

(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  
2008年10月23日 (23.10.2008)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2008/126793 A1

(51) 国際特許分類:

B01J 20/26 (2006.01) C08F 2/10 (2006.01)  
A61F 13/15 (2006.01) C08F 2/48 (2006.01)  
A61F 13/49 (2006.01) C08F 20/06 (2006.01)  
A61F 13/53 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)

之 (WADA, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒6700081 兵庫県姫路市田寺東 4 丁目 10-5 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 八田国際特許業務法人 (HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町 11 番地 9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2008/056789

(22) 国際出願日:

2008年4月4日 (04.04.2008)

(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2007-099041 2007年4月5日 (05.04.2007) 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, JP, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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:  
— 國際調査報告書

(54) Title: GRANULAR WATER ABSORBENT COMPRISING 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: It is intended to provide an absorbent article showing an excellent absorptivity in practical use. A granular water absorbent in one embodiment is a granular water absorbent comprising a polyacrylic acid salt-based water absorbent resin as the main component, characterized by satisfying the following requirements (a) and (b): (a) showing an absorption rate under no pressure of artificial urine (A) of 60 g/g or more; and (b) showing an absorption rate increase under no pressure of artificial urine (B) compared with artificial urine (A) of 20% or more. A granular water absorbent in another embodiment is a granular water absorbent comprising a polyacrylic acid salt-based water absorbent resin as the main component, characterized by satisfying the following requirements (c) and (d): (c) showing an absorption rate under no pressure of artificial urine (A) of 60 g/g or more; and (d) the weight-average molecular weight (Mw) of the main chain of the water absorbent resin being 1,000,000 or more and the molecular weight distribution (Mw/Mn) thereof being 3.3 or less.

(57) 要約: 実際の使用において優れた吸収性を有する吸収性物品を安価に提供する。本発明の一形態により提供される粒子状吸水剤は、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、下記(a)および(b)を満たすことを特徴とする: (a) 人工尿(A)での無加圧下吸収倍率が60g/g以上である; (b) 人工尿(A)に対する人工尿(B)での無加圧下吸収倍率の増加率が20%以上である。また、本発明の他の形態により提供される粒子状吸水剤は、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、下記(c)および(d)を満たすことを特徴とする: (c) 人工尿(A)での無加圧下吸収倍率が60g/g以上である; (d) 吸水性樹脂の主鎖の重量平均分子量(Mw)が1,000,000以上であり、かつ分子量分布(Mw/Mn)が3.3以下である。

WO 2008/126793 A1

## 明細書

### 吸水性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粒子状吸水剤であって、実際の尿の種類によらず吸収倍率に優れ、戻り量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、ペットシート、紙おむつ、失禁パッド等の吸収性物品の構成材として、パルプ等の親水性纖維に加えて、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膨潤性且つ水不溶性の架橋重合体であり、生理食塩水多く吸収することが重要とされており、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。そして、近年、吸収性物品においては長時間の使用(例えば夜間16時間)を可能にするための改良、または、より安価な吸収性物品を製造するための改良が行われている。その傾向の中で、吸水剤にはより高い吸収倍率が求められる等、吸収性能の改良の必要性がますます高まる傾向にある。

[0004] 吸収性物品(紙おむつ)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発明や製造方法に関する出願が多数なされている。

[0005] 例えば、米国特許出願公開第2005-0221980号明細書には、濃度が異なるNaCl溶液のいずれにおいても加圧下吸収倍率に優れた吸水剤が開示されている。米国特許第6187872号明細書には、未中和アクリル酸を重合して後中和することで得られる、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。特開2006-122737号公報には、どのような荷重がかかっても高い吸収性能を発揮する吸水剤が開示されている。米国特許第6586549号明細書には、吸水性樹脂に過通液緩衝剤を添加することにより、高い吸収倍率を示すと共に、吸水剤組成物粒子同士が密着するような高濃度部分では高い過通液緩衝効果を示す吸水剤組成物が開示されている。米国特許第6906159号明細書には、アクリル酸および/

またはそのナトリウム塩を主成分とする単量体成分を水溶液中で重合することにより吸水性樹脂を製造する方法において、(1)水溶液中の単量体成分の濃度が45重量%以上であること、(2)重合により生成する含水重合体の固体分濃度と単量体水溶液中の固体分濃度との比(濃縮比)が1.10以上であるように水分を蒸発させながら重合すること、(3)重合により生成する含水重合体の固体分濃度が80重量%以下であること、を特徴とする吸水性樹脂の製造方法が開示されている。

## 発明の開示

[0006] 上述した各種特許文献のように、数多くの吸水性樹脂の製造方法や吸水性樹脂、及びそのパラメータ(物性制御)が提案されているが、上記特許文献のほとんどが生理食塩水等の一種類の人工尿に対する吸収性を向上させることのみに着眼している。米国特許出願公開第2005-0221980号明細書において塩化ナトリウム濃度の異なる溶液を用いて加圧下での吸収性能を向上させる試みがおこなわれている。また、米国特許出願公開第2005-0221980号明細書では、成人尿、乳幼児、新生児で尿のイオン強度が大きく異なることにも言及されており、従来の生理食塩水(0.9重量%塩化ナトリウム水溶液)のみでの評価では不十分であることが指摘されている。しかし、一方で、米国特許出願公開第2005-0221980号明細書は、そのような状況を認識しつつも、単純に塩化ナトリウム濃度を変化させた溶液での評価しかおこなっていないのである。実際、尿中の成分は動物種や個体の生育度合い、環境により非常に変化に富み、塩化ナトリウム以外にも、尿素やマグネシウム成分、カリウム成分、アンモニア成分、リン成分等多種類の成分を含む。そのため、尿を吸収させる紙おむつやペットシート等の実使用において、満足のいく性能が得られなかつた。また、米国特許第6187872号明細書のように未中和アクリル酸を重合して後中和するといった手法では、製造プロセスが複雑になり、安価な吸水剤を提供することはできない。すなわち、本発明は、そのような事情に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、実際の使用において優れた吸収性を有する吸水性物品を安価に提供することにある。また、そのような吸水性物品を提供するために必要な吸水剤を提供することにある。

[0007] 本発明者は上記課題を解決すべく銳意検討した結果、イオン強度や溶解成分が

異なる複数の人工尿に対して特定のパラメータを有する吸収剤を使用すれば、実使用において実尿を吸収させた時に、尿の種類によらず優れた性能を有する吸収性物品を提供できることを見出し、また、そのような吸水剤を得るための吸水剤が具備すべき構造を特定し、本発明を完成するに至った。

[0008] すなわち、本発明の一形態により提供される粒子状吸水剤は、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、下記(a)および(b)を満たすことを特徴とする：

- (a) 人工尿(A)での無加圧下吸収倍率が60g/g以上である；
- (b) 人工尿(A)に対する人工尿(B)での無加圧下吸収倍率の増加率が20%以上である。

[0009] また、本発明の他の形態により提供される粒子状吸水剤は、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、下記(c)および(d)を満たすことを特徴とする：

- (c) 人工尿(A)での無加圧下吸収倍率が60g/g以上である；
- (d) 吸水性樹脂の主鎖の重量平均分子量(Mw)が1,000,000以上であり、かつ分子量分布(Mw/Mn)が3.3以下である。

[0010] 本発明に係る粒子状吸水剤において、300μm以上600μm未満の粒子径を有する粒子の割合は、50重量%以上であることが好ましい。

[0011] 本発明に係る粒子状吸水剤の形状は、不定形破碎状であることが好ましい。

[0012] 本発明に係る粒子状吸水剤の可溶性成分量は、20～70重量%であることが好ましい。

[0013] 本発明に係る粒子状吸水剤の粒度分布の対数標準偏差( $\sigma_{\log}$ )は、0.20～0.45であることが好ましい。

[0014] 本発明に係る粒子状吸水剤は、以下の(e)～(g)を満たすことが好ましい：

- (e) 重量平均粒子径(D50)が200～500μmである；
- (f) JIS標準篩150μm未満の粒子が0～5重量%である；および、
- (g) JIS標準篩850μm以上の粒子が0～5重量%である。

[0015] 本発明に係る粒子状吸水剤は、キレート剤をさらに含むことが好ましい。

[0016] 本発明に係る粒子状吸水剤に含まれるポリアクリル酸塩系吸水性樹脂は、以下の(h)および(i)を満たす条件下で单量体を重合することにより得られる吸水性樹脂であることが好ましい：

(h) 单量体としてアクリル酸(塩)を70～100モル%含有し、架橋剤を单量体に対して0.000～1.000モル%含有する；および、  
(i) 单量体水溶液の濃度が40重量%以上である。

[0017] 本発明に係る粒子状吸水剤に含まれるポリアクリル酸塩系吸水性樹脂は、重合の開始温度を40°C以上、または重合時の最高温度を100°C以上に制御して单量体水溶液を静置重合することにより得られる吸水性樹脂であることが好ましい。

[0018] 本発明に係る粒子状吸水剤は、水または水溶液により造粒されてなるものであることが好ましい。

[0019] 本発明の粒子状吸水剤は、安価に製造でき、吸収性物品に使用すると、人間を含む動物が排泄する変化に富む排泄物を高度に吸収できる吸収性物品を提供し、吸収性物品での吸収量や戻り量(Re-wet)を改善することができる。

### 発明を実施するための最良の形態

[0020] 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基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。

[0021] 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。

#### [0022] (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；固化剤)を意味し、水性液として固体、液体、気体の水を含めば、水単独ないし水混合物を特に問わない。具体的には、尿、特に人尿の吸水に使用される。

[0023] 上述したように、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する粒子状吸水剤であって、下記(a)および(b)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) 人工尿(A)での無加圧下吸収倍率が60g/g以上である；

