



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0089201
(43) 공개일자 2024년06월20일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
A61F 13/15 (2006.01) *A61F 13/53* (2006.01)
A61L 15/18 (2006.01) *A61L 15/22* (2006.01)
A61L 15/24 (2006.01) *A61L 15/42* (2006.01)
A61L 15/46 (2006.01) *C08K 3/04* (2006.01)
C08L 101/04 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
A61F 13/15 (2019.05)
A61F 13/53 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-7014447
- (22) 출원일자(국제) 2022년10월28일
 심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2024년04월29일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2022/040440
- (87) 국제공개번호 WO 2023/074859
 국제공개일자 2023년05월04일
- (30) 우선권주장
 JP-P-2021-178142 2021년10월29일 일본(JP)
- (71) 출원인
 스미토모 세이카 가부시카이가이샤
 일본 효고켄 가코군 하리마초 미야니시 346번치노 1
- (72) 발명자
 야마모토 토모에
- (74) 대리인
 김중선, 이형석

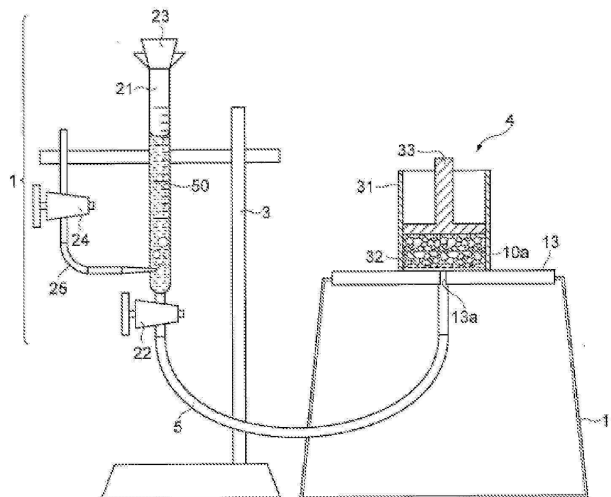
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 흡수성 수지 조성물, 흡수체 및 흡수성 물품

(57) 요약

흡수성 수지 입자와 활성탄을 포함하는 흡수성 수지 조성물로, 뛰어난 소취 효과를 갖는 흡수성 수지 조성물을 제공한다. 흡수성 수지 입자와 상기 흡수성 수지 입자의 표면에 배치된 활성탄을 포함하는 흡수성 수지 조성물로서, 상기 흡수성 수지 조성물은 300ml의 단열 용기 내에서, 24.9℃의 생리식염수 50g을 600rpm에서 교반하면서 흡수성 수지 조성물 10g을 투입하여 팽윤시켰을 때, 온도가 2℃ 상승할 때의 발열 속도가 0.10℃/초 이상 1.00℃/초 이하인, 흡수성 수지 조성물.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

A61L 15/18 (2013.01)

A61L 15/22 (2013.01)

A61L 15/24 (2013.01)

A61L 15/42 (2013.01)

A61L 15/46 (2013.01)

C08K 3/04 (2013.01)

C08L 101/04 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

흡수성 수지 입자와, 상기 흡수성 수지 입자의 표면에 배치된 활성탄을 포함하는 흡수성 수지 조성물로서, 상기 흡수성 수지 조성물은 300ml의 단열 용기 내에서, 24.9℃의 생리식염수 50g을 600rpm으로 교반하면서, 흡수성 수지 조성물 10g을 투입하여 팽윤시켰을 때, 온도가 2℃ 상승할 때의 발열 속도가 0.10℃/초 이상 1.00℃/초 이하인, 흡수성 수지 조성물.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 활성탄의 함유율이 0.05질량% 이상 1질량% 이하인, 흡수성 수지 조성물.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 상기 활성탄의 중위 입자 직경이 1 μ m 이상 500 μ m 이하인, 흡수성 수지 조성물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 기재된 흡수성 수지 조성물을 포함하여 이루어지는 흡수체.

청구항 5

청구항 4에 기재된 흡수체를 포함하여 이루어지는 흡수성 물품.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 흡수성 수지 조성물, 흡수체 및 흡수성 물품에 관한 것으로, 보다 상세하게는 종이 기저귀, 생리대, 실금용 패드 등의 위생 재료에 적합하게 이용되는 흡수체를 구성하는 흡수성 수지 조성물, 흡수성 수지 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

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

[0003] 이러한 흡수성 수지로서는 아크릴산 부분 중화염 중합체 가교물이 우수한 흡수능(water-absorbing ability)을 가짐과 함께, 그 원료인 아크릴산의 공업적인 입수가 용이하기 때문에, 품질이 일정하면서 저렴하게 제조할 수 있고, 게다가 부패나 열화가 일어나기 어려운 등의 수많은 이점을 갖는 점에서, 바람직한 흡수성 수지로 여겨지고 있다.

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

[0005] 이러한 흡수체가 예를 들어 위생 재료 등에 사용되는 경우에는 체액, 특히 오줌, 혈액, 땀 등을 흡수한 흡수체로부터 암모니아, 아세트알데히드 등의 불쾌한 냄새가 발생하는 경우가 있다.

[0006] 이러한 불쾌한 냄새를 억제하는 방법으로서, 예를 들어 히드라지드 화합물 등의 유기 아민 화합물을 알데히드

화합물의 흡착제로서 흡수성 수지에 첨가하는 방법이 알려져 있다.(특허문헌 1 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 특허 공개 2001-323155 호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 상기한 바와 같이 흡수체로부터 발생하는 불쾌한 냄새를 억제하는 방법으로서는 예를 들어 유기 아민 화합물을 아세트알데히드의 흡착제로 하는 방법이 알려져 있다.

[0009] 한편, 다양한 악취에 대하여 우수한 소취(odor control, deodorant) 효과를 갖는 흡착제로서 활성탄이 알려져 있다. 그래서 본 발명자들은 흡수성 수지 입자와 활성탄을 조합하여, 흡수체에 소취 효과를 부여하는 것을 시도했다.

[0010] 본 발명은 흡수성 수지 입자와 활성탄을 포함하는 흡수성 수지 조성물로서, 우수한 소취 효과를 갖는 흡수성 수지 조성물을 제공하는 것을 주된 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명자는 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토했다. 그 결과, 흡수성 수지 입자와 활성탄을 조합한 흡수성 수지 조성물에 있어서, 생리식염수를 흡수시켰을 때의 발열 속도를 높임으로써, 소취 효과가 높아지는 것을 발견했다. 본 발명은 이와 같은 지견에 기초하여, 더욱 예의 검토를 거듭하여 완성한 발명이다.

[0012] 즉, 본 발명은 하기의 구성을 구비하는 발명을 제공한다.

[0013] 항 1. 흡수성 수지 입자와, 상기 흡수성 수지 입자의 표면에 배치된 활성탄을 포함하는 흡수성 수지 조성물로서,

[0014] 상기 흡수성 수지 조성물은 300ml의 단열 용기 내에서, 24.9℃의 생리식염수 50g을 600rpm으로 교반하면서, 흡수성 수지 조성물 10g을 투입하여 팽윤시켰을 때, 온도가 2℃ 상승할 때의 발열 속도가 0.10℃/초 이상 1.00℃/초 이하인, 흡수성 수지 조성물.

[0015] 항 2. 상기 활성탄의 함유율이 0.05질량% 이상 1질량% 이하인, 항 1에 기재된 흡수성 수지 조성물.

[0016] 항 3. 상기 활성탄의 중위 입자 직경이 1 μ m 이상 500 μ m 이하인, 항 1 또는 2에 기재된 흡수성 수지 조성물.

[0017] 항 4. 항 1 내지 3 중 어느 한 항에 기재된 흡수성 수지 조성물을 포함하여 이루어지는 흡수체.

[0018] 항 5. 항 4에 기재된 흡수체를 포함하여 이루어지는 흡수성 물품.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 의하면, 흡수성 수지 입자와 활성탄을 포함하는 흡수성 수지 조성물로서, 우수한 소취 효과를 갖는 흡수성 수지 조성물을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명에 의하면, 당해 흡수성 수지 조성물을 이용한 흡수체 및 흡수성 물품을 제공할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 4.14kPa 하중 조건에서의 생리식염수 흡수량의 측정 장치의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 본 명세서에서 "포함한다"는 "본질적으로 이루어진다"와, "~로 이루어진다"도 포함한다(The term "comprising" includes "consisting essentially of" and "consisting of"). 또한, 본 명세서에서 "(메타)아크릴"은 "아크릴 또는 메타크릴"을 의미하고, "(메타)아크릴레이트"는 "아크릴레이트 또는 메타크릴레이트"를 의미한다. 또한

"수용성"은 25℃에서 물에 5질량% 이상의 용해성을 나타내는 것을 말한다.

