

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2025年1月2日(02.01.2025)



(10) 国際公開番号

WO 2025/004971 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) A61F 13/53 (2006.01)
A61F 13/15 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2024/022475

(22) 国際出願日: 2024年6月20日(20.06.2024)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2023-107786 2023年6月30日(30.06.2023) JP

(71) 出願人: 住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 伍賀 由伎(GOGA, Yuki); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 平野 沙保(HIRANO, Saho); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 田中 順也, 外(TANAKA, Junya et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島6-2-40 中之島インテス2 1階 Osaka (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WATER-ABSORBING RESIN PARTICLES, WATER-ABSORBING RESIN PARTICLES, ABSORBER, AND ABSORBENT ARTICLE

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂粒子の製造方法、吸水性樹脂粒子、吸収体及び吸収性物品

(57) Abstract: Provided is a novel method for producing water-absorbing resin particles having gel stability with respect to iron-containing artificial urine, long-term gel stability against artificial urine, and yellowing resistance. This method for producing water-absorbing resin particles comprises: a step for polymerizing water-soluble ethylenically unsaturated monomers to obtain polymer particles; and a surface crosslinking step for subjecting the polymer particles to surface crosslinking. Before and/or after the surface crosslinking step, a phosphonic acid-based chelating agent is added to the polymer particles having a water content of 5-100 mass%. The amount of the phosphonic acid-based chelating agent added is 0.055-0.6 parts by mass with respect to 100 parts by mass of the water-soluble ethylenically unsaturated monomer.

(57) 要約: 鉄入り人工尿に対するゲル安定性、人工尿に対する長時間のゲル安定性、及び耐黄変性を兼ね備えた吸水性樹脂粒子の新規な製造方法を提供する。吸水性樹脂粒子を製造する方法であって、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させて、重合体粒子を得る工程と、前記重合体粒子に表面架橋を施す表面架橋工程と、を備え、前記表面架橋工程の前及び/又は後において、含水率が5質量%以上100質量%以下である前記重合体粒子に、ホスホン酸系キレート剤を添加し、前記ホスホン酸系キレート剤の添加量が、前記水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.055質量部以上0.6質量部以下である、吸水性樹脂粒子の製造方法。



WO 2025/004971 A1

明 細 書

発明の名称：

吸水性樹脂粒子の製造方法、吸水性樹脂粒子、吸収体及び吸収性物品

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂粒子の製造方法、吸水性樹脂粒子、吸収体及び吸収性物品に関し、より詳しくは、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁用パッド等の衛生材料に好適に用いられる吸収体を構成する吸水性樹脂粒子の製造方法、吸水性樹脂粒子、当該吸水性樹脂粒子を用いた吸収体、及び吸収性物品に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂粒子は、近年、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁用パッド等の衛生材料の分野に広く使用されている。

[0003] このような吸水性樹脂粒子としては、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体の架橋物、より具体的には、ポリアクリル酸部分中和物の重合体の架橋物が、優れた吸水能を有するとともに、その原料であるアクリル酸の工業的な入手が容易であるため、品質が一定で且つ安価に製造でき、しかも腐敗や劣化がおこりにくい等の数々の利点を有することから、好ましい吸水性樹脂粒子であるとされている（例えば特許文献1参照）。

[0004] 紙オムツ、生理用ナプキン、失禁用パッド等の吸収性物品は、主として中心部に配された、身体から排泄される尿、経血等の体液を吸収、保持する吸収体と、身体に接する側に配された液体透過性の表面シート（トップシート）と、身体と接する反対側に配された液体不透過性の裏面シート（バックシート）から構成されている。また、吸収体は、通常、パルプ等の親水性繊維と吸水性樹脂粒子とから構成されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平3－227301号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] このような吸収性物品において、吸収体に含まれる吸水性樹脂粒子は、尿中のビタミンCと尿中や吸水性樹脂粒子中に含まれる鉄の影響を受け、ゲルが劣化する現象がみられる。
- [0007] 前記のような吸水性樹脂粒子のゲル劣化を抑制する方法として、吸水性樹脂粒子の製造工程において、金属キレート剤を添加する方法が知られている。例えば、アミノカルボン酸系キレート剤は、鉄などに配位し、ビタミンCと鉄による吸水性樹脂粒子の劣化を抑制する効果を発揮する。
- [0008] また、アミノカルボン酸系キレート剤は、吸水性樹脂粒子のゲル劣化の抑制だけでなく、吸水性樹脂粒子の黄変を抑制する効果も発揮する。
- [0009] しかしながら、本発明の発明者らは、尿中の鉄濃度が高い場合には、アミノカルボン酸系キレート剤によるゲル劣化の抑制効果が十分ではないことを見出した。
- [0010] このような状況下、本発明は、鉄入り人工尿に対するゲル安定性、人工尿に対する長時間のゲル安定性、及び耐黄変性を兼ね備えた吸水性樹脂粒子の新規な製造方法を提供することを主な目的とする。さらに、本発明は、高い吸収性能（特に、生理食塩水保水量、4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量の特性）に優れ、かつ、鉄入り人工尿に対するゲル安定性、人工尿に対する長時間のゲル安定性、及び耐黄変性を兼ね備えた吸水性樹脂粒子、当該吸水性樹脂粒子を利用した吸収体、及び吸収性物品を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

- [0011] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させて、重合体粒子を得る工程と、前記重合体粒子に表面架橋を施す表面架橋工程とを備える、吸水性樹脂粒子を製造する方法において、表面架橋工程の前及び後の少なくとも一方のタイミングで、所定の含水率に調整された重合体粒子に、所定量のホスホン酸系キレート

剤を添加することで、鉄入り人工尿に対するゲル安定性、人工尿に対する長時間のゲル安定性、及び耐黄変性を兼ね備えた吸水性樹脂粒子が得られることを見出した。本発明は、このような知見に基づき、さらに鋭意検討を重ねて完成した発明である。

[0012] すなわち、本発明は、下記の構成を備える発明を提供する。

項1. 吸水性樹脂粒子を製造する方法であって、

水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させて、重合体粒子を得る工程と、
前記重合体粒子に表面架橋を施す表面架橋工程と、

を備え、

前記表面架橋工程の前及び／又は後において、含水率が5質量%以上100質量%以下である前記重合体粒子に、ホスホン酸系キレート剤を添加し、

前記ホスホン酸系キレート剤の添加量が、前記水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.055質量部以上0.6質量部以下である

、

吸水性樹脂粒子の製造方法。

項2. 前記重合体粒子の前記含水率が、20質量%以上80質量%以下である、項1に記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。

項3. 前記吸水性樹脂粒子は、以下の(A)～(E)の特性を有する、項1または2に記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。

(A) 生理食塩水保水量が、20g/g以上70g/g以下である。

(B) 4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量が、5mL/g以上40mL/g以下である。

(C) 70℃、90%相対湿度の環境下で7日間放置した後の黄色度が25未満である。

(D) 人工尿により40倍膨潤させたゲルを、37℃、60%相対湿度の環境下で14時間放置した後のゲル強度が6000N/m²以上である。

(E) 鉄の濃度が10ppmである鉄入り人工尿により40倍膨潤させたゲルを、25℃、50%相対湿度の環境下で2.5時間放置した後のゲル強度

が4000N/m²以上である。

項4. 水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体の架橋物である、吸水性樹脂粒子であって、

前記吸水性樹脂粒子は、以下の(A)～(E)の特性を有する、吸水性樹脂粒子。

(A) 生理食塩水保水量が、20g/g以上70g/g以下である。

(B) 4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量が、5mL/g以上40mL/g以下である。

(C) 70℃、90%相対湿度の環境下で7日間放置した後の黄色度が25未満である。

(D) 人工尿により40倍膨潤させたゲルを、37℃、60%相対湿度の環境下で14時間放置した後のゲル強度が6000N/m²以上である。

(E) 鉄の濃度が10ppmである鉄入り人工尿により40倍膨潤させたゲルを、25℃、50%相対湿度の環境下で2.5時間放置した後のゲル強度が4000N/m²以上である。

項5. 項4に記載の吸水性樹脂粒子を含む、吸収体。

項6. 項5に記載の吸収体を含んでなる、吸収性物品。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、鉄入り人工尿に対するゲル安定性、人工尿に対する長時間のゲル安定性、及び耐黄変性を兼ね備えた吸水性樹脂粒子の新規な製造方法を提供することができる。さらに、本発明によれば、高い吸収性能（特に、生理食塩水保水量、4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量の特性）に優れ、かつ、鉄入り人工尿に対するゲル安定性、人工尿に対する長時間のゲル安定性、及び耐黄変性を兼ね備えた吸水性樹脂粒子、当該吸水性樹脂粒子を利用した吸収体、及び吸収性物品を提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量の測定装置の概略図である。

[図2]ゲル強度の測定に用いる測定装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0015] 本明細書において、「含む」とは、「本質的にかつらなる」と、「からなる」をも包含する (The term "comprising" includes "consisting essentially of" and "consisting of".)。また、本明細書において、「(メタ) アクリル」とは「アクリル又はメタクリル」を意味し、「(メタ) アクリレート」とは「アクリレート又はメタクリレート」を意味し、「(ポリ)」とは「ポリ」の接頭語がある場合とない場合を意味する。また、本明細書において、「水溶性」とは、25℃において水に5質量%以上の溶解性を示すことを意味する。

[0016] 本明細書において、「～」で結ばれた数値は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。複数の下限値と複数の上限値が別個に記載されている場合、任意の下限値と上限値を選択し、「～」で結ぶことができるものとする。

[0017] 1. 吸水性樹脂粒子の製造方法

本発明の吸水性樹脂粒子の製造方法は、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させて、重合体粒子を得る工程と、前記重合体粒子に表面架橋を施す表面架橋工程とをこの順に備えている。

[0018] 本発明の吸水性樹脂粒子の製造方法は、表面架橋工程前及び表面架橋工程後の少なくとも一方において、含水率が5質量%以上100質量%以下である重合体粒子に、ホスホン酸系キレート剤を添加する。さらに、この時のホスホン酸系キレート剤の添加量が、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.055質量部以上0.6質量部以下の範囲である。

[0019] 本発明の吸水性樹脂粒子の製造方法は、これらの構成を備えることにより、鉄入り人工尿に対するゲル安定性、人工尿に対する長時間のゲル安定性、及び耐黄変性を兼ね備えた吸水性樹脂粒子を好適に製造することができる。以下、本発明の吸水性樹脂粒子の製造方法について詳述する。

[0020] <重合工程>

重合工程は、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させて、重合体粒子を得る工程である。水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させる方法としては、代表的な重合方法である水溶液重合法、噴霧液滴重合法、乳化重合法、逆相懸濁重合法等が挙げられる。水溶液重合法では、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を、必要に応じて攪拌しながら、加熱することにより重合を行う。逆相懸濁重合法では、水溶性エチレン性不飽和単量体を、炭化水素分散媒中、攪拌下で加熱することにより重合を行う。これらの中でも、吸水性樹脂粒子の一般的な吸水性能（生理食塩水保水量及び4.14 kPa荷重下での生理食塩水吸水量）を向上させる観点から、好ましくは逆相懸濁重合法が挙げられる。重合工程においては、必要に応じて水溶性エチレン性不飽和単量体に内部架橋剤を添加して内部架橋構造を有する架橋重合体粒子（含水ゲル状物）としてもよい。重合工程の一例を以下に説明する。

