



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년04월26일
(11) 등록번호 10-2526224
(24) 등록일자 2023년04월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08L 33/14 (2006.01) C08J 3/24 (2006.01)
C08L 33/02 (2006.01) C08L 33/20 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08L 33/14 (2013.01)
C08J 3/245 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7012433
- (22) 출원일자(국제) 2016년09월30일
심사청구일자 2021년07월05일
- (85) 번역문제출일자 2018년04월30일
- (65) 공개번호 10-2018-0063234
- (43) 공개일자 2018년06월11일
- (86) 국제출원번호 PCT/JP2016/079085
- (87) 국제공개번호 WO 2017/057709
국제공개일자 2017년04월06일
- (30) 우선권주장
JP-P-2015-196601 2015년10월02일 일본(JP)
JP-P-2015-237626 2015년12월04일 일본(JP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP05031362 A*
KR1020130097771 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
에스디피 글로벌 가부시키키가이샤
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시혼쵸 1쵸메 5반 6고
- (72) 발명자
미야지마 도루
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시혼쵸 1쵸메 5반 6고 에스디피 글로벌 가부시키키가이샤 나이
마츠바라 유스케
일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시혼쵸 1쵸메 5반 6고 에스디피 글로벌 가부시키키가이샤 나이
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

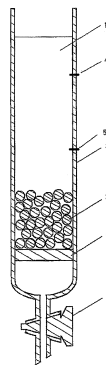
심사관 : 나수연

(54) 발명의 명칭 흡수성 수지 조성물 및 그 제조 방법

(57) 요약

하중하에서의 흡액성과 팽윤한 겔 간의 통액성 양방을 개선할 수 있고, 보관 시의 블로킹이나 변색, 악취의 발생이 없는 흡수성 수지 조성물을 제공한다. 본 발명은, 수용성 비닐 모노머 (a1) 및/또는 가수분해에 의해 수용성 비닐 모노머 (a1) 이 되는 비닐 모노머 (a2) 그리고 가교제 (b) 를 필수 구성 단위로 하는 가교 중합체 (A) 와, 수평균 분자량이 100 만 이상인 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 포함하거나, 또는 아미노기 (am) 을 갖는 카티온성 단량체 및/또는 아미노기 (am) 의 염을 갖는 카티온성 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 조성물을 중합하여 이루어지는 카티온성 기를 갖는 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 포함하는, 흡수성 수지 조성물이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08L 33/02 (2013.01)

C08L 33/20 (2013.01)

C08J 2300/14 (2013.01)

(72) 발명자

마츠야마 다이치

일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시혼쵸 1쵸메 5반 6고

에스디피 글로벌 가부시카이가이샤 나이

히로오카 쇼이치

일본국 도쿄도 주오쿠 니혼바시혼쵸 1쵸메 5반 6고

에스디피 글로벌 가부시카이가이샤 나이

명세서

청구범위

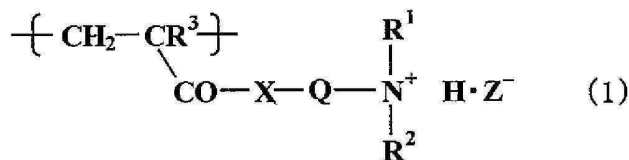
청구항 1

수용성 비닐 모노머 (a1) 및/또는 가수분해에 의해 수용성 비닐 모노머 (a1) 이 되는 비닐 모노머 (a2) 그리고 가교제 (b) 를 필수 구성 단위로 하는 가교 중합체 (A) 와 수평균 분자량이 100 만 이상인 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 유증 분산체를 혼합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 흡수성 수지 조성물의 제조 방법으로서, 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 함유량은, 가교 중합체 (A) 100 중량부에 대해 0.1 ~ 0.9 중량부인, 흡수성 수지 조성물의 제조 방법.

청구항 2

수용성 비닐 모노머 (a1) 및/또는 가수분해에 의해 수용성 비닐 모노머 (a1) 이 되는 비닐 모노머 (a2) 그리고 가교제 (b) 를 필수 구성 단위로 하는 가교 중합체 (A) 와, -NH₂ 기, -NH₂ 기의 모노알킬 (탄소수 1 ~ 4) 치환 기 및 -NH₂ 기의 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 아미노기 (am) 의 염인 카티온성 기를 갖는 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 포함하는 흡수성 수지 조성물이고, 카티온성 유기 폴리머 (B) 가, 상기 아미노기 (am) 을 갖는 카티온성 단량체 및/또는 상기 아미노기 (am) 의 염을 갖는 카티온성 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 조성물의 중합체 또는 그 염이고, 상기 단량체 조성물에 포함되는 상기 카티온성 단량체의 비율이 단량체 조성물에 포함되는 단량체의 합계 몰수에 기초하여 50 몰% 이상인 흡수성 수지 조성물로서, 가교 중합체 (A) 의 표면이 표면 가교제 (d) 에 의해 가교된 구조를 갖고, 상기 카티온성 유기 폴리머 (B) 가, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 구조 단위를 가지며, 카티온성 유기 폴리머 (B) 의 함유율이, 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 의 합계 중량에 기초하여 0.1 ~ 3 중량% 인, 흡수성 수지 조성물.

[화학식 1]



[식 중, R¹ 및 R² 는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이고, R³ 은 수소 원자 또는 메틸기이고, Q 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기이고, X 는 산소 원자 또는 이미노기이고, Z⁻ 는 브뢴스테드산의 공액 염기를 나타낸다.]

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 아미노기 (am) 의 염이, 상기 아미노기 (am) 과 분자량이 30 ~ 300 이고 pKa 가 1 이하인 산의 염인 흡수성 수지 조성물.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

다가 금속염 (e) 를 포함하는 흡수성 수지 조성물.

청구항 5

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

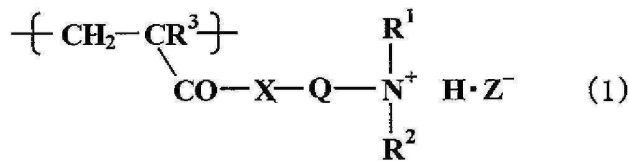
수불용성 무기 입자 (f) 를 포함하는 흡수성 수지 조성물.

청구항 6

수용성 비닐 모노머 (a1) 및/또는 가수분해에 의해 수용성 비닐 모노머 (a1) 이 되는 비닐 모노머 (a2) 그리고 가교제 (b) 를 필수 구성 단위로 하는 가교 중합체 (A) 와, 카티온성 유기 폴리머 (B') 의 수용액을 혼합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 흡수성 수지 조성물의 제조 방법으로서,

카티온성 유기 폴리머 (B') 는, -NH₂ 기, -NH₂ 기의 모노알킬 (탄소수 1 ~ 4) 치환기 및 -NH₂ 기의 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 아미노기 (am) 의 염인 카티온성 기를 갖고, 상기 카티온성 유기 폴리머 (B') 가 상기 아미노기 (am) 을 갖는 카티온성 단량체 및/또는 상기 아미노기 (am) 의 염을 갖는 카티온성 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 조성물을 중합하는 공정을 포함하는 제조 공정으로 제조하여 이루어지고, 상기 단량체 조성물에 포함되는 상기 카티온성 단량체의 비율이 단량체 조성물에 포함되는 단량체의 합계 몰수에 기초하여 50 몰% 이상이고, 상기 카티온성 유기 폴리머 (B') 가, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 구조 단위를 가지며, 카티온성 유기 폴리머 (B') 의 함유율이, 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B') 의 합계 중량에 기초하여 0.1 ~ 3 중량% 인, 흡수성 수지 조성물의 제조 방법.

[화학식 1]



[식 중, R¹ 및 R² 는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이고, R³ 은 수소 원자 또는 메틸기이고, Q 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기이고, X 는 산소 원자 또는 이미노기이고, Z⁻ 는 브뢴스테드산의 공액 염기를 나타낸다.]

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 흡수성 수지 조성물 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 상세하게는, 팽윤 후의 겔 간의 통액성이 높은 흡수성 수지 조성물 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 현재, 종이 기저귀, 생리용 냅킨, 실금 패드 등의 위생 재료에는, 펄프 등의 친수성 섬유와 아크릴산(염) 등을 주원료로 하는 흡수성 수지가 흡수체로서 폭넓게 이용되고 있다. 최근의 QOL (quality of life) 향상의 관점에서 이들 위생 재료는 보다 경량 또한 박형인 것으로 수요가 천이하고 있고, 이것에 수반하여 친수성 섬유의 사용량 저감이 요망되도록 되어 왔다. 그 때문에, 지금까지 친수성 섬유가 담당해 온 흡수체 안에서의 액 확산성이나 초기 흡수의 역할을 흡수성 수지 그 자체가 완수하는 것이 요구되도록 되어, 가중하에서의 흡액성 및 팽윤한 겔 간의 통액성이 높은 흡수성 수지가 필요로 되어 왔다.

[0003] 팽윤한 겔 간의 통액성을 향상시키는 수법으로서, 흡수성 수지 표면에 (1) 실리카 및 탭크 등의 무기 화합물을 첨가함으로써 물리적인 스페이스를 형성시키는 방법, (2) 변성 실리콘 등의 표면 자유에너지가 작은 소수성 고분자로 표면 처리함으로써, 팽윤한 겔끼리의 합착을 억제하여 겔 간극을 형성시키는 방법 및 (3) 황산알루미늄이나 락트산알루미늄 등을 첨가하는 방법이 이미 알려져 있다 (예를 들어, 특허문헌 1, 특허문헌 2 및 특허문헌 3 참조). 그러나, 이들 수법에서는, 팽윤한 겔 간의 통액성은 충분히 만족스러운 것은 아니었다.

[0004] 팽윤한 겔 간의 통액성을 향상시키는 다른 수법으로서, 흡수성 수지 입자 표면을 폴리에틸렌이민이나 폴리비닐아민 등의 수용성 폴리아민류로 코팅하는 수법이 이미 알려져 있다 (예를 들어, 특허문헌 4 참조). 그러나, 특허문헌 4 에 기재된 수법으로는, 코팅 시에 수지 입자끼리의 합착이 생겨 균일한 코팅을 실시할 수 없었다. 그 때문에, 팽윤한 겔 간의 통액성을 충분히 향상시킬 수 없을 뿐만 아니라, 보관 시에 흡습에 의한 블로킹이나 변색이 일어나기 쉽고, 불쾌한 악취가 발생한다는 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 일본 공개특허공보 2012-161788호
- (특허문헌 0002) 일본 공개특허공보 2013-133399호
- (특허문헌 0003) 일본 공개특허공보 2014-512440호
- (특허문헌 0004) 일본 공표특허공보 2010-501698호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은, 충분한 보수량을 갖고, 하중하에서의 흡액성과 팽윤한 겔 간의 통액성 양방을 개선할 수 있고, 보관 시의 블로킹이나 변색, 악취의 발생이 없는 흡수성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 즉, 제 1 본 발명은, 수용성 비닐 모노머 (a1) 및/또는 가수분해에 의해 수용성 비닐 모노머 (a1) 이 되는 비닐 모노머 (a2) 그리고 가교제 (b) 를 필수 구성 단위로 하는 가교 중합체 (A) 와 수평균 분자량이 100 만 이상인 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 포함하는 흡수성 수지 조성물 ; 및

[0008] 수용성 비닐 모노머 (a1) 및/또는 가수분해에 의해 수용성 비닐 모노머 (a1) 이 되는 비닐 모노머 (a2) 그리고 가교제 (b) 를 필수 구성 단위로 하는 가교 중합체 (A) 와 수평균 분자량이 100 만 이상인 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 유중 분산체를 혼합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 흡수성 수지 조성물의 제조 방법이다.

[0009] 제 2 본 발명은, 수용성 비닐 모노머 (a1) 및/또는 가수분해에 의해 수용성 비닐 모노머 (a1) 이 되는 비닐 모노머 (a2) 그리고 가교제 (b) 를 필수 구성 단위로 하는 가교 중합체 (A) 와, -NH₂ 기, -NH₂ 기의 모노알킬 (탄

소수 1 ~ 4) 치환기 및 -NH₂ 기의 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 아미노기 (am) 의 염인 카티온성 기를 갖는 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 포함하는 흡수성 수지 조성물이고, 카티온성 유기 폴리머 (B) 가, 상기 아미노기 (am) 을 갖는 카티온성 단량체 및/또는 상기 아미노기 (am) 의 염을 갖는 카티온성 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 조성물의 중합체 또는 그 염이고, 상기 단량체 조성물에 포함되는 상기 카티온성 단량체의 비율이 단량체 조성물에 포함되는 단량체의 합계 몰수에 기초하여 50 몰% 이상인 흡수성 수지 조성물 ; 및

[0010] 상기 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B') 의 수용액을 혼합하는 공정을 포함하는 것을 특징으로 하는 흡수성 수지 조성물의 제조 방법이다.

발명의 효과

[0011] 본 발명 (이하, 제 1 본 발명과 제 2 본 발명을 구별하지 않고 본 발명이라고도 한다) 의 흡수성 수지 조성물 및 본 발명의 제조 방법에 의해 얻어지는 흡수성 수지 조성물은, 충분한 보수량을 갖고, 하중하에서의 흡액성과 팽윤한 겔 간의 통액성이 우수하다. 또한 제조 시의 핸들링성도 우수하다. 또한 보관 시에 흡습에 의한 블로킹, 변색 및 악취의 발생이 없다. 그 때문에, 다양한 사용 상황에 있어서도 안정적이고 우수한 흡수 성능 (예를 들어 액 확산성, 흡수 속도 및 흡수량 등) 을 발휘한다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1 은 겔 통액 속도를 측정하기 위한 여과 원통관의 단면도를 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 2 는 겔 통액 속도를 측정하기 위한 가압축 및 추를 모식적으로 나타낸 사시도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명이라고 할 때는, 제 1 본 발명과 제 2 본 발명에 공통되는 사항에 대해 설명한다. 한편, 제 1 본 발명에 독자적인 사항, 제 2 본 발명에 독자적인 사항은, 각각 그 취지를 명시하여 설명한다.

[0014] 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 수용성 비닐 모노머 (a1) 및/또는 가수분해에 의해 수용성 비닐 모노머 (a1) 이 되는 비닐 모노머 (a2) 그리고 가교제 (b) 를 필수 구성 단위로 하는 가교 중합체 (A) 와, 카티온성 유기 폴리머를 포함하는 흡수성 수지 조성물이다.

[0015] 본 발명에 있어서의 수용성 비닐 모노머 (a1) 로는 특별히 한정은 없고, 공지된 모노머, 예를 들어 일본 특허 제3648553호의 0007 ~ 0023 단락에 개시되어 있는 적어도 1 개의 수용성 치환기와 에틸렌성 불포화기를 갖는 비닐 모노머 (예를 들어 아ни온성 비닐 모노머, 비이온성 비닐 모노머 및 카티온성 비닐 모노머), 일본 공개특허공보 2003-165883호의 0009 ~ 0024 단락에 개시되어 있는 아ни온성 비닐 모노머, 비이온성 비닐 모노머 및 카티온성 비닐 모노머 그리고 일본 공개특허공보 2005-75982호의 0041 ~ 0051 단락에 개시되어 있는 카르복시기, 술포기, 포스포노기, 수산기, 카르바모일기, 아미노기 및 암모니오기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종을 갖는 비닐 모노머를 사용할 수 있다.

[0016] 가수분해에 의해 수용성 비닐 모노머 (a1) 이 되는 비닐 모노머 (a2)[이하, 가수분해성 비닐 모노머 (a2) 라고도 한다.] 는 특별히 한정은 없고, 공지 {예를 들어, 일본 특허 제3648553호의 0024 ~ 0025 단락에 개시되어 있는 가수분해에 의해 수용성 치환기가 되는 가수분해성 치환기를 적어도 1 개 갖는 비닐 모노머, 일본 공개특허공보 2005-75982호의 0052 ~ 0055 단락에 개시되어 있는 적어도 1 개의 가수분해성 치환기 [1,3-옥소-2-옥사프로필렌 (-CO-O-CO-) 기, 아실기 및 시아노기 등] 를 갖는 비닐 모노머} 의 비닐 모노머 등을 사용할 수 있다.