- [0022] 또한, 본 명세서에서 "~"로 연결된 수치는 "~" 전후의 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 수치 범위를 의미한다. 복수의 하한값과 복수의 상한값이 별개로 기재되어 있는 경우, 임의 하한값과 상한값을 선택하고, "~"로 연결할 수 있는 것으로 한다.
- [0023] 1. 흡수성 수지 조성물(water-absorbing resin composition)
- [0024] 본 발명의 흡수성 수지 조성물은 흡수성 수지 입자와, 상기 흡수성 수지 입자의 표면에 배치된 활성탄을 포함하는 흡수성 수지 조성물로서, 300ml의 단열 용기 내에서 24.9℃의 생리식염수 50g을 600rpm으로 교반하면서 흡수성 수지 조성물 10g을 투입하여 팽윤시켰을 때, 온도가 2℃ 상승할 때의 발열 속도가 0.10℃/초 이상 1.00℃/초 이하인 것을 특징으로 한다. 이와 같은 특징을 구비하는 본 발명의 흡수성 수지 조성물은 우수한 소취 효과를 발휘한다. 이하에서는 본 발명의 흡수성 수지 조성물에 대해 자세히 설명한다.
- [0025] 본 발명의 흡수성 수지 조성물은 300ml의 단열 용기 내에서 24.9℃의 생리식염수 50g을 600rpm으로 교반하면서, 흡수성 수지 조성물 10g을 투입하여 팽윤시켰을 때, 온도가 2℃ 상승할 때의 발열 속도가 0.10℃/초 이상 1.00℃/초 이하이다. 본 발명의 흡수성 수지 조성물은 흡수성 수지 입자와 활성탄을 조합한 흡수성 수지 조성물에서 생리식염수를 흡수시켰을 때의 발열 속도가 이와 같은 높은 값으로 설정되어 있기 때문에 우수한 소취 효과를 발휘할 수 있다.
- [0026] 본 발명의 흡수성 수지 조성물에서 발열 속도를 효율적으로 높이는 수단은 예컨대, 적당한 중위 입자 직경을 갖는 흡수성 수지 입자를 사용하거나, 비표면적이 큰 흡수성 수지 입자를 사용하거나, 흡수성 수지 입자 표면의 친수성을 높이거나, 흡수 속도가 빠른 흡수성 수지 입자를 사용하거나, 표면 가교된 흡수성 수지 입자를 사용하거나, 혹은 비표면적이 큰 활성탄을 사용하는 등의 수단일 수 있다. 이들 수단은 목적에 따라 조합하여 사용되어도 된다.
- [0027] 본 발명의 효과를 보다 적절하게 발휘하는 관점에서, 발열 속도는 바람직하게는 0.10℃/초 이상, 보다 바람직하게는 0.12℃/초 이상, 더욱 바람직하게는 0.14℃/초 이상, 보다 더욱 바람직하게는 0.20℃/초 이상이다. 또한, 발열 속도는 바람직하게는 1.00℃/초 이하, 보다 바람직하게는 0.80℃/초 이하, 더욱 바람직하게는 0.60℃/초 이하, 보다 더욱 바람직하게는 0.50℃/초 이하이다. 발열 속도의 범위는 바람직하게는 0.10 ~ 1.00℃/초, 보다 바람직하게는 0.12 ~ 0.80℃/초, 더욱 바람직하게는 0.14 ~ 0.6℃/초, 보다 더욱 바람직하게는 0.20 ~ 0.50℃/초이다.
- [0028] (활성탄)
- [0029] 본 발명의 효과를 보다 적절하게 발휘하는 관점에서, 활성탄의 중위 입자 직경은 바람직하게는 1 μ m 이상, 보다 바람직하게는 5 μ m 이상, 더욱 바람직하게는 10 μ m 이상이며, 또한, 바람직하게는 500 μ m 이하, 보다 바람직하게는 250 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 100 μ m 이하, 더욱 바람직하게는 50 μ m 이하, 특히 바람직하게는 45 μ m 이하이며, 바람직한 범위는 1 ~ 500 μ m, 5 ~ 50 μ m 등일 수 있다.
- [0030] 활성탄의 중위 입자 직경(D50(메디안 직경), 체적 기준)은 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있으며, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된 값이다.
- [0031] 본 발명의 효과를 보다 적절하게 발휘하는 관점에서, 활성탄의 형상은 바람직하게는 과쇄상, 원기둥상 등이며, 보다 바람직하게는 과쇄상이다.
- [0032] 또한, 본 발명의 효과를 보다 적절하게 발휘하는 관점에서, 활성탄의 BET 비표면적은 바람직하게는 100m²/g 이상, 보다 바람직하게는 1000m²/g 이상이며, 또한, 바람직하게는 3000m²/g 이하, 보다 바람직하게는 2000m²/g 이하이며, 바람직한 범위로서는 100 ~ 3000m²/g, 1000 ~ 2000m²/g 등일 수 있다.
- [0033] 활성탄의 BET 비표면적은 비표면적 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있으며, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된 값이다.
- [0034] 본 발명의 효과를 보다 적절하게 발휘하는 관점에서, 활성탄은 표면에 극성 관능기(친수성 관능기)를 갖는 활성탄(즉, 친수성의 활성탄)인 것이 바람직하다. 극성 관능기는 예를 들어 하이드록시기, 카복시기, 페놀기 등일 수 있다. 표면에 극성 관능기를 갖는 활성탄은 예를 들어 액상용 활성탄, 수처리용 활성탄 등으로서 시판되고 있다.
- [0035] 활성탄의 유래는 예를 들어 야자껍질, 불용화 혹은 탄소화된 유기질 재료, 폐놀 수지 등의 불용성 수지 등일 수

있다. 또한, 유기질 재료는 예를 들어 폴리아크릴로니트릴, 피치, 폴리비닐알코올, 셀룰로오스 등일 수 있다. 이들 중에서도 활성탄의 유래는 야자껍질, 피치(예를 들면 석탄 피치 또는 셀룰로오스 피치)인 것이 바람직하다.

- [0036] 본 발명의 효과를 보다 적절하게 발휘하는 관점에서, 본 발명의 흡수성 수지 조성물에서의 활성탄의 함유율은 바람직하게는 0.05질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.07질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.1질량% 이상이며, 또한, 바람직하게는 10질량% 이하, 보다 바람직하게는 5질량% 이하, 더욱 바람직하게는 1질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5질량% 이하이며, 바람직한 범위는 0.05 ~ 10질량%, 0.1 ~ 1질량% 등이다.
- [0037] 본 발명의 효과를 보다 적절하게 발휘하는 관점에서, 활성탄의 요오드 흡착량은 바람직하게는 100mg/g 이상, 보다 바람직하게는 500mg/g 이상이고, 또한 바람직하게는 3000mg/g 이하, 보다 바람직하게는 2000mg/g 이하이고, 바람직한 범위로서는 100 ~ 3000mg/g, 500 ~ 2000mg/g 등일 수 있다.
- [0038] 여기서 활성탄의 요오드 흡착량이란 JIS K 1474: 2014에 준거하여 측정된 값이다.
- [0039] 본 발명의 효과를 보다 바람직하게 발휘하는 관점에서, 활성탄의 건조 감량은 바람직하게는 0.1% 이상, 보다 바람직하게는 0.5% 이상이며, 또한, 바람직하게는 8% 이하, 보다 바람직하게는 5% 이하이며, 바람직한 범위는 0.1 ~ 8%, 0.5 ~ 5% 등일 수 있다.
- [0040] 여기서 활성탄의 건조 감량이란, JIS K 1474: 2014에 준거하여 측정된 값이다.
- [0041] 본 발명의 효과를 보다 적절하게 발휘하는 관점에서, 활성탄의 pH는 바람직하게는 3 이상, 보다 바람직하게는 4 이상 또는 5 이상이며, 또한, 바람직하게는 12 이하, 보다 바람직하게는 11 이하이며, 바람직한 범위는 3 ~ 12, 4 ~ 11, 5 ~ 11 등일 수 있다.
- [0042] 여기서 활성탄의 pH란 JIS K 1474: 2014에 준거하여 측정된 값이다.
- [0043] 본 발명의 흡수성 수지 조성물에서 활성탄은 흡수성 수지 입자의 표면에 배치되어 있는(즉, 활성탄은 흡수성 수지 입자의 표면에 존재하고 있는) 것이 바람직하다. 후술하는 바와 같이 예를 들어 흡수성 수지 입자와 활성탄을 고체상 상태로 혼합함으로써 흡수성 수지 입자의 표면에 활성탄이 부착되어, 흡수성 수지 입자의 표면에 활성탄을 배치할 수 있다.
- [0044] 다음으로 본 발명의 흡수성 수지 조성물에 포함되는 흡수성 수지에 대해 상세히 설명한다.
- [0045] (흡수성 수지 입자)
- [0046] 본 발명의 흡수성 수지 조성물에 포함되는 흡수성 수지 입자는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합물을 가교한 것, 즉, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체에서 유래하는 구조 단위를 갖는 가교 중합체에 의해 구성되어 있다.
- [0047] 본 발명의 효과를 보다 적절하게 발휘하는 관점에서, 흡수성 수지 입자의 볼텍스(Vortex) 법에 의한 흡수 속도는 바람직하게는 60초 이하, 보다 바람직하게는 50초 이하, 더욱 바람직하게는 40초 이하이며, 또한, 바람직하게는 1초 이상, 보다 바람직하게는 3초 이상, 더욱 바람직하게는 10초 이상이며, 바람직한 범위는 1 ~ 60초, 3 ~ 40초 등이다.
- [0048] 볼텍스(Vortex) 법에 의한 흡수성 수지 입자의 흡수 속도는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된 값이다.
- [0049] 본 발명의 효과를 보다 적절하게 발휘하는 관점에서, 흡수성 수지 입자의 생리식염수 보수량은 바람직하게는 20g/g 이상, 보다 바람직하게는 25g/g 이상, 더욱 바람직하게는 30g/g 이상이며, 또한, 바람직하게는 60g/g 이하, 보다 바람직하게는 55g/g 이하, 더욱 바람직하게는 50g/g 이하 등이다.
- [0050] 또한, 본 발명의 효과를 보다 적절하게 발휘하는 관점에서, 흡수성 수지 입자의 4.14kPa 하중 조건에서의 생리식염수 흡수량은 바람직하게는 5ml/g 이상, 보다 바람직하게는 10ml/g 이상, 더욱 바람직하게는 15ml/g 이상이며, 또한, 바람직하게는 40ml/g 이하, 보다 바람직하게는 35ml/g 이하, 더욱 바람직하게는 30ml/g 이하이며, 바람직한 범위는 5 ~ 40ml/g 등이다.
- [0051] 흡수성 수지 입자의 생리식염수 보수량 및 4.14kPa 하중 조건에서의 생리식염수 흡수량은 각각 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된 값이다.
- [0052] 또한, 본 발명의 효과를 보다 바람직하게 발휘하는 관점에서, 흡수성 수지 입자의 BET 비표면적은 바람직하게는 0.01m²/g 이상, 보다 바람직하게는 0.02m²/g 이상이며, 또한, 바람직하게는 0.20m²/g 이하, 보다 바람직하게는

