 전, 중합 중, 중합 후의 어느 중화에 있어서도 적용된다. 또한, 흡수성 수지에 대해서도 마찬가지로 적용된다.
- [0125] (내부 가교제)
- [0126] 본 공정에 있어서 사용되는 내부 가교제 및 그 사용량은, 전술한 [폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지]에서 설명한 대로이다.
- [0127] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서, 상기 내부 가교제를 첨가하는 타이밍은, 중합체를 균일하게 가교할 수 있으면 되고, 중합 전의 단량체 조성물의 수용액이나 중합 중 또는 중합 후의 함수 겔에 내부 가교제를 첨가하는 방법을 들 수 있다. 그 중에서도, 소정량의 내부 가교제를 미리 단량체 조성물의 수용액에 첨가하는 방법이 바람직하다.
- [0128] (폴리알킬렌글리콜)
- [0129] 본 발명의 바람직한 일 실시 형태에서는, 상기 폴리알킬렌글리콜을 단량체 조성물의 수용액에 첨가할 수 있다. 상기 폴리알킬렌글리콜은, 후술하는 중합 공정에 있어서, 첨가해도 된다. 첨가량은 상술한 바와 같다. 그 중에서도 단량체 조성물의 수용액을 조제하는 공정에 있어서, 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0130] (단량체 조성물의 수용액에 첨가되는 그 밖의 물질)
- [0131] 본 발명의 일 실시 형태에서는, 상기 단량체 조성물의 수용액 조제 시, 상기 중합 반응 및 가교 반응의 기간 중, 또는 상기 중합 반응 및 가교 반응 후의 어느 1군데 이상으로, 흡수성 수지의 물성 향상의 관점에서, 상기 그 밖의 물질을 단량체 조성물의 수용액, 반응 중의 용액, 또는 반응 후의 용액에 첨가할 수 있다.
- [0132] 상기 그 밖의 물질로서는, 전분, 전분 유도체, 셀룰로오스, 셀룰로오스 유도체, 폴리비닐알코올(PVA), 폴리아크릴산(염), 기존의 폴리아크릴산(염)의 가교제 등의 친수성 고분자; 탄산염, 아조 화합물, 각종 기포를 발생하는 발포제, 계면 활성제, 킬레이트제, 연쇄 이동제 등의 화합물;을 들 수 있다.
- [0133] 상기 친수성 고분자를 사용함으로써, 친수성 고분자가 그래프트한 흡수성 수지가 얻어지고, 예를 들어 전분을 그래프트한 폴리아크릴산(염)계 흡수성 수지, PVA를 그래프트한 폴리아크릴산(염)계 흡수성 수지가 얻어진다. 이들의 그래프트한 흡수성 수지도, 폴리아크릴산(염)계 흡수성 수지의 범주에 포함된다.

- [0134] 상기 그 밖의 물질의 첨가량은, 본 발명의 효과에 지장이 없도록 조정된다. 예를 들어, 상기 첨가량은, 상기 단량체 조성물의 수용액에 대하여, 합계로 바람직하게는 50질량% 이하, 보다 바람직하게는 20질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10질량% 이하, 특히 바람직하게는 5질량% 이하이며, 바람직하게는 0질량% 이상, 보다 바람직하게는 0질량% 초과이다.
- [0135] (단량체 성분의 농도)
- [0136] 단량체 조성물, 폴리알킬렌글리콜, 상기한 각 물질 및 각 성분(이 항에 있어서 「단량체 성분」이라고 표기함)을 목적에 따라서 여러 가지 선택하고, 상기 범위를 만족시키도록 각각의 양을 규정하여 서로 혼합함으로써, 단량체 성분을 합제한(즉, 단량체 조성물, 폴리알킬렌글리콜, 각 물질 및 각 성분의 혼합물) 수용액이 조제된다. 또한, 본 발명의 일 실시 형태에서는, 단량체 성분을 합제한 수용액으로 하는 것 이외에, 단량체 성분을 합제한 물과 친수성 용매의 혼합 용액으로 할 수도 있다.
- [0137] 또한, 단량체 성분의 합계 농도는, 흡수성 수지의 물성 관점에서, 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 20질량% 이상, 더욱 바람직하게는 30질량% 이상이며, 바람직하게는 80질량% 이하, 보다 바람직하게는 75질량% 이하, 더욱 바람직하게는 70질량% 이하이다. 단량체 성분의 합계 농도는, 각각의 단량체 성분의 농도를 합계하여 구할 수 있다. 또한, 각각의 단량체 성분의 농도는, 하기 식 (A)로부터 산출된다;
- [0138] 단량체 성분의 농도(질량%) = [(단량체 성분의 질량)/(단량체 성분을 합제한 수용액의 질량)] × 100 식 (A)
- [0139] 또한, 상기 식 (A) 중, 「단량체 성분을 합제한 수용액의 질량」에는, 역상 현탁 중합에 있어서의 소수성 유기 용매의 질량은 포함되지 않는다.
- [0140] [3-2] 중합 공정(공정 (ii))
- [0141] 본 공정은, 단량체 수용액을 중합시켜서 합수 겔상 가교 중합체(이하, 단순히 「합수 겔」이라고 표기함)를 얻는 공정이다. 바람직하게는 상기 단량체 수용액의 조제 공정에서 얻어진, 아크릴산(염)을 주성분으로서 포함하는 단량체 및 적어도 1종류의 내부 가교제를 포함하는 단량체 수용액을 중합시켜서, 합수 겔을 얻는 공정이다.
- [0142] (중합 개시제)
- [0143] 본 발명의 일 실시 형태에서 사용되는 중합 개시제로서는, 중합시키는 모노머의 종류나 중합 조건 등에 맞추어, 통상의 흡수성 수지의 제조에 있어서 이용되고 있는 중합 개시제 중에서 1종 또는 2종 이상 선택하여 사용할 수 있다. 중합 개시제로서는, 예를 들어 열분해형 개시제나 광분해형 개시제를 들 수 있다.
- [0144] 열분해형 개시제로서는, 예를 들어 과황산나트륨, 과황산칼륨, 과황산암모늄 등의 과황산염; 과산화수소, t-부틸퍼옥시드, 메틸에틸케톤퍼옥시드 등의 과산화물; 아조니트릴 화합물, 아조아미딘 화합물, 환상 아조아미딘 화합물, 아조아미드 화합물, 알킬아조 화합물, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로 클로라이드, 2,2'-아조비스[2-(2-이미다졸린-2-일)프로판]디히드로 클로라이드 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다.
- [0145] 광분해형 개시제로서는, 예를 들어 벤조인 유도체, 벤질 유도체, 아세토페논 유도체, 벤조페논 유도체, 아조 화합물 등을 들 수 있다.
- [0146] 이들 중에서도 비용, 잔존 모노머의 저감 능을 고려하면 과황산염이 바람직하다. 또한, 상기 과황산염 또는 과산화물 등의 산화성 중합 개시제의 분해를 촉진하는 환원제를 병용하고, 양자를 조합함으로써 산화 환원계 개시제로 할 수도 있다. 상기 환원제로서는, 예를 들어 아황산나트륨, 아황산수소나트륨 등의 (중)아황산(염), L-아스코르브산(염), 제1 철염 등의 환원성 금속(염), 아민류 등을 들 수 있다.
- [0147] 상기 중합 개시제의 사용량은, 내부 가교제를 제외한 단량체에 대하여, 바람직하게는 0.001몰% 이상, 보다 바람직하게는 0.010몰% 이상이며, 바람직하게는 1.000몰% 이하, 보다 바람직하게는 0.500몰% 이하, 더욱 바람직하게는 0.100몰% 이하이다. 또한, 상기 환원제의 사용량은, 내부 가교제를 제외한 단량체에 대하여, 바람직하게는 0.0001몰% 이상, 보다 바람직하게는 0.0005몰% 이상이며, 바람직하게는 0.0200몰% 이하, 보다 바람직하게는 0.0150몰% 이하이다. 해당 범위 내의 사용량으로 함으로써, 원하는 흡수 성능을 갖는 흡수성 수지가 얻어진다.
- [0148] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서는, 상기 중합 반응을, 방사선, 전자선, 자외선 등의 활성 에너지선의 조사에 의해 개시시켜도 된다. 또한, 활성 에너지선의 조사와 상기 중합 개시제를 병용해도 된다.
- [0149] (중합 형태)