또한, 수용성 비닐 모노머란, 당업자에게 주지의 개념이지만, 수량을 이용하여 나타낸다면, 예를 들어 25 ℃ 의 물 100 g 에 적어도 100 g 용해하는 비닐 모노머를 의미한다. 또, 가수분해성 비닐 모노머 (a2) 에 있어서의 가수분해성이란, 당업자에게 주지의 개념이지만, 보다 구체적으로 나타낸다면, 예를 들어 물 및 필요에 따라 촉매 (산 또는 염기 등) 의 작용에 의해 가수분해되어, 수용성이 되는 성질을 의미한다. 가수분해성 비닐 모노머 (a2) 의 가수분해는, 중합 중, 중합 후 및 이들 양방 중 어느 쪽에서 실시해도 되지만, 얻어지는 흡수성 수지 조성물의 흡수 성능의 관점에서, 중합 후가 바람직하다.

[0017] 이들 중, 흡수 성능 등의 관점에서 바람직한 것은 수용성 비닐 모노머 (a1), 보다 바람직한 것은 상기 서술한 아ни온성 비닐 모노머, 카르복시(염)기, 술포(염)기, 아미노기, 카르바모일기, 암모니오기 또는 모노-, 디- 혹은 트리-알킬암모니오기를 갖는 비닐 모노머, 더욱 바람직한 것은 카르복시(염)기 또는 카르바모일기를 갖는 비

닐 모노머, 특히 바람직한 것은 (메트)아크릴산(염) 및 (메트)아크릴아미드, 특히 바람직한 것은 (메트)아크릴산(염), 가장 바람직한 것은 아크릴산(염)이다.

- [0018] 또한, 「카르복시(염)기」는 「카르복시기」 또는 「카르복실레이트기」를 의미하고, 「술포(염)기」는 「술포기」 또는 「술포네이트기」를 의미한다. 또, (메트)아크릴산(염)은 아크릴산, 아크릴산염, 메타크릴산 또는 메타크릴산염을 의미하고, (메트)아크릴아미드는 아크릴아미드 또는 메타크릴아미드를 의미한다. 또, 염으로는, 알칼리 금속 (리튬, 나트륨 및 칼륨 등) 염, 알칼리 토금속 (마그네슘 및 칼슘 등) 염 및 암모늄 (NH₄) 염 등을 들 수 있다. 이들 염 중, 흡수 성능 등의 관점에서 알칼리 금속염 및 암모늄염이 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 알칼리 금속염, 특히 바람직한 것은 나트륨염이다.
- [0019] 수용성 비닐 모노머 (a1) 또는 가수분해성 비닐 모노머 (a2) 중 어느 것을 구성 단위로 하는 경우, 각각 1 종을 단독으로 구성 단위로 해도 되고, 또 필요에 따라 2 종 이상을 구성 단위로 해도 된다. 또, 수용성 비닐 모노머 (a1) 및 가수분해성 비닐 모노머 (a2) 를 구성 단위로 하는 경우도 동일하다. 또, 수용성 비닐 모노머 (a1) 및 가수분해성 비닐 모노머 (a2) 를 구성 단위로 하는 경우, 이들의 함유 몰비 [(a1)/(a2)] 는, 75/25 ~ 99/1 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 85/15 ~ 95/5, 특히 바람직하게는 90/10 ~ 93/7, 가장 바람직하게는 91/9 ~ 92/8 이다. 이 범위 내이면, 흡수 성능이 더욱 양호해진다.
- [0020] 가교 중합체 (A) 의 구성 단위로, 수용성 비닐 모노머 (a1) 및 가수분해성 비닐 모노머 (a2) 외에, 이들과 공중합 가능한 기타 비닐 모노머 (a3) 을 구성 단위로 할 수 있다. 기타 비닐 모노머 (a3) 은 1 종을 단독으로 사용해도, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0021] 공중합 가능한 기타 비닐 모노머 (a3) 으로는 특별히 한정은 없고, 공지 (예를 들어, 일본 특허공보 제3648553호의 0028 ~ 0029 단락에 개시되어 있는 소수성 비닐 모노머, 일본 공개특허공보 2003-165883호의 0025 단락 및 일본 공개특허공보 2005-75982호의 0058 단락에 개시되어 있는 비닐 모노머 등) 의 소수성 비닐 모노머 등을 사용할 수 있고, 구체적으로는 예를 들어 하기 (i) ~ (iii) 의 비닐 모노머 등을 사용할 수 있다.
- [0022] (i) 탄소수 8 ~ 30 의 방향족 에틸렌성 모노머
- [0023] 스티렌, α-메틸스티렌, 비닐톨루엔 및 하이드록시스티렌 등의 스티렌, 그리고 비닐나프탈렌 및 디클로르스티렌 등의 스티렌의 할로젠 치환체 등.
- [0024] (ii) 탄소수 2 ~ 20 의 지방족 에틸렌성 모노머
- [0025] 알켄 (에틸렌, 프로필렌, 부텐, 이소부틸렌, 펜텐, 헵텐, 디이소부틸렌, 옥텐, 도데센 및 옥타데센 등); 그리고 알카디엔 (부타디엔 및 이소프렌 등) 등.
- [0026] (iii) 탄소수 5 ~ 15 의 지환식 에틸렌성 모노머
- [0027] 모노에틸렌성 불포화 모노머 (피넨, 리모넨 및 인텐 등); 그리고 폴리에틸렌성 비닐 모노머 [시클로펜타디엔, 비시클로펜타디엔 및 에틸리텐노르보르넨 등] 등.
- [0028] 기타 비닐 모노머 (a3) 단위의 함유량 (몰%) 은, 흡수 성능 등의 관점에서, 수용성 비닐 모노머 (a1) 단위 및 가수분해성 비닐 모노머 (a2) 단위의 합계 몰수에 기초하여, 0 ~ 5 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0 ~ 3, 특히 바람직하게는 0 ~ 2, 특히 바람직하게는 0 ~ 1.5 이고, 흡수 성능 등의 관점에서, 기타 비닐 모노머 (a3) 단위의 함유량이 0 몰% 인 것이 가장 바람직하다.
- [0029] 가교제 (b) 로는 특별히 한정은 없고 공지 (예를 들어, 일본 특허공보 제3648553호의 0031 ~ 0034 단락에 개시되어 있는 에틸렌성 불포화기를 2 개 이상 갖는 가교제, 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 적어도 1 개 갖고 또한 적어도 1 개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 가교제 및 수용성 치환기와 반응할 수 있는 관능기를 적어도 2 개 갖는 가교제, 일본 공개특허공보 2003-165883호의 0028 ~ 0031 단락에 개시되어 있는 에틸렌성 불포화기를 2 개 이상 갖는 가교제, 에틸렌성 불포화기와 반응성 관능기를 갖는 가교제 및 반응성 치환기를 2 개 이상 갖는 가교제, 일본 공개특허공보 2005-75982호의 0059 단락에 개시되어 있는 가교성 비닐 모노머 그리고 일본 공개특허공보 2005-95759호의 0015 ~ 0016 단락에 개시되어 있는 가교성 비닐 모노머) 의 가교제 등을 사용할 수 있다. 이들 중, 흡수 성능 등의 관점에서, 에틸렌성 불포화기를 2 개 이상 갖는 가교제가 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 트리알릴시아누레이드, 트리알릴이소시아누레이드 및 탄소수 2 ~ 40 의 폴리올의 폴리(메트)알릴에테르, 특히 바람직한 것은 트리알릴시아누레이드, 트리알릴이소시아누레이드, 테트라알릴옥시에탄, 폴리에틸렌글리콜디알릴에테르 및 펜타에리트리톨트리알릴에테르, 가장 바람직한 것은 펜타에리트리톨트리알릴에테

리이다. 가교제 (b) 는 1 종을 단독으로 사용해도, 2 종 이상을 병용해도 된다.

- [0030] 가교제 (b) 단위의 함유량 (몰%) 은, 수용성 비닐 모노머 (a1) 단위 및 가수분해성 비닐 모노머 (a2) 단위의, 기타 비닐 모노머 (a3) 도 사용하는 경우에는 (a1) ~ (a3) 의, 합계 몰수에 기초하여 0.001 ~ 5 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.005 ~ 3, 특히 바람직하게는 0.01 ~ 1 이다. 이 범위이면, 흡수 성능이 더욱 양호해진다.
- [0031] 가교 중합체 (A) 의 중합 방법으로는, 공지된 용액 중합 (단열 중합, 박막 중합 및 분무 중합법 등 ; 일본 공개특허공보 소55-133413호 등) 이나, 공지된 역상 현탁 중합 (일본 공개특허공보 소54-30710호, 일본 공개특허공보 소56-26909호 및 일본 공개특허공보 평1-5808호 등) 을 들 수 있다.
- [0032] 가교 중합체 (A) 는, 수용성 비닐 모노머 (a1) 및/또는 가수분해성 비닐 모노머 (a2) 그리고 가교제 (b) 를 필수 구성 성분으로 하는 단량체 조성물을 중합함으로써 얻을 수 있지만, 중합 방법으로서 바람직한 것은 용액 중합법이고, 유기 용매 등을 사용할 필요가 없어 생산 비용면에서 유리한 점에서 특히 바람직한 것은 수용액 중합법이고, 보수량이 크고, 또한 수가용성 성분량이 적은 흡수성 수지 조성물이 얻어지고, 중합 시의 온도 컨트롤이 불필요한 점에서, 수용액 단열 중합법이 가장 바람직하다.
- [0033] 수용액 중합을 실시하는 경우, 물과 유기 용매를 포함하는 혼합 용매를 사용 할 수 있고, 유기 용매로는, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰사이드 및 이들의 2 종 이상의 혼합물을 들 수 있다.
- [0034] 수용액 중합을 실시하는 경우, 유기 용매의 사용량 (중량%) 은, 물의 중량을 기준으로 하여 40 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 30 이하이다.
- [0035] 중합에 개시제를 사용하는 경우, 종래 공지된 라디칼 중합용 개시제가 사용 가능하고, 예를 들어 아조 화합물 [아조비스이소부티로니트릴, 아조비스시아노발레르산 및 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)하이드로클로라이드 등], 무기 과산화물 (과산화수소, 과황산암모늄, 과황산칼륨 및 과황산나트륨 등), 유기 과산화물 [과산화벤조일, 디-t-부틸퍼옥사이드, 쿠멘하이드로퍼옥사이드, 숙신산퍼옥사이드 및 디(2-에톡시에틸)퍼옥시디카보네이트 등] 및 레독스 촉매 (알칼리 금속의 아황산염 또는 중아황산염, 아황산암모늄, 중아황산암모늄 및 아스코르브산 등의 환원제와 알칼리 금속의 과황산염, 과황산암모늄, 과산화수소 및 유기 과산화물 등의 산화제의 조합으로 이루어지는 것) 등을 들 수 있다. 이들 촉매는, 단독으로 사용해도 되고, 이들의 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0036] 라디칼 중합 개시제의 사용량 (중량%) 은, 수용성 비닐 모노머 (a1) 및 가수분해성 비닐 모노머 (a2) 의 합계 중량에 기초하여, 0.0005 ~ 5 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.001 ~ 2 이다.
- [0037] 중합 시에는, 필요에 따라 연쇄 이동제로 대표되는 중합 컨트롤제를 병용해도 되고, 이들의 구체예로는, 차아인산나트륨, 아인산나트륨, 알킬메르캅탄류, 할로겐화알킬류, 티오카르보닐 화합물류 등을 들 수 있다. 이들 중합 컨트롤제는, 단독으로 사용해도 되고, 이들의 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0038] 중합 컨트롤제의 사용량 (중량%) 은, 수용성 비닐 모노머 (a1) 및 가수분해성 비닐 모노머 (a2) 의 합계 중량에 기초하여 0.0005 ~ 5 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.001 ~ 2 이다.
- [0039] 중합 방법으로서 현탁 중합법 또는 역상 현탁 중합법을 취하는 경우에는, 필요에 따라 종래 공지된 분산제 또는 계면 활성제의 존재하에 중합을 실시해도 된다. 또, 역상 현탁 중합법의 경우, 종래 공지된 자일렌, 노르말헥산 및 노르말헵탄 등의 탄화수소계 용매를 사용하여 중합을 실시할 수 있다.
- [0040] 중합 개시 온도는, 사용하는 촉매의 종류에 따라 적절히 조절할 수 있지만, 0 ~ 100 ℃ 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2 ~ 80 ℃ 이다.
- [0041] 중합에 용매 (유기 용매 및 물 등) 를 사용하는 경우, 중합 후에 용매를 증류 제거하는 것이 바람직하다. 용매에 유기 용매를 포함하는 경우, 증류 제거 후의 유기 용매의 함유량 (중량%) 은, 가교 중합체 (A) 의 중량에 기초하여 0 ~ 10 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0 ~ 5, 특히 바람직하게는 0 ~ 3, 가장 바람직하게는 0 ~ 1 이다. 이 범위이면, 흡수성 수지 조성물의 흡수 성능이 더욱 양호해진다.
- [0042] 용매에 물을 포함하는 경우, 증류 제거 후의 수분 (중량%) 은, 가교 중합체 (A) 의 중량에 기초하여 0 ~ 20 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 ~ 10, 특히 바람직하게는 2 ~ 9, 가장 바람직하게는 3 ~ 8 이다. 이 범위이면, 흡수 성능이 더욱 양호해진다.

