

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



PCT



(43) 国際公開日
2008 年 9 月 12 日 (12.09.2008)

(10) 国際公開番号
WO 2008/108277 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 33/02 (2006.01) A61F 13/53 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01) A61L 15/60 (2006.01)
A61F 13/49 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2008/053554
- (22) 国際出願日: 2008 年 2 月 28 日 (28.02.2008)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- ほ0) 優先権子ータ:
特願2007-051878 2007 年 3 月 1 日 (01.03.2007) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社
日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 T 目 1 番 1 号
Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 北野 貴洋 (KI-
TANO, Takahiro) [JP/JP]; 〒671 1242 兵庫県姫路市網干
区浜田 9 3 1 - 1 1 Hyogo (JP), 河野 貴昭 (KAWANO,
Takaaki) [JP/JP]; 〒671 1242 兵庫県姫路市網干区浜
田 9 3 1 - 1 1 Hyogo (JP), 和田 克之 (WADA, Kat-
suyuki) [JP/JP]; 〒6700081 兵庫県姫路市田寺東 4 T
目 1 O - 5 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 八田国際特許業務法人 伍 4TTA & ASSO-
CIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町 1 1 番地
9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH,
GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KM,
KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE,
SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可
能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,
SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), -X- ラシ T (AM, AZ, BY,
KG, KZ, ID, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE,
SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

(54) Title: GRANULATED WATER ABSORBENT CONTAINING WATER-ABSORBING RESIN AS THE MAIN COMPONENT

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤

(57) Abstract: The invention provides a water absorbent which is little deteriorated in the absorption capacity even after the lapse of a long time and is excellent in the diffusion into the gel layer and which is reduced in back flow; absorbent articles containing the water absorbent; and a process for the production of the water absorbent. A granulated water absorbent which contains a polyacrylic acid salt type water-absorbing resin as the main component and exhibits a centrifuge retention capacity of 28g/g or above, characterized by satisfying the requirements (a) to (c): (a) the content of matter soluble in stirred water is 15 to 60% by mass, (b) the difference between the content of matter soluble in stirred water and that of matter soluble in standing water (the former minus the latter) is 15 to 50% by mass, and (c) the diffusion absorption index is 1.40 to 10.0g/g/min, with the proviso that the content of matter soluble in stirred water refers to the quantity of polymer dissolved into physiological salt solution as determined under stirring after 16 hours and the content of matter soluble in standing water refers to the quantity of polymer dissolved into physiological salt solution as determined under standing after 16 hours.

(57) 要約: 長時間経過後の吸収倍率の低下が抑制され、ゲル層拡散性が良好であり、戻り量が低減された吸水剤、該吸水剤を含む吸収性物品、および該吸水剤の製造方法を提供する。ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂を主成分とし、無加圧下吸収倍率が 28 g/g 以上である粒子状吸水剤であって、下記 (a) ~ (c) を満たすことを特徴とする、粒子状吸水剤により、上記課題は解決される: (a) 攪拌水可溶性成分量が 15 ~ 60 質量%である; (b) 攪拌水可溶性成分量と静置水可溶性成分量との差 (攪拌水可溶性成分量 - 静置水可溶性成分量) が 15 ~ 50 質量%である; (c) 拡散吸収指数が 1.40 ~ 10.0 g/g/min である; ただし、攪拌水可溶性成分量は、生理食塩水に対する攪拌下、16 時間後の溶出高分子量を表し、静置水可溶性成分量は、生理食塩水に対する静置下、16 時間後の溶出高分子量を表す。

WO 2008/108277 A1

明 細 書

吸水吐樹脂を主成分とする粒子状吸水剤

技術分野

- [0001] 本発明は、吸水性樹脂を主成分とする吸水剤に関する。具体的には、長時間経過後の吸収倍率の低下が抑制され、戻り呈が低減された粒子状吸水剤、該粒子状吸水剤を含む吸収性物品、及び該粒子状吸水剤の製造方法に関する。

背景技術

- [0002] 現在、紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パット等の吸収性物品の構成材として、パルプ等の親水性繊維に加えて、吸水性樹脂を主成分とした吸水剤が幅広く使用されている。
- [0003] かかる吸水性樹脂は水不溶性・水膨潤性の架橋重合体であり、水を多く吸収すること、水に溶けないこと(水可溶性成分呈が少ないこと)の2つを某本物性としている。近年、紙おむつ等の吸収性物品の高機能化に伴い、多くの改良が提案されている。また、吸収性物品を長時間(例えば夜間16時間)に亘って使用する可能性や薄型化の要請に応える目的で、吸水剤における吸水性樹脂濃度を高める(吸水性樹脂の質呈比を高くする)傾向があり、吸水性樹脂の物性の重要性がますます高まる傾向にある。
- [0004] すなわち、吸水剤(吸水性樹脂)に要求される某本特性として、従来は水可溶性成分呈が少ないこと、体液等の水性液体に接した際の吸収倍率が高いことが要求されていた。しかしながら、近年では、吸収速度、通液性、膨潤ゲルのゲル強度、及び水性液体を含んだ某材から水を吸い上げる吸引呈等が吸収性物品としてさらに求められている。また、粒度分布が非常に狭いこと、無加圧下の吸収倍率だけでなく、加圧下吸収倍率及び加圧下通液性等が高いことも同様に求められている。
- [0005] 例えば、吸収性物品の高機能化に伴い前記吸水剤(吸水性樹脂)の諸物性を規定した多くのパラメーター特許の出願が下記特許文献のようになされている。
- [0006] 例えば、米国再発行特許発明第32649号明細書には、吸収倍率、ゲル強度、水可溶分に優れた吸水性樹脂が開示され、合成尿中での1時間後の水可溶性成分呈

か7.5質量%以下であり、平衡時の水可溶性成分呈が17質量%以下であるヒドロゲル生成重合体組成物の発明が開示されている。米回特許第6087002号明細書には、粒度制御された吸水性樹脂であって、溶出可溶性成分呈が1.68質量%以下の吸水性樹脂が開示されている。米回特許第5985944号明細書には、加圧下吸収倍率、残存モノマー、水可溶分、発泡の孔径に優れた吸水性樹脂が開示されている。米回特許第5601542号明細書には、加圧下吸収指数 (PAI) と水可溶性成分呈が16質量%以下の優れた吸水性樹脂が開示されている。米回特許第6127454号明細書には、1分間での水可溶性成分が1質量%以下の吸水性樹脂であって、加圧下吸収倍率及び上下ケル層の吸収効率の高い吸水性樹脂の発明が開示されている。米回特許第6602950号明細書には、吸収倍率、加圧下垂直吸収倍率に優れ、可溶分4%以下の吸水性樹脂の発明が開示されている。米回特許第6060557号明細書には、無加圧下吸収倍率、加圧下吸収倍率、20分後膨潤圧力、水可溶分(3.5〜10%)、最大再侃潤呈に優れた吸水性樹脂が開示されている。米回特許第5797893号明細書には、吸収剤組成物が60分間かけて吸収していく生理食塩水の質呈を経時的に側定することと求められ、卓位時間当たりの最大吸収呈を示す拡散吸収指数が1.5g/g/min以上である吸収剤組成物の発明が開示されている。米回特許第5760080号明細書には、吸収開始から60分後の拡散吸収倍率が25g/g以上であり、かつ水可溶性成分呈が0を超え、7質量%以下である吸水剤の発明が開示されている。米回特許第4666975号明細書には、吸収倍率、ケル強度、水可溶分、吸水速度の3つに優れた吸水性樹脂が開示されている。米回特許第6187872号明細書には、未中和アクリル酸を重合した後中和することと得られる、加圧下吸収倍率20g/g以上の水可溶分の少ない吸水性樹脂が開示されている。ERT 470.1-99(1999年発行)には、EDNA(European Disposables and Nonwovens Association)での標準化された吸水性樹脂の水可溶分の側定法(ERT, EDNA Recommended Test)が開示されており、サンプルA〜Cの実側値5.29〜9.00%が記載されている。

[0007] なお、上述した各特井文献や非特井文献において、水可溶性成分呈は、大過剰(数100倍〜数1000倍)の水や生理食塩水、人工尿中で吸水性樹脂粒子を撈件して

、水分散した膨潤ゲル粒子から水溶性高分子を撹拌抽出し、これを滴定することにより定最されている。

[0008] ところで、現在工業的に大呈生産されている吸水剤を構成する吸水性樹脂は、内部架橋された部分中和ポリアクリル酸ポリマー（吸水性樹脂前駆体）の粒子を、種々の表面架橋剤の存在下で加熱処理し、当該粒子の表面近傍に架橋構造を導入することにより製造されるのが一般的である。かような表面架橋処理によって、吸水性樹脂前駆体はより水不溶性水膨潤性となり、より吸水性能を発揮できるようになる。このように部分中和ポリアクリル酸ポリマー（吸水性樹脂前駆体）に吸水性能を付与するには、当該ポリマーに対して表面架橋処理を1回施せばよい。しかしながら、当該表面架橋処理を2回施す技術も提案されている。

[0009] 例えば、上述した米国特許第5797893号明細書の実施例5には、グリセリン／エチレングリコールジグリシジルエーテル／水／エチルアルコールからなる表面架橋剤溶液を用いて吸水性樹脂前駆体に表面架橋処理を2回施して吸水性樹脂を得た旨が開示されている。なお、当該実施例では、2回の表面架橋処理における表面架橋剤溶液の組成は同一である。そして、表面架橋処理されるポリマーの質呈に対する処理液中の水の含有最も同一である。

[0010] 国際公開第WO 95/09 014号パンフレットにもまた、表面架橋処理を2回施す技術が開示されている。具体的には、当該パンフレットの実施例1～3では表面架橋剤を含む処理液を比較ポリマーに対して混合し、加熱することによって2回目の表面架橋処理を行なっている。なお、当該パンフレットの実施例1において、処理液中の水の含有呈（対ポリマー比）は、表面架橋処理の1回目および2回目で同一である。また、実施例2および3では、2回目の表面架橋処理に用いられた処理液中の水の含有呈（対ポリマー比）は、1回目の表面架橋処理に用いられた処理液中の水の含有呈の2倍である。

[0011] 国際公開第WO 2006/123561号パンフレットにもまた、表面架橋処理を2回施す技術が開示されている（例えば、請求項1）。当該パンフレットの実施例を参照すると、表面架橋前の吸水性樹脂粒子前駆体は逆相懸濁重合により製造されており、2回の表面架橋処理時における吸水性樹脂粒子前駆体における水の含有呈（水分率

）は、それぞれ40%程度および30%程度と比較的多く、常にケル状の状態て表面架橋処理が施されていると見られる。

発明の開示

- [0012] 上述したように、従来、数多くの吸水性樹脂及びそのパラメーター（物性制御）が提案されている。例えば、加圧下や無加圧下の吸収倍卒を高めたり、水可溶性成分呈を低減したり、ケル強度を高めたりするなどの改良が提案されている。しかしながら、いずれの改良手段も実使用の紙おむつにおいて満足のいく物性を与えるものではなかった。特に、長時間（例えば夜間16時間）でのおむつの吸収呈や戻り呈（Re-wet）が満足のいくものではなく、長時間使用可能なおむつのニースが高まって、巧現状に鑑みると、長時間使用した場合であっても十分な吸収呈を達成可能な手段の開発が望まれているのが現状である。
- [0013] また、上述した各種のパラメーターを制御することによる物性向上には複雑な手帳（例えば、米国再発行特許発明第32649号明細書に開示の後中和及び低濃度重合など）を必要とし、コストアップ及び生産性の低下を伴うれづ問題もあった。さらには、大呈に消費される吸水性樹脂の破棄の問題も存在した。
- [0014] 本発明は、上述した事盾に鑑みてなされたものであり、長時間の使用に耐えうるおむつを提供可能であり、かつ、使用後には容易に廃棄されうる吸水剤を安価に提供することを目的とする。
- [0015] 本発明者らは、上記探題を解決すべく鋭首検討を行なった。その結果、箆くへきことに、従来常識とされてきた吸水性樹脂の改良方向（加圧下や無加圧下の吸収倍卒を高めて、水可溶性成分呈を低減し、ケル強度を高める等）ては、水可溶性成分呈が少ないことか庄に災いし、長時間の使用を前提とするおむつに用いられる吸水剤（吸水性樹脂）の物性に悪影響を及ぼすことを見出した。そして、長時間の使用を前提とするおむつ用の吸水剤（吸水性樹脂）にあつては、従来の改良方向とは典なり、むしろ水可溶性成分呈が一定最以上であることか、長時間使用時における吸収呈の向上には必要であることを見出した。そして、従来一般的な指標として扱われていた、一定時間攪拌するという条件下での水可溶性成分量（攪拌水可溶性成分量）は実使用性能（長時間経過後のおむつ中での吸収特性）を評価する指標とは言えず、実際

には、当該攪件水可溶性成分呈と、攪件せずに静置状態で抽出した水可溶性成分呈(静置水可溶性成分呈)との差(攪件水可溶性成分呈－静置水可溶性成分呈)を所定の値に制御することが、長時間使用時の吸収特性(吸収呈や戻り呈(Re-wet))の向上には不可欠であるということが初めて判明した。