- [0150] 본 발명의 일 실시 형태에 적용되는 중합 형태로서는, 수용액 중합, 역상 현탁 중합, 분무 중합, 액적 중합, 벌크 중합, 침전 중합 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 중합의 제어의 용이성이나 흡수성 수지의 흡수 성능의 관점에서, 바람직하게는 수용액 중합 또는 역상 현탁 중합, 보다 바람직하게는 수용액 중합이 선택된다. 수용액 중합은 일본 특허 공개 평4-255701호 공보 등에 기재되어 있다. 역상 현탁 중합은 국제 공개 제2007/004529호, 국제 공개 제2012/023433호 등에 기재되어 있다.
- [0151] 상기 연속 수용액 중합의 바람직한 형태로서는, 고온 개시 중합, 고농도 중합, 발포 중합 등이 있다. 「고온 개시 중합」이란, 중합 개시 시의 단량체 수용액의 온도를, 바람직하게는 35℃ 이상, 보다 바람직하게는 40℃ 이상, 더욱 바람직하게는 45℃ 이상, 특히 바람직하게는 50℃ 이상이며, 바람직하게는 단량체 수용액의 비점 이하로 하는 중합 형태를 의미한다. 또한 「고농도 중합」이란, 중합 개시 시의 단량체 농도를, 바람직하게는 30 질량% 이상, 보다 바람직하게는 35질량% 이상, 더욱 바람직하게는 40질량% 이상, 특히 바람직하게는 45질량% 이상이며, 바람직하게는 단량체 수용액의 포화 농도 이하로 하는 중합 형태를 의미한다. 「발포 중합」이란, 발포제 또는 기포를 포함하는 상기 단량체 수용액을 중합하는 중합 형태를 의미한다. 또한, 이들 중합 형태는, 각각 단독으로 실시해도 되고, 2개 이상을 병용하여 실시해도 된다. 또한, 상기 수용액 중합의 중합 형태는, 배치식이어도 되고 연속식이어도 되지만, 생산 효율의 관점에서 연속식이 바람직하다. 본 발명의 일 실시 형태에 적용되는 중합 형태로서는, 중합 개시제를 첨가 후, 빠르게 중합 반응이 개시되는 중합 형태쪽이 좋다. 상기 중합 형태로서는, 예를 들어 중합 개시제를 첨가한 후, 1분간 이내에 중합 반응을 개시하는 중합 형태가 바람직하다. 또한, 상기 중합 형태로서는, 중합 반응의 종료도 빠르게 종료하는 중합 형태쪽이 좋다. 상기 중합 형태로서는, 예를 들어 중합 반응이 개시한 후, 1분간 이내에 당해 중합 반응이 종료되는 중합 형태가 바람직하다.
- [0152] 또한, 상술한 연속식의 수용액 중합으로서, 미국 특허 제4893999호, 미국 특허 제6906159호, 미국 특허 제7091253호, 미국 특허 제7741400호, 미국 특허 제8519212호, 일본 특허 공개 제2005-36100호 공보 등에 기재된 연속 벨트 중합이나 미국 특허 제6987151호 등에 기재된 연속 니더 중합을 들 수 있다.
- [0153] 상기 발포 중합에 있어서의 기포의 분산 방법으로서, 단량체 수용액에 용존하고 있는 기체를 용해도의 저하에 의해 기포로서 분산시키는 방법, 외부로부터 기체를 도입하여 기포로서 분산시키는 방법, 단량체 수용액에 발포제를 첨가하여 발포시키는 방법 등을 들 수 있다. 또한, 목적으로 하는 흡수성 수지의 물성에 따라, 상기 분산 방법을 적절히 병용하여 실시해도 된다.
- [0154] 상기 외부로부터 기체를 도입하는 경우, 해당 기체로서, 산소, 공기, 질소, 탄산 가스, 오존 등이나, 이들 기체의 혼합 기체를 들 수 있다. 중합성이나 비용의 관점에서, 바람직하게는 질소나 탄산 가스 등의 불활성 가스가 사용되고, 보다 바람직하게는 질소가 사용된다.
- [0155] 사용할 수 있는 발포제로서, 아조 화합물이나 유기 또는 무기의 카르보네이트 용액, 분산액, 0.1 $\mu$ m 이상, 1000.0 $\mu$ m 이하의 입자경의 분말을 들 수 있다. 그 중에서도 무기의 카르보네이트가 바람직하고, 구체적으로는 탄산나트륨, 탄산암모늄, 탄산마그네슘 등의 탄산염, 탄산수소염을 사용할 수 있다.
- [0156] 발포 중합에서 얻어진 발포 형상의 함수 겔을 겔 분쇄함으로써 건조가 용이하게 된다. 또한, 발포 형상의 흡수성 수지로 함으로써, 흡수성 수지의 흡수 속도를 향상시킬 수 있고, 또한 흡수성 물품에의 고정화도 용이해진다. 발포 형상인 것은, 전자 현미경으로 흡수성 수지의 표면 구멍, 예를 들어 직경이 1 $\mu$ m 이상, 100 $\mu$ m 이하의 구멍을 확인함으로써 판단할 수 있다. 구멍은, 흡수성 수지 1알당, 바람직하게는 1개 이상, 보다 바람직하게는 10개 이상이며, 바람직하게는 10000개 이하, 보다 바람직하게는 1000개 이하이고, 상기 발포 중합에 있어서의 조건을 조정함으로써 제어할 수 있다.
- [0157] [3-3] 겔 분쇄 공정(공정 (iii))
- [0158] 본 공정은, 상기 중합 공정의 도중, 및/또는, 중합 공정 후에 실시되는, 함수 겔을 분쇄하고, 입자상의 함수 겔을 얻는 공정이다. 구체적으로는, 상기 중합 공정에 있어서 함수 겔을 분쇄해도 되고, 상기 중합 공정 후에 함수 겔을 분쇄해도 된다. 즉, 본 공정은, 함수 겔을 겔 분쇄하여 입자상의 함수 겔(이하, 「입자상 함수 겔」이라고 표기함)을 얻는 공정이다. 또한, 후술하는 분쇄 공정에서의 「분쇄」와 구별하기 위해서, 본 공정은 「겔 분쇄」라고 표기한다. 또한, 겔 분쇄의 대상은 상기 중합 공정에서 얻어진 함수 겔뿐만 아니라, 특별히 언급하지 않는 한, 후술하는 분급 공정에 있어서 회수한 미분과 수성액을 혼합하여 얻어지는 조립 겔이 포함되어 있는 경우가 있다. 다른 공정도 특별히 언급하지 않는 한, 마찬가지로의 취지이다.
- [0159] 상기 겔 분쇄란, 니더, 미트 초퍼 등의 스크루 압출기, 커터 밀 등의 겔 분쇄기를 사용하여, 함수 겔을 소정의

크기로 조정하는 것을 가리킨다.