(b) 人工尿(A)に対する人工尿(B)での無加圧下吸収倍率の増加率が20%以上である。

[0024] また、本発明の他の形態によれば、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、下記(c)および(d)を満たすことを特徴とする粒子状吸水剤が提供される：

(c) 人工尿(A)での無加圧下吸収倍率が60g/g以上である；

(d) 吸水性樹脂の主鎖の重量平均分子量(Mw)が1,000,000以上であり、かつ分子量分布(Mw/Mn)が3.3以下である。

[0025] なお、これらの粒子状吸水剤はパラメータにより規定されているが、これらのパラメータを達成するための具体的な好ましい手段については、後述する。

[0026] 本発明の吸水剤は吸水性樹脂以外の成分を添加剤として含んでもよいが、吸水特性の面から、吸水剤中に吸水性樹脂を60重量%以上、好ましくは70重量%以上、さらに好ましくは80重量%以上、特に好ましくは85重量%以上含有する。好ましい添加剤としては、後述するキレート剤、無機微粒子、水等が挙げられる。

#### [0027] (2) ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂

本発明の吸水剤を構成する有利な吸水性樹脂は、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂である。好ましくは、繰り返し単位中(架橋剤を除く)にアクリル酸(塩)を70～100モル%、より好ましくは80～100モル%、さらに好ましくは90～100モル%含む水膨潤性・水不溶性架橋剤重合体である。

[0028] 繰り返し単位としてのアクリル酸(塩)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。

#### [0029] (3) その他の単量体および架橋剤

その他の不飽和単量体が、単量体の全量に対して0～70モル%使用されうる。かような不飽和単量体として、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)アクリロキシアルカンスルホン酸、N-ビニル-2-ピロリドン、N

ー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挙げられる。

- [0030] また、使用できる架橋剤としては、例えば、N、N'—メチレンビスアクリルアミド、(ポリ)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( $\beta$ —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( $\beta$ —アクリロイルオキシプロピオネート)、ポリ(メタ)アリオ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し得る化合物の1種または2種以上が例示される。
- [0031] 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。架橋剤の添加量は特に制限されないが、物性面から、前記単量体100モル%に対して、好ましくは0.000~1.000モル%であり、より好ましくは0.001~0.100モル%であり、さらに好ましくは0.002~0.05モル%であり、特に好ましくは0.003~0.02モル%であり、最も好ましくは0.001~0.01モル%である。
- [0032] なお、本発明の粒子状吸水剤を得るために、好ましくは架橋剤を使用し、さらに好ましくは分子内に重合性二重結合を2個有する化合物を使用し、特に好ましくは(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレートまたは(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレートを使用する。
- [0033] 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、ポリエチレン及びポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、発泡剤、顔料、染料、親水性短纖維、可塑剤、次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤等を単量体の全

量に対して5重量%以下、好ましくは1重量%以下の量で含むことができる。

[0034] (4) 吸水性樹脂の重合工程

(重合)

本発明での重合形態は特に制限されないが、水溶液重合であって、かつ、重合の開始温度40°C以上または最高温度が100°C以上での静置重合(すなわち、静置水溶液重合)が好ましい。静置重合でない場合、例えば、逆相懸濁重合や水溶液攪拌重合(米国特許2004-110897号、米国特許670141号、同4625001号、同5250640号などに記載のニーダー重合)である場合や、重合の開始温度が40°C未満で、かつ重合の最高温度が100°C未満である場合には、吸水性樹脂の主鎖の分子量分布が広くなり、人工尿が異なった場合に安定した吸収倍率を示すことができなくなる可能性がある。

[0035] なお、逆相懸濁重合とは、単量体水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させる重合法であり、例えば、米国特許4093776号、同4367323号、同4446261号、同4683274号、同5244735号などの米国特許に記載されている。水溶液重合は分散溶媒を用いずに単量体水溶液を重合する方法であり、例えば、米国特許4625001号、同4873299号、同4286082号、同4973632号、同4985518号、同5124416号、同5250640号、同5264495号、同5145906号、同5380808号などの米国特許や、欧州特許0811636号、同0955086号、同0922717号などの欧州特許に記載されている。これらに記載の単量体、架橋剤、重合開始剤その他の添加剤もまた、本発明の好ましい重合形態である静置水溶液重合においても適宜適用されうる。

[0036] 重合を行なう際の単量体溶液中の単量体濃度について特に制限はないが、通常は20重量%以上であり、好ましくは30重量%以上であり、さらに好ましくは35重量%以上であり、より好ましくは40重量%以上であり、特に好ましくは45重量%以上である。一方、単量体濃度の上限は、通常は80重量%以下であり、好ましくは70重量%以下であり、より好ましくは60重量%以下である。単量体濃度が20重量%未満では、吸収速度が向上しない場合があり、一方、単量体濃度が80重量%を超えると、吸収倍率が低くなる傾向にある。

[0037] (重合装置)

静置重合法はバッチ式でも行なえるが、エンドレスベルトを用いる連続静置重合(例えば、米国特許2005-215734号)が好ましく採用されうる。ベルトは重合熱を接材面から逃しにくい樹脂またはゴム製のベルトであることが好ましい。また、吸収速度の向上のために、重合容器上部に開放空間が存在することが好ましい。また、单量体、重合開始剤、架橋剤および分散固体を含む单量体水溶液をベルトに供給した際の单量体水溶液(またはゲル)の仕込み厚さは、通常1～100mmが好ましく、より好ましくは3～50mmであり、最も好ましくは5～30mmである。单量体水溶液の厚みが1mm未満になると单量体水溶液の温度調整が困難となり、100mmを超えると重合熱の除熱が困難となり、いずれも吸水性樹脂の物性が低下する原因となる。また、エンドレスベルトのスピードについては、重合装置の長さにもよるが、通常は0.3～100m／分が好ましく、より好ましくは0.5～30m／分であり、最も好ましくは1～20m／分である。ベルトスピードが0.3m／分よりも遅くなると生産性が低下し、100m／分よりも速いと重合装置が巨大化するため好ましくない。

[0038] すなわち、本発明の吸水剤を構成する吸水性樹脂を得るために重合工程に用いられる重合装置は、单量体、重合開始剤、架橋剤および分散固体を含む单量体水溶液の投入口と、前記单量体および生成した含水重合体が搬送されるエンドレスベルトと、前記含水重合体の排出口とを有する連続重合装置であることが好ましい。そして、本発明の吸水剤を構成する吸水性樹脂を得るために製造方法は、上述した連続重合装置を用いた吸水性樹脂の連続製造方法であって、前記連続重合装置が側面および天井面が覆われており、下記数式1で規定される装置空隙率が1.2～20の範囲である連続製造方法であることが好ましい。

[0039] [数1]

〔数式1〕

$$\text{装置空隙率} = B / A$$

[0040] 式中、A(cm<sup>2</sup>)は、重合時の含水重合体の、エンドレスベルトの幅方向に対する最大断面積を示す。また、B(cm<sup>2</sup>)は、連続重合装置のエンドレスベルトと連続重合装置の天井面との間の空間の、前記エンドレスベルトの幅方向に対する最大断面積を示す。

[0041] また、本発明の吸水剤を構成する吸水性樹脂を得るための製造方法は、下記数式2で規定される装置高さ比が10～500の範囲である連続製造方法であることが好ましい。

[0042] [数2]

$$\text{[数式 2]} \\ (\text{ベルト比}) = E / D$$

[0043] 式中、D(cm)は、単量体水溶液の仕込み厚さを示す。また、E(cm)は、エンドレスベルトから連続重合装置の天井面までの最大高さを示す。

[0044] (重合開始温度)

好ましい形態として、本発明の吸水剤を構成する吸水性樹脂を製造する際の重合工程において、重合開始温度は、吸収速度向上の観点からは、好ましくは40°C以上であり、より好ましくは50°C以上であり、さらに好ましくは60°C以上であり、特に好ましくは70°C以上であり、最も好ましくは80°C以上である。一方、重合開始温度の上限値は、好ましくは150°C以下であり、より好ましくは110°C以下であり、さらに好ましくは100°C以下である。重合開始温度が低すぎると吸収速度の向上が見られず、重合開始温度が高すぎると吸収倍率や可溶分などの他の物性が低下する。また、単量体温度を高くすることで、溶存酸素の除去が容易になるという利点もある。さらに、重合開始温度が40°C未満であると、発泡重合とならず、さらに、誘導期間、重合時間の延びのため生産性が低下するのみならず、吸水性樹脂の物性も低下するという問題もある。

[0045] 重合開始温度は、単量体水溶液の白濁、粘度上昇、温度の上昇などにより観測することができる。なお、重合開始温度や後述する重合最高温度は一般的な水銀温度計、アルコール温度計、白金測温抵抗体、熱電対またはサーミスタなどの接触式温度センサや、非接触式の例えは放射温度計などを用いて測定されうる。紫外線などの活性エネルギー線、酸化剤および還元剤によるレドックス重合、アゾ開始剤による熱開始重合などは一般に誘導機関が1秒～1分程度と短いため、重合開始温度は開始剤添加前または活性エネルギー照射前の単量体水溶液の温度で規定してもよい。

## [0046] (最高温度)

他の好ましい形態として、本発明の吸水剤を構成する吸水性樹脂を製造する際の重合工程における重合最高温度が規定される。重合最高温度とは、重合進行中の重合ゲルまたは单量体の最高到達温度を意味する。具体的には、当該重合最高温度は、吸収速度向上の観点から、好ましくは100°C以上であり、より好ましくは105°C以上であり、さらに好ましくは110°C以上であり、特に好ましくは115°C以上であり、最も好ましくは120°C以上である。一方、重合最高温度の上限値は、好ましくは150°C以下であり、より好ましくは140°C以下であり、さらに好ましくは130°C以下である。温度が低いと吸収速度の向上が見られず、温度が高すぎると吸収倍率や可溶分などの他の物性が低下する場合がある。