[0016] 以上の知見に某づき、本発明者らは、所定範囲の拡散吸収指数及び所定範囲の吸収倍率を有する吸水剤において、従来非常識とされてきた「一定最以上の攪件水可溶性成分呈」が必要であり、さらに「攪件水可溶性成分呈と静置水可溶性成分呈との差の制御」が重要であることを見出し、本発明を完成させるに至った。

[0017] すなわち、本発明の一形態によれば、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂を主成分とし、無加圧下吸収倍率が28g/g以上である粒子状吸水剤であって、下記(a)～(c)を満たすことを特徴とする粒子状吸水剤が提供される：

(a) 攪件水可溶性成分呈が15～60質量％である；

(b) 攪拌水可溶性成分量と静置水可溶性成分量との差(攪拌水可溶性成分量－静置水可溶性成分呈)が15～50質量％である；

(c) 拡散吸収指数が1.40～10.0g/g/minである；

ただし、攪件水可溶性成分呈は、生理食塩水に対する攪件下、16時間後の溶出高分子呈を表し、静置水可溶性成分呈は、生理食塩水に対する静置下、16時間後の溶出高分子呈を表す。

[0018] 本形態により提供される粒子状吸水剤の粒度分布の対数標準偏差(σ_z)は、0～0.40であることが好ましい。

[0019] 本形態により提供される粒子状吸水剤を構成する粒子の形状は、球状の一次粒子またはその造粒物の形状であることが好ましい。

[0020] また、本形態により提供される粒子状吸水剤は、流動性付与剤、キレート剤および／または吸水性樹脂100質量％に対して0.1～15質量％の水をさらに含むことが好ましい。

[0021] 本発明の他の形態によれば、上述した粒子状吸水剤と、親水性繊維とを含む吸収性物品が提供される。

[0022] 本発明のさらに他の形態によれば、アクリル酸および／またはその塩を含む不飽和

単呈体を重合させて、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂前駆体を得る重合工程と、表面架橋剤を含む表面架橋剤水溶液を用いて、得られた前記ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂前駆体の粒子に表面架橋処理を施す表面架橋工程とを含み、前記表面架橋工程を複数回行い、複数回のうちの任意の連続する2回の表面架橋工程における前記表面架橋剤水溶液における水の含有呈(対ポリマー質呈比)が2倍を超えて典なる、粒子状吸水剤の製造方法が提供される。

[0023] ここで、表面架橋工程においては、共有結合性表面架橋剤およびイオン結合性表面架橋剤を用いることが好ましい。

[0024] また、表面架橋工程において、前記ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂前駆体の含水率が、吸水性樹脂前駆体100質呈%に対して0.1～30質呈%であり、表面架橋された吸水性樹脂前駆体のさらなる表面架橋処理前の含水率が、吸水性樹脂前駆体100質呈%に対して0.1～10質呈%であることが好ましい。

[0025] 重合工程は、分散剤の存在下において行なわれることが好ましい。

[0026] そして、表面架橋工程において、前記ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂前駆体、および、表面架橋された吸水性樹脂前駆体の少なくとも一方、好ましくは双方が、下記(d)～(h)を満たすことが好ましい：

(d) 質呈平均粒子径(D₅₀)が200～600nmである；

(e) 粒子径何IS標準篩で150nm未満の粒子の含有呈が0～5質呈%である；

(f) 粒子径何IS標準篩で850nm以上の粒子の含有呈が0～5質呈%である；

(g) 無加圧下吸収倍率が28g/g以上である；

(h) 攪拌水可溶性成分呈が15～60質呈である。

[0027] 本発明の粒子状吸水剤によれば、長時間の使用に耐えうるおむつが安価に製造可能である。また、本発明の粒子状吸水剤は、使用後には容易に廃棄されうる。

[0028] 本発明のさらに他の目的、特徴、および利点は、以下の説明に例示される好ましい実施の形態を参酌することによって、明らかになるであろう。

図面の簡単な説明

[0029] [図1]本発明の吸水剤の拡散吸収指数の測定に用いる測定装置を示す概略断面図である。

[図2] 図1に示す測定装置の要部を示す断面図である。

[図3] 図1に示す測定装置における生理食塩水の拡散方向を説明する説明図である。

。

発明を実施するための最良の形態

[0030] 以下、本発明を詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は特許請求の範囲の記載に某づいて定められるべきであって、下記の具体的な形態によって制限されるべきではない。

[0031] 以下、本発明に係る粒子状吸水剤（以下、単に「吸水剤」とも称する）に使用する原料や反応条件等について詳細に説明する。

[0032] (1) 吸水剤

本発明において、「吸水剤」とは、吸水性樹脂を主成分とする水性液の吸収ゲル化剤（別称；固^レ化剤）を意味する。水性液として固体、液体、気体の水を含めば、水単独でも水混合物でもよいが、尿、特に人尿の吸水に使用される。

[0033] また、本発明の吸水剤はその他の化合物を含んでもよいが、吸水特性の面から、吸水剤中に吸水性樹脂を60質量%以上、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、さらに好ましくは85質量%以上、最も好ましくは90質量%以上含有し、必要に応じて後述のキレート剤、無機微粒子、水等をさらに含有する。

[0034] なお、本発明の吸水剤の主成分である「吸水性樹脂」とは、表面架橋された状態の吸水性樹脂を意味する。より詳細には、「吸水性樹脂」とは、表面近傍に架橋屑が設けられてなる吸水性の樹脂粒子であり、粒子の表層部の架橋密度は粒子内部よりも高い。本発明における好ましい吸水性樹脂は、表面架橋されたポリアクリル酸系吸水性樹脂であり、繰返し単位中（架橋剤を除く）にアクリル酸（塩）を好ましくは30～100モル%、より好ましくは50～100モル%、さらに好ましくは70～100モル%、特に好ましくは90～100モル%含む水膨潤性・水不溶性架橋重合体の表面架橋粒子である。

[0035] また、本発明における吸水性樹脂は、吸水特性の観点から粒子状であることが好ましく、その質呈平均粒子径(D₅₀)は、好ましくは200～600_{ナノ}mであり、より好ましくは200～550_{ナノ}mであり、さらに好ましくは250～500_{ナノ}mである。また、JIS標準篩

で150はm未満の粒子が少ないほど好ましく、通常は0～5質量%であり、好ましくは0～3質量%であり、特に好ましくは0～1質量%である。さらに、JIS標準篩で850はm以上の粒子が少ないほど好ましく、通常は0～5質量%であり、好ましくは0～3質量%であり、特に好ましくは0～1質量%である。また、吸水性樹脂の嵩比重(米国特許第6562879号明細書に記載の手法により規定)は、好ましくは0.30～0.90(g/cm³)であり、より好ましくは0.60～0.80(g/cm³)であり、さらに好ましくは0.65～0.75(g/cm³)である。

[0036] 粒子状吸水剤の形状は特定の形状に制限されず、球状、略球状、(粉砕物である)不定形破砕状、棒状、多面体状、ソーセージ状(例えば、米国特許第4973632号明細書)、雛を有する粒子(例えば、米国特許第5744564号明細書)等が挙げられる。粒子状吸水剤を構成する粒子は一次粒子(single particle)でもよく、造粒粒子でもよく、これらの混合物でもよい。また、粒子は発泡した多孔質の形態であってもよい。粒子の好ましい形状としては、不定形破砕状の一次粒子または造粒粒子の形状が挙げられ、特に好ましい形状としては、球状の一次粒子またはその造粒物の形状(例えば、葡萄の房状)が挙げられる。

[0037] (2)吸水性樹脂前駆体

本発明において、「吸水性樹脂前駆体」とは、表面架橋工程に供される吸水性樹脂を意味する。よって、表面架橋されていない吸水性樹脂のほか、少なくとも一度表面架橋処理を施された後に、再度表面架橋処理が施される前の吸水性樹脂もまた、吸水性樹脂前駆体の概念に包含される。

[0038] 本発明の吸水剤を構成する有利な吸水性樹脂(吸水性樹脂前駆体)は、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂であり、繰り返し単位中(架橋剤を除く)にアクリル酸(塩)を好ましくは30～100モル%、より好ましくは50～100モル%、さらに好ましくは70～100モル%、特に好ましくは90～100モル%含む水膨潤性・水不溶性架橋重合体である。

[0039] アクリル酸やその他の繰り返し単位の有する酸基は、一価塩、好ましくはアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、より好ましくはアルカリ金属塩、特に好ましくはナトリウム塩として、0～100モル%、好ましくは20～100モル%、より好ましくは50～99モル

％、さらに好ましくは60～90モル％の範囲で中和されている。

[0040] ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂の繰り返し単位を構成する単呈体としては、上述したアクリル酸(塩)に加えて、必要に応じて、その他の不飽和単呈体が0～70モル％、より好ましくは0～50モル％、さらに好ましくは0～30モル％、特に好ましくは0～10モル％使用される。

[0041] 具体的には、メタクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリロキシアлкァンズルホン酸、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルアセトアミド、(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート等の親水性モノマー類、並びにそれらの塩が、その他の不飽和単呈体として用いられる。

[0042] なお、吸水性樹脂前駆体の形状は特に制限されないが、例えば、粒子状、顆粒状、粉末状、フレーク状、繊維状等の任意の形状が採用される。なかでも、上述した吸水性樹脂と同様に粒子状(顆粒状・粉末状)であることが好ましい。また、吸水性樹脂前駆体の質呈平均粒子径(D50)は、好ましくは200～600 μ mであり、より好ましくは200～550 μ mであり、さらに好ましくは250～500 μ mである。

[0043] 本発明では必要に応じて消臭剤、抗菌剤、香料、二酸化珪素および酸化チタン等の無機粉末、澱粉・セルロース等の多糖類およびその誘導体、ポリビニルアルコール等の親水性高分子、ポリエチレンおよびポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、可塑剤、次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤等をモノマーに対して0～5質呈％、好ましくは0～1質呈％含むことができる。

[0044] (3) 内部架橋剤

使用できる内部架橋剤としては、例えばN,N'-メチレンビスアクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリオキシエチレン)トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリロイルオキシプロピオネート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリロイルオキシプロピオネート、ポリ

(メタ)アリロキシアルカン等の分子内に重合性2重結合を少なくとも2個有する化合物;ポリグリシジルエーテル(エチレングリコールジグリシジルエーテル等)、ポリオール(エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ソルビトール等)等のカルボキシル基と反応して共有結合を形成する化合物の1種または2種以上が例示される。

[0045] 内部架橋剤を使用する場合には、得られる吸水性樹脂の吸収特性等を考慮して分子内に重合性二重結合を少なくとも2個有する化合物を必須に用いることが好ましい。内部架橋剤の使用量は特に制限されないが、得られる吸水剤の吸水特性等の物性面から、上述した単呈体の全量100モル%に対して好ましくは0~5モル%、より好ましくは0.001~2モル%の最で使用される。

[0046] (4) 重合工程

重合方法は、性能面や重合の制御の容易さから、通常、水溶液重合または逆相懸濁重合により行われる。これらの重合は空気雰囲気下でも実施できるが、着色改悪からも好ましくは、酸素やアルゴン等の不活性気体雰囲気(例えば、酸素濃度1%以下)で行われ、また、単呈体成分は、その溶解酸素が不活性気体で十分に置換(例えば、酸素1ppm未満)された後に重合に用いられることが好ましい。

[0047] 逆相懸濁重合とは、単呈体水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させる重合方法であり、例えば、米国特許第4093776号明細書、同第4367323号明細書、同第4446261号明細書、同第4683274号明細書、同第5244735号明細書等の米国特許に記載されている。一方、水溶液重合とは、分散溶媒を用いずに単呈体水溶液を重合する方法であり、例えば、米国特許第4625001号明細書、同第4873299号明細書、同第4286082号明細書、同第4973632号明細書、同第4985518号明細書、同第5124416号明細書、同第5250640号明細書、同第5264495号明細書、同第5145906号明細書、同第5380808号明細書等の米国特許や、欧州特許第0811636号明細書、同第0955086号明細書、同第0922717号明細書、同第1178059号明細書等の欧州特許に記載されている。尚重合に際し、これらに記載の単呈体、架橋剤、重合開始剤、その他添加剤も本発明では使用可能である。

[0048] 単量体水溶液を構成する溶媒(重合溶媒)は水または水と親水性溶媒との混合物

であることが好ましい。また、重合溶媒中の単呈体濃度は、好ましくは20～80質量%、より好ましくは25～70質量%、さらに好ましくは30～60質量%であり、濃度が高まると得られる吸水剤の吸収倍率が低下する傾向にある。

[0049] 重合工程において使用される重合開始剤は、重合の形態によって適宜選択される。このような重合開始剤として、例えば、光分解型重合開始剤、熱分解型重合開始剤、およびレドックス系重合開始剤等が例示される。重合開始剤の量は前記単呈体の全量100モル%に対して0.0001～1モル%、好ましくは0.001～0.5モル%である。

[0050] 光分解型重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾ化合物が例示される。また熱分解型重合開始剤としては例えば、過硫酸塩：過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム；過酸化物：過酸化水素、*t*-ブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド；アゾ化合物：アゾニトリル化合物、アゾアミジン化合物、環状アゾアミジン化合物、アゾアミド化合物、アルキルアゾ化合物、2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド等が例示される。レドックス系重合開始剤としては、例えば、前記過硫酸塩および過酸化物に、L-アスコルビン酸や亜硫酸水素ナトリウムのような還元性化合物を併用し両者を組み合わせた系が例示される。あるいは、光分解型開始剤と熱分解型重合開始剤とを併用することも好ましい。