- [0160] 함수 겔을 겔 분쇄하는 경우, 온수 및/또는 수증기를 겔 분쇄기에 첨가하는 것이 바람직하다. 온수 및/또는 수증기를 첨가함으로써, 점착성이 낮고, 통기성이 좋은 입자상 함수 겔이 얻어지기 때문에, 건조하기 쉬워지므로 바람직하다. 온수의 온도는, 바람직하게는 40℃ 이상, 보다 바람직하게는 50℃ 이상, 더욱 바람직하게는 60℃ 이상이며, 바람직하게는 100℃ 이하이다.
- [0161] 겔 분쇄의 실시 형태나 가동 조건 등에 대해서는, 상기 수용액 중합에서는, 연속 수용액 중합을 기재하는 문헌에 함께 기재되는 방법이 채용된다. 또한, 국제 공개 제2011/126079호 팸플릿에 기재된 내용도 본 발명의 일 실시 형태에 바람직하게 적용된다. 또한, 중합 형태가 니더 중합인 경우에는, 중합 공정과 겔 분쇄 공정이 동시에 실시되고 있는 것이 된다. 또한, 본 발명의 일 실시 형태에서 겔 분쇄 공정을 거침으로써, 부정형 파쇄상의 흡수성 수지를 얻을 수 있다.
- [0162] 또한, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 흡수성 수지의 제조 방법은, 후술하는 분급 공정에 있어서 회수한 미분과 수성액을 혼합하여 조립 겔을 얻는 조립 공정, 겔 분쇄 공정의 종료 후로부터 건조 공정에서 건조가 완료될 때까지의 적어도 하나의 공정, 및/또는 공정 사이에서, 함수 겔에, 상기 조립 겔을 첨가하는 조립 겔 첨가 공정을 포함해도 된다. 게다가, 본 발명의 겔 분쇄 공정에서는, 겔 분쇄 에너지를 적절하게 제어하는 것이 바람직하다. 하기 소정의 겔 분쇄 에너지로 겔 분쇄하여 얻어지는 입자상 함수 겔은, 그 후에 얻어지는 흡수성 수지의 물성면에 있어서도, 흡수 속도, 예를 들어 국제 공개 제2009/016055호에 기재되어 있는 FSR이나, JISK7224(1996년도) 「고흡수성 수지의 흡수 속도 시험 방법」에 기재되어 있는 Vortex에서의 평가가 향상된다.
- [0163] 여기서, 본 발명의 일 실시 형태에 있어서의 「겔 분쇄 에너지」란, 함수 겔을 겔 분쇄할 때, 겔 분쇄 장치로 필요로 하는 단위 에너지, 즉, 함수 겔의 단위 질량당의 기계적 에너지를 가리키고, 재킷을 가열 냉각하는 에너지나 투입하는 물 및 스팀의 에너지는 포함되지 않는다. 또한, 「겔 분쇄 에너지」는, 영어 표기의 「Gel Grinding Energy」로부터 「GGE」라고 약칭한다.
- [0164] GGE는, 겔 분쇄 장치가 삼상 교류 전력으로 구동하는 경우, 이하의 식 (I)에 의해 산출된다;
- [0165]  $GGE[J/g]=\{\sqrt{3}\times\text{전압}\times\text{전류}\times\text{역률}\times\text{모터 효율}\}/\{1\text{초간에 겔 분쇄기에 투입되는 함수 겔의 질량}\}$  ...식 (I)
- [0166] 상기 「역률」 및 「모터 효율」은, 겔 분쇄 장치의 가동 조건 등에 따라 변화하는 장치 고유의 값이고, 0 이상, 1 이하까지의 값을 채용한다. 이들 값은, 장치 메이커 등으로의 문의 등으로 알 수 있다. 또한, 겔 분쇄 장치가 단상 교류 전력으로 구동하는 경우, GGE는, 상기 식 (I) 중의 「 $\sqrt{3}$ 」을 「1」로 변경하여 산출할 수 있다. 또한, 전압의 단위는 [V], 전류의 단위는 [A], 함수 겔의 질량 단위는 [g/s]이다.
- [0167] 상기 GGE에 있어서의 「역률」 및 「모터 효율」은, 겔 분쇄 시에서의 값을 채용한다. 공운전 시의 역률 및 모터 효율의 값은, 공운전 시의 전류값이 작은 것도 있고, 근사적으로 상기 식 (I)과 같이 정의한다. 상기 식 (I)에 있어서의 「1초 사이에 겔 분쇄기에 투입되는 함수 겔의 질량」 [g/s]란, 예를 들어 함수 겔이 정량 피더로 연속적으로 공급되는 경우, [g/s]로 환산한 값을 말한다. 단, 함수 겔에는 후술하는 바와 같이, 리사이클된 조립 겔이 포함되어 있는 경우가 있다.
- [0168] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서 겔 분쇄하기 위한 겔 분쇄 에너지(GGE)는, 바람직하게는 100J/g 이하, 보다 바람직하게는 80J/g 이하, 더욱 바람직하게는 60J/g 이하이고, 바람직하게는 20J/g 이상, 보다 바람직하게는 25J/g 이상, 더욱 바람직하게는 30J/g 이상이다. 겔 분쇄 에너지를 상기 범위 내로 제어함으로써, 적절한 전단·압축력을 함수 겔에 부여하면서 겔 분쇄할 수 있다.
- [0169] 또한, 니더 중합 후에 있어서의 스크루 압출기의 사용이나, 복수의 스크루 압출기의 사용 등, 겔 분쇄가 복수의 장치에서 행하여지는 경우에는, 각각의 장치에서 소비된 에너지의 합계를 겔 분쇄 에너지(GGE)로 한다.
- [0170] 또한, 겔 분쇄 에너지를 전술한 바와 같이 제어하는 경우에는, 상기 온도의 온수 첨가와 조합하여 행함으로써, 보다 우수한 효과가 얻어진다. 또한, 통상의 겔 분쇄 후에, 상기 겔 분쇄 에너지에 기초하는 겔 분쇄를 행해도 된다.
- [0171] 겔 분쇄 공정에 의해 세립화된 입자상 함수 겔의 입자경은, 건조의 용이함이나, 얻어지는 흡수성 수지의 물성의 관점에서, 0.1mm 이상, 10mm 이하의 범위가 바람직하다. 또한 입자상 함수 겔의 질량 평균 입자경(D50)은, 바람직하게는 0.1mm 내지 5.0mm, 보다 바람직하게는 0.1mm 내지 2.0mm이다. 입자상 함수 겔의 질량 평균 입자경(D50)이 상기 범위이면, 건조가 충분히 행해진다. 본 발명의 일 실시 형태에서는 건조 공정에 제공되는 함수 겔의 질량 평균 입자경은, 바람직하게는 상기 범위 내이고, 보다 바람직하게는 상기 입자경 및 상기 질량 평균

입자경의 양쪽을 만족시키는 것이다.

[0172] 상기 입자상 함수 겔의 입도로서, 그 입도 분포의 좁음을 나타내는 대수 표준 편차( $\sigma \zeta$ )는, 바람직하게는 0.2 내지 1.5, 보다 바람직하게는 0.2 내지 1.3, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 1.2이다. 입도 분포의 대수 표준 편차( $\sigma \zeta$ )는, 입도 분포의 좁음을 나타내고, 그 값이 작을수록 균일한 입자경이 되고, 균등하게 건조시킬 수 있다는 이점이 있다. 그러나, 해당 입도 분포의 대수 표준 편차( $\sigma \zeta$ )를 0.2 미만으로 하기 위해서는, 겔 분쇄 후에 있어서의 입자상 함수 겔의 분급 등이 특수한 조작을 필요로 하기 때문에, 생산성이나 비용의 관점에서, 실질적으로는 실시하는 것이 어렵다. 또한, 입자상 함수 겔의 질량 평균 입자경(D50) 및 대수 표준 편차( $\sigma \zeta$ )는, 예를 들어 W02021/140905에 기재된 방법에 의해 측정된다.

[0173] 또한, 균일하고 효율적인 건조를 위해서, 입자상 함수 겔의 함수율은, 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 45질량% 이상이며, 바람직하게는 70질량% 이하, 보다 바람직하게는 55질량% 이하이다.

[0174] [3-4] 건조 공정(공정 (iv))

[0175] 본 공정은, 겔 분쇄된 함수 겔을 건조시켜서 건조 중합체를 얻는 공정이다. 구체적으로는, 상기 입자상 함수 겔, 또는 조립 겔을 첨가한 경우에는 조립 겔과 입자상 함수 겔의 양쪽을, 원하는 고형분까지 건조시켜서 건조 중합체를 얻는 공정이다. 해당 고형분, 즉, 상기 겔 100질량%로부터 함수율을 뺀 값은, 바람직하게는 80질량% 이상, 보다 바람직하게는 85질량% 이상, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상, 특히 바람직하게는 92질량% 이상이며, 바람직하게는 99질량% 이하, 더욱 바람직하게는 98질량% 이하, 특히 바람직하게는 97질량% 이하이다. 건조 중합체의 고형분을 상기 범위 내로 함으로써, 분쇄나 분급, 표면 가교를 효율적으로 실시할 수 있다. 또한, 본 명세서에 있어서 「건조가 완료」란, 고형분이 80질량%에 도달한 상태를 가리킨다. 그런데, 본 공정에서는 건조 중합체가 블록상으로 되어 있고, 또한 블록의 상하부, 중앙부, 단부의 각각에서 함수율이 다르게 되어 있는 경우가 있다. 이 경우에는, 다양한 위치로부터 건조 중합체를 적절히 취득하고, 필요에 따라 파쇄하고 나서 함수율을 측정하여 평균하면 된다.

[0176] 본 명세서에 있어서, 상기 소정의 고형분을 하회하는 건조 중합체를, 미건조물이라고 표기하는 경우가 있다. 또한, 건조 공정에서의 「피건조물」 또는 「입자상 함수 겔」에는, 입자상 함수 겔과 조립 겔의 양쪽을 포함하는 경우가 있다. 본 발명의 건조 공정은, 특히 입자상 함수 겔과 조립 겔의 양쪽을 포함하는 경우에 보다 효과적인 조건이다. 또한, 다른 공정에 있어서도 마찬가지로, 함수 겔 및 그의 처리물에, 조립 겔 및 그의 처리물이 포함되는 경우가 있다.

[0177] 건조 공정에서의 건조 방법은, 예를 들어 가열 건조, 열풍 건조, 감압 건조, 유동층 건조, 적외선 건조, 마이크로파 건조, 소수성 유기 용매와의 공비 탈수에 의한 건조, 고온의 수증기를 이용한 고습 건조, 교반 건조 등을 들 수 있다. 그 중에서도 건조 효율의 관점에서, 교반 건조, 또는 열풍 건조가 바람직하다. 교반 건조로서는, 패들 드라이어 또는 회전 드럼식 건조기 등의 교반 건조기에서 행하는 것이 바람직하다. 또한, 열풍 건조로서는, 통기 벨트 상에서 열풍 건조를 행하는 통기 밴드식 건조기로 행하는 것이 바람직하다. 통기 밴드식 건조기를 사용함으로써 건조 중합체나 건조 도중의 입자상 함수 겔 등의 피건조물의 물리적 파손이나 마찰에 의한 미분말의 발생 등을 방지하면서, 효율적인 건조를 실시할 수 있다.

[0178] 열풍 건조하는 경우의 건조 온도, 즉, 열풍의 온도는, 건조 효율을 고려하면, 바람직하게는 120℃ 이상, 보다 바람직하게는 130℃ 이상, 더욱 바람직하게는 150℃ 이상이며, 바람직하게는 250℃ 이하, 보다 바람직하게는 230℃ 이하, 더욱 바람직하게는 200℃ 이하이다. 또한, 건조 시간은, 바람직하게는 10분간 내지 120분간, 보다 바람직하게는 20분간 내지 90분간, 더욱 바람직하게는 30분간 내지 60분간이다. 해당 범위 내의 건조 온도 및 건조 시간으로 함으로써, 얻어지는 흡수성 수지의 물성을 원하는 범위로 할 수 있다. 또한, 다른 건조 조건에 관해서는, 건조에 제공하는 입자상 함수 겔이나 조립 겔의 함수율, 총 질량 및 목적으로 하는 고형분에 따라, 적절히 설정하면 되고, 밴드 건조를 행할 때에는, 국제 공개 제2006/100300호 팸플릿, 동 제2011/025012호 팸플릿, 동 제2011/025013호 팸플릿, 동 제2011/111657호 팸플릿 등에 기재되는 여러 조건이 적절히 적용된다.