[0021] [水溶性エチレン性不飽和単量体]

水溶性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸（本明細書においては、「アクリル」及び「メタクリル」を合わせて「（メタ）アクリル」と表記する。以下同様）及びその塩；2-（メタ）アクリルアミド；2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩；（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、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の非イオン性単量体；N,N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体及びその4級化物等が挙げられる。これらの水溶性エチレン性不飽和単量体の中でも、工業的に入手が容易であること等の観点から、（メタ）アクリル酸又はその塩、（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドが好ましく、（メタ）アクリル酸及びその塩がより好ましい。なお、これらの水溶性エチレン性不飽和単量体は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0022] これらの中でも、アクリル酸及びその塩が吸水性樹脂粒子の原材料として広く用いられており、これらアクリル酸及び／又はその塩に、前述の他の水溶性エチレン性不飽和単量体を共重合させて用いる場合もある。この場合、アクリル酸及び／又はその塩は、主となる水溶性エチレン性不飽和単量体として、総水溶性エチレン性不飽和単量体に対して70～100モル%用いられることが好ましい。

[0023] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、水溶液の状態で炭化水素分散媒中に分散されて、逆相懸濁重合に供されてもよい。水溶性エチレン性不飽和単量体は、水溶液とすることにより、炭化水素分散媒中での分散効率を上昇させることができる。この水溶液における水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度としては、20質量%～飽和濃度以下の範囲であることが好ましい。また、水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度としては、55質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることがさらに好ましく、45質量%以下であることがよりさらに好ましい。一方、水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度としては25質量%以上であることがより好ましく、28質量%以上であることがさらに好ましく、30質量%以上であることがよりさらに好ましい。

[0024] 水溶性エチレン性不飽和単量体が、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリルアミド、2-メチルプロパンスルホン酸等のように酸基を有する場合、必要に応じてその酸基が予めアルカリ性中和剤により中和されたものを用いてもよい。このようなアルカリ性中和剤としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩；アンモニア等が挙げられる。また、これらのアルカリ性中和剤は、中和操作を簡便にするために水溶液の状態にして用いてもよい。なお、上述したアルカリ性中和剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0025] アルカリ性中和剤による水溶性エチレン性不飽和単量体の中和度としては、水溶性エチレン性不飽和単量体が有する全ての酸基に対する中和度として

、40～100モル%であることが好ましく、50～90モル%であることがより好ましく、60～85モル%であることがさらに好ましく、70～80モル%であることがよりさらに好ましい。

[0026] [ラジカル重合開始剤]

当該重合工程に添加されるラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、過酸化水素等の過酸化物類、並びに、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 2塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(*N*-フェニルアミジノ)プロパン] 2塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(*N*-アリルアミジノ)プロパン] 2塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン} 2塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-メチル-*N*-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等のアゾ化合物等を挙げることができる。これらのラジカル重合開始剤の中でも、入手が容易で取り扱いやすいという観点から、好ましくは、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム及び2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 2塩酸塩が挙げられる。これらラジカル重合開始剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、前記ラジカル重合開始剤は、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、及びL-アスコルビン酸等の還元剤と併用して、レッドックス重合開始剤として用いることもできる。

[0027] ラジカル重合開始剤の使用量としては、例えば、水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して0.00005～0.01モルが挙げられる。このような使用量を充足することにより、急激な重合反応が起こるのを回避し、且

つ重合反応を適切な時間で完了させることができる。

[0028] [内部架橋剤]

内部架橋剤としては、使用する水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体を架橋できるものが挙げられ、例えば、(ポリ)エチレングリコール〔「(ポリ)」とは「ポリ」の接頭語がある場合とない場合を意味する。以下同様〕、(ポリ)プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、(ポリ)グリセリン等のジオール、トリオール等のポリオール類と(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和酸とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；N, N-メチレンビスアクリルアミド等のビスアクリルアミド類；ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸エステル類又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類；トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル類；アリル化澱粉、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、N, N', N''-トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン等の重合性不飽和基を2個以上有する化合物；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル等のジグリシジル化合物、トリグリシジル化合物等のポリグリシジル化合物；エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のエピハロヒドリン化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物等の反応性官能基を2個以上有する化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノール等のオキセタン化合物等が挙げられる。これらの内部架橋剤の中でも、ポリグリシジル化合物を用いることが好ましく、ジグリシジルエーテル化

合物を用いることがより好ましく、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテルを用いることが好ましい。これらの内部架橋剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0029] 内部架橋剤の使用量としては、水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して、0.000001~0.02モルであることが好ましく、0.00001~0.01モルであることがより好ましく、0.00001~0.005モルであることがさらに好ましく、0.00005~0.002モルであることがよりさらに好ましい。

[0030] [炭化水素分散媒]

炭化水素分散媒としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2,3-ジメチルペンタン、3-エチルペンタン、*n*-オクタン等の炭素数6~8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、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、*trans*-1,2-ジメチルシクロペンタン、*cis*-1,3-ジメチルシクロペンタン、*trans*-1,3-ジメチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；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。これらの炭化水素分散媒の中でも、特に、工業的に入手が容易であり、品質が安定しており且つ安価である点で、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンが好適に用いられる。これらの炭化水素分散媒は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。なお、炭化水素分散媒の混合物の例としては、エクソールヘプタン（エクソンモービル社製：ヘプタン及びその異性体の炭化水素75~85質量%含有）等の市販品を用いても好適な結果を得ることができる。

[0031] 炭化水素分散媒の使用量としては、水溶性エチレン性不飽和単量体を均一に分散し、重合温度の制御を容易にする観点から、第1段目の水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、100~1500質量部であることが好ましく、200~1400質量部であることがより好ましい。なお、

後述するが、逆相懸濁重合は、1段（単段）もしくは2段以上の多段で行われ、上述した第1段目の重合とは、単段重合もしくは多段重合における1段目の重合反応を意味する（以下も同様）。

[0032] [分散安定剤]

（界面活性剤）

逆相懸濁重合では、水溶性エチレン性不飽和単量体の炭化水素分散媒中での分散安定性を向上させるために、分散安定剤を用いることもできる。その分散安定剤としては、界面活性剤を用いることができる。

[0033] 界面活性剤としては、例えば、シヨ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピルアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルキルグルコシド、N-アルキルグルコンアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルのリン酸エステル等を用いることができる。これらの界面活性剤の中でも、特に、単量体の分散安定性の面から、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、シヨ糖脂肪酸エステルを用いることが好ましい。これらの界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0034] 界面活性剤の使用量としては、第1段目の水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、好ましくは0.1~30質量部であることが好ましく、0.3~20質量部であることがより好ましい。

[0035] (高分子系分散剤)

また、逆相懸濁重合で用いられる分散安定剤としては、上述した界面活性剤と共に、高分子系分散剤を併せて用いてもよい。

[0036] 高分子系分散剤としては、例えば、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸変性EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー）、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・ブタジエン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、酸化型エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、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。これらの高分子系分散剤の中でも、特に、単量体の分散安定性の面から、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、酸化型エチレン・プロピレン共重合体を用いることが好ましい。これらの高分子系分散剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

[0037] 高分子系分散剤の使用量としては、第1段目の水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.1~30質量部であることが好ましく、0.3~20質量部であることがより好ましい。

[0038] [その他の成分]

吸水性樹脂粒子の製造方法において、所望によりその他の成分を、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液に添加して逆相懸濁重合を行うようにしてもよい。その他の成分としては、増粘剤、連鎖移動剤等の各種の添加剤

を添加することができる。

[0039] 一例として、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液に対して増粘剤を添加して逆相懸濁重合を行うことができる。このように増粘剤を添加して水溶液粘度を調整することによって、逆相懸濁重合において得られる中位粒子径を制御することが可能である。

[0040] 増粘剤としては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸（部分）中和物、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサライド等を用いることができる。なお、重合時の攪拌速度が同じであれば、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の粘度が高いほど得られる粒子の一次粒子及び／又は二次粒子は大きくなる傾向にある。

[0041] [逆相懸濁重合]

逆相懸濁重合を行うにあたっては、例えば、分散安定剤の存在下に、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む単量体水溶液を、炭化水素分散媒に分散させる。このとき、重合反応を開始する前であれば、分散安定剤（界面活性剤や高分子系分散剤）の添加時期は、単量体水溶液添加の前後どちらであってもよい。

[0042] その中でも、得られる吸水性樹脂粒子に残存する炭化水素分散媒量を低減しやすいという観点から、高分子系分散剤を分散させた炭化水素分散媒に、単量体水溶液を分散させた後に、さらに界面活性剤を分散させてから重合を行うことが好ましい。

[0043] このような逆相懸濁重合を、1段もしくは2段以上の多段で行うことが可能である。また、生産性を高める観点から2～3段で行うことが好ましい。

[0044] 2段以上の多段で逆相懸濁重合を行う場合には、1段目の逆相懸濁重合を行った後、1段目の重合反応で得られた反応混合物に水溶性エチレン性不飽和単量体を添加して混合し、1段目と同様の方法で2段目以降の逆相懸濁重

合を行えばよい。2段目以降の各段における逆相懸濁重合では、水溶性エチレン性不飽和単量体の他に、ラジカル重合開始剤を、2段目以降の各段における逆相懸濁重合の際に添加する水溶性エチレン性不飽和単量体の量を基準として、上述した水溶性エチレン性不飽和単量体に対する各成分のモル比の範囲内で添加して逆相懸濁重合を行うことが好ましい。なお、2段目以降の重合においても、必要に応じて、水溶性エチレン性不飽和単量体に内部架橋剤を添加してもよい。

[0045] 重合反応の反応温度としては、重合を迅速に進行させ、重合時間を短くすることにより、経済性を高めるとともに、容易に重合熱を除去して円滑に反応を行わせる観点から、20～110℃であることが好ましく、40～90℃であることがより好ましい。

[0046] <脱水工程>

上述した逆相懸濁重合を行った後、熱等のエネルギーを外部から加えることで、水、炭化水素分散媒等を蒸留により除去する脱水工程を含んでもよい。逆相懸濁重合後の含水ゲル状物から脱水を行う場合、炭化水素分散媒中に含水ゲル状物が分散している系を加熱することで、水と炭化水素分散媒を共沸蒸留により系外に一旦留去する。このとき、留去した炭化水素分散媒のみを系内へ返送すると、連続的な共沸蒸留が可能となる。その場合、乾燥中の系内の温度が、炭化水素分散媒との共沸温度以下に維持されるため、樹脂が劣化しにくい等の観点から好ましい。この重合後における脱水工程の処理条件を制御して脱水量を調整する（すなわち、重合体粒子の含水率を調整する）ことにより、得られる吸水性樹脂粒子の諸性能を制御することが可能である。前記の通り、本発明においては、ホスホン酸系キレート剤を重合体粒子に添加する時の含水率を制御する必要があり、また、本発明の効果をより好適に発揮する観点から、表面架橋工程に供する重合体粒子の含水率を調整することも好ましい。