- [0043] 상기 중합 방법에 의해 가교 중합체 (A) 가 물을 포함한 함수 겔상물 (이하, 함수 겔로 약기한다) 을 얻을 수 있고, 또한 함수 겔을 건조시킴으로써 가교 중합체 (A) 를 얻을 수 있다.
- [0044] 수용성 비닐 모노머 (a1) 로서 아크릴산이나 메타크릴산 등의 산기 함유 모노머를 사용하는 경우, 함수 겔을 염기로 중화해도 된다. 산기의 중화도는, 50 ~ 80 몰% 인 것이 바람직하다. 중화도가 50 몰% 미만인 경우, 얻어지는 함수 겔 중합체의 점착성이 높아져, 제조 시 및 사용 시의 작업성이 악화되는 경우가 있다. 또한 얻어지는 흡수성 수지 조성물의 보수량이 저하하는 경우가 있다. 한편, 중화도가 80 % 를 초과하는 경우, 얻어진 수지의 pH 가 높아져 인체의 피부에 대한 안전성이 염려되는 경우가 있다.
- [0045] 또한, 중화는, 흡수성 수지 조성물의 제조에 있어서, 가교 중합체 (A) 의 중합 이후의 어느 단계에서 실시해도 되고, 예를 들어 함수 겔 상태에서 중화하는 등의 방법이 바람직한 예로서 예시된다.
- [0046] 중화하는 염기로는, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물이나, 탄산나트륨, 탄산수소나트륨, 탄산칼륨 등의 알칼리 금속 탄산염을 통상 사용할 수 있다.
- [0047] 중합에 의해 얻어지는 함수 겔은, 건조 전에 필요에 따라 세단할 수 있다. 세단 후의 겔의 크기 (최장 직경) 는 50 μm ~ 10 cm 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 100 μm ~ 2 cm, 특히 바람직하게는 1 mm ~ 1 cm 이다. 이 범위이면, 건조 공정에서의 건조성이 더욱 양호해진다.
- [0048] 세단은, 공지된 방법으로 실시할 수 있고, 통상적인 세단 장치 (예를 들어, 백스 밀, 고무 초퍼, 파머 밀, 민스 기, 충격식 분쇄기 및 롤식 분쇄기) 등을 사용하여 세단할 수 있다.
- [0049] 또한, 유기 용매의 함유량 및 수분은, 적외 수분 측정기 [(주) KETT 사 제조 JE400 등 : 120 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$, 30 분, 가열 전의 분위기 습도 50 \pm 10 %RH, 램프 사양 100 V, 40 W] 에 의해 가열했을 때의 측정 시료의 중량 감량으로부터 구해진다.
- [0050] 함수 겔의 용매 (물을 포함한다.) 를 증류 제거하고, 건조시키는 방법으로는, 80 ~ 230 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도의 열풍으로 증류 제거 (건조) 하는 방법, 100 ~ 230 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열된 드럼 드라이어 등에 의한 박막 건조법, (가열) 감압 건조법, 동결 건조법, 적외선에 의한 건조법, 데칸테이션 및 여과 등을 적용할 수 있다.
- [0051] 함수 겔을 건조시켜 가교 중합체 (A) 를 얻은 후, 또한 분쇄할 수 있다. 분쇄 방법에 대해서는, 특별히 한정은 없고, 통상적인 분쇄 장치 (예를 들어, 해머식 분쇄기, 충격식 분쇄기, 롤식 분쇄기 및 체트 기류식 분쇄기) 등을 사용할 수 있다. 분쇄된 가교 중합체는, 필요에 따라 체질 등에 의해 입도 조절할 수 있다.
- [0052] 필요에 따라 체질한 경우의 가교 중합체 (A) 의 중량 평균 입자경 (μm) 은, 100 ~ 800 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 200 ~ 700, 다음으로 바람직하게는 250 ~ 600, 특히 바람직하게는 300 ~ 500, 가장 바람직하게는 350 ~ 450 이다. 이 범위이면, 흡수 성능이 더욱 양호해진다.
- [0053] 또한, 중량 평균 입자경은, 로탐 시험 체 진탕기 및 표준 체 (JIS Z8801-1 : 2006) 를 사용하여, 페리즈 케미컬 엔지니어즈 핸드북 제6판 (맥그로힐 북 컴퍼니, 1984, 21페이지) 에 기재된 방법으로 측정된다. 즉, JIS 표준 체를, 위로부터 1000 μm , 850 μm , 710 μm , 500 μm , 425 μm , 355 μm , 250 μm , 150 μm , 125 μm , 75 μm 및 45 μm , 그리고 받이 접시의 순서 등으로 조합한다. 최상단의 체에 측정 입자의 약 50 g 을 넣고, 로탐 시험 체 진탕기로 5 분간 진탕시킨다. 각 체 및 받이 접시 상의 측정 입자의 중량을 칭량하고, 그 합계를 100 중량 % 로 하여 각 체 상의 입자의 중량분율을 구하고, 이 값을 대수 확률지 [가로축이 체의 개구 (입자경), 세로축이 중량분율] 에 플롯한 후, 각 점을 잇는 선을 긋고, 중량분율이 50 중량% 에 대응하는 입자경을 구하고, 이것을 중량 평균 입자경으로 한다.
- [0054] 또, 분쇄한 경우, 분쇄 후의 가교 중합체 (A) 에 포함되는 미립자의 함유량은 적을수록 흡수 성능이 양호해지기 때문에, 가교 중합체 (A) 의 합계 중량에서 차지하는 106 μm 이하 (바람직하게는 150 μm 이하) 의 미립자의 함유율 (중량%) 은 3 이하가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 이하이다. 미립자의 함유량은, 상기 중량 평균 입자경을 구할 때에 작성하는 그래프를 사용하여 구할 수 있다.
- [0055] 분쇄한 경우, 분쇄 후의 가교 중합체 (A) 의 형상에 대해서는 특별히 한정은 없고, 부정형 파쇄상, 인편상, 필상 및 쌀알상 등을 들 수 있다. 이들 중, 종이 기저귀 용도 등에서의 섬유상물과의 얽힘이 양호하여, 섬유상물로부터의 탈락의 염려가 없다는 관점에서, 부정형 파쇄상이 바람직하다.
- [0056] 또한, 가교 중합체 (A) 는, 그 성능을 저해하지 않는 범위에서 잔류 용매나 잔존 가교 성분 등의 다른 성분을 다소 포함해도 된다.

- [0057] 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 가교 중합체 (A) 의 표면을 표면 가교제 (d) 에 의해 가교된 구조를 갖는 것이 바람직하다. 가교 중합체 (A) 의 표면을 가교함으로써 흡수성 수지 조성물의 겔 강도를 향상시킬 수 있어, 흡수성 수지 조성물의 바람직한 보수량과 하중하에 있어서의 흡수량을 만족시킬 수 있다. 표면 가교제 (d) 로는, 공지 (일본 공개특허공보 소59-189103호에 기재된 다가 글리시딜 화합물, 다가 아민, 다가 아지리딘 화합물 및 다가 이소시아네이트 화합물 등, 일본 공개특허공보 소58-180233호 및 일본 공개특허공보 소61-16903호의 다가 알코올, 일본 공개특허공보 소61-211305호 및 일본 공개특허공보 소61-252212호에 기재된 실란 커플링제, 일본 공표특허공보 평5-508425호에 기재된 알킬렌카보네이트, 일본 공개특허공보 평11-240959호에 기재된 다가 옥사졸린 화합물 그리고 일본 공개특허공보 소51-136588호 및 일본 공개특허공보 소61-257235호에 기재된 다가 금속 등) 의 표면 가교제 등을 사용할 수 있다. 이들 표면 가교제 중, 경제성 및 흡수 특성의 관점에서, 다가 글리시딜 화합물, 다가 알코올 및 다가 아민이 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 다가 글리시딜 화합물 및 다가 알코올, 특히 바람직한 것은 다가 글리시딜 화합물, 가장 바람직한 것은 에틸렌글리콜디글리시딜에테르이다. 표면 가교제는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0058] 표면 가교를 하는 경우, 표면 가교제 (d) 의 사용량 (중량%) 은, 표면 가교제의 종류, 가교시키는 조건, 목표로 하는 성능 등에 따라 여러 가지 변화시킬 수 있으므로 특별히 한정은 없지만, 흡수 특성의 관점 등에서 흡수성 수지 100 중량부에 대해 0.001 ~ 3 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.005 ~ 2, 특히 바람직하게는 0.01 ~ 1.5 이다.
- [0059] 가교 중합체 (A) 의 표면 가교는, 가교 중합체 (A) 와 표면 가교제 (d) 를 혼합하고, 필요에 따라 가열함으로써 실시할 수 있다. 가교 중합체 (A) 와 표면 가교제 (d) 의 혼합 방법으로는, 원통형 혼합기, 스크루형 혼합기, 스크루형 압출기, 터블라이저, 나우타형 혼합기, 쌍완형 니더, 유동식 혼합기, V 형 혼합기, 민스 혼합기, 리본형 혼합기, 유동식 혼합기, 기류형 혼합기, 회전 원반형 혼합기, 코니칼 블렌더 및 몰 믹서 등의 혼합 장치를 사용하여 가교 중합체 (A) 와 표면 가교제 (d) 를 균일 혼합하는 방법을 들 수 있다. 이때, 표면 가교제 (d) 는, 물 및/또는 임의의 용제로 희석하여 사용해도 된다.
- [0060] 가교 중합체 (A) 와 표면 가교제 (d) 를 혼합할 때의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 10 ~ 150 °C 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 ~ 100 °C, 특히 바람직하게는 25 ~ 80 °C 이다.
- [0061] 가교 중합체 (A) 와 표면 가교제 (d) 를 혼합한 후, 통상 가열 처리를 실시한다. 가열 온도는, 수지 입자의 내붕괴성의 관점에서 바람직하게는 100 ~ 180 °C, 더욱 바람직하게는 110 ~ 175 °C, 특히 바람직하게는 120 ~ 170 °C 이다. 180 °C 이하의 가열이면 증기를 이용한 간접 가열이 가능하여 설비상 유리하고, 100 °C 미만의 가열 온도에서는 흡수 성능이 나빠지는 경우가 있다. 또, 가열 시간은 가열 온도에 따라 적절히 설정할 수 있지만, 흡수 성능의 관점에서, 바람직하게는 5 ~ 60 분, 더욱 바람직하게는 10 ~ 40 분이다. 표면 가교하여 얻어지는 흡수성 수지를, 처음에 사용한 표면 가교제와 동종 또는 이종 (異種) 의 표면 가교제를 사용하여, 추가로 표면 가교할 수도 있다.
- [0062] 가교 중합체 (A) 의 표면을 표면 가교제 (d) 에 의해 가교한 후, 필요에 따라 체별하여 입도 조정된다. 얻어진 입자의 평균 입경은, 바람직하게는 100 ~ 600 μm, 더욱 바람직하게는 200 ~ 500 μm 이다. 미립자의 함유량은 적은 편이 바람직하고, 100 μm 이하의 입자의 함유량은 3 중량% 이하인 것이 바람직하고, 150 μm 이하의 입자의 함유량이 3 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0063] 제 1 본 발명에 있어서, 가교 중합체 (A) 가 표면 가교제 (d) 에 의해 표면 가교하는 경우, 후기하는 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 혼합 전에 표면 가교를 실시해도, 후기하는 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 혼합과 동시에 표면 가교를 실시해도, 후기하는 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 혼합 후에 표면 가교를 실시해도 되지만, 흡수성 수지 조성물의 가압하에서의 흡수 성능의 관점에서, 표면 가교제 (d) 에 의한 가교 중합체 (A) 의 표면 가교는 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 와 혼합하기 전에 실시되는 것이 바람직하다.
- [0064] 제 2 본 발명에 있어서, 가교 중합체 (A) 가 표면 가교제 (d) 에 의해 표면 가교하는 경우, 후기하는 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 의 혼합 전에 표면 가교를 실시해도, 후기하는 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 의 혼합과 동시에 표면 가교를 실시해도, 후기하는 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 의 혼합 후에 표면 가교를 실시해도 되지만, 흡수성 수지 조성물의 가압하에서의 흡수 성능의 관점에서, 표면 가교제 (d) 에 의한 가교 중합체 (A) 의 표면 가교는 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 와 혼합하기 전에 실시되는 것이 바람직하다.

- [0065] 본 발명의 흡수성 수지 조성물에 있어서, 가교 중합체 (A) 는, 추가로 소수성 물질로 처리해도 되고, 소수성 물질로 처리하는 방법으로는, 일본 공개특허공보 2013-231199 등에 기재된 방법을 이용할 수 있다.
- [0066] 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 수평균 분자량이 100 만 이상인 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 포함한다. 카티온성 유기 폴리머 (c) 로는, 카티온성 기 (아미노기, 암모니오기, 이미노기, 이미늄기, 포스포노기, 포스포늄기 및 술포늄기 등) 를 갖는 유기 폴리머를 사용할 수 있고, 합성의 용이함 등의 관점에서, 카티온성 기로서 아미노기 및/또는 암모니오기를 갖는 폴리머인 것이 바람직하다.
- [0067] 아미노기 및/또는 암모니오기를 갖는 폴리머에 있어서, 아미노기를 갖는 카티온성 유기 폴리머는, 아미노기를 갖는 단량체를 중합함으로써 얻을 수 있고, 암모니오기를 함유하는 카티온성 유기 폴리머 (c) 는, 암모니오기를 갖는 단량체를 중합하는 방법, 아미노기를 갖는 카티온성 유기 폴리머와 구전자 시약을 반응시키는 방법 및 아미노기를 갖는 단량체와 구전자 시약을 반응시킨 후에 중합하는 방법으로 얻을 수 있다. 아미노기 및 암모니오기를 갖는 폴리머는 이들 방법을 조합하여 얻을 수 있다.
- [0068] 구전자 시약으로는, 후술하는 화합물을 사용할 수 있다. 이들 구전자 시약은, 1 종류만을 사용해도 되고, 또 2 종류 이상을 병용해도 된다.
- [0069] 카티온성 유기 폴리머 (c) 로는, 폴리알릴아민, 폴리디알릴아민, 폴리(N-알킬알릴아민), 폴리(알킬디알릴아민), 모노알릴아민-디알릴아민 공중합체, N-알킬알릴아민-모노알릴아민 공중합체, 모노알릴아민-디알킬디알릴암모늄염·공중합체, 디알릴아민-디알킬디알릴암모늄염·공중합체, 폴리아미노에틸(메트)아크릴레이트, 폴리디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 폴리디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 폴리디메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 알킬아미노에틸(메트)아크릴레이트 4 급 염의 단독 중합체, 알킬아미노에틸(메트)아크릴레이트 4 급 염-아크릴아미드·공중합체, 직사슬형 폴리에틸렌이민, 분기 사슬형 폴리에틸렌이민, 폴리에틸렌폴리아민, 폴리프로필렌폴리아민, 폴리아미드폴리아민, 폴리에테르폴리아민, 폴리비닐아민, 폴리아미드폴리아민·에피클로로하이드린 수지 및 폴리아미딘 등을 들 수 있다. 또, 폴리아크릴아미드 또는 폴리메타크릴아미드에, 포름알데하이드와 디에틸아민을 반응시켜 이루어지는 아미노화된 변성체 등도 들 수 있다.
- [0070] 아미노기 및/또는 암모니오기를 갖는 카티온성 유기 폴리머 (c) 는, 아미노기를 갖는 단량체 및/또는 암모니오기를 갖는 단량체를 공지된 중합 방법 (등에 기재된 방법 등) 으로 중합함으로써 얻을 수 있고, 고분자 응집제 및 염료 고착제로서 시장으로부터 입수할 수 있다.
- [0071] 카티온성 유기 폴리머 (c) 는, 강산의 공액 염기인 아니온과의 염의 형태이면 된다. 상기 강산으로는, 무기산, 유기산을 들 수 있다. 상기 무기산 및 상기 유기산 중에서도 분자량이 30 ~ 300 인 강산이 바람직하고, 바람직한 강산으로는, 염산 (분자량 : 36, pKa : -7), 브롬화수소산 (분자량 : 81, pKa : -9), 요오드화수소산 (분자량 : 128, pKa : -10), 황산 (분자량 : 98, pKa : -10), 질산 (분자량 : 63, pKa : -1.5), 과염소산 (분자량 : 100, pKa : -10), 테트라플루오로붕산 (분자량 : 88, pKa : -4.9), 헥사플루오로인산 (분자량 : 146, pKa : -20), 트리플루오로아세트산 (분자량 : 114, pKa : 0.2), 메탄술폰산 (분자량 : 96, pKa : -1.9), 파라톨루엔술폰산 (분자량 : 172, pKa = -2.8), 트리플루오로메탄술폰산 (분자량 : 150, pKa : -13), 캄페 술폰산 (분자량 : 232, pKa : -1.2) 등을 들 수 있다.
- [0072] 카티온성 유기 폴리머 (c) 가 갖는 카티온성 기가 염을 형성하고 있는 경우, 산성 화합물과의 염의 형성 방법은, 예를 들어 카티온성 유기 폴리머 (c) 에 포함되는 아미노기와 구전자 시약 {유기 할로겐화물 (염화메틸, 염화에틸, 브롬화메틸 및 브롬화에틸 등), 디알킬카보네이트 (디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트 등) 및 황산에스테르 (디메틸황산 및 디에틸황산 등) 등} 과 반응시켜도 되고, 아미노기 또는 암모니오기를 산성 화합물로 중화해도 된다. 염의 형성은, 아미노기 또는 암모니오기를 갖는 단량체를 염으로 하여 중합할 수도 있다.
- [0073] 아미노기와 구전자 시약의 반응은, 아미노기 함유 모노머 또는 폴리머와 구전자 시약을, 물 또는 임의의 용제의 존재하에서 혼합하고, 필요에 따라 가열함으로써 실시할 수 있고, 아미노기 또는 암모니오기의 산성 화합물에 의한 중화는, 아미노 또는 암모니오기 함유 모노머 또는 폴리머와 산성 화합물을, 물 또는 임의의 용제의 존재하에서 혼합함으로써 실시할 수 있다.
- [0074] 카티온성 유기 폴리머 (c) 는, 수평균 분자량이 100 만 이상이고, 바람직하게는 100 만 ~ 2000 만이며, 더욱 바람직하게는 110 만 ~ 1000 만이다. 수평균 분자량이 100 만보다 작으면 흡수성 수지 조성물의 통액성 및 겔의 블로킹성이 악화되어 바람직하지 않다.