[0179] [3-5] 분쇄 공정, 분급 공정(공정 (v))

[0180] 분쇄 공정은, 상기 건조 중합체를 분쇄하는 공정이고, 분급 공정은, 분쇄된 건조 중합체로부터 미분을 제거하는 공정이다. 구체적으로는, 상기 건조 공정을 거쳐서 얻어지는 건조 중합체를, 분쇄 공정에서 분쇄하고, 원하는 범위의 입도에 분급 공정에서 조정하여, 흡수성 수지를 얻는 공정이다. 건조 후의 분쇄 공정을 거침으로써, 부정형 파쇄상의 흡수성 수지를 얻을 수 있다.

[0181] 상기 분쇄 공정에서 사용되는 분쇄 장치로서는, 롤 밀, 해머 밀, 스크루 밀, 핀 밀 등의 고속 회전식 분쇄기나,

진동 밀, 너클 타입 분쇄기, 원통형 믹서 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 분쇄 효율의 관점에서, 바람직하게는 롤 밀이 선택된다. 또한, 이것들 분쇄기를 복수 병용할 수도 있다.

- [0182] 상기 분급 공정에서의 입도의 조정 방법으로서, JIS 표준 체(JIS Z 8801-1(2000))를 사용한 체 분급이나 기류 분급 등이 들 수 있다. 그 중에서도, 분급 효율의 관점에서, 바람직하게는 체 분급이 선택된다. 또한, 분쇄의 용이함의 관점에서, 부가적으로 분쇄 공정 전에 분급 공정을 행해도 된다.
- [0183] 흡수성 수지의 입도 분포는, 질량 평균 입자경(D50)이 바람직하게는 300 $\mu\text{m}$  이상, 600 $\mu\text{m}$  이하이며, 150 $\mu\text{m}$  미만의 입자의 비율이 5질량% 이하이다. 질량 평균 입자경(D50)의 상한은, 보다 바람직하게는 500 $\mu\text{m}$  이하, 더욱 바람직하게는 450 $\mu\text{m}$  이하이다. 또한, 150 $\mu\text{m}$  미만의 입자의 비율은, 보다 바람직하게는 4질량% 이하, 더욱 바람직하게는 3질량% 이하, 특히 바람직하게는 2질량% 이하이다. 또한, 입도 분포의 좁음을 나타내는 대수 표준 편차( $\sigma \zeta$ )는, 바람직하게는 0.20 이상, 보다 바람직하게는 0.25 이상, 더욱 바람직하게는 0.27 이상이며, 바람직하게는 0.50 이하, 보다 바람직하게는 0.45 이하, 더욱 바람직하게는 0.43 이하, 특히 바람직하게는 0.40 이하, 가장 바람직하게는 0.35 이하이다. 입도 분포의 대수 표준 편차( $\sigma \zeta$ )는 입도 분포의 좁음을 나타내고, 그 값이 작을수록 균일한 입자경이 되고, 입자의 편석이 적어진다는 이점이 있다. 바람직하게는, 질량 평균 입자경(D50)과 150 $\mu\text{m}$  미만의 입자의 비율을 만족시키는 것이고, 보다 바람직하게는, 질량 평균 입자경(D50), 150 $\mu\text{m}$  미만의 입자의 비율 및 대수 표준 편차를 만족시키는 것이고, 상기 각 범위 내에서 적절히 조합할 수 있다.
- [0184] 또한, 질량 평균 입자경(D50)과 대수 평균 표준 편차( $\sigma \zeta$ )는, 미국 특허 제7638570호의 「(3) Mass-Average Particle Diameter(D50) and Logarithmic Standard Deviation( $\sigma \zeta$ ) of Particle Diameter Distribution」에 기재된 측정 방법에 의해 측정될 수 있다.
- [0185] 상술한 입도는, 분쇄 공정 및 분급 공정 후의 흡수성 수지에도 적용된다. 그 때문에, 표면 가교를 행하는 경우에는, 표면 가교 전의 흡수성 수지로 조정된 상기 범위의 입도를 유지하도록, 표면 가교 공정에서 표면 가교 처리되는 것이 바람직하고, 표면 가교 공정 이후에 정립 공정을 마련하여 입도가 조정되는 것이 보다 바람직하다. 따라서, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지도, 질량 평균 입자경(D50)과 150 $\mu\text{m}$  미만의 입자의 비율이 상술한 범위 내인 것을 만족시키는 것이 바람직하고, 질량 평균 입자경(D50), 150 $\mu\text{m}$  미만의 입자의 비율 및 입도 분포의 대수 표준 편차( $\sigma \zeta$ )가 상술한 범위 내인 것을 만족시키는 것이 보다 바람직하다. 더욱 바람직하게는, 본 발명의 일 실시 형태에 관한 제조 방법으로 제조되는 흡수성 수지는, 질량 평균 입자경(D50)이 300 내지 600 $\mu\text{m}$ 이고, 150 $\mu\text{m}$  미만의 입자의 비율이 5질량% 이하이고, 입도 분포의 대수 표준 편차( $\sigma \zeta$ )가 0.20 내지 0.50이다.
- [0186] [3-6] 표면 가교 공정(공정 (vi))
- [0187] 본 공정은, 상술한 각 공정을 거쳐서 얻어지는 표면 가교 전의 흡수성 수지의 표면층에, 가교 밀도가 더 높은 부분을 마련하는 공정이고, 혼합 공정, 열처리 공정, 냉각 공정 등을 포함하는 구성으로 되어 있다. 해당 표면 가교 공정에 있어서, 표면 가교 전의 흡수성 수지의 표면에서 라디칼 가교나 표면 중합, 표면 가교제와의 가교 반응 등이 일어나고, 표면 가교된 흡수성 수지가 얻어진다.
- [0188] 표면 가교 공정 시에 있어서의 흡수성 수지의 최고 도달 온도(분말 온도), 즉, 열처리 공정 시에 있어서의 흡수성 수지의 최고 도달 온도(분말 온도)는, 바람직하게는 180 $^{\circ}\text{C}$  이상이고, 보다 바람직하게는 190 $^{\circ}\text{C}$  이상이다.
- [0189] [3-6-1] 혼합 공정
- [0190] 본 공정은, 표면 가교제를 포함하는 용액(이하, 「표면 가교제 용액」이라고 표기함)을 혼합 장치 내에서 표면 가교 전의 흡수성 수지와 혼합함으로써, 혼합물을 얻는 공정이다.
- [0191] (표면 가교제)
- [0192] 본 발명의 일 실시 형태에 있어서는, 표면 가교 시에 표면 가교제가 사용된다. 해당 표면 가교제에 대해서는, 상술한 [폴리아크릴산(염)계 흡수성 수지]에서 설명한 대로이다.
- [0193] 상기 표면 가교제의 사용량, 복수 종류를 사용하는 경우에는 그의 합계량은, 가교 중합체 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.01질량부 내지 10.00질량부, 보다 바람직하게는 0.01질량부 내지 5.00질량부, 더욱 바람직하게는 0.01질량부 내지 2.00질량부이다. 표면 가교제의 사용량을 해당 범위 내로 함으로써, 가교 중합체의 표면층에 최적의 가교 구조를 형성할 수 있고, 고물성의 흡수성 수지가 얻어진다.
- [0194] 상기 표면 가교제는, 수용액으로서 표면 가교 전의 흡수성 수지에 첨가하는 것이 바람직하다. 이 경우, 물의

사용량은, 표면 가교 전의 흡수성 수지 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1질량부 내지 20.0질량부, 보다 바람직하게는 0.3질량부 내지 15.0질량부, 더욱 바람직하게는 0.5질량부 내지 10질량부이다. 물의 사용량을 해당 범위 내로 함으로써, 표면 가교제 용액의 취급성이 향상되고, 표면 가교 전의 흡수성 수지에 대하여 표면 가교제를 균등하게 혼합할 수 있다.

[0195] 또한, 친수성 유기 용매를 필요에 따라서 상기 물과 병용하여, 상기 표면 가교제 용액으로 할 수도 있다. 이 경우, 친수성 유기 용매의 사용량은, 표면 가교 전의 흡수성 수지 100질량부에 대하여, 바람직하게는 5질량부 이하, 보다 바람직하게는 3질량부 이하, 더욱 바람직하게는 1질량부 이하이다. 해당 친수성 유기 용매로서는, 구체적으로는, 메틸알코올 등의 저급 알코올류; 아세톤 등의 케톤류; 디옥산 등의 에테르류; N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드류; 디메틸술폰 등의 술폰류; 에틸렌글리콜 등의 다가 알코올류 등을 들 수 있다. 그러나, 이들 친수성 유기 용매의 사용은, 가능한 한 적은 사용량으로 제한되는 것이 바람직하다.

[0196] 또한, 각종 첨가제를, 5질량부 이하의 범위 내에서, 상기 표면 가교제 용액에 첨가하거나, 혼합 공정에서 별도로 첨가하거나 할 수도 있다.