0.150m²/g 이하이며, 바람직한 범위는 0.01 ~ 0.20m²/g, 0.02 ~ 0.15m²/g 등일 수 있다.

- [0053] 흡수성 수지 입자의 BET 비표면적은 비표면적 측정장치를 이용하여 측정할 수 있으며, 구체적으로는 실시예에 기재의 방법에 의해 측정된 값이다.
- [0054] 흡수성 수지는 통상적으로 입자상이다. 흡수성 수지 입자의 중위 입자 직경은 흡수성 물품에서의 국소적인 흡수를 회피하면서 본 발명의 효과를 적절하게 발휘하는 관점에서, 150 μ m 이상, 200 μ m 이상, 240 μ m 이상, 260 μ m 이상, 280 μ m 이상, 또는 300 μ m 이상이 바람직하다. 또한, 중위 입자 직경은 흡수성 물품에서의 촉감을 쾌적하게 하면서 본 발명의 효과를 적절하게 발휘하는 관점에서, 850 μ m 이하, 600 μ m 이하, 550 μ m 이하, 500 μ m 이하, 450 μ m 이하, 또는 400 μ m 이하가 바람직하다. 즉, 중위 입자 직경이 150 ~ 850 μ m인 것이 바람직하고, 200 ~ 600 μ m인 것이 보다 바람직하고, 240 ~ 500 μ m인 것이 더욱 바람직하고, 280 ~ 450 μ m인 것이 더욱 바람직하고, 300 ~ 400 μ m인 것이 보다 더욱 바람직하다. 또한, 본 발명의 흡수성 수지 조성물에 대해서도 중위 입자 직경이 150 ~ 850 μ m인 것이 바람직하고, 200 ~ 600 μ m인 것이 보다 바람직하고, 240 ~ 500 μ m인 것이 더욱 바람직하고, 280 ~ 450 μ m인 것이 더욱 바람직하고, 300 ~ 400 μ m인 것이 보다 더욱 바람직하다.
- [0055] 또한, 흡수성 수지 입자는 각각이 단일 입자로 이루어지는 형태 외에, 미세한 입자(1차 입자)가 응집된 형태(2차 입자)여도 된다. 1차 입자의 형상은 대략 구상(almost spherical), 부정형 파쇄상, 판상 등일 수 있다. 역상 현탁 중합에 의해 제조되는 1차 입자인 경우에는 진구상(true spherical), 타원구상 등과 같은 원활한 표면 형상을 갖는 대략 구상의 단일 입자 형상일 수 있다.
- [0056] 흡수성 수지 입자의 중위 입자 직경은 JIS 표준 체를 이용하여 측정할 수 있으며, 구체적으로는 실시예에 기재된 방법에 의해 측정된 값이다.
- [0057] 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, 가열하여 중합이 행해진다. 또한, 역상 현탁 중합법에서는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 탄화수소 분산매 중, 교반 조건에서 가열하여 중합이 행해진다.
- [0058] 흡수성 수지 입자에 관하여 그 제조 방법의 일례를 이하에서 설명한다.
- [0059] 흡수성 수지 입자의 제조 방법의 구체적인 예로서, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 탄화수소 분산매 중에서 역상 현탁 중합시켜 흡수성 수지 입자를 제조하는 방법에서, 라디칼 중합 개시제의 존재 하에서 중합을 실시하는 공정과 중합으로 얻어진 함수 겔상물에 표면 가교제의 존재 하에서 표면 가교하는 공정을 갖는 제조 방법을 들 수 있다. 또한, 본 발명의 흡수성 수지 입자의 제조 방법에서는 필요에 따라 수용성 에틸렌성 불포화 단량체에 내부 가교제를 첨가하여 내부 가교 구조를 갖는 함수 겔상물로 해도 된다.
- [0060] <중합 공정>
- [0061] [수용성 에틸렌성 불포화 단량체]
- [0062] 수용성 에틸렌성 불포화 단량체로서는 예를 들면, (메타)아크릴산(본 명세서에서는 "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.
- [0063] 이들 중에서도 아크릴산 및 그 염이 흡수성 수지 입자의 원재료로서 널리 이용되고 있으며, 이들 아크릴산 및/또는 그 염에 전술한 다른 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 공중합시켜 이용하는 경우도 있다. 이 경우 아크릴산 및/또는 그 염은 추가 되는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체로서, 총 수용성 에틸렌성 불포화 단량체에 대하여 70 ~ 100몰% 이용되는 것이 바람직하다.
- [0064] 수용성 에틸렌성 불포화 단량체는 수용액의 상태로 탄화수소 분산매 중에 분산되어 역상 현탁 중합에 제공되어도 된다. 수용성 에틸렌성 불포화 단량체는 수용액으로 함으로써, 탄화수소 분산매 중에서의 분산 효율을 상승시킬 수 있다. 이 수용액에서의 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 농도는 20질량% ~ 포화 농도 이하의 범위인

것이 바람직하다. 또한, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 농도는 55질량% 이하인 것이 보다 바람직하고, 50질량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 45질량% 이하인 것이 보다 더욱 바람직하다. 한편, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 농도는 25질량% 이상인 것이 보다 바람직하고, 28질량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 30질량% 이상인 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0065] 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.

[0066] 알칼리성 중화제에 의한 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중화도는 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.

[0067] [라디칼 중합 개시제]

[0068] 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-시아노발레르산) 등의 아조 화합물 등을 들 수 있다. 이들 라디칼 중합 개시제 중에서도, 입수가 용이하여 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, 황산제일철, 및 L-아스코르브산 등의 환원제와 병용하여, 레드스 중합 개시제로서 사용할 수도 있다.

[0069] 라디칼 중합 개시제의 사용량은 예를 들어 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 1몰에 대하여 0.00005 ~ 0.01몰일 수 있다. 이와 같은 사용량을 충족함으로써, 급격한 중합 반응이 일어나는 것을 회피하고, 또한 중합 반응을 적절한 시간으로 완료시킬 수 있다.

