

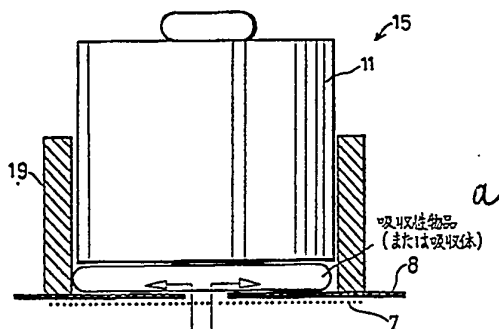


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 B01J 20/26, C08F 20/00, 220/06, C08K 5/103, A61F 5/44, A61L 15/60	A1	(11) 国際公開番号 WO95/34377 (43) 国際公開日 1995年12月21日 (21.12.95)
(21) 国際出願番号 PCT/JP95/01150 (22) 国際出願日 1995年6月9日 (09.06.95) (30) 優先権データ 特願平6/130385 1994年6月13日 (13.06.94) JP 特願平6/132126 1994年6月14日 (14.06.94) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 株式会社 日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.)[JP/JP] 〒541 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 和田克之(WADA, Katsuyuki)[JP/JP] 〒671-12 兵庫県姫路市網干区浜田931-11 E-201 Hyogo, (JP) 長砂欣也(NAGASUNA, Kinya)[JP/JP] 〒671-12 兵庫県姫路市網干区浜田931-11 G-406 Hyogo, (JP) 藤野真一(FUJINO, Shin-ichi)[JP/JP] 〒671-12 兵庫県姫路市網干区浜田931-11 Hyogo, (JP) 増田善彦(MASUDA, Yoshihiko)[JP/JP] 〒665 兵庫県宝塚市逆瀬川1丁目14-21 Hyogo, (JP)		(74) 代理人 弁理士 原 謙三(HARA, Kenzo) 〒530 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル 原謙三国際特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 KR, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). 添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : WATER ABSORBENT, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND ABSORBENT ARTICLE CONTAINING THE SAME

(54) 発明の名称 吸水剤およびその製造方法並びに吸水剤を含む吸収性物品



a ... Absorbent article (or absorbent)

(57) Abstract

A water absorbent having a diffusion/absorption capacity of at least 25 g/g sixty minutes after starting absorption and a water-solubles content of more than 0 to 7 wt.%. It is produced by conducting an aqueous solution polymerization of a hydrophilic unsaturated monomer mainly comprising acrylic acid at least 50 mole % of which has been neutralized, followed by surface cross-linking of the obtained water absorbent precursor under specified conditions in the presence of a dispersant and a cross-linking agent comprising a specified principal cross-linking component comprising an ester of a specified polyhydric alcohol with a specified unsaturated carboxylic acid and a high-boiling component having at least two skeletons of the above alcohol in its molecule. The obtained water absorbent has a high diffusion/absorption capacity and a low water-solubles content, is reduced in the release of the absorbed aqueous liquid after the lapse of time, and retains a very high capability of liquid diffusion and a stable capacity of water absorption for long.

(57) 要約

吸水剤は、吸収開始から60分後の拡散吸収倍率が25 g/g以上で、かつ、水可溶成分量が0を越え、7重量%以下である。上記の吸水剤は、特定の多価アルコールと不飽和カルボン酸とのエステル化物からなる所定の架橋剤主成分と、分子中に上記アルコール骨格を2個以上有する高沸成分とを特定組成で含む架橋剤を用い、該架橋剤および分散剤の存在下に、50モル%以上が中和されたアクリル酸を主成分とする親水性不飽和単量体を水溶液重合させて得られる吸水剤前駆体を、特定条件下に表面架橋処理することにより得られる。これにより、拡散吸収倍率が高く、水可溶成分量が少なく、しかも、長時間経過後の水性液体の戻り量が少なく、非常に高い液拡散性や、長時間にわたって安定した吸水量を保持する等の優れた性能を示す吸水剤を提供することができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EES	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GAB	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴ	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー		マラヴィア共和国	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	ML	マリ	TG	トーゴ
CA	カナダ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MR	モリタニア	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	JP	日本	MW	モザンビーク	TR	トルコ
CH	スイス	KE	ケニア	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CN	中国	KR	大韓民国	NO	ノルウェー	US	米国
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PL	ポーランド	VN	ヴェトナム

明 細 書

吸水剤およびその製造方法並びに吸水剤を含む吸収性物品

技術分野

本発明は、例えば、紙オムツ（使い捨てオムツ）や生理用ナプキン、
5 いわゆる失禁パット等の衛生材料に好適に用いられる吸水剤、および、
その製造方法、並びに、吸水剤を含む吸収性物品に関するものである。

背景技術

近年、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料
10 には、その構成材として、体液を吸収させることを目的とする吸水性樹脂
脂が幅広く利用されている。

上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋
体（特開昭55-84304号公報、特開昭 55-108407号公報、特開昭 55-1334
13号公報）、澱粉－アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物（特
15 開昭46-43995号公報）、澱粉－アクリル酸グラフト重合体の中和物（特
開昭 51-125468号公報）、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体の
ケン化物（特開昭52-14689号公報）、アクリロニトリル共重合体若しく
はアクリルアミド共重合体の加水分解物（特開昭53-15959号公報）また
はこれらの架橋体、カチオン性モノマーの架橋体（特開昭 58-154709号
20 公報、特開昭 58-154710号公報）等が知られている。

上記の吸水性樹脂が備えるべき特性としては、体液等の水性液体に接
した際の優れた吸水量や吸水速度、ゲル強度、水性液体を含んだ基材か

ら水を吸い上げる吸引力等が挙げられる。そして、従来より、これらの吸収特性の中から種々の特定範囲の物性を複数併せ持ち、紙オムツや生理用ナプキン等の衛生材料に用いられた場合に、優れた性能（吸水特性）を示す吸水性樹脂、または、該吸水性樹脂を用いた吸収体や吸収性物品が種々提案されている。例えば、特定のゲル容量や剪断弾性率、抽出性重合体含量を組み合わせた吸水性樹脂（米国特許第 4,654,039号）、吸水量や吸水速度、ゲル強度を特定した吸水性樹脂、および、該吸水性樹脂を用いた紙オムツや生理用ナプキン（特開昭 60-185550号公報、特開昭 60-185551号公報、特開昭 60-185804号公報）、特定の吸水量や吸水速度、ゲル安定性を有する吸水性樹脂を用いた紙オムツ（特開昭 60-185805号公報）、吸水量や吸引力、水可溶成分量を特定した吸水性樹脂を配した吸収性物品（特開昭 63-21902号公報）、吸水量や加圧下の吸水量、ゲル破壊強度を特定した吸水性樹脂を含有する吸収性衛生用品（特開昭 63-99861号公報）、吸水量や加圧下の吸水速度を特定した吸水性樹脂を含有する紙オムツ（特開平 2-34167号公報）、加圧下の吸水量や、その粒径を特定した吸水性樹脂を含有する吸水剤（欧州特許第 339,461号）、吸水速度や短時間での加圧下の吸水量を特定した吸水性樹脂を特定量以上含有する吸水剤（欧州特許第 443,627号）、負荷時の変形や吸水上げ指数を特定した吸水性樹脂を特定量以上含有する吸収性複合材料（欧州特許第 532,002号）等が知られている。

一方、近年、紙オムツや生理用ナプキン等の衛生材料は、高機能化かつ薄型化が進み、衛生材料一枚当たりの吸水性樹脂の使用量、または、主に吸水性樹脂と親水性繊維とからなる吸収体における吸水性樹脂の重量％（以下、樹脂濃度と称する）が増える傾向にある。つまり、かさ比

重の小さい親水性繊維を少なくし、吸水性に優れ、かつ、かさ比重の大きい吸水性樹脂を多くすることにより、吸収体における吸水性樹脂の比率を高め、これにより吸水量を低下させることなく衛生材料の薄型化を図っている。

- 5 しかしながら、本願発明者等が、衛生材料の吸水量を増加させるために、例えば吸収体における樹脂濃度を増加させるべく種々検討した結果、従来よりも樹脂濃度を高くした吸収体を用い、かつ、衛生材料からの水性液体の漏れ等の不都合を防止するには、上述した吸水量や吸水速度、ゲル強度、吸引力等の特性を制御するだけでは不十分であることが見
10 い出された。例えば、近年、特に注目されている、加圧下の吸水量のみが非常に大きい吸水性樹脂においては、樹脂濃度を高くすると、吸収体での液拡散性が極端に低下する現象等が生じるという問題点を有している。

- また、本願発明者等は、従来よりも樹脂濃度を高くした吸収体の吸水
15 特性に着目して種々検討した結果、公知の吸水性樹脂と親水性繊維とを混合した混合物を吸収体として用いると、樹脂濃度が低い場合には一定レベルの吸水特性を示すものの、樹脂濃度が40重量％を越えると液拡散性が急激に低下し、吸収体の単位重量当たりの吸水量が低下する現象や、長時間経過後の吸水能力が低下し、水性液体の戻り量が増える現象等
20 が生じることを見い出した。即ち、公知の吸水性樹脂と親水性繊維とを混合した混合物を吸収体として用いると、上記の問題点が生じることとなる。

従って、本発明の目的は、上述した問題点を解決し、例えば、衛生材料等に用いた場合に、樹脂濃度や吸収体の構成等に殆ど左右されず、常

に非常に高い液拡散性や、長時間にわたって安定した吸水量を保持する等の優れた性能（吸水特性）を示すことができる吸水剤、および、その製造方法、並びに、該吸水剤を含む吸収性物品を提供することにある。

- 5 また、本発明の他の目的は、例えば、衛生材料等に用いた場合に、樹脂濃度を高くしても、常に非常に高い液拡散性および吸水量を保持する等の優れた性能（吸水特性）を示すことができる吸水剤、吸収体、および、吸収性物品を提供することにある。

発明の開示

- 10 本願発明者等は、上記目的を達成すべく、吸水剤およびその製造方法、並びに、該吸水剤を含む吸収性物品について鋭意検討した結果、或る特定の組成からなる架橋剤を或る特定量用い、該架橋剤および分散剤の存在下に、50モル%以上が中和されたアクリル酸を主成分とする親水性不飽和単量体を水溶液重合させて吸水剤前駆体を合成し、この吸水剤前
- 15 駆体を特定範囲の含水率、かつ、特定範囲の粒径に調整した後、表面架橋剤の存在下に加熱処理する、という製造方法により得られる吸水剤が、上記従来の吸水性樹脂が備えていない優れた性能（吸水特性）、即ち、吸水性樹脂の使用量が多い場合や、吸収体における樹脂濃度が高い場合においても、吸収体の構成等に殆ど左右されず、非常に高い液拡散性
- 20 や、長時間にわたって安定した吸水量を保持する等の優れた性能を備えていることを見い出した。また、或る特定の吸水剤前駆体を合成し、この吸水剤前駆体を特定の表面架橋剤の存在下に加熱処理する、という製造方法により得られる吸水剤、つまり、該吸水剤を含む吸収体および吸収性物品が、吸水性樹脂の使用量が多い場合や、樹脂濃度が高い場合に

においても、非常に高い液拡散性および吸水量を保持する等の優れた性能を備えていることを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明の吸水剤は、上記の課題を解決するために、吸収開始から60分後の拡散吸収倍率が25 g/g以上であることを特徴としている。

5 また、本発明の吸収体は、上記の課題を解決するために、該吸水剤を40重量%以上含んでいることを特徴としている。

また、本発明の吸収性物品は、上記の課題を解決するために、吸収開始から60分後の拡散吸収倍率が25 g/g以上で、かつ、水可溶成分量が0を越え、7重量%以下である吸水剤を含む吸収体を有していることを特徴
10 徴としている。

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明における拡散吸収倍率とは、吸水性樹脂の坪量が高く、かつ、外力によって樹脂粒子同士が密着している状態における水性液体の拡散力を加味した、吸水剤や吸収体の吸水量を評価するための新規な物性値
15 である。上記の拡散吸収倍率は、所定条件下での測定における、吸収開始から所定時間後、例えば、20分後、30分後、60分後の測定値から算出される。尚、拡散吸収倍率の測定方法については、後段の実施例にて詳述する。

拡散吸収倍率により、吸水剤や吸収体、即ち、吸水性樹脂の新たな特性
20 性を評価することができる。即ち、この拡散吸収倍率により、吸水性樹脂が水性液体を樹脂層方向（以下、横方向と称する）にどの程度均一に素早く拡散させることができるか、また、吸水性樹脂全体として実際にどの程度の吸水量を備えているかを評価することができる。水性液体の横方向への液拡散性（液拡散能力および液伝達能力）は、水性液体を多

量に吸収する上において、特に重要な因子である。そして、上記評価の結果から、例えば、主に吸水剤（吸水性樹脂）と親水性繊維とからなる吸収体、特に、吸水性樹脂の重量％（以下、樹脂濃度と称する）が高い吸収体における吸水性樹脂の吸水挙動をも容易に予測することができる

5 。尚、吸収体の構成については後述する。

尚、上述した先行出願には、加圧下の吸水量を評価している文献が多数見受けられる。しかしながら、該吸水量の従来の評価は、樹脂層方向と直交する方向（以下、縦方向と称する）についてのみ行われている。このため、水性液体が横方向にどの程度均一に素早く拡散するかについては、殆ど評価されていない。従って、上記従来の評価の結果からは、
10 例えば樹脂濃度が高い吸収体を用いた紙オムツ等における、該吸収体の吸水挙動を正確に予測することができない。