[0197] (혼합 방법, 혼합 조건)

[0198] 상기 흡수성 수지와 상기 표면 가교제 용액의 혼합은, 표면 가교제 용액을 미리 제작해 두고, 당해 용액을 가교 중합체에 대하여, 바람직하게는 분무 또는 적하하고, 보다 바람직하게는 분무하여 혼합하는 방법이 선택된다.

[0199] 상기 혼합을 행하는 혼합 장치는, 흡수성 수지와 표면 가교제를 균일하고 또한 확실하게 혼합하는 데 필요한 토크를 갖고 있는 것이 바람직하다. 당해 혼합 장치는, 고속 교반형 혼합기가 바람직하고, 고속 교반형 연속 혼합기가 보다 바람직하다. 또한, 당해 고속 교반형 혼합기의 회전수는, 바람직하게는 100rpm 이상, 보다 바람직하게는 300rpm 이상이며, 바람직하게는 10000rpm 이하, 보다 바람직하게는 2000rpm 이하이다.

[0200] 본 공정에 공급되는 흡수성 수지의 온도는, 표면 가교제 용액과의 혼합성이나 가습 혼합물의 응집성의 관점에서, 바람직하게는 35℃ 내지 80℃, 보다 바람직하게는 35℃ 내지 70℃, 더욱 바람직하게는 35℃ 내지 60℃이다. 또한, 혼합 시간은, 바람직하게는 1초간 이상, 보다 바람직하게는 5초간 이상이며, 바람직하게는 1시간 이하, 보다 바람직하게는 10분간 이하이다.

[0201] [3-6-2] 열처리 공정

[0202] 본 공정은, 상기 혼합 공정에서 얻어진 혼합물에 열을 가하여, 흡수성 수지의 표면 상에서 가교 반응시키는 공정이다. 상기 흡수성 수지의 열처리는, 당해 흡수성 수지를 정치 상태에서 가열해도 되고, 교반 등의 동력을 사용하여 유동 상태에서 가열해도 되지만, 가습 혼합물 전체를 균등하게 가열할 수 있는 점에 있어서, 교반 하에서 가열하는 것이 바람직하다. 상기 열처리를 행하는 열처리 장치는, 상기 관점에서, 팬들 드라이어, 멀티핀 프로세서, 타워드 드라이어 등을 들 수 있다.

[0203] 해당 열처리 장치의 소위 제어 온도는, 흡수성 수지를 후술하는 온도로 가열할 수 있으면 되고, 해당 공정의 최초부터 최후까지 일정할 필요는 없다. 단, 부분적인 과가열 등을 방지하기 위해서, 50℃ 내지 300℃이면 바람직하다. 얻어지는 흡수성 수지의 물성으로서, 내대미지성을 중시하는 경우에는, 250℃ 이하가 보다 바람직하고, 70℃ 내지 230℃가 더욱 바람직하고, 90℃ 내지 220℃가 보다 더욱 바람직하다.

[0204] 한편, 흡수 성능을 중시하는 경우에는, 120℃ 내지 280℃이면 보다 바람직하고, 150℃ 내지 250℃이면 더욱 바람직하고, 170℃ 내지 230℃이면 특히 바람직하다.

[0205] 또한, 가열 시간은, 1분 내지 180분이 바람직하고, 5분 내지 120분이 보다 바람직하고, 10분 내지 120분이 더욱 바람직하고, 15 내지 60분이 보다 더욱 바람직하다. 가열 처리 시간이 1분보다도 짧으면, 표면 가교 처리가 불충분해지고, 가압 하 흡수 배율(AAP)이 저하된다. 한편, 가열 처리 시간이 길어지면, 착색하거나, 무가압 하 흡수 배율(CRC)이 너무 저하되거나 해 버린다.

[0206] [3-6-3] 냉각 공정

[0207] 본 공정은, 상기 열처리 공정 후, 및/또는 건조 공정 후에, 필요에 따라서 마련되는 임의의 공정이다. 본 공정은, 상기 열처리 공정을 종료한 고온의 흡수성 수지를 소정의 온도까지 강제 냉각하고, 표면 가교 반응을 빠르게 종료시키는 공정이다.

[0208] 상기 흡수성 수지의 냉각은, 정치 상태에서 냉각해도 되고, 교반 등의 동력을 사용하여 유동 상태에서 냉각해도 되지만, 흡수성 수지 전체를 균등하게 냉각할 수 있는 점에 있어서, 교반 하에서 냉각하는 것이 바람직하다.

상기 냉각을 행하는 냉각 장치는, 상기 관점에서, 패들 드라이어, 멀티핀 프로세서, 타워드 드라이어 등을 들 수 있다. 또한, 이들 냉각 장치는, 열처리 공정에서 사용되는 열처리 장치와 동일한 사양으로 할 수도 있다. 열처리 장치의 열 매체를 냉매로 변경함으로써, 냉각 장치로서 사용할 수 있기 때문이다.

- [0209] 본 공정에 있어서의 냉각 온도는, 열처리 공정에서의 가열 온도, 흡수성 수지의 흡수 성능 등에 따라서 적절히 설정하면 되고, 바람직하게는 40℃ 내지 100℃, 보다 바람직하게는 50℃ 내지 90℃, 더욱 바람직하게는 50℃ 내지 70℃ 이하이다.
- [0210] 본 발명은, 이하의 [1] 내지 [8]에 나타내는 발명을 포함할 수 있다.
- [0211] [1] 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지이며,
- [0212] 당해 흡수성 수지에, 중량 평균 분자량이 2000 이하인 수용성의 폴리알킬렌글리콜이 내재하고 있고, 다가 금속염 및/또는 수불용성의 무기 입자를 포함하는 통액성 향상제를 실질적으로 포함하지 않고, 또한, 하기 (1) 내지 (5)를 만족시키는, 흡수성 수지.
- [0213] (1) 무가압 하 흡수 배율(CRC)이 20g/g 이상 35g/g 이하
- [0214] (2) 0.7psi의 가압 하에서의 가압 하 흡수 배율(AAP)이 25g/g 이상
- [0215] (3) 생리 식염수 흐름 유도성(SFC)이  $15(\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec/g})$  이상
- [0216] (4) 자유 팽윤 속도(FSR)가 0.33g/(g · s) 이상
- [0217] (5) 초기의 가압 하 흡수 속도(T20)가 145초 이하
- [0218] [2] 상기 폴리알킬렌글리콜의 중량 평균 분자량이 200 이상인, [1]에 기재된 흡수성 수지.
- [0219] [3] 상기 폴리알킬렌글리콜의, 상기 흡수성 수지 전체에 대한 함유 비율이 0.01질량% 내지 1질량%인, [1] 또는 [2]에 기재된 흡수성 수지.
- [0220] [4] 상기 흡수성 수지는, 부정형 파쇄상의 표면 가교된 흡수성 수지인, [1] 내지 [3]의 어느 하나에 기재된 흡수성 수지.
- [0221] [5] 상기 흡수성 수지는, 초기의 가압 하 흡수 속도(T5)가 25초 이하인, [1] 내지 [4]의 어느 하나에 기재된 흡수성 수지.
- [0222] [6] 상기 흡수성 수지는, 초기의 가압 하 흡수 속도인 T5, T10 및 T15의 합계가 160초 이하인, [1] 내지 [5]의 어느 하나에 기재된 흡수성 수지.
- [0223] [7] 상기 흡수성 수지는, 함수율이 5질량% 이하인, [1] 내지 [6]의 어느 하나에 기재된 흡수성 수지.
- [0224] [8] (i) (메트)아크릴산(염)계 단량체 수용액을 조제하는 공정과,
- [0225] (ii) 해당 (메트)아크릴산(염)계 단량체 수용액을 중합하는 공정과,
- [0226] (iii) 중합 중 또는 중합 후에 생성된 함수 겔상 가교 중합체를 겔 분쇄하여 입자상의 함수 겔을 얻는 공정과,
- [0227] (iv) 해당 입자상의 함수 겔을 건조시켜서 건조 중합체를 얻는 공정과,
- [0228] (v) 해당 건조 중합체를 분쇄 및/또는 분급하여 입자상의 흡수성 수지를 얻는 공정과,
- [0229] (vi) 해당 입자상의 흡수성 수지를 표면 가교하는 공정
- [0230] 을 포함하는, 입자상의 폴리(메트)아크릴산(염)계 흡수성 수지의 제조 방법이며,
- [0231] 상기 공정 (iii)보다 전의 공정에서, 중량 평균 분자량이 2000 이하인 수용성의 폴리알킬렌글리콜을, 상기 단량체 수용액 중에 포함되는 단량체의 전체 질량에 대하여 0.01질량% 내지 1질량% 첨가하고, 전체 공정에서 다가 금속염 및/또는 수불용성의 무기 입자를 포함하는 통액성 향상제를 실질적으로 첨가하지 않고, 얻어진 상기 흡수성 수지가 이하 (1) 내지 (5)를 만족시키는, 흡수성 수지의 제조 방법.
- [0232] (1) 무가압 하 흡수 배율(CRC)이 20g/g 이상 35g/g 이하
- [0233] (2) 0.7psi의 가압 하에서의 가압 하 흡수 배율(AAP)이 25g/g 이상

[0234] (3) 생리 식염수 흐름 유도성(SFC)이  $15(\times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec/g})$  이상

[0235] (4) 자유 팽윤 속도(FSR)가  $0.33\text{g}/(\text{g} \cdot \text{s})$  이상

[0236] (5) 초기의 가압 하 흡수 속도(T20)가 145초 이하

[0237] **실시예**

[0238] 이하, 실시예 및 비교예를 따라서 발명을 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예 등에 의해 한정되어서 해석되는 것은 아니다. 본 발명의 특허 청구 범위나 실시예에 기재된 여러 물성은, 실온( $23\pm 2^\circ\text{C}$ ), 습도  $50\pm 10\text{RH}\%$ 의 조건 하에서 산출하였다.