[0070] [내부 가교제]

[0071] 내부 가교제는 사용하는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합체를 가교할 수 있는 것일 수 있으며, 예를 들어 (폴리)에틸렌글리콜["(폴리)"란 "폴리"의 접두어가 있는 경우와 없는 경우를 의미한다. 이하 동일함.], (폴리)프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 1,6-헥산디올, 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; 톨릴렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트 등의 폴리이소시아네이트와 (메타)아크릴산하이드록시에틸을 반응시켜 얻어지는 디(메타)아크릴산카르바미에스테르류; 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-톨릴렌다이소시아네이트, 헥사메틸렌다이소시아네이트 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-옥세탄메탄올, 3-에틸-3-옥세탄메탄올, 3-부틸-3-옥세탄메탄올 등의 옥세탄 화합물 등일 수 있다. 이들 내부 가교제 중에서도, 폴리글리시딜 화합물을 사용하는 것이 바람직하고, 디글리시딜에테르 화합물을 사용하는 것이 보다 바람직하고, (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)글리세린디글리시딜에테르를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 내부 가교제는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

- [0072] 내부 가교제의 사용량은 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.
- [0073] [탄화수소 분산매]
- [0074] 탄화수소 분산매는 예를 들어 n-헥산, n-헵탄, 2-메틸헥산, 3-메틸헥산, 2,3-디메틸펜탄, 3-에틸펜탄, n-옥탄 등의 탄소수 6 ~ 8의 지방족 탄화수소; 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산, 사이클로펜탄, 메틸사이클로펜탄, trans-1,2-디메틸사이클로펜탄, cis-1,3-디메틸사이클로펜탄, trans-1,3-디메틸사이클로펜탄 등의 지환족 탄화수소; 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소 등일 수 있다. 이들 탄화수소 분산매 중에서도, 특히 공업적으로 입수가 용이하고, 품질이 안정하면서 저렴한 점에서, n-헥산, n-헵탄, 사이클로헥산이 바람직하게 사용된다. 이들 탄화수소 분산매는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다. 또한, 탄화수소 분산매의 혼합물은 예를 들어 엑솔헵탄(엑손모빌사제: 헵탄 및 그 이성체의 탄화수소 75 ~ 85질량% 함유) 등의 시판품을 사용해도 적합한 결과를 얻을 수 있다.
- [0075] 탄화수소 분산매의 사용량은 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 균일하게 분산시켜 중합 온도의 제어를 용이하게 한다는 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 실시되며, 전술한 제1단계의 중합은 단일 단계 중합 혹은 다단계 중합에서의 첫 번째 단계의 중합 반응을 의미한다(이하 동일함).
- [0076] [분산 안정제]
- [0077] (계면 활성제)
- [0078] 역상 현탁 중합에서는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 탄화수소 분산매 중에서의 분산 안정성을 향상시키기 위해서, 분산 안정제를 이용할 수도 있다. 이러한 분산 안정제로서 계면 활성제를 이용할 수 있다.
- [0079] 계면 활성제로서 예를 들어 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, 폴리옥시에틸렌 경화 피마자유, 알킬알릴포름알데히드 축합 폴리옥시에틸렌에테르, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌 블록 코폴리머, 폴리옥시에틸렌폴리옥시프로필렌알킬에테르, 폴리에틸렌글리콜 지방산 에스테르, 알킬글루코사이드, N-알킬글루코아미드, 폴리옥시에틸렌 지방산 아미드, 폴리옥시에틸렌알킬아민, 폴리옥시에틸렌알킬에테르의 인산 에스테르, 폴리옥시에틸렌알킬알릴에테르의 인산 에스테르 등을 사용할 수 있다. 이들 계면 활성제 중에서도, 특히, 단량체의 분산 안정성의 면에서, 소르비탄 지방산 에스테르, 폴리글리세린 지방산 에스테르, 수크로오스 지방산 에스테르를 사용하는 것이 바람직하다. 이들 계면 활성제는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0080] 계면 활성제의 사용량은 제1단계의 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 100질량부에 대하여, 바람직하게는 0.1 ~ 30 질량부인 것이 바람직하고, 0.3 ~ 20질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0081] (고분자계 분산제)
- [0082] 또한, 역상 현탁 중합에서 사용되는 분산 안정제로서는 전술한 계면 활성제와 함께 고분자계 분산제를 사용해도 된다.
- [0083] 고분자계 분산제는 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 등일 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.

- [0084] 고분자계 분산체의 사용량은 제1단계의 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 100질량부에 대하여, 0.1 ~ 30질량부인 것이 바람직하고, 0.3 ~ 20질량부인 것이 보다 바람직하다.
- [0085] [그 외의 성분]
- [0086] 흡수성 수지 입자의 제조 방법에서, 소망에 따라 그 외의 성분을 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 수용액에 첨가하여 역상 현탁 중합을 행하도록 해도 된다. 그 외의 성분으로서 증점제, 연쇄 이동제 등의 각종 첨가제를 첨가할 수 있다.
- [0087] 일례로서, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 포함하는 수용액에 대해 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.
- [0088] 증점제로서 예를 들어 하이드록시에틸셀룰로오스, 하이드록시프로필셀룰로오스, 메틸셀룰로오스, 카복시메틸셀룰로오스, 폴리아크릴산, 폴리아크릴산(부분)중화물, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴아미드, 폴리에틸렌이민, 텍스트린, 알긴산나트륨, 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.
- [0089] [역상 현탁 중합]
- [0090] 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(계면 활성제나 고분자계 분산제)의 첨가 시기는 단량체 수용액 첨가의 전후 어느 쪽이어도 된다.
- [0091] 그 중에서도, 얻어지는 흡수성 수지 입자에 잔존하는 탄화수소 분산매량을 저감시키기 쉽다는 관점에서, 고분자계 분산제를 분산시킨 탄화수소 분산매에 단량체 수용액을 분산시킨 후에, 추가로 계면 활성제를 분산시키고 나서 중합을 행하는 것이 바람직하다.
- [0092] 이러한 역상 현탁 중합을 1단계 혹은 2단계 이상의 다단계로 행할 수 있다. 또한, 생산성을 높이는 관점에서 2 내지 3단계로 행하는 것이 바람직하다.
- [0093] 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 2 단계 이후의 역상 현탁 중합을 행하면 된다. 2단계 이후의 각 단계에서의 역상 현탁 중합에서는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 외에, 라디칼 중합 개시제를, 2단계 이후의 각 단계에서의 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 중합에서도 필요에 따라 수용성 에틸렌성 불포화 단량체에 내부 가교제를 첨가해도 된다.
- [0094] 중합 반응의 반응 온도는 중합을 신속하게 진행시켜, 중합 시간을 짧게 함으로써, 경제성을 높임과 함께, 용이하게 중합열을 제거하여 원활하게 반응을 행하게 한다는 관점에서, 20 ~ 110℃인 것이 바람직하고, 40 ~ 90℃인 것이 보다 바람직하다.
- [0095] <표면 가교 공정>
- [0096] 다음으로, 본 발명의 흡수성 수지 입자는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체를 중합하여 얻어진 내부 가교 구조를 갖는 함수 겔상물에 대해 표면 가교제를 첨가하여 가교하는 것(표면 가교 반응)으로 얻어진다. 이 표면 가교 반응은 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합 후 이후에 표면 가교제의 존재 하에서 행하는 것이 바람직하다. 이와 같이 중합 후 이후에, 내부 가교 구조를 갖는 함수 겔상물에 대해 표면 가교 반응을 실시함으로써, 흡수성 수지 입자의 표면 근방의 가교 밀도를 높여, 하중 조건에서의 흡수능 등의 여러 성능을 높인 흡수성 수지 입자를 얻을 수 있다.
- [0097] 표면 가교제로서는 반응성 관능기를 2개 이상 갖는 화합물을 들 수 있다. 예를 들면, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부탄디올, 디에틸렌글리콜, 트리에틸렌글리콜, 트리메틸올프로판, 글리세린, 폴리옥시에틸렌글리콜, 폴리옥시프로필렌글리콜, 폴리글리세린 등의 폴리올류; (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)글리세린디글리시딜에테르, (폴리)글리세린트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리

콜폴리글리시딜에테르, (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-옥세탄메탄올, 3-에틸-3-옥세탄메탄올, 3-부틸-3-옥세탄메탄올 등의 옥세탄 화합물; 1,2-에틸렌비스옥사졸린 등의 옥사졸린 화합물; 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 4,5-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4,4-디메틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4-에틸-1,3-디옥솔란-2-온, 4-하이드록시메틸-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-디옥솔란-2-온 등의 카보네이트 화합물(예를 들어 알킬렌카보네이트); 비스[N,N-디(β -하이드록시에틸)]아디프아미드 등의 하이드록시알킬아미드 화합물을 들 수 있다. 이들 표면 가교제 중에서도, (폴리)에틸렌글리콜디글리시딜에테르, (폴리)글리세린디글리시딜에테르, (폴리)글리세린트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르, (폴리)프로필렌글리콜폴리글리시딜에테르, (폴리)글리세롤폴리글리시딜에테르 등의 폴리글리시딜 화합물이 바람직하다. 이들 표면 가교제는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 된다.

[0098] 표면 가교제의 사용량은 중합에 사용한 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 총량 1몰에 대하여, 0.00001 ~ 0.01몰인 것이 바람직하고, 0.00005 ~ 0.005몰인 것이 보다 바람직하고, 0.0001 ~ 0.002몰인 것이 더욱 바람직하다.