- [0075] 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 수평균 분자량은, 예를 들어 다각도 광 산란 검출기 (쇼코 사이언티픽 (주) 제조 DAWN HELEOS II) 를 구비한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (애질런트 테크놀로지 (주) 제조, 1200 시리즈)(이하, GPC-MALS 라고 약기한다) 를 사용하고, 용제로서 0.5 M 아세트산과 0.2 M 질산나트륨을 포함하는 수용액을 이용하고, 샘플 농도는 0.2 중량% 로 하고, 칼럼 고정상에는 폴리머계 충전제 (쇼코 사이언티픽 (주) 제조 OHPak SB-806M HQ) 를 이용하고, 칼럼 온도는 40 °C 로 하여 측정된다.
- [0076] 카티온성 유기 폴리머 (c) 로는, 얻어지는 흡수성 수지 조성물의 통액성을 높일 수 있는 점에서, 암모니오기를 갖는 폴리머가 바람직하고, 암모니오기는 강산의 공액 염기와의 염인 것이 더욱 바람직하고, 분자량 30 ~ 300 의 강산의 공액 염기와의 염인 것이 특히 바람직하다.
- [0077] 제 1 본 발명의 흡수성 수지는, 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 혼합함으로써 얻을 수 있다. 혼합 방법으로는, 원통형 혼합기, 스크루형 혼합기, 스크루형 압출기, 터블라이저, 나우타형 혼합기, 쌍완형 니더, 유동식 혼합기, V 형 혼합기, 민스 혼합기, 리본형 혼합기, 유동식 혼합기, 기류형 혼합기, 회전 원반형 혼합기, 코니칼 블렌더 및 롤 믹서 등의 공지된 혼합 장치를 사용하여 균일 혼합하는 방법을 들 수 있다.
- [0078] 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 혼합은, 교반하의 가교 중합체 (A) 에 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 첨가하는 것이 바람직하다. 첨가되는 카티온성 유기 폴리머 (c) 는, 물 및/또는 용제와 동시에 첨가해도 된다.
- [0079] 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 물 및/또는 용제와 동시에 첨가하는 경우, 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 물 및/또는 용제에 용해한 용액 또는 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 물 및/또는 용제에 분산한 분산체를 첨가하는 것이 바람직하고, 작업성 등의 관점에서 분산체를 첨가하는 것이 더욱 바람직하다. 용액 또는 분산체를 첨가하는 경우, 분무 또는 적하하여 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0080] 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 분산체로서 첨가하는 경우, 흡수성 수지 조성물의 블로킹을 억제할 수 있는 등의 점에서, 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 소수성 용매에 분산한 유중 분산체인 것이 바람직하다.
- [0081] 카티온성 유기 폴리머 (c) 가 소수성 용매에 분산한 유중 분산체인 경우, 분산체에 포함되는 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 함유량은, 소수성 용매와 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 포함하는 분산액의 합계 중량에 대해 5 ~ 70 중량% 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10 ~ 60 중량% 이다.
- [0082] 소수성 용매 중에 분산하는 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 분산 입자경은 체적 평균 입자경이 0.1 nm ~ 1 μm 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 1 nm ~ 100 μm 이다. 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 체적 평균 입자경은, 예를 들어 레이저 회절/산란식 입도 분포 측정 장치 (예를 들어, LA-950 및 SZ-100 ; 모두 호리바 제작소 제조) 를 사용하는 동적 광 산란법에 의해 측정된다.
- [0083] 소수성 용매를 사용한 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 유중 분산체는, 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 분산매 중에서 호모게나이저 및 디졸버 등의 공지된 분산기를 사용하여 기계적 혼합하는 방법 및 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 구성 성분이 되는 모노머를 분산매 중에서 유화 중합 또는 현탁 중합하는 방법 등의 공지된 방법으로 실시할 수 있다.
- [0084] 또한 분산체에는, 필요에 따라 임의의 분산제 및 안정화제 등의 첨가제가 포함되어 있어도 된다.
- [0085] 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 분산매 중에서 기계적으로 혼합하는 경우, 유리 전이 온도 이상으로 가열하여 용융한 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 교반하의 분산매에 투입하여 기계적으로 혼합하는 방법, 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 유리 전이 온도 이상으로 가열한 분산매에 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 혼합하여 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 용융하고, 교반 혼합하면서 서서히 유리 전이 온도 이하로 냉각하는 방법 및 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 용액을 빈용매인 분산매의 교반하에 혼합하는 방법 등에 의해 실시할 수 있다.
- [0086] 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 구성 성분이 되는 모노머를 분산매 중에서 유화 중합 또는 현탁 중합하는 경우, 유화 중합 및 현탁 중합은 일본 공고특허공보 소54-37986호, 일본 공고특허공보 소52-39417호 등에 기재된 공지된 방법으로 실시할 수 있다.
- [0087] 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 혼합할 때의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 10 ~ 150 °C 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 ~ 100 °C, 특히 바람직하게는 25 ~ 80 °C 이다.
- [0088] 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 혼합한 후, 추가로 가열 처리를 실시해도 된다. 가열 온도는, 수지 입자의 내붕괴성의 관점에서 바람직하게는 25 ~ 180 °C, 더욱 바람직하게는 30 ~ 175 °C, 특히 바

람직하게는 35 ~ 170 °C 이다. 180 °C 이하의 가열이면 증기를 이용한 간접 가열이 가능하여 설비상 유리하다. 또, 가열을 실시하지 않는 경우, 병용하는 물 및 용제가 흡수성 수지 중에 과잉으로 잔존하게 되어, 흡수 성능이 나빠지는 경우가 있다.

- [0089] 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 혼합 후에 가열하는 경우, 가열 시간은 가열 온도에 따라 적절히 설정할 수 있지만, 흡수 성능의 관점에서, 바람직하게는 5 ~ 60 분, 더욱 바람직하게는 10 ~ 40 분이다. 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 혼합하여 얻어지는 흡수성 수지를, 처음에 사용한 카티온성 유기 폴리머와 동종 또는 이종의 카티온성 유기 폴리머를 사용하여, 추가로 표면 처리할 수도 있다.
- [0090] 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 혼합 후에, 체별하여 입도 조정하여 사용해도 된다. 입도 조정하여 얻어진 입자의 평균 입경은, 바람직하게는 100 ~ 600 μm, 더욱 바람직하게는 200 ~ 500 μm 이다. 미립자의 함유량은 적은 편이 바람직하고, 100 μm 이하의 입자의 함유량은 3 중량% 이하인 것이 바람직하고, 150 μm 이하의 입자의 함유량이 3 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0091] 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물에 있어서, 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 함유량은, 흡수성 수지 조성물의 용도에 따라 조정할 수 있지만, 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 합계 중량에 기초하여, 0.01 ~ 5 중량% 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 3 중량% 이다. 이 범위에 있으면 흡수성 수지 조성물의 통액성 및 겔의 내블로킹성이 양호해져 더욱 바람직하다.
- [0092] 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 상기 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 포함하고, 추가로 다가 금속염 (e) 를 함유해도 된다. 다가 금속염 (e) 를 함유함으로써, 흡수성 수지 조성물의 내블로킹성 및 통액성이 향상된다. 다가 금속염 (e) 로는, 마그네슘, 칼슘, 지르코늄, 알루미늄 및 티타늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속과 상기 무기산 또는 유기산의 염을 들 수 있다.
- [0093] 이들 중, 입수의 용이성이나 용해성의 관점에서, 알루미늄의 무기산염 및 티타늄의 무기산염이 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 황산알루미늄, 염화알루미늄, 황산칼륨알루미늄 및 황산나트륨알루미늄, 특히 바람직한 것은 황산알루미늄 및 황산나트륨알루미늄, 가장 바람직한 것은 황산나트륨알루미늄이다. 이들은 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.
- [0094] 다가 금속염 (e) 의 사용량 (중량부) 은, 흡수 성능 및 내블로킹성의 관점에서 흡수성 수지 100 중량부에 대해 0.05 ~ 5 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 3, 특히 바람직하게는 0.2 ~ 2 이다.
- [0095] 흡수성 수지 조성물이 추가로 다가 금속염 (e) 를 포함하는 경우, 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 와 다가 금속염 (e) 를 혼합함으로써 얻을 수 있지만, 다가 금속염 (e) 는 상기 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 가교 중합체 (A) 와 혼합하기 전에 혼합해도 되고, 흡수성 수지 조성물과 혼합해도 되고, 카티온성 유기 폴리머 (c) 와 가교 중합체 (A) 가 혼합된 후에 혼합해도 된다. 또, 가교 중합체 (A) 와 다가 금속염 (e) 를 혼합한 후에 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 혼합하고, 추가로 다가 금속염 (e) 를 혼합해도 된다. 그 중에서도, 흡수성 수지 조성물의 가압하에서의 흡수 성능의 관점에서, 다가 금속염 (e) 는 카티온성 유기 폴리머 (c) 와 혼합되기 전에 가교 중합체 (A) 와 혼합되는 것이 바람직하다.
- [0096] 다가 금속염 (e) 가 카티온성 유기 폴리머 (c) 와 혼합되기 전에 가교 중합체 (A) 와 혼합되는 경우, 다가 금속염 (e) 는, 상기 표면 가교제 (d) 에 의한 표면 가교 전, 동시 및 후 중 어느 단계에서 실시해도 되지만, 흡수성 수지 조성물의 가압하에서의 흡수 성능의 관점에서, 표면 가교제 (d) 에 의한 표면화와 함께 동시에 혼합하는 것이 바람직하다.
- [0097] 다가 금속염 (e) 의 혼합 방법으로는, 상기 카티온성 유기 폴리머 (c) 와 동일하게 실시할 수 있고, 혼합 온도도 동일하다. 다가 금속염 (e) 의 혼합 후에 가열 처리를 실시해도 되고, 그 조건은 상기 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 혼합한 후의 가열 조건과 동일하고, 바람직한 조건도 동일하다. 다가 금속염 (e) 를 포함하는 흡수성 수지 조성물은, 입도 조정하여 사용해도 되고, 조정 방법은 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 첨가한 후의 입도 조정과 동일하고, 조정 후의 입경도 동일하다.
- [0098] 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 추가로 수(水)불용성 무기 입자 (f) 를 포함해도 된다. 수불용성 무기 입자 (f) 를 포함함으로써 흡수성 수지 조성물에 포함되는 입자의 표면이 수불용성 무기 입자 (f) 로 표면 처리됨으로써, 흡수성 수지 조성물의 내블로킹성 및 통액성이 향상된다.
- [0099] 수불용성 무기 입자 (f) 로는, 콜로이드 실리카, 폼드 실리카, 클레이 및 텔크 등을 들 수 있고, 입수의 용이성

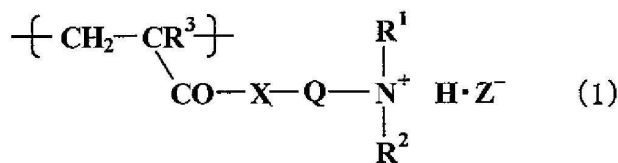
이나 취급 용이함, 흡수 성능의 관점에서, 콜로이드 실리카 및 실리카가 바람직하고, 더욱 바람직한 것은 콜로이드 실리카이다. 수불용성 무기 입자 (f) 는 1 종을 단독으로 사용해도 되고, 2 종 이상을 병용해도 된다.

- [0100] 수불용성 무기 입자 (f) 의 사용량 (중량부) 은, 흡수 성능의 관점에서 흡수성 수지 100 중량부에 대해 0.01 ~ 5 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.05 ~ 1, 특히 바람직하게는 0.1 ~ 0.5 이다.
- [0101] 추가로 수불용성 무기 입자 (f) 를 포함하는 경우, 흡수성 수지 조성물과 수불용성 무기 입자 (f) 를 혼합하는 것이 바람직하고, 혼합은, 상기 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 혼합과 동일한 방법으로 실시할 수 있고, 그 조건도 동일하다.
- [0102] 수불용성 무기 입자 (f) 를 혼합한 후의 흡수성 수지 조성물은, 입도 조정하여 사용해도 되고, 입도 조정은 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 혼합한 후에 실시하는 입도 조정과 동일하게 실시할 수 있고, 입도 조정 후의 입경도 동일하다.
- [0103] 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 필요에 따라 첨가제 (예를 들어, 공지 (일본 공개특허공보 2003-225565호 및 일본 공개특허공보 2006-131767호 등에 기재) 의 방부제, 곰팡이 방지제, 항균제, 산화 방지제, 자외선 흡수제, 착색제, 방향제, 냄새 제거제, 통액성 향상제 및 유기질 섬유상물 등) 를 포함할 수도 있다. 이들 첨가제를 함유시키는 경우, 첨가제의 함유량 (중량%) 은, 가교 중합체 (A) 의 중량에 기초하여 0.001 ~ 10 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.01 ~ 5, 특히 바람직하게는 0.05 ~ 1, 가장 바람직하게는 0.1 ~ 0.5 이다.
- [0104] 제 1 본 발명의 제조 방법은, 수용성 비닐 모노머 (a1) 및/또는 가수분해에 의해 수용성 비닐 모노머 (a1) 이 되는 비닐 모노머 (a2) 그리고 가교제 (b) 를 필수 구성 단위로 하는 가교 중합체 (A) 와 수평균 분자량이 100 만 이상인 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 유중 분산체를 혼합하는 공정을 포함한다.
- [0105] 수용성 비닐 모노머 (a1), 가수분해에 의해 수용성 비닐 모노머 (a1) 이 되는 비닐 모노머 (a2), 가교제 (b), 가교 중합체 (A) 그리고 카티온성 유기 폴리머 (c) 및 그 유중 분산체는 상기와 동일한 것을 사용할 수 있고, 바람직한 것도 동일하다.
- [0106] 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 유중 분산체를 혼합하는 공정은, 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 유중 분산체를 상기 공지된 혼합 장치를 사용하여 혼합함으로써 실시할 수 있다. 혼합 시의 온도는, 10 ~ 150 °C 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 ~ 100 °C, 특히 바람직하게는 25 ~ 80 °C 이다.
- [0107] 제 1 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 흡수성 수지 조성물의 겉보기 밀도 (g/ml) 는, 0.50 ~ 0.80 이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.52 ~ 0.75, 특히 바람직하게는 0.54 ~ 0.70 이다. 이 범위이면, 흡수성 물품의 내발진성이 더욱 양호해진다. 흡수성 수지 조성물의 겉보기 밀도는, JIS K7365 : 1999 에 준거해, 25 °C 에서 측정된다.
- [0108] 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 포함한다. 카티온성 유기 폴리머 (B) 는, -NH₂ 기, -NH₂ 기의 모노알킬 (탄소수 1 ~ 4) 치환기 (즉 -NH₂ 기의 수소 원자의 1 개를 알킬기로 치환한 기) 및 -NH₂ 기의 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 치환기 (즉 -NH₂ 기의 2 개의 수소 원자를 알킬기로 치환한 기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 아미노기 (am)(본 발명에 있어서는 치환 또는 무치환의 -NH₂ 기를 이하 간단히 아미노기 (am) 이라고도 한다) 의 염인 카티온성 기를 갖는다. 아미노기 (am) 으로는, 구체적으로는 예를 들어 -NH₂ 기, 메틸아미노기, 에틸아미노기, 프로필아미노기, n-부틸아미노기, 1-메틸프로필아미노기, 2-메틸프로필아미노기, 터셔리부틸아미노기, 디메틸아미노기, 디에틸아미노기 및 디부틸아미노기 등을 들 수 있다.
- [0109] 아미노기 (am) 의 염으로는, 상기 아미노기 (am) 을 산 (바람직하게는 루이스산 및 브뢴스테드산) 으로 중화한 기를 들 수 있다.
- [0110] 상기 아미노기 (am) 을 중화하는 산 중, 루이스산으로는, 3불화붕소나 염화알루미늄 등의 할로겐화 전형 원소 화합물류 및 스칸듐트리플레이트 등의 전형 원소 함유 트리플레이트류를 들 수 있고, 브뢴스테드산으로는, 무기산 및 유기산 등을 들 수 있다.
- [0111] 무기산으로는, 옥소산 (과염소산, 질산, 황산, 인산, 테트라플루오로붕산, 헥사플루오로인산 및 붕산 등) 및 할로겐화수소 (불화수소, 염화수소산, 브롬화수소산 및 시안화수소산 등) 등을 들 수 있고, 유기산으로는, 유기 카르복실산 (아세트산 및 트리플루오로아세트산 등) 및 유기 술폰산 {지방족 술폰산 (메탄술폰산 및 트리플루오

로메탄술포산 등), 지환식 술포산 (캄페 술포산 등) 및 방향족 술포산 (파라톨루엔술포산 등) 등} 을 들 수 있다.