[0239] [흡수성 수지의 물성값 등의 측정·평가]

[0240] 하기 실시예 및 비교예에서 얻어진 흡수성 수지의 물성값 등의 측정·평가를, 이하의 방법으로 행하였다.

[0241] (무가압 하 흡수 배율(CRC))

[0242] 흡수성 수지의 CRC는, NWSP 241.0.R2(15)에 준거하여 측정하였다. 구체적으로는, 흡수성 수지 0.2g을 부직포제의 주머니에 넣은 후, 대과잉의 0.9질량% 염화나트륨 수용액 중에 30분간 침지하여 흡수성 수지를 자유 팽윤시키고, 그 후, 원심 분리기(250G)를 사용하여 3분간 탈수한 후에, 무가압 하 흡수 배율(CRC)(단위: g/g)을 측정하였다.

[0243] (가압 하 흡수 배율(AAP))

[0244] 흡수성 수지의 AAP는, NWSP 242.0.R2(15)에 준거하여 측정하였다. 단, 본 발명에 있어서는, 가압 조건을  $4.83\text{kPa}(49\text{g}/\text{cm}^2, 0.7\text{psi})$ 로 변경하여 측정하였다. 구체적으로는, 대과잉의 0.9질량% 염화나트륨 수용액을 사용하고, 흡수성 수지 0.9g을 1시간,  $4.83\text{kPa}(49\text{g}/\text{cm}^2, 0.7\text{psi})$ 의 가압 하에서 팽윤시킨 후, AAP(가압 하 흡수 배율)(단위: g/g)을 측정하였다. 즉, 본 명세서에서는, AAP(가압 하 흡수 배율)은 모두,  $4.83\text{kPa}$ 의 가압 하에서 측정한 값이다.

[0245] (함수 겔상 가교 중합체의 무가압 하 흡수 배율: 겔 CRC)

[0246] 시료로서 함수 겔상 가교 중합체 0.6g을 사용하고, 자유 팽윤 시간을 24시간으로 한 것 이외에는 상기 흡수성 수지의 CRC와 마찬가지로의 조작을 행하였다. 또한, 별도, 후술하는 방법을 사용하여, 함수 겔상 가교 중합체의 수지 고형분을 측정하고, 상기 0.6g의 함수 겔상 가교 중합체 중의 흡수성 수지 중량을 구하고, 다음 식 (2)를 따라서 겔 CRC를 산출하였다. 또한, 1샘플에 대해서 5회 측정하고, 그의 평균값을 채용하였다.

[0247] 겔  $\text{CRC}(\text{g/g}) = \{[(m_{wi}-m_b)/m_{si}] - 1\} \times (100/W_n)$  식 (2)

[0248] 또한, 여기서,

[0249]  $m_{si}$ : 측정 전의 함수 겔상 가교 중합체의 중량(g)

[0250]  $m_b$ : 자유 팽윤하여 물기 제거 후의 Blank(부직포만)의 중량(g)

[0251]  $m_{wi}$ : 자유 팽윤하여 물기 제거 후의 함수 겔상 가교 중합체 및 부직포의 합계 중량(g)

[0252]  $W_n$ : 함수 겔상 가교 중합체의 고형분(중량%)

[0253] 이다.

[0254] (함수 겔상 가교 중합체의 수지 고형분)

[0255] 저면의 크기가 직경 약 50mm의 알루미늄 컵의 중량을 미리 측정하고,  $W_a(\text{g})$ 로 하였다. 상기 알루미늄 컵에, 함수 겔상 가교 중합체 1.00(g)을 측정하고, 함수 겔상 가교 중합체 및 알루미늄 컵의 총 중량  $W_b(\text{g})$ 를 측정하였다. 그 후, 흡수성 수지가 들어간 알루미늄 컵을 분위기 온도  $180^\circ\text{C}$ 의 오븐 중에 3시간 정치하여 건조시켰다. 3시간 경과 후, 오븐으로부터 흡수성 수지 및 알루미늄 컵을 취출하고, 데시케이터 중에서 실온까지 냉각하였다. 그 후, 건조 후의 흡수성 수지 및 알루미늄 컵의 총 중량  $W_c(\text{g})$ 를 측정하였다.  $W_a$ ,  $W_b$  및  $W_c$ 를 사용하여, 다음 식 (3)을 따라, 함수 겔상 가교 중합체의 수지 고형분을 구하였다.

[0256] 함수 겔상 가교 중합체의 수지 고형분(중량%) =  $\{(W_c - W_a)/(W_b - W_a)\} \times 100$  식 (3)

- [0257] (생리 식염수 흐름 유도성(SFC))
- [0258] 흡수성 수지의 생리 식염수 흐름 유도성(SFC)(단위:  $\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec/g}$ )은 미국 특허 제5669894호에 기재된 측정 방법에 준거하여 측정하였다.
- [0259] 구체적으로는, 흡수성 수지 1.500g을 용기에 균일하게 넣은 후, 당해 흡수성 수지를 인공 오줌에 침지하고, 압력 2.07kPa로 가압한 상태에서 흡수성 수지를 팽윤시켰다. 상기 인공 오줌은, 염화칼슘 2수화물 0.25g, 염화칼륨 2.0g, 염화마그네슘 6수화물 0.50g, 황산나트륨 2.0g, 인산2수소암모늄 0.85g, 인산수소2암모늄 0.15g 및 순수 994.25g을 혼합하여 조제하였다.
- [0260] 가압하고 나서 60분간 경과 후에, 팽윤한 흡수성 수지인 겔층의 높이(cm)를 기록하였다. 이어서, 겔층을 압력 2.07kPa로 가압한 상태에서, 당해 겔층에 0.69질량% 식염수를 통과시켰다. 이때의 실온은, 20 내지 25℃로 조정하였다. 그리고, 천칭과 컴퓨터를 사용하여, 겔층을 통과하는 식염수의 양을 20초 간격으로 기록하고, 통과하는 식염수의 유속  $F_s(T)$ 를 계속하였다. 유속  $F_s(T)$ 는, 20초마다 증가하는, 통과한 식염수의 질량(g)을 통과 시간(s)으로 나눔으로써 계속된다. 식염수의 정수압이 일정해져 안정된 유속이 얻어진 시간을  $T_s$ 로 하고, 이  $T_s$ 를 기점으로 하여 10분간에 계속된 데이터를 사용하여, 유속  $F_s(T=0)$ 를 산출하였다. 즉,  $F_s(T)$ 를 시간에 대하여 플롯하고, 최소 제곱법에 의해 얻어지는 결과에 기초하여,  $F_s(T=0)$ 를 산출하였다.  $F_s(T=0)$ 는, 겔층을 통과하는 식염수의 최초의 유속(g/s)이다. 그리고, 식염수 흐름 유도성(SFC)을 하기 식 (4)에 의해 산출하였다.
- [0261] 
$$\text{SFC} = \{F_s(T=0) \times L_0\} / (\rho \times A \times \Delta P) \quad \text{식 (4)}$$
- [0262] 식 (4)에 있어서,  $L_0$ 은 겔층의 높이(cm)이고,  $\rho$ 는 식염수의 밀도( $\text{g/cm}^3$ )이고,  $A$ 는 겔층의 단면적( $\text{cm}^2$ )이고,  $\Delta P$ 는 겔층에 걸리는 정수압( $\text{dyne/cm}^2$ )이다.
- [0263] (자유 팽윤 속도(FSR))
- [0264] 자유 팽윤 속도(FSR)는, 흡수성 수지 1g이 0.9질량% 염화나트륨 수용액 20g을 흡수할 때의 속도( $\text{g}/(\text{g} \cdot \text{s})$ )이고, 국제 공개 제2009/016055호에 기재된 측정 방법에 준거하여 측정하였다.
- [0265] (함수율)
- [0266] 저면의 크기가 직경 약 50mm의 알루미늄 컵에, 흡수성 수지 1.00(g)을 측정하고, 흡수성 수지 및 알루미늄 컵의 총 질량  $W_1(\text{g})$ 을 측정하였다. 그 후, 흡수성 수지가 들어간 알루미늄 컵을 분위기 온도 180℃의 오븐 중에 3시간 정치하여 건조시켰다. 3시간 경과 후, 오븐으로부터 흡수성 수지 및 알루미늄 컵을 취출하고, 데시케이터 중에서 실온까지 냉각하였다. 그 후, 건조 후의 흡수성 수지 및 알루미늄 컵의 총 질량  $W_2(\text{g})$ 를 측정하고, 다음 식을 따라서 함수율을 구하였다.
- [0267] 
$$\text{함수율(질량\%)} = (W_1 - W_2) / (\text{흡수성 수지의 질량(g)}) \times 100$$
- [0268] ( $T_{20}$ ,  $T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{15}$ )
- [0269]  $T_{20}$ 은, 증류수 1L에 9g의 염화나트륨 및 0.1g의 Lorodac(주성분: 선상 탄소수 12 내지 14의 알코올에톡실레이트, CAS No.68439-50-9)를 용해한 수용액을 조제하고, 흡수성 수지 1g이 상기 수용액 20g을 흡수하는데 소요되는 시간(초)으로서 측정하였다. 구체적으로는, 일본 특허 공표 제2014-515987호에 기재된 측정 방법에 준거하여 측정하였다.  $T_5$ ,  $T_{10}$ ,  $T_{15}$ 는, 마찬가지로, 상기 수용액을 각각 5g, 10g, 15g 흡수하는데 요하는 시간이고,  $T_{20}$ 과 마찬가지로 일본 특허 공개 제2014-515987호에 기재된 측정 방법에 준거하여 측정하였다.
- [0270] (EFFC)
- [0271] EFFC는, 무가압 하 흡수 배율(CRC)과 AAP(가압 하 흡수 배율)의 평균값이다.
- [0272] [실시예 1]
- [0273] ((메트)아크릴산(염)계 단량체 수용액의 조제)
- [0274] 용량 2L의 폴리프로필렌제의 용기에, 아크릴산 400질량부, 48질량% 수산화나트륨 수용액 185질량부, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(PEGDA, 에틸렌옥시드의 평균 부가 몰수: 9) 2.5질량부, 2질량% 디에틸렌트리아민5아세트산·3나트륨 수용액 1.3질량부, 탈이온수 373질량부 및 폴리에틸렌글리콜(PEG) 600(중량 평균 분자량 600, 후지 필름 와코 준야쿠 가부시키키가이샤제) 0.9질량부(아크릴산에 대하여 0.225질량%)를 투입하여 혼합함으로써,