本発明における水可溶成分量とは、上記拡散吸収倍率が優れた吸水性樹脂の場合に、長時間経過後における水性液体の再拡散性や、一旦吸水
15 した水性液体を長時間保持する能力を評価するための物性値となる。上記の水可溶成分量は、所定条件下での測定によって求められる。尚、水可溶成分量の測定方法については、後段の実施例にて詳述する。

拡散吸収倍率が優れていても、水可溶成分量が本発明の範囲外である吸水性樹脂は、長時間経過後の水性液体の戻り量が多くなる傾向にある
20 。これに対し、本発明における吸水剤、即ち、吸水性樹脂は、上記の拡散吸収倍率および水可溶成分量の2つの物性値を両方共満足しており、従って、優れた性能を備えている。

先ず、樹脂濃度や吸収体の構成等に殆ど左右されず、常に非常に高い液拡散性や、長時間にわたって安定した吸水量を保持する等の優れた性

能（吸水特性）を示すことができる吸水剤、および、その製造方法、並びに、該吸水剤を含む吸収性物品について説明する。

- 本発明の吸水剤は、拡散吸収倍率が25 g/g以上で、かつ、水可溶成分量が7重量％以下である。拡散吸収倍率が25 g/g未満の吸水剤、即ち、
- 5 吸水性樹脂は、樹脂濃度を高くした（高濃度の）吸収体における横方向の液拡散性が劣り、吸収体の吸収容量が小さくなる。拡散吸収倍率は、28 g/g以上がより好ましく、30 g/g以上がさらに好ましく、32 g/g以上が最も好ましい。また、拡散吸収倍率が25 g/g以上であっても、水可溶成分量が7重量％を越える吸水性樹脂は、長時間経過後の水性液体の戻り量が多くなる場合がある。水可溶成分量は、5重量％以下がより好ましく、3重量％以下がさらに好ましい。本発明においては、拡散吸収倍率は、所定条件下での測定における、吸収開始から例えば60分後の測定値で定義されるが、上記の拡散吸収倍率に加えて、さらに、吸収開始から20分後の測定値から算出される拡散吸収倍率が15 g/g以上の吸水剤が
- 10 好ましく、20 g/g以上の吸水剤がより好ましい。

- 本発明の吸収性物品は、上記の優れた特性を有する吸水剤をその吸収体として含むことが特徴であるが、該吸収体は、吸水剤の他に、必要に応じて親水性繊維を含んでいてもよい。そして、吸収体が例えば吸水剤と親水性繊維とからなる場合には、吸収体の構成としては、例えば、吸水剤と親水性繊維とを均一に混合した構成、層状に形成した親水性繊維間に吸水剤を挟持した構成、吸水剤と親水性繊維とを均一に混合して層状に形成し、この上に、層状に形成した親水性繊維を積層した構成、吸水剤と親水性繊維とを均一に混合して層状に形成し、これと、層状に形成した親水性繊維との間に吸水剤を挟持した構成等が挙げられる。さら
- 20

に、吸収体は、吸水剤に対して特定量の水を配合することによって該吸水剤をシート状に形成してなる構成であってもよい。尚、吸収体の構成は、上記例示の構成に限定されるものではない。

上記の親水性繊維としては、例えば、木材から得られるメカニカルパ
5 ルプやケミカルパルプ、セミケミカルパルプ、溶解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等が挙げられる。上記例示の繊維のうち、セルロース繊維が好ましい。また、親水性繊維は、ポリアミドやポリエステル、ポリオレフィン等の合成繊維を含有
10 していてもよい。尚、親水性繊維は、上記例示の繊維に限定されるものではない。

本発明の吸水剤が優れた特性を示すためには、該吸収体における親水性繊維の割合が、0を越え、60重量%以下であることが好ましく、20重量%以上、40重量%以下であることがより好ましい。尚、該吸収体における樹脂濃度が高ければ高いほど、本発明の吸水剤や吸収体の特性は顕
15 著に現れるが、吸収体中に親水性繊維を如何なる割合で含有していても、本発明の吸水剤は、その性能を充分に発揮することができる。また、吸水剤の性能は、前記した吸収体の構成には殆ど影響されない。

また、吸収体における親水性繊維の割合が比較的少ない場合には、接着性バインダーを用いて吸収体、つまり、親水性繊維同士を接着させて
20 もよい。親水性繊維同士を接着させることにより、吸収体の使用前や使用中における該吸収体の強度や保形性を高めることができる。

上記の接着性バインダーとしては、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、1-ブテン-エチレン共重合体等のポリオレフィン繊維等の熱融着繊維や接着性を有するエマルション等が例

示できる。これら接着性バインダーは、単独で用いてもよく、また、2種類以上を混合して用いてもよい。親水性繊維と接着性バインダーとの重量比は、50/50～99/1の範囲内が好ましく、70/30～95/5の範囲内がより好ましく、80/20～95/5の範囲内がさらに好ましい。

- 5 本発明にかかる吸水剤は、或る特定の組成からなる架橋剤を或る特定量だけ用い、該架橋剤および分散剤の存在下に、50モル%以上が中和されたアクリル酸を主成分とする親水性不飽和単量体を水溶液重合させて得られる吸水剤前駆体を特定範囲の含水率、かつ、特定範囲の粒径に調整した後、該吸水剤前駆体を表面架橋剤の存在下に加熱処理する、とい
- 10 う製造方法により得られる。

- 本発明において原料として用いられる親水性不飽和単量体は、その主成分がアクリル酸およびその中和物である。そして、アクリル酸は、吸水剤の吸水特性を向上させるために、その50モル%以上が、例えば、アルカリ金属塩やアンモニウム塩、アミン塩等により中和されていること
- 15 が好ましい。さらに、吸水剤の吸水特性をより一層向上させるために、アクリル酸の65モル%～80モル%程度の量が中和されていることがより好ましい。

- 上記の親水性不飽和単量体は、必要に応じて、アクリル酸以外の不飽和単量体を含有していてもよい。アクリル酸以外の不飽和単量体として
- 20 は、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸等のアニオン性不飽和単量体およびその塩；アクリルアミド、メタ

- アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（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、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、
- 5 メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジン等のノニオン性の親水基含有不飽和単量体；N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル（メタ）ア
- 10 クリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド、および、これらの四級塩等のカチオン性不飽和単量体等が挙げられる。これら他の不飽和単量体を用いる場合は、主成分として用いるアクリル酸およびその中和物との合計量に対して、50モル%未満で用いることが好ましい。
- 15 本発明における架橋剤は、複数の官能基を有する（以下、多官能と称する）アクリレートをはじめとする不飽和カルボン酸エステル類のうち、炭素数が6以下でかつ3価以上のアルコール（以下、3価以上のアルコールと称する）と不飽和カルボン酸とのエステル化反応、或いは、3価以上のアルコールと不飽和カルボン酸エステルとのエステル交換反応
- 20 により得られるものである。ところが、上記3価以上のアルコールの全ての水酸基が該不飽和カルボン酸とエステル結合を形成した不飽和カルボン酸エステル、即ち、所望の不飽和カルボン酸エステルを工業的スケールにおいて高選択率および高収率で、かつ、安価に得ることは現時点では困難である。そして、反応条件にもよるが、通常、工業的に上記の

不飽和カルボン酸エステル類を合成すると、所望の不飽和カルボン酸エステルに加えて、分子中に該アルコール骨格を2個以上有する高沸成分が多量に生成する。

そこで、本願発明者等は、工業的に入手可能な不飽和カルボン酸エステル類、即ち、該高沸成分を含有する不飽和カルボン酸エステル類を架橋剤として用いて、親水性不飽和単量体を水溶液重合させ、性能の優れた吸水性樹脂を得るべく、鋭意検討した。その結果、該高沸成分を含有する不飽和カルボン酸エステル類を用いて水溶液重合を行った場合には、吸水剤の拡散吸収倍率が向上し難く、水可溶成分量も低減され難いことが判明した。そこで、拡散吸収倍率や液拡散性等の性能に優れ、しかも、水可溶成分量が低減された吸水性樹脂（つまり、吸水剤）を得るべく、さらに鋭意検討した。その結果、分散剤の存在下に、高沸成分の含有量を特定の範囲内に制御した架橋剤を、特定の使用量で用いた場合にのみ、水可溶成分量が飛躍的に低減され、かつ、拡散吸収倍率等の性能に優れた吸水剤が得られることを見出した。

即ち、本発明において用いられる架橋剤は、炭素数が6以下でかつ3価以上のアルコールと不飽和カルボン酸とのエステル化物からなり、かつ、該3価以上のアルコールの全ての水酸基が該不飽和カルボン酸とエステル結合を形成した場合の化合物の分子量を1として、この化合物の分子量に対する分子量の比が0.7以上、1.3未満の範囲にある架橋剤主成分と、分子中に上記アルコール骨格を2個以上有する高沸成分とからなり、かつ、該架橋剤主成分と高沸成分との重量比が75/25～99/1の範囲内である架橋剤である。

本発明の架橋剤を調製する場合において用いることができる3価以上

のアルコールとしては、特に限定されるものではないが、グリセリン、トリメチロールエタン、テトラメチロールエタン、トリメチロールプロパン、テトラヒドロキシエタン、ペンタエリスリトール等が好ましい。このうち、トリメチロールプロパンが特に好ましい。また、架橋剤を調製する場合において用いることができる不飽和カルボン酸としては、前述のカルボキシル基を有する親水性不飽和単量体が挙げられるが、とりわけ、アクリル酸が好ましい。

上述のように、架橋剤主成分としては、前記 3 価以上のアルコールをアルコール成分とし、前記不飽和カルボン酸を酸成分とする多官能不飽和カルボン酸エステル類のうち、該 3 価以上のアルコールの全ての水酸基が該不飽和カルボン酸とエステル結合を形成した場合の化合物の分子量を 1 として、この化合物の分子量に対する分子量の比が 0.7 以上、1.3 未満の範囲にある化合物が挙げられる。

例えば、3 価以上のアルコールとしてトリメチロールプロパン、不飽和カルボン酸としてアクリル酸を用いた場合の架橋剤主成分としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレートモノ (β -アクリロイルオキシプロピオネート) 等が挙げられる。また、例えば、3 価以上のアルコールとしてグリセリン、不飽和カルボン酸としてアクリル酸を用いた場合の架橋剤主成分としては、グリセリントリアクリート、グリセリンジアクリレート等が挙げられる。3 価以上のアルコールとしてトリメチロールエタン、不飽和カルボン酸としてアクリル酸を用いた場合の架橋剤主成分としては、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールエタンジアクリレート等が挙げられる。3 価以上のア

ルコールとしてテトラメチロールエタン、不飽和カルボン酸としてアクリル酸を用いた場合の架橋剤主成分としては、テトラメチロールエタンテトラアクリレート、テトラメチロールエタントリアクリレート等が挙げられる。3価以上のアルコールとしてテトラヒドロキシエタン、不飽和カルボン酸としてアクリル酸を用いた場合の架橋剤主成分としては、
5 テトラヒドロキシエタンテトラアクリレート、テトラヒドロキシエタントリアクリレート等が挙げられる。3価以上のアルコールとしてペンタエリスリトール、不飽和カルボン酸としてアクリル酸を用いた場合の架橋剤主成分としては、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペン
10 タエリスリトールトリアクリレート等が挙げられる。

上記の架橋剤が含有する高沸成分は、その構造は複雑であるが、架橋剤主成分を合成する際に、副生成物として得られる化合物である。例えば、3価以上のアルコールとしてトリメチロールプロパン、不飽和カルボン酸としてアクリル酸を用いた場合の高沸成分としては、分子中にトリメチロールプロパン骨格を2個以上有する縮合物、例えばトリメチロールプロパントリアクリレートとトリメチロールプロパンジアクリレートとの付加反応により生成する化合物、トリメチロールプロパンジアクリレートの二量体、トリメチロールプロパンジアクリレートとトリメチロールプロパンモノアクリレートとの付加反応により生成する化合物等
15
20 が挙げられる。

上記の架橋剤における架橋剤主成分と高沸成分との重量比は、75/25～99/1の範囲内であることが必要であり、80/20～90/10の範囲内がより好ましい。架橋剤における架橋剤主成分と高沸成分との重量比が75/25よりも小さい場合、即ち、架橋剤主成分および高沸成分の合計に対

する架橋剤主成分の割合が、75重量%未満（つまり、高沸成分の割合が、25重量%を越える）の場合には、本発明における分散剤を用いても、拡散吸収倍率や液拡散性等の性能に優れ、しかも、水可溶成分量が低減された吸水剤を得ることができないため、好ましくない。また、架橋剤

5 主成分と高沸成分との重量比が99/1よりも大きい架橋剤、即ち、架橋剤主成分および高沸成分の合計に対する架橋剤主成分の割合が、99重量%を越える（つまり、高沸成分の割合が、1重量%未満の）架橋剤は、工業的に容易に入手することが困難であるため、好ましくない。尚、架橋剤主成分の割合が99重量%を越える架橋剤を用いても、架橋剤主成分