- [0112] 그 중에서도 브뢴스테드산인 것이 바람직하다.
- [0113] 또, 상기 아미노기 (am) 을 중화하는 산으로는, 분자량이 30 ~ 300 인 강산이 바람직하고, 분자량이 35 ~ 200 인 강산이 바람직하다. 또한, 본 발명에 있어서 강산이란, pKa 가 1 이하 (바람직하게는 0 이하)(수용액, 25 ℃) 인 산을 의미한다.
- [0114] 상기 강산으로는, 염산 (분자량 : 36, pKa : -7), 브롬화수소산 (분자량 : 81, pKa : -9), 요오드화수소산 (분자량 : 128, pKa : -10), 황산 (분자량 : 98, pKa : -10), 질산 (분자량 : 63, pKa : -1.5), 과염소산 (분자량 : 100, pKa : -10), 테트라플루오로붕산 (분자량 : 88, pKa : -4.9), 헥사플루오로인산 (분자량 : 146, pKa : -20), 트리플루오로아세트산 (분자량 : 114, pKa : 0.2), 메탄술포산 (분자량 : 96, pKa : -1.9), 파라톨루엔술포산 (분자량 : 172, pKa = -2.8), 트리플루오로메탄술포산 (분자량 : 150, pKa : -13) 및 캄페 술포산 (분자량 : 232, pKa : -1.2) 이 바람직하고, 염산 (분자량 : 36, pKa : -7), 황산 (분자량 : 98, pKa : -10), 메탄술포산 (분자량 : 96, pKa : -1.9) 이 더욱 바람직하다.
- [0115] 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물에 사용하는 카티온성 유기 폴리머 (B) 는 상기 아미노기 (am) 을 갖는 카티온성 단량체 및/또는 상기 아미노기 (am) 의 염을 갖는 카티온성 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 조성물의 중합체 또는 그 염이다. 카티온성 유기 폴리머 (B) 는, 상기 아미노기 (am) 의 염인 카티온성 기를 갖는 한, 단량체 조성물의 중합체여도 되고 또는 단량체 조성물의 중합체의 염이어도 된다. 예를 들어, 상기 단량체 조성물이, 상기 아미노기 (am) 의 염을 갖는 카티온성 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 조성물인 경우, 폴리머 (B) 는 이 단량체 조성물의 중합체여도 되고, 한편 상기 단량체 조성물이 상기 아미노기 (am) 을 갖는 카티온성 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 조성물인 경우, 폴리머 (B) 는 이 단량체 조성물의 중합체의 염이어도 된다. 또, 예를 들어 상기 단량체 조성물이, 상기 아미노기 (am) 을 갖는 카티온성 단량체 및 아미노기 (am) 의 염을 갖는 카티온성 단량체를 성분으로 하는 단량체 조성물인 경우, 폴리머 (B) 는 이 단량체 조성물의 중합체 또는 그 염이어도 된다. 폴리머 (B) 의 카티온성 기는, 상기 카티온성 단량체가 상기 아미노기 (am) 을 갖는 경우에는 그 염이고, 및/또는 상기 카티온성 단량체가 상기 아미노기 (am) 의 염을 갖는 경우에는 당해 염이다.
- [0116] 카티온성 단량체로는, 예를 들어 -NH₂ 기 함유기 (예를 들어, 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) 기), -NH₂ 기의 모노알킬 (탄소수 1 ~ 4) 치환기 (예를 들어, 알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) 기) 및 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 치환기 (예를 들어, 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) 기) 로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 아미노기 (am) 을 갖는 카티온성 단량체를 들 수 있고, 보다 구체적으로는 예를 들어 아미노기 (am) 함유 (메트)아크릴레이트, 아미노기 (am) 함유 (메트)아크릴산아미드 및 아미노기 (am) 함유 비닐 화합물 등을 들 수 있다.
- [0117] 아미노기 (am) 함유 (메트)아크릴레이트로는, 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트 (아미노에틸(메트)아크릴레이트 및 아미노프로필(메트)아크릴레이트 등), 알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트 (메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 터셔리부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 메틸아미노프로필(메트)아크릴레이트, 에틸아미노프로필(메트)아크릴레이트 및 터셔리부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트 등) 및 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트 (디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디부틸아미노에틸(메트)아크릴레이트, 디메틸아미노프로필(메트)아크릴레이트, 디에틸아미노프로필(메트)아크릴레이트 및 디부틸아미노프로필(메트)아크릴레이트 등) 등을 들 수 있고, 아미노기 (am) 함유 (메트)아크릴아미드로는, 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드 (아미노에틸(메트)아크릴아미드 및 아미노프로필(메트)아크릴아미드 등), 알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드 (메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 에틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 터셔리부틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드, 에틸아미노프로필(메트)아크릴아미드 및 터셔리부틸아미노에틸(메트)아크릴아미드 등) 및 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드 (디메틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 디에틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 디부틸아미노에틸(메트)아크릴아미드, 디메틸아미노프로필(메트)아크릴아미드, 디에틸아미노프로필(메트)아크릴아미드 및 디부틸아미노프로필(메트)아크릴아미드 등) 등을 들 수 있고, 아미노기 (am) 함유 비닐 화합물로는 p-아미노스티렌, 2-비닐피리딘, 비닐아닐린 및 (메트)알릴아민 등을 들 수 있다.

- [0118] 이들 카티온성 단량체는, 1 종 단독으로 사용해도 되고, 또 2 종 이상을 조합하여 사용해도 된다.
- [0119] 카티온성 단량체로는, 그 중에서도 상기 아미노기 (am) 함유 (메트)아크릴레이트 및 상기 아미노기 (am) 함유 (메트)아크릴아미드 중, 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드, 알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드 및 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드가 바람직하고, 아미노에틸(메트)아크릴레이트 및 N,N-디메틸아미노에틸(메트)아크릴레이트가 더욱 바람직하다.
- [0120] 카티온성 유기 폴리머 (B) 가, -NH₂ 기, -NH₂ 기의 모노알킬 (탄소수 1 ~ 4) 치환기 및 -NH₂ 기의 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 아미노기 (am) 의 염을 갖는 카티온성 단량체를 필수 구성 성분으로 하는 단량체 조성물을 중합하여 이루어지는 경우, 카티온성 단량체로는, 상기 아미노기 (am) 을 갖는 단량체의 염을 들 수 있고, 상기 아미노기 (am) 을 갖는 카티온성 단량체를 상기 루이스산 또는 상기 브뢴스테드산으로 중화한 염을 들 수 있다.
- [0121] 상기 카티온성 단량체와 함께 상기 단량체 조성물을 구성하는 단량체로는, 상기 수용성 비닐 모노머 (a1), 상기 공중합 가능한 기타 비닐 모노머 (a3) 및 상기 가수분해성 비닐 모노머 (a2) 와 동일한 것을 들 수 있고, 그 중에서도 (메트)아크릴산(염) 및 (메트)아크릴아미드가 바람직하다.
- [0122] 카티온성 유기 폴리머 (B) 의 원료인 상기 단량체 조성물에 포함되는 상기 카티온성 단량체의 비율은, 단량체 조성물에 포함되는 단량체의 합계 몰수에 기초하여 50 몰% 이상이고, 흡수성 수지의 내블로킹성의 관점에서 60 몰% 이상이 바람직하다.
- [0123] 상기 카티온성 유기 폴리머 (B) 는, 아미노기 (am) 을 갖는 카티온성 단량체 및/또는 아미노기 (am) 의 염을 갖는 카티온성 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 공지된 중합 방법으로 중합함으로써 얻을 수 있는 외에, 고분자 응집제 및 염료 고착제로서 시장으로부터도 입수할 수도 있다.
- [0124] 카티온성 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 중합하는 공지된 방법으로는, 유기 용제 및/또는 물을 사용한 유화 중합법, 현탁 중합법 및 용액 중합하는 방법을 들 수 있고, 그 중에서도 수용액 중합법의 경우, 모노머 농도가 통상 10 ~ 80 중량% 가 되는 단량체 조성물의 수용액을 불활성 가스 분위기하에서, 공지된 중합 촉매 {예를 들어 과황산암모늄, 과황산칼륨 등의 과황산염 ; 벤조일퍼옥사이드 등의 유기 과산화물 ; 2,2'-아조비스(아미디노프로판)하이드로클로라이드, 아조비스시아노발레르산 등의 아조계 화합물 ; 레독스 촉매 (H₂O₂ 및 과황산칼륨 등의 과산화물과 중아황산소다 및 황산제일철 등의 환원제의 조합) 등} 를 첨가하여 20 ~ 100 °C 정도에서 수시간 중합을 실시하는 방법을 들 수 있다.
- [0125] 상기 단량체 조성물이, 카티온성 단량체로서 아미노기 (am) 을 갖는 카티온성 단량체를 포함하는 경우, 카티온성 유기 폴리머 (B) 는, 단량체 조성물을 중합하여 얻어진 중합체의 염으로서, 그 중합체를 추가로 상기 루이스산 또는 상기 브뢴스테드산으로 중화하여 얻을 수 있다.
- [0126] 루이스산 또는 브뢴스테드산에 의한 중화는, 단량체 조성물을 상기 방법으로 중합하여 얻어진 중합체와 산을 공지된 방법으로 혼합함으로써 실시할 수 있고, 중합체와 산의 혼합은 중합체를 포함하는 수용액 중에서 실시하는 방법이 바람직하다.
- [0127] 상기 카티온성 유기 폴리머 (B) 는, 하기 일반식 (1) 로 나타내는 구조 단위를 갖는 것이 바람직하다.
- [0128] [화학식 1]



- [0129]
- [0130] 일반식 (1) 중, R¹ 및 R² 는 수소 원자 또는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬기이고, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기 및 터셔리부틸기 등을 들 수 있고, 흡수 성능 등의 관점에서 수소 원자 또는 메틸기가 바람직하다. R³ 은 수소 원자 또는 메틸기이고, 단량체 조성물의 중합성 등의 관점에서 메틸기가 바람직하다.

- [0131] Q 는 탄소수 1 ~ 4 의 알킬렌기이고, 메틸렌기, 에틸렌기, 1,2-프로필렌기, 1,3-프로필렌기 및 1,4-부틸렌기 등을 들 수 있고, 단량체 조성물의 중합성 등의 관점에서 에틸렌기가 바람직하다.
- [0132] X 는 산소 원자 또는 이미노기이고, 바람직하게는 산소 원자이다.
- [0133] Z⁻ 는 브린스테드산의 공액 염기를 나타내고, 브린스테드산으로는, 상기 브린스테드산과 동일한 것을 들 수 있고, 바람직한 것도 동일하다.
- [0134] 일반식 (1) 로 나타내는 구조 단위는, 상기 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드, 알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드 및 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 카티온성 단량체에서 유래하는 구성 단위이다.
- [0135] 일반식 (1) 로 나타내는 구조 단위를 갖는 카티온성 유기 폴리머 (B) 는, 상기 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드, 알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드 및 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 카티온성 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 중합하는 방법, 상기 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드, 알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드 및 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 카티온성 단량체와 브린스테드산의 중화염을 포함하는 단량체 조성물을 중합하는 방법 또는 상기 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴레이트, 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드, 알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드 및 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 아미노알킬 (탄소수 1 ~ 4) (메트)아크릴아미드로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 카티온성 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 중합하여 얻어진 중합체를 추가로 브린스테드산과 중화하는 방법 등으로 얻을 수 있다.
- [0136] 카티온성 유기 폴리머 (B) 는, 수평균 분자량이 1 만 이상인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 2 만 ~ 1000 만이고, 더욱 바람직하게는 3 만 ~ 500 만이며, 한층 바람직하게는 5 만 ~ 90 만이고, 가장 바람직하게는 10 만 ~ 80 만이다. 수평균 분자량이 1 만보다 작으면 흡수성 수지 조성물의 통액성 및 겔의 블로킹성이 악화되어 바람직하지 않다. 카티온성 유기 폴리머 (B) 의 수평균 분자량은, 예를 들어 다각도 광 산란 검출기 (쇼코 사이언티픽 (주) 제조 DAWN HELEOS II) 를 구비한 겔 퍼미에이션 크로마토그래피 (애질런트 테크놀로지 (주) 제조, 1200 시리즈)(이하, GPC-MALS 로 약기한다) 를 사용하고, 용제로서 0.5 M 아세트산과 0.2 M 질산나트륨을 포함하는 수용액을 이용하고, 샘플 농도는 0.2 중량% 로 하고, 칼럼 고정상으로는 폴리머계 충전제 (쇼코 사이언티픽 (주) 제조 OHpak SB-806M HQ) 를 이용하고, 칼럼 온도는 40 °C 로 하여 측정된다. 이 측정 조건은 예시로서 드는 것이고, 이것으로 한정되는 것은 아니다.
- [0137] 제 2 본 발명의 흡수성 수지는, 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 혼합함으로써 얻을 수 있다. 혼합 방법으로는, 원통형 혼합기, 스크루형 혼합기, 스크루형 압출기, 터블라이저, 나우타형 혼합기, 쌍완형 니더, 유동식 혼합기, V 형 혼합기, 민스 혼합기, 리본형 혼합기, 유동식 혼합기, 기류형 혼합기, 회전 원반형 혼합기, 코니칼 블렌더 및 롤 믹서 등의 공지된 혼합 장치를 사용하여 균일 혼합하는 방법을 들 수 있다.
- [0138] 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 의 혼합은, 가교 중합체 (A) 의 교반하에 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 첨가하는 것이 바람직하다. 첨가되는 카티온성 유기 폴리머 (B) 는, 물 및/또는 용제와 동시에 첨가해도 된다. 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 물 및/또는 용제와 동시에 첨가하는 경우, 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 물 및/혹은 용제에 용해한 용액 또는 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 물 및/혹은 용제에 분산한 분산체를 첨가할 수 있고, 작업성 등의 관점에서 용액을 첨가하는 것이 바람직하고, 물에 용해한 용액을 첨가하는 것이 더욱 바람직하다. 용액 또는 분산체를 첨가하는 경우, 분무 또는 적하하여 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0139] 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 물에 용해한 수용액을 사용하는 경우, 수용액에 포함되는 카티온성 유기 폴리머 (B) 의 함유량은, 수용액의 합계 중량에 대해 5 ~ 70 중량% 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 10 ~ 60 중량

% 이다.