수용액 (1)을 조제하였다. 수용액 (1)은 40℃로 미리 가온하였다.

- [0275] 계속해서, 가온한 상기 수용액 (1)을 교반하면서, 48질량% 수산화나트륨 수용액 185질량부를, 대기 개방 상태에서 약 30초간 가하여 해당 수용액 (1)에 투입하고, 혼합하였다. 이에 의해, 단량체 수용액을 조제하였다. 또한, 상기 혼합의 과정에서 발생한 중화열 및 용해열에 의해, 해당 단량체 수용액의 온도는 약 84℃까지 상승하였다.
- [0276] 하기의 표 1에, PEG의 중량 평균 분자량, 첨가량(아크릴산에 대한 질량%), PEGDA의 첨가량(아크릴산에 대한 질량%)을 나타낸다.
- [0277] ((메트)아크릴산(염)계 단량체의 중합)
- [0278] 상기 단량체 수용액의 온도가 83℃가 된 시점에서, 중합 개시제로서 5질량% 과황산나트륨 수용액 13질량부를 첨가하여, 약 5초간 교반하고, 반응액 (1)로 하였다.
- [0279] 이어서, 상기 반응액 (1)을 스테인리스제의 배트형 용기(저면 340×340mm, 높이 25mm, 내면: 테플론(등록 상표)을 첩부)에, 대기 개방 상태에서 유입하였다. 또한, 해당 배트형 용기는, 핫 플레이트를 사용하여, 표면 온도가 40℃가 되도록 미리 가열하고 있었다.
- [0280] 상기 반응액 (1)을 상기 배트형 용기에 유입한 후, 1분간 이내에 중합 반응이 개시되었다. 해당 중합 반응에 의해 반응액 (1)은, 수증기를 발생하면서 상방을 향하여 사방팔방으로 팽창하고, 발포하면서 중합 반응을 진행한 후, 배트형 용기의 저면보다 약간 큰 사이즈로까지 수축하였다. 해당 중합 반응은, 약 1분간 이내에 종료하였다. 해당 중합 반응에 의해, 함수 겔상 가교 중합체를 얻었다. 상기 함수 겔상 가교 중합체의 일부를 분할하고, 그 일부를 측정용의 시료로 하였다. 상기 측정용의 시료를 사용하여, 겔 CRC의 측정을 행하였다. 얻어진 상기 함수 겔상 가교 중합체의 겔 CRC의 값을 이하의 표 1에 나타낸다.
- [0281] (겔 분쇄)
- [0282] 이어서, 상기 함수 겔상 가교 중합체 중, 겔 CRC의 측정에 사용하지 않은 나머지의 함수 겔상 가교 중합체를 적절한 크기로 절단한 후에, 구멍 직경 8mm, 구멍수 33개의 다이스를 설치한 미트 초퍼(형식 번호: 「HL-G22SN」, 레마콤 가부시키가이샤제)를 사용하여 겔 분쇄하고, 입자상의 함수 겔을 얻었다. 해당 입자상의 함수 겔의 질량 평균 입자경은, 400 $\mu$ m였다.
- [0283] (건조, 분쇄, 분급)
- [0284] 상기 입자상의 함수 겔을, 50메쉬(눈의 크기: 300 $\mu$ m)의 금속망 상에 확장하여, 통기류 회분식 건조기(형식: 「71-S6」, 사타케 가가꾸 기카이 고교 가부시키가이샤제)를 사용하여, 180℃에서 30분간, 열풍 건조하고, 건조 중합체를 얻었다. 이어서, 얻어진 건조 중합체를, 롤밀을 사용하여 분쇄하는 분쇄 공정을 행하고, 분쇄물을 눈 크기 710 $\mu$ m 및 150 $\mu$ m의 금속망으로 분급하였다. 이에 의해, 150 $\mu$ m 내지 710 $\mu$ m의 입자경을 갖는 부정형 파쇄상의 (입자상의) 가교 중합체 분말을 얻었다. 얻어진 가교 중합체 분말은, 표면 가교 전의 흡수성 수지에 해당한다.
- [0285] (표면 가교)
- [0286] 얻어진 가교 중합체 분말 100질량부에, 에틸렌카르보네이트 0.4질량부, 프로필렌글리콜 0.7질량부 및 탈이온수 2.9질량부를 포함하는 표면 가교제 수용액(4.0질량부)을 스프레이로 분무 혼합하였다. 얻어진 혼합물을, 열 매체 온도 210℃의 혼합기로 40분간 가열 처리하고, 눈 크기 710 $\mu$ m의 JIS 표준 체를 통과할 때까지 해쇄함으로써, 표면 가교된 흡수성 수지를 얻었다. 얻어진 흡수성 수지의 여러 물성을 하기 표 1에 나타낸다.
- [0287] [실시에 2 내지 7]
- [0288] PEG의 중량 평균 분자량 및 첨가량을 표 1과 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 2 내지 7의 흡수성 수지를 얻었다. 얻어진 흡수성 수지의 여러 물성을 표 1에 나타낸다. 표 1 중, PEG200(후지 필름 와코 준야쿠 가부시키가이샤제)의 중량 평균 분자량은 200이고, PEG2000(후지 필름 와코 준야쿠 가부시키가이샤제)의 중량 평균 분자량은 2000이다.
- [0289] [실시에 8]
- [0290] PEG의 중량 평균 분자량 및 첨가량을 표 1과 같이 변경하고, 겔 분쇄 공정에 있어서 구멍 직경 6mm, 구멍수 52개의 다이스로 변경하고, 표면 가교 공정에 있어서 얻어진 가교 중합체 분말 100질량부에, 1,6-헥산딜 0.18질량

부, 트리에틸렌글리콜 0.4질량부 및 탈이온수 2.5질량부를 포함하는 표면 가교제 수용액(3.08질량부)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 8의 흡수성 수지를 얻었다.