[0047] なお、重合系の温度の測定には、例えば、非接触温度センサや赤外線放射温度計などが適宜選択して用いられる。

[0048] また、さらに他の好ましい形態においては、重合開始温度と重合最高温度との差 $\Delta T$ が0°Cを超えて好ましくは70°C以下であり、より好ましくは60°C以下であり、さらに好ましくは50°C以下であり、さらにより好ましくは40°C以下であり、特に好ましくは30°C以下であり、最も好ましくは25°C以下である。 $\Delta T$ が70°Cよりも大きいと、得られる吸水性樹脂の吸収速度が低下する場合がある。重合中の温度プロファイルが上記のような形態となるような重合熱を得るための手段の一例としては、例えば、单量体濃度を30重量%以上とすることが挙げられる。

## [0049] (重合開始剤)

用いられる重合開始剤としては、特に制限はなく、熱分解型開始剤(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-アミジノプロパン)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)や光分解型開始剤(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)等を用いることができる。

[0050] コストや残存モノマー低減能の観点からは、好ましくは過硫酸塩が重合開始剤として用いられる。また、光分解型開始剤と紫外線と併用するのも好ましい方法である。より好ましくは、光分解型開始剤と熱分解型開始剤とを併用する。重合開始剂量は、单量体の全量に対して、通常は0.001～1モル%であり、好ましくは0.01～0.5モル%であり、さらには0.05～0.2モル%である。

[0051] (重合時間)

重合時間は特に限定されないが、好ましくは10分以下であり、より好ましくは5分以下であり、さらに好ましくは3分以下であり、特に好ましくは2分以下であり、より好ましくは1分以下である。重合時間が10分を超えると、得られる重合体(含水重合体、ベースポリマー、および吸水性樹脂)の生産性が低下するだけでなく、場合により、吸収速度などの物性も低下する。

[0052] ここで、重合時間の算出方法は、单量体水溶液が重合容器に入れられ、重合開始条件が整った時点(光分解型開始剤を用いる場合は、光照射開始時、光分解型開始剤を用いない場合は、单量体水溶液および重合開始剤が重合容器に入れられた時点)から、ピーク温度までの時間を測定することによって得られる。すなわち、(誘導期間)+(重合開始からピーク温度に達するまでの時間)を測定することによって重合時間を算出することができる。

[0053] (開始温度の調整手段)

单量体を所望の温度(例えば、40°C以上)とするには、重合容器自体を加熱してもよいし、重合容器に单量体水溶液を供給する際にライン中で加熱してもよい。ただし、好ましくは单量体の中和熱が昇温に用いられる。なお、中和熱および／または水和熱の発生は、单量体水溶液の昇温に有効に利用されるだけでなく、溶存酸素の除去に利用でき、さらに吸収速度も向上できるため、好ましい。

[0054] このように中和熱および／または水和熱を有効に利用するためには、断熱状態で中和を行うことが好ましく、連続的に中和を行ないながら連続的に重合を行なうことがより好ましい。そのため、例えば、放熱を極力抑えた容器を用いることが好ましく、材質としては、樹脂、ゴム、ステンレスの非接材部を保温材で蔽ったもの等が好ましく用いられる。

## [0055] (脱気)

本発明の好ましい実施形態では、溶存酸素量を、単量体水溶液の全量に対して、好ましくは4mg/L以下、より好ましくは2mg/L以下、最も好ましくは1mg/L以下にしながら重合する。

[0056] 溶存酸素量をかのような範囲内の値とする手段として、重合開始剤投入前に、不活性ガスを吹き込んだり、減圧脱気したりしてもよいが、設備や運転経費を要する場合がある。このため、本発明のより好ましい実施形態では、溶存酸素の除去作業を、中和熱および／または水和熱を利用し、単量体水溶液を昇温して、溶存酸素を揮散させることにより行なう。

[0057] 溶存酸素量の測定には、例えば、測定装置(セントラル科学(株)製DOメータUD-1型)が用いられる。調製した単量体水溶液を窒素雰囲気中で、気泡をかみ込まないように密閉し、穏やかに攪拌しながら、冷却し、液温が50°Cとなった時点で溶存酸素量を測定する。

[0058] また、単量体水溶液の原料であるアクリル酸、アルカリ水溶液、水などの一部または全部をあらかじめ部分的に脱酸素しておき、中和熱によってさらに脱酸素するのも好ましい。また、アクリル酸とアルカリとをラインミキシング中和し、さらに重合開始剤をラインミキシングして80°C以上の高温で重合開始する場合には、ライン中の重合開始を防ぐために、原料のアクリル酸、アルカリ水溶液、水などについては前もって脱酸素する量を減らすか脱酸素しないことが好ましい。

## [0059] (固形分上昇)

本発明の吸水剤を構成する吸水性樹脂の製造は、高吸收速度の吸水性樹脂を得るという観点からは、固形分が上昇する重合条件下で行なわれることが好ましい。

[0060] 重合法の好ましい例によれば、重合開始後、系の温度は急速に上昇して低い重合率、例えば全単量体を100モル%としたときの重合率が10～20モル%で沸点に達し、水蒸気を発し、固形分濃度を上昇させながら重合が進行する。重合熱を有効に利用して固形分濃度を高めるのである。重合時の固形分上昇は、好ましくは1重量%以上であり、より好ましくは2重量%以上であり、さらに好ましくは3重量%以上である

。

- [0061] なお、固形分上昇の値は、単量体水溶液の固形分と得られた含水ゲル状重合体の固形分濃度との差として規定される。固形分上昇の値を算出するための含水ゲル状重合体の固形分の値は、重合器から取り出された含水重合体の一部を小量切り取って素早く冷やし、はさみで素早く細分化したもの5gをシャーレにとり、180°Cの乾燥器中で24時間乾燥して算出する。また、粒子状含水重合体の固形分濃度は、サンプル5gをシャーレにとり、180°Cの乾燥器中で24時間乾燥した場合の乾燥減量として算出することができる。
- [0062] 重合工程において固形分を上昇させる具体的な手段の一例としては、例えば、常圧下での重合では、重合率が40モル%の時点では重合温度が既に100°C以上であり、重合率が50モル%の時点でもやはり重合温度が100°C以上であるような重合条件とすることが挙げられる。より好ましい重合条件としては、重合率が30モル%の時点では重合温度が既に100°C以上であり、重合率が50モル%の時点でもやはり重合温度が100°C以上であるような重合条件が挙げられる。特に好ましい重合条件としては、重合率が20モル%の時点では重合温度が既に100°C以上であり、重合率が50モル%の時点でもやはり重合温度が100°C以上であるような重合条件が挙げられる。減圧重合の場合には、例えば、重合率が40モル%の時点では重合温度が既に沸騰温度であり、重合率が50モル%の時点でもやはり重合温度が沸騰温度であるような重合条件が用いられる。より好ましい重合条件としては、重合率が30モル%の時点では重合温度が既に沸騰温度であり、重合率が50モル%の時点でもやはり重合温度が沸騰温度であるような重合条件が挙げられる。特に好ましい重合条件としては、重合率が20モル%の時点では重合温度が既に沸騰温度であり、重合率が5モル%の時点でもやはり重合温度が沸騰温度であるような重合条件が挙げられる。
- [0063] なお、本発明の粒子状吸水剤を構成する吸水性樹脂を得るためのより好ましい手段としては、上記に加えて、重合開始温度が40°C以上または重合最高温度が100°C以上、好ましくは重合開始温度が80～110°C、または重合最高温度が100～130°Cの範囲に制御され、かつ、以下のAまたはBの条件を満たす方法が例示される。
- [0064] [方法A]  
上述した架橋剤をアクリル酸／およびまたはその塩である単量体に対して、好ましく

は0.0070～0.020モル%、より好ましくは0.010～0.020モル%使用し、重合を行なう際の単量体の濃度(重合濃度、すなわち単量体固形分の単量体水溶液中の割合)を、40～60重量%、好ましくは40～55重量%、特に好ましくは45～55重量%に調整した単量体水溶液を重合に用いる方法。

[0065] [方法B]

上述した架橋剤をアクリル酸／およびまたはその塩である単量体に対して、好ましくは0.0030～0.010モル%、より好ましくは0.0050～0.009モル%使用し、重合を行なう際の単量体の濃度(重合濃度、すなわち単量体固形分の単量体水溶液中の割合)を、60～80重量%、好ましくは65～80重量%、特に好ましくは65～70重量%に調整した単量体水溶液を重合に用いる方法。

[0066] (乾燥)

重合により得られた重合体がゲル状である場合には、該ゲル状重合体を乾燥、好ましくは70～250°C、より好ましくは120～230°Cで乾燥し、必要により粉碎する。これにより、重量平均粒子径(D50)が10～1000 μm程度の吸水性樹脂粉末とすることができる。乾燥方法に特に制限はないが、攪拌乾燥法、流動層乾燥法、気流乾燥法等のように、材料を動かしながら熱風や伝熱面と良く接触する乾燥方法が好ましく用いられる。

[0067] 重合して吸水性樹脂となる単量体成分を水溶液重合して生成する含水ゲル状重合体は、厚板状、ブロック状、シート状等のそのままでは乾燥しにくい形状の場合、通常、粒子径10mm以下、さらには3mm以下程度にゲル粉碎された後、乾燥される。ゲル粉碎には水や界面活性剤、水溶性高分子を0～30重量%、さらには0～10重量%(対吸水性樹脂)程度添加して、ゲル粉碎性を向上させ、物性を向上させてもよい。

[0068] さらに、乾燥後に必要により粉碎、分級、表面処理等の各工程を経て吸水性樹脂となる。かかる分級工程で得られた微粉や粗粒は、本発明では固体として重合に適用されることが好ましい。