[0099] 표면 가교제의 첨가 방법으로는 표면 가교제를 그대로 첨가해도 되고, 수용액으로 하여 첨가해도 되지만, 필요에 따라, 용매로서 친수성 유기 용매를 사용한 용액으로 하여 첨가해도 된다. 친수성 유기 용매는 예를 들어 메틸알코올, 에틸알코올, n-프로필알코올, 이소프로필알코올 등의 저급 알코올류; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤류; 디에틸에테르, 디옥산, 테트라하이드로푸란 등의 에테르류; N,N-디메틸포름아미드 등의 아미드류; 디메틸술폰사이드 등의 술폰사이드류 등일 수 있다. 이들 친수성 유기 용매는 단독으로 사용해도 되고, 2종류 이상을 조합하거나, 또는 물과의 혼합 용매하여 사용해도 된다.

[0100] 표면 가교제의 첨가 시기는 수용성 에틸렌성 불포화 단량체의 중합 반응이 거의 모두 종료한 후이면 되고, 수용성 에틸렌성 불포화 단량체 100질량부에 대하여, 1 ~ 400질량부의 범위의 수분 존재 하에서 첨가하는 것이 바람직하고, 5 ~ 200질량부의 범위의 수분 존재 하에서 첨가하는 것이 보다 바람직하고, 10 ~ 100질량부의 범위의 수분 존재 하에서 첨가하는 것이 더욱 바람직하고, 20 ~ 60질량부의 범위의 수분 존재 하에서 첨가하는 것이 보다 더욱 바람직하다. 또한, 수분의 양은 반응 계에 포함되는 수분과 표면 가교제를 첨가할 때 필요에 따라 사용되는 수분과의 합계량을 의미한다.

[0101] 표면 가교 반응에서의 반응 온도는 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, 표면 가교 반응의 반응 시간은 1 ~ 300분간인 것이 바람직하고, 5 ~ 200분간인 것이 보다 바람직하다.

[0102] <건조 공정>

[0103] 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 수지 입자가 얻어진다. 이 중합 후에서의 건조 공정의 처리 조건을 제어하여 탈수량을 조정함으로써, 얻어지는 흡수성 수지 입자의 여러 성능을 제어할 수 있다.

[0104] 건조 공정에서는 증류에 의한 건조 처리를 상압(normal pressure) 하에서 행해도 되고, 감압 하에서 행해도 된다. 또한, 건조 효율을 높이는 관점에서, 질소 등의 기류 하에서 행해도 된다. 건조 처리를 상압 하에서 행하는 경우에는 건조 온도는 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 경우에는 건조 온도는 40 ~ 160℃인 것이 바람직하고, 50 ~ 110℃인 것이 보다 바람직하다.

[0105] 또한, 역상 현탁 중합에 의해 단량체의 중합을 행한 후 표면 가교제에 의한 표면 가교 공정을 행한 경우에는 그 표면 가교 공정의 종료 후에, 전술한 증류에 의한 건조 공정을 행하도록 한다. 또는 표면 가교 공정과 건조 공정을 동시에 행하도록 해도 된다.

[0106] 본 발명의 흡수성 수지 조성물은 목적에 따른 첨가제를 포함해도 된다. 이러한 첨가제로서는 무기 분말, 계면

활성제, 산화제, 환원제, 금속 킬레이트제, 라디칼 연쇄 금지제, 산화 방지제, 항균제 등일 수 있다. 예를 들면, 흡수성 수지 입자 100질량부에 대하여, 무기 분말로서 0.05 ~ 5질량부의 비정질 실리카를 첨가함으로써, 흡수성 수지 조성물의 유동성을 더욱 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 첨가제는 친수성 또는 수용성인 것이 바람직하다.

[0107] 본 발명의 흡수성 수지 조성물에서 흡수성 수지 입자(첨가제를 제외한다)의 함유율은 바람직하게는 70질량% 이상이고, 보다 바람직하게는 80질량% 이상이고, 더욱 바람직하게는 90질량% 이상이다.

[0108] 본 발명의 흡수성 수지 조성물은 예컨대 상기 흡수성 수지 입자와 상기 활성탄을 고체상 상태로 혼합하여 제조할 수 있다.

[0109] 2. 흡수체, 흡수성 물품

[0110] 본 발명의 흡수성 수지 조성물은 예컨대 생리용품, 종이 기저귀 등의 위생 재료에 이용되는 흡수체를 구성하는 것이며, 상기 흡수체를 포함하는 흡수성 물품에 적합하게 이용된다.

[0111] 여기서, 본 발명의 흡수성 수지 조성물을 이용한 흡수체는 본 발명의 입자상 흡수성 수지 조성물을 포함한다. 흡수체는 친수성 섬유를 더 포함해도 된다. 흡수체의 구성은 흡수성 수지 입자를 부직포 상 혹은 복수의 부직포 사이에 고정시킨 형태의 시트상 구조체, 입자상 흡수성 수지 조성물과 친수성 섬유를 균일한 조성이 되도록 혼합하여 얻어진 혼합 분산체, 층상의 친수성 섬유 사이에 입자상 흡수성 수지 조성물이 끼워진 샌드위치 구조체, 입자상 흡수성 수지 조성물과 친수성 섬유를 티슈로 감싼 구조체 등일 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.

[0112] 흡수체에서의 흡수성 수지 조성물의 함유율은 5 ~ 100질량%인 것이 바람직하고, 10 ~ 95질량%인 것이 보다 바람직하고, 20 ~ 90질량%인 것이 더욱 바람직하고, 30 ~ 80질량%인 것이 보다 더욱 바람직하다.

[0113] 친수성 섬유는 목재로부터 얻어지는 면상 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 등일 수 있다. 친수성 섬유의 평균 섬유 길이는 통상적으로 0.1 ~ 10mm이고, 또는 0.5 ~ 5mm여도 된다.

[0114] 본 발명의 입자상 흡수성 수지 조성물을 사용한 흡수체를, 액체가 통과할 수 있는 액체 투과성 시트(투시트)와, 액체가 통과할 수 없는 액체 불투과성 시트(백 시트) 사이에 유지시킴으로써, 본 발명의 흡수성 물품으로 할 수 있다. 액체 투과성 시트는 신체와 접촉하는 측에 배치되고, 액체 불투과성 시트는 신체와 접하는 반대측에 배치된다.

[0115] 액체 투과성 시트는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에스테르 등의 섬유로 이루어지는 에어 스루홀, 스펀본드형, 케미컬 본드형, 니들 펀치형 등의 부직포 및 다공질의 합성 수지 시트 등일 수 있다. 또한, 액체 불투과성 시트는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리염화비닐 등의 수지로 이루어지는 합성 수지 필름 등일 수 있다.

[0116] 실시예

[0117] 이하에 실시예 및 비교예를 나타내어 본 발명을 상세하게 설명한다. 단 본 발명은 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0118] 또한, 하기의 흡수성 수지 입자, 활성탄, 그리고 실시예 및 비교예에서 얻어진 흡수성 수지 조성물은 이하의 각종 시험에서 평가했다. 또한, 특별히 언급되지 않는 경우, 측정은 온도 25±2℃, 습도 50±10%의 환경 하에서 실시했다.

[0119] [흡수성 수지 입자의 평가]

[0120] <생리식염수 보수량>

[0121] 흡수성 수지 입자 2.0g을 칭량한 면 주머니(면 브로드(cotton broad) 60번, 가로 100mm×세로 200mm)를 500ml 용량의 비커 내에 설치했다. 흡수성 수지 입자가 들어간 면 주머니 안에 0.9질량% 염화나트륨 수용액(생리식염수) 500g을 덩어리지지 않도록 한 번에 주입하고, 면 주머니의 상부를 고무 밴드로 묶어, 30분 정치(to leave) 시킴으로써 흡수성 수지 입자를 팽윤시켰다. 30분 경과 후의 면 주머니를, 원심력이 167G가 되도록 설정한 탈수

기(가부시키가이샤)고쿠산제, 품번: H-122)를 이용하여 1분간 탈수하고, 탈수 후의 팽윤 겔을 포함한 먼 주머니의 질량(Wd(g))을 측정했다. 흡수성 수지 입자를 첨가하지 않고 동일한 조작을 실시하여, 먼 주머니의 습윤 시의 공질량(empty weight)(We(g))을 측정하고, 이하의 식으로부터 생리식염수 보수량을 산출했다.

[0122] 생리식염수 보수량(g/g)=[Wd-We]/2.0

[0123] <볼텍스(Vortex) 법에 의한 흡수 속도의 측정>

[0124] 항온 수조에서 25±0.2℃의 온도로 조정된 생리식염수 50±0.1g을 100ml 비커에 칭량하고, 마그네틱 스테러 바(8mm^φ×30mm의 링 없음)로 교반하여, 회전수 600rpm으로 소용돌이를 발생시켰다. 흡수성 수지 입자 2.0±0.002g을 상기 생리식염수 중에 한 번에 첨가하고, 흡수성 수지 입자의 첨가 후부터 액면의 소용돌이가 수렴되는 시점까지의 시간(초)을 측정하고, 당해 시간을 흡수성 수지 입자의 흡수 속도로 했다. 이 흡수 속도는 볼텍스(Vortex) 법 또는 소용돌이 시간이라고도 표현된다.