10 の割合が75重量%～99重量%の架橋剤を用いた場合に比べて、顕著な効果は認められなかった。

架橋剤の使用量は、親水性不飽和単量体に対して0.05モル%以上、0.5モル%以下の範囲であり、0.07モル%以上、0.2モル%以下の範囲が好ましい。架橋剤の使用量が0.05モル%よりも少ない場合、並びに、0

15 .5モル%よりも多い場合には、吸水剤の拡散吸収倍率が低下したり、水可溶成分量が増加し、好ましくない。尚、架橋剤の使用量は、炭素数が6以下でかつ3価以上のアルコールをアルコール成分とし、不飽和カルボシ酸を酸成分とする多官能不飽和カルボン酸エステル類において、該3価以上のアルコールの全ての水酸基が該不飽和カルボン酸とエステル

20 結合を形成した場合の化合物、即ち、架橋剤主成分の分子量に基づいて算出すればよい。

本発明において水溶液重合時に用いられる分散剤は、架橋剤と相溶性があり、水に均一に溶解する化合物が好ましく、また、一般に、工業的に入手可能な化合物が望ましい。上記の分散剤としては、例えば、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、ポリグリセリン脂肪酸エステル、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ノールエーテル、ポリオキシエチレンアシルエーテル、ショ糖脂肪酸エステル等のノニオン性界面活性剤
5 ; 高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルポリオキシエチレンサルフェート塩、ジアルキルスルホコハク酸塩等のアニオン性界面活性剤；アルキル第四級アンモニウム塩、アルキルアミン塩等のカチオン性界面活性剤；アルキルベタイン、レシチン等の両性界面活性剤；カルボキシル基を有する親油性ポリマー、部分ケ
10 ン化ポリビニルアルコール、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等の高分子化合物等が挙げられる。上記例示の分散剤のうち、水溶性の界面活性剤や水分散性の界面活性剤が好ましく、親水性油性バランス（HLB：hydrophilic-lipophilic balance）が10以上のノニオン性界面活性剤が最も好ましい。

15 分散剤の使用量は、架橋剤に対して1重量%～100重量%の範囲内が好ましく、5重量%～50重量%の範囲内がより好ましい。また、分散剤の使用量は、親水性不飽和単量体から得られる吸水剤前駆体100重量部に対して0.005重量部以上、0.5重量部以下が好ましい。

水溶液重合時における分散剤の混合方法（添加方法）は、特に限定さ
20 れるものではない。例えば、架橋剤と分散剤とを直接混合した後、この混合液と、親水性不飽和単量体またはその水溶液とを混合してもよい。または、架橋剤と分散剤の水溶液若しくは水分散液とを混合した後、この混合液と、親水性不飽和単量体またはその水溶液とを混合してもよい。または、架橋剤と、分散剤と、親水性不飽和単量体またはその水溶液

の一部とを混合した後、この混合液と、親水性不飽和単量体またはその水溶液の残りとを混合してもよい。または、架橋剤と、分散剤の水溶液若しくは水分散液と、親水性不飽和単量体またはその水溶液の一部とを混合した後、この混合液と、親水性不飽和単量体またはその水溶液の残り
5 りとを混合してもよい。上記例示の混合方法のうち、架橋剤と、分散剤と、親水性不飽和単量体またはその水溶液の一部とを混合した後、この混合液と、親水性不飽和単量体またはその水溶液の残りとを混合する方法が好ましい。また、架橋剤と、分散剤と、親水性不飽和単量体としてのアクリル酸とを混合した後、この混合液と、親水性不飽和単量体またはその水溶液の残り（つまり、アクリル酸の中和物等）とを混合する方
10 法がより好ましい。

親水性不飽和単量体を架橋剤および分散剤の存在下に水溶液重合させる際の、該水溶液における親水性不飽和単量体の濃度は、25重量%以上、飽和濃度となる重量%以下が好ましく、30重量%以上、45重量%以下
15 がより好ましい。

また、上記重合反応における重合開始時には、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、 t -ブチルヒドロパーオキシド、過酸化水素、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤、或いは、紫外線や電子線等の活性
20 エネルギー線等を用いることができる。また、酸化性ラジカル重合開始剤を用いる場合には、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス重合を行っても良い。これら重合開始剤の使用量は、0.001モル%～2モル%の範囲内が好ましく、0.01モル%～0.5モル%の範囲内がより好

ましい。

また、本発明にかかる吸水剤は、前記した水溶液重合によって得られる吸水剤前駆体を、含水率が10%以下、かつ、平均粒径が $200\mu\text{m}$ ~ $600\mu\text{m}$ の範囲内で、しかも、粒径が $106\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合が10重量
5 %以下となるように分級等の操作により調整した後、該吸水剤前駆体を表面架橋剤の存在下に加熱処理することにより得られる。上記吸水剤前駆体は、所定形状に造粒されていてもよく、また、球状、鱗片状、不定形破碎状、顆粒状等の種々の形状であってもよい。さらに、吸水剤前駆体は、1次粒子であってもよく、また、1次粒子の造粒体であってもよい。
10 い。尚、含水率が10%を越える場合や、平均粒径が $200\mu\text{m}$ ~ $600\mu\text{m}$ の範囲外である場合、粒径が $106\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合が10重量%を越える場合には、拡散吸収倍率等の性能に優れた吸水剤を得ることができないため、好ましくない。

本発明における表面架橋剤は、カルボキシル基と反応可能な化合物や
15 、通常、該用途に用いられている公知の表面架橋剤が好適である。上記の表面架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリ
20 メチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミ

ン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンーオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の2価以上のアルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロ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、プロピ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、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、
5 ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物；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多価イソシアネート化合物；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、4-メチル-1，3-ジオキソラン-2-オン、4，5-ジメチル-1，3-ジオキソラン-2-オン、
10 4，4-ジメチル-1，3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1，3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1，3-ジオキソラン-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-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；亜鉛やカルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物または塩化物等の多価金属化合物等が挙

げられる。これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を混合して用いてもよい。

特に、表面架橋剤が、溶解度パラメータ（SP値）が互いに異なる第一表面架橋剤および第二表面架橋剤を組み合わせる場合には、拡散
5 吸収倍率がさらに一層優れた吸水剤を得ることができる。尚、上記の溶解度パラメータとは、化合物の極性を表すファクターとして一般に用いられる値である。本発明においては、上記の溶解度パラメータに対して、ポリマーハンドブック第3版（WILEY INTERSCIENCE社発行）527頁～539頁に記載されている溶媒の溶解度パラメータ δ (cal/cm³)^{1/2}の値を
10 適用することとする。また、上記の頁に記載されていない溶媒の溶解度パラメータに関しては、該ポリマーハンドブックの524頁に記載されているSmallの式に、同525頁に記載されているHoyの凝集エネルギー定数を代入して導かれる値を適用することとする。

上記の第一表面架橋剤は、カルボキシル基と反応可能な、溶解度パラ
15 メータが12.5(cal/cm³)^{1/2}以上の化合物が好ましく、13.0(cal/cm³)^{1/2}以上の化合物がより好ましい。上記の第一表面架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、エチレンカーボネート（1, 3-ジオキソラン-2-オン）、プロピレンカーボネート（4-メチル-1, 3-
20 ジオキソラン-2-オン）等が挙げられるが、これら化合物に限定されるものではない。これら第一表面架橋剤は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を混合して用いてもよい。

上記の第二表面架橋剤は、カルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが12.5(cal/cm³)^{1/2}未満の化合物が好ましく、9.5(cal/cm³)^{1/2}

～12.0(cal/cm³)^{1/2}の範囲内の化合物がより好ましい。上記の第二表面架橋剤としては、例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、
5、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、
10 エーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピ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、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、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、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキソラン-2-オン、エ
15 ピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン等が挙げられるが、これら化合物に限定されるものではない。これら第二表面架橋剤は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を混合して用いてもよい。

本発明では表面架橋剤として、上記第一表面架橋剤の群より選ばれる1種類または2種類以上の化合物、および、上記第二表面架橋剤の群より選ばれる1種類または2種類以上の化合物を混合して用いることが特
20 に好ましい。

表面架橋剤の使用量は、用いる化合物やそれらの組み合わせ等にもよるが、吸水剤前駆体の固形分 100重量部に対して、0.001重量部～10重量部の範囲内が好ましく、0.01重量部～5重量部の範囲内がより好まし

い。また、第一表面架橋剤と第二表面架橋剤とを混合して用いる場合には、吸水剤前駆体の固形分 100重量部に対して、第一表面架橋剤の使用量が0.01重量部～5重量部、第二表面架橋剤の使用量が0.001重量部～1重量部の範囲内が好ましく、第一表面架橋剤の使用量が0.1重量部～2重量部、第二表面架橋剤の使用量が0.005重量部～0.5重量部の範囲内がより好ましい。上記の表面架橋剤を用いることにより、吸水剤前駆体、つまり、吸水性樹脂の表面近傍の架橋密度を内部よりも高くすることができる。表面架橋剤の使用量が10重量部を越える場合には、不経済となるばかりか、吸水剤における最適な架橋構造を形成する上で、表面架橋剤の量が過剰となるため、好ましくない。また、表面架橋剤の使用量が0.001重量部未満の場合には、吸水剤における拡散吸収倍率等の性能を向上させる上で、その改良効果が得られ難いため、好ましくない。

吸水剤前駆体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ことが好ましい。水の使用量は、吸水剤前駆体の種類や粒径、含水率等にもよるが、吸水剤前駆体の固形分 100重量部に対して、0を越え、20重量部以下が好ましく、0.5重量部～10重量部の範囲内がより好ましい。

また、吸水剤前駆体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。上記の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、吸水剤前駆体の種類や粒径、含水率等にもよるが、吸水剤前駆体の固形分 100重量部に対して、20重量部以下が好ましく、0.1重量部～10重量部の範囲内がより好ましい。

- 5 そして、吸水剤前駆体と表面架橋剤とを混合する際には、例えば、上記の親水性有機溶媒中に吸水剤前駆体を分散させた後、表面架橋剤を混合してもよいが、混合方法は、特に限定されるものではない。種々の混合方法のうち、必要に応じて水および／または親水性有機溶媒に溶解させた表面架橋剤を、吸水剤前駆体に直接、噴霧若しくは滴下して混合する
10 方法が好ましい。また、水を用いて混合する場合には、水に不溶な微粒子状の粉体や、界面活性剤等を共存させてもよい。

- 吸水剤前駆体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好ましい。上記の混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁
15 円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリー型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、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、スクリー型押出機等が好適である。

- 吸水剤前駆体と表面架橋剤とを混合した後、加熱処理を行い、吸水剤
20 前駆体の表面近傍を架橋させる。上記加熱処理の処理温度は、用いる表面架橋剤にもよるが、80℃以上、250℃以下が好ましく、120℃以上、230℃以下がより好ましい。また、第一表面架橋剤と第二表面架橋剤とを組み合わせて用いる場合には、160℃以上が好ましい。処理温度が80℃未満（第一および第二表面架橋剤を用いる場合には160℃未満）の場

- 合には、均一な架橋構造が形成されず、従って、拡散吸収倍率等の性能に優れた吸水剤を得ることができないため、好ましくない。また、加熱処理に時間がかかるので、生産性の低下を引き起こす。処理温度が 250℃を越える場合には、吸水剤前駆体の劣化を引き起こし、従って、吸水剤の性能が低下するため、好ましくない。

上記の加熱処理は、通常の乾燥機または加熱炉を用いて行うことができる。上記の乾燥機としては、例えば、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、デスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機等が挙げられる。

- 10 以上の製造方法により得られる吸水剤は、吸収開始から60分後の拡散吸収倍率が25 g/g以上で、かつ、水可溶成分量が0を越え、7重量%以下である。このため、上記の吸水剤は、上述したような優れた吸水特性を備えている。本発明にかかる吸水剤が非常に優れた拡散吸収倍率等の性能を示す原因は定かではないが、水溶液重合時に、高沸成分の含有量を特定の範囲内に制御した架橋剤を特定量用い、かつ、分散剤を用いることにより、該高沸成分が反応系に均一に分散され、高沸成分により阻害されていた架橋剤主成分の本来の架橋能力が最大限に発揮されると共に、高沸成分による架橋反応も効率的に行われ、これにより、水可溶成分量が飛躍的に低減されるためではないかと推測される。
- 15
- 20 このため、上記の吸水剤は、上述したような優れた吸水特性を備えている。従って、吸水剤は、例えば、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料等の吸収体に用いた場合に、吸水剤（吸水性樹脂）の使用量が多い場合、或いは、吸収体における樹脂濃度が高い場合においても、吸収体の構成等に殆ど左右されず、拡散吸収倍率が高く

、水可溶成分量が少なく、しかも、長時間経過後の水性液体の戻り量が少なく、非常に高い液拡散性や、長時間にわたって安定した吸水量を保持する等の優れた性能（吸水特性）を示すことができる。これにより、上述した優れた性能を示す吸収性物品を提供することができる。上記の

5 吸水剤は、例えば、高機能化かつ薄型化が望まれている紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料等に特に好適に用いることができる。また、上記の方法によれば、上述した優れた性能を示す吸水剤を製造することができる。

尚、上記の吸水剤や吸収体にさらに消臭剤、香料、各種の無機粉末、

10 発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類等を添加し、これにより、吸水剤や吸収体、吸収性物品に種々の機能を付与させてもよい。