[0069] (5) ゲル細粒化工程

重合で得られた含水ゲル状重合体はそのまま乾燥してもよいが、水溶液重合の場

合、必要によりゲル粉碎機等を用いて細断された後乾燥される。本発明において用いられる吸水性樹脂の形状は、特に制限なく、例えば顆粒状・粉末状・フレーク状・繊維状等の任意の形態とすることができます。

[0070] 従って、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ュー型押出機から押し出して粉碎する方法を例示できる。

[0071] (6) 乾燥工程

乾燥温度は特に制限されないが、例えば、50～300°Cの範囲(100°C以下の場合は共沸脱水ないし減圧下で行うことが好ましい)であり、好ましくは吸収倍率の向上のために100～250°Cであり、さらに好ましくは150～200°Cである。

[0072] 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湿乾燥等、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°C、より好ましくは露点が50～90°Cの気体との接触乾燥が例示される。

[0073] 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ポリマーは、所定の方法によって約0.1mm～約50mm、好ましくは0.2～10mm、より好ましくは0.5～5mm程度の破片に碎断し、乾燥させる。乾燥温度は、特に限定されないが、例えば、好ましくは100～250°Cであり、より好ましくは120～200°Cである。また、乾燥時間は適宜決定され、特に限定されないが、10秒～5時間程度であり、好ましくは1分～2時間程度である。

[0074] (7) 粉碎または分級工程

乾燥により得られた吸水性樹脂粒子は、その目的に応じ必要により粒径制御のため粉碎、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。好ましい表面架橋前の粒度は後述の吸水剤の範囲に予め制御される。

[0075] (8) 表面架橋

本発明に用いられる吸水性樹脂は、上述した吸水性樹脂粒子を、表面架橋剤により表面架橋処理したものであってもよい。

[0076] 好適な表面架橋剤としては、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ーエピハロ付加物(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)、ビスまたはポリー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ー-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種以上が使用される。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、吸水性樹脂の表面でモノマーの重合を行い、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。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が好ましい。これらは一般に表面を親水化するため、上述した吸水性樹脂の製造方法を効果的に適用できる。

[0077] 本発明においては、多価アルコール化合物等の親水性有機化合物が吸水性樹脂の表面に含有されることが好ましく、親水性有機化合物を吸水性樹脂前駆体100重量部に対し0.001～10重量部含有することがより好ましく、0.01～5重量部含有することがさらに好ましい。なお、親水性有機化合物とは常温の水100gに1g以上、好ましくは10g以上溶解する化合物をいう。

[0078] 具体的な表面架橋剤としては、(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-1, 3-ペントンジオール、(ポリ)グリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブantanジオール、1, 3-ブantanジオール、1, 5-ペントンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、(ジ、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-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；1, 3-ジオキソラン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；硫酸アルミニム等の多価金属化合物等が挙げられる。

[0079] 表面架橋剤の量としては、吸水性樹脂前駆体100重量部に対して0. 01～10重量部用いるのが好ましく、0. 5～5重量部用いるのがより好ましい。表面架橋剤の量が0. 01重量部未満の場合には、通液性が低下する場合がある。10重量部を超えて使用すると、吸収倍率が極端に低下する場合がある。

[0080] (9)溶媒

吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際には、溶媒として水を用いるのが好ましい。吸水性樹脂100重量部に対して水の総量が1～10重量部である場合、吸水性樹脂の表面に十分に表面架橋剤水溶液が浸透して、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うる。

[0081] また、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、吸水性樹脂の固形分100重量部に対して20重量部以下が好ましく、0. 1～10重量部の範囲内がより好ましい。

[0082] そして、吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する方法は特に限定されないが、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、吸水性樹脂に直接、噴霧または滴下して混合する方法が好ましい。

[0083] 吸水性樹脂と表面架橋剤と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、スクリュー型混合機、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、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュー型押出機、タービュライザー等が好適である。

[0084] 吸水性樹脂と表面架橋剤との混合物を架橋反応させるためには、加熱処理を施す。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°C、より好ましくは180～210°Cの範囲である。また、加熱時間は好ましくは1分～2時間であり、加熱温度と加熱時間の組み合わせの好適例として、180°Cで0.1～1.5時間、200°Cで0.1～1時間等の例がある。

[0085] (10)キレート剤

本発明の吸水剤を得るには、得られた吸水性樹脂にキレート剤を添加することが好ましい。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。

[0086] 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、主成分である吸水性樹脂100重量部に対して微量成分、通常0.00001～10重量部、好ましくは0.0001～1重量部、さらには0.002～0.1重量部である。使用量が10重量部を超えると、使用に見合う効果が得られず不経済になるばかりか、吸収量が低下する等の問題が生じる。また、0.00001重量部よりも少ないと十分な添加効果が得られない。

[0087] 用いられるキレート剤は高分子ないし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、分子量あるいは重量平均分子量が40～2000、さらには60～1000、特に100～500)を単量体ないしその重合物に使用してもよい。好ましいキレート剤としてアミノカルボン酸(塩)が挙げられ、そのカルボキシル基は2～20、さらには4～10、特に5～8の範囲である。

[0088] 例えば、アミノカルボン酸系キレート剤としては、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、二トリロ三酢酸、二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、ジ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-ジアミノシクロヘキサン四酢酸、ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、エチレンジアミン-2

一プロピオン酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ビス(2-ヒドロキシベンジル)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。

[0089] リン酸系キレート剤としては、エチレンジアミン-N, N'-ジ(メチレンホスフイン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスフイン酸)、ニトリロ酢酸-ジ(メチレンホスフイン酸)、ニトリロジ酢酸-(メチレンホスフイン酸)、ニトリロ酢酸- $\beta$ -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。これらの化合物は重合工程の前、中、後に添加されたり、造粒時に水溶液として添加されることが好ましい。

[0090] (11) 造粒

本発明において、吸水剤は水または水溶液により造粒されてなることが好ましい。造粒の際、使用される水または水溶液の量は、使用する吸水性樹脂の含水率にもよるが、吸水性樹脂の固形分100重量部に対し、通常は0.5～20重量部、好ましくは0.5～10重量部の範囲である。親水性有機溶媒の量は、該吸水性樹脂混合物に対して0～10重量部、好ましくは0～5重量部、より好ましくは0～3重量部の範囲である。親水性溶媒の添加時の温度は混合性から好ましくは0～80°Cであり、さらに好ましくは40～70°Cの範囲である。また、親水性溶媒を該吸水性樹脂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 μmが好ましく、1～200 μmがより好ましい。

[0091] 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、攪拌してもよく、静置(無攪拌)でもよいが、静置(無攪拌)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。硬化された吸水性樹脂は次いで粉碎、好ましくはさらに分級され、目的とする

本発明の吸水剤が得られる。以上のようにして、本発明の吸水剤が得られる。

[0092] (12) 本発明の吸水剤

本発明の一形態により提供されるポリアクリル酸塩系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤は、下記(a)および(b)を満たす点に特徴を有する：

- (a) 人工尿(A)での無加圧下吸収倍率が60g/g以上である；
- (b) 人工尿(A)に対する人工尿(B)での無加圧下吸収倍率の増加率が20%以上である。

[0093] 以上の特定のパラメータを満たす吸水剤によれば、実際に尿を吸収させた場合に、尿の違いの影響を受けにくくなり、尿の種類によっては所望の吸収性が得られないといった従来の問題を回避できる。

[0094] このような効果が発現する機構は定かではないが、吸水性樹脂の主鎖の分子量が大きく、分子量分布が狭いことにより、理想的なネットワークが形成できるためと推定される。ただし、この機構に拘束されることはない。

[0095] 本形態の吸水剤は、(a) 人工尿(A)に対する無加圧下吸収倍率が60g/g以上であり、好ましくは62g/g以上であり、さらに好ましくは64g/g以上であり、特に好ましくは66g/g以上である。人工尿(A)に対する無加圧下吸収倍率がこれらの値を下回ると、吸収倍率が低すぎて、吸水剤の使用量が多くなるため不経済となる。また、上限は高いほど好ましいが、製造のしやすさから、100g/g以下が好ましく、90g/g以下がより好ましい。

[0096] また、本形態の吸水剤の(b) 人工尿(A)に対する人工尿(B)での無加圧下吸収倍率の増加率は、20%以上であり、好ましくは22%以上であり、より好ましくは24%以上であり、さらに好ましくは26%以上である。この範囲を外れる場合には、実際に尿を吸収させた場合に尿の種類によっては所望の吸収性が得られないといった問題が発生する。なお、上限値は特に限定されないが、製造しやすさから60%以下である。

[0097] 本発明の他の形態により提供されるポリアクリル酸塩系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤は、下記(c)および(d)を満たす点に特徴を有する：

- (c) 人工尿(A)での無加圧下吸収倍率が60g/g以上である；
- (d) 吸水性樹脂の主鎖の重量平均分子量(Mw)が1,000,000以上であり、かつ分

子量分布( $M_w/M_n$ )が3. 3以下である。

[0098] ここで、本形態の吸水剤の(c)は、上述した(a)と同じである。

[0099] 以上の構造を有し、規定の吸収倍率を満たす吸水剤は、イオン強度および溶解成 分が異なる複数の人工尿のいずれに対しても優れた吸収倍率を示すことができる。 具体的には、後述する実施例の欄において詳述する人工尿(A)に対する人工尿(B) の無加圧下吸収倍率の増加率が20%以上になるような高性能な吸水剤が得られる。そして、この吸水剤を吸収性物品に用いれば、実際に尿を吸収させた場合に、 尿の違いの影響を受けにくくなり、尿の種類によっては所望の吸収性が得られないとい った従来の問題を回避できる。