[0047] 脱水工程では、蒸留による脱水処理を常圧下で行ってもよい。脱水処理を常圧下で行う場合においては、脱水温度としては、70～250℃であるこ

とが好ましく、80～180℃であることがより好ましく、80～140℃であることがさらに好ましく、90～130℃であることがよりさらに好ましい。

[0048] <表面架橋工程>

表面架橋工程は、重合工程で得られた重合体粒子に表面架橋を施す工程である。重合体粒子が架橋重合体粒子（含水ゲル状物）である場合、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合して得られた内部架橋構造を有する含水ゲル状物に対して、表面架橋剤を添加して架橋すること（表面架橋反応）を行う工程となる。この表面架橋反応は、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合後以降に表面架橋剤の存在下に行うことが好ましい。このように、重合後以降に、内部架橋構造を有する含水ゲル状物に対して表面架橋反応を施すことによって、吸水性樹脂粒子の表面近傍の架橋密度を高めて、荷重下吸水能等の諸性能を高めた吸水性樹脂粒子を得ることができる。

[0049] 表面架橋剤としては、反応性官能基を2個以上有する化合物を挙げることができる。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等のポリオール類；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物；エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタ

ンエタノール等のオキセタン化合物；1，2-エチレンビスオキサゾリン等のオキサゾリン化合物；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、4，5-ジメチル-1，3-ジオキサラン-2-オン、4，4-ジメチル-1，3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-1，3-ジオキサラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1，3-ジオキサラン-2-オン、1，3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1，3-ジオキサラン-2-オン、4，6-ジメチル-1，3-ジオキサラン-2-オン、1，3-ジオキサラン-2-オン等のカーボネート化合物（例えばアルキレンカーボネート）；ビス[N，N-ジ（ β -ヒドロキシエチル）]アジプアミド等のヒドロキシアルキルアミド化合物が挙げられる。これらの表面架橋剤の中でも、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物が好ましい。これらの表面架橋剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0050] 表面架橋剤の使用量としては、重合に使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総量1モルに対して、0.00001~0.01モルであることが好ましく、0.00005~0.005モルであることがより好ましく、0.0001~0.002モルであることがさらに好ましい。

[0051] 表面架橋剤の添加方法としては、表面架橋剤をそのまま添加しても、水溶液として添加してもよいが、必要に応じて、溶媒として親水性有機溶媒を用いた溶液として添加してもよい。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等の低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；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。これら親水性有機溶媒は、単独で用いてもよ

く、2種類以上を組み合わせ、又は水との混合溶媒として用いてもよい。

[0052] 表面架橋剤の添加時期としては、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合反応がほぼすべて終了した後であればよく、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、1～400質量部の範囲の水分存在下に添加することが好ましく、5～200質量部の範囲の水分存在下に添加することがより好ましく、10～100質量部の範囲の水分存在下に添加することがさらに好ましく、20～60質量部の範囲の水分存在下に添加することがよりさらに好ましい。なお、水分の量は、反応系に含まれる水分と表面架橋剤を添加する際に必要に応じて用いられる水分との合計量を意味する。

[0053] 本発明の効果をより一層好適に発揮する観点から、表面架橋剤を添加する際の重合体粒子の含水率は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは10質量%以上、さらに好ましくは20質量%以上であり、また、好ましくは60質量%以下、より好ましくは40質量%以下、さらに好ましくは35質量%以下であり、好ましい範囲としては、1～60質量%、1～40質量%、1～35質量%、10～60質量%、10～40質量%、10～35質量%、20～60質量%、20～40質量%、20～35質量%などが挙げられる。

[0054] 表面架橋反応における反応温度としては、50～250℃であることが好ましく、60～180℃であることがより好ましく、60～140℃であることがさらに好ましく、70～120℃であることがよりさらに好ましい。また、表面架橋反応の反応時間としては、1～300分間であることが好ましく、5～200分間であることがより好ましい。

[0055] <ホスホン酸系キレート剤の添加>

本発明の吸水性樹脂粒子の製造方法では、表面架橋工程の前、及び表面架橋工程の後の少なくとも一方において、重合体粒子にホスホン酸系キレート剤を添加する。添加時の重合体粒子の含水率は、5質量%以上100質量%以下である。さらに、この時のホスホン酸系キレート剤の添加量は、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.055質量部以上0.

6質量部以下である。

[0056] ホスホン酸系キレート剤については、本発明の効果を奏することを限度として、特に制限されず、好ましい具体例としては、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸（EDTMP）、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸（DTPMP）並びにこれらの塩などが挙げられる。本発明の効果をより一層好適に発揮する観点からは、これらの中でも、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム（EDTMP・5Na）、ジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸・7ナトリウム（DTPMP・7Na）を含むことが好ましく、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム（EDTMP・5Na）を含むことがさらに好ましい。重合体粒子に添加するホスホン酸系キレート剤は、1種類のみであってもよいし、2種類以上であってもよい。

[0057] ホスホン酸系キレート剤を添加する時の重合体粒子の含水率は、5質量%以上100質量%以下の範囲であればよく、本発明の効果をより一層好適に発揮する観点からは、好ましくは15質量%以上、より好ましくは20質量%以上、さらに好ましくは25質量%以上であり、また、好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下、さらに好ましくは70質量%以下であり、好ましい範囲としては、5～90質量%、5～80質量%、5～70質量%、15～90質量%、15～80質量%、15～70質量%、20～90質量%、20～80質量%、20～70質量%、25～90質量%、25～80質量%、25～70質量%などが挙げられる。ホスホン酸系キレート剤を添加する時の重合体粒子の含水率は、後述の乾燥工程（脱水を含む）、重合体粒子への水の添加などによって調整することができる。

[0058] また、ホスホン酸系キレート剤の添加量は、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.055質量部以上0.6質量部以下の範囲であればよく、本発明の効果をより一層好適に発揮する観点からは、好ましくは0.055質量部以上、より好ましくは0.056質量部以上、さらに好ましくは0.057質量部以上であり、また、好ましくは0.6質量部以下

、より好ましくは0.4質量部以下、さらに好ましくは0.3質量部以下であり、好ましい範囲としては、0.055~0.6質量部、0.055~0.4質量部、0.055~0.3質量部、0.056~0.6質量部、0.056~0.4質量部、0.056~0.3質量部、0.057~0.6質量部、0.057~0.4質量部、0.057~0.3質量部などが挙げられる。

[0059] 本発明において、重合体粒子へのホスホン酸系キレート剤の添加は、重合工程の後から表面架橋工程の前であってもよいし、表面架橋工程の後であってもよいし、重合工程の後から表面架橋工程の前と、表面架橋工程の後の両方であってもよい。本発明の効果をより一層好適に発揮する観点から、少なくとも、重合工程の後から表面架橋工程の前に、ホスホン酸系キレート剤を重合体粒子に添加することがより好ましい。なお、表面架橋工程の前後の両方においてホスホン酸系キレート剤を重合体粒子に添加する場合、少なくとも一方の添加時において、重合体粒子の含水率が5質量%以上100質量%以下の範囲であり、かつ、ホスホン酸系キレート剤の添加量が水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して0.055質量部以上0.6質量部以下の範囲であればよいが、両方の添加時において、これらの範囲を満たしていることも好ましい。

[0060] 重合体粒子へのホスホン酸系キレート剤の添加方法は、特に制限されず、例えば、粉体等の固体状態のホスホン酸系キレート剤を重合体粒子と混合する方法、ホスホン酸系キレート剤の水溶液を、有機溶媒中に分散させた重合体粒子に滴下する方法、ホスホン酸系キレート剤の水溶液を重合体粒子の表面に噴霧する方法などが挙げられる。ホスホン酸系キレート剤の水溶液を噴霧する方法としては、スプレーノズル装置を用いる方法、超音波振動子による超音波式装置や回転霧化遠心噴霧装置を用いる方法等がある。本発明では、スプレーノズル装置を用いる方法が好ましい。スプレーノズル装置としては、水溶液を噴霧することができる装置であれば特に限定されないが、好ましくは、フラットスプレー、ホローコーン、フルコーン等のスプレーパター

ンを有する一流体型あるいは二流体型スプレーがある。

[0061] <乾燥工程>

上述した表面架橋を行った後、熱等のエネルギーを外部から加えることで、水、炭化水素分散媒等を蒸留により除去する乾燥工程を含んでいてもよい。表面架橋後の重合体粒子を乾燥し、水及び炭化水素分散媒を留去することにより、吸水性樹脂粒子が得られる。この表面架橋後における乾燥工程の処理条件を制御して脱水量を調整する（すなわち、重合体粒子の含水率を調整する）ことにより、ホスホン酸系キレート剤を重合体粒子に添加する時の含水率を制御することができる。

[0062] 乾燥工程では、蒸留による乾燥処理を常圧下で行ってもよく、減圧下で行ってもよい。また、乾燥効率を高める観点から、窒素等の気流下で行ってもよい。乾燥処理を常圧下で行う場合においては、乾燥温度としては、70～250℃であることが好ましく、80～180℃であることがより好ましく、80～140℃であることがさらに好ましく、90～130℃であることがよりさらに好ましい。また、乾燥処理を減圧下で行う場合においては、乾燥温度としては、40～160℃であることが好ましく、50～110℃であることがより好ましい。

[0063] なお、逆相懸濁重合により単量体の重合を行った後に表面架橋剤による表面架橋工程を行った場合には、その表面架橋工程の終了後に、上述した蒸留による乾燥工程を行うようにする。または、表面架橋工程と乾燥工程とを同時に行うようにしてもよい。

[0064] 本発明の吸水性樹脂粒子は、目的に応じた添加剤を含んでいてもよい。このような添加剤としては、無機粉末、界面活性剤、酸化剤、還元剤、金属キレート剤（ホスホン酸系キレート剤とは異なる金属キレート剤）、ラジカル連鎖禁止剤、酸化防止剤、抗菌剤等が挙げられる。例えば、吸水性樹脂粒子100質量部に対し、無機粉末として0.05～5質量部の非晶質シリカを添加することで、吸水性樹脂粒子の流動性をさらに向上させることができる。なお、前記添加剤は、親水性または水溶性であることが好ましい。

[0065] 2. 吸水性樹脂粒子

前述した本発明の吸水性樹脂粒子の製造方法を採用することで、鉄入り人工尿に対するゲル安定性、人工尿に対する長時間のゲル安定性、及び耐黄変性を兼ね備えた吸水性樹脂粒子を製造することができる。さらには、前述した本発明の吸水性樹脂粒子の製造方法を採用することで、これらの特性に加えて、生理食塩水保水量及び4.14 kPa荷重下での生理食塩水吸水量を向上させることも可能である。より具体的には、本発明の吸水性樹脂粒子の製造方法を採用することで、例えば、以下の(A)～(E)の特性を有する吸水性樹脂粒子を好適に製造することが可能となる。