次に、樹脂濃度を高くしても、常に非常に高い液拡散性および吸水量を保持する等の優れた性能（吸水特性）を示すことができる吸水剤、吸

15 収体、および、吸収性物品について説明する。

本発明の吸収体は、吸収開始から60分後の拡散吸収倍率が25 g/g以上である吸水剤を40重量%以上、より好ましくは50重量%以上、さらに好ましくは60重量%以上、最も好ましくは70重量%以上含んでいる。吸収開始から60分後の拡散吸収倍率が25 g/g未満の吸水剤は、樹脂濃度を高

20 くした（高濃度の）吸収体における横方向の液拡散性が劣り、吸収体の吸収容量が小さくなる。吸収開始から60分後の拡散吸収倍率は、30 g/g以上がより好ましい。また、拡散吸収倍率が25 g/g以上の吸水剤を含んでいても、その割合が40重量%未満の吸収体は、単位重量当たりの吸水量が低下する。本発明の吸収体においては、上記吸収開始から60分後の

拡散吸収倍率に加えて、さらに、吸収開始から30分後の測定値から算出される拡散吸収倍率が15 g/g以上の吸水剤、さらには、吸収開始から20分後の測定値から算出される拡散吸収倍率が15 g/g以上の吸水剤を含んでいることが最も好ましい。

- 5 即ち、本発明の吸水剤は、吸収開始から30分後の拡散吸収倍率が15 g/g以上であり、かつ、60分後の拡散吸収倍率が25 g/g以上であることがより好ましく、吸収開始から20分後の拡散吸収倍率が15 g/g以上であり、かつ、60分後の拡散吸収倍率が25 g/g以上であることがさらに好ましく、吸収開始から20分後の拡散吸収倍率が15 g/g以上であり、かつ、60
- 10 分後の拡散吸収倍率が30 g/g以上であることが最も好ましい。吸収開始から30分後の拡散吸収倍率が15 g/g未満の吸水剤は、横方向の液拡散性が劣り、吸収体の吸収力の低下を招く。

- 本発明の吸収体は、吸水剤の他に、必要に応じて前記の親水性繊維を含んでいてもよい。吸収体の構成は、例えば前記例示の構成とすればよいが、特に限定されるものではない。前記例示の構成のうち、吸収体における吸水剤の割合が40重量%以上となるように該吸水剤と親水性繊維とを均一に混合した構成がより好ましく、吸水剤と親水性繊維との合計量に対する吸水剤の量が50重量%以上、好ましくは60重量%以上、さらに好ましくは70重量%以上となるように、これら吸水剤と親水性繊維と
- 15
- 20 を均一に混合した構成がさらに好ましい。これら構成とすることにより、吸収体は、その吸水特性を充分に発揮することができる。尚、該吸収体における樹脂濃度が高ければ高いほど、本発明の吸水剤や吸収体の特性は顕著に現れる。

また、吸収体における親水性繊維の割合が比較的少ない場合には、前

記例示の接着性バインダーを用いて吸収体、つまり、親水性繊維同士を接着させてもよい。

本発明にかかる吸水剤は、或る特定の吸水剤前駆体を合成し、この吸水剤前駆体を特定の表面架橋剤の存在下に加熱処理する、という製造方法により得られる。上記の吸水剤前駆体は、平均粒径が $200\mu\text{m}$ ~ $600\mu\text{m}$ の範囲内で、しかも、粒径が $106\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合が10重量%以下であり、かつ、多量の水を吸収することによりヒドロゲルを形成する樹脂である。吸水剤前駆体は、例えば、水溶液重合により合成される。該吸水剤前駆体としては、具体的には、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、カルボキシル基含有架橋ポリビニルアルコール変性物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等が挙げられる。

上記の吸水剤前駆体は、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、 β -アクリロイルオキシプロピオン酸等の不飽和カルボン酸またはこれらの中和物から選ばれる1種類以上の単量体を重合若しくは共重合させた後、該重合体に対して必要により粉碎・分級等の操作を行い、上記の粒径に調整することにより得られる。上記単量体のうち、(メタ)アクリル酸およびこれらの中和物がより好ましい。

さらに、吸水剤前駆体は、上記単量体と、該単量体と共重合可能な別の単量体との共重合体であってもよい。上記別の単量体としては、具体

的には、例えば、前記例示の不飽和単量体、即ち、アニオン性不飽和単量体およびその塩；ノニオン性の親水基含有不飽和単量体；カチオン性不飽和単量体等が挙げられる。

吸水剤前駆体はカルボキシル基を含有している。吸水剤前駆体におけるカルボキシル基の含有量は、特に限定されるものではないが、吸水剤前駆体 100 g 当たり、0.01 当量以上のカルボキシル基が存在していることが好ましい。また、吸水剤前駆体が例えばポリアクリル酸部分中和物架橋体である場合には、該架橋体におけるポリアクリル酸未中和物の割合は、1 モル % ～ 60 モル % の範囲内が望ましく、10 モル % ～ 50 モル % の範囲内がより望ましい。

吸水剤前駆体は、複数の重合性不飽和基や、複数の反応性基を有する架橋剤と反応または共重合させることにより、その内部が架橋されることが好ましい。また、吸水剤前駆体は、架橋剤を必要としない自己架橋型であってもよい。上記の架橋剤としては、具体的には、例えば、

15 N, N' -メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチ

20 レンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリ

シジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これら架橋剤は、単独で
5 用いてもよく、また、2種類以上を混合して用いてもよい。上記例示の化合物のうち、複数の重合性不飽和基を有する化合物を架橋剤として用いることがより好ましい。

架橋剤の使用量は、上記単量体の合計量に対して 0.005モル%～2モル%の範囲内が好ましく、0.05モル%～1モル%の範囲内がより好まし
10 い。架橋剤の使用量が 0.005モル%よりも少ない場合、並びに、2モル%よりも多い場合には、吸水剤の拡散吸収倍率が低下するので好ましくない。

また、上記重合反応における重合開始時には、上記例示のラジカル重合開始剤、或いは、活性エネルギー線等を用いることができる。

15 上記の吸水剤前駆体は、その拡散吸収倍率が本発明における好ましい範囲を満たしていない。このため、表面架橋剤を用いることにより、該吸水剤前駆体の表面近傍の架橋密度を内部よりも高くする必要がある。つまり、吸水剤前駆体の表面近傍を特定の表面架橋剤を用いて架橋させることにより、本発明にかかる吸水剤が得られる。

20 即ち、本発明にかかる吸水剤は、前記した水溶液重合によって得られる吸水剤前駆体を、例えば、平均粒径が $200\mu\text{m}$ ～ $600\mu\text{m}$ の範囲内で、しかも、粒径が $106\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合が10重量%以下となるように分級等の操作により調整した後、該吸水剤前駆体を特定の表面架橋剤の存在下に加熱処理することにより得られる。上記吸水剤前駆体は、所

定形状に造粒されていてもよく、また、球状、鱗片状、不定形破碎状、顆粒状等の種々の形状であってもよい。さらに、吸水剤前駆体は、1次粒子であってもよく、また、1次粒子の造粒体であってもよい。尚、例えば、平均粒径が $200\mu\text{m} \sim 600\mu\text{m}$ の範囲外である場合や、粒径が $106\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合が10重量%を越える場合には、拡散吸収倍率等の性能に優れた吸水剤を得ることができないおそれがある。

上記の表面架橋剤は、前記した溶解度パラメータ（SP値）が互いに異なる第一表面架橋剤および第二表面架橋剤を組み合わせる。そして、上記第一表面架橋剤の群より選ばれる1種類または2種類以上の化合物、および、上記第二表面架橋剤の群より選ばれる1種類または2種類以上の化合物を混合して用いることが特に好ましい。1種類または2種類以上の第一表面架橋剤のみを用いた場合、或いは、1種類または2種類以上の第二表面架橋剤のみを用いた場合は、拡散吸収倍率等の性能に優れた吸水剤を得ることができないおそれがある。

尚、表面架橋剤の使用量や、吸水剤前駆体と表面架橋剤との混合方法、或いは、両者を混合する際に用いられる混合装置等は、前記した使用量や、混合方法、混合装置等を採用することができる。また、吸水剤前駆体と表面架橋剤とを混合する際には、前記した溶媒（水および／または親水性有機溶媒）を使用することができる。

加熱処理の処理温度は、用いる表面架橋剤にもよるが、 160°C 以上、 250°C 以下が好ましい。処理温度が 160°C 未満の場合には、均一な架橋構造が形成されず、従って、拡散吸収倍率等の性能に優れた吸水剤を得ることができないため、好ましくない。また、加熱処理に時間がかかるので、生産性の低下を引き起こす。処理温度が 250°C を越える場合には

、吸水剤前駆体の劣化を引き起こし、従って、吸水剤の性能が低下するため、好ましくない。尚、上記の加熱処理は、例えば前記例示の乾燥機または加熱炉を用いて行うことができる。

以上の製造方法により得られる吸水剤は、吸収開始から30分後の拡散
5 吸収倍率が15 g/g以上であり、かつ、60分後の拡散吸収倍率が25 g/g以上である。また、以上のように、吸収体は、上記の吸水剤を40重量%以上含んでなっている。このため、上記の吸水剤および吸収体は、上述したような優れた吸水特性を備えている。従って、吸収体は、例えば、吸収性物品に用いた場合に、吸水剤の使用量が多い場合や、吸収体における樹脂濃度が高い場合においても、非常に高い液拡散性および吸水量を
10 保持する等の優れた性能（吸水特性）を示すことができる。

本発明にかかる吸水剤を用いた吸収体が非常に優れた拡散吸収倍率等の性能を示す原因は定かではないが、該吸収体中での水性液体の液拡散および液伝達が、従来の吸収体においては、親水性繊維の毛細管現象によってなされているのに対し、本発明にかかる吸収体においては、優れた
15 拡散吸収倍率を示す吸水剤が備える高度な液拡散性（液拡散能力および液伝達能力）が、吸収体中でも充分に発揮されるためではないかと推測される。

また、本発明にかかる吸収性物品は、上記構成の吸収体を含む吸収層
20 を、透液性を有するシートと、不透液性を有するシートとで挟持してなる。そして、該吸収性物品は、上記構成の吸収体を含む吸収層を有してなるので、上述したような優れた吸水特性を備えている。吸収性物品としては、具体的には、例えば、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料等が挙げられるが、特に限定されるものではない

。吸収性物品は優れた吸水特性を備えているので、例えば該吸収性物品が紙オムツである場合には、尿の漏れを防止することができると共に、いわゆるドライ感を付与することができる。

上記の透液性を有するシート（以下、液透過性シートと称する）は、
5 水性液体を透過する性質を備えた材料からなっている。液透過性シートの材料としては、例えば、不織布、織布；ポリエチレンやポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド等からなる多孔質の合成樹脂フィルム等が挙げられる。上記の不透液性を有するシート（以下、液不透過性シートと称する）は、水性液体を透過しない性質を備えた材料からなっている。
10 液不透過性シートの材料としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンビニルアセテート、ポリ塩化ビニル等からなる合成樹脂フィルム；これら合成樹脂と不織布との複合材からなるフィルム；上記合成樹脂と織布との複合材からなるフィルム等が挙げられる。尚、液不透過性シートは、蒸気を透過する性質を備えていてもよい。

15 吸収層の構成は、特に限定されるものではなく、上記の吸収体を有していればよい。また、吸収層の製造方法は、特に限定されるものではない。さらに、液透過性シートと液不透過性シートとで吸収層を挟持する方法、即ち、吸収性物品の製造方法は、特に限定されるものではない。

尚、上記の吸水剤や吸収体にさらに消臭剤、香料、各種の無機粉末、
20 発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、肥料、酸化剤、還元剤、水、塩類等を添加し、これにより、吸水剤や吸収体、吸収性物品に種々の機能を付与させてもよい。

本発明のさらに他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分わかるであろう。また、本発明の利益は、添付図面を参照

した次の説明で明白になるであろう。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明における吸水剤が示す性能の一つである拡散吸収倍率
5 の測定に用いる測定装置の概略の断面図である。

図 2 は、上記測定装置の要部の断面図である。

図 3 は、上記測定装置において、生理食塩水の拡散方向を説明する説
明図である。

図 4 は、本発明における吸水剤が示す性能の一つである加圧下の吸水
10 倍率の測定に用いる測定装置の概略の断面図である。

図 5 は、本発明における吸収性物品または吸収体が示す性能の一つで
ある拡散吸収倍率の測定に用いる測定装置の概略の断面図である。

図 6 は、図 5 の測定装置の要部の断面図である。

図 7 は、図 5 の測定装置において、生理食塩水の拡散方向を説明する
15 説明図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが
、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、吸水剤や吸
20 収体、吸収性物品の諸性能は、以下の方法で測定した。

(a) 吸水倍率

i) ティーバッグ法

吸水剤（または吸水剤前駆体） 0.2 g を不織布製のティーバッグ式袋
（40mm×150 mm）に均一に入れ、 0.9重量%塩化ナトリウム水溶液（生

理食塩水) 中に浸漬した。60分後にティーバッグ式袋を引き上げ、一定時間水切りを行った後、ティーバッグ式袋の重量 W_{1a} (g) を測定した。また、同様の操作を吸水剤を用いないで行い、そのときの重量 W_{0a} (g) を測定した。そして、これら重量 W_{1a} ・ W_{0a} から、次式、