[0125] <중위 입자 직경(입도 분포)>

[0126] 흡수성 수지 입자 50g을 중위 입자 직경(입도 분포) 측정용으로 사용했다. JIS 표준 체를 위로부터, 눈 크기 850 μ m의 체, 눈 크기 500 μ m의 체, 눈 크기 425 μ m의 체, 눈 크기 300 μ m의 체, 눈 크기 250 μ m의 체, 눈 크기 180 μ m의 체, 눈 크기 150 μ m의 체 및 받침 접시의 순으로 조합했다. 조합한 최상단의 체에 흡수성 수지 입자를 넣고, 로텡식(rotating and tapping) 진탕기를 사용하여 20분간 진탕시켜 분급했다. 분급 후, 각 체 위에 남은 흡수성 수지 입자의 질량을 전체량에 대한 질량 백분율로서 산출하여 입도 분포를 구했다. 이 입도 분포에 관하여 입자 직경이 큰 쪽부터 순서대로 체 위를 적산함으로써, 체의 눈 크기와 체 위에 남은 흡수성 수지 입자의 질량 백분율의 적산값과의 관계를 대수 확률지에 플롯했다. 확률지 상의 플롯을 직선으로 연결함으로써, 적산 질량 백분율 50질량%에 상당하는 입자 직경을 중위 입자 직경으로 했다.

[0127] <4.14kPa 하중 조건에서의 생리식염수 흡수량>

[0128] 4.14kPa 하중 조건에서의 생리식염수 흡수량(하중 조건에서의 흡수량)은 도 1에 개략을 나타내는 측정 장치를 이용하여 측정했다. 측정은 1종의 흡수성 수지 입자에 대해 2회 실시하여, 평균값을 구했다. 측정 장치는 뷰렛부(1), 클램프(3), 도관(5), 가대(11), 측정대(13) 및 측정대(13) 상에 놓인 측정부(4)를 구비한다. 뷰렛부(1)는 눈금이 기재된 뷰렛관(21)과, 뷰렛관(21)의 상부의 개구를 밀전하는 고무마개(23)와, 뷰렛관(21)의 하부의 선단에 연결된 코크(22)와, 뷰렛관(21)의 하부에 연결된 공기도입관(25) 및 코크(24)를 갖는다. 뷰렛부(1)는 클램프(3)로 고정되어 있다. 평판 형상의 측정대(13)는 그 중앙부에 형성된 직경 2mm의 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 6mm이다.

[0129] 측정부(4)는 프렉시글라스제의 원통(31), 원통(31)의 한 쪽의 개구부에 접촉된 폴리아미드 메쉬(32), 및 원통(31) 내에서 상하 방향으로 가동인 추(33)를 갖고 있다. 원통(31)은 폴리아미드 메쉬(32)를 통해 측정대(13) 상에 올려놓아져 있다. 원통(31)의 내경은 20mm이다. 폴리아미드 메쉬(32)의 눈 크기는 75 μ m(200 메쉬)이다. 추(33)는 직경 19mm, 질량 119.6g이며, 후술하는 바와 같이 폴리아미드 메쉬(32) 상에 균일하게 배치된 흡수성 수지 입자(10a)에 대하여 4.14kPa(0.6psi)의 하중을 가할 수 있다.

[0130] 먼저, 뷰렛부(1)의 코크(22) 및 코크(24)를 닫고, 25℃로 조절된 0.9질량% 생리식염수를 뷰렛관(21) 상부의 개구로부터 뷰렛관(21)에 넣었다. 다음으로, 고무 마개(23)로 뷰렛관(21)의 상부 개구를 밀전한 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 영점(0초 시점의 판독값)으로 했다.

[0131] 측정부(4)에서는 원통(31) 내의 폴리아미드 메쉬(32) 상에 0.10g의 흡수성 수지 입자(10a)를 균일하게 배치하고, 흡수성 수지 입자(10a) 상에 추(33)를 배치하고, 원통(31)을 그 중심부가 측정대(13) 중심부의 도관에 일치하도록 설치했다. 흡수성 수지 입자(10a)가 도관(5)으로부터의 생리식염수를 흡수하기 시작했을 때부터 60분 후의 뷰렛관(21) 내의 생리식염수의 감소량(즉, 흡수성 수지 입자(10a)가 흡수한 생리식염수량) Wc(ml)를 판독하고, 이하의 식에 의해 흡수성 수지 입자(10a)의 4.14kPa 하중 조건에서의 생리식염수 흡수능을 산출했다.

- [0132] 4.14kPa 하중 조건에서의 생리식염수 흡수능(mL/g)= $W_c(\text{mL})/\text{흡수성 수지 입자의 질량(g)}$
- [0133] <흡수성 수지 입자의 BET 비표면적>
- [0134] 측정하는 흡수성 수지 입자를, 눈 크기 $400\mu\text{m}$ 의 체를 통과하고, 눈 크기 $300\mu\text{m}$ 의 체 위에 유지되는 입자 직경으로 조정된 것을 비표면적의 측정에 사용했다. 다음으로, 이 분급 후의 샘플 10g을 에탄올 100g 중에 분산시키고, 초음파 세정기(US-103, 가부시키가이샤에스엔디제)로 5분간 세정을 실시한 후, 눈 크기 $300\mu\text{m}$ 의 체로 여과 분별했다. 동일한 세정 조작을 2회 더 실시하여, 합계 3회의 세정을 실시한 측정용 시료를 얻었다. 이 시료를 100°C , 16시간 가열 진공 배기의 탈기 조건에서 건조시켰다. 그 후, 비표면적 측정 장치(AUTOSORB-1, 칸타크롬사제)에 의해, 흡착 가스로서 크립톤 가스를 사용하는 방법으로 온도 77k에서 흡착 등온선을 측정하고, 다점 BET 플롯으로부터 비표면적을 구하고, 흡수성 수지 입자의 BET 비표면적으로 했다.
- [0135] [활성탄의 준비]
- [0136] <활성탄 A>
- [0137] BET 비표면적이 $1619\text{m}^2/\text{g}$, 중위 입자 직경이 $38\mu\text{m}$, 강열 잔분 0.1%, 건조 감량 0.8%, 요오드 흡착량 1560mg/g , pH가 7.1, 형상이 과쇄상인 활성탄(오사카가스케미컬가부시키가이샤, 제품명: FP-3)을 준비했다. 이를 활성탄 A로 했다.
- [0138] <활성탄 B>
- [0139] BET 비표면적이 $1495\text{m}^2/\text{g}$, 중위 입자 직경이 $7\mu\text{m}$, 강열 잔분 3.2%, 건조 감량 3.4%, 요오드 흡착량 1600mg/g , pH가 10.2, 형상이 과쇄상인 활성탄(오사카가스케미컬가부시키가이샤, 제품명: FPG-1)을 준비했다. 이를 활성탄 B로 했다.
- [0140] [활성탄의 평가]
- [0141] <활성탄의 중위 입자 직경(레이저 회절)>
- [0142] 사용한 활성탄의 중위 입자 직경(D50(메디안 직경), 체적 기준)은 레이저 회절식 입도 분포 측정 장치(시마즈세이사쿠쇼제, SALD2300)로 측정했다.
- [0143] <활성탄의 BET 비표면적>
- [0144] 측정하는 활성탄 0.1g을 전처리 장치(MicrotracBel사제, BELPREP VAC II)를 이용하여 60°C , 24시간 가열 진공 배기의 탈기 조건에서 건조시켰다. 그 후, 비표면적 측정 장치(MicrotracBel사제, BELSORP MINI II)에 의해, 흡착 가스로서 질소 가스를 사용하는 방법으로 온도 77k에서 흡착 등온선을 측정하고, 다점 BET 플롯으로부터 비표면적을 구하고, 활성탄의 BET 비표면적으로 했다.
- [0145] [흡수성 수지 조성물의 제조]
- [0146] <실시예 1>
- [0147] 환류 냉각기, 적하 깔때기, 질소 가스 도입관 및 교반기를 구비한, 내경 110mm, 2ℓ 용량의 4개소의 측벽 배플관을 갖는 둥근 바닥 원통형 분리형 플라스크(배플 폭: 7mm)를 준비했다. 교반기에 불소 수지로 표면 처리된 날개 직경 50mm의 4매 경사 패들 날개를 2단으로 갖는 교반 날개를 장착시켰다. 준비한 분리형 플라스크 내에서 n-헵탄 451.4g, 및 소르비탄모노라우레이트(상품명: 논이온 LP-20R, HLB값 8.6, 니치유가부시키가이샤제) 1.288g을 혼합했다. 분리형 플라스크 내의 혼합물을 교반기로 교반하면서, 50°C 까지 승온시킴으로써, 소르비탄모노라우레이트를 n-헵탄에 용해시켰다. 형성된 용액을 40°C 까지 냉각시켰다.
- [0148] 내용적 500ml 용량의 삼각 플라스크에 80.5질량%의 아크릴산 수용액 92.0g(아크릴산: 1.03몰)을 넣었다. 외부로부터 빙냉(ice-cooling)하면서, 플라스크 내의 아크릴산 수용액에 대하여 20.9질량% 수산화나트륨 수용액 147.7g을 적하(dropping)하여, 아크릴산을 부분적으로 중화시켰다. 이어서, 수용성 라디칼 중합 개시제로서 과황산칼륨 0.1011g(0.374밀리몰)을 가하여 이들을 수용액에 용해시켜, 단량체 수용액을 조제했다.
- [0149] 얻어진 단량체 수용액을, 소르비탄모노라우레이트를 포함하는 용액이 들어간 상기 분리형 플라스크에 가하여, 계 내를 질소로 충분히 치환했다. 교반기의 회전수를 700rpm으로 하여 교반하면서, 분리형 플라스크 내의 반응액을 70°C 의 온수욕에서 60분간 유지시킴으로써, 중합 반응을 진행시켰다.
- [0150] 중합 반응에 의해 생성된 함수 겔상 중합체를 포함하는 반응액에 비정질 실리카(오리엔탈실리카즈코포레이션,