[0066] (A) 生理食塩水保水量が、20 g/g以上70 g/g以下である。

(B) 4.14 kPa荷重下での生理食塩水吸水量が、5 mL/g以上40 mL/g以下である。

(C) 70℃、90%相対湿度の環境下で7日間放置した後の黄色度が25未満である。

(D) 人工尿により40倍膨潤させたゲルを、37℃、60%相対湿度の環境下で14時間放置した後のゲル強度が6000 N/m²以上である。

(E) 鉄の濃度が10 ppmである鉄入り人工尿により40倍膨潤させたゲルを、25℃、50%相対湿度の環境下で2.5時間放置した後のゲル強度が4000 N/m²以上である。

[0067] 本発明の吸水性樹脂粒子の(A)生理食塩水保水量は、好ましくは20 g/g以上、より好ましくは30 g/g以上であり、また、好ましくは70 g/g以下、より好ましくは50 g/g以下、さらに好ましくは45 g/g以下、さらに好ましくは43 g/g以下であり、好ましい範囲としては、20～70 g/g、20～50 g/g、20～45 g/g、20～43 g/g、30～70 g/g、30～50 g/g、30～45 g/g、30～43 g/g等が挙げられる。

[0068] また、本発明の吸水性樹脂粒子の(B)4.14 kPa荷重下での生理食塩水吸水量は、好ましくは10 mL/g以上、より好ましくは15 mL/g

以上、さらに好ましくは18 mL/g以上であり、また、好ましくは30 mL/g以下であり、好ましい範囲としては、10~30 mL/g、15~30 mL/g、18~30 mL/g等が挙げられる。

[0069] また、本発明の吸水性樹脂粒子の(C)70℃、90%相対湿度の環境下で7日間放置した後の黄色度は、好ましくは25未満、より好ましくは20未満、さらに好ましくは15未満である。なお、当該黄色度の下限については、例えば0である。

[0070] また、本発明の吸水性樹脂粒子の黄色度の初期値は、好ましくは20未満、より好ましくは15未満、さらに好ましくは12未満である。なお、当該黄色度の下限については、例えば0である。

[0071] また、本発明の吸水性樹脂粒子の(D)人工尿により40倍膨潤させたゲルを、37℃、60%相対湿度の環境下で14時間放置した後のゲル強度は、好ましくは6000 N/m²以上、より好ましくは6500 N/m²以上、さらに好ましくは7000 N/m²以上であり、また、好ましくは30000 N/m²以下、より好ましくは20000 N/m²以下、さらに好ましくは15000 N/m²以下、さらに好ましくは10000 N/m²以下であり、より好ましい範囲としては、6000~30000 N/m²、6000~20000 N/m²、6000~15000 N/m²、6000~10000 N/m²、6500~30000 N/m²、6500~20000 N/m²、6500~15000 N/m²、6500~10000 N/m²、7000~30000 N/m²、7000~20000 N/m²、7000~15000 N/m²、7000~10000 N/m²等が挙げられる。なお、当該ゲル強度の初期値の上限については、例えば20000 N/m²である。

[0072] また、本発明の吸水性樹脂粒子の(E)鉄の濃度が10 ppmである鉄入り人工尿により40倍に膨潤させて得られたゲルを、25℃、50%相対湿度の環境下で2.5時間放置した後のゲル強度は、好ましくは4000 N/m²以上、より好ましくは4300 N/m²以上であり、また、好ましくは15000 N/m²以下、より好ましくは10000 N/m²以下、さらに好ましく

は 8000 N/m^2 以下であり、より好ましい範囲としては、 $4000\sim 15000\text{ N/m}^2$ 等が挙げられる。

[0073] 吸水性樹脂粒子の前記 (A) ~ (E) の特性の測定は、それぞれ、実施例に記載の測定法による。また、本発明の吸水性樹脂粒子の黄色度の初期値の測定についても、実施例に記載の測定法による。

[0074] 本発明の吸水性樹脂粒子は、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合物を架橋したもの、すなわち水溶性エチレン性不飽和単量体に由来する構造単位を有する架橋重合体により構成されている。

[0075] 本発明の吸水性樹脂粒子は、微細な粒子 (1次粒子) が凝集した形態 (2次粒子) である。1次粒子の形状としては、略球状、不定形破砕状、板状等が挙げられる。2次粒子である本発明の吸水性樹脂粒子は、様々な形状を有していてもよい。吸水性樹脂粒子の形状としては、例えば、顆粒状、略球状、不定形破砕状、板状、繊維状、フレーク状、またはそれらの樹脂が凝集した形状等が挙げられる。吸水性樹脂粒子は、顆粒状、略球状、不定形破砕状、繊維状、またはそれらの樹脂が凝集した形状等であることが好ましい。

[0076] 吸水性樹脂粒子の中位粒子径は、 $200\mu\text{m}$ 以上、 $250\mu\text{m}$ 以上、 $280\mu\text{m}$ 以上、 $300\mu\text{m}$ 以上、又は $320\mu\text{m}$ 以上が好ましい。また、中位粒子径は、同様の観点から、 $700\mu\text{m}$ 以下、 $600\mu\text{m}$ 以下、 $550\mu\text{m}$ 以下、 $500\mu\text{m}$ 以下、 $450\mu\text{m}$ 以下、又は $400\mu\text{m}$ 以下が好ましい。すなわち、中位粒子径が $200\sim 700\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $200\sim 600\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $250\sim 500\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $300\sim 450\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $320\sim 400\mu\text{m}$ であることがよりさらに好ましい。

[0077] 吸水性樹脂粒子の中位粒子径は、JIS標準篩を用いて測定することができ、具体的には、実施例に記載の方法により測定した値である。

[0078] 吸水性樹脂粒子の生理食塩水吸水速度は、好ましくは20秒以上、より好ましくは25秒以上、さらに好ましくは30秒以上であり、また、好ましくは65秒以下であり、より好ましくは60秒以下であり、さらに好ましくは

55秒以下であり、より好ましい範囲としては、20～65秒、25～60秒等が挙げられる。

[0079] 吸水性樹脂粒子の生理食塩水吸水速度は、実施例に記載の方法により測定した値である。

[0080] 3. 吸収体、吸収性物品

本発明の吸水性樹脂粒子は、例えば、生理用品、紙オムツ等の衛生材料に用いられる吸収体を構成するものであり、前記吸収体を含む吸収性物品に好適に用いられる。

[0081] 本発明の吸収体は、本発明の吸水性樹脂粒子を含む。吸収体は、親水性繊維をさらに含んでもよい。吸収体の構成としては、吸水性樹脂粒子を不織布上あるいは複数の不織布間に固定した形態のシート状構造体、吸水性樹脂粒子と親水性繊維とを均一な組成となるように混合することによって得られた混合分散体、層状の親水性繊維の間に吸水性樹脂粒子が挟まれたサンドイッチ構造体、吸水性樹脂粒子と親水性繊維とをティッシュで包んだ構造体等が挙げられる。なお、吸収体には、他の成分、例えば、吸収体の形態保持性を高めるための熱融着性合成繊維、ホットメルト接着剤、接着性エマルジョン等の接着性バインダーが配合されていてもよい。

[0082] 本発明の吸収体における吸水性樹脂粒子の目付は、 50 g/m^2 以上 400 g/m^2 以下である。当該目付は、好ましくは 100 g/m^2 以上、より好ましくは 120 g/m^2 以上、さらに好ましくは 140 g/m^2 以上であり、また、好ましくは 300 g/m^2 以下、より好ましくは 250 g/m^2 以下、さらに好ましくは 200 g/m^2 以下である。

[0083] 親水性繊維としては、微粉碎された木材パルプ、コットン、コットンリントナー、レーヨン、セルロースアセテート、ポリアミド、ポリエステル及びポリオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。木材から得られる綿状パルプ、メカニカルパルプ、ケミカルパルプ、セミケミカルパルプ等のセルロース繊維、レーヨン、アセテート等の人工セルロース繊維、親水化処理されたポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン等の合成樹

脂からなる繊維等が挙げられる。親水性繊維の平均繊維長は、通常、0.1～10mmであり、又は0.5～5mmであってよい。

[0084] 本発明の吸収体における親水性繊維の目付は、 0 g/m^2 以上 800 g/m^2 以下である。当該目付は、好ましくは 100 g/m^2 以上、より好ましくは 120 g/m^2 以上、さらに好ましくは 140 g/m^2 以上であり、また、好ましくは 700 g/m^2 以下、より好ましくは 600 g/m^2 以下、さらに好ましくは 500 g/m^2 以下である。

[0085] 吸収体における吸水性樹脂粒子の含有量としては、5～100質量%であることが好ましく、10～95質量%であることがより好ましく、20～90質量%であることがさらに好ましく、30～80質量%であることがよりさらに好ましい。

[0086] 本発明の吸水性樹脂粒子を用いた吸収体を、液体が通過し得る液体透過性シート（トップシート）と、液体が通過し得ない液体不透過性シート（バックシート）との間に保持することによって、本発明の吸収性物品とすることができ。液体透過性シートは、身体と接触する側に配され、液体不透過性シートは、身体と接する反対側に配される。

[0087] 液体透過性シートとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の繊維からなる、エアスルー型、スパンボンド型、ケミカルボンド型、ニードルパンチ型等の不織布及び多孔質の合成樹脂シート等が挙げられる。また、液体不透過性シートとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の樹脂からなる合成樹脂フィルム等が挙げられる。液体透過性シートは、サーマルボンド不織布、エアスルー不織布、スパンボンド不織布、及びスパンボンド／メルトブロー／スパンボンド不織布からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0088] 液体透過性シートの目付は、 5 g/m^2 以上 100 g/m^2 以下であることが好ましく、 10 g/m^2 以上 60 g/m^2 以下であることがより好ましい。また、液体透過性シートには、液体の拡散性を向上させるために、表面にエンボス加工や穿孔加工が施されていてもよい。前記エンボス加工や穿孔加工を施

すにあたっては、公知の方法にて実施することができる。

[0089] 液体不透過性シートとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂からなるシート、耐水性のメルトブローン不織布を高強度のспанボンド不織布で挟んだспанボンド／メルトブロー／спанボンド（SMS）不織布等の不織布からなるシート、これらの合成樹脂と不織布（例えば、спанボンド不織布、спанレース不織布）との複合材料からなるシートなどが挙げられる。液体不透過性シートとして、低密度ポリエチレン（LDPE）樹脂を主体とする合成樹脂からなるシートを用いることもできる。液体不透過性シートは、例えば、目付が10～50g/m²の合成樹脂からなるシートであってよい。

[0090] 吸収性物品は、吸水性樹脂粒子を含む吸収体と、吸収体の上下を挟むコアラップとを有する積層体、前記積層体の上表面に配置された液体透過性シート、及び前記積層体の前記液体透過性シート側とは反対側の面に配置された液体不透過性シートを有することが好ましい。