[0100] 本発明の吸水剤はまた、(d)吸水性樹脂の主鎖の重量平均分子量( $M_w$ )が1, 00 0, 000以上であり、かつ分子量分布( $M_w/M_n$ )が3. 3以下である。好ましくは、重 量平均分子量( $M_w$ )が1, 100, 000以上であり、かつ分子量分布( $M_w/M_n$ )が3 . 0以下である。より好ましくは、重量平均分子量( $M_w$ )が1, 200, 000以上であり、 かつ分子量分布( $M_w/M_n$ )が2. 8以下である。さらに好ましくは、重量平均分子量 ( $M_w$ )が1, 300, 000以上であり、かつ分子量分布( $M_w/M_n$ )が2. 6以下である 。特に好ましくは、重量平均分子量( $M_w$ )が1, 400, 000以上であり、かつ分子量 分布( $M_w/M_n$ )が2. 4以下である。上記範囲を外れた吸水剤を吸収性物品に用 いると、尿の違いによって所望の吸収性能が達成されない可能性がある。重量平均 分子量の上限値は特に限定されないが、製造しやすさの観点から3, 000, 000以下 である。分子量分布( $M_w/M_n$ )の下限値も特に限定されないが、製造しやすさの 観点から1. 5以上である。なお、主鎖の重量平均分子量( $M_w$ )の値および分子量分 布( $M_w/M_n$ )の値としては、後述する実施例に記載の手法により得られる値を採用 するものとする。

[0101] 上述した双方の形態の吸水剤はまた、 $300\mu m$ 以上 $600\mu m$ 未満の粒子径を有す る粒子の割合が、好ましくは50重量%以上であり、より好ましくは55重量%以上であ り、さらに好ましくは60重量%以上であり、最も好ましくは65重量%以上である。なお 、上限は100重量%である。上記範囲を外れた場合には、吸収性物品の手触りが悪 くなったり、発塵の可能性があるため好ましくない。

## [0102] (13) 吸水剤の形状

本発明の吸水剤は、吸水特性の観点から粒子状である。そして、重量平均粒子径(D50)は、好ましくは200～500 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは200～450 $\mu\text{m}$ であり、さらに好ましくは250～400 $\mu\text{m}$ である。また、JIS標準篩150 $\mu\text{m}$ 未満の粒子が少ないほどよく、通常は0～5重量%であり、好ましくは0～3重量%であり、特に好ましくは0～1重量%である。同様に、JIS標準篩850 $\mu\text{m}$ 以上の粒子が少ないほどよく、通常は0～5重量%であり、好ましくは0～3重量%であり、特に好ましくは0～1重量%である。また、本発明の粒子状吸水剤には300～600 $\mu\text{m}$ の粒子径を有する粒子が一定量以上含まれる。具体的には、粒子の全量に対して、かのような範囲の粒子径を有する粒子が好ましくは50～100重量%であり、より好ましくは55～100重量%であり、特に好ましくは60～100重量%であり、最も好ましくは65～100重量%である。本発明の粒子状吸水剤の粒度分布の対数標準偏差( $\sigma\zeta$ )は、好ましくは0.20～0.45であり、より好ましくは0.25～0.40であり、特に好ましくは0.28～0.35である。なお、かかる粒度の測定は、米国特許出願公開2005-118423号明細書に従い、標準ふるい分級(JIS Z8801-1(2000)ないしその相当品)で測定される。上記の好ましい重量平均粒子径、150 $\mu\text{m}$ 未満の粒子や850 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合、300～600 $\mu\text{m}$ の粒子径を有する粒子の割合、粒度分布の対数標準偏差( $\sigma\zeta$ )が上記範囲を外れた場合は、手触りが悪くなったり、発塵が起こる可能性が高くなる。特に850 $\mu\text{m}$ 以上の粒子が増えると、顕著に手触りが悪くなったり、吸収速度が低下するため好ましくない。さらに、150 $\mu\text{m}$ 未満の粒子が増加すると、発塵を引き起こす可能性が高くなるほか、吸水時にママコが形成されるなど、均一な吸収が困難となり、その結果、吸収速度が低下するため好ましくない。

[0103] また、本発明の粒子状吸水剤の嵩比重(米国特許第6562879号明細書で規定)は、通常は0.30～0.90であり、好ましくは0.60～0.80であり、より好ましくは0.65～0.75である。嵩比重が上記範囲を外れると、所望の通液性が得られなかつたり、衝撃を受けた際に物性が低下する虞があるため、好ましくない。

[0104] 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、(粉碎物である)不定形破碎状、棒状、多面体状、ソーセージ状(例;米国特許第4973632号明

細書)、皺を有する粒子(例;米国特許第5744564号明細書)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。粒子の好ましい形状としては、製造時のハンドリングや製造コストの観点から、不定形破碎状の一次粒子またはその造粒物が挙げられる。

[0105] (14) 吸水剤の他の物性

本発明の吸水剤は、可溶性成分量が20～70重量%であることが好ましく、25～65重量%であることがより好ましく、30～60重量%であることがさらに好ましい。可溶性成分量が上記範囲を超えて多い場合には吸水時にゲルの形状が保てなくなるなどの問題が生じる可能性がある。可溶性成分量が上記範囲を超えて少ない場合には吸水剤の製造工程が複雑なものとなりコスト高になるため、好ましくない。なお、可溶性成分量の値としては、後述する実施例に記載の手法により得られる値を採用するものとする。

[0106] (15) 添加剤

本発明の吸水剤は好ましくは水を含む。水の含有量(180°C×3時間の乾燥減量)は、吸水剤の全量に対して、好ましくは0.1～15重量%であり、より好ましくは1～10重量%であり、特に好ましくは2～6重量%である。水の含有量が低いと、吸水速度および耐衝撃性に劣り、水が多いと吸収倍率が低下する。また、好ましくは、水不溶性無機微粉末、キレート剤を上記の範囲で含むことで、耐久性(尿劣化防止)が向上し、着色防止効果が発現する。

[0107] 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、吸水剤の全量に対して、通常は0～20重量%、好ましくは0.001～10重量%含有してもよい。

[0108] (16) 吸収性物品

本発明の吸水剤の用途は特定に限定されないが、好ましい用途としては、おむつ、ペットシート、失禁パッド、生理用ナプキン等の吸収体および吸収性物品が挙げられる。

- [0109] 吸収体は、吸水剤を用いて得られる。ここで、吸収体とは、吸水剤と親水性纖維とを主成分として成型された吸収材を意味する。この吸水剤と親水性纖維との合計重量に対する吸水剤の含有量(コア濃度)は、好ましくは1～50重量%であり、より好ましくは5～40重量%であり、特に好ましくは5～30重量%である。
- [0110] 本発明の吸収性物品は、上述した吸収体、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することができ、水性液体が逆戻りしない。戻り量も少なく、ドライ感が良好であるので使用感に優れる。

### 実施例

[0111] 以下、本発明の実施例と比較例とを具体的に説明するが、本発明はこの実施例に限定されない。なお、吸水性樹脂、吸水剤、吸収性物品の物性および性能は以下の方法で測定した。また、吸水剤および吸水性樹脂の物性は同様に測定した。

(測定条件) 25°C ± 2°C、相対湿度50%RH

(測定液)

人工尿(A): 0.90重量% 塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)

人工尿(B): 塩化カルシウムの2水和物0.25g、塩化カリウム2.0g、塩化マグネシウムの6水和物0.50g、硫酸ナトリウム2.0g、リン酸2水素アンモニウム0.85g、リン酸水素2アンモニウム0.15g、および、純水994.25gを混合して得られる均一透明な溶液

なお、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、60～80°Cで16時間程度)により吸水剤の含水率を平衡(5重量%前後、2～8重量%)になるまで乾燥した後に測定する。

[0112] (1) 人工尿(A)での無加圧下吸収倍率

600 μmの篩を通過し、300 μmの篩を通過しない吸水剤を選別し測定サンプルとした。吸水剤0.20gを不織布「南国パルプ工業(製)ヒートロンペーパーGS-22」の袋(85mm×60mm)に均一に入れてシールした後、人工尿(A)に30分間浸漬した。その後に袋を引き上げ、遠心分離機(株式会社コクサン社製、遠心機:型式H-122)を用いてEDANA AbsorbencyIII441.1-99に記載の遠心力(250G)で3分

間水切りを行った後、袋の重量W1(g)を測定した。また、同様の操作を吸水剤を用い、その際の重量W0(g)を測定した。そして、これらW1、W0から、下記数式3に従って人工尿(A)での無加圧下吸収倍率(g/g)を算出した。

[0113] [数3]

[数式3]

$$\text{人工尿 (A) での無加圧下吸収倍率 (G V (A)) (g/g) = \{(W1 (g) - W0 (g)) / 吸水剤の重量 (g)\} - 1}$$

[0114] (2) 人工尿(B)での無加圧下吸収倍率

600μmの篩を通過し、300μmの篩を通過しない吸水剤を選別し測定サンプルとした。吸水剤0.20gを不織布「南国パルプ工業(製)ヒートロンペーパーGS-22」の袋(85mm×60mm)に均一に入れてシールした後、人工尿(B)に30分間浸漬した。その後に袋を引き上げ、遠心分離機(株式会社コクサン社製、遠心機:型式 H-1 22)を用いてEDANA AbsorbencyIII441. 1-99に記載の遠心力(250G)で3分間水切りを行った後、袋の重量W3(g)を測定した。また、同様の操作を吸水剤を用い、その際の重量W2(g)を測定した。そして、これらW3、W2から、下記数式4に従って人工尿(B)での無加圧下吸収倍率(g/g)を算出した。

[0115] [数4]

[数式4]

$$\text{人工尿 (B) 無加圧下吸収倍率 (G V (B)) (g/g) = \{(W3 (g) - W2 (g)) / 吸水剤の重量 (g)\} - 1}$$

[0116] また、上述した数式3および数式4で得られた値から、下記数式5に従って人工尿(A)に対する人工尿(B)での無加圧下吸収倍率の増加率を算出した。

[0117] [数5]