토쿠실 NP-S) 0.092g이 n-헵탄 100g에 분산된 분산액을 첨가하여, 10분간 반응액을 교반했다. 분리형 플라스크를 125℃의 유욕에 침지하고, 공비 증류에 의해 98.5g의 물을 계 외로 빼냈다. 그 후, 표면 가교제로서 2질량%의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 수용액 4.14g(에틸렌글리콜디글리시딜에테르: 0.475밀리몰)을 첨가하고, 내부 온도 80±2℃에서 2시간 유지시킴으로써, 표면 가교 반응을 진행시켰다.

[0151] 반응액을 125℃로 가열함으로써 물 및 n-헵탄을 증발시켜, 중합체 입자의 건조품을 얻었다. 이 건조품을 눈 크기 850 μ m의 체를 통과시켜, 흡수성 수지 입자 86.3g을 얻었다. 흡수성 수지 입자의 생리식염수 보수량은 35g/g, 흡수 속도는 4초, 중위 입자 직경은 360 μ m, 4.14kPa 하중 조건에서의 생리식염수 흡수량은 11ml/g, BET 비표면적은 0.150m²/g이었다. 얻어진 흡수성 수지 입자 100질량부에 대하여 활성탄 A를 0.3질량부 첨가하고, 메이와코교가부시키가이샤제 크로스 로터리 혼합기를 사용하여, 30분간(조건: 공전 회전수 50rpm, 자전 회전수 50rpm) 혼합하여 흡수성 수지 조성물을 얻었다.

[0152] <실시에 2>

[0153] 환류 냉각기, 적하 깔때기, 질소 가스 도입관 및 교반기로서 날개 직경 5cm의 4매 경사 패들 날개를 2단으로 갖는 교반 날개를 구비한 내경 11cm, 2ℓ 용량의 둥근 바닥 원통형 분리형 플라스크를 준비했다. 이 플라스크에 탄화수소 분산매로서 n-헵탄 293g을 취하고, 고분자계 분산제로서 무수 말레산 변성 에틸렌·프로필렌 공중합체(미츠비카가쿠부시키가이샤, 하이 왁스 1105A) 0.736g을 첨가하고, 교반하면서 80℃까지 승온시켜 분산제를 용해한 후, 50℃까지 냉각시켰다. 한편, 내용적 300ml의 비커에 수용성 에틸렌성 불포화 단량체로서 80.5질량%의 아크릴산 수용액 92.0g(1.03몰)을 취하고, 빙수로 냉각하면서, 20.9질량%의 수산화나트륨 수용액 147.7g을 적하하여 75몰%의 중화를 행한 후, 증점제로서 하이드록실에틸셀룰로오스 0.092g(스미토모세이카가부시키가이샤, HEC AW-15F), 수용성 라디칼 중합제로서 과황산칼륨 0.0736g(0.272밀리몰), 내부 가교제로서 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.010g(0.057밀리몰)을 가하여 용해시켜, 제1단계의 수성액을 조제했다. 그리고, 상기에서 조제한 수성액을 분리형 플라스크에 첨가하고, 10분간 교반한 후, 20ml-바이알병 중에서, n-헵탄 6.62g에 계면 활성제로서 HLB 3의 수크로오스테아르산에스테르(미츠비카가쿠부시키가이샤, 료토슈가에스테르 S-370) 0.736g을 가열 용해한 계면 활성제 용액을 추가로 첨가하여, 교반기의 회전수를 550rpm으로 하여 교반하면서 계 내를 질소로 충분히 치환한 후, 플라스크를 70℃의 수욕에 침지하여 승온시켜, 중합을 60분간 행함으로써, 제1단계의 중합 슬러리액을 얻었다.

[0154] 한편, 다른 내용적 500ml의 비커에 수용성 에틸렌성 불포화 단량체로서 80.5질량%의 아크릴산 수용액 128.8g(1.43몰)을 취하고, 빙수로 냉각하면서, 27질량%의 수산화나트륨 수용액 159.0g을 적하하여 75몰%의 중화를 행한 후, 수용성 라디칼 중합 개시제로서 과황산칼륨 0.103g(0.381밀리몰), 내부 가교제로서 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.0117g(0.067밀리몰)을 가하여 용해시켜, 제2단계의 수성액을 조제했다.

[0155] 교반기의 회전수를 1000rpm으로 하여 교반하면서, 상기의 분리형 플라스크 계 내를 27℃로 냉각한 후, 상기 제2단계의 수성액의 전체량을 제1단계의 중합 슬러리액에 첨가하고, 계 내를 질소로 30분간 치환한 후, 다시 플라스크를 70℃의 수욕에 침지하여 승온시켜, 중합 반응을 60분간 행하여, 합수겔 중합체를 얻었다.

[0156] 그 후, 125℃로 설정한 유욕에 플라스크를 침지하고, n-헵탄과 물의 공비 증류에 의해, n-헵탄을 환류시키면서, 256.1g의 물을 계 외로 빼냈다. 그 후, 플라스크에 표면 가교제로서 2질량%의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 수용액 4.42g(0.507밀리몰)을 첨가하고, 83℃에서 2시간 유지시켰다.

[0157] 그 후, n-헵탄을 125℃에서 증발시켜 건조시키고, 또한 눈 크기 850 μ m의 체를 통과시킴으로써, 흡수성 수지 입자를 230.0g 얻었다. 흡수성 수지 입자의 생리식염수의 보수량은 41g/g, 흡수 속도는 29초, 중위 입자 직경은 312 μ m, 4.14kPa 하중 조건에서의 생리식염수 흡수량은 19ml/g, BET 비표면적은 0.037m²/g이었다. 얻어진 흡수성 수지 입자 100질량부에 대하여 활성탄 A를 0.3질량부 첨가하고, 메이와코교가부시키가이샤제 크로스 로터리 혼합기를 사용하여, 30분간(조건: 공전 회전수 50rpm, 자전 회전수 50rpm) 혼합하여 흡수성 수지 조성물을 얻었다.

[0158] <실시에 3>

[0159] 활성탄 A를 활성탄 B로 변경하고, 흡수성 수지 입자 100질량부에 대하여 활성탄 B를 0.3질량부 첨가하고, 메이와코교가부시키가이샤제 크로스 로터리 혼합기를 이용하여, 30분간(조건: 공전 회전수 50rpm, 자전 회전수 50rpm) 혼합한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 흡수성 수지 조성물을 얻었다.

[0160] <실시에 4>

[0161] 활성탄 A를 첨가하는 공정 전에, 얻어진 흡수성 수지 입자 100질량부에 대하여 0.5질량%의 비정질 실리카(오리엔탈실리카즈코포레이션, 토쿠실 NP-S)를 첨가하고, 메이와코교가부시키가이샤제 크로스 로터리 혼합기를 사용하여, 30분간(조건: 공전 회전수 50rpm, 자전 회전수 50rpm) 혼합하고, 추가로 그 혼합물에 흡수성 수지 입자 100질량부에 대해 활성탄 A가 0.3질량부가 되도록 활성탄 A를 첨가하고, 메이와코교가부시키가이샤제 크로스 로터리 혼합기를 사용하여, 30분간(조건: 공전 회전수 50rpm, 자전 회전수 50rpm) 혼합한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여 흡수성 수지 조성물을 얻었다.