- [0140] 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 물에 용해한 수용액은, 상기 단량체 조성물을 수중에서 중합한 후에 얻어지는 수용액을 사용해도 되고, 카티온성 유기 폴리머 (B) 를, 예를 들어 임펠러식 교반 장치가 부착된 혼합 용기를 사용하여 물에 용해하는 방법 등의 방법으로 물에 용해하여 얻어지는 수용액을 사용해도 된다.
- [0141] 또한 수용액에는, 필요에 따라 임의의 안정화제 등의 첨가제가 포함되어 있어도 된다. 안정화제로는, 예를 들어 시판되는 킬레이트제 [디에틸렌트리아민(염), 트리에틸렌테트라민(염), 에틸렌디아민4아세트산(염), 시트르산(염), 타르타르산(염) 및 말산(염) 등], 시판되는 무기 환원제 [아황산(염), 아황산수소(염), 아인산(염) 및 차아인산(염) 등], 시판되는 pH 조정제 [인산(염), 붕산(염), 알칼리 금속(염) 및 알칼리 토금속(염) 등], 시판되는 산화 방지제 [비타민 C (아스코르브산), 비타민 E (토코페롤), 디부틸하이드록시톨루엔 (BHT 라고도 한다), 부틸하이드록시시아니솔 (BHA 라고도 한다), 에리소르빈산나트륨, 갈산프로필 및 아황산나트륨 등] 를 들 수 있다.
- [0142] 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 혼합할 때의 온도는 특별히 한정되지 않지만, 10 ~ 150 °C 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 ~ 100 °C, 특히 바람직하게는 25 ~ 80 °C 이다.
- [0143] 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 혼합한 후, 추가로 가열 처리를 실시해도 된다. 가열 온도는, 수지 입자의 내붕괴성의 관점에서 바람직하게는 25 ~ 180 °C, 더욱 바람직하게는 30 ~ 175 °C, 특히 바람직하게는 35 ~ 170 °C 이다. 180 °C 이하의 가열이면 증기를 이용한 간접 가열이 가능하여 설비상 유리하다. 또, 가열을 실시하지 않는 경우, 병용하는 물 및 용제가 흡수성 수지 중에 과잉으로 잔존하게 되어, 흡수 성능이 나빠지는 경우가 있다. 흡수성 수지 중에 잔존하는 물, 용제의 양으로는, 흡수성 수지 100 중량부당 1 ~ 10 중량부가 바람직하다. 흡수성 수지 중에 잔존하는 물, 용제의 양은, JISK0067-1992 (화학제품의 감량 및 잔분 시험법) 에 준거하여, 가열 감량법에 의해 얻을 수 있다.
- [0144] 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 의 혼합 후에 가열하는 경우, 가열 시간은 가열 온도에 따라 적절히 설정할 수 있지만, 흡수 성능의 관점에서 바람직하게는 5 ~ 60 분, 더욱 바람직하게는 10 ~ 40 분이다. 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 혼합하여 얻어지는 흡수성 수지를, 처음에 사용한 카티온성 유기 폴리머와 동종 또는 이종의 카티온성 유기 폴리머를 사용하여, 추가로 표면 처리할 수도 있다.
- [0145] 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 의 혼합 후에, 체별하여 입도 조정하여 사용해도 된다. 입도 조정하여 얻어진 입자의 평균 입경은, 바람직하게는 100 ~ 600 μm, 더욱 바람직하게는 200 ~ 500 μm 이다. 미립자의 함유량은 적은 편이 바람직하고, 100 μm 이하의 입자의 함유량은 3 중량% 이하인 것이 바람직하고, 150 μm 이하의 입자의 함유량이 3 중량% 이하인 것이 더욱 바람직하다.
- [0146] 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물에 있어서, 카티온성 유기 폴리머 (B) 의 함유량은, 흡수성 수지 조성물의 용도에 따라 조절할 수 있지만, 본 발명의 흡수성 수지 조성물에 포함되는 카티온성 유기 폴리머 (B) 의 함유율은, 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 의 합계 중량에 기초하여, 0.01 ~ 5 중량% 인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.1 ~ 3 중량% 이다. 이 범위에 있으면 흡수성 수지 조성물의 통액성 및 겔의 내블로킹성이 양호해져 더욱 바람직하다.
- [0147] 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 상기 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 를 포함하고, 추가로 다가 금속염 (e) 를 함유해도 된다. 다가 금속염 (e) 를 함유함으로써, 흡수성 수지 조성물의 내블로킹성 및 통액성이 향상된다. 다가 금속염 (e) 로는, 마그네슘, 칼슘, 지르코늄, 알루미늄 및 티타늄으로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 금속과 상기 무기산 또는 유기산의 염을 들 수 있다. 다가 금속염 (e) 의 바람직한 것은 제 1 본 발명과 동일하고, 사용량도 동일하다. 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B) 와 다가 금속염 (e) 를 혼합하는 방법도, 카티온성 유기 폴리머 (c) 를 사용하는 제 1 본 발명과 동일하고, 다가 금속염 (e) 의 혼합 방법이나 입도 조정도 제 1 본 발명과 동일하다.
- [0148] 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 추가로 수불용성 무기 입자 (f) 를 포함해도 된다. 수불용성 무기 입자 (f) 를 포함함으로써 흡수성 수지 조성물에 포함되는 입자의 표면이 수불용성 무기 입자 (f) 로 표면 처리됨으로써, 흡수성 수지 조성물의 내블로킹성 및 통액성이 향상된다. 수불용성 무기 입자 (f) 의 바람직한 것, 그 사용량은, 모두 제 1 본 발명과 동일하다. 흡수성 수지 조성물과 수불용성 무기 입자 (f) 를 혼합하는 방법이나 입도 조정도 제 1 본 발명과 동일하다.
- [0149] 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 필요에 따라 첨가제를 포함할 수도 있고, 그 예시, 함유량은, 모두 제 1

본 발명과 동일하다.

[0150] 제 2 본 발명의 제조 방법은, 상기 가교 중합체 (A) 와, 카티온성 유기 폴리머 (B') 의 수용액을 혼합하는 공정을 포함한다. 카티온성 유기 폴리머 (B') 로는, $-NH_2$ 기, $-NH_2$ 기의 모노알킬 (탄소수 1 ~ 4) 치환기 및 디알킬 (탄소수 1 ~ 4) 치환기로 이루어지는 군에서 선택되는 적어도 1 종의 아미노기 (am) 의 염인 카티온성기를 갖는 카티온성 유기 폴리머 (B') 이고, 상기 아미노기 (am) 을 갖는 카티온성 단량체 및/또는 상기 아미노기 (am) 의 염을 갖는 카티온성 단량체를 필수 성분으로 하는 단량체 조성물을 중합하는 공정을 포함하는 제조 공정으로 제조되어 이루어지고, 상기 단량체 조성물에 포함되는 상기 카티온성 단량체의 비율이 단량체 조성물에 포함되는 단량체의 합계 몰수에 기초하여 50 몰% 이상인 것을 바람직하게 사용할 수 있다.

[0151] 상기 카티온성 유기 폴리머 (B') 는, 카티온성 단량체가 상기 아미노기 (am) 을 포함하는 경우에는, 아미노기 (am) 의 염으로 하기 위해서, 카티온성 단량체를 포함하는 단량체 조성물을 중합하여 얻어진 중합체를 추가로 브린스테드산과 중화하는 공정을 포함할 수 있고, 이 공정으로 중합체의 염을 얻는다. 이 중화 공정은 상기 서술한 공정과 동일하면 된다. 상기 카티온성 유기 폴리머 (B') 는, 상기 서술한 카티온성 유기 폴리머 (B) 와 동일한 것이어떤 되고, 바람직한 것도 동일하면 된다.

[0152] 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B') 의 수용액을 혼합하는 공정은, 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B') 의 수용액을 상기 공지된 혼합 장치를 사용하여 혼합함으로써 실시할 수 있다. 혼합 시의 온도는, 10 ~ 150 °C 가 바람직하고, 더욱 바람직하게는 20 ~ 100 °C, 특히 바람직하게는 25 ~ 80 °C 이다. 카티온성 유기 폴리머 (B') 의 수용액으로 함으로써, 흡수성 수지 조성물에 포함되는 휘발성 유기 물질을 저감할 수 있고, 또 가교 중합체 (A) 와 카티온성 유기 폴리머 (B') 를 균일하게 혼합할 수 있어, 품질이 안정된다.

[0153] 제 2 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 흡수성 수지 조성물의 겉보기 밀도 (g/ml) 는, 제 1 본 발명의 제조 방법으로 얻어지는 흡수성 수지 조성물과 동일하고, 바람직한 범위도 동일하다.

[0154] 실시예

[0155] 이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 더욱 설명하지만, 본 발명은 이들로 한정되는 것은 아니다. 이하, 특별히 정하지 않는 한 부는 중량부, % 는 중량% 를 나타낸다. 또한, 흡수성 수지의 생리 식염수에 대한 보수량, 하중하 흡수량, 겔 통액 속도, 흡습 블로킹률, 백색도 및 악취는 이하의 방법에 의해 측정하였다.

[0156] <보수량의 측정 방법>

[0157] 개구 63 μm (JIS Z8801-1 : 2006) 의 나일론망으로 제작한 티백 (세로 20 cm, 가로 10 cm) 에 측정 시료 1.00 g 을 넣고, 생리 식염수 (식염 농도 0.9 %) 1,000 ml 중에 무고반하, 1 시간 침지한 후 인상하고, 15 분간 매달아서 탈수하였다. 그 후, 티백째 원심분리기에 넣고, 150 G 로 90 초간 원심 탈수하여 잉여의 생리 식염수를 제거하고, 티백을 포함한 중량 (h1) 을 측정하여 다음 식으로부터 보수량을 구하였다. 또한, 사용한 생리 식염수 및 측정 분위기의 온도는 25 °C ± 2 °C 였다. (h2) 는, 측정 시료가 없는 경우에 대해 상기와 동일한 조작에 의해 측정한 티백의 중량이다.

[0158] 보수량 (g/g) = (h1) - (h2)

[0159] <하중하 흡수량의 측정 방법>

[0160] 개구 63 μm (JIS Z8801-1 : 2006) 의 나일론망을 저면에 붙인 원통형 플라스틱 튜브 (내경 : 25 mm, 높이 : 34 mm) 내에, 30 메시 체와 60 메시 체를 사용하여 250 ~ 500 μm 의 범위로 체질한 측정 시료 0.16 g 을 칭량하고, 원통형 플라스틱 튜브를 수직으로 하여 나일론망 상에 측정 시료가 대략 균일 두께가 되도록 정돈한 후, 이 측정 시료 상에 분동 (중량 : 300 g, 외경 : 24.5 mm) 을 얹었다. 이 원통형 플라스틱 튜브 전체의 중량 (M1) 을 계량한 후, 생리 식염수 (식염 농도 0.9 %) 60 ml 가 들어간 샬레 (직경 : 12 cm) 안에 측정 시료 및 분동이 들어간 원통형 플라스틱 튜브를 수직으로 세워 나일론망측을 하면으로 하여 담그고, 60 분 가만히 정지시켰다. 60 분 후에, 원통형 플라스틱 튜브를 샬레로부터 인상하고, 이것을 비스듬하게 기울여 저부에 부착된 물을 한 지점에 모아 물방울로서 떨어뜨림으로써 여분의 물을 제거한 후, 측정 시료 및 분동이 들어간 원통형 플라스틱 튜브 전체의 중량 (M2) 를 계량하고, 다음 식으로부터 가압하 흡수량을 구하였다.

[0161] 또한, 사용한 생리 식염수 및 측정 분위기의 온도는 25 °C ± 2 °C 였다.

[0162] 하중하 흡수량 (g/g) = {(M2) - (M1)}/0.16

- [0163] <겔 통액 속도의 측정 방법>
- [0164] 도 1 및 도 2 에서 나타내는 기구를 사용하여 이하의 조작에 의해 측정하였다.
- [0165] 측정 시료 0.32 g 을 150 ml 생리 식염수 (1)(식염 농도 0.9 %) 에 30 분간 침지하여 팽윤 겔 입자 (2) 를 조제하였다. 그리고, 수직으로 세운 원통 (3){직경 (내경) 25.4 mm, 길이 40 cm, 저부로부터 60 ml 의 위치 및 40 ml 의 위치에 각각 눈금선 (4) 및 눈금선 (5) 이 설정되어 있다.} 의 저부에, 철망 (6)(개구 106 μ m, JIS Z8801-1 : 2006) 과, 자유롭게 개폐할 수 있는 콕 (7)(통액부의 내경 5 mm) 을 갖는 여과 원통관 내에, 콕 (7) 을 폐쇄한 상태에서, 조제한 팽윤 겔 입자 (2) 를 생리 식염수와 함께 옮긴 후, 이 팽윤 겔 입자 (2) 상에 원형 철망 (8)(개구 150 μ m, 직경 25 mm) 이 철망면에 대해 수직으로 결합하는 가압축 (9)(무게 22 g, 길이 47 cm) 을 철망과 팽윤 겔 입자가 접촉하도록 얹고, 또한 가압축 (9) 에 추 (10)(88.5 g) 를 얹고, 1 분간 가만히 정지시켰다. 계속해, 콕 (7) 을 개방하고, 여과 원통관 내의 액면이 60 ml 눈금선 (4) 으로부터 40 ml 눈금선 (5) 이 되는 데에 필요한 시간 (T1 ; 초) 을 측정하고, 다음 식으로부터 겔 통액 속도 (ml/min) 를 구하였다.
- 사용하는 생리 식염수 및 측정 분위기의 온도는 25 $^{\circ}$ C \pm 2 $^{\circ}$ C 에서 실시하고, T2 는 측정 시료가 없는 경우에 대해 상기와 동일한 조작에 의해 측정한 시간이다.
- [0166] 겔 통액 속도 (ml/min) = 20 ml \times 60/(T1 - T2)
- [0167] <흡습 블로킹률>
- [0168] 측정 시료 10 g 을 직경 5 cm 의 알루미늄제의 접시에 균일하게 넣고, 40 $^{\circ}$ C, 상대습도 80 % 의 항온항습조 중 에서 3 시간 방치하였다. 방치 후의 흡수성 수지의 중량을 측정하고, 그 후 12 메시의 철망으로 가볍게 체질하고, 흡습에 의해 블로킹하여 12 메시를 패스하지 않는 흡수성 수지의 질량을 측정하고, 하기 식에 의해 흡습 블로킹률을 구하였다.
- [0169] 흡습 블로킹률 = (방치 후의 12 메시망에 남는 흡수성 수지의 질량/방치 후의 흡수성 수지의 질량) \times 100
- [0170] <백색도 (WB 값) 의 측정 방법>
- [0171] 측정 시료의 초기 착색 (제조 직후의 착색) 및 장기 보존 또는 응용 제품 중에서의 착색의 진행 용이함은, 디지털 측색 색차계 (닛폰 전색 공업 주식회사 제조 ND-1001DP 형) 를 사용하여 측진 시험 전후의 백색도 (WB 값) 를 측정함으로써 평가하였다. 백색도 (WB) 는, 그 값이 클수록 착색이 억제되고 있는 것을 나타낸다. 또한, 착색 측진 시험의 순서는 이하와 같다.
- [0172] 내경 90 mm 의 유리 살레에 10 g 의 흡수성 수지를 넣고, 표면이 평탄하게 되도록 균일하게 고르게 하였다. 이것을 60 \pm 2 $^{\circ}$ C, 80 \pm 2 %R.H. 의 항온항습기 내에 14 일간 보존하였다. 그 후, 항온항습기 내로부터 살레를 꺼내 실온으로 되돌린 후, 측진 시험 후의 백색도 (WB 값) 를 측정하였다.
- [0173] <악취 시험 방법>
- [0174] 흡수성 수지 20 g 을 적이 부착된 폴리프로필렌 봉투 (120 mm \times 85 mm) 에 넣고, 이것을 밀폐하, 40 $^{\circ}$ C 의 항온조 안에서 12 시간 방치하였다. 그 후, 성인 피험자 5 명에 의한 악취 관능 시험을 실시하고, 이하의 평점에 근거하여 평균점을 산출하였다.
- [0175] 0 : 불쾌한 악취 없음
- [0176] 1 : 조금 불쾌한 악취 있음
- [0177] 2 : 불쾌한 악취 있음
- [0178] 3 : 특히 불쾌한 악취가 강함
- [0179] <제조예 1>
- [0180] 아크릴산 (a1-1){미츠비시 화학 주식회사 제조, 순도 100 %} 270 부, 가교제 (b-1){펜타에리트리톨트리알릴에테르, 다이소 주식회사 제조} 0.98 부 및 이온 교환수 712 부를 교반·혼합하면서 3 $^{\circ}$ C 로 유지하였다. 이 혼합물 중에 질소를 유입하여 용존 산소량을 1 ppm 이하로 한 후, 1 % 과산화수소 수용액 1.1 부, 2 % 아스코르브산 수용액 2.0 부 및 2 % 의 2,2'-아조비스아미디노프로판디하이드로클로라이드 수용액 13.5 부를 첨가·혼합하여 중합을 개시시켰다. 혼합물의 온도가 80 $^{\circ}$ C 에 도달한 후, 80 \pm 2 $^{\circ}$ C 에서 약 5 시간 숙성함으로써 함수 겔을 얻었다.