[数式5]

$$\text{人工尿 (A) に対する人工尿 (B) での無加圧下吸収倍率の増加率 [\%] = 100 \times \{ (G V (B) / G V (A)) - 1 \}}$$

[0118] (3) 可溶性成分量

国際公開第2005/092956号パンフレットに準じて、可溶性成分量を測定した。すなわち、250ml容器(株式会社テラオカ製のパックエース)に生理食塩水を184.3g測り取り、その水溶液中に600μmの篩を通過し、300μmの篤を通過しない吸

水剤を選別したサンプル吸水剤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)にて、600rpmで16時間攪拌することにより吸水剤の吸水性樹脂中の水可溶性成分量を抽出した。この抽出液を濾紙1枚(ADVANTEC東洋株式会社、品名:JIS P3801 No. 2)、厚さ0.26mm、保留粒子径5 $\mu$ m)を用いて濾過することにより得られた濾液の50.0gを測り取り測定溶液とした。

[0119] 始めに生理食塩水だけを、まず、0.1NのNaOH水溶液でpH10まで滴定を行い、その後、0.1NのHCl水溶液でpH2.7まで滴定して空滴定量([bNaOH]ml、[bHCl]ml)を得た。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量([NaOH]ml、[HCl]ml)を求めた。

[0120] 例えば、既知量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、その単量体の平均分子量と前記操作により得られた滴定量をもとに、吸水剤中の水可溶性成分量を以下の下記数式6により算出することができる。未知量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量を算出する。

[0121] [数6]

[数式6]

$$\text{可溶性成分量(重量\%)} = 0.1 \times (\text{平均分子量}) \times 184.3 \times 100 \times ([\text{HCl}] - [\text{HCl}]) / 1000 / 1.0 / 50.0$$

$$\text{中和率(モル\%)} = (1 - ([\text{NaOH}] - [\text{bNaOH}])) / ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}]) \times 100$$

[0122] (4)吸水性樹脂の主鎖の重量平均分子量(Mw)および分子量分布(Mw/Mn)  
本測定は、吸水性樹脂中の架橋剤由来の架橋を加水分解で取り除いた際のポリマーの分子量を測定するものである。

[0123] まず、600 $\mu$ mの篩を通過し、300 $\mu$ mの篩を通過しない吸水剤を選別し測定サンプルとした。なお、吸水剤の全粒子中に300～600 $\mu$ mの粒子径の粒子が存在しない場合、または全粒子中に30重量%未満しか含まれない場合は、全粒子の測定で代替するものとする。容量20mlの密閉できるガラス瓶に、吸水剤0.04g、および0.1N水酸化ナトリウム水溶液10mlを入れて密閉し、60°Cの恒温槽中に一日間放置し、さらに室温下で9日間放置することで、吸水性樹脂の架橋部分を加水分解して可溶化させた(本条件で可溶化しない場合は60°C1日放置、室温9日放置のサイクルを可溶化するまで繰り返す)。得られた溶液1.0mlを後述する溶離液9.0mlと混合

して希釈し、0.45 $\mu$ mのフィルター(商品名:クロマトディスク、25A、水系 0.45 $\mu$ m、ジーエルサイエンス株式会社製)で濾過して、GPC測定サンプルとした。

[0124] GPC測定条件:

溶離液: $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が濃度60mMとなるように、また、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ が濃度20mMとなるように超純水(比抵抗15MΩ・cm以上)に溶解させて得られる水溶液

スタンダードサンプル:American Polymer Standard社から購入したPolyAcrylic Acid Standard(A:Mw=1,930、Mn=1,230、B:Mw=3,800、Mn=2,280、C:Mw=8,300、Mn=6,200、D:Mw=18,100、Mn=12,800、E:Mw=36,900、Mn=23,100、F:Mw=70,900、Mn=39,400、G:Mw=131,200、Mn=78,400、H:Mw=440,000、Mn=251,000、K:Mw=695,100、Mn=493,000、L:Mw=958,000、Mn=638,700、N:Mw=1,360,000、Mn=888,900、O:Mw=1,700,000、Mn=1,100,000)の粉体(当該粉体0.004gを溶離液10mlに溶解し、GPC測定することで検量線を作成した。)

GPCシステム:SHODEX GPC-SYSTEM-21

ガードカラム:SHODEX Asahipak GF-1G7B(昭和电工株式会社製)

サンプルカラム:TOSOH GMPWXLを2本連結(東ソー株式会社製)

送液:0.5ml/min

検出器:205nm

評価項目:重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)、分子量分布=Mw/M<sub>n</sub>

(5) 重量平均粒子径(D50)および対数標準偏差( $\sigma \zeta$ )

国際公開第2005/092956号パンフレットに準じて、吸水剤10gをJIS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を求めた。すなわち、吸水剤を開き850 $\mu$ m、710 $\mu$ m、600 $\mu$ m、500 $\mu$ m、425 $\mu$ m、300 $\mu$ m、212 $\mu$ m、150 $\mu$ m、106 $\mu$ m等のJIS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、重量平均粒子径(D50)を読み取った。また、粒度分布の対数標準偏差( $\sigma \zeta$ )については、下記式7に従って算出した。

[0125] [数7]

[数式7]

$$\sigma \zeta = 0.5 \times 1 n (X_2 / X_1)$$

(X<sub>1</sub>はR=84.1重量%、X<sub>2</sub>は15.9重量%のときのそれぞれの粒子径である)

[0126] [実施例1]

(重合)

アクリル酸289.39g、内部架橋剤として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9、平均分子量522)0.319g(0.0152モル%(対単量体))、およびキレート剤として1重量%ジエチレントリアミン5酢酸・5ナトリウム水溶液1.8g、重合開始剤としてIRGACURE(登録商標)184の1.0重量%アクリル酸溶液3.6gを1Lポリプロピレン樹脂製の容器中で混合して溶液(A)を調製した。一方、48.5重量%水酸化ナトリウム水溶液254.09gと50°Cに調温したイオン交換水241.82gとを混合して溶液(B)を調製した。長さ50mmのマグネティックスターラーチップを用いて500rpmで攪拌している溶液(A)に、溶液(B)をすばやく加え混合することで単量体水溶液(C)を得た。これにより、単量体水溶液(C)の液温は、中和熱および溶解熱によって102°Cまで上昇した。

[0127] 次に、単量体水溶液(C)の温度が97°Cに低下した時点で、単量体水溶液(C)に3重量%過硫酸ナトリウム水溶液11gを加え、約1秒間攪拌した後すぐに、130°Cに設定したホットプレート(NEO HOTPLATE H1-1000、(株)井内盛栄堂製)により表面を加熱された、内面にテフロン(登録商標)を貼り付けたステンレス製バット型容器中に、当該溶液を開放系で注いだ。ステンレス製バット型容器は、そのサイズが底面250mm×250mm、上面640mm×640mm、高さ50mmであり、中心断面が台形で、上面が開放されている。また、ステンレス製バット型容器に単量体水溶液を注ぎ込むと同時に、ステンレス製バット型容器の底面から高さ600mmに設置された紫外線照射装置(トスキュア401、型名:HC-04131-B、ランプ:H400L/2、リゾン東芝ライティング株式会社製)により紫外線を照射した。

[0128] 単量体水溶液がバットに注がれて間もなく重合が開始し、水蒸気を発生しながら静置水溶液重合が進行した。重合温度は約1分以内にピーク温度となった。照射開始から3分後、紫外線の照射を停止し、含水重合体(含水ゲル)を取り出した。なお、こ

これら一連の操作は大気中に開放された系で行った。

[0129] (ゲル細分化)

取り出した含水ゲル状架橋重合体を幅30mmの短冊状にはさみで切った後、イオノ交換水を1.4g／秒の速度で添加しながら、約6g／秒の投入速度でミート・チョッパー(MEAT-CHOPPER TYPE:12VR-400KSOX、飯塚工業株式会社、ダイ孔径:9.5mm、孔数:18、ダイ厚み8mm)により粉碎し、細分化された含水ゲル状架橋重合体を得た。

[0130] (乾燥・粉碎および分級)

この細分化された粉碎ゲル粒子を目開き850 $\mu\text{m}$ の金網上に広げ、180°Cにて40分間熱風乾燥を行い、乾燥物をロールミル(WML型ロール粉碎機、有限会社井ノ口技研製)を用いて粉碎し、さらにJIS850 $\mu\text{m}$ 、150 $\mu\text{m}$ の標準篩で分級することで、D50が310 $\mu\text{m}$ かつ300 $\mu\text{m}$ 以上600 $\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子の割合が69重量%、850 $\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する粒子の割合が0重量%、150 $\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子の割合が0.1重量%、対数標準偏差( $\sigma\zeta$ )が0.334、固形分96重量%である不定形破碎状の吸水性樹脂(1)を得た。この吸水性樹脂(1)を吸水剤(1)とした。

[0131] [実施例2]

内部架橋剤として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9、平均分子量522)の量を0.212g(0.101モル%(対单量体))に変更したこと以外は上述した実施例1と同様の手法により、D50が315 $\mu\text{m}$ かつ300 $\mu\text{m}$ 以上600 $\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子の割合が71重量%、850 $\mu\text{m}$ 以上の粒子径を有する粒子の割合が0重量%、150 $\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子の割合が0.1重量%、対数標準偏差( $\sigma\zeta$ )が0.321、固形分96重量%である不定形破碎状の吸水性樹脂(2)を得た。この吸水性樹脂(2)を吸水剤(2)とした。

[0132] [実施例3]

IRGACURE(登録商標)184の1.0重量%アクリル酸溶液を使用しなかったこと以外は上述した実施例1と同様の手法により、D50が320 $\mu\text{m}$ かつ300 $\mu\text{m}$ 以上600 $\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子の割合が65重量%、850 $\mu\text{m}$ 以上の粒子径を