[0091] 4. 付記事項

本明細書は、少なくとも以下（1）～（9）に示す発明を含んでいる。

（1）

吸水性樹脂粒子を製造する方法であって、

水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させて、重合体粒子を得る工程と、

前記重合体粒子に表面架橋を施す表面架橋工程と、

を備え、

前記表面架橋工程の前及び／又は後において、含水率が5質量%以上100質量%以下である前記重合体粒子に、ホスホン酸系キレート剤を添加し、

前記ホスホン酸系キレート剤の添加量が、前記水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.055質量部以上0.6質量部以下である

、
吸水性樹脂粒子の製造方法。

（2）

前記重合体粒子の前記含水率が、20質量%以上80質量%以下である、上記(1)に記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。

(3)

前記ホスホン酸系キレート剤の添加量が、前記水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.055~0.4質量部、0.055~0.3質量部、0.057~0.4質量部、0.057~0.3質量部である、上記(1)または(2)に記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。

(4)

表面架橋剤を添加する際の前記重合体粒子の前記含水率が、10~60質量%、10~40質量%、10~35質量%である、上記(1)~(3)の何れかに記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。

(5)

水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体の架橋物である、吸水性樹脂粒子であって、

前記吸水性樹脂粒子は、以下の(A)~(E)の特性を有する、吸水性樹脂粒子。

(A) 生理食塩水保水量が、20g/g以上70g/g以下である。

(B) 4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量が、5mL/g以上40mL/g以下である。

(C) 70℃、90%相対湿度の環境下で7日間放置した後の黄色度が25未満である。

(D) 人工尿により40倍膨潤させたゲルを、37℃、60%相対湿度の環境下で14時間放置した後のゲル強度が6000N/m²以上である。

(E) 鉄の濃度が10ppmである鉄入り人工尿により40倍膨潤させたゲルを、25℃、50%相対湿度の環境下で2.5時間放置した後のゲル強度が4000N/m²以上である。

(6)

生理食塩水保水量が、20~50g/g、30~45g/g、30~43

g/gである、上記（５）に記載の吸水性樹脂粒子。

（７）

４． 14 kPa 荷重下での生理食塩水吸水量が、10～30 mL/g、15～30 mL/g、18～30 mL/gである、上記（５）または（６）に記載の吸水性樹脂粒子。

（８）

人工尿により40倍膨潤させたゲルを、37℃、60%相対湿度の環境下で14時間放置した後のゲル強度が、6000～20000 N/m²、6500～15000 N/m²、7000～10000 N/m²である、上記（５）～（７）に記載の吸水性樹脂粒子。

（９）

鉄の濃度が10 ppmである鉄入り人工尿により40倍膨潤させたゲルを、25℃、50%相対湿度の環境下で2.5時間放置した後のゲル強度が4000～15000 N/m²である、上記（５）～（８）に記載の吸水性樹脂粒子。

実施例

[0092] 以下に実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。但し本発明は実施例に限定されるものではない。

[0093] なお、下記の製造例で得られた重合体粒子（架橋重合体粒子）、実施例及び比較例で得られた吸水性樹脂粒子は、以下の各種試験で評価した。なお、特に断りのない場合、測定は温度25±2℃、相対湿度50±10%の環境下で実施した。

[0094] <実施例1>

[重合工程]

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、並びに、攪拌機として、翼径5 cmの4枚傾斜パドル翼を2段で有する攪拌翼を備えた内径11 cm、2 L容の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。このフラスコに、炭化水素分散媒としてn-ヘプタン293 gをとり、高分子系分散剤として無水マ

レイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、ハイワックス1105A）0.736gを添加し、攪拌しつつ80℃まで昇温して分散剤を溶解した後、50℃まで冷却した。一方、内容積300mLのビーカーに、水溶性エチレン性不飽和単量体として80.5質量%のアクリル酸水溶液92.0g（1.03モル）をとり、氷水で冷却しつつ、20.9質量%の水酸化ナトリウム水溶液147.7gを滴下して75モル%の中和を行った後、水溶性ラジカル重合剤として過硫酸カリウム0.0736g（0.272ミリモル）、内部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0.010g（0.057ミリモル）を加えて溶解し、第1段目の水性液を調製した。そして、上記にて調製した水性液をセパラブルフラスコに添加して、10分間攪拌した後、20mLバイアル瓶中において、n-ヘプタン6.62gに界面活性剤としてHLB3のショ糖ステアリン酸エステル（三菱化学フーズ株式会社、リョートーシュガーエステルS-370）0.736gを加熱溶解した界面活性剤溶液を、さらに添加して、攪拌機の回転数を500rpmとして攪拌しながら系内を窒素で十分に置換した後、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合を60分間行うことにより、第1段目の重合スラリー液を得た。

[0095] 一方、別の内容積500mLのビーカーに水溶性エチレン性不飽和単量体として80.5質量%のアクリル酸水溶液128.8g（1.44モル）をとり、氷水で冷却しつつ、27質量%の水酸化ナトリウム水溶液160.0gを滴下して75モル%の中和を行った後、水溶性ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム0.103g（0.381ミリモル）、内部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0.0116g（0.067ミリモル）を加えて溶解し、第2段目の水性液を調製した。

[0096] 攪拌機の回転数を1000rpmとして攪拌しながら、上記のセパラブルフラスコ系内を27℃に冷却した後、上記第2段目の水性液の全量を、第1段目の重合スラリー液に添加して、系内を窒素で30分間置換した後、再度、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合反応を60分間行って、

架橋重合体粒子を得た。

[0097] [脱水工程]

前記架橋重合体粒子を得た後、125℃に設定した油浴にフラスコを浸漬し、n-ヘプタンと水との共沸蒸留により、n-ヘプタンを還流しながら183.8gの水を系外へ抜き出した。その後、3.0質量%のエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液4.37gを攪拌下で添加した。このとき、前記エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率は57質量%であった。その後、再びn-ヘプタンと水との共沸蒸留により、n-ヘプタンを還流しながら、67.6gの水を系外へ抜き出した。

[0098] [表面架橋工程]

その後、フラスコに表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.42g(0.507ミリモル)を添加し、83℃で2時間保持した。このとき、前記エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率は28質量%であった。

[0099] [乾燥工程]

その後、n-ヘプタンを125℃にて蒸発させて乾燥させ、さらに目開き850 μ mの篩に通過させて吸水性樹脂粒子を得た。前記吸水性樹脂粒子100質量部に対して0.5質量部の非晶質シリカ(オリエンタルシリカズコーポレーション、トクシールNP-S)を混合し、吸水性樹脂粒子(1)220.3gを得た。吸水性樹脂粒子(1)の生理食塩水保水量は41g/g、4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量は20mL/g、生理食塩水吸水速度は35秒、中位粒子径は338 μ mであった。

[0100] <実施例2>

[重合工程]

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、並びに、攪拌機として、翼径5cmの4枚傾斜パドル翼を2段で有する攪拌翼を備えた内径11cm、2L容の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。このフラスコに、炭化水

素分散媒としてn-ヘプタン293gをとり、高分子系分散剤として無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、ハイワックス1105A）0.736gを添加し、攪拌しつつ80℃まで昇温して分散剤を溶解した後、50℃まで冷却した。一方、内容積300mLのビーカーに、水溶性エチレン性不飽和単量体として80.5質量%のアクリル酸水溶液92.0g（1.03モル）をとり、氷水で冷却しつつ、20.9質量%の水酸化ナトリウム水溶液147.7gを滴下して75モル%の中和を行った後、水溶性ラジカル重合剤として過硫酸カリウム0.0184g（0.068ミリモル）、及び、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.092g（0.339ミリモル）、内部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0.0046g（0.026ミリモル）を加えて溶解し、第1段目の水性液を調製した。そして、上記にて調製した水性液をセパラブルフラスコに添加して、10分間攪拌した後、20mLバイアル瓶中において、n-ヘプタン6.62gに界面活性剤としてHLB3のシヨ糖ステアリン酸エステル（三菱化学フーズ株式会社、リョートーシュガーエステルS-370）0.736gを加熱溶解した界面活性剤溶液を、さらに添加して、攪拌機の回転数を500rpmとして攪拌しながら系内を窒素で十分に置換した後、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合を60分間行うことにより、第1段目の重合スラリー液を得た。

[0101] 一方、別の内容積500mLのビーカーに水溶性エチレン性不飽和単量体として80.5質量%のアクリル酸水溶液128.8g（1.44モル）をとり、氷水で冷却しつつ、27質量%の水酸化ナトリウム水溶液160.0gを滴下して75モル%の中和を行った後、水溶性ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム0.0258g（0.095ミリモル）、および2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.129g（0.475ミリモル）、内部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0.0116g（0.067ミリモル）を加えて溶解し、第2段目の水性液を調製した。

[0102] 攪拌機の回転数を1000rpmとして攪拌しながら、上記のセパラルフラスコ系内を27℃に冷却した後、上記第2段目の水性液の全量を、第1段目の重合スラリー液に添加して、系内を窒素で30分間置換した後、再度、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合反応を60分間行って、架橋重合体粒子を得た。

[0103] [脱水工程]

前記架橋重合体粒子を得た後、125℃に設定した油浴にフラスコを浸漬し、n-ヘプタンと水との共沸蒸留により、n-ヘプタンを還流しながら183.7gの水を系外へ抜き出した。その後、3.0質量%のエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液4.37gを攪拌下で添加した。このとき、前記エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率は57質量%であった。その後、再びn-ヘプタンと水との共沸蒸留により、n-ヘプタンを還流しながら、47.9gの水を系外へ抜き出した。

[0104] [表面架橋工程]

その後、フラスコに表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.42g(0.507ミリモル)を添加し、83℃で2時間保持した。このとき、前記エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率は37質量%であった。

[0105] [乾燥工程]

その後、n-ヘプタンを125℃にて蒸発させて乾燥させ、さらに目開き850 μ mの篩に通過させて吸水性樹脂粒子を得た。前記吸水性樹脂粒子100質量部に対して0.5質量部の非晶質シリカ(オリエンタルシリカズコーポレーション、トクシールNP-S)を混合し、吸水性樹脂粒子(2)219.7gを得た。吸水性樹脂粒子(2)の生理食塩水保水量は46g/g、4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量は17mL/g、生理食塩水吸水速度は48秒、中位粒子径は346 μ mであった。

[0106] <実施例3>

実施例1の〔脱水工程〕において、*n*-ヘプタンと水との共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を、67.6gから61.0gに変更し、表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率を28質量%から31質量%に変更したこと、以外は実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂粒子(3)221.3gを得た。このとき吸水性樹脂粒子(3)の生理食塩水保水量は34g/g、4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量は28mL/g、生理食塩水吸水速度は38秒、中位粒子径は340 μ mであった。