- [0181] 다음으로 이 합수 겔을 민스기 (ROYAL 사 제조 12VR-400K) 로 세단하면서, 49 % 수산화나트륨 수용액 220 부를 첨가하여 혼합·중화하여, 중화 겔을 얻었다. 또한 중화한 합수 겔을 통기형 건조기 (이노우에 금속 제조) 를 이용하여, 공급 온도 150 °C, 풍속 1.5 m/초의 조건하에서 합수율이 4 % 가 될 때까지 통기 건조시켜, 건조체를 얻었다. 건조체를 주서 믹서 (Oster 사 제조 OSTERIZER BLENDER) 로 분쇄한 후, 체질하여, 개구 710 ~ 150 μm 의 입자경 범위로 조정해, 가교 중합체를 포함하는 수지 입자 (A-1) 을 얻었다.
- [0182] 이어서, 얻어진 수지 입자 (A-1) 100 부를 고속 교반 (호소카와 마이크론 제조 고속 교반 터블라이저 : 회전수 2000 rpm) 하면서, 이것에 표면 가교제 (d) 로서의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.12 부, 프로필렌글리콜 1.0 부, 수불용성 무기 미립자 (f) 로서의 Klebosol30cal25 (AZ 매테리얼사 제조 콜로이드 실리카) 1.0 부 및 이온 교환수 1.7 부를 혼합한 혼합액과, 다가 금속염 (e) 로서의 황산나트륨알루미늄 12 수화물 0.6 부, 프로필렌글리콜 0.6 부 및 이온 교환수 1.5 부를 혼합한 혼합액을 동시에 첨가하고, 균일 혼합한 후, 135 °C 에서 30 분 가열하여, 표면 가교된 수지 입자 (A-2) 를 얻었다.
- [0183] <제조예 2>
- [0184] 제조예 1 과 동일하게 하여 얻어진 수지 입자 (A-1) 100 부를 고속 교반 (호소카와 마이크론 제조 고속 교반 터블라이저 : 회전수 2000 rpm) 하면서, 이것에 표면 가교제 (d) 로서의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.12 부, 프로필렌글리콜 1.4 부, 다가 금속염 (e) 로서의 황산나트륨알루미늄 12 수화물 1.2 부 및 이온 교환수 3.9 부를 혼합한 혼합액을 첨가하고, 균일 혼합한 후, 135 °C 에서 30 분 가열하여, 표면 가교된 수지 입자 (A-3) 을 얻었다.
- [0185] <제조예 3>
- [0186] 제조예 1 과 동일하게 하여 얻어진 수지 입자 (A-1) 100 부를 고속 교반 (호소카와 마이크론 제조 고속 교반 터블라이저 : 회전수 2000 rpm) 하면서, 이것에 표면 가교제 (d) 로서의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.12 부, 프로필렌글리콜 2.4 부 및 이온 교환수 3.1 부를 혼합한 혼합액을 첨가하고, 균일 혼합한 후, 135 °C 에서 30 분 가열하여, 표면 가교된 수지 입자 (A-4) 를 얻었다.
- [0187] <제조예 4>
- [0188] 일본 공고특허공보 소54-37986호에 기재된 방법에 준해 카티온성 유기 폴리머 (c) 의 유중 분산체를 제조하였다. 즉, 아미노에틸메타아크릴레이트·메탄술폰산염 300 g 을 이온 교환수 200 g 에 용해하여, 단량체 수용액을 조제하였다. 별도로 2 L 콜벤에 IP 솔벤트 (이데미츠 흥산 주식회사 제조 이소파라핀) 430 g 을 넣고, 폴리옥시에틸렌소르비탄모노스테아레이트 70 g 을 용해하고, 교반을 계속하면서 앞서 조제한 단량체 수용액을 유화 분산시켰다. 이 유탁액에 질소 가스를 30 분 통하게 하고, 수욕 상에서 50 °C 로 유지하여 교반을 실시하면서 아조비스디메틸발레로니트릴의 10 중량% 아세톤 용액 (촉매 용액) 3 mL 를 첨가하여 중합을 개시하였다. 4 시간의 반응 후, 상기 촉매 용액 3 mL 를 추가하고, 또한 2 시간 50 °C 로 유지하여 교반한 후 방랭하여, 카티온성 유기 폴리머의 유중 분산체 (수평균 분자량 400 만, 고형분 농도 30 %) 를 얻었다. 이 유중 분산체를 (c-1) 로 한다.
- [0189] <제조예 5>
- [0190] 제조예 4 에 있어서, 아미노에틸메타아크릴레이트·메탄술폰산염을 아미노에틸메타아크릴레이트·캄퍼 술폰산염으로 변경한 것 이외에는, 제조예 4 와 동일한 조작을 실시하여, 카티온성 유기 폴리머의 유중 분산체 (수평균 분자량 500 만, 고형분 농도 30 %) 를 얻었다. 이 유중 분산체를 (c-2) 로 한다.
- [0191] <실시에 1>
- [0192] 제조예 1 에서 얻어진 수지 입자 (A-2) 100 부를 고속 교반 (호소카와 마이크론 제조 고속 교반 터블라이저 : 회전수 2000 rpm) 하면서, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트염화메틸 4 급 염 중합체의 유중 분산체 (MT 아쿠아 폴리머 주식회사 제조, 수평균 분자량 200 만, 고형분 농도 약 35 %) 2.5 부를 첨가하고, 균일 혼합하였다. 이것에, 추가로 수불용성 무기 미립자 (f) 로서의 Aerosil200 (닛폰 아에로질 주식회사 제조 폼드 실리카) 을 0.4 부 첨가하고, 퇴디게 믹서 (GmbH 사 제조) 를 사용하여 5 분간 혼합한 후, 80 °C 에서 30 분간 가열하여, 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-1) 을 얻었다.
- [0193] <실시에 2>
- [0194] 실시예 1 에 있어서, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트염화메틸 4 급 염 중합체의 유중 분산체의 사용량을 2.5

부로부터 1.2 부로, 또한 Aerosil200 의 사용량을 0.4 부로부터 0.2 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-2) 를 얻었다.

- [0195] <실시예 3>
- [0196] 실시예 1 에 있어서, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트염화메틸 4 급 염 중합체의 유중 분산체의 사용량을 2.5 부로부터 1.2 부로 변경하고, 또한 Aerosil200 을 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-3) 을 얻었다.
- [0197] <실시예 4>
- [0198] 실시예 1 에 있어서, 수지 입자 (A-2) 를 수지 입자 (A-3) 으로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-4) 를 얻었다.
- [0199] <실시예 5>
- [0200] 실시예 1 에 있어서, 수지 입자 (A-2) 를 수지 입자 (A-4) 로, 또한 Aerosil200 의 사용량을 0.4 부로부터 0.3 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-5) 를 얻었다.
- [0201] <실시예 6>
- [0202] 분말상의 디메틸아미노에틸메타크릴레이트염화메틸 4 급 염 중합체 (MT 아쿠아 폴리머 주식회사 제조, 수평균 분자량 1000 만) 를 유발로 잘 깔고, 100 메시의 체를 사용하여 150 μm 이하의 입도로 체질한 것 3.0 부를, 제조예 1 에서 얻어진 수지 입자 (B-2) 100 부에 첨가하고, 퇴디게 믹서 (GmbH 사 제조) 를 사용하여 5 분간 혼합하였다. 또한 수불용성 무기 미립자 (f) 로서의 Aerosil200 (닛폰 아에로질 주식회사 제조 폼드 실리카) 을 0.4 부 첨가하고, 퇴디게 믹서 (GmbH 사 제조) 를 사용하여 5 분간 혼합한 후, 80 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30 분간 가열하여, 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-6) 을 얻었다.
- [0203] <실시예 7>
- [0204] 실시예 1 에 있어서, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트염화메틸 4 급 염 중합체의 유중 분산체를 아크릴아미드-디메틸아미노에틸아크릴레이트염화메틸 4 급 염 공중합체의 유중 분산체 (MT 아쿠아 폴리머 주식회사 제조, 수평균 분자량 100 만, 고형분 농도 약 35%) 로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-7) 을 얻었다.
- [0205] <실시예 8>
- [0206] 실시예 1 에 있어서, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트염화메틸 4 급 염 중합체의 유중 분산체 2.5 부를 실시예 7 에서 사용한 아크릴아미드-디메틸아미노에틸아크릴레이트염화메틸 4 급 염 공중합체의 유중 분산체 0.3 부로, 또한 Aerosil200 의 사용량을 0.4 부로부터 0.2 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-8) 을 얻었다.
- [0207] <실시예 9>
- [0208] 실시예 1 에 있어서, 수지 입자 (A-2) 를 수지 입자 (A-4) 로, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트염화메틸 4 급 염 중합체의 유중 분산체 (MT 아쿠아 폴리머 주식회사 제조, 분자량 200 만, 고형분 농도 약 35 %) 를 실시예 7 에서 사용한 아크릴아미드-디메틸아미노에틸아크릴레이트염화메틸 4 급 염 공중합체의 유중 분산체로, 또한 Aerosil200 의 사용량을 0.4 부로부터 0.3 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-9) 를 얻었다.
- [0209] <실시예 10>
- [0210] 실시예 6 에 있어서, 분말상의 디메틸아미노에틸메타크릴레이트염화메틸 4 급 염 중합체를 분말상의 아크릴아미드-디메틸아미노에틸아크릴레이트염화메틸 4 급 염 공중합체 (MT 아쿠아 폴리머 주식회사 제조, 분자량 350 만) 로 변경한 것 이외에는, 실시예 6 과 동일한 조작을 실시하여, 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-10) 을 얻었다.
- [0211] <실시예 11>
- [0212] 실시예 1 에 있어서, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트염화메틸 4 급 염 중합체의 유중 분산체 2.5 부를, 제조예

4 에서 제조한 아미노에틸메타아크릴레이트 · 메탄술폰산염 중합체의 유중 분산체 3.0 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하였다. 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-11) 을 얻었다.

[0213] <실시예 12>

[0214] 실시예 1 에 있어서, 디메틸아미노에틸메타아크릴레이트염화메틸 4 급 염 중합체의 유중 분산체 2.5 부를, 제조예 5 에서 제조한 아미노에틸메타아크릴레이트 · 캄페 술폰산염 중합체의 유중 분산체 3.0 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하였다. 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-12) 를 얻었다.

[0215] <비교예 1>

[0216] 제조예 1 에서 얻어진 수지 입자 (A-2) 를 그대로 비교용의 흡수성 수지 (R-1) 로 하였다.

[0217] <비교예 2>

[0218] 제조예 1 에서 얻어진 수지 입자 (A-2) 100 부에 Aerosil200 (닛폰 아에로질 주식회사 제조 폼드 실리카) 을 0.4 부 첨가하고, 퇴디게 믹서 (GmbH 사 제조) 를 사용하여 5 분간 혼합한 후, 80 ℃ 에서 30 분간 가열하여, 비교용의 흡수성 수지 (R-2) 를 얻었다.

[0219] <비교예 3>

[0220] 실시예 1 에 있어서, 디메틸아미노에틸메타아크릴레이트염화메틸 4 급 염 중합체의 유중 분산체 2.5 부를 폴리디알릴디메틸암모늄클로라이드 수용액 (센카 주식회사 제조, 분자량 95 만, 고형분 농도 18 %) 4.5 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 1 과 동일한 조작을 실시하여, 비교용의 흡수성 수지 (R-3) 을 얻었다.

[0221] 실시예 1 ~ 12 의 흡수성 수지 조성물 (P-1) ~ (P-12) 및 비교예 1 ~ 3 의 흡수성 수지 (R-1) ~ (R-3) 에 대한 성능 평가 결과 (보수량, 하중하 흡수량, 겔 통액성, 흡습 블로킹률 그리고 백색도) 를 표 1 에 나타낸다.

표 1

	보수량 (g/g)	하중하 흡수량 (g/g)	겔 통액 속도 (mL/min)	흡습 블로킹률 (%)	백색도 (WB값)		
					초기	측진 시험 후	
실시에	1: 흡수성 수지 조성물(P-1)	40.3	18.3	71	0.3	77	59
	2: 흡수성 수지 조성물(P-2)	40.7	18.7	54	1.8	78	59
	3: 흡수성 수지 조성물(P-3)	41.2	18.2	52	9.5	77	60
	4: 흡수성 수지 조성물(P-4)	40.4	19.2	67	0.2	78	60
	5: 흡수성 수지 조성물(P-5)	40.7	19.3	34	6.7	77	59
	6: 흡수성 수지 조성물(P-6)	40.6	17.3	69	12.3	78	60
	7: 흡수성 수지 조성물(P-7)	40.7	17.9	70	0.4	77	60
	8: 흡수성 수지 조성물(P-8)	40.8	18.5	35	0.6	77	59
	9: 흡수성 수지 조성물(P-9)	41.4	17.7	33	11.3	79	60
	10: 흡수성 수지 조성물(P-10)	40.9	16.4	35	1.3	79	60
	11: 흡수성 수지 조성물(P-11)	40.7	18.6	65	0.9	78	60
	12: 흡수성 수지 조성물(P-12)	40.5	18.5	59	1.1	79	61
비교예	1: 비교 흡수성 수지(R-1)	41.0	21.1	4	1.5	79	60
	2: 비교 흡수성 수지(R-2)	40.7	18.9	15	0.2	78	60
	3: 비교 흡수성 수지(R-3)	40.2	12.8	21	47.8	73	52

[0222]

[0223]

표 1의 결과로부터, 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 카티온성 유기 폴리머를 함유하지 않는 비교예 1 및 2의 흡수성 수지에 비해, 겔 통액 속도에 있어서 비약적으로 향상되어 있는 것을 알 수 있다. 또, 저분자량의 카티온성 유기 폴리머를 함유하는 비교예 3의 흡수성 수지에 비해, 겔 통액 속도의 향상이 보이고, 또한 하중하 흡수량, 흡습 블로킹률, 백색도에 있어서도 현저하게 개선되어 있는 것을 알 수 있다. 이상으로부터, 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 겔 통액 속도와 기타 성능을 높은 수준으로 만족하고 있는 것을 알 수 있다.

[0224]

<제조예 6>

[0225]

제조예 1과 동일하게 하여 표면 가교된 수지 입자(A-2)를 얻었다.