有する粒子の割合が0重量%、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子の割合が0.1重量%、対数標準偏差( $\sigma\ z$ )が0.334、固形分97重量%である不定形破碎状の吸水性樹脂(3)を得た。この吸水性樹脂(3)を吸水剤(3)とした。

[0133] [比較例1]

中和率75モル%のアクリル酸ナトリウム38重量%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9、平均分子量522)2.094g(0.017モル%(対单量体))を溶解させて反応液とした。次に、この反応液を、窒素ガス雰囲気下で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に保ちながら系を窒素ガス置換した。

[0134] 続いて、反応液を攪拌しながら、重合開始剤としての過硫酸ナトリウム2.8gおよびL-アスコルビン酸0.014gを添加したこと、添加からおよそ1分後に重合が開始した。そして、25~95°Cで重合を行い、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JIS300 $\mu\text{m}$ の網上に広げ、180°Cにて45分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物をロールミル(WML型ロール粉碎機、有限会社井ノ口技研製)を用いて粉碎し、さらにJIS850 $\mu\text{m}$ 、150 $\mu\text{m}$ の標準篩で分級することで、D50が330 $\mu\text{m}$ かつ300 $\mu\text{m}$ 以上600 $\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子の割合が65重量%、850 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が0重量%、150 $\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子の割合が0.2重量%、対数標準偏差( $\sigma\ z$ )が0.362、固形分95重量%である不定形破碎状の吸水性樹脂(C1)を得た。この吸水性樹脂(C1)を吸水剤(C1)とした。

[0135] [比較例2]

内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量522)の量を1.602g(0.013モル%(対单量体))に変更したこと以外は上述した比較例1と同様の手法により、D50が325 $\mu\text{m}$ かつ300 $\mu\text{m}$ 以上600 $\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子の割合が68重量%、850 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が0重量%、150 $\mu\text{m}$ 未満の粒

子径を有する粒子の割合が0.1重量%、対数標準偏差( $\sigma \zeta$ )が0.364、固形分95重量%である不定形破碎状の吸水性樹脂(C2)を得た。この吸水性樹脂(C2)を吸水剤(C2)とした。

[0136] [比較例3]

内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量522)の量を3.081g(0.025モル%(対単量体))に変更したこと以外は上述した比較例1と同様の手法により、D50が340 $\mu\text{m}$ でかつ300 $\mu\text{m}$ 以上600 $\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子の割合が67重量%、850 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が0重量%、150 $\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子の割合が0.1重量%、対数標準偏差( $\sigma \zeta$ )が0.353、固形分95重量%である不定形破碎状の吸水性樹脂(C3)を得た。この吸水性樹脂(C3)を吸水剤(C3)とした。

[0137] [比較例4]

内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量522)の量を1.232g(0.010モル%(対単量体))に変更したこと以外は上述した比較例1と同様の手法により、D50が325 $\mu\text{m}$ でかつ300 $\mu\text{m}$ 以上600 $\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子の割合が70重量%、850 $\mu\text{m}$ 以上の粒子の割合が0重量%、150 $\mu\text{m}$ 未満の粒子径を有する粒子の割合が0.1重量%、対数標準偏差( $\sigma \zeta$ )が0.383、固形分95重量%である不定形破碎状の吸水性樹脂(C4)を得た。この吸水性樹脂(C4)を吸水剤(C4)とした。

[0138] 上記の各実施例および各比較例で得られた吸水剤の吸収倍率、可溶性成分量、主鎖の重量平均分子量、分子量分布の測定結果を下記表1に示す。

[0139] [表1]

	吸水剤	GV(A) [g/g]	GV(B) [g/g]	増加率 [%]	可溶性成分量 [重量%]	主鎖の Mw	主鎖の Mn	Mw/Mn [-]
実施例1	吸水剤(1)	65.9	84.1	27.6	31.9	$1.42 \times 10^6$	$6.65 \times 10^5$	2.1
実施例2	吸水剤(2)	71.9	91.5	27.2	44.2	$1.47 \times 10^6$	$7.60 \times 10^5$	1.9
実施例3	吸水剤(3)	67.7	88.2	30.3	32.5	$1.43 \times 10^6$	$6.65 \times 10^5$	2.2
比較例1	吸水剤(C1)	63.7	74.1	16.3	39.5	$1.32 \times 10^6$	$3.30 \times 10^5$	4.0
比較例2	吸水剤(C2)	67.0	78.5	17.2	46.9	$1.37 \times 10^6$	$3.45 \times 10^5$	4.0
比較例3	吸水剤(C3)	53.7	68.3	27.2	29.3	$1.30 \times 10^6$	$3.53 \times 10^5$	3.7
比較例4	吸水剤(C4)	63.9	74.7	16.9	58.0	$1.38 \times 10^6$	$3.59 \times 10^5$	3.8

GV(A) : 人工尿(A)での無加圧下吸収倍率

GV(B) : 人工尿(B)での無加圧下吸収倍率

増加率: 人工尿(A)に対する人工尿(B)での無加圧下吸収倍率の増加率

Mw: 重量平均分子量

Mn: 数平均分子量

[0140] 表1に示す結果から、実施例1～3で得られた吸水剤は、比較例1～4で得られた吸水剤に比べて主鎖の分子量分布が小さく、人工尿(A)に対する人工尿(B)での無加圧下吸収倍率増加率が大きいことが示される。このことから、本発明によれば、尿などの被吸収液体の組成が変動した場合でも優れた吸収特性を発揮しうる吸水剤が提供されうることが示される。また、生理食塩水(0.9重量%)の人工尿(A)のみを用いた従来の評価では、必ずしも十分な評価結果が得られないことがわかる。

[0141] [吸収体評価]

#### (吸収体の作製方法)

吸収体としての性能を評価するために、評価用吸収体を作製した。

[0142] 吸水剤1重量部と、木材粉碎パルプ9重量部とを、ミキサーを用いて乾式混合した。次いで、得られた混合物を、400メッシュ(目の大きさ38μm)のワイヤースクリーン上に広げ、直径90mmφの大きさのウェブを成形した。さらに、このウェブを196.14kPa(2kgf/cm<sup>2</sup>)の圧力で1分間プレスすることにより、坪量が約0.05g/cm<sup>2</sup>の評価用吸収体を得た。

[0143] (戻り量の測定方法)

内径95mmφのSUS製シャーレの底に上記評価用吸収体を敷き、続いてこの上から人工尿(人工尿(A)または人工尿(B))20mlを注ぎ、無荷重の状態で30分間吸液させた。その後、直径90mmφの濾紙(ADVANTEC東洋株式会社、品名:JIS P3801 No. 2、厚さ:0.26mm、保留粒子径:5μm)15枚(重量:W4(g))及び直径90mmφのおもり(重量:1kg)をこの順に載せ、1分間放置した。その後おもりを取り除き、15枚の濾紙の重量(W5(g))を測定し、下記数式8に従って戻り量を算出し

た。

[0144] [数8]

$$\text{戻り量 (g)} = W_5 \text{ (g)} - W_4 \text{ (g)}$$

[0145] なお、本評価では、実施例1で得られた吸水剤(1)および比較例1で得られた吸水剤(C1)について、人工尿(A)に対する戻り量(戻り量(A))および人工尿(B)に対する戻り量(戻り量(B))を測定した。結果を下記の表2に示す。

[0146] [表2]

	戻り量(A) (g)	戻り量(B) (g)
吸水剤(1)	3.8	2.8
吸水剤(C1)	3.8	3.3

[0147] 表2に示す結果から、本発明の実施例である吸水剤(1)は、従来数多く評価に用いられている生理食塩水(0.9重量%塩化ナトリウム水溶液)である人工尿(A)に対する戻り量(A)は比較例の吸水剤(C1)と同等であったものの、多価金属イオン(マグネシウムイオン、カルシウムイオンなど)を含み、より人尿に近い組成を有する人工尿(B)に対する戻り量(B)は、吸水剤(C1)と比較して少ないことが示された。

[0148] 以上の結果から、本発明は、子供用おむつ等の使用時など、より実際の使用態様に近い状態でぬめり感やウェット感の低減に関して優れた効果を発揮することが示される。

[0149] 本出願は、2007年4月5日に出願された、日本国特許出願第2007-099041号に基づいており、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する粒子状吸水剤であって、以下の(a)および(b)を満たす粒子状吸水剤：
- (a)人工尿(A)での無加圧下吸収倍率が60g／g以上である；
- (b)人工尿(A)に対する人工尿(B)での無加圧下吸収倍率の増加率が20%以上である。
- [2] ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、以下の(c)および(d)を満たす粒子状吸水剤：
- (c)人工尿(A)での無加圧下吸収倍率が60g／g以上である；
- (d)吸水性樹脂の主鎖の重量平均分子量(Mw)が1,000,000以上であり、かつ分子量分布(Mw/Mn)が3.3以下である。
- [3] 前記粒子状吸水剤において、300μm以上600μm未満の粒子径を有する粒子の割合が50重量%以上である、請求項1または2に記載の粒子状吸水剤。
- [4] 形状が不定形破碎状である、請求項1～3のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤。
- [5] 可溶性成分量が20～70重量%である、請求項1～4のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤。
- [6] 粒度分布の対数標準偏差( $\sigma \zeta$ )が0.20～0.45である、請求項1～5のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤。
- [7] 以下の(e)～(g)を満たす、請求項1～6のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤：
- (e)重量平均粒子径(D50)が200～500μmである；
- (f)JIS標準篩150μm未満の粒子が0～5重量%である；
- (g)JIS標準篩850μm以上の粒子が0～5重量%である。
- [8] キレート剤をさらに含む、請求項1～7のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤。
- [9] 前記ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂が、以下の(h)および(i)を満たす条件下で単量体を重合することにより得られる吸水性樹脂である、請求項1～8のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤：
- (h)単量体としてアクリル酸(塩)を70～100モル%含有し、架橋剤を単量体に対し