- 5 吸水倍率 (g/g) = (重量 W_{1a} (g) - 重量 W_{0a} (g)) / 吸水剤の重量(g)
に從って吸水倍率 (g/g) を算出した。

ii) 遠心分離法

- 吸水剤 0.2 g を不織布製の袋 (60mm×60mm) に均一に入れ、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) 中に浸漬した。60分後に袋を引き
10 き上げ、遠心分離機を用いて 250 G で 3 分間水切りを行った後、袋の重量 W_{1b} (g) を測定した。また、同様の操作を吸水剤を用いないで行い、そのときの重量 W_{0b} (g) を測定した。そして、これら重量 W_{1b} ・ W_{0b} から、次式、

- 吸水倍率 (g/g) = (重量 W_{1b} (g) - 重量 W_{0b} (g)) / 吸水剤の重量(g)
15 に從って吸水倍率 (g/g) を算出した。

(b) 水可溶成分量

- 吸水剤 (または吸水剤前駆体) 0.500 g を1000mlの脱イオン水中に分散させ、16時間攪拌した後、濾紙で濾過した。次に、得られた濾液50 g を 100ml ビーカにとり、該濾液に 0.1N-水酸化ナトリウム水溶液 1 ml
20 、 N/200-メチルグリコールキトサン水溶液 10.00ml、および、0.1% トルイジンプルー水溶液 4 滴を加えた。

次いで、上記ビーカの溶液を、N/400-ポリビニル硫酸カリウム水溶液を用いてコロイド滴定し、溶液の色が青色から赤紫色に変化した時点
を滴定の終点として滴定量 A (ml) を求めた。また、濾液50 g の代わり

に脱イオン水50gを用いて同様の操作を行い、ブランク滴定して滴定量B (ml) を求めた。そして、これら滴定量A・Bと、吸水剤に供されたアクリル酸の中和率x (モル%) とから、次式、

水可溶成分量 (重量%)

$$5 \quad = (B(\text{ml}) - A(\text{ml})) \times 0.01 \times [72 \cdot (100 - x) + 94x] / 100$$

に従って水可溶成分量 (重量%) を算出した。

(c) 吸水剤の拡散吸収倍率

先ず、吸水剤の拡散吸収倍率の測定に用いる測定装置について、図1および図2を参照しながら、以下に簡単に説明する。

- 10 図1に示すように、測定装置は、天秤1と、この天秤1上に載置された所定容量の容器2と、外気吸入パイプ3と、導管4と、ガラスフィルタ6と、このガラスフィルタ6上に載置された測定部5とからなっている。上記の容器2は、その頂部に開口部2aを、その側面部に開口部2bをそれぞれ有しており、開口部2aに外気吸入パイプ3が嵌入される
- 15 一方、開口部2bに導管4が取り付けられている。また、容器2には、所定量の生理食塩水12が入っている。外気吸入パイプ3の下端部は、生理食塩水12中に没している。上記のガラスフィルタ6は、直径70mmに形成されている。そして、容器2およびガラスフィルタ6は、導管4によって互いに連通している。また、ガラスフィルタ6は、外気吸入パイプ3の下端に対してごく僅かに高い位置に固定されている。
- 20

図2に示すように、上記の測定部5は、濾紙7と、シート8と、支持円筒9と、この支持円筒9の底部に貼着された金網10と、重り11とを有している。そして、測定部5は、ガラスフィルタ6上に、濾紙7、シート8、支持円筒9 (つまり、金網10) がこの順に載置されると共

に、支持円筒 9 内部、即ち、金網 10 上に重り 11 が載置されてなっている。シート 8 は、ポリエチレンテレフタレート（PET）からなり、中央部に直径 18mm の開口部を有する厚さ 0.1mm のドーナツ状に形成されている。支持円筒 9 は、内径 60mm に形成されている。金網 10 は、ステンレスからなり、400 メッシュ（目の大きさ $38\mu\text{m}$ ）に形成されている。そして、金網 10 上に所定量の吸水剤が均一に撒布されるようになっている。重り 11 は、金網 10、即ち、吸水剤に対して、 20 g/cm^2 の荷重を均一に加えることができるように、その重量が調整されている。

上記構成の測定装置を用いて吸水剤の拡散吸収倍率を測定した。測定方法について以下に説明する。

まず、容器 2 に所定量の生理食塩水 12 を入れる、容器 2 に外気吸入パイプ 3 を嵌入する、等の所定の準備動作を行った。次に、ガラスフィルタ 6 上に濾紙 7 を載置し、この濾紙 7 上にシート 8 を、その開口部がガラスフィルタ 6 の中心部に位置するようにして載置した。一方、これから載置動作に並行して、支持円筒 9 内部、即ち、金網 10 上に吸水剤 1.5 g（好ましくは、分級等の操作により、粒径を $300\mu\text{m} \sim 500\mu\text{m}$ に予め調整した吸水剤 1.5 g）を均一に撒布し、この吸水剤上に重り 11 を載置した。

次いで、シート 8 上に、金網 10、つまり、吸水剤および重り 11 を載置した上記支持円筒 9 を、その中心部がガラスフィルタ 6 の中心部に一致するようにして載置した。

そして、シート 8 上に支持円筒 9 を載置した時点から、20 分間、30 分間、或いは、60 分間にわたって吸水剤が吸水した生理食塩水 12 の重量 W_2 （g）を、天秤 1 を用いて測定した。尚、図 3 に示すように、生理

食塩水 1 2 は、シート 8 の開口部を通過した後、吸水剤の横方向にほぼ均一に拡散しながら、吸水剤に吸水された。

そして、上記の重量 W_2 から、次式、

吸水剤の拡散吸収倍率 (g/g) = 重量 W_2 (g) / 吸水剤の重量 (g)

- 5 に従って、吸水開始から 20 分後、30 分後、或いは、60 分後の吸水剤の拡散吸収倍率 (g/g) を算出した。

(d) 吸水剤の加圧下の吸水倍率

先ず、吸水剤の加圧下の吸水倍率の測定に用いる測定装置について、図 4 を参照しながら、以下に簡単に説明する。

- 10 図 4 に示すように、測定装置は、ビュレット 2 1 と、測定台 2 2 と、導管 2 3 と、測定台 2 2 上に載置されたガラスフィルタ 2 4 と、このガラスフィルタ 2 4 上に載置された測定部 2 5 とからなっている。上記のビュレット 2 1 は、主管部 2 1 a と側管部 2 1 b とを有する略 T 字管状に形成されている。主管部 2 1 a は、その頂部に開口部 2 1 c を、その
- 15 底部に開口部 2 1 d をそれぞれ有しており、開口部 2 1 c に栓 2 6 が嵌入される一方、開口部 2 1 d に導管 2 3 が取り付けられている。また、側管部 2 1 b は、主管部 2 1 a の側面部中央に突設されており、その先端部が上方に向かって開口されている。上記の測定台 2 2 は、その上面部が直径 70mm に形成されている。そして、ビュレット 2 1 および測定台
- 20 2 2 は、導管 2 3 によって互いに連通しており、これらビュレット 2 1 や測定台 2 2、導管 2 3、つまり、連通部分には、所定量の人工尿 2 0 が入っている。尚、ビュレット 2 1 の主管部 2 1 a には、目盛りが設けられている。また、ビュレット 2 1 において、側管部 2 1 b における液面 2 0 a の位置は、主管部 2 1 a における液面 2 0 b の位置よりも所定

高さだけ低くなっている。

上記の測定部 25 は、濾紙 27 と、支持円筒 28 と、この支持円筒 28 の底部に貼着された不織布 29 と、重り 30 とを有している。そして、測定部 25 は、ガラスフィルタ 24 上に、濾紙 27、支持円筒 28 (つまり、不織布 29) がこの順に載置されると共に、支持円筒 28 内部、即ち、不織布 29 上に重り 30 が載置されてなっている。ガラスフィルタ 24 は、直径 70mm に形成されている。支持円筒 28 は、内径 55mm に形成されている。また、測定台 22 は、測定部 25 を載置したときに、濾紙 27 の位置が、上記側管部 21b における液面 20a の位置と等しくなるように設定されている。そして、不織布 29 上に所定量の吸水剤が均一に散布されるようになっている。重り 30 は、不織布 29、即ち、吸水剤に対して、 20 g/cm^2 の荷重を均一に加えることができるように、その重量が調整されている。

上記構成の測定装置を用いて吸水剤の加圧下の吸水倍率を測定した。

15 測定方法について以下に説明する。

まず、所定量の人工尿（組成：尿素 1.9 重量%、 NaCl 0.8 重量%、 CaCl_2 0.1 重量%、 MgSO_4 0.1 重量%）20 を予め調製し、該人工尿 20 を上記の連通部分に入れた。さらに、ビュレット 21 の開口部 21c に栓 26 をする、測定台 22 を所定の高さにセットする、等の所定の準備動作を行った。次に、該測定台 22 の中央部に設置されたガラスフィルタ 24 上に、濾紙 27 を載置した。一方、この載置動作に並行して、支持円筒 28 内部、即ち、不織布 29 上に吸水剤 0.20 g を均一に散布し、この吸水剤上に重り 30 を載置した。

次いで、濾紙 27 上に、不織布 29、つまり、吸水剤および重り 30

を載置した上記支持円筒 28 を、その中心部がガラスフィルタ 24 の中心部に一致するようにして載置した。

そして、濾紙 27 上に支持円筒 28 を載置した時点から、30分間にわたって吸水剤が吸水した人工尿 20 の体積 V_1 (ml) を、ビュレット 21 の目盛りを読むことにより測定した。そして、上記の体積 V_1 から、次式、

吸水剤の加圧下の吸水倍率 (ml/g)

$$= \text{体積 } V_1 (\text{ml}) / \text{吸水剤の重量 (g)}$$

に従って、吸水開始から30分後の吸水剤の加圧下の吸水倍率 (ml/g) を算出した。

(e) 吸収性物品（または吸収体）の拡散吸収倍率

先ず、吸収性物品（または吸収体、以下、便宜上、この欄では両者を併せて単に吸収性物品と記す）の拡散吸収倍率の測定に用いる測定装置について、図 5 および図 6 を参照しながら、以下に簡単に説明する。尚、説明の便宜上、前記拡散吸収倍率の測定に用いる測定装置と同一の機能を有する構成には、同一の符号を付記し、その説明を省略する。

図 5 に示すように、測定装置は、天秤 1 と、容器 2 と、外気吸入パイプ 3 と、導管 4 と、直径 120mm に形成されたガラスフィルタ 6 と、このガラスフィルタ 6 上に載置された測定部 15 とからなっている。図 6 に示すように、上記の測定部 15 は、濾紙 7 と、シート 8 と、支持角筒 19 と、重り 11 とを有している。尚、前記の金網は有していない。

測定部 15 は、ガラスフィルタ 6 上に、濾紙 7、シート 8、支持角筒 19 がこの順に載置されると共に、支持角筒 19 内部に重り 11 が載置されてなっている。シート 8 は、ポリエチレンテレフタレートからなり

、中央部に12.5mm× 100mmの長方形の開口部を有する厚さ 0.1mmの矩形
状に形成されている。支持角筒 1 9 は、内寸法が 100mm× 100mmに形成
されている。そして、支持角筒 1 9 内部に所定の大きさの吸収性物品が
載置されるようになっている。測定装置のその他の構成は、前記拡散吸
5 収倍率の測定に用いる測定装置と同一である。

上記構成の測定装置を用いて吸収性物品の拡散吸収倍率を測定した。
測定方法について以下に説明する。

先ず、吸収性物品を 100mm× 100mmの大きさに形成した。また、所定
の準備動作を行った。次に、ガラスフィルタ 6 上に濾紙 7 を載置し、こ
10 の濾紙 7 上にシート 8 を、その開口部がガラスフィルタ 6 の中心部に位
置するようにして載置した。次いで、シート 8 上に支持角筒 1 9 を、そ
の中心部がガラスフィルタ 6 の中心部に一致するようにして載置した。

その後、支持角筒 1 9 内部、即ち、シート 8 上に吸収性物品を載置し
、この吸収性物品上に重り 1 1 を載置した。尚、吸収性物品および重り
15 1 1 の載置動作は、素早く行った。

そして、シート 8 上に吸収性物品を載置した時点から、30分間、或い
は60分間にわたって吸収性物品が吸水した生理食塩水 1 2 の重量 W_3 (g) を、天秤 1 を用いて測定した。尚、図 7 に示すように、生理食塩水
1 2 は、シート 8 の開口部を通過した後、吸収性物品中を横方向にほぼ
20 均一に拡散しながら、吸収性物品に吸水された。

そして、上記の重量 W_3 から、次式、

吸収性物品の拡散吸収倍率 (g/g)

$$= \text{重量 } W_3 (g) / \text{吸収性物品の重量 } (g)$$

に従って、吸水開始から30分後、或いは60分後の、吸収性物品の拡散吸

収倍率 (g/g)を算出した。

また、実施例 1～6 および比較例 1～3 にて用いる架橋剤は、以下に示す調製法を用いて調製した。

〔調製法 1〕

- 5 攪拌機、冷却管付き水分離管、温度計、および空気吹きこみ管を取り付けた 1 L 4 口フラスコに、トリメチロールプロパン 134 g、アクリル酸 238 g、トルエン 170 g、p-トルエンスルホン酸 24 g およびヒドロキノン 0.6 g を加え、空気を吹き込みながら上記フラスコを 130℃ に加熱した。そして、反応生成水をトルエンとの共沸脱水により系外へ
- 10 留去しつつ、所定時間、反応を行なった。