[0162] <비교예 1>

[0163] 함수겔 중합체를 얻을 때에, 분리형 플라스크 계 내를 25℃로 냉각한 후, 제2단계의 수성액의 전체량을 제1단계의 중합 슬러리액에 첨가한 것, n-헵탄과 물의 공비 증류에 의해 빼내는 물의 양을 254.5g으로 변경한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여, 흡수성 수지 입자를 219.9g 얻었다. 흡수성 수지 입자의 생리식염수의 보수량은 40g/g, 중위 입자 직경은 386 μ m, 흡수 속도는 42초, 4.14kPa 하중 조건에서의 생리식염수 흡수량은 21ml/g, BET 비표면적은 0.032m²/g이었다. 얻어진 흡수성 수지 입자 100질량부에 대하여 활성탄 A를 0.3질량부 첨가하고, 메이와코교가부시키가이샤제 크로스 로터리 혼합기를 사용하여, 30분간(조건: 공전 회전수 50rpm, 자전 회전수 50rpm) 혼합하여 흡수성 수지 조성물을 얻었다.

[0164] <비교예 2>

[0165] 함수겔 중합체를 얻을 때에, 분리형 플라스크 계 내를 31℃로 냉각한 후, 제2단계의 수성액의 전체량을 제1단계의 중합 슬러리액에 첨가한 것 이외에는 실시예 2와 동일하게 하여, 흡수성 수지 입자를 232.0g 얻었다. 흡수성 수지 입자의 생리식염수의 보수량은 42g/g, 흡수 속도는 7초, 중위 입자 직경은 66 μ m이었다. 얻어진 흡수성 수지 입자 100질량부에 대하여 2.0질량%의 비정질 실리카(오리엔탈실리카즈코포레이션, 토쿠실 NP-S)를 첨가하고, 메이와코교가부시키가이샤제 크로스 로터리 혼합기를 사용하여, 30분간(조건: 공전 회전수 50rpm, 자전 회전수 50rpm) 혼합하고, 추가로 그 혼합물에 흡수성 수지 입자 100질량부에 대해 활성탄 A를 0.3질량부가 되도록 활성탄 A를 첨가하고, 메이와코교가부시키가이샤제 크로스 로터리 혼합기를 사용하여, 30분간(조건: 공전 회전수 50rpm, 자전 회전수 50rpm) 혼합하여 흡수성 수지 조성물을 얻었다.

[0166] <비교예 3>

[0167] 실시예 2에서 얻어진 흡수성 수지 입자만을 비교예 3으로 했다.

[0168] [흡수성 수지 조성물의 평가]

[0169] <발열 시험>

[0170] 이하의 측정은 온도 25 \pm 2℃, 습도 50 \pm 10%의 환경 하에서 실시했다. 코르크 마개를 구비한 용적 300ml(내경 65mm 높이 120mm)의 스테인리스제 듀어병(서모스사제, D-301)을 준비했다. 또한, 코르크 마개의 중심으로부터 18mm 원주 부근의 위치에 방적 디지털 온도계(커스텀사제, CT-422 WR)가 삽입되어 있고, 그 측정부 선단은 스테인리스제 듀어병의 바닥으로부터 5mm 상부의 위치에서 고정되어 있었다. 이 스테인리스제 듀어병에 마그네틱 스테리 바(30mm \times 8mm ϕ)와 24.9℃의 생리식염수 50.00g을 넣고, 마그네틱 스테리터를 이용하여 600rpm으로 교반을 행했다. 생리식염수를 교반하면서, 스테인리스제 듀어병 내에 흡수성 수지 조성물 10.0000 \pm 0.0002g을 투입하고, 온도계를 구비한 코르크 마개로 덮개를 덮었다. 흡수성 수지 조성물의 투입으로부터 온도계의 표시가 2.0℃ 상승하고, 26.9℃에 도달할 때까지 필요로 한 시간 t₁(초) 및, 흡수성 수지 조성물의 투입으로부터 5분 경과시에 표시된 온도 T_{1(℃)}를 측정했다. 측정된 값과 다음 식을 이용하여 계산되는 값을 발열 속도 및 발열 온도로 했다.

[0171] 발열 속도(℃/초)=2.0(℃)/t₁(초)

[0172] 발열 온도(℃)=T₁(℃)-24.9(℃)

[0173] <소취(odor control, deodorant) 시험>

[0174] 흡수성 수지 조성물의 소취 성능을 이하의 순서로 평가했다. 먼저, 2.5g이며 12cm \times 11cm인 분쇄 펄프 상에 3.75g의 흡수성 수지 조성물을 균일하게 뿌리고, 2.5g이며 12cm \times 11cm인 분쇄 펄프를 그 위에 중첩시켜, 시트상의 흡수체를 제작하고, 전체에 284kPa의 하중을 30초간 가하여 프레스했다. 스테인리스 페트리접시(ϕ 120mm \times 25mm)를 준비하고, 프레스한 흡수체를 넣었다. 시험용 인노를 150ml 첨가했다(또한, 상기

시험용 인노는 40 ~ 60세의 성인 7명으로부터 채취하고, 혼합한 것을 그 날 중에 사용했다). 상기 흡수체가 들어간 스테인리스 펠트리접시를 폴리에스테르계 10ℓ 샘플링 백(GL사이언스가부시키가이샤제, PAAAK 10)에 넣고, 히트 실러(후지임펠스가부시키가이샤제, 형번: FI-450-5형)로 압착하여, 밀봉했다. 1000ml 용량의 실린지를 이용하여 샘플링 백 내부의 기체상부를 빼내고, 대신에 건조 공기를 5L 주입했다. 그 후, 온도 $36 \pm 1^\circ\text{C}$, 습도 $60 \pm 5\%$ 로 설정한 향온 향습기(에스펙가부시키가이샤제, LHU-113)에 샘플링 백을 넣어 보존했다. 1시간 후, 향온 향습기로부터 샘플링 백을 꺼내고, 기체상부 1000ml를 미리 탈기해 둔 1ℓ 샘플링 백(GL사이언스가부시키가이샤제, PAAAK1)에 회수했다. 또한, 활성탄을 첨가하지 않은 흡수성 수지 입자(비교예 3)에 대해서도 동일한 조작을 실시하여, 기체상부를 회수하고, 이 기체상부의 악취를 대조로 했다. 실시예 1 ~ 4의 흡수성 수지 조성물, 비교예 1 ~ 2의 흡수성 수지 조성물 및 비교예 3의 대조 각각으로부터 회수한 악취를 6명의 패널리스트에 냄새를 맡게 하고, 이하의 평가 기준으로 판정을 받았다. 그 평균값을 표 1에 나타낸다.

- [0175] 5: 대조와 비교하여 악취가 증가했다
- [0176] 4: 대조와 비교하여 악취의 변화는 없었다
- [0177] 3: 대조와 비교하여 악취가 약간 감소했다
- [0178] 2: 대조와 비교하여 악취가 감소했다
- [0179] 1: 대조와 비교하여 악취가 크게 감소했다
- [0180] 0: 무취

표 1

실시예	흡수성 수지 입자			활성탄			흡수성 수지 조성물의 발열 특성				흡수성 수지 조성물의 수축 효과	
	샌리 식염수 흡수량 (g/g)	볼텍스 (Vortex) 수속도 (초)	중위 입자 직경 (μm)	중위 입자 직경 (μm)	BET 비표면적 (m ² /g)	흡수성 수지 입자 100 질량부에 대한 비율 (질량부)	실리카	+2.0°C가 되는 데 소요된 시간 (초)	+2.0°C가 될 때까지의 발열 속도 (°C/초)	5분 경과 후의 온도 (°C)		발열 온도 Δ (°C)
실시예 1	35	4	360	38	1619	0.3	0	6	0.33	29.5	4.6	1.0
실시예 2	41	29	312	38	1619	0.3	0	16	0.13	28.9	4.0	1.3
실시예 3	41	29	312	7	1495	0.3	0	14	0.14	29.0	4.1	1.3
실시예 4	41	29	312	38	1619	0.3	0.5	14	0.14	29.0	4.1	1.3
비교예 1	40	42	386	38	1619	0.3	0	22	0.09	28.4	3.5	2.0
비교예 2	42	7	66	38	1619	0.3	2.0	40	0.05	28.4	3.5	2.0
비교예 3	41	29	312	-	-	0	0	17	0.12	29.0	4.1	4.0

[0181]

부호의 설명

[0182]

- 1 부렛부
- 3 클램프
- 4 측정부
- 5 도관
- 10a 흡수성 수지 입자
- 11 가대
- 13 측정대
- 13a 관통 구멍

- 15 나일론 메쉬 시트
- 21 뷰렛관
- 22 코크
- 23 고무 마개
- 24 코크
- 25 공기 도입관
- 31 원통
- 32 폴리아미드 메쉬
- 33 추

도면

도면1