て0.000～1.000モル%含有する；

(i) 单量体水溶液の濃度が40重量%以上である。

[10] 前記ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂が、重合の開始温度を40°C以上、または重合時の最高温度を100°C以上に制御して单量体水溶液を静置重合することにより得られる吸水性樹脂である、請求項1～9のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤。

[11] 水または水溶液により造粒されてなる、請求項1～10のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/056789

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

B01J20/26(2006.01)i, A61F13/15(2006.01)i, A61F13/49(2006.01)i, A61F13/53(2006.01)i, C08F2/10(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08F20/06(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i

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)

B01J20/26, A61F13/15, A61F13/49, A61F13/53, C08F2/10, C08F2/48, C08F20/06, C08J3/12

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 2006-28481 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 02 February, 2006 (02.02.06), & EP 1616581 A1 & US 2005/288182 A1	1-11
A	JP 2005-111474 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 28 April, 2005 (28.04.05), & WO 2005/027986 A1 & EP 1677845 A1 & US 2007/123658 A1	1-11
A	JP 2005-344103 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 December, 2005 (15.12.05), & WO 2005/108472 A1 & EP 1765913 A1	1-11
A	JP 2005-288265 A (PROCTER & GAMBLE CO.), 20 October, 2005 (20.10.05), & WO 2005/097025 A1 & EP 1729707 A1 & US 2005/222547 A1	1-11

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  
08 May, 2008 (08.05.08)

Date of mailing of the international search report  
20 May, 2008 (20.05.08)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No. PCT/JP2008/056789
--

## 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 2001-234087 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 28 August, 2001 (28.08.01), & EP 1108745 A1 & US 2001/53807 A1	1-11
A	WO 2005/075070 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 16 August, 2005 (16.08.05), & EP 1721663 A1 & US 2005/209352 A1	1-11
A	JP 2000-463 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 07 January, 2000 (07.01.00), & EP 940148 A1 & US 2003/176589 A1	1-11
A	JP 2006-116535 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 May, 2006 (11.05.06), & WO 2006/033477 A1 & EP 1791894 A1	1-11
A	JP 2006-57075 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 02 March, 2006 (02.03.06), & WO 2005/095956 A1 & JP 2006-55833 A & EP 1730219 A1 & US 2007/141338 A1	1-11
A	JP 2003-165883 A (San-DiaPolymers, Inc.), 10 June, 2003 (10.06.03), Par. No. [0049] (Family: none)	1-11

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2008/056789

Although the inventions according to claims of the present application are specified by various parameters including an absorption rate under no pressure, an absorption rate increase under no pressure of artificial urine (B) compared with artificial urine (A), the weight-average molecular weight of the main chain of a water absorbent resin, the molecular weight distribution thereof and so on, the description presents merely three Examples in practice satisfying the requirements for the individual parameters (and four Comparative Examples not satisfying the requirements for the individual parameters).

Taking [0006], [0007], etc. of the description into consideration, the water absorptivity of a water absorbent varies depending on urine type. It is understood that the present invention aims at solving the problem of providing an absorbent article having excellent performance regardless of urine type. However, it does not appear that the technical evidence that whether this problem can be solved or not primarily correlates to the numerical ranges of various parameters such as an absorption rate under no pressure, an absorption rate increase under no pressure of artificial urine (B) compared with artificial urine (A), the weight-average molecular weight of the main chain of a water absorbent resin, the molecular weight distribution thereof and so on and depends on the lower limits of these numerical ranges can be clearly supported merely by the three Examples as described above. Even though other statements in the description and the common technical knowledge at the point of the application are taken into consideration, it cannot be said that the above-described technical evidence can be self-evidently derived therefrom too (In addition, the flow-back amounts of only two specific kinds of artificial urines were measured for each Example, which does not support that the above-described problem has been solved for any artificial urine).

Taking the common technical knowledge at the point of the application into consideration, it is understood that such a water absorbent as having an absorption rate under no pressure of 60 g/g or more cannot be produced in usual (In fact, the absorption rate of a water absorbent produced by the same method as in Examples in the present application is about 30 g/g. See a number of documents filed by the same applicant such as JP 2005-111474 A: Example 16; JP 2005-344103 A: Production Example 2, etc.). Since it is recognized that an absorption rate increase under no pressure of artificial urine (B) compared with artificial urine (A) is a parameter that has been uniquely determined by the present applicant, it cannot be understood, even though the statements in the description are taken into consideration, that a specific article satisfying the absorption rate and the increase as described above could be predicted or newly produced at the point of the application.

As discussed above, it should be concluded that nothing but the specific Examples is disclosed in the description in the meaning within PCT Article 5 and, therefore, claims of the present application are neither supported in the meaning within PCT Article 6 nor complies with the requirement of clearness as defined in PCT Article 6.

Such being the case, the search was made exclusively on the water absorbents that are disclosed in practice in Examples of the description.

## A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. B01J20/26(2006.01)i, A61F13/15(2006.01)i, A61F13/49(2006.01)i, A61F13/53(2006.01)i, C08F2/10(2006.01)i, C08F2/48(2006.01)i, C08F20/06(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i

## 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））

Int.Cl. B01J20/26, A61F13/15, A61F13/49, A61F13/53, C08F2/10, C08F2/48, C08F20/06, C08J3/12

## 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	1971-2008年
日本国実用新案登録公報	1996-2008年
日本国登録実用新案公報	1994-2008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 請求の範囲の番号
A	JP 2006-28481 A (株式会社日本触媒) 2006.02.02 & EP 1616581 A1 & US 2005/288182 A1	1-11
A	JP 2005-111474 A (株式会社日本触媒) 2005.04.28 & WO 2005/027986 A1 & EP 1677845 A1 & US 2007/123658 A1	1-11
A	JP 2005-344103 A (株式会社日本触媒) 2005.12.15 & WO 2005/108472 A1 & EP 1765913 A1	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。

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、一般的技術水準を示すもの  
 「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  
 「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

08.05.2008

## 国際調査報告の発送日

20.05.2008

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

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）

小川 知宏

4Q 3344

電話番号 03-3581-1101 内線 3468

## C (続き) . 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 請求の範囲の番号
A	JP 2005-288265 A (PROCTER & GAMBLE CO.) 2005. 10. 20 & WO 2005/097025 A1 & EP 1729707 A1 & US 2005/222547 A1	1-11
A	JP 2001-234087 A (株式会社日本触媒) 2001. 08. 28 & EP 1108745 A1 & US 2001/53807 A1	1-11
A	WO 2005/075070 A1 (株式会社日本触媒) 2005. 08. 16 & EP 1721663 A1 & US 2005/209352 A1	1-11
A	JP 2000-463 A (株式会社日本触媒) 2000. 01. 07 & EP 940148 A1 & US 2003/176589 A1	1-11
A	JP 2006-116535 A (株式会社日本触媒) 2006. 05. 11 & WO 2006/033477 A1 & EP 1791894 A1	1-11
A	JP 2006-57075 A (株式会社日本触媒) 2006. 03. 02 & WO 2005/095956 A1 & JP 2006-55833 A & EP 1730219 A1 & US 2007/141338 A1	1-11
A	JP 2003-165883 A (サンダイヤポリマー株式会社) 2003. 06. 10, 【049】 (ファミリーなし)	1-11

本願請求の範囲に係る発明は、無加圧下吸水倍率、人工尿（A）に対する人工尿（B）での無加圧下吸水倍率の増加率、吸水性樹脂の主鎖の分子量及び分子量分布等、種々のパラメータで規定されたものであるが、明細書に具体的に記載されるのは、各種パラメータを満たすただ3点の実施例（及び特定のパラメータを満たさない4つの比較例）のみである。

ところで、明細書[0006][0007]等参照すれば、尿の種類によって吸水剤の吸水性は異なるところ、本願発明は尿の種類によらず優れた性能を有する吸水性物品を提供することを解決すべき課題とするものと解されるが、該課題を解決し得るか否かが無加圧下吸水倍率、人工尿（A）に対する人工尿（B）での無加圧下吸水倍率の増加率、吸水性樹脂の主鎖の分子量及び分子量分布等の各種数値範囲と一義的に相関し、該数値範囲の上下限値をもって画されるとする技術的根拠が上記ただ3点の実施例のみで明確に裏付けられているとはいえないとともに、明細書の他の記載及び出願時の技術常識をもってしても、当該技術的根拠が自明に導かれるとはいえない（付言すれば、そもそも実施例においても、あくまでただ一つの実施例に対し特定の2種の人工尿に対する戻り量が測定されるのみで、任意の尿に対して上記課題が解決されたことを裏付けるものではない）。

また、無加圧下吸水倍率が60g/g以上である吸水剤は出願時の技術常識を鑑みれば通常製造されないと解される上に（実際に、本願実施例と同様の製造方法で得られた吸水剤の吸水倍率は30g/g前後である：JP2005-111474 A：実施例16／JP2005-344103 A：製造例2等同一出願人による多数の文献を参照）、人工尿（A）に対する人工尿（B）での無加圧下吸水倍率の増加率に至っては出願人が独自に設定したパラメータと認められるところ、当該吸水倍率及び増加率を満たす上記実施例以外の具体的な物を出願時に想定し得る、あるいは新規に製造し得るとは、明細書の記載を参照しても認めることができない。

以上より、PCT第5条の意味において明細書に開示されるのは、特定の実施例のみであると解ざるを得ず、本願請求の範囲はPCT第6条の意味での裏付けを欠いているとともに、本願請求の範囲はPCT第6条における明確性の要件をも欠くものである。

よって調査は、明細書に実施例として具体的に開示された吸水剤についてのみ行った。