- 反応終了後、反応液を分液ロートに移し、10重量% NaOH 水 500 g、5 重量% NaOH 水 300 g で未反応アクリル酸を中和、分層し、次いで各 500 g の水で洗液が中性になるまで数回洗浄した。その後、有機層にヒドロキノンモノメチルエーテル 0.06 g を添加し、減圧下でトルエン
- 15 を留去することにより、反応生成物を得た。

- この反応生成物をガスクロマトグラフィー (GC)、およびゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) を用いて分析した結果、架橋剤主成分に相当するトリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、および、トリメチロールプロパン
- 20 ジアクリレートモノ (β -アクリロイルオキシプロピオネート) と、高沸成分に相当するトリメチロールプロパン骨格を 2 個以上有する化合物との重量比が、84/16であった。即ち、上記の反応および操作により、架橋剤主成分と高沸成分との重量比が 84/16である架橋剤 A を得た。

〔調製法 2〕

調製法 1 における反応時間よりも反応時間を長くした以外は、調製法 1 と同様の反応および操作を行い、架橋剤主成分と高沸成分との重量比が 78/22 である架橋剤 B を得た。

〔調製法 3〕

- 5 調製法 1 における反応時間よりも反応時間を短くした以外は、調製法 1 と同様の反応および操作を行い、架橋剤主成分と高沸成分との重量比が 89/11 である架橋剤 C を得た。

〔調製法 4〕

- 調製法 2 における反応時間よりもさらに反応時間を長くした以外は、
10 調製法 2 と同様の反応および操作を行い、架橋剤主成分と高沸成分との重量比が 72/28 である比較用架橋剤を得た。

次に、上記の調製法 1 ～調製法 4 にて得られた架橋剤を用いて親水性不飽和単量体を水溶液重合した。

〔実施例 1〕

- 15 親水性不飽和単量体としてのアクリル酸 414 g に、架橋剤 A 4.8 g と、分散剤としてのポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート 1.0 g とを溶解させ、さらに、親水性不飽和単量体としてのアクリル酸ナトリウムの 37 重量% 水溶液 4382 g、およびイオン交換水 551 g を加えて反応液とした。次に、シグマ型羽根を 2 本有する内容積 10 L のジャケット
20 付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器に、上記反応液を供給し、反応液を 30℃ に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を 30℃ に保持したまま攪拌し、過硫酸ナトリウム 2.40 g および L-アスコルビン酸 0.12 g を添加して重合を開始した。そして、重合を開始して 40 分後に含水ゲル状重合体を取り出した。

- 得られた含水ゲル状重合体を細分することにより細分化物とし、この細分化物を50メッシュの金網上に広げ、150℃で90分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物を振動ミルを用いて粉碎し、さらに20メッシュの金網で分級することにより、含水率が4%、平均粒径が350 μ mで、しかも、
- 5 粒径が106 μ m未満の粒子の割合が3重量%の不定形破碎状の吸水性樹脂、即ち、吸水剤前駆体を得た。得られた吸水剤前駆体のティーバッグ法による吸水倍率、および水可溶成分量（以下、単に結果と記す）を表1に合わせて記載した。

〔実施例2〕

- 10 実施例1における架橋剤Aに代えて、架橋剤B 4.8gを用いた以外は、実施例1と同様の反応および操作を行い、含水率が5%、平均粒径が300 μ mで、しかも、粒径が106 μ m未満の粒子の割合が6重量%の不定形破碎状の吸水性樹脂、即ち、吸水剤前駆体を得た。得られた結果を表1に合わせて記載した。

15 〔実施例3〕

- 実施例1における架橋剤Aに代えて、架橋剤C 4.8gを用いた以外は、実施例1と同様の反応および操作を行い、含水率が8%、平均粒径が480 μ mで、しかも、粒径が106 μ m未満の粒子の割合が0.5重量%の不定形破碎状の吸水性樹脂、即ち、吸水剤前駆体を得た。得られた結果
- 20 を表1に合わせて記載した。

〔実施例4〕

- 実施例1における架橋剤Aの使用量を4.8gから6.8gに変更した以外は、実施例1と同様の反応および操作を行い、含水率が5%、平均粒径が380 μ mで、しかも、粒径が106 μ m未満の粒子の割合が2重量%

の不定形破碎状の吸水性樹脂、即ち、吸水剤前駆体を得た。得られた結果を表 1 に合わせて記載した。

〔実施例 5〕

実施例 1 における架橋剤 A の使用量を 4.8 g から 13.6 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の反応および操作を行い、含水率が 4 %、平均粒径が 400 μ m で、しかも、粒径が 106 μ m 未満の粒子の割合が 1 重量% の不定形破碎状の吸水性樹脂、即ち、吸水剤前駆体を得た。得られた結果を表 1 に合わせて記載した。

〔実施例 6〕

10 親水性不飽和単量体としてのアクリル酸 29 g に、架橋剤 A 6.8 g と、分散剤としての部分ケン化ポリビニルアルコール 2.3 g とを溶解させ、さらに、親水性不飽和単量体としてのアクリル酸ナトリウムの 37 重量% 水溶液 4382 g、親水性不飽和単量体としてのアクリル酸 385 g、およびイオン交換水 283 g を加えて反応液とした。その後、実施例 1 と同様の
15 反応および操作を行い、含水率が 8 %、平均粒径が 520 μ m で、しかも、粒径が 106 μ m 未満の粒子の割合が 0 重量% の不定形破碎状の吸水性樹脂、即ち、吸水剤前駆体を得た。得られた結果を表 1 に合わせて記載した。

〔比較例 1〕

20 実施例 1 における架橋剤 A に代えて、比較用架橋剤 4.8 g を用いた以外は、実施例 1 と同様の反応および操作を行い、含水率が 5 %、平均粒径が 340 μ m で、しかも、粒径が 106 μ m 未満の粒子の割合が 5 重量% の不定形破碎状の比較用吸水性樹脂、即ち、比較用吸水剤前駆体を得た。得られた結果を表 1 に合わせて記載した。

〔比較例 2〕

実施例 1 における分散剤としてのポリオキシエチレンソルビタンモノステアレートを用いない以外は、実施例 1 と同様の反応および操作を行い、含水率が 4 %、平均粒径が $370\mu\text{m}$ で、しかも、粒径が $106\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合が 3 重量 % の不定形破碎状の比較用吸水性樹脂、即ち、
5 比較用吸水剤前駆体を得た。得られた結果を表 1 に合わせて記載した。

〔比較例 3〕

実施例 1 における架橋剤 A の使用量を 4.8 g から 2.0 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の反応および操作を行い、含水率が 5 %、平均粒径が $390\mu\text{m}$ で、しかも、粒径が $106\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合が 2 重量 % の不定形破碎状の比較用吸水性樹脂、即ち、比較用吸水剤前駆体を得た。
10 。得られた結果を表 1 に合わせて記載した。

表 1

	ティーバッグ法 による吸水倍率 (g/g)	水可溶成分量 (重量%)
実施例 1	4 3	6
実施例 2	4 4	7
実施例 3	4 3	6
実施例 4	4 0	4
実施例 5	3 8	3
実施例 6	4 0	5
比較例 1	4 4	8
比較例 2	4 4	8
比較例 3	5 2	1 4

〔実施例 7〕

15 実施例 1 で得られた吸水剤前駆体 100 重量部に、第一表面架橋剤とし
 てのグリセリン (S P 値 : $\delta = 16.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 0.5 重量部と、第二
 表面架橋剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル (S P 値
 : $\delta = 10.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 0.1 重量部と、水 3 重量部と、イソプロピル
 アルコール 1 重量部とからなる表面架橋剤を混合した。得られた混合物
 20 を 200°C で 40 分間加熱処理することにより、吸水剤を得た。得られた吸
 水剤のティーバッグ法による吸水倍率、水可溶成分量、拡散吸収倍率、
 および、加圧下の吸水倍率 (以下、単に結果と記す) を表 2 に合わせて
 記載した。

〔実施例 8・9〕

実施例 4・実施例 5 で得られた吸水剤前駆体 100重量部をそれぞれ順に用いた以外は、実施例 7 と同様の加熱処理を行い、それぞれ対応する吸水剤を得た。得られた結果を表 2 に合わせて記載した。

〔比較例 4・5〕

- 5 比較例 1・比較例 3 で得られた比較用吸水剤前駆体 100重量部をそれぞれ順に用いた以外は、実施例 7 と同様の加熱処理を行い、それぞれ対応する比較用吸水剤を得た。得られた結果を表 2 に合わせて記載した。

〔比較例 6〕

- 部分的に中和および架橋された澱粉-アクリル酸グラフト重合体（商
10 品名：サンウエット IM3900P；ヘキストセラニーズ株式会社製）を比較用吸水剤とした。得られた結果を表 2 に合わせて記載した。

〔比較例 7〕

- 部分的に中和および架橋されたアクリル酸重合体（商品名：ダイヤウ
エット US2-45Z；三菱油化株式会社製）を比較用吸水剤とした。
15 得られた結果を表 2 に合わせて記載した。

〔比較例 8〕

部分的に中和および架橋されたアクリル酸重合体（商品名：アクアキ
ープ SA-60；住友精化株式会社製）を比較用吸水剤とした。得られ
た結果を表 2 に合わせて記載した。

- 20 〔比較例 9〕

株式会社ユニチャーム製のマミーポコ（商品名）と称する紙オムツか
ら高分子吸水剤を取り出し、これを比較用吸水剤とした。得られた結果
を表 2 に合わせて記載した。

表 2

	吸水倍率 (g/g)	水可溶成 分量(重 量%)	拡散吸収倍率 (g/g)		加圧下の 吸水倍率 (ml/g)
			20分後	60分後	
実施例 7	4 2	6	1 7	3 1	2 9
実施例 8	4 0	4	2 0	3 4	3 0
実施例 9	3 9	3	2 3	3 2	2 9
比較例 4	4 2	8	1 6	2 9	2 8
比較例 5	4 7	1 4	1 2	2 7	3 1
比較例 6	4 4	3	4	1 2	2 8
比較例 7	5 4	6 8	7	1 2	2 6
比較例 8	5 8	2 5	1 0	2 1	3 0
比較例 9	5 1	4	4	9	2 7

〔実施例 1 0〕

実施例 7 で得られた吸水剤75重量部と、親水性繊維としての木材粉碎パルプ25重量部とを、ミキサーを用いて乾式混合した。得られた混合物を 100mm× 100mmの大きさのウェブに成形した後、このウェブを圧力 2 kg/cm²で 1 分間プレスすることにより、坪量が約 0.035 g/cm²の吸収体よりなる吸収性物品を得た。得られた吸収性物品の60分後の拡散吸収倍率（以下、単に結果と記す）を表 3 に合わせて記載した。

〔実施例 1 1・1 2〕

実施例 1 0 における吸水剤に代えて、実施例 8・実施例 9 で得られた吸水剤をそれぞれ順に用いた以外は、実施例 1 0 と同様にして吸収体を作成し、それぞれ対応する吸収性物品を得た。得られた結果を表 3 に合

わせて記載した。

〔比較例 1 0 ～ 1 5〕

実施例 1 0 における吸水剤に代えて、比較例 4 ～ 比較例 9 で得られた比較用吸水剤をそれぞれ順に用いた以外は、実施例 1 0 と同様にして吸収体を作成し、それぞれ対応する比較用吸収性物品を得た。得られた結果を表 3 に合わせて記載した。

表 3

	吸収性物品の60分後の 拡散吸収倍率 (g / g)
実施例 1 0	2 4 . 7
実施例 1 1	2 5 . 5
実施例 1 2	2 5 . 2
比較例 1 0	2 3 . 4
比較例 1 1	2 4 . 1
比較例 1 2	1 0 . 7
比較例 1 3	1 0 . 8
比較例 1 4	1 5 . 8
比較例 1 5	8 . 6

〔実施例 1 3〕

実施例 7 で得られた吸水剤75重量部と、親水性繊維としての木材粉碎パルプ25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 $38\mu\text{m}$ ）に形成されたワイヤー

スクリーン上にバッチ型空気抄造装置を用いて空気抄造することにより、120mm×400mmの大きさのウェブに成形した。さらに、このウェブを圧力2 kg/cm²で5秒間プレスすることにより、坪量が約0.047 g/cm²の吸収体を得た。

- 5 続いて、液不透過性のポリプロピレンからなり、いわゆるレッグギャザーを有するバックシート、上記の吸収体、および、液透過性のポリプロピレンからなるトップシートを、両面テープを用いてこの順に互いに貼着すると共に、この貼着物に2つのいわゆるテープファスナーを取り付けることにより、吸収性物品（つまり、紙オムツ）を得た。この吸収
- 10 性物品の重量は46gであった。

上記の吸収性物品を、いわゆるキューピー人形（体長55cm、重量5 kg）に装着し、該人形をうつ伏せ状態にした後、吸収性物品と人形との間にチューブを差込み、人体において排尿を行う位置に相当する位置に、1回当たり50mlの生理食塩水を、20分間隔で合計250ml注入した。そして、上記の人形を37℃にて16時間放置した後、吸収性物品を取り外した。