[0051] (5) 逆相懸濁重合

逆相懸濁重合の際に分散剤として使用される界面活性剤としては、例えば、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が例示される。

[0052] 具体的には、用いられるアニオン性界面活性剤としては、混合脂肪酸ナトリウム石鹸、ステアリン酸ナトリウム等の脂肪酸ナトリウム、高級アルコール硫酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、アルキルベンゼンスルホン酸塩等が挙げられる。

[0053] ノニオン性界面活性剤としては、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸

エステル等が挙げられる。

[0054] カチオン性界面活性剤および両性界面活性剤としてはアルキルアミン類やアルキルベタイン等が挙げられる。

[0055] また、界面活性剤以外の分散剤としては、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。これらの分散剤の使用量は重合の種類によって適宜選択される。一般には、重合性単量体および内部架橋剤からなるモノマー成分全体質量100質量部に対し、1～30質量部であることが好ましく、より好ましくは3～5質量部である。

[0056] 逆相懸濁重合の際に使用される有機溶媒としては、基本的に水に溶解し重合に不活性であればいかなるものも使用できる。その一例を挙げれば、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環状炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。この中、工業的入手の安定性、品質等から見て*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンが好ましい溶媒として挙げられる。これら疎水性溶媒の使用量についても特に制限はないが、単量体水溶液の全量に対して、0.5～10質量倍、好ましくは0.6～5質量倍が用いられる。

[0057] (6)ゲル細粒化工程および乾燥工程

上述した重合工程において得られた含水ゲル状架橋重合体については、これをそのまま乾燥してもよい。七、水溶液重合の場合には、必要によりゲル粉砕機等を用いて細断された後に乾燥してもよい。なお、本発明において、重合工程で得られる含水ゲル状架橋重合体は、所定の固形分率以上(所定の含水率以下)であり、かつ、上述した吸水性樹脂前駆体の好ましい質量平均粒子径(D₅₀)を有する場合には、そのまま吸水性樹脂前駆体として用いられる。例えば、含水ゲル状架橋重合体の固形分率が好ましくは60質量%以上、より好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上であれば、吸水性樹脂前駆体として用いられる。なお、含水ゲル状架橋重合体の粒子径や固形分率が上述した範囲を外れると、表面架橋工程において所望の表面架橋層が形成され難くなる虞がある。

[0058] 含水ゲル状架橋重合体の細断は種々の方法で行われるが、例えば、任意形状の

多孔構造を有するスクリー型押出機から押し出して粉砕する方法が例示される。

[0059] 本発明において好適に使用される乾燥温度は特に制限されないが、例えば、50～300℃の範囲(100℃以下の場合には共沸脱水または減圧下で行うことが好ましい)、好ましくは吸収倍率の向上のために100～250℃、さらに好ましくは150～200℃で行われる。

[0060] 乾燥方法としては、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、流動床乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒との共沸による脱水、高温の水蒸気を用いた高温乾燥等、種々の方法を採用することができる。好ましい態様として露点が40～100℃、より好ましくは露点が50～90℃の気体との接触乾燥が例示される。

[0061] 水溶液重合により、重合反応中または重合反応終了後に得られる含水ゲル状架橋重合体は、所定の方法によって約0.1mm～約50mm、さらには0.2～10mm、より好ましくは0.5～5mm程度の破片に切断し、乾燥させることができる。乾燥温度は、特に限定されないが、例えば、100～250℃の範囲内、より好ましくは120～200℃の範囲内とすればよい。また、乾燥時間は適宜決定され、特に限定されるものではないが、10秒～5時間程度、さらには1分～2時間程度が好適である。

[0062] 上述した乾燥処理により、固形分率が好ましくは80～100質量%、より好ましくは90～97質量%である含水ゲル状架橋重合体の乾燥物(以下、単に「乾燥物」とも称する)が得られる。

[0063] また、逆相懸濁重合により、重合反応中または重合反応終了後に得られる含水ゲル状架橋重合体は、例えば炭化水素等の有機溶媒中に分散した状態で共沸脱水して固形分呈を60質量%以上、好ましくは70質量%以上とした後に、デカンテーションまたは蒸発により有機溶媒と分離し、必要に応じてさらに乾燥させることができる。

[0064] 乾燥方法としては、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒との共沸による脱水、高温の水蒸気を用いた高温乾燥等、種々の方法を採用することができ、特に限定されない。

[0065] なお、最終的に固形分率を上述した範囲内の値に調整するためには、上述の乾燥処理を重合と同時に進めてもよい、重合工程後に行ってもよい。

[0066] 上述した乾燥処理により、乾燥物が得られる。

[0067] (7) 粉砕または分級工程

乾燥により得られた乾燥物は、その目的に応じ必要により粒経制御のため粉砕、分級等の工程を経てもよい。これらの方法については例えば、国際公開第2004/69915号パンフレットに記載されている。

[0068] 上述の工程により、特定の範囲の粒子径、および上述した好ましい質呈平均粒子径(D50)を有する粒子形状の表面架橋されていない樹脂粒子が得られる。当該樹脂粒子は、吸水性樹脂前駆体として用いられる。

[0069] (8) 表面架橋前の物性

吸水性樹脂前駆体を得る際の重合条件(架橋剤呈、重合濃度、乾燥温度等)を適宜設定することにより、得られる吸水性樹脂前駆体の吸収倍率や可溶性成分呈が制御される。吸水性樹脂前駆体の吸収倍率は、好ましくは28g/g以上であり、より好ましくは30~60g/gであり、さらに好ましくは35~50g/gの範囲である。

[0070] また、本発明では従来の常識に反して、攪拌水可溶性成分呈の多い吸水性樹脂を使用する。よって、表面架橋されていない吸水性樹脂前駆体の攪拌水可溶性成分呈は、好ましくは15~60質呈%であり、より好ましくは18~60質呈%であり、さらに好ましくは20~60質呈%であり、特に好ましくは22~50質呈%である。水可溶性成分呈が少ないと本発明の吸水剤が得られず、また、多すぎると耐久性等に劣る場合がある。

[0071] 吸収倍率および攪拌水可溶性成分呈が上述の好ましい(比較的多めの)範囲に制御された吸水性樹脂前駆体を得る、好ましい方法の例としては、例えば、下記の(有)~(iii)が挙げられる。

[0072] (有) 単呈体濃度30~80質呈%比較的高めの濃度で、かつ、内部架橋剤呈0~0.05モル%と比較的少なめの内部架橋剤呈で重合させる方法;

(ii) 単呈体濃度30質呈%未満と比較的低めの濃度で、内部架橋剤呈0.1~5モル%と比較的高めの内部架橋剤呈で重合させ、かつ、200~300℃と比較的高めの温度で乾燥する方法;

(iii) 上記(有)および(ii)の方法に、さらに連鎖移動剤を単呈体に対して5質呈%以

下の最で含む単呈体を重合させる方法（例えば米国特許第5185413号、米国特許第6335406号等）。

[0073] (9) 表面架橋

本発明の吸水剤を構成する吸水性樹脂は、上記で得られた吸水性樹脂前駆体の粒子を、表面架橋剤の存在下、表面架橋処理することによって得られる。

[0074] 好適な表面架橋剤としては、例えば、オキサゾリン化合物（米国特許第6297319号明細書）、ビニルエーテル化合物（米国特許第6372852号明細書）、エポキシ化合物（米国特許第625488号明細書）、オキセタン化合物（米国特許第6809158号明細書）、多価アルコール化合物（米国特許第4734478号明細書）、ポリアミドポリアミン-エピハロ付加物（米国特許第4755562号明細書及び同第4824901号明細書）、ヒドロキシアクリルアミド化合物（米国特許第6239230号明細書）、オキサゾリジノン化合物（米国特許第6559239号明細書）、ビスまたはポリ-オキサゾリジノン化合物（米国特許第6472478号明細書）、2-オキソテトラヒドロ-1,3-オキサゾリジン化合物（米国特許第6657015号明細書）、アルキレンカーボネート化合物（米国特許第5672633号明細書）等の1種または2種以上が挙げられる。また、これらの表面架橋剤にアルミニウム塩等の水溶性カチオン（米国特許第6605673号明細書及び同第6620899号明細書）を併用してもよく、アルカリ金属塩（米国特許出願公開第2004/106745号明細書）、有機酸や無機酸（米国特許第5610208号明細書）等を併用してもよい。また、UV等の活性エネルギー線を用いて吸水性樹脂前駆体を表面架橋してもよく（米国特許第7201941号明細書）、吸水性樹脂の表面で単呈体の重合を⁷行い、表面架橋（米国特許出願公開第2005/48221号明細書）としてもよい。

[0075] これらの中でも多価アルコール化合物、多価エポキシ化合物、多価アミン化合物またはそれらの塩、アルキレンカーボネート化合物、多価金属塩が好ましく用いられる。

[0076] 表面架橋剤としては、例えば、加熱による脱水反応または付加反応により吸水性樹脂前駆体の有する⁸カルボキシ基と共有結合を形成する共有結合性架橋剤が挙げられる。具体的には、有機系表面架橋剤である（ジ、トリ、テトラ、ポリ）エチレングリコール、（ジ、ポリ）プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル

ー1, 3ーペンタンジオール、(ポリ)グリセリン、2ーブテンー1, 4ージオール、1, 4ーブタンジオール、1, 3ーブタンジオール、1, 5ーペンタンジオール、1, 6ーヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ジまたはトリエタノールアミン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ジ、ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、(ジ、ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；1, 2ーエチレンビスオキサゾ比_n等の多価オキサゾ比_n化合物_コ, 3ージオキサランー2ーオン等のアルキレンカーボネート化合物が挙げられる。

[0077] また、吸水性樹脂前駆体の有するカルボキシル某との塩交換によりイオン結合を形成するイオン結合性表面架橋剤が、表面架橋剤として用いられてもよい。具体的には、無機系表面架橋剤(無機イオン結合性表面架橋剤)である硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、塩_ヒアルミニウム、塩_ヒマグネシウム、塩_ヒカルシウム、塩_ヒ酸化ジルコニウム8水和物、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、炭酸ジルコニウムナトリウム、硫酸ジルコニウム水和物、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、チタントリエタノールアミネート、チタンラクテート等の多価金属化合物等が挙げられる。

[0078] さらに、本発明で用いられる表面架橋剤としては、ポリアリルアミン、ポリビニルアミン等の多価アミン化合物や、ポリエチレンイミン等の有機高分子ポリカチオン等(好ましくは重平均分子量2000以上)も挙げられるが、有機高分子ポリカチオンを表面架橋剤として用いる場合には、後述する表面架橋温度に応じて、共有結合性表面架橋またはイオン結合性表面架橋が適宜選択される。

[0079] 表面架橋剤の最としては、吸水性樹脂前駆体100質量部に対して0.01~10質量部用いるのが好ましく、0.5~5質量部用いるのがより好ましい。表面架橋剤の最が0.01質量部未満の場合には、通液性が低下する場合がある。10質量部を越えて使用すると、吸収倍率が極端に低下する場合がある。

[0080] (10)好ましい表面架橋方法の一例

本発明の他の形態は、本発明の吸水剤を得るための好ましい製造方法に関する。ただし、本発明の吸水剤が当該製造方法により製造されるもののみに限定されること

はない。すなわち、本発明は、アクリル酸および／またはその塩を含む不飽和単呈体を重合させて、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂前駆体を得る重合工程と、表面架橋剤を含む表面架橋剤水溶液を用いて、得られた前記ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂前駆体の粒子に表面架橋処理を施す表面架橋工程とを含み、前記表面架橋工程を複数回行い、複数回のうちの任意の連続する2回の表面架橋工程における前記表面架橋剤水溶液における水の含有量（対ポリマー質量比）が2倍を超えて異なる、粒子状吸水剤の製造方法を提供する。

[0081] 本形態の製造方法では、表面架橋工程が複数回行なわれる。表面架橋工程の回数は複数回であれば特に制限はないが、設備コストに対する本発明の効果を考慮すると、好ましくは2～5回であり、より好ましくは2～3回であり、特に好ましくは2回である。ここで、複数回の表面架橋工程において、用いられる表面架橋剤はそれぞれ同一であってもよい、異なるものでもよい。表面架橋工程は、具体的には、表面架橋されていない吸水性樹脂前駆体または表面架橋された吸水性樹脂前駆体（吸水性樹脂前駆体が1回以上表面架橋処理されたもの；以下、単に「吸水性樹脂前駆体」とも称する）に表面架橋剤を添加し、これを加熱することにより行なわれる。

[0082] 本形態の製造方法によれば、上述したような表面架橋工程を複数回繰り返すことにより、架橋密度が内部より高くなっている表面架橋層を、ポリマー粒子の表面の広範囲に均一な厚みで存在させることが可能となる。その結果、最終的に得られる吸水剤の長時間経過後の吸収倍率の低下が抑制され、戻り量が低減される。なお、複数回の表面架橋工程において添加される表面架橋剤の全量を一度に添加して表面架橋工程を1回のみ行なうと、表面架橋層が部分的に厚くなるなどの問題が生じる。

[0083] また、表面架橋剤の添加工程においては、2回以上に分けて混合した後、加熱してもよいが、本発明の効果をj得るには添加および加熱の工程を繰り返すことが必要である。