- [0291] [실시예 9]
- [0292] PEG의 중량 평균 분자량 및 첨가량을 표 1과 같이 변경하고, 겔 분쇄 공정에 있어서 구멍 직경 6mm, 구멍수 52개의 다이스로 변경하고, 표면 가교 공정에 있어서 얻어진 가교 중합체 분말 100질량부에, 에틸렌카르보네이트 0.67질량부 및 탈이온수 2.63질량부를 포함하는 표면 가교제 수용액(3.30질량부)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 9의 흡수성 수지를 얻었다.
- [0293] [실시예 10]
- [0294] PEG의 중량 평균 분자량 및 첨가량을 표 1과 같이 변경하고, 겔 분쇄 공정에 있어서 구멍 직경 6mm, 구멍수 52개의 다이스로 변경하고, 표면 가교 공정에 있어서 얻어진 가교 중합체 분말 100질량부에, 트리에틸렌글리콜 1.0질량부 및 탈이온수 2.0질량부를 포함하는 표면 가교제 수용액(3.0질량부)을 사용한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 실시예 10의 흡수성 수지를 얻었다.
- [0295] [비교예 1]
- [0296] PEG를 첨가하지 않은 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 1의 흡수성 수지를 얻었다. 얻어진 흡수성 수지의 여러 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0297] [비교예 2 및 3]
- [0298] PEG의 첨가량을 표 1과 같이 변경함과 함께, 표면 가교 공정에 있어서, SFC가 표 1에 기재된 값이 되도록, 가열 조건을 조제한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 2 및 3의 흡수성 수지를 얻었다. 얻어진 흡수성 수지의 여러 물성을 표 1에 나타낸다.
- [0299] [비교예 4]
- [0300] 온도계, 질소 가스 도입관 및 배기 구멍을 구비한 덮개와, 저면 300mm×220mm, 깊이 60mm의 배트를 포함하는 반응 용기에, 아크릴산 170g, 37질량% 아크릴산나트륨 수용액 1800g, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트(중량 평균 분자량 523) 0.99g, PEG2000(중량 평균 분자량 2000, 후지 필름 와코 준야쿠 가부시킴이샤제) 6.688g(아크릴산에 대하여 0.8질량%) 및 탈이온수 216g을 투입하여 혼합하고, 20℃의 수욕에 침지하였다. 이 수용액에 질소 가스를 도입하고, 20분간 탈기하였다.
- [0301] 이 용액의 온도가 20℃에 도달한 것을 확인한 후, 질소 기류 분위기 하 20질량% 과황산나트륨 수용액 6.61g 및 0.1질량% L-아스코르브산 수용액 6.33g을 첨가하고, 교반하여 혼합하였다. 단량체의 농도는 38질량%였다.
- [0302] 1분 후에 중합이 개시되고, 그때의 반응계 온도는 20℃였다. 중합 개시 후, 중합계는 교반하지 않고, 계속해서 20℃의 수욕에 반응 용기를 침지하여 냉각을 행하였다. 17분 후에 중합계는 최고 도달 온도의 89℃를 나타내었다. 이 후, 수욕의 온도를 70℃로 해서 20분간 중합 반응을 행하고, 함수 겔상 가교 중합체를 얻었다. 상기 함수 겔상 가교 중합체의 일부를 분할하고, 그 일부를 측정용의 시료로 하였다. 상기 측정용의 시료를 사용하여, 겔 CRC의 측정을 행하였다. 얻어진 상기 함수 겔상 가교 중합체의 겔 CRC의 값을 이하의 표 1에 나타낸다.
- [0303] 얻어진 함수 겔상 가교 중합체 중, 겔 CRC의 측정에 사용하지 않은 나머지의 함수 겔상 가교 중합체를 블록으로 잘라 나누고, 잘라 나누어진 블록상의 당해 함수 겔상 가교 중합체를, 9.0mm의 다이스 구경 플레이트를 설치한 미트 초퍼를 사용하여 겔 분쇄하고, 입자상 함수 겔 중합체를 얻었다.
- [0304] 얻어진 입자상 함수 겔 중합체를, 180℃, 30분간 열풍 건조기로 건조시켜서 건조 중합체를 얻은 후, 당해 건조 중합체를 롤밀로 분쇄하고, 눈 크기 850 $\mu$ m, 150 $\mu$ m의 금속망으로 선별함으로써, 입자상의 가교 중합체 분말을 얻었다. 얻어진 가교 중합체 분말은, 표면 가교 전의 흡수성 수지에 해당한다.
- [0305] 가교 중합체 분말 100질량부에, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.025질량부와, 에틸렌카르보네이트 0.3질량부와, 프로필렌글리콜 0.5질량부와, 탈이온수 2.0질량부를 포함하는 표면 가교제 용액을 분무함으로써 혼합하였다. 상기의 혼합물을 200℃에서 35분간 가열 처리함으로써, 표면 가교된 입자상의 흡수성 수지를 얻었다.
- [0306] 표면 가교된 흡수성 수지 100질량부에 대하여, 폼드 실리카(에어로실 200, 닛본 에어로실 가부시킴이샤제) 0.6질량부를 혼합하고, 비교예 4의 흡수성 수지를 얻었다. 얻어진 흡수성 수지의 여러 물성을 표 1에

나타낸다.

[0307] [비교예 5 내지 6]

[0308] PEG의 중량 평균 분자량 및 첨가량을 표 1과 같이 변경한 것 이외에는, 실시예 1과 마찬가지로 하여, 비교예 5 내지 6의 흡수성 수지를 얻었다. 얻어진 흡수성 수지의 여러 물성을 표 1에 나타낸다. 표 1 중, PEG6000(기시다 가가꾸 가부시킴이사제)의 중량 평균 분자량은 7300 내지 9300이고, PEG20000(기시다 가가꾸 가부시킴이사제)의 중량 평균 분자량은 18000 내지 25000이다.

표 1

	겔 CRC (g/g)	PEG	PEG 첨가량 (중량%) <sup>a)</sup>	CRC (g/g)	AAP (g/g)	EFFC	SFC <sup>b)</sup>	FSR (g/(g·s))	T20 (초)	T15 (초)	T10 (초)	T5 (초)	T5+T10+T15 (초)	흡수율 (중량%)
실시예 1	26.8	PEG6000	0.225	29.9	26.1	28.0	29	0.43	122	70	39	18	127	1.6
실시예 2	28.7	PEG6000	0.05	29.2	25.9	27.5	35	0.36	143	84	49	24	156	1.6
실시예 3	29.7	PEG6000	0.1	29.5	26.3	27.9	31	0.37	141	83	48	24	154	1.6
실시예 4	30.0	PEG6000	0.5	28.6	25.8	27.2	36	0.40	126	71	41	20	131	1.5
실시예 5	29.0	PEG6000	1	29.7	25.8	27.7	23	0.40	137	76	43	21	139	1.7
실시예 6	28.5	PEG2000	0.5	27.0	25.1	26.1	44	0.37	144	86	50	24	160	2.0
실시예 7	28.7	PEG2000	0.5	29.6	25.9	27.7	29	0.37	136	78	46	22	145	1.5
실시예 8	28.3	PEG6000	0.225	28.9	26.5	27.7	37	0.49	101	61	36	19	115	1.6
실시예 9	29.5	PEG2000	0.5	28.2	25.5	26.9	50	0.48	97	57	33	16	165	1.6
실시예 10	29.5	PEG2000	0.5	28.3	25.6	26.9	39	0.46	102	60	35	17	111	1.6
비교예 1	28.5	—	0	30.2	26.6	28.4	29	0.35	157	94	54	28	176	1.6
비교예 2	26.8	PEG6000	0.225	32.8	22.6	27.7	2	0.41	220	122	64	26	212	2.2
비교예 3	28.0	PEG6000	1	31.7	25.3	28.5	4	0.45	160	90	49	23	162	2.0
비교예 4	32.9	PEG2000	0.8	35	23.5	29.3	5	0.29	263	162	92	45	299	3.6
비교예 5	33.0	PEG6000	0.225	28.9	23.5	26.2	33	0.24	194	113	64	31	208	1.6
비교예 6	28.1	PEG2000	0.225	28.9	25.1	27.0	44	0.28	167	96	54	26	175	1.6

\*1 : 단량체 수용액 중에 포함되는 단량체의 전체 질량에 대한 농도

\*2 :  $(\times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$

[0309]

[0310] 표 1에 의해, PEG가 내재하지 않는 비교예 1의 흡수성 수지와 비교하여, PEG가 내재하는 실시예 1 내지 10의 흡수성 수지는 T20이 작은 것을 알 수 있다. PEG가 내재하지만 SFC가 낮은 비교예 2 및 3의 흡수성 수지와 비교하여, PEG의 양이 동일하지만 SFC가  $15(\times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  이상인 실시예 1 및 5의 흡수성 수지는 T20이 작은 것을 알 수 있다. 실시예 1 내지 7의 흡수성 수지의 경우, CRC, AAP, EFFC, FSR이 양호하고, SFC가 15 이상으로 클수록 함께, T20, T15, T10 및 T5가 저감되고 있다. 비교예 4의 흡수성 수지는, 실시예 7의 흡수성 수지와 중량

평균 분자량이 동일한 PEG를 갖지만, FSR이  $0.33(g/(g \cdot s))$ 보다 작고, T20이 크게 되어 있는 것을 알 수 있다.

[0311] 이상에 의해, 본 발명에 관한 흡수성 수지는, 흡수 배율(CRC, AAP), 흡수 속도(FSR) 및 통액성(SFC)에 있어서 양호한 성능을 갖고, 또한 예를 들어 T20의 값이 작고, 초기의 가압 하 흡수 속도가 우수하다. 이에 의해, 예를 들어 종이 기저귀 등에 사용한 경우, 오줌의 번짐(복귀)이 억제되고, 종이 기저귀를 사용했을 때에 열기가 없고, 쾌적하게 지낼 수 있다고 생각된다.

### 산업상 이용가능성

[0312] 본 발명에 관한 흡수성 수지는, 흡수성 물품에 사용한 경우, 배출 액체의 번짐(복귀)이 억제되고 있으므로, 여러 가지의 흡수성 물품 용도에 있어서 이용할 수 있다. 본 발명에 관한 흡수성 수지를 포함하여 이루어지는 예를 들어 종이 기저귀 등의 흡수성 물품을 사용했을 때, 열기가 없고, 쾌적하게 지낼 수 있다.