[0107] <実施例4>

実施例1の〔脱水工程〕において、3.0質量%のエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液4.37gの代わりに、3.0質量%のジエチレントリアミンペンタメチレンホスホン酸・7ナトリウム水溶液4.37gを用いたこと以外は実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂粒子(4)220.2gを得た。表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率は28質量%であった。吸水性樹脂粒子(4)の生理食塩水保水量は38g/g、4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量は21mL/g、生理食塩水吸水速度は37秒、中位粒子径は340 μ mであった。

[0108] <比較例1>

実施例1の〔脱水工程〕において、*n*-ヘプタンと水との共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を、183.8gから199.1gに変更したこと、3.0質量%のエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液4.37gの代わりに、4.5質量%ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム(DTPA・5Na)水溶液4.86gを用いたこと、及び、*n*-ヘプタンと水との共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を、67.6gから52.7gに変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂粒子(5)222.0gを得た。このとき、ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率は50質量

%であり、表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率は28質量%であった。吸水性樹脂粒子(5)の生理食塩水保水量は41g/g、4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量は19mL/g、生理食塩水吸水速度は35秒、中位粒子径は363 μ mであった。

[0109] <製造例>

[重合工程]

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、並びに、攪拌機として、翼径5cmの4枚傾斜パドル翼を2段で有する攪拌翼を備えた内径11cm、2L容の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。このフラスコに、炭化水素分散媒としてn-ヘプタン293gをとり、高分子系分散剤として無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体(三井化学株式会社、ハイワックス1105A)0.736gを添加し、攪拌しつつ80 $^{\circ}$ Cまで昇温して分散剤を溶解した後、50 $^{\circ}$ Cまで冷却した。一方、内容積300mLのビーカーに、水溶性エチレン性不飽和単量体として80.5質量%のアクリル酸水溶液92.0g(1.03モル)をとり、氷水で冷却しつつ、20.9質量%の水酸化ナトリウム水溶液147.7gを滴下して75モル%の中和を行った後、水溶性ラジカル重合剤として過硫酸カリウム0.0736g(0.272ミリモル)、内部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0.010g(0.057ミリモル)を加えて溶解し、第1段目の水性液を調製した。そして、上記にて調製した水性液をセパラブルフラスコに添加して、10分間攪拌した後、20mL-バイアル瓶中において、n-ヘプタン6.62gに界面活性剤としてHLB3のショ糖ステアリン酸エステル(三菱化学フーズ株式会社、リョートーシュガーエステルS-370)0.736gを加熱溶解した界面活性剤溶液を、さらに添加して、攪拌機の回転数を500rpmとして攪拌しながら系内を窒素で十分に置換した後、フラスコを70 $^{\circ}$ Cの水浴に浸漬して昇温し、重合を60分間行うことにより、第1段目の重合スラリー液を得た。

[0110] 一方、別の内容積500mLのビーカーに水溶性エチレン性不飽和単量体として80.5質量%のアクリル酸水溶液128.8g(1.44モル)をとり、氷水で冷却しつつ、27質量%の水酸化ナトリウム水溶液160.0gを滴下して75モル%の中和を行った後、水溶性ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム0.103g(0.381ミリモル)、内部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0.0116g(0.067ミリモル)を加えて溶解し、第2段目の水性液を調製した。

[0111] 攪拌機の回転数を1000rpmとして攪拌しながら、上記のセパラブルフラスコ系内を27℃に冷却した後、上記第2段目の水性液の全量を、第1段目の重合スラリー液に添加して、系内を窒素で30分間置換した後、再度、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合反応を60分間行って、架橋重合体粒子を得た。

[0112] [脱水工程]

前記架橋重合体粒子を得た後、125℃に設定した油浴にフラスコを浸漬し、*n*-ヘプタンと水との共沸蒸留により、*n*-ヘプタンを還流しながら、247.17gの水を系外へ抜き出した。

[0113] [表面架橋工程]

その後、フラスコに表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.42g(0.507ミリモル)を添加し、83℃で2時間保持した。このとき、前記エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率は28質量%であった。

[0114] [乾燥工程]

その後、*n*-ヘプタンを125℃にて蒸発させて乾燥させ、50.09gの水を系外へ抜き出した。さらに目開き850μmの篩に通過させて架橋重合体粒子(A)220.1gを得た。このとき、架橋重合体粒子(A)の含水率は7質量%であった。

[0115] <比較例2>

製造例で得られた架橋重合体粒子(A)20質量部に対して、キレート剤

としてトリエチレンテトラミン六酢酸（TTHA）0.04質量部を粉体のまま添加し、明和工業株式会社製クロスロータリー混合機を用いて、30分間（条件、公転回転数50rpm、自転回転数50rpm）混合し、混合物を得た。さらに混合物100質量部に対して0.5質量部の非晶質シリカ（オリエンタルシリカズコーポレーション、トクシールNP-S）を混合することによって吸水性樹脂粒子（6）を得た。吸水性樹脂粒子（6）の生理食塩水保水量は40g/g、4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量は21mL/g、生理食塩水吸水速度は36秒、中位粒子径は344μmであった。

[0116] <実施例5>

フッ素樹脂製の碗型攪拌翼を備えた内径11cmの丸底円筒型セパラブルフラスコに、製造例で得られた架橋重合体粒子（A）を20質量部量りとした。次に、300rpmで攪拌しながら、3.0質量%エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液0.40質量部を3mL注射器で取り、注射器の先にファインアトマイザーオーラル（吉川化成株式会社）をセットしてセパラブルフラスコ内に1秒間で噴霧し、10分間攪拌した後、100℃で30分間加熱して、混合物を得た。混合物100質量部に対して0.5質量部の非晶質シリカ（オリエンタルシリカズコーポレーション、トクシールNP-S）を混合することによって吸水性樹脂粒子（7）を得た。吸水性樹脂粒子（7）の生理食塩水保水量は40g/g、4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量は21mL/g、生理食塩水吸水速度は36秒、中位粒子径は344μmであった。

[0117] <実施例6>

実施例1の〔脱水工程〕において、n-ヘプタンと水との共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を、183.8gから242.8gに変更し、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率を、57質量%から30質量%に変更したこと、及び、n-ヘプタンと水との共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を、67.

6 gから8.6 gに変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂粒子(8) 221.5 gを得た。表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率は28質量%であった。吸水性樹脂粒子(8)の生理食塩水保水量は38 g/g、4.14 kPa荷重下での生理食塩水吸水量は21 mL/g、生理食塩水吸水速度は35秒、中位粒子径は358 μmであった。

[0118] <実施例7>

実施例1の[脱水工程]において、n-ヘプタンと水との共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を、183.8 gから133.6 gに変更し、エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率を、57質量%から80質量%に変更したこと、及び、n-ヘプタンと水との共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を、67.6 gから117.8 gに変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂粒子(9) 224.5 gを得た。表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率は28質量%であった。吸水性樹脂粒子(9)の生理食塩水保水量は38 g/g、4.14 kPa荷重下での生理食塩水吸水量は21 mL/g、生理食塩水吸水速度は35秒、中位粒子径は356 μmであった。

[0119] <比較例3>

実施例1の[脱水工程]において、共沸脱水によって水を系外に抜き出さずに、取得した架橋重合体粒子へ3.0質量%エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液4.37 gを添加し、前記エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率を、57質量%から141質量%に変更したこと、及び、n-ヘプタンと水との共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を、67.6 gから251.4 gに変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂粒子(10) 222.0 gを得た。表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液を添加する際の架橋重合体粒

子の含水率は28質量%であった。吸水性樹脂粒子(10)の生理食塩水保水量は40g/g、4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量は19mL/g、生理食塩水吸水速度は36秒、中位粒子径は400 μ mであった。

[0120] <実施例8>

実施例2の[脱水工程]において、3.0質量%のエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液4.37gの代わりに、5.0質量%エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム4.37g用いたこと、n-ヘプタンと水との共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を、47.9gから47.8gに変更したこと以外は実施例2と同様の操作を行い、吸水性樹脂粒子(11)219.5gを得た。表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率は37質量%であった。吸水性樹脂粒子(11)の生理食塩水保水量は45g/g、4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量は20mL/g、生理食塩水吸水速度は45秒、中位粒子径は346 μ mであった。

[0121] <実施例9>

実施例5において、3.0質量%エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液0.40質量部の代わりに、32.0質量%エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液0.28質量部を用いたこと以外は、実施例5と同様の操作を行い、吸水性樹脂粒子(12)を得た。吸水性樹脂粒子(12)の生理食塩水保水量は40g/g、4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量は18mL/g、生理食塩水吸水速度は38秒、中位粒子径は344 μ mであった。

[0122] <比較例4>

実施例1の[脱水工程]において、3.0質量%のエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム水溶液4.37gの代わりに、0.5質量%エチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸・5ナトリウム1.31g用いたこと、n-ヘプタンと水との共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量

を、67.6 gから64.7 gに変更したこと以外は実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂粒子(13) 219.0 gを得た。表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液を添加する際の架橋重合体粒子の含水率は28質量%であった。吸水性樹脂粒子(13)の生理食塩水保水量は42 g/g、4.14 kPa荷重下での生理食塩水吸水量は18 mL/g、生理食塩水吸水速度は37秒、中位粒子径は366 μmであった。

[0123] <重合体粒子の含水率>

重合体粒子の含水率は、以下のように算出した。[重合工程]において重合体粒子の製造に用いた水性液に含まれる水量W1 (g)、[脱水工程]において系内に加えた添加剤水溶液に含まれる水量W2 (g)、[表面架橋工程]において系内に加えた表面架橋剤水溶液に含まれる水量W3 (g)、[脱水工程]においてn-ヘプタンと水との共沸蒸留により系外へ抜き出した水量W4 (g)、[表面架橋工程]、及び、[乾燥工程]においてn-ヘプタンと水との共沸蒸留により系外へ抜き出した水量W5 (g)、及び、[重合工程]において重合体粒子の製造に用いた水性液に含まれる水溶性エチレン性不飽和単量体量M1 (g)を用いて、以下の式により算出した。

$$\text{重合体粒子の含水率 (質量\%)} = (W1 + W2 + W3 - W4 - W5) \times 100 / M1$$

[0124] <中位粒子径 (粒度分布)>

吸水性樹脂粒子10 gを、音波振動式ふるい分け測定器(ロボットシフター RPS-01、株式会社セイシン企業製)と、JIS規格の目開き850 μm、600 μm、500 μm、425 μm、300 μm、250 μm及び180 μmの篩と、受け皿とを用いて篩分けした。各篩上に残った粒子の質量を全量に対する質量百分率として算出した。各篩上に残存した粒子の質量百分率を、粒子径の大きいものから順に積算し、篩の目開きと、篩上に残った粒子の質量百分率の積算値との関係に対数確率紙にプロットした。確率紙上のプロットを直線で結ぶことにより、積算質量百分率50質量%に相当