[0084] 本発明での表面架橋における加熱工程では、共有結合性（有機系）表面架橋剤を用いる場合には、吸水性能の観点から、吸水性樹脂前駆体の粉温を、好ましくは80～300℃、より好ましくは120～250℃、さらに好ましくは150～230℃の範囲に制御するとよい。

[0085] また、本発明での表面架橋における加熱工程でイオン結合性（無機系）表面架橋剤を用いる場合には、吸水性能の観点から、吸水性樹脂前駆体の粉温を、好ましくは40～120℃、より好ましくは50～100℃、さらに好ましくは50～80℃の範囲に制御するとよい。

[0086] 本形態の製造方法においては、複数回の表面架橋工程のうち、任意の連続する2つの表面架橋工程において用いられる表面架橋剤水溶液における水の含有量は、2倍を超えて典なり、好ましくは2倍を超えて6倍以下、より好ましくは2.5～5.5倍、さらに好ましくは3～5.5倍、特に好ましくは3～5倍典なる。ここで、表面架橋剤水溶液における水の含有量は、表面架橋剤水溶液により処理されるポリマー（吸水性樹脂前駆体）に対する質呈比として求められる値である。このように処理液中の水の含有量が2倍を超えて典なると、厚みが薄くかつ密度が高い表面架橋屑と厚みが厚くかつ密度が低い表面架橋屑とを併せもった多層的な表面架橋屑が形成され、これにより長時間経過後の吸収倍率の低下が抑制されると共にゲル屑拡散性にも優れた吸水剤が得られるものと推定される。

[0087] なお、本発明の表面架橋工程においては、初回に多価金属化合物などのイオン結合性表面架橋剤を使用すると、吸水性樹脂前駆体の表面に金属イオン架橋が高密度で形成され、そのため所望の表面架橋屑を形成できないおそれがあるため好ましくない。

[0088] 上述した連続する2つの表面架橋工程のうち、いずれにおける水の最が多くてもよい。例えば、2回の表面架橋工程を行なう場合に、いずれか一方（水の最が少ない方）の表面架橋工程において用いられる表面架橋剤水溶液中の水の最が吸水性樹脂前駆体100質呈部に対して0.1質呈部である場合には、他方（水の最が多い方）の表面架橋工程において用いられる表面架橋剤水溶液中の水の最を吸水性樹脂前駆体100質呈部に対して0.2質呈部以上（好ましくは0.2～0.6質呈部）とすればよい。

[0089] 表面架橋剤水溶液中の水の絶対量は特に制限されないが、いずれか一方（水の最が少ない方）の表面架橋工程に用いられる表面架橋剤水溶液中の水の最は、吸水性樹脂前駆体100質呈部に対して、好ましくは0.1～3質呈部、より好ましくは0.

1 ～2質呈部、さらに好ましくは0.3 ～1質呈部である。また、他方（水の最が多い方）の表面架橋工程に用いられる表面架橋剤水溶液中の水の最は、吸水性樹脂前駆体100質呈部に対して、好ましくは0.5 ～7質呈部、より好ましくは0.5 ～5質呈部である。

[0090] さらに、3回以上の表面架橋工程が行なわれる実施形態では、初めの2回の表面架橋工程において表面架橋剤水溶液中の水の最を上述した範囲に調整するとよい。この際、3回目以降の表面架橋工程において用いられる表面架橋剤水溶液中の水の最は特に制限されないが、吸水性樹脂前駆体100質呈部に対して、好ましくは0.01 ～1質呈部であり、より好ましくは0.05 ～1質呈部であり、さらに好ましくは0.1 ～1質呈部である。

[0091] なお、吸水性樹脂に対して表面架橋処理を2回施す技術は、米国特許第5797893号明細書や米国特許第5672633号明細書に開示されている。しかしながら、かかる従来技術では、水の最の変化や可溶性成分呈の開示がなく、本発明の吸水剤が得られない。

[0092] さらに、複数回行われる加熱架橋工程において使用される水の総呈は、1度も表面架橋されていない吸水性樹脂前駆体100質呈%に対して1 ～10質呈%であることが好ましく、1 ～5質呈%であることが最も好ましい。吸水性樹脂前駆体100質呈%に対して水の総呈が1 ～10質呈%である場合、吸水性樹脂の表面に表面架橋剤水溶液が十分に浸透して、適切な厚みおよび密度を有する多層的な表面架橋層が形成される。

[0093] また、他の好ましい実施形態では、少なくとも1回の表面架橋工程には多価アルコール化合物や多価エポキシ化合物などの共有結合性（有機系）表面架橋剤を用い、別の少なくとも1回の表面架橋には多価金属化合物などのイオン結合性（無機系）表面架橋剤を用いることが好ましい。より好ましくは、複数回の表面架橋工程のうち、初回または途中の回の（換言すれば、最終の表面架橋工程以外の）表面架橋工程に共有結合性（有機系）表面架橋剤を用い、最終の表面架橋工程においてイオン結合性（無機系）表面架橋剤を用いる。かような形態によれば、ゲル層拡散性が向上する。

[0094] また、本形態の製造方法において、ゲル屑拡散性に優れるという観点からは、表面架橋工程において、初回の表面架橋処理が施される吸水性樹脂前駆体の含水率は、吸水性樹脂前駆体100質量%に対して、好ましくは0.1～30質量%であり、より好ましくは1～20質量%であり、さらに好ましくは1～10質量%である。また、2回目以降の表面架橋処理が施される吸水性樹脂前駆体の含水率は、より少なめが好ましく、吸水性樹脂前駆体の全量に対して、好ましくは0.1～10質量%であり、より好ましくは0.1～5質量%であり、さらに好ましくは0.1～3質量%である。

[0095] 複数回の表面架橋工程の間の時間は特に制限されないが、ある回の表面架橋工程(加熱工程)の終了後、好ましくは0.01～10分以内、より好ましくは0.5～5分以内、さらに好ましくは1～3分以内に、次の表面架橋剤添加工程を行うことが好ましい。かような形態によれば、続けて表面架橋処理される吸水性樹脂前駆体の温度が低下せず、吸水性樹脂前駆体の表面の内側への浸透性、および取り扱い性が良好であるという利点がある。

[0096] なお、本発明の吸水剤を得る上では、吸水性樹脂前駆体および表面架橋された吸水性樹脂前駆体の少なくとも一方、好ましくは双方が、下記(d)～(h)を満たすことが好ましい：

(d) 質量平均粒子径(D50)が200～600nmである；

(e) 粒子径何IS標準篩で150nm未満の粒子の含有率が0～5質量%である；

(f) 粒子径何IS標準篩で850nm以上の粒子の含有率が0～5質量%である；

(g) 無加圧下吸収倍率が28g/g以上である；

(h) 攪拌水可溶性成分量が15～60質量%である。

[0097] 吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際には、必要に応じて、溶媒として親水性有機溶媒を用いてもよい。該親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、アルコキシポリエチレングリコール等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。親水性有機溶媒の使用量は、吸水性樹脂の種類

や粒径等にもよるが、表面架橋処理が施される吸水性樹脂前駆体100質量%に対して20質量%以下が好ましく、0.1～10質量%の範囲内がより好ましい。

[0098] そして、吸水性樹脂前駆体と表面架橋剤とを混合する方法は特に限定されるものではないが、水および／または親水性有機溶媒に溶解させた表面架橋剤を、処理物に直接、噴霧または滴下して混合する方法が好ましい。

[0099] 吸水性樹脂前駆体と表面架橋剤を混合する際に用いられる混合装置は、両者を均一かつ確実に混合するために、大きな混合力を備えていることが望ましい。前記混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリー型混合機、流動型炉ロータリーディスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉砕型ニーダー、回伝式混合機、スクリー型押出機、タービュライザー等が好適である。

[0100] 吸水性樹脂前駆体と表面架橋剤との混合物は架橋反応のために加熱する。加熱温度は適宜選択すればよいが、熱媒温度が好ましくは150～250℃、より好ましくは180～210℃の範囲である。また、加熱時間は好ましくは1分間～2時間であり、加熱温度と加熱時間の細み合わせの好適例として、180℃で0.1～1.5時間、200℃で0.1～1時間等の例がある。

[0101] (11)造粒

本発明においては、複数回の表面架橋工程を経て得られたポリマー（以下、単に「表面架橋吸水性樹脂」とも称する）を造粒することが好ましい。造粒することにより、吸水性樹脂粒子または吸水剤の質量平均粒子径を増大させる（例えば、1.01倍以上、好ましくは1.05～5倍に増大させる）ことができ、例えば微粉などの75μm未満の粒子径の量を低減させることが可能となる。また、造粒により得られる粒子（造粒粒子）は一次粒子が2つ以上結合した状態（好ましくは、葡萄の房状）となる。かような形状は、例えば光学顕微鏡や電子顕微鏡により確認される。

[0102] 造粒には、例えば水および必要に応じて親水性有機溶媒を用い、これらの溶媒を表面架橋吸水性樹脂と混合した後、得られた混合物を加熱することが好ましい。造粒の際に使用される水の量は、造粒される表面架橋吸水性樹脂の含水率にもよるが、表面架橋吸水性樹脂の固形分100質量%に対し、通常は0.5～20質量%であり

、好ましくは0.5～10質量%である。親水性有機溶媒の添加量は、表面架橋吸水性樹脂と水との混合物100質量%に対して、通常は0～10質量%であり、好ましくは0～5質量%であり、より好ましくは0～3質量%である。親水性有機溶媒を用いると、混合性が高まり、良好な造粒物が得られるという利点がある。親水性有機溶媒の添加時の温度としては、混合性を考慮すると好ましくは0～80℃であり、より好ましくは40～70℃である。また、親水性有機溶媒の添加形態は特に制限されないが、親水性有機溶媒を吸水性樹脂と水との混合物に噴霧または滴下する方法が好ましく、噴霧する方法がより好ましい。噴霧される液滴の大きさは、1～300 μ mが好ましく、1～200 μ mがより好ましい。

[0103] 加熱時間は、1分～2時間の範囲内が好ましい。水添加と加熱とは同一の装置で行なってもよく、別の装置で行なってもよい。加熱時に、温度および含水率が制御できるのであれば、撹拌してもよく、静置（無撹拌）でもよいが、静置（無撹拌）によって硬化（弱いブロック状）するのが好ましい。水を添加した表面架橋吸水性樹脂を1～100cm、さらには5～80cm、特に10～70cm程度に積層して加熱することで、硬化するのが好ましい。硬化された表面架橋吸水性樹脂は、次いで粉砕、好ましくはさらに分級され、目的とする吸水剤を構成する吸水性樹脂が得られる。

[0104] (12) 吸水剤の形状

本発明の吸水剤は、吸水特性から粒子状であることが好ましく、質量平均粒子径（ D_{50} ）が200～600 μ mの範囲であることが好ましく、200～550 μ mの範囲であることがより好ましく、250～500 μ mの範囲であることがさらに好ましい。また、JIS標準篩150 μ m未満の粒子が少ないほどよく、通常0～5質量%、好ましくは0～3質量%、特に好ましくは0～1質量%である。さらに、JIS標準篩で850 μ m以上の粒子が少ないほどよく、通常0～5質量%、好ましくは0～3質量%、特に好ましくは0～1質量%である。その比重（米国特許第6562879号明細書に記載の方法で規定）は0.30～0.90(g/cm³)であり、好ましくは0.60～0.80(g/cm³)であり、より好ましくは0.65～0.75(g/cm³)である。

[0105] 粒子状吸水剤の形状は、特定の形状に制限されず、球状、略球状、（粉砕物である）不定形破砕状、棒状、多面体状、ソーセージ状（例；米国特許第4973632号明

細菩)、雛を有する粒子(例;米国特許第5744564号明細菩)等が挙げられる。それらは一次粒子(single particle)でもよく、造粒粒子でもよく、これらの混合物でもよい。また、粒子は発泡した多孔質でもよい。好ましい形状としては、不定形破仲状の一次粒子または造粒物の形状が挙げられ、特に好ましい形状としては、球状の一次粒子またはその造粒物の形状が挙げられる。

[0106] (13)添加剤

本発明の粒子状吸水剤は、各種の添加剤を含むうる。

[0107] 例えば、本発明の粒子状吸水剤は、流動性付与剤を含むことが好ましい。流動性付与剤と吸水性樹脂との混合方法は、表面架橋の前または後でドライブレンドしてもよく、ドライブレンドした後に上述の造粒をしてもよく、造粒して得られた吸水剤をほぐすときに流動性付与剤を添加することにしてもよい。

[0108] 流動性付与剤としては、例えば、平均粒子径が100 μ m以下(好ましくは50 μ m以下)の水不溶性無機粉末が挙げられる。水不溶性無機粉末としては、吸水剤が水性液体と接触した際に吸水剤の粒子同士が密着するのを抑制し、水性液体の流れをよくするものであれば特に限定されるものではない。ペントナイト、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム等の無機系微粒子が、本発明の吸水性樹脂のように、無加圧下吸収倍率を大きくし、ゲル強度を弱くしている場合に、吸水剤の加圧通液性を向上させるため好ましい。

[0109] 吸水性樹脂と流動性付与剤との含有量の割合は、吸水性樹脂100質量%に対して、好ましくは0.05～5質量%であり、より好ましくは0.3～1.0質量%であり、さらに好ましくは0.3～1.0質量%である。流動性付与剤の含有量が0.05質量%以上であれば、後述する適正な拡散吸収指数が得られるため、好ましい。また、流動性付与剤の含有量が5質量%以下であれば、吸収性物品の吸水特性の低下が抑制されるため、好ましい。