取り外した吸収性物品における吸水部分の中央部に、いわゆるキッチンタオル10枚を重ねて載置し、これらキッチンタオルに10kgの荷重を1分間かけた後、該キッチンタオルの吸水量、即ち、吸収性物品からの生理食塩水の戻り量（g）を測定した。得られた結果を表4に合わせて記載した。

〔実施例14・15〕

実施例13における吸水剤に代えて、実施例8・実施例9で得られた吸水剤をそれぞれ順に用いた以外は、実施例13と同様の操作を行い、

それぞれ対応する吸収性物品を得た。そして、これら吸収性物品からの生理食塩水の戻り量（g）を測定した。得られた結果を表4に合わせて記載した。

〔比較例16・17〕

- 5 実施例13における吸水剤に代えて、比較例4・比較例5で得られた比較用吸水剤をそれぞれ順に用いた以外は、実施例13と同様の操作を行い、それぞれ対応する比較用吸収性物品を得た。そして、これら比較用吸収性物品からの生理食塩水の戻り量（g）を測定した。得られた結果を表4に合わせて記載した。

10

表 4

	戻り量（g）
実施例13	3.1
実施例14	2.3
15 実施例15	0.7
比較例16	6.6
比較例17	9.2

15

- 20 表1～表4に記載された結果から明らかなように、本発明の吸水剤は、拡散吸収倍率が高く、水可溶成分量が少なく、しかも、樹脂濃度が高い吸収体を用いて得られる吸収性物品は、長時間経過後の水性液体の戻り量が少なく、非常に高い液拡散性や、長時間にわたって安定した吸水量を保持する等の優れた性能（吸水特性）を示すことがわかる。

〔実施例16〕

差替え用紙（規則26）

単量体としてのアクリル酸ナトリウム（中和率65モル％）の30重量％水溶液5500 gに、架橋剤としてのポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数8）18.49 g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10 Lのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器に、上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸アンモニウム 2.3 gおよびL-アスコルビン酸 0.12 gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃
5
10 ～80℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状重合体を取り出した。

得られた含水ゲル状重合体は、その径が約5 mmに細分化されていた。この細分化された含水ゲル状重合体を50メッシュの金網上に広げ、150℃で90分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物を振動ミルを用いて粉碎し、
15 さらに20メッシュの金網で分級することにより、平均粒径が360 μmで、しかも、粒径が106 μm未満の粒子の割合が5重量％の不定形破碎状の吸水剤前駆体を得た。

得られた吸水剤前駆体 100重量部に、第一表面架橋剤としてのグリセリン（S P 値： $\delta = 16.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ）1重量部と、第二表面架橋剤としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル（S P 値： $\delta = 10.2(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ）0.05重量部と、水3重量部と、エチルアルコール1重量部とからなる表面架橋剤を混合した。上記の混合物を195℃で40分間加熱処理することにより、吸水剤を得た。得られた吸水剤の平均粒径は360 μmであり、粒径が106 μm未満の粒子の割合は5重量％であった。こ
20

の吸水剤の遠心分離法による吸水倍率、および拡散吸収倍率（以下、単に結果と記す）を表5に合わせて記載した。

〔実施例17〕

5 アクリル酸ナトリウム（中和率75モル％）の39重量％水溶液5500gに、架橋剤としてのトリメチロールプロパントリアクリレート3.59g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、実施例16の反応器と同様の反応器に、上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、
10 反応液を攪拌しながら、過硫酸アンモニウム 2.4gおよびL-アスコルビン酸0.12gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、30℃～80℃で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状重合体を取り出した。

得られた含水ゲル状重合体は、その径が約5mmに細分化されていた。この細分化された含水ゲル状重合体を50メッシュの金網上に広げ、
15 ℃で90分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物を振動ミルを用いて粉碎し、さらに20メッシュの金網で分級することにより、平均粒径が400μmで、しかも、粒径が106μm未満の粒子の割合が5重量％の不定形破碎状の吸水剤前駆体を得た。

得られた吸水剤前駆体 100重量部に、第一表面架橋剤としてのエチレングリコール（SP値： $\delta = 14.6(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ） 0.5重量部と、第二表面架橋剤としてのグリセロールポリグリシジルエーテル（SP値： $\delta = 10.8(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ ） 0.1重量部と、水3重量部と、エチルアルコール1重量部とからなる表面架橋剤を混合した。上記の混合物を195℃で40分間加熱処理することにより、吸水剤を得た。得られた吸水剤の平均粒径

は $400\mu\text{m}$ であり、粒径が $106\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合は 3 重量%であった。この吸水剤の結果を表 5 に合わせて記載した。

〔実施例 18〕

5 アクリル酸ナトリウムの 20 重量% 水溶液 5500 g に、架橋剤としての N , N' -メチレンビスアクリルアミド 2.35 g 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、実施例 16 の反応器と同様の反応器に、上記反応液を供給し、反応液を 30℃ に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、過硫酸アンモニウム 1.5 g および L -アスコルビン酸 0.07 g を添加し
10 たところ、凡そ 1 分後に重合が開始した。そして、30℃ ~ 80℃ で重合を行い、重合を開始して 60 分後に、中和剤である炭酸ナトリウム 606.7 g をさらに加えて攪拌した後、含水ゲル状重合体を取り出した。

得られた含水ゲル状重合体は中和率が 75 モル% であり、その径が約 5 mm に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状重合体を 50 メッシュ
15 ユの金網上に広げ、150℃ で 90 分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物を振動ミルを用いて粉碎し、さらに 20 メッシュの金網で分級することにより、平均粒径が $390\mu\text{m}$ で、しかも、粒径が $106\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合が 4 重量% の不定形破碎状の吸水剤前駆体を得た。

得られた吸水剤前駆体 100 重量部に、第一表面架橋剤としてのプロピ
20 レングリコール (S P 値: $\delta = 12.6(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 0.75 重量部と、第二表面架橋剤としてのプロピレングリコールジグリシジルエーテル (S P 値: $\delta = 10.1(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) 0.05 重量部と、水 3 重量部と、エチルアルコール 0.75 重量部とからなる表面架橋剤を混合した。上記の混合物を 195℃ で 40 分間加熱処理することにより、吸水剤を得た。得られた吸水剤

の平均粒径は $390\mu\text{m}$ であり、粒径が $106\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合は 3 重量%であった。この吸水剤の結果を表 5 に合わせて記載した。

〔比較例 18〕

5 アクリル酸ナトリウム（中和率75モル%）の39重量%水溶液5500gに
、架橋剤としてのトリメチロールプロパントリアクリレート7.18g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、実施例16の反応器と同様の反応器に、上記反応液
を供給し、反応液を 30°C に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、
10 反応液を攪拌しながら、過硫酸ナトリウム 5.0gおよびL-アスコルビ
ン酸0.25gを添加したところ、凡そ1分後に重合が開始した。そして、
 $30^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ で重合を行い、重合を開始して60分後に含水ゲル状重合体
を取り出した。

得られた含水ゲル状重合体は、その径が約5mmに細分化されていた。
この細分化された含水ゲル状重合体を50メッシュの金網上に広げ、
15 150°C で90分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物を振動ミルを用いて粉碎し、
さらに20メッシュの金網で分級することにより、平均粒径が $360\mu\text{m}$ で
、しかも、粒径が $106\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合が 5 重量%の不定形破碎状
の比較用吸水剤を得た。得られた比較用吸水剤の結果を表 5 に合わせて
記載した。

20 〔比較例 19〕

比較例18におけるトリメチロールプロパントリアクリレートに代え
て、架橋剤としてのN, N'-メチレンビスアクリルアミド 18.67gを
用いた以外は、比較例18と同様の反応および操作を行い、平均粒径が
 $400\mu\text{m}$ で、しかも、粒径が $106\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合が 3 重量%の不

定形破砕状の比較用吸水剤を得た。得られた比較用吸水剤の結果を表 5 に合わせて記載した。

〔比較例 2 0〕

部分的に中和および架橋されたアクリル酸重合体（商品名：アクアリ
5 ック C A ・ W 4 ; 株式会社日本触媒製）を比較用吸水剤とした。得られた結果を表 5 に合わせて記載した。

〔比較例 2 1〕

部分的に中和および架橋された澱粉－アクリル酸グラフト重合体（商
品名：サンウエット I M 3 9 0 0 P ; ヘキストセラニーズ株式会社製）
10 を比較用吸水剤とした。得られた結果を表 5 に合わせて記載した。

〔比較例 2 2〕

部分的に中和および架橋されたアクリル酸重合体（商品名：ダイヤウ
エット U S 2 - 4 5 Z ; 三菱油化株式会社製）を比較用吸水剤とした。
得られた結果を表 5 に合わせて記載した。

15 〔比較例 2 3〕

部分的に中和および架橋されたアクリル酸重合体（商品名：アクアキ
ープ S A - 6 0 ; 住友精化株式会社製）を比較用吸水剤とした。得られ
た結果を表 5 に合わせて記載した。

〔比較例 2 4〕

20 株式会社ユニチャーム製のマミーポコ（商品名）と称する紙オムツか
ら吸水性樹脂を取り出し、これを比較用吸水剤とした。得られた結果を
表 5 に合わせて記載した。

表 5

	遠心分離法による吸水倍率 (g / g)	拡散吸収倍率 (g / g)		
		2 0 分後	3 0 分後	6 0 分後
実施例 1 6	3 1	2 0 . 8	2 8 . 6	3 1 . 3
5 実施例 1 7	3 0	2 2 . 5	2 7 . 9	3 0 . 1
実施例 1 8	3 8	1 6 . 0	2 4 . 0	3 3 . 9
比較例 1 8	3 1	3 . 6	5 . 9	1 1 . 7
比較例 1 9	1 8	1 0 . 1	1 6 . 7	2 1 . 1
比較例 2 0	4 0	2 0 . 3	2 2 . 1	2 3 . 1
10 比較例 2 1	3 3	4 . 2	6 . 5	1 1 . 7
比較例 2 2	3 7	6 . 9	9 . 7	1 2 . 2
比較例 2 3	3 9	9 . 6	1 3 . 9	2 1 . 1
比較例 2 4	3 2	3 . 7	5 . 7	9 . 1

15 〔実施例 1 9〕

実施例 1 6 で得られた吸水剤45重量部と、親水性繊維としての木材粉碎パルプ55重量部とを、ミキサーを用いて乾式混合した。得られた混合物を 100mm× 100mmの大きさのウェブに成形した後、このウェブを圧力 2 kg/cm²で 1 分間プレスすることにより、坪量が約 0.050 g/cm²の吸収
20 体を得た。得られた吸収体の拡散吸収倍率（以下、単に結果と記す）を表 6 に合わせて記載した。

〔実施例 2 0〕

実施例 1 6 で得られた吸水剤50重量部と、木材粉碎パルプ50重量部とを、ミキサーを用いて乾式混合した。得られた混合物を 100mm× 100mm

の大きさのウェブに成形した後、このウェブを圧力 2 kg/cm^2 で1分間プレスすることにより、坪量が約 0.047 g/cm^2 の吸収体を得た。得られた吸収体の結果を表6に合わせて記載した。

〔実施例21〕

- 5 実施例16で得られた吸水剤60重量部と、木材粉碎パルプ40重量部とを、ミキサーを用いて乾式混合した。得られた混合物を $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ の大きさのウェブに成形した後、このウェブを圧力 2 kg/cm^2 で1分間プレスすることにより、坪量が約 0.041 g/cm^2 の吸収体を得た。得られた吸収体の結果を表6に合わせて記載した。

10 〔実施例22〕

- 実施例16で得られた吸水剤75重量部と、木材粉碎パルプ25重量部とを、ミキサーを用いて乾式混合した。得られた混合物を $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ の大きさのウェブに成形した後、このウェブを圧力 2 kg/cm^2 で1分間プレスすることにより、坪量が約 0.035 g/cm^2 の吸収体を得た。得られた
- 15 吸収体の結果を表6に合わせて記載した。

〔実施例23・24〕

- 実施例22において、実施例16で得られた吸水剤に代えて、実施例17・実施例18で得られた吸水剤をそれぞれ順に用いた以外は、実施例22と同様にして吸収体を得た。得られた吸収体の結果を表6に合
- 20 せて記載した。

〔比較例25〕

実施例19において、実施例16で得られた吸水剤に代えて、比較例18で得られた比較用吸水剤を用いた以外は、実施例19と同様にして比較用吸収体を得た。得られた比較用吸収体の結果を表6に合わせて記

載した。

〔比較例 2 6〕

実施例 2 0 において、実施例 1 6 で得られた吸水剤に代えて、比較例 1 8 で得られた比較用吸水剤を用いた以外は、実施例 2 0 と同様にして
5 比較用吸収体を得た。得られた比較用吸収体の結果を表 6 に合わせて記載した。

〔比較例 2 7〕

実施例 2 1 において、実施例 1 6 で得られた吸水剤に代えて、比較例 1 8 で得られた比較用吸水剤を用いた以外は、実施例 2 1 と同様にして
10 比較用吸収体を得た。得られた比較用吸収体の結果を表 6 に合わせて記載した。