する粒子径を求め、これを中位粒子径とした。

[0125] <生理食塩水吸水速度>

100ml容ビーカー内に入れた生理食塩水 50 ± 0.1 gを恒温水槽にて 25 ± 0.2 ℃の温度に調整したのち、マグネチックスターラーバー（8mmφ×30mm、リング無し）で600rpmに攪拌して渦を発生させた。吸水性樹脂粒子 2.0 ± 0.002 gを、上記生理食塩水中に一度に添加し、吸水性樹脂粒子の添加後から、渦が消失し液面が平坦になるまでの時間（秒）を測定し、当該時間を吸水性樹脂粒子の生理食塩水吸水速度とした。

[0126] <生理食塩水保水量>

吸水性樹脂粒子 2.0 gを量り取った綿袋（メンブロード60番、横100mm×縦200mm）を500ml容のビーカー内に設置した。吸水性樹脂粒子の入った綿袋中に0.9質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）500gをママコができないように一度に注ぎ込み、綿袋の上部を輪ゴムで縛り、30分静置させることで吸水性樹脂粒子を膨潤させた。30分経過後の綿袋を、遠心力が167Gとなるよう設定した脱水機（株式会社コクサン製、品番：H-122）を用いて1分間脱水し、脱水後の膨潤ゲルを含んだ綿袋の質量 W_d （g）を測定した。吸水性樹脂粒子を添加せずに同様の操作を行い、綿袋の湿潤時の空質量 W_e （g）を測定し、以下の式から生理食塩水保水量を算出した。

$$\text{生理食塩水保水量 (g/g)} = [W_d - W_e] / 2.0$$

[0127] <4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量>

4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量は、図1に概略を示す測定装置を用いて測定した。測定は、1種の吸水性樹脂粒子について2回行い、平均値を求めた。測定装置は、ビュレット部1、クランプ3、導管5、架台11、測定台13、及び測定台13上に置かれた測定部4を備えている。ビュレット部1は、目盛が記載されたビュレット管21と、ビュレット管21の上部の開口を密栓するゴム栓23と、ビュレット管21の下部の先端に連結されたコック22と、ビュレット管21の下部に連結された空気導入管25

及びコック24とを有する。ビュレット部1はクランプ3で固定されている。平板状の測定台13は、その中央部に形成された直径2mmの貫通孔13aを有しており、高さが可変の架台11によって支持されている。測定台13の貫通孔13aとビュレット部1のコック22とが導管5によって連結されている。導管5の内径は6mmである。

[0128] 測定部4は、プレキシグラス製の円筒31、円筒31の一方の開口部に接着されたポリアミドメッシュ32、及び円筒31内で上下方向に可動な重り33を有している。円筒31は、ポリアミドメッシュ32を介して、測定台13上に載置されている。円筒31の内径は20mmである。ポリアミドメッシュ32の目開きは、75 μ m(200メッシュ)である。重り33は、直径19mm、質量119.6gであり、後記するようにポリアミドメッシュ32上に均一に配置された吸水性樹脂粒子10aに対して4.14kPa(0.6psi)の荷重を加えることができる。

[0129] まず、ビュレット部1のコック22及びコック24を閉め、25 $^{\circ}$ Cに調節された0.9質量%生理食塩水をビュレット管21上部の開口からビュレット管21に入れた。次に、ゴム栓23でビュレット管21の上部開口を密栓した後、コック22及びコック24を開けた。気泡が入らないよう導管5内部を0.9質量%食塩水50で満たした。貫通孔13a内に到達した0.9質量%食塩水の水面の高さが、測定台13の上面の高さと同じになるように、測定台13の高さを調整した。調整後、ビュレット管21内の0.9質量%食塩水50の水面の高さをビュレット管21の目盛で読み取り、その位置をゼロ点(0秒時点の読み値)とした。

[0130] 測定部4では、円筒31内のポリアミドメッシュ32上に0.10gの吸水性樹脂粒子10aを均一に配置し、吸水性樹脂粒子10a上に重り33を配置し、円筒31を、その中心部が測定台13中心部の導管口に一致するように設置した。吸水性樹脂粒子10aが導管5からの生理食塩水を吸水し始めた時から60分後のビュレット管21内の生理食塩水の減少量(すなわち、吸水性樹脂粒子10aが吸水した生理食塩水量)Wc(mL)を読み取り

、以下の式により吸水性樹脂粒子10aの4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量を算出した。

$$4.14\text{ kPa 荷重下での生理食塩水吸水量 (mL/g)} = Wc \text{ (mL)} / \text{吸水性樹脂粒子の質量 (g)}$$

[0131] <鉄入り人工尿を吸収したゲルの安定性評価>

以下の組成を有する鉄入り人工尿（鉄濃度10ppm）を用いて、吸水性樹脂粒子が吸水したゲル（膨潤ゲル）の安定性評価を行った。

[0132] （鉄入り人工尿の調製）

以下の組成の鉄入り人工尿を調製した。

尿素：20.0g

塩化ナトリウム：8.0g

塩化カルシウム二水和物：0.3g

硫酸マグネシウム七水和物：0.8g

L(+)-アスコルビン酸：0.2g

硫酸鉄II七水和物：0.05g

イオン交換水：970.9g

[0133] （膨潤ゲルの調製）

内容積100mLのビーカーに、上記鉄入り人工尿39.0gを量り取り、マグネチックスターラー（8mmφ×30mm、リング無し）を投入し、マグネチックスターラー（iuchi社製：HS-30D）の上に配置し、マグネチックスターラーを600rpmで回転させた。次に、吸水性樹脂粒子1.00gを攪拌中のビーカー内に投入し、回転渦が消えて液面が水平になるまで攪拌を行い、測定試料となる膨潤ゲルを調製した。膨潤ゲルを調製した直後に、膨潤ゲルの入ったビーカーをラップ（三菱ケミカル株式会社製、ダイアラップ）で覆った。ラップで覆われた膨潤ゲルが入ったビーカーを、温度25±2℃、相対湿度50±10%の室内に2.5時間放置した後に、膨潤ゲルが入ったビーカーからラップを外し、下記の方法によりゲル強度を測定した。

[0134] (ゲル強度の測定)

各温度及び静止時間後におけるゲル強度は、図2に示す測定原理を有する装置を用いて測定した。図2に示す装置は、支持部50a、可動台板60、可動台板60を駆動するための駆動部70、及び測定部80から構成される。支持部50aにおいて、支柱台51に立てられた支柱52の上部に架台53が固定されている。支柱52には、上下に移動するように可動台板60が取り付けられている。可動台板60は、測定試料(ゲル)61を搭載することができる。架台53上にはパルスモーター71が搭載され、プーリー72を回転させることによって、ワイヤー73を介して可動台板60を上下に移動する。測定部80において、変形により生ずる歪みを計測するためのロードセル81に、精密スプリング82及び連継軸83を介してディスク付き感圧軸84が取り付けられている。ディスク付き感圧軸84は、先端にディスクを有する。測定条件により、ディスクの直径は変更することができる。ディスク付き感圧軸84の上部には重り90を搭載することができる。ゲル強度を測定する装置の作動原理は、次のとおりである。精密スプリング82を、上方のロードセル81(応力検出器)に固定し、下方にはディスク付き感圧軸84を連結して所定の重り90を乗せて垂直に懸吊してある。測定試料61を乗せた可動台板60は、パルスモーター71の回転により一定速度で上昇する。精密スプリング82を介して測定試料61に定速荷重を加え、変形により生ずる歪みをロードセル81で計測し、硬さを測定演算するものである。ゲル強度値(N/m²)は、Curd meter-MAX(飛鳥機器製、品番:ME-500)を用いて、ディスク付き感圧軸84のディスク16mmφ、荷重400g、スピード7秒/インチ、粘稠モード設定で、測定を行った。

[0135] <人工尿を吸収したゲルの長時間の安定性評価>

以下の組成を有する人工尿を用いて、吸水性樹脂粒子が吸水したゲル(膨潤ゲル)の長時間の安定性評価を行った。

[0136] (人工尿の調製)

以下の組成の人工尿を調製した。

尿素：20.0g

塩化ナトリウム：8.0g

塩化カルシウム二水和物：0.3g

硫酸マグネシウム七水和物：0.8g

L(+)-アスコルビン酸：0.2g

イオン交換水：970.9g

[0137] (膨潤ゲルの調製)

＜鉄入り人工尿を吸収したゲルの試験＞において、鉄入り人工尿の代わりに上記人工尿を用いたこと、温度 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $50 \pm 10\%$ の室内に2.5時間放置したことの代わりに、温度 $37 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $60 \pm 10\%$ の恒温恒湿器（エスペック株式会社製、LHU-113）に14時間放置したこと以外は、＜鉄入り人工尿を吸収したゲルの安定性評価＞と同様の操作を行い、膨潤ゲルを調製した。

[0138] (ゲル強度の測定)

膨潤ゲルの温度を $25 \pm 2^\circ\text{C}$ に調整し、＜鉄入り人工尿を吸収したゲルの安定性評価＞と同様の操作で、ゲル強度を測定した。

[0139] <高温高湿下での黄色着色試験（黄色度の測定）>

吸水性樹脂粒子2.0gを、内径3cmのガラス製測定容器に入れ、その吸水性樹脂粒子の黄色度を、標準用白板で測色色差計の三刺激値である、X、Y、Zを補正した色差計（Color Meter ZE6000, 日本電色工業株式会社製）で測定し、得られた吸水性樹脂粒子のX、Y、Z（三刺激値）から、下記式により黄色度を算出して初期値とした。

$$\text{黄色度} = 100 (1.28X - 1.06Z) / Y$$

[0140] また、吸水性樹脂粒子の経時的な着色についての試験は以下のようにして行った。すなわち、吸水性樹脂粒子2.0gを、内径3cm、深さ1cmのガラスシャーレ中に均一に入れて、その容器を、温度 $70 \pm 2^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $90 \pm 2\%$ に設定された恒温恒湿機（エスペック株式会社製、LHU-11

3) 内に7日間保管した。その後、恒温恒湿槽内から容器を取り出し、しばらく放置して室温まで冷却した。内径3cmのガラス製測定容器に、容器内の吸水性樹脂粒子全量を入れ、その吸水性樹脂粒子の黄色度を、色差計 (Color Meter ZE6000, 日本電色工業株式会社製) で測定した。得られた吸水性樹脂粒子のX, Y, Z (三刺激値) から、前記式により黄色度を算出した。

[0141] [表1]