[0226]

<제조예 7>

- [0227] 아크릴산 145.4 부를 9.4 부의 물로 희석하고, 30 ~ 20 °C 로 냉각하면서 25 % 의 수산화나트륨 수용액 242.3 부를 첨가하여 중화하였다. 이 용액에, 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.09 부, 차아인산소다 1 수화물 0.0146 부 및 과황산칼륨 0.0727 부를 첨가·용해하고, 25 °C 에서 바이오 믹서 (닛폰 세이키 주식회사 제조 ABM-2 형) 로 2 분간 교반·분산하여 모노머 수용액을 얻었다.
- [0228] 이어서, 교반기, 환류 냉각기, 온도계 및 질소 가스 도입관을 구비한 반응 용기에, 시클로헥산 624 부를 넣고, 이것에, 폴리옥시에틸렌옥틸페닐에테르인산에스테르 (다이이치 공업 제약 주식회사, 상품명 : 플라이서프 A210G) 1.56 부를 첨가·용해한 후, 교반하면서 질소 치환하고, 70 °C 까지 승온시켰다. 그리고, 70 °C 로 유지한 채로, 모노머 수용액을 6.6 부/분으로 6 분간 적하하여 75 °C 에서 15 분간 유지한 후, 나머지 모노머 수용액을 6.6 부/분으로 54 분간에 걸쳐 적하하였다. 그 후, 75 °C 에서 30 분간 숙성한 후, 물을 시클로헥산과의 공비에 의해 수지의 함수율이 약 20 % (적외 수분계 : FD-100 형, Kett 사 제조, 180 °C, 20 분으로 측정) 가 될 때까지 제거하였다. 30 °C 로 냉각하여 교반을 정지하면, 함수한 흡수성 수지 입자가 침강하였으므로, 데칸테이션에 의해, 흡수성 수지 입자와 시클로헥산층을 분리한 후, 여과 분리하고, 80 °C 에서 감압 건조시켜, 건조체 입자를 얻었다. 이 건조체 입자 100 부를 고속 교반 (호소카와 마이크론 제조 고속 교반 터블라이저 : 회전수 2000 rpm) 하면서, 이것에 표면 가교제 (d) 로서의 에틸렌글리콜디글리시딜에테르 0.06 부, 메탄올 0.42 부 및 이온 교환수 0.18 부를 혼합한 혼합액을 첨가하고, 균일 혼합한 후, 135 °C 에서 30 분 가열하여, 표면 가교된 수지 입자 (A-6) 을 얻었다.
- [0229] <제조예 8>
- [0230] 500 mL 세퍼러블 플라스크에, 디메틸아미노에틸메타아크릴레이트·황산염 50 부, 이온 교환수 150 부, 차아인산나트륨 1 수화물 0.03 부를 첨가하여 잘 교반하였다. 이 혼합물 중에 질소를 유입하여 반응계 내를 질소 치환하면서 개시제로서 2 % 의 2,2'-아조비스아미디노프로판디하이드로클로라이드 수용액 1.5 부를 첨가한 후, 75 °C 에서 5 시간 반응시켜, 카티온성 유기 폴리머 (B-1) 을 포함하는 수용액 (고형분 농도 25 %) 을 얻었다. 수용액에 포함되는 카티온성 유기 폴리머 (B-1) 의 수평균 분자량은 40 만이었다.
- [0231] <제조예 9>
- [0232] 제조예 8 에 있어서, 차아인산나트륨 1 수화물의 사용량을 0.03 부로부터 0.4 부로 변경한 것 이외에는, 제조예 8 과 동일한 조작을 실시하여, 카티온성 유기 폴리머 (B-2) 를 포함하는 수용액 (고형분 농도 25 %) 을 얻었다. 수용액에 포함되는 카티온성 유기 폴리머 (B-2) 의 수평균 분자량은 1.5 만이었다.
- [0233] <제조예 10>
- [0234] 제조예 8 에 있어서, 디메틸아미노에틸메타아크릴레이트·황산염을 아미노에틸메타아크릴레이트·메탄술폰산염으로 변경한 것 이외에는, 제조예 8 과 동일한 조작을 실시하여, 카티온성 유기 폴리머 (B-3) 을 포함하는 수용액 (고형분 농도 25 %) 을 얻었다. 수용액에 포함되는 카티온성 유기 폴리머 (B-3) 의 수평균 분자량은 50 만이었다.
- [0235] <제조예 11>
- [0236] 제조예 8 에 있어서, 디메틸아미노에틸메타아크릴레이트·황산염을 아미노에틸메타아크릴레이트·메탄술폰산염으로, 또한 차아인산나트륨 1 수화물의 사용량을 0.03 부로부터 0.4 부로 한 것 이외에는, 제조예 8 과 동일한 조작을 실시하여, 카티온성 유기 폴리머 (B-4) 를 포함하는 수용액 (고형분 농도 25 %) 을 얻었다. 수용액에 포함되는 카티온성 유기 폴리머 (B-4) 의 수평균 분자량은 2.4 만이었다.
- [0237] <실시에 13>
- [0238] 제조예 6 에서 얻어진 수지 입자 (A-2) 100 부를 고속 교반 (호소카와 마이크론 제조 고속 교반 터블라이저 : 회전수 2000 rpm) 하면서, 제조예 8 에서 제작한 카티온성 유기 폴리머 (B-1) 의 수용액 4.0 부를 첨가하고, 균일하게 혼합하였다. 이것에, 추가로 수불용성 무기 미립자 (f) 로서의 Aerosil200 (닛폰 아에로질 주식회사 제조 폼드 실리카) 을 0.4 부 첨가하고, 퇴디게 믹서 (GmbH 사 제조) 를 사용하여 5 분간 혼합한 후, 80 °C 에서 30 분간 가열하여, 제 2 분 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-13) 을 얻었다.
- [0239] <실시에 14>
- [0240] 실시예 13 에 있어서, 카티온성 유기 폴리머 (B-1) 의 수용액의 사용량을 4.0 부로부터 2.0 부로, 또한

Aerosil200의 사용량을 0.4 부로부터 0.2 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 13 과 동일한 조작을 실시하여, 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-14) 를 얻었다.

- [0241] <실시예 15>
- [0242] 실시예 13 에 있어서, 카티온성 유기 폴리머 (B-1) 의 수용액의 사용량을 4.0 부로부터 12 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 13 과 동일한 조작을 실시하여, 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-15) 를 얻었다.
- [0243] <실시예 16>
- [0244] 실시예 13 에 있어서, 카티온성 유기 폴리머 (B-1) 의 수용액의 사용량을 4.0 부로부터 0.4 부로, 또한 Aerosil200 을 사용하지 않은 것 이외에는, 실시예 13 과 동일한 조작을 실시하여, 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-16) 을 얻었다.
- [0245] <실시예 17>
- [0246] 실시예 13 에 있어서, 카티온성 유기 폴리머 (B-1) 의 수용액 4.0 부를 제조 예 9 에서 제작한 카티온성 유기 폴리머 (B-2) 의 수용액 4.0 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 13 과 동일한 조작을 실시하여, 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-17) 을 얻었다.
- [0247] <실시예 18>
- [0248] 실시예 13 에 있어서, 카티온성 유기 폴리머 (B-1) 의 수용액 4.0 부를 제조 예 10 에서 제작한 카티온성 유기 폴리머 (B-3) 의 수용액 4.0 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 13 과 동일한 조작을 실시하였다. 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-18) 을 얻었다.
- [0249] <실시예 19>
- [0250] 실시예 13 에 있어서, 카티온성 유기 폴리머 (B-1) 의 수용액 4.0 부를 제조 예 10 에서 제작한 카티온성 유기 폴리머 (B-3) 의 수용액 2.0 부로 변경하고, Aerosil200 의 사용량을 0.4 부로부터 0.2 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 13 과 동일한 조작을 실시하여, 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-19) 를 얻었다.
- [0251] <실시예 20>
- [0252] 실시예 13 에 있어서, 카티온성 유기 폴리머 (B-1) 의 수용액 4.0 부를 제조 예 11 에서 제작한 카티온성 유기 폴리머 (B-4) 의 수용액 4.0 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 13 과 동일한 조작을 실시하여, 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-20) 을 얻었다.
- [0253] <실시예 21>
- [0254] 제조예 7 에서 얻어진 수지 입자 (A-6) 100 부를 고속 교반 (호소카와 마이크론 제조 고속 교반 터블라이저 : 회전수 2000 rpm) 하면서, 제조예 8 에서 제작한 카티온성 유기 폴리머 (B-1) 의 수용액 1.2 부를 첨가하여, 균일하게 혼합하였다. 이 후, 80 ℃ 에서 30 분간 가열하여, 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물 (P-21) 을 얻었다.
- [0255] <비교예 4>
- [0256] 제조예 6 에서 얻어진 수지 입자 (A-2) 를 그대로 비교용의 흡수성 수지 (R-4) 로 하였다.
- [0257] <비교예 5>
- [0258] 제조예 6 에서 얻어진 수지 입자 (A-2) 100 부에 Aerosil200 (닛폰 아에로졸 주식회사 제조 폼드 실리카) 을 0.4 부 첨가하고, 퇴디게 믹서 (GmbH 사 제조) 를 사용하여 5 분간 혼합한 후, 80 ℃ 에서 30 분간 가열하여, 비교용의 흡수성 수지 (R-5) 를 얻었다.
- [0259] <비교예 6>
- [0260] 실시예 13 에 있어서, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트·황산염 중합체의 수용액 4.0 부를, 폴리디알릴디메틸암모늄클로라이드 수용액 (상품명 : 유니센스 FPA1002L, 센카 주식회사 제조, 분자량 95 만, 고형분 농도 18 %) 4.5 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 13 과 동일한 조작을 실시하여, 비교용의 흡수성 수지 (R-6) 을 얻었다.
- [0261] <비교예 7>
- [0262] 실시예 14 에 있어서, 디메틸아미노에틸메타크릴레이트황산염 중합체의 수용액 2.0 부를, 디메틸아미노에틸메타

크릴레이트·디메틸황산 4 급 염 (상품명 : 유니센스 FPV1000L, 센카 주식회사 제조, 분자량 40 만, 고휘분 농도 20 %) 2.5 부로 변경한 것 이외에는, 실시예 14 와 동일한 조작을 실시하여, 비교용의 흡수성 수지 (R-7) 을 얻었다.

[0263] 실시예 13 ~ 21 의 흡수성 수지 조성물 (P-13) ~ (P-21) 및 비교예 4 ~ 7 의 흡수성 수지 (R-4) ~ (R-7) 에 대한 성능 평가 결과 (보수량, 하중하 흡수량, 겔 통액성, 흡습 블로킹률, 백색도 그리고 악취) 를 표 2 에 나타낸다.

표 2

	보수량 (g/g)	하중하 흡수량 (g/g)	겔 통액 속도 (ml./min)	흡습 블로킹률 (%)	백색도 (WB 값)		악취		
					초기	측진 시험 후			
실시예	13: 흡수성 수지 조성물 (P-13)	40.5	17.8	64	1.8	78	59	0.6	
	14: 흡수성 수지 조성물 (P-14)	41.1	18.3	49	3.5	77	59	0.4	
	15: 흡수성 수지 조성물 (P-15)	40.1	17.2	77	9.5	76	57	0.8	
	16: 흡수성 수지 조성물 (P-16)	41.2	18.6	38	1.5	79	60	0.4	
	17: 흡수성 수지 조성물 (P-17)	40.7	18.4	48	6.5	78	59	0.6	
	18: 흡수성 수지 조성물 (P-18)	40.6	18.2	70	0.8	77	58	0.4	
	19: 흡수성 수지 조성물 (P-19)	40.9	18.9	61	1.8	77	58	0.4	
	20: 흡수성 수지 조성물 (P-20)	40.7	18.5	56	4.8	77	59	0.6	
	21: 흡수성 수지 조성물 (P-21)	39.0	22.5	46	1.2	80	62	0.6	
	비교예	4: 비교 흡수성 수지 (R-4)	41.0	21.1	4	1.5	79	60	0.4
		5: 비교 흡수성 수지 (R-5)	40.7	18.9	15	0.2	78	60	0.4
6: 비교 흡수성 수지 (R-6)		40.2	12.8	21	47.8	73	52	2.2	
	7: 비교 흡수성 수지 (R-7)	40.5	17.1	38	9.2	74	52	1.6	

[0264]

[0265] 표 2 의 결과로부터, 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 카티온성 유기 폴리머를 함유하지 않는 비교예 4 및 5 의 흡수성 수지에 비해, 겔 통액 속도에 있어서 비약적으로 향상되어 있는 점에서, 팽윤한 겔 간의 통액성이 우수한 것을 알 수 있다. 또, 비교용의 카티온성 유기 폴리머를 함유하는 비교예 6 및 7 의 흡수성 수지에 비해, 겔 통액 속도가 우수할 뿐만 아니라, 하중하 흡수량, 흡습 블로킹률, 백색도 및 악취에 있어서도 개선

되어 있는 것을 알 수 있다. 이상으로부터, 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 겔 통액 속도와 기타 성능을 높은 수준으로 만족하고 있는 것을 알 수 있다.

산업상 이용가능성

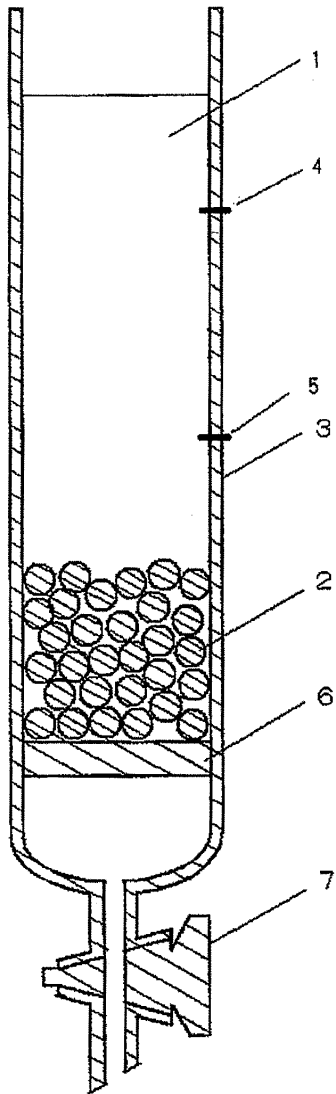
[0267] 제 1 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 팽윤한 겔 간의 통액성 및 하중하에서의 흡수 성능의 양립이 가능하고, 또한 보관 시의 블로킹이나 변색이 일어나기 어렵다는 특징이 있다. 제 2 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 팽윤한 겔 간의 통액성이 우수하고, 또한 보관 시의 블로킹이나 변색, 악취가 발생하지 않는다는 특징이 있다. 이상의 효과를 발휘하는 점에서, 본 발명의 흡수성 수지 조성물은, 각종 흡수체에 적용함으로써, 흡수량이 많아, 재습윤성이나 표면 드라이감이 우수한 흡수성 물품에 이용할 수 있어, 종이 기저귀 (어린이용 종이 기저귀 및 어른용 종이 기저귀 등), 냅킨 (생리용 냅킨 등), 종이 타올, 패드 (실금자용 패드 및 수술용 언더 패드 등) 및 애완동물 시트 (애완동물 소변 흡수 시트) 등의 위생 용품에 바람직하게 이용되고, 특히 종이 기저귀에 최적이다.

부호의 설명

- [0268]
- 1 : 생리 식염수
 - 2 : 흡수 겔 입자
 - 3 : 원통
 - 4 : 저부로부터 60 ml 의 위치의 눈금선
 - 5 : 저부로부터 40 ml 의 위치의 눈금선
 - 6 : 철망
 - 7 : 콧
 - 8 : 원형 철망
 - 9 : 가압축
 - 10 : 추

도면

도면1



도면2