〔比較例 2 8 ～ 3 4〕

実施例 2 2 において、実施例 1 6 で得られた吸水剤に代えて、比較例 1 8 ～ 比較例 2 4 で得られた比較用吸水剤をそれぞれ順に用いた以外は
15 、実施例 2 2 と同様にして比較用吸収体を得た。得られた比較用吸収体の結果を表 6 に合わせて記載した。

5 9

表 6

5

10

15

20

	吸収体の拡散吸収倍率 (g / g)	
	3 0 分後	6 0 分後
実施例 1 9	1 9 . 4	1 9 . 7
実施例 2 0	1 9 . 5	2 0 . 1
実施例 2 1	1 9 . 3	2 2 . 2
実施例 2 2	1 9 . 1	2 4 . 3
実施例 2 3	1 9 . 4	2 3 . 1
実施例 2 4	1 7 . 9	2 5 . 6
比較例 2 5	1 7 . 6	1 8 . 5
比較例 2 6	1 0 . 1	1 5 . 1
比較例 2 7	9 . 6	1 4 . 2
比較例 2 8	7 . 3	1 0 . 4
比較例 2 9	1 3 . 0	1 6 . 9
比較例 3 0	1 6 . 0	1 8 . 3
比較例 3 1	7 . 4	1 0 . 7
比較例 3 2	9 . 1	1 0 . 7
比較例 3 3	1 1 . 5	1 5 . 8
比較例 3 4	6 . 8	8 . 6

〔実施例 2 5〕

実施例 1 6 で得られた吸水剤50重量部と、木材粉碎パルプ50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 $38\mu\text{m}$ ）に形成されたワイヤースクリーン上にバ

ッチ型空気抄造装置を用いて空気抄造することにより、120mm×400mmの大きさのウェブに成形した。さらに、このウェブを圧力2 kg/cm²で5秒間プレスすることにより、坪量が約0.047 g/cm²の吸収体を得た。

続いて、液不透過性のポリプロピレンからなり、いわゆるレッグギャザを有するバックシート（液不透過性シート）、上記の吸収体、および、液透過性のポリプロピレンからなるトップシート（液透過性シート）を、両面テープを用いてこの順に互いに貼着すると共に、この貼着物に2つのいわゆるテープファスナーを取り付けることにより、吸収性物品（つまり、紙オムツ）を得た。この吸収性物品の重量は46 gであった。

10。

上記の吸収性物品を、いわゆるキューピー人形（体長55cm、重量5 kg）に装着し、該人形をうつ伏せ状態にした後、吸収性物品と人形との間にチューブを差込み、人体において排尿を行う位置に相当する位置に、1回当たり50mlの生理食塩水を、20分間隔で順次注入した。そして、注入した生理食塩水が吸収性物品に吸収されなくなって漏れ出した時点で、上記の注入動作を終了し、このときまでに注入した生理食塩水の量を測定した。

15

そして、上記の測定を4回繰り返した後、得られた測定値の平均を求め、この値を吸収量とした。その結果、該吸収量は250 gであった。

20 〔比較例35〕

実施例25において、実施例16で得られた吸水剤に代えて、比較例18で得られた比較用吸水剤を用いた以外は、実施例25と同様にして比較用吸収性物品を得た。この比較用吸収性物品の重量は46 gであった。

上記の比較用吸収性物品を用いて、実施例 2 5 と同様の測定を 4 回繰り返した後、得られた測定値の平均を求め、この値を吸収量とした。その結果、該吸収量は 225 g であった。

表 5 ・ 表 6 に記載された結果から明らかなように、本発明の吸水剤および吸収体は、拡散吸収倍率が高く、しかも、非常に高い液拡散性を備えている。つまり、本発明の吸水剤および吸収体の吸水特性と、比較用の吸水剤および吸収体の吸水特性との差は、特に、吸収体における樹脂濃度が高くなるにつれて大きくなっていることがわかる。また、実施例 2 5 および比較例 3 5 に記載された結果から明らかなように、本発明の吸収性物品は、比較用吸収性物品よりも、非常に高い吸収量（吸水量）を保持する等の優れた性能（吸水特性）を示すことがわかる。

尚、発明を実施するための最良の形態の項においてなした具体的な実施態様または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する特許請求の範囲内で、いろいろと変更して実施することができるものである。

産業上の利用の可能性

上記の吸水剤や吸収体は、例えば、高機能化かつ薄型化が望まれている紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料等の吸収性物品に特に好適に用いることができる。これにより、上述した優れた性能を示す吸収性物品を提供することができる。

請 求 の 範 囲

1. 吸水剤は、
吸収開始から60分後の拡散吸収倍率が25 g/g以上である。
- 5 2. 吸水剤は、
吸収開始から30分後の拡散吸収倍率が15 g/g以上である。
3. クレーム 2 に記載の吸水剤は、さらに、
吸収開始から60分後の拡散吸収倍率が25 g/g以上である。
4. 吸水剤は、
- 10 吸収開始から20分後の拡散吸収倍率が15 g/g以上である。
5. クレーム 4 に記載の吸水剤は、さらに、
吸収開始から60分後の拡散吸収倍率が25 g/g以上である。
6. クレーム 4 に記載の吸水剤は、さらに、
吸収開始から60分後の拡散吸収倍率が30 g/g以上である。
- 15 7. クレーム 1 に記載の吸水剤は、
水可溶成分量が 0 を越え、7 重量% 以下である。
8. クレーム 1 に記載の吸水剤は、
分散剤を含有してなる。
9. クレーム 8 に記載の吸水剤であって、
- 20 上記分散剤の割合は、単量体からなる吸水剤前駆体 100重量部に対し
て、0.005重量部以上、0.5 重量部以下の範囲である。
10. 吸収体は、
吸収開始から60分後の拡散吸収倍率が25 g/g以上である吸水剤を40重
量%以上含んでいる。

1 1. クレーム 1 0 に記載の吸収体であって、
上記吸水剤は、さらに、吸収開始から30分後の拡散吸収倍率が15 g/g
以上である。

1 2. クレーム 1 0 に記載の吸収体は、さらに、
5 親水性繊維を含んでいる。

1 3. クレーム 1 2 に記載の吸収体であって、
上記親水性繊維の割合は、0 を越え、60重量%以下の範囲である。

1 4. クレーム 1 2 に記載の吸収体であって、
吸水剤と親水性繊維との合計量に対する上記吸水剤の量は、50重量%
10 以上である。

1 5. クレーム 1 0 に記載の吸収体は、さらに、
接着性バインダーを含んでいる。

1 6. 吸収性物品は、
吸収開始から60分後の拡散吸収倍率が25 g/g以上で、かつ、水可溶成
15 分量が0 を越え、7 重量%以下である吸水剤を含む吸収体を有している
。

1 7. クレーム 1 6 に記載の吸収性物品であって、
上記吸収体は、さらに、親水性繊維を含み、かつ、該吸収体における
親水性繊維の割合は、0 を越え、60重量%以下の範囲である。

20 1 8. クレーム 1 7 に記載の吸収性物品であって、
上記吸収体における親水性繊維の割合は、20重量%以上、40重量%以
下の範囲である。

1 9. クレーム 1 6 に記載の吸収性物品であって、
上記吸収体は、さらに、接着性バインダーを含んでいる。

20. 吸収性物品は、

吸収体を含む吸収層を、透液性を有するシートと、不透液性を有するシートとで挟持してなる。

21. 吸水剤前駆体の製造方法は、

- 5 50モル％以上が中和されたアクリル酸を主成分とする親水性不飽和単量体を、分散剤の存在下に、

炭素数が6以下でかつ3価以上のアルコールと不飽和カルボン酸との
エステル化物からなり、かつ、該3価以上のアルコールの全ての水酸基
が該不飽和カルボン酸とエステル結合を形成した場合の化合物の分子量
10 を1として、この化合物の分子量に対する分子量の比が0.7以上、1.3
未満の範囲にある架橋剤主成分と、分子中に上記アルコール骨格を2個
以上有する高沸成分とからなり、かつ、該架橋剤主成分と高沸成分との
重量比が75/25～99/1の範囲内である架橋剤を、上記親水性不飽和単
量体に対して、0.05モル％以上、0.5モル％以下の範囲で用いて水溶液
15 重合させるステップを含んでいる。

22. クレーム21に記載の吸水剤前駆体の製造方法であって、

上記架橋剤主成分と高沸成分との重量比は、80/20～90/10の範囲内
である。

23. クレーム21に記載の吸水剤前駆体の製造方法であって、

- 20 上記アクリル酸は、その65モル％～80モル％が中和されている。

24. クレーム21に記載の吸水剤前駆体の製造方法であって、

上記架橋剤は、上記親水性不飽和単量体に対して、0.07モル％以上、
0.2モル％以下の範囲で用いられる。

25. クレーム21に記載の吸水剤前駆体の製造方法であって、

上記分散剤は、上記架橋剤に対して、1重量%～100重量%の範囲内で用いられる。

26. クレーム21に記載の吸水剤前駆体の製造方法であって、
水溶液重合させるステップは、架橋剤と分散剤とを予め混合した後、
5 親水性不飽和単量体に混合するステップを含んでいる。

27. クレーム21に記載の吸水剤前駆体の製造方法であって、
水溶液重合させるステップは、架橋剤と分散剤とアクリル酸とを予め
混合した後、この混合物を親水性不飽和単量体に混合するステップを含
んでいる。

- 10 28. クレーム21に記載の吸水剤前駆体の製造方法であって、
上記炭素数が6以下でかつ3価以上のアルコールはトリメチロールブ
ロパンであり、かつ、不飽和カルボン酸はアクリル酸である。

29. 吸水剤の製造方法は、
50モル%以上が中和されたアクリル酸を主成分とする親水性不飽和単
15 量体を、分散剤の存在下に、

- 炭素数が6以下でかつ3価以上のアルコールと不飽和カルボン酸との
エステル化物からなり、かつ、該3価以上のアルコールの全ての水酸基
が該不飽和カルボン酸とエステル結合を形成した場合の化合物の分子量
を1として、この化合物の分子量に対する分子量の比が0.7以上、1.3
20 未満の範囲にある架橋剤主成分と、分子中に上記アルコール骨格を2個
以上有する高沸成分とからなり、かつ、該架橋剤主成分と高沸成分との
重量比が75/25～99/1の範囲内である架橋剤を、上記親水性不飽和単
量体に対して0.05モル%以上、0.5モル%以下の範囲で用いて水溶液重
合させて吸水剤前駆体を得るステップと、

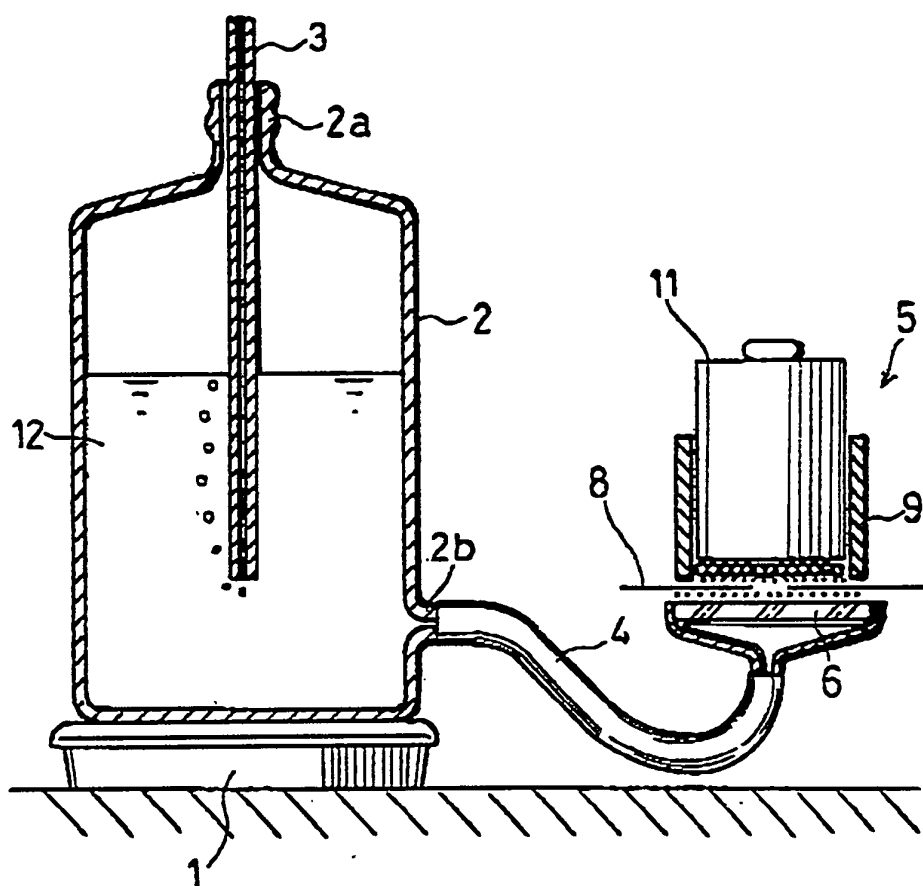
上記吸水剤前駆体を、含水率が10%以下、かつ、平均粒径が $200\mu\text{m}$ ~ $600\mu\text{m}$ の範囲内で、しかも、粒径が $106\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合が10重量%以下となるように調整するステップと、

該吸水剤前駆体を表面架橋剤の存在下に加熱処理するステップとを含
5 んでいる。