サンプル	キレート剤	吸水性樹脂粒子の性能							耐黄変性		人工尿に対する長時間のゲル安定性	鉄入り人工尿に対するゲル安定性
		重合後		生理食塩水保水量 [g/g]	4.14kPa 荷重下での生理食塩水吸水量 [mL/g]	生理食塩水吸水速度 [秒]	中位粒子径 [μm]	黄色度 [-]		14時間後	2.5時間後	
		種類	添加量 [ppm]					添加時含水率 [%]	初期値			7日目
実施例1	EDTMP・5Na	600	57	41	20	35	338	10	13	8641	5681	
実施例2	EDTMP・5Na	600	57	46	17	48	346	11	13	7154	4973	
実施例3	EDTMP・5Na	600	57	34	28	38	340	10	12	8782	6688	
実施例4	DTPMP・7Na	600	57	38	21	37	340	10	14	7604	6706	
比較例1	DTPA・5Na	1000	50	41	19	35	363	6	9	8615	1282	
比較例2	TTHA	2000	7	40	21	36	344	10	11	8954	1192	
実施例5	EDTMP・5Na	600	7	40	21	36	344	12	18	8212	6014	
実施例6	EDTMP・5Na	600	30	38	21	35	358	10	11	7628	6774	
実施例7	EDTMP・5Na	600	80	38	21	35	356	10	11	6820	5457	
比較例3	EDTMP・5Na	600	141	40	19	36	400	8	13	6694	0	
実施例8	EDTMP・5Na	1000	57	45	20	45	346	3	13	7340	4461	
実施例9	EDTMP・5Na	5000	7	40	18	38	344	10	18	6581	4206	
比較例4	EDTMP・5Na	30	57	42	18	37	366	10	29	8567	5876	

符号の説明

- [0142] 1 ビュレット部
- 3 クランプ
- 4 測定部
- 5 導管
- 10a 吸水性樹脂粒子
- 11 架台
- 13 測定台
- 13a 貫通孔
- 15 ナイロンメッシュシート
- 21 ビュレット管

- 2 2 コック
- 2 3 ゴム栓
- 2 4 コック
- 2 5 空気導入管
- 3 1 円筒
- 3 2 ポリアミドメッシュ
- 3 3 重り
- 5 0 食塩水
- 5 0 a 支持部
- 5 1 支柱台
- 5 2 支柱
- 5 3 架台
- 6 0 可動台板
- 6 1 測定試料
- 7 0 駆動部
- 7 1 パルスモーター
- 7 2 プーリー
- 7 3 ワイヤー
- 8 0 測定部
- 8 1 ロードセル
- 8 2 精密スプリング
- 8 3 連継軸
- 8 4 ディスク付き感圧軸
- 9 0 重り

請求の範囲

- [請求項1] 吸水性樹脂粒子を製造する方法であって、
水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させて、重合体粒子を得る工程と、
前記重合体粒子に表面架橋を施す表面架橋工程と、
を備え、
前記表面架橋工程の前及び／又は後において、含水率が5質量%以上100質量%以下である前記重合体粒子に、ホスホン酸系キレート剤を添加し、
前記ホスホン酸系キレート剤の添加量が、前記水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.055質量部以上0.6質量部以下である、
吸水性樹脂粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記重合体粒子の前記含水率が、20質量%以上80質量%以下である、請求項1に記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。
- [請求項3] 前記吸水性樹脂粒子は、以下の(A)～(E)の特性を有する、請求項1または2に記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。
- (A) 生理食塩水保水量が、20g/g以上70g/g以下である。
- (B) 4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量が、5mL/g以上40mL/g以下である。
- (C) 70℃、90%相対湿度の環境下で7日間放置した後の黄色度が25未満である。
- (D) 人工尿により40倍膨潤させたゲルを、37℃、60%相対湿度の環境下で14時間放置した後のゲル強度が6000N/m²以上である。
- (E) 鉄の濃度が10ppmである鉄入り人工尿により40倍膨潤させたゲルを、25℃、50%相対湿度の環境下で2.5時間放置した後のゲル強度が4000N/m²以上である。

[請求項4] 水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体の架橋物である、吸水性樹脂粒子であって、

前記吸水性樹脂粒子は、以下の(A)～(E)の特性を有する、吸水性樹脂粒子。

(A) 生理食塩水保水量が、 20 g/g 以上 70 g/g 以下である。

(B) 4.14 kPa 荷重下での生理食塩水吸水量が、 5 mL/g 以上 40 mL/g 以下である。

(C) 70°C 、 90% 相対湿度の環境下で7日間放置した後の黄色度が25未満である。

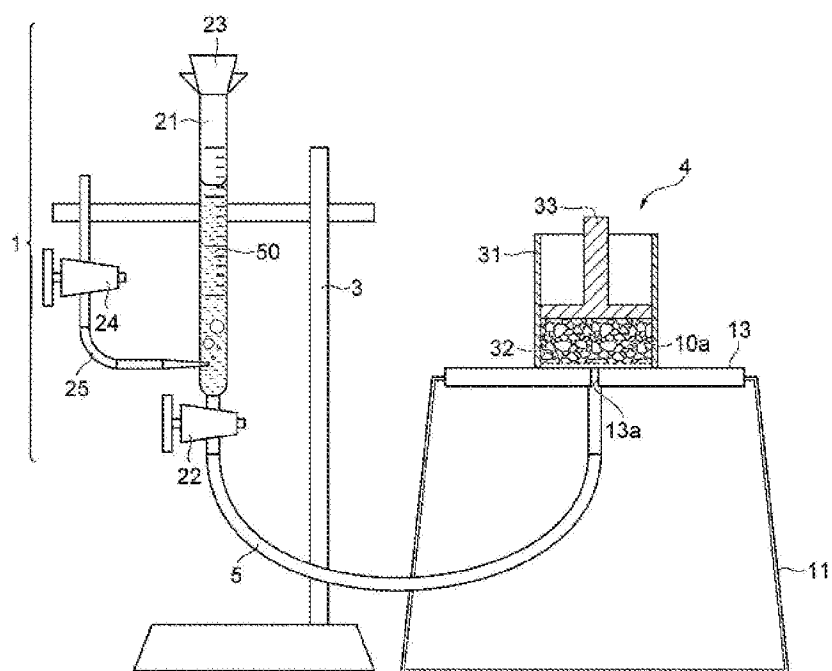
(D) 人工尿により40倍膨潤させたゲルを、 37°C 、 60% 相対湿度の環境下で14時間放置した後のゲル強度が 6000 N/m^2 以上である。

(E) 鉄の濃度が 10 ppm である鉄入り人工尿により40倍膨潤させたゲルを、 25°C 、 50% 相対湿度の環境下で2.5時間放置した後のゲル強度が 4000 N/m^2 以上である。

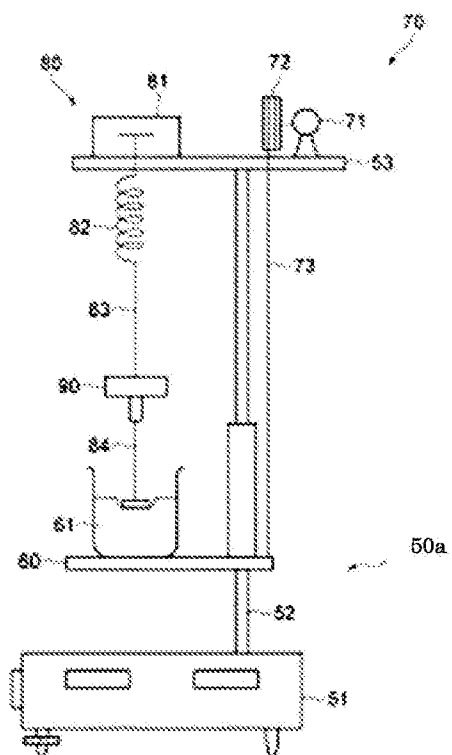
[請求項5] 請求項4に記載の吸水性樹脂粒子を含む、吸収体。

[請求項6] 請求項5に記載の吸収体を含んでなる、吸収性物品。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2024/022475

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08J 3/12</i> (2006.01)i; <i>A61F 13/15</i> (2006.01)i; <i>A61F 13/53</i> (2006.01)i FI: C08J3/12 A; A61F13/15 320; A61F13/53 300		
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) A61F13/15; A61F13/53; B01J20/00-20/28; C08J3/00-3/28; C08L1/00-101/14; C08K3/00-13/08		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2024 Registered utility model specifications of Japan 1996-2024 Published registered utility model applications of Japan 1994-2024		
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 1-275661 A (KAO CORPORATION) 06 November 1989 (1989-11-06) entire text	1-6
A	WO 2014/088012 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 12 June 2014 (2014-06-12) entire text	1-6
A	WO 2015/053372 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 16 April 2015 (2015-04-16) entire text	1-6
A	WO 2018/062539 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 05 April 2018 (2018-04-05) entire text	1-6
A	JP 8-52203 A (KAO CORPORATION) 27 February 1996 (1996-02-27) entire text	1-6
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "D" document cited by the applicant in the international application "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 03 September 2024		Date of mailing of the international search report 17 September 2024
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2024/022475

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	1-275661	A	06 November 1989	(Family: none)	
WO	2014/088012	A1	12 June 2014	US 2015/0307667	A1
				entire text	
				EP 2927266	A1
				CN 104822740	A
				KR 10-2015-0091363	A
WO	2015/053372	A1	16 April 2015	EP 3056268	A1
				entire text	
				KR 10-2016-0068768	A
				CN 105658323	A
WO	2018/062539	A1	05 April 2018	US 2019/0338082	A1
				entire text	
				EP 3521376	A1
				CN 110023412	A
				KR 10-2019-0077359	A
JP	8-52203	A	27 February 1996	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/12(2006.01)i; A61F 13/15(2006.01)i; A61F 13/53(2006.01)i FI: C08J3/12 A; A61F13/15 320; A61F13/53 300		
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（IPC）） A61F13/15; A61F13/53; B01J20/00-20/28; C08J3/00-3/28; C08L1/00-101/14; C08X3/00-13/08 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 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2024年 日本国実用新案登録公報 1996-2024年 日本国登録実用新案公報 1994-2024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*	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 請求項の番号
A	JP 1-275661 A (花王株式会社) 06.11.1989 (1989-11-06) 全文	1-6
A	WO 2014/088012 A1 (株式会社日本触媒) 12.06.2014 (2014-06-12) 全文	1-6
A	WO 2015/053372 A1 (株式会社日本触媒) 16.04.2015 (2015-04-16) 全文	1-6
A	WO 2018/062539 A1 (株式会社日本触媒) 05.04.2018 (2018-04-05) 全文	1-6
A	JP 8-52203 A (花王株式会社) 27.02.1996 (1996-02-27) 全文	1-6
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “D” 国際出願で出願人が先行技術文献として記載した文献 “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 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後に公表された文献	“T” 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 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 “Y” 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 “&” 同一パテントファミリー文献	
国際調査を完了した日 03.09.2024	国際調査報告の発送日 17.09.2024	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 川井 美佳 4F 4805 電話番号 03-3581-1101 内線 3472	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2024/022475

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 1-275661 A	06.11.1989	(ファミリーなし)	
WO 2014/088012 A1	12.06.2014	US 2015/0307667 A1 全文 EP 2927266 A1 CN 104822740 A KR 10-2015-0091363 A	
WO 2015/053372 A1	16.04.2015	EP 3056268 A1 全文 KR 10-2016-0068768 A CN 105658323 A	
WO 2018/062539 A1	05.04.2018	US 2019/0338082 A1 全文 EP 3521376 A1 CN 110023412 A KR 10-2019-0077359 A	
JP 8-52203 A	27.02.1996	(ファミリーなし)	