[0110] 本発明の粒子状吸水剤は、好ましくは水を含む。含まれる水の量は、上述した乾燥処理によって制御してもよく、七、表面架橋後や造粒後に水を添加することによって制御してもよい。粒子状吸水剤における水の含有量は、吸水性樹脂100質量%に対して、好ましくは0.1～15質量%であり、より好ましくは1～10質量%であり、さらに好

ましくは2～6質量%である。水の含有量が0.1質量%以上であれば、吸水速度および耐衝撃性に優れるため、好ましい。一方、水の含有量が15質量%以下であれば、吸収倍卒の低下が抑制される。なお、上述した水の含有量の値は、吸水性樹脂を180℃にて3時間加熱処理した際の乾燥減量として定義される。

[0111] また、本発明の粒子状吸水剤は、添加剤としてキレート剤を含むことが好ましい。キレート剤の添加によって、耐尿劣化や耐着色防止に優れる吸水剤が得られる。

[0112] 本発明においてキレート剤、特にアミノ多価カルボン酸の使用量は、主成分である表面架橋吸水性樹脂100質量%に対して微量成分、通常0.00001～10質量%であり、好ましくは0.0001～1質量%であり、さらに好ましくは0.002～0.1質量%である。使用量が10質量%以下であれば、使用に見合う効果が得られ経済的であり、吸収量の低下といった問題の発生も抑制される。また、使用量が0.00001質量%以上であれば、添加効果が十分に得られる。

[0113] 用いられるキレート剤は高分子または非高分子キレート剤、好ましくは非高分子キレート剤（例えば、分子量または質量平均分子量が40～2000、好ましくは60～1000、より好ましくは100～500のもの）を主体またはその重合体に添加してもよい。好ましいキレート剤としてはアミノカルボン酸（塩）が挙げられ、そのカルホキシル基の数は好ましくは2～20個であり、より好ましくは4～10個であり、さらに好ましくは5～8個である。

[0114] アミノカルボン酸系キレート剤としては、例えば、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、シエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、trans-1,2-シアミノシクロヘキサジン四酢酸、ヒス(2-ヒドロキシエチル)クリシン、シアミノプロパノール四酢酸、エチレンジアミン-2-プロピオン酸、クリコールエーテルシアミン四酢酸、ヒス(2-ヒドロキシヘンシル)エチレンジアミン二酢酸およびこれらの塩等が例示される。

[0115] リン酸系キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン-N,N'-シ(メチレンホスフィン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスフィン酸)、ニトリロ酢酸-シ(メチレンホスフィン酸)、ニトリロシ酢酸-(メチレンホスフィン酸)、ニトリロ酢酸-は-プロピオ

ン酸－メチレンホスホン酸、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、シクロヘキサンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン－N, N'－ジ酢酸－N, N'－ジ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン－N, N'－ジ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ポリメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、1－ヒドロキシエチリデンジホスホン酸、およびこれらの塩等のリン化合物が例示される。

[0116] また、本発明の粒子状吸水剤は、キレート剤および流動性付与剤を上記の範囲で含むことで、耐久性(尿劣化防止)および着色防止効果を示すという点でも好ましい。

[0117] 本発明の粒子状吸水剤は、さらに、必要に応じて、消臭剤、抗菌剤、香料、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、親水性高分子、パラフィン等の疎水性高分子、ポリエチレンやポリプロピレン等の熱可塑性樹脂を、吸水性樹脂100質量%に対して、好ましくは0～20質量%、より好ましくは0.001～10質量%含有してもよい。

[0118] (14) 吸水剤の物性

本発明の他の形態によれば新規な粒子状吸水剤もまた、提供される。すなわち、本発明は、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂を主成分とし、無加圧下吸収倍率が28g/g以上である粒子状吸水剤であって、

下記(a)～(c)を満たすことを特徴とする、粒子状吸水剤を提供する：

(a) 攪拌水可溶性成分呈が15～60質量%である；

(b) 攪拌水可溶性成分量と静置水可溶性成分量との差(攪拌水可溶性成分量－静置水可溶性成分呈)が15～50質量%である；

(c) 拡散吸収指数が1.40～10.0g/g/minである；

ただし、攪拌水可溶性成分呈は、生理食塩水に対する攪拌下、16時間後の溶出高分子呈を表し、静置水可溶性成分呈は、生理食塩水に対する静置下、16時間後の溶出高分子呈を表す。

[0119] 以上の物性値を満たす吸水剤は、長時間経過後の吸収倍率の低下が抑制され、戻り呈が低減されている。そして、この吸水剤を、その含有呈を高くした状態で吸収性物品に用いても、一度に添加された多呈の水性液体を素早く吸収して拡散させることができ、長時間経過しても吸収特性が保持され、水性液体が逆戻りしないれづ

利点がある。

[0120] (a) について言えは、本発明の粒子状吸水剤の攪拌水可溶性成分呈は、15 ～60 質呈%であり、好ましくは18 ～50 質呈%であり、さらに好ましくは20 ～40 質呈%であり、特に好ましくは22 ～35 質呈%である。粒子状吸水剤の攪拌水可溶性成分呈が15 質呈%未満であったり、60 質呈%を超えたりすると、長時間経過後に吸水剤の吸収倍率が低下する虞がある。

[0121] また、(b) について言えは、本発明の粒子状吸水剤の(水可溶性成分呈－静置水可溶性成分呈)の値は、15 ～50 質呈%であり、好ましくは20 ～50 質呈%であり、より好ましくは25 ～50 質呈%である。この値が15 質呈%未満であると、長時間経過後、吸水剤の吸収倍率が低下する虞がある。一方、この値が50 質呈%を超えることは現実的ではない。なお、静置水可溶性成分呈は攪拌せずに側定されるため、攪拌水可溶性成分呈よりも少なく、よって上述した差の値は必ず正の値となる。

[0122] 上述したように、本発明者らは、従来常識とされてきた吸水性樹脂の改良方向(加圧下や無加圧下の吸収倍率を高めて、水可溶性成分呈を低減し、ケル強度を高める等)では、水可溶性成分呈が少ないことが庄に災いし、長時間の使用を前提とするおむつに用いられる吸水剤(吸水性樹脂)の物性に悪影響を及ぼすことを見出した。そして、長時間の使用を前提とするおむつ用の吸水剤(吸水性樹脂)にあっては、従来の改良方向とは異なり、むしろ水可溶性成分呈が一定最以上であることが、長時間使用時における吸収量の向上には必要であることを見出したのである。なお、攪拌水可溶性成分呈(従来の水可溶性成分呈)が1 ～5%程度の吸水性樹脂は知られているが、かかる吸水性樹脂では静置水可溶性成分呈はさらに少ないため、その差は0 ～数質呈%となる。

[0123] (c) について言えは、本発明の粒子状吸水剤の拡散吸収指数は $1.40 \sim 1.0 \text{ g/g} / \text{min}$ であり、好ましくは $2.0 \sim 1.0 \text{ g/g} / \text{min}$ であり、より好ましくは $3.0 \sim 1.0 \text{ g/g} / \text{min}$ である。拡散吸収指数が $1.4 \text{ g/g} / \text{min}$ 未満であると、吸水性物品に用いたときに優れた吸収特性が得られない虞がある。一方、拡散吸収指数が $1.0 \text{ g/g} / \text{min}$ を超えることは現実的ではない。なお、拡散吸収指数とは、荷重 $1. \text{ gkPa}$ での拡散吸収倍率(g/g)の1分当たりの最大増加量($\text{g/g} / \text{min}$)として定義され、米回特許

第5797893号明細書や米回特許第576 008 0号明細書に準して側定される加圧下の横向け吸収の指枠である。

[0124] 本発明の粒子状吸水剤のその他の物性について特に制限はないが、無加圧下吸収倍率(GV)は、好ましくは 28g/g 以上であり、より好ましくは 30g/g 以上であり、さらに好ましくは 33g/g 以上である。この無加圧下吸収倍率が 28g/g 未満であると、オムツ等の吸収性物品に使用した場合に十分な吸収性能が得られない虞がある。なお、当該無加圧下吸収倍率の値は高いほど好ましいが、他の物性とのバランスや製造コストから、適当は 45g/g 以下、さらには 40g/g 以下、特に 38g/g 以下程度で十分である。

[0125] 本発明の吸水剤の生理食塩水に対する 1.8kPa 加圧下(荷重下)での加圧下吸収倍率(AAP 1.8kPa)は、好ましくは 20g/g 以上であり、より好ましくは 25g/g 以上である。また、 4.8kPa 加圧下(荷重下)での加圧下吸収倍率(AAP 4.8kPa)は、好ましくは 10g/g 以上であり、より好ましくは 15g/g 以上である。前記加圧下吸収倍率が低い場合、本発明の効果が発揮できないおそれがある。なお、上限は高いほど好ましいが、他の物性とのバランスや製造コストから、 40g/g 以下、特に 35g/g 程度で十分である。

[0126] (15) 吸収性物品

本発明の吸水剤の用途は特に限定されないが、好ましくは、吸収体および吸収性物品に使用される。

[0127] 吸収体は、吸水剤を用いて得られる。ここで、吸収体とは、吸水剤と親水性繊維とを主成分として成型された吸収材のことをいう。本発明において、この吸水剤と親水性繊維との合計質量に対する吸水剤の含有量(コア濃度)は特に制限されないが、好ましくは $40\sim 100\text{質量}\%$ であり、より好ましくは $50\sim 90\text{質量}\%$ であり、特に好ましくは $60\sim 80\text{質量}\%$ である。

[0128] 本発明の吸水剤は適被性が良好であるので、これを吸収体に用いた場合に、親水性繊維の含有量を減し、吸水剤の含有量を $40\text{質量}\%$ 以上にしても良好な被拡散性が得られる。その結果、一度に不加された多量の水性被体を素早く吸収して拡散させることかでき、長時間経過しても吸収特性が維持され、水性被体が戻りしない。

従って、本発明の吸水剤を用いた吸収体は薄型化が図られる。

[0129] 本発明の吸収性物品は、前記吸収体、液透過性を有する表面シート、および液不透過性を有する背面シートを備える。本発明の吸水剤は、失禁パット等の他の衛生材料にも適用できる。

[0130] 本発明の吸収性物品は、一度に添加された多量の水性液体を素早く吸収して拡散させることができ、長時間経過しても吸収特性が維持され、水性液体が逆戻りしない。戻り最も少なく、ドライ感が良好であるので、装着している本人、介護者の負担も軽減する。

[0131] 本発明の吸収性物品は、さらに、後述する長時間吸収量が270g以上であることが好ましい。長時間吸収量が270g以上である場合、装着者の装着感が良好であり、液漏れおよびかぶれの発生が抑制される。

実施例

[0132] 以下、実施例を用いて本発明をより詳細に説明するが、本発明の技術的範囲が下記の実施例のみに制限されることはない。なお、吸水性樹脂、粒子状吸水剤（吸水剤）、吸収性物品の物性は以下の方法で測定した。

[0133] （測定条件）25℃ \pm 2℃、相対湿度50%RH

（測定液）生理食塩水である0.9質量%塩化ナトリウム水溶液

（おむつ）おむつ中等の吸水剤が吸湿している場合には、適宜、減圧乾燥（例えば、60～80℃で16時間程度乾燥）し、吸水剤の含水率を平衡（5質量%前後、2～8質量%）になるまで乾燥した後に物性を測定する。

[0134] なお、以下の実施例の欄に記載の方法に関して、「吸水剤」との語を用いて記載される方法は、吸水剤のほか、吸水性樹脂前駆体や吸水剤樹脂にも適用されるものとする。よって、以下の記載では、特に理由のない限り「吸水剤」との語を用いて記載する。

[0135] （1）無加圧下吸収倍率（GV）

吸水剤0.20gを不織布（南回パルプ工業株式会社製 ヒートロンペーパー GS-22）製の袋（60mm X 60mm）に均一に入れてシールした後、生理食塩水中に30分間浸漬した。その後袋を引き上げ、遠心分離機（株式会社コクザン社製、遠心機：型

式 H-122) を用いて25 0Gで3分間水切りを行った後、袋の質呈W1 (g)を測定した。また、同様の操作を吸水剤を用いずに行い、その際の質呈W0 (g)を測定した。そして、これらW1およびW0から、次式に従って無加圧下吸収倍率 (g/g)を算出した。

[0136] [数1]

$$\text{無加圧下吸収倍率 (GV) (g/g)} = \frac{(W1 (g) - W0 (g))}{\text{吸水剤の質量 (g)}} - 1$$

[0137] (2)加圧下吸収倍率(AAP1. gkPa)

米国特許第6 071 976 号明細書に準じて、生理食塩水に対する5 0g/cm²(AAP1. gkPa)での加圧下吸収倍率(6 0分値)を求めた。

[0138] すなわち、内径6 0mmのプラスチック製支持円筒の底に吸水剤0. 9 0gを均一に散布し、その上に、吸水剤に対して1. gkPa(0. 3psi)の荷重を均一に加えて1時間での吸水呈を求めた。その後、測定装置一式を持ち上げ、その質呈Wb (g)を測定した。そして、測定前の測定装置一式の質呈Waおよび上記で求めたWbから、次式に従って加圧下吸収倍率 (g/g)を算出した。

[0139] [数2]

$$\text{加圧下吸収倍率 (AAP1. gkPa) (g/g)} = \frac{(Wb (g) - Wa (g))}{\text{吸水剤の質量 ((0. 9 0) g)}}$$

[0140] (3)加圧下吸収倍率(AAP4. 8kPa)

吸水剤に対して4. 8kPa(0. 7psi)の荷重を加える他は、前記AAP1. gkPaと同様にして、加圧下吸収倍率(AAP4. 8kPa)を求めた。

[0141] (4)質呈平均粒子径(D50)及び対数標準偏差(σζ)

国際公開第2 005/ 092956 号パンフ_レットに準じて、吸水剤1 0g_毎IS標準篩で分級することで粒度分布およびその対数標準偏差(σζ)を求めた。すなわち、吸水剤を目開き85 0_μm、5 00_μm、3 00_μm、15 0_μm、1 06_μm_毎IS標準ふるいで篩い分けし、残留百分率Rを対数確率紙にプロットした。これにより、質呈平均粒子径(D50)を読み取った。また、粒度分布の対数標準偏差(σζ)は次式に従って算出した。

[0142] [数3]

$$\sigma \zeta = 0.5 \times \ln (X2 / X1)$$

(X1はR=84.1質量%のときの粒子径であり、X2は15.9質量%のときの粒子径である)

[0143] (5) 攪件水可溶性成分呈(従来の16時間水可溶性成分呈:攪件Extr.)

国際公開第2005/092956号パンフレットに準じて、従来法での水可溶性成分呈(攪件水可溶性成分呈)を測定した。

[0144] すなわち、250ml容器(株式会社テラオカ製のバックエース)に生理食塩水を184.3g測り取り、その中に吸水剤1.00gを加え、テフロン(登録商標)製のスターラーチップ(長さ35mm、太さ7mm、棒状)を用いて、600rpmの攪件速度で16時間攪件することにより、吸水剤を構成する吸水性樹脂中の水可溶性成分を抽出した。この抽出血を濾紙1枚(ADVANTEC東洋株式会社、品名山Is P 3801、No.2)、厚さ0.26mm、保留粒子径5 μ m)を用いて濾過することにより、得られた濾液の50.0gを測り取って測定溶液とした。

[0145] 始めに生理食塩水だけを、まず、0.1NのNaOH水溶液でpH10まで滴定し、その後、0.1NのHCl水溶液でpH2.7まで滴定して空滴定最([bNaOH]ml、[bHCl]ml)を得た。

[0146] 同様の滴定操作を測定溶液についても行うことにより滴定最([NaOH]ml、[HCl]ml)を求めた。

[0147] 例えば、既知呈のアクリル酸とそのナトリウム塩からなる吸水性樹脂の場合、そのモノマーの平均分子呈と前記操作により得られた滴定最とをもとに、吸水剤中の攪件水可溶性成分呈を以下の計算式により算出することができる。未知呈の場合は滴定により求めた中和率を用いてモノマーの平均分子呈を算出する。なお、酸基を含有しない吸水性樹脂の場合は、濾液の質呈より測定する。

[0148] [数4]

$$\begin{aligned} \text{攪件水可溶性成分量 (質量\%)} &= \\ &0.1 \times (\text{平均分子量}) \times 184.3 \times 100 \times ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}]) / \\ &1000 / 1.0 / 50.0 \\ \text{中和率 (モル\%)} &= (1 - (([\text{NaOH}] - [\text{bNaOH}]) / \\ &([\text{HCl}] - [\text{bHCl}])) \times 100 \end{aligned}$$

[0149] (6) 静置水可溶性成分呈(静置Extr.)

生理食塩水中に吸水剤1.00gを加え、16時間、攪拌せずに静置した他は、前記攪拌水可溶性成分呈と同様にして、静置水可溶性成分呈を求めた。

[0150] (7) 拡散吸収指数

上述した米回特許第5797893号明細書に準じて、図1～図3に示す装置を用いて荷重 $20\text{g}/\text{cm}^2$ (1.96kPa)での拡散吸収指数を求めた。図1は、本発明の吸水剤の拡散吸収指数の側定に用いる側定装置を示す概略断面図であり、図2は、前記側定装置の要部を示す断面図であり、図3は、前記側定装置における生理食塩水の拡散方向を説明する説明図である。側定方法について以下に説明する。

[0151] まず、図1の容器2に所定量の生理食塩水12を入れる、容器2に外気吸入パイプ3を嵌入する、等の所定の準備動作を行った。次に、ガラスフィルタ6上に濾紙7を載置し、この濾紙7上にシート8を、その開口部がガラスフィルタ6の中心部に位置するようにして載置した。一方、これら載置動作に並行して、支持円筒9内部、即ち、企網10上に吸水剤1.5gを均一に撒布し、この吸水剤上に垂り11を載置した。

[0152] 次に、図2のシート8上に、企網10、つまり、吸水剤および垂り11を載置した前記支持円筒9を、その中心部がガラスフィルタ6の中心部に一致するようにして載置した。

[0153] そして、シート8上に支持円筒9を載置した時点から、60分間にわたって吸水剤が吸収した生理食塩水12の質呈(g)を、天秤1を用いて側定した。なお、図2および図3に示すように、生理食塩水12は、シート8の開口部を通過した後、吸水剤の横方向(図中、矢印で示す)にほぼ均一に拡散しながら、吸水剤に吸収された。

[0154] 拡散吸収指数は、前記の側定装置を用い、シート8上に支持円筒9を載置した時点から、吸水剤が60分間かけて吸収していく生理食塩水12の質呈を、天秤1を用いて経時的に側定することによって求めた。つまり、天秤1を用いて生理食塩水12の質呈を分卓位、より好ましくは秒卓位で側定し、これら側定結果から、1分あたり最大吸収呈を求め、その値を拡散吸収指数($\text{g}/\text{g}/\text{min}$)とした。

[0155] (8) 長時間吸収呈(吸収性物品の性能評価 キューピー人形テスト)

上述した米回特許第5797893号明細書に準じて、吸水剤および木材粉仲パルプ

を均一にブレンドし、120mm X 400mmの大きさのウェブに成形した。ただし、当該文献におけるコア濃度は50質量%であるが、本実施例ではコア濃度を65質量%（吸水剤65質量%および木材粉仲パルプ35質量%）と高めに設定した。さらにこのウェブを2kg/cm²の圧力で5秒間プレスすることにより、坪呈が約0.047g/cm²の吸収体シートを得た。この吸収体シートを用いて作製された紙おむつを用い、キューピー人形テストを行なった。

[0156] なお、不透液性のポリプロピレンからなりいわゆるレグギャザーを有するバックシート（液不透過性シート）、前記吸収体シート、および、透液性のポリプロピレンからなるトップシート（液透過性シート）を両面テープを用いてこの順に互いに貼着すると共に、この貼着物に2つのいわゆるテープファスナーを取り付けることにより、吸収性物品（使い捨ておむつ）を得た。

[0157] 前記使い捨ておむつを上記文献と同様に、いわゆるキューピー人形（体長55cm、質量5kg）に装着し、この人形をうつ伏せ状態にした後、吸収性物品と人形との間にチューブを差し込み、人体において排尿を行う位置に相当する位置に、1回当たり50gの生理食塩水を、20分間隔で4回順次注入した。

[0158] そして、上記文献の測定方法において、5回目の注入を4回目の注入から16時間経過後に行なった。6回目以降は再び20分間隔で順次注入した。生理食塩水が吸収性物品に吸収されなくなると外部に洞れ出した時点で注入操作を終了し、この時まで注入した生理食塩水の合計量（g）を測定した。

[0159] 前記の測定を4回繰り返し、得られた4つの測定値の平均を求め、この値を吸収量（g）とした。吸収量が多いほど、吸収性物品の性能が良好であると評価した。

[0160] (9) 破棄試験

上記(8)で使用後の膨潤ゲルを野外に放置して、ゲルの形状を確認した。ゲルが溶解消滅した場合は○、そのままの形状を維持した場合は△、さらに、破棄が困難である場合は×とする。

[0161] (10) 含水率および固形分率

吸水剤1.00gを底面の直径が約50mmのアルミカップに最り取り、吸水剤およびアルミカップの総質量W2（g）を測定した。その後、雰囲気温度180℃のオーブン中

に3時間静置して、吸水剤を乾燥させた。その後、オープンから取り出した吸水剤およびアルミカップをデシケーター中で室温まで冷却した後、乾燥後の総質量 W_3 (g)を求め、次式に従って含水率および固形分率を算出した。

[0162] [数5]

$$\begin{aligned} \text{含水率 (質量\%)} &= (W_2 - W_3) / \text{吸水剤の質量 (g)} \times 100 \\ \text{固形分率 (質量\%)} &= 100 - \text{含水率} \end{aligned}$$

[0163] なお、含水ゲル状架橋重合体(単に「含水ゲル」または「膨潤ゲル」とも称される)についても、上記と同様の方法により含水率および固形分率が得られる。

[0164] [実施例1]

中和率75モル%のアクリル酸ナトリウム33質量%水溶液5,500gに、内部架橋剤としてのポリエチレングリコールジアクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数8)3.92gを溶解させて反応液とした。次に、この反応液を、空素ガス雰囲気下で30分間脱気した。次いで、シグマ型羽根を2本有する内容積10Lのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を取り付けて形成した反応器に、上記の反応液を供給し、反応液を25°Cに保ちながら系を空素ガス置換した。

[0165] 続いて、反応液を撹拌しながら、重合開始剤としての過硫酸ナトリウム2.4gおよびL-アスコルビン酸0.012gを添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。そして、25~95°Cで重合を7時間、重合を開始してから40分後に反応を終了して、約1~5mmに細分化された含水ゲル状架橋重合体(1)を得た。この細分化された含水ゲル状架橋重合体(1)をIS-300m網上に広げ、170°Cで70分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物を振動ミルを用いて粉砕後、分級し、不定形破砕状のポリアクリル酸塩系の吸水性樹脂前駆体(1)を得た。

[0166] 得られた吸水性樹脂前駆体(1)100質量部に、プロピレングリコール0.33質量部と、1,4-ブタンジオール0.21質量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03質量部と、水1質量部とからなる表面架橋剤水溶液を混合した。前記混合物をオイルバス温度203°Cで30分間加熱処理することにより、表面架橋吸水性樹脂前駆体(1)を得た。

[0167] 得られた表面架橋吸水性樹脂前駆体(1)100質量部にプロピレングリコール0.22

質呈部、1,4-ブタンジオール0.14質呈部、水4質呈部とからなる表面架橋剤水溶液を混合した。この混合物をオイルバス温度203°Cで35分加熱処理することにより、表面架橋吸水性樹脂(1)を得た。

[0168] 得られた表面架橋吸水性樹脂(1)100質呈部に、流動性付与剤である微粒子状の二酸化珪素(商品名・アエロジル(登録商標)200、日本アエロジル株式会社製)0.3質呈部を添加混合して、吸水剤(1)を得た。

[0169] [実施例2]

中和率75モル%のアクリル酸ナトリウム33質呈%水溶液5,500gに、内部架橋剤としてのポリエチレングリコールジアクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数8)3.43gを溶解させて反応液とした。次に、この反応液を、空素ガス雰囲気下で30分間脱気した。次いで、シグマ型羽根を2本有する内容積10Lのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を取り付けて形成した反応器に、上記の反応液を供給し、反応液を25°Cに保ちながら系を空素ガス置換した。

[0170] 続いて、反応液を撹拌しながら、重合開始剤としての過硫酸ナトリウム2.4gおよびL-アスコルビン酸0.012gを添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。そして、25〜95°Cで重合を7時間、重合を開始してから40分後に反応を終了して含水ゲル状ポリマーを取り出した。得られた含水ゲル状架橋重合体(2)は、その径が約5mmに細分化されていた。この細分化された含水ゲル状架橋重合体(2)を目開きの大きさ300μmの金網上に広げ、170°Cで70分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物を振動ミルを用いて粉砕後、分級し、不定形破砕状の吸水性樹脂前駆体(2)を得た。

[0171] 得られた吸水性樹脂前駆体(2)100質呈部に、プロピレングリコール0.33質呈部と、1,4-ブタンジオール0.21質呈部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03質呈部と、水1質呈部とからなる表面架橋剤水溶液を混合した。前記混合物をオイルバス温度203°Cで30分間加熱処理することにより、表面架橋吸水性樹脂前駆体(2)を得た。

[0172] 得られた表面架橋吸水性樹脂前駆体(2)100質呈部にプロピレングリコール0.22質呈部、1,4-ブタンジオール0.14質呈部、水4質呈部とからなる表面架橋剤水溶液を混合した。前記混合物をオイルバス温度203°Cで35分加熱処理することにより、

表面架橋吸水性樹脂(2)を得た。

- [0173] 得られた表面架橋吸水性樹脂(2)100質量部に、キレート剤であるジエチレントリアミン5酢酸水溶液2質量部を添加し、ジエチレントリアミン5酢酸ナトリウムが前記吸水性樹脂に対して100質量部ppmとなるようにした。さらに微粒子状の二酸化珪素(商品名・アエロジル(登録商標)200、日本アエロジル株式会社製)0.3質量部を添加混合して吸水剤(2)を得た。

[0174] [実施例3]

攪拌機、還流冷却機、温度計、空素ガス導入管および滴下漏斗を付けた2Lの四つ口セパラブルフラスコにシクロヘキサン1.0Lをとり、分散剤としてのシヨ糖脂肪酸エステル(第一工業薬品株式会社製、DK-エステルF-50, HLB=6)3.8gを加えて溶解させ、空素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。別にフラスコ中にアクリル酸の中和物であるアクリル酸ナトリウム84.6g、アクリル酸21.6g及びN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.016gをイオン交換水197gに溶解し、さらにヒドロキシセルエチルセルロース(ダイセルTM化学工業株式会社製、HEC-ダイセルEP-850)0.4gを溶解させ、単呈体濃度35質量%の単呈体水溶液を調製した。この単呈体水溶液に過硫酸カリウム0.15gを加えて溶解させた後、空素ガスを吹き込んで水溶液内に溶存する酸素を追い出した。次いでこのフラスコ内の単呈体水溶液を上記セパラブルフラスコに加えて攪拌することにより分散させた。その後、浴温を60℃に昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度に保持して重合を完了した。重合終了後、球状の含水ゲル状物から共沸脱水により水を系外に取り出した。

- [0175] 脱水した含水ゲル状物に、表面架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル0.08質量部および水0.3質量部を添加した後、浴温を80℃で1時間保持し、表面架橋を行った。さらに、表面架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル0.08質量部および水1質量部を添加した後、浴温を80℃で1時間保持し、2度目の表面架橋を行った。その後、逆相懸濁(有機溶剤:シクロヘキサン)により造粒した後、備過し、80℃で減圧乾燥して、吸水剤(3)を得た。

[0176] [実施例4]

攪拌機、還流冷却機、温度計、空素ガス導入管および滴下漏斗を付けた2Lの四

つロセパラブルフラスコにシクロヘキサン1.0Lをとり、分散剤としてのシヨ糖脂肪酸エステル(第一工業薬品株式会社製、DK-エステルF-50, HLB=6)3.8gを加えて溶解させ、空素ガスを吹き込んで溶存酸素を追い出した。別にフラスコ中にアクリル酸の中和物であるアクリル酸ナトリウム84.6g、アクリル酸21.6gおよびN,N'-メチレンビスアクリルアミド0.016gをイオン交換水197gに溶解し、さらにヒドロキシルエチルセルロース(ダイセル化学工業株式会社製、HEC-ダイセルEP-850)0.4gを溶解させ、単呈体濃度35質量%の単呈体水溶液を調製した。この単呈体水溶液に過硫酸カリウム0.15gを加えて溶解させた後、空素ガスを吹き込んで水溶液内に溶存する酸素を追い出した。次いでこのフラスコ内の単呈体水溶液を上記セパラブルフラスコに加えて撹拌することにより分散させた。その後、浴温を60°Cに昇温して重合反応を開始させた後、2時間この温度に保持して重合を完了した。重合終了後、備過してドラフト内にて約1時間風乾させ、球状の含水ゲル状物を取り出した。

[0177] 上記含水ゲル状物に、表面架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル0.08質量部および水3質量部を添加した後、浴温を80°Cで1時間保持し、表面架橋を行った。その後、逆相懸濁(有機溶剤:シクロヘキサン)により造粒した後に備過し、80°Cで減圧乾燥した(含水率:10質量%)。さらに、再び表面架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル0.03質量部、プロピレングリコール0.5質量部および水1質量部を添加した後、150°Cのオーブン内で30分間保持し、2度目の表面架橋を行って、球状粒子の造粒物である吸水剤(4)を得た。

[0178] [実施例5]

中和率75モル%のアクリル酸ナトリウム25質量%水溶液5,500gに、内部架橋剤としてのポリエチレングリコールジアクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数8)14.84g、連鎖移動剤としての次亜リン酸ナトリウム0.41gを溶解させて反応液とした。次に、この反応液を、空素ガス雰囲気下で30分間脱気した。次いで、シグマ型羽根を2本有する内容積10Lのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を取り付けて形成した反応器に、上記の反応液を供給し、反応液を25°Cに保ちながら系を空素ガス置換した。

[0179] 続いて、反応液を撹拌しながら、重合開始剤としての過硫酸ナトリウム2.4gおよび

レーアスコルビン酸 0.012g を添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。そして、25 ~ 95°C で重合を開始し、重合を開始してから40分後に反応を終了して、約1 ~ 5mm に細分化された含水ゲル状架橋重合体 (5) を得た。この細分化された含水ゲル状架橋重合体 (5) を Is-300 は m 網上に広げ、200°C で120分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物を振動ミルを用いて粉砕後、分級し、不定形破砕状のポリアクリル酸塩系の吸水性樹脂前駆体 (5) を得た。

[0180] 得られた吸水性樹脂前駆体 (5) 1.00 質量部に、プロピレングリコール 0.33 質量部と、1,4-ブタンジオール 0.21 質量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.03 質量部と、水 1 質量部とからなる表面架橋剤水溶液を混合した。前記混合物をオイルバス温度 203°C で30分間加熱処理することにより、表面架橋吸水性樹脂前駆体 (5) を得た。

[0181] 得られた表面架橋吸水性樹脂前駆体 (5) 1.00 質量部にプロピレングリコール 0.22 質量部、1,4-ブタンジオール 0.14 質量部、水 4 質量部とからなる表面架橋剤水溶液を混合した。この混合物をオイルバス温度 203°C で35分間加熱処理し、さらに5.0% 硫酸アルミニウム水溶液 0.91 質量部、6.0% 乳酸ナトリウム水溶液 0.27 質量部、プロピレングリコール 0.02 質量部とからなる表面架橋剤水溶液を混合して60°C で60分間加熱処理することにより、表面架橋吸水性樹脂 (5) を得た。

[0182] 得られた表面架橋吸水性樹脂 (5) 1.00 質量部に、微粒子状の二酸化珪素（商品名・アエロジル（登録商標）200、日本アエロジル株式会社製）0.3 質量部を添加混合して、吸水剤 (5) を得た。

[0183] [実施例6]

上述した実施例1で得られた表面架橋吸水性樹脂 (1) 1.00 質量部に、5.0 質量% 硫酸アルミニウム水溶液 0.91 質量部、6.0 質量% 乳酸ナトリウム水溶液 0.27 質量部、プロピレングリコール 0.02 質量部とからなる表面架橋剤水溶液を混合して60°C にて60分間加熱処理を施した。これにより、表面架橋吸水性樹脂 (6) を得た。

[0184] 得られた表面架橋吸水性樹脂 (6) 1.00 質量部に、流動性付与剤である微粒子状の二酸化珪素（商品名・アエロジル（登録商標）200、日本アエロジル株式会社製）0.3 質量部を添加混合して、吸水剤 (6) を得た。

[0185] [比較例1]

実施例1で得られた表面架橋吸水性樹脂前駆体(1)1.00質量部に、微粒子状の二酸化珪素(商品名・アエロジル(登録商標)200、日本アエロジル株式会社製)0.3質量部を添加混合して比較吸水剤(1)を得た。

[0186] [比較例2]

実施例2で得られた表面架橋吸水性樹脂前駆体(2)1.00質量部に、微粒子状の二酸化珪素(商品名・アエロジル(登録商標)200、日本アエロジル株式会社製)0.3質量部を添加混合して比較吸水剤(2)を得た。

[0187] [比較例3]

米国特許第5797893号明細書の実施例において最も拡散吸収指数の高い実施例5をそのまま行った。

[0188] すなわち、上記文献の実施例5に従い、中和率65モル%のアクリル酸ナトリウム3.0質量%水溶液55.0gに内部架橋剤ポリエチレングリコールジアクリレート(エチレンオキシドの平均付加モル数8)18.49gを溶解させ、ステンレス製双腕型ニーダー中で同様に撹拌しながら25〜95℃で60分間重合を⁷行い、同様に乾燥および粉砕を行って吸水性樹脂前駆体(3)を得た。

[0189] 続いて、上記文献の実施例5に従い、上記で得られた吸水性樹脂前駆体(3)1.00質量部に、グリセリン0.5質量部と、エタノール1質量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.05質量部と、水3質量部とからなる表面架橋剤水溶液を混合した。前記混合物をオイルバス温度195℃で30分間加熱処理することにより、表面架橋吸水性樹脂前駆体(3)を得た。

[0190] 得られた表面架橋吸水性樹脂前駆体(3)1.00質量部に、グリセリン0.5質量部と、エタノール1質量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.05質量部と、水3質量部とからなる表面架橋剤水溶液を混合した。前記混合物をオイルバス温度195℃で30分間加熱処理することにより、比較吸水性樹脂(3)を得た。この比較吸水性樹脂(3)(米国特許第5797893号明細書の実施例5)を比較吸水剤(3)とした。

[0191] [比較例4]

米国特許第5672633号明細書の実施例2に準じて、2回表面架橋を行った。すな

わち、上述した実施例1の吸水性樹脂前駆体(1)100質量部に、エチレンカーボネート0.5質量部と、水0.5質量部とからなる表面架橋剤水溶液を混合した。この混合物をオイルバス温度203℃で30分加熱処理することにより、表面架橋吸水性樹脂前駆体(4)を得た。

[0192] 得られた表面架橋吸水性樹脂前駆体(4)100質量部に、グリセリン0.2質量部と、エタノール1.2質量部と、水1質量部とからなる表面架橋剤水溶液を混合した。この混合物をオイルバス温度203℃で35分間加熱処理することにより、表面架橋吸水性樹脂(4)を得た。

[0193] 次に、米国特許第567 2633号明細書に開示がない無機微粒子を添加した。すなわち、表面架橋吸水性樹脂(4)100質量部に、ジエチレントリアミン5酢酸水溶液2質量部も添加し、ジエチレントリアミン5酢酸ナトリウムが前記表面架橋吸水性樹脂(4)に対して100質量ppmとなるようにした。さらに微粒子状の二酸化珪素(商品名・アエロジル(登録商標)200、日本アエロジル株式会社製)0.3質量部を添加混合して比較吸水剤(4)を得た。

[0194] 上記実施例および比較例で得られた粒子状吸水剤の分析結果を下記表1に示す。

[0195] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
GV	34	37	31	34	34	34	40	44	29	40
攪拌Extr.	21	23	22	29	30	21	21	23	8	25
静置Extr.	4	5	4	13	13	4	10	12	3	14
攪拌Extr.と静置Extr.の差	17	18	18	16	17	17	11	11	5	11
拡散吸収指数	2.41	1.52	1.80	2.79	2.60	2.50	1.00	0.81	4.00	1.35
AAP1.9kPa	29	28	30	30	29	29	23	22	25	25
AAP4.8kPa	21	18	16	16	21	21	13	12	24	15
長時間吸収量	275	275	275	275	275	275	225	250	250	250
粒度分布										
850 μ m(質量%)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
500 μ m(質量%)	22.6	22.6	1.0	1.0	22.6	22.6	10.6	10.6	11.5	10.6
300 μ m(質量%)	52.0	52.0	80.0	80.0	52.0	52.0	59.9	59.9	63.0	59.9
150 μ m(質量%)	21.9	21.9	19.0	19.0	21.9	21.9	26.7	26.7	24.0	26.7
106 μ m(質量%)	2.5	2.5	0.0	0.0	2.5	2.5	2.2	2.2	1.0	2.2
PASS(質量%)	0.7	0.7	0.0	0.0	0.7	0.7	0.7	0.7	0.5	0.7
D50	384	384	345	345	384	384	352	352	360	352
σ ζ	0.38	0.38	0.15	0.15	0.38	0.38	0.34	0.34	0.31	0.34
破壊試験	○	○	○	○	○	○	—	—	×	—
含水率(質量%)	1	—	9	—	3	—	—	16	—	—

- [0196] 表面架橋吸水性樹脂前駆体(1)にさらに表面架橋処理を行った実施例1と比較例1との対比、表面架橋吸水性樹脂前駆体(2)にさらに表面架橋処理を行った実施例2と比較例2との対比において、(b)攪拌水可溶性成分呈と静置水可溶性成分呈との差(攪拌水可溶性成分呈－静置水可溶性成分呈)が15～50質量%、(c)拡散吸収指数が $1.40 \sim 1.0 \text{ g/g/min}$ である吸水剤(1)、(2)は長時間吸収呈が275gであり、良好なおむつを提供する。
- [0197] また、重合法を変えて逆相懸濁重合(球状粒子の造粒物(葡萄の房状)の形態)とした実施例3においては、実施例1、2に変わらず優れた結果が得られ、併せて粒度分布の対数標準偏差(σ_z)が小さいと、優れた性能結果も得られた。
- [0198] さらに、1回目の表面架橋時の表面処理剤中の水の含有呈を2回目の表面架橋時の3倍に設定した実施例4においても、同様に優れた性能結果が得られた。
- [0199] また、2回目の表面架橋時の表面架橋剤として無機架橋剤である多価金属化合物(硫酸アルミニウム)を用いた実施例5においても、同様に優れた性能結果が得られた。
- [0200] 比較例3は、米国特許第5797893号明細書において最も高い拡散吸収指数(4.00)を示す実施例に対応するが、水可溶性成分呈が8%と少なく、おむつの長時間吸収呈は25gであり、上記実施例1、2よりも劣っている。
- [0201] 比較例4の吸水剤においては、米国特許第5672633号明細書の実施例2に準じて2回表面架橋処理を行っており、拡散吸収指数は 1.35 (g/g/min) であるが、1回目と2回目との表面架橋剤水溶液の水の最が2倍以下であるために、多層的な表面架橋層を効果的に形成することができず、攪拌水可溶性成分呈と静置水可溶性成分呈の差は、それぞれ11質量%であって、本発明の吸水剤が得られず、吸収性物品の評価(長時間吸収呈)が実施例1および2と比較して劣る。
- [0202] また、比較例3の吸水剤は廃棄後も長時間ゲルの形を保ち、破棄が困難(破棄試験X)であるのに対して、本発明の吸水剤は溶解する(破棄試験○)。また、米国再発行特許発明第32649号明細書等が開示されている可溶性成分呈が少ない吸水剤に比べて、本発明の吸水剤は、短い重合時間で、高い重合濃度で、かつ低コストで製造されうるという利点がある。

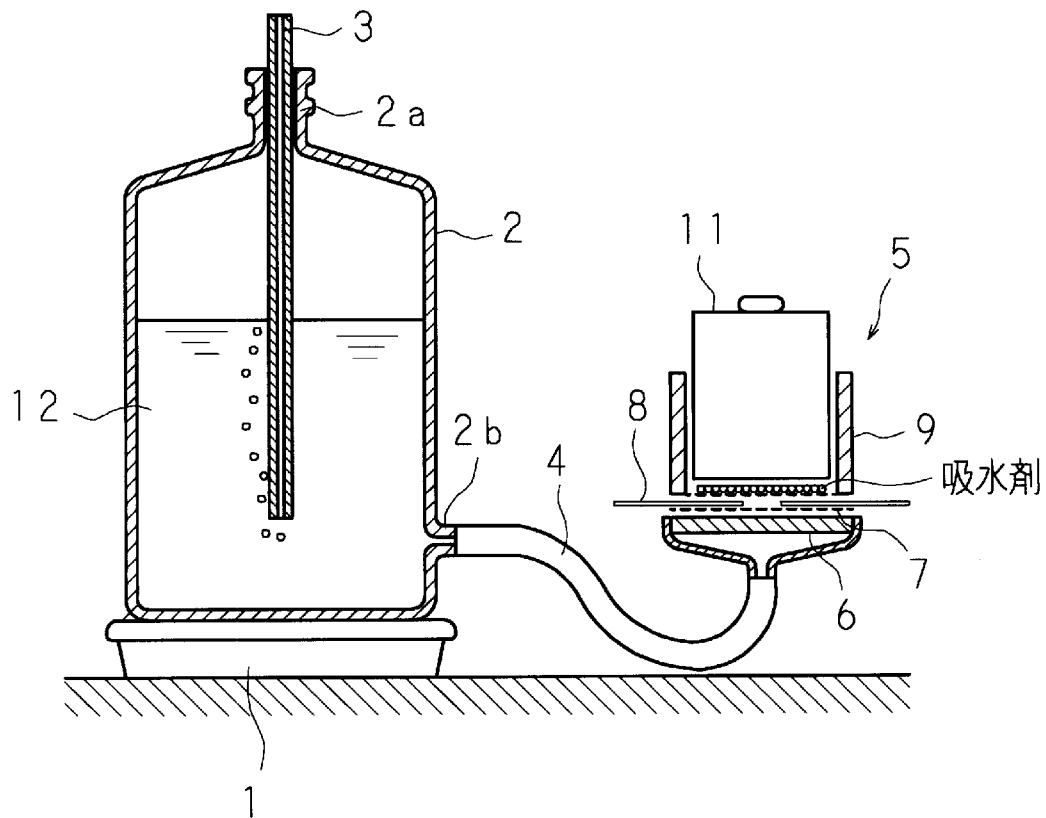
- [0203] 以上より、(b)攪拌水可溶性成分呈と静置水可溶性成分呈の差が15～50質量%、(c)拡散吸収指数が $1.40 \sim 1.0 \text{ g/g/min}$ である場合、この吸水剤を用いて吸収性物品を構成したときに長時間吸収呈が270g以上と良好であることが分かる。また、前記吸水剤を用いて吸収性物品を構成したときに、水性液体が素早く吸収性物品に吸収されて拡散され、水性液体が戻らないことも確認された。
- [0204] 本出願は、2007年3月1日出願された、日本国特許出願第2007-051878号に某づいており、その開示内容は、全体として参照により本明細書中に引用されている。

請求の範囲

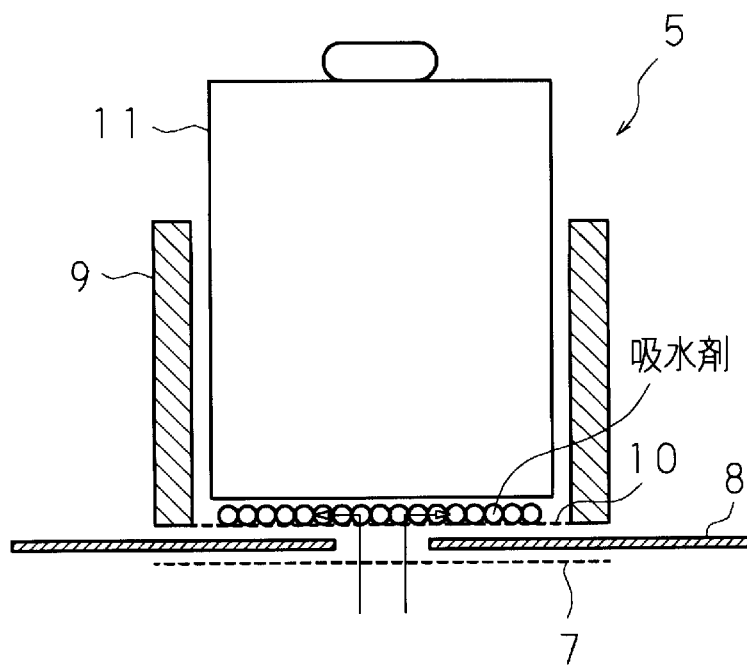
- [1] ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂を主成分とし、無加圧下吸収倍率が 28g/g 以上である粒子状吸水剤であって、
- 下記(a)～(c)を満たすことを特徴とする、粒子状吸水剤：
- (a) 攪拌水可溶性成分呈が $15 \sim 60$ 質量％である；
- (b) 攪拌水可溶性成分呈と静置水可溶性成分呈との差（攪拌水可溶性成分呈－静置水可溶性成分呈）が $15 \sim 50$ 質量％である；
- (c) 拡散吸収指数が $1.40 \sim 10.0\text{ g/g/min}$ である；
- ただし、攪拌水可溶性成分呈は、生理食塩水に対する攪拌下、16時間後の溶出高分子呈を表し、静置水可溶性成分呈は、生理食塩水に対する静置下、16時間後の溶出高分子呈を表す。
- [2] 粒度分布の対数標準偏差(σ_z)が $0 \sim 0.40$ である、請求項1に記載の粒子状吸水剤。
- [3] 吸水剤を構成する粒子の形状が、球状の一次粒子またはその造粒物の形状である、請求項1または2に記載の粒子状吸水剤。
- [4] 流動性付与剤をさらに含む、請求項1～3のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤。
- [5] キレート剤をさらに含む、請求項1～4のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤。
- [6] 吸水性樹脂 100 質量％に対して $0.1 \sim 15$ 質量％の水をさらに含む請求項1～5のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤。
- [7] 請求項1～6のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤と、親水性繊維と、を含むことを特徴とする、吸収性物品。
- [8] アクリル酸および／またはその塩を含む不飽和単量体を重合させて、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂前駆体を得る重合工程と、
- 表面架橋剤を含む表面架橋剤水溶液を用いて、得られた前記ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂前駆体の粒子に表面架橋処理を施す表面架橋工程とを含み、前記表面架橋工程を複数回行い、複数回のうちの任意の連続する2回の表面架橋工程における前記表面架橋剤水溶液における水の含有呈（対ポリマー質量比）が2倍を超えて異なる、粒子状吸水剤の製造方法。

- [9] 前記表面架橋工程において、共有結合性表面架橋剤およびイオン結合性表面架橋剤を用いる、請求項8に記載の製造方法。
- [10] 表面架橋工程において、前記ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂前駆体の含水率が、吸水性樹脂前駆体100質量%に対して0.1～30質量%であり、表面架橋された吸水性樹脂前駆体のさらなる表面架橋処理前の含水率が、吸水性樹脂前駆体100質量%に対して0.1～10質量%である、請求項8または9に記載の製造方法。
- [11] 前記重合工程を分散剤の存在下において行なう、請求項8～10のいずれか1項に記載の製造方法。
- [12] 表面架橋工程において、前記ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂前駆体、および、表面架橋された吸水性樹脂前駆体の少なくとも一方が、下記(d)～(h)を満たすことを特徴とする請求項8～11のいずれか1項に記載の製造方法：
- (d) 質量平均粒子径(D₅₀)が200～600nmである；
 - (e) 粒子径何IS標準篩で150nm未満の粒子の含有率が0～5質量%である；
 - (f) 粒子径何IS標準篩で850nm以上の粒子の含有率が0～5質量%である；
 - (g) 無加圧下吸収倍率が28g/g以上である；
 - (h) 攪拌水可溶性成分率が15～60質量%である。

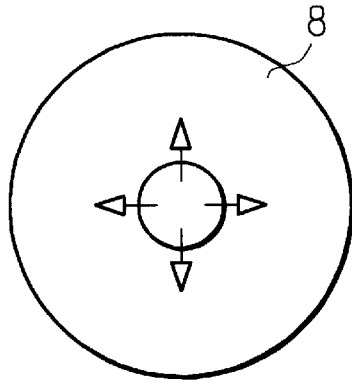
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053554

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L3/02 (2006.01)i, **Ba J20/26**(2006.01)i, **A61F13/49**(2006.01)n, **A61F13/53**
(2006.01)n, **A61L15/60** (2006.01)n

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00- 101/16 , B01J20/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2008	
Kokai	Jitsuyo	Shinan	Koho	1971-2008	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2008

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 9-157534 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 17 June, 1997 (17.06.97), Claims 1 to 8; Par. Nos. [0045] to [0053] & US 5797893 A & EP 761241 A2 & TW 522024 B	1 - 12
A	JP 9-124955 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 13 May, 1997 (13.05.97), Claims 1 to 5; Par. Nos. [0038] to [0042] & JP 2000-342963 A & US 5797893 A & EP 761241 A2 & TW 522024 B	1 - 12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
27 May, 2008 (27.05.08)

Date of mailing of the international search report
17 June, 2008 (17.06.08)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2008/053554

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-57311 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 05 March, 1996 (05.03.96), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0040] to [0044] & US 6054541 A & US 5760080 A & EP 712659 A1 & WO 1995/034377 A1 & TW 419382 B	1-12
A	JP 7-88171 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 04 April, 1995 (04.04.95), Claims 1 to 12; Par. No. [0009] & EP 629411 A1	1-12
A	JP 6-184320 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 05 July, 1994 (05.07.94), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0020] to [0031] & EP 551169 A1 & CA 2086917 A1	1-12
A	JP 5-31362 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 09 February, 1993 (09.02.93), Claims 1 to 7; Par. Nos. [0010] to [0014] & US 5382610 A & EP 493011 A2	1-12

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

IntCl C08L33/02 (2006. 01) i, B01J20/26 (2006. 01) i, A61F13/49 (2006. 01) n, A61F13/53 (2006. 01) n, A61L15/60(2006. 01)n

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

IntCl C08L 1/00-101/16 , B01J20/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 8 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 8 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 8 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー ^ホ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 9-157534 A (株式会社 日本触媒) 1997. 06. 17, 請求項 1 - 8, [O O 4 5] - [O O 5 3] & US 5797893 A & EP 761241 A2 & TW 522024 B	1-12
A	JP 9-124955 A (株式会社 日本触媒) 1997. 05. 13, 請求項 1 - 5, [0 0 3 8] - [0 0 4 2] & JP 2000-342963 A & US 5797893 A & EP 761241 A2 & TW 522024 B	1-12

汀 C 欄の続きにも文献が列挙されている。

ル パテントファミリーに関する別紙を参照。

ホ 引用文献のカテゴリー

IA」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 IE」国際出願日前の出願または特許であるか、国際出願日以後に公表されたもの
 IL」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 IO」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 rp」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の役に公表された文献

IT」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 IX」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 IY」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 I&J 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 7 . 0 5 . 2 0 0 8

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 6 . 2 0 0 8

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

久保田 英樹

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

3 7 7 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の テコリーホ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-57311 A (株式会社 日本触媒) 1996. 03. 05, 請求項 1 - 7, [0040] - [0044] & US 6054541 A & US 5760080 A & EP 712659 A1 & WO 1995/034377 A1 & TW 419382 B	1-12
A	JP 7-88171 A (三洋化成工業株式会社) 1995. 04. 04, 請求項 1 - 12, [0009] & EP 629411 A1	1-12
A	JP 6-184320 A (株式会社 日本触媒) 1994. 07. 05, 請求項 1 - 7, [0020] - [0031] & EP 551169 A1 & CA 2086917 A1	1-12
A	JP 5-31362 A (株式会社 日本触媒) 1993. 02. 09, 請求項 1 - 7, [0010] - [0014] & US 5382610 A & EP 493011 A2	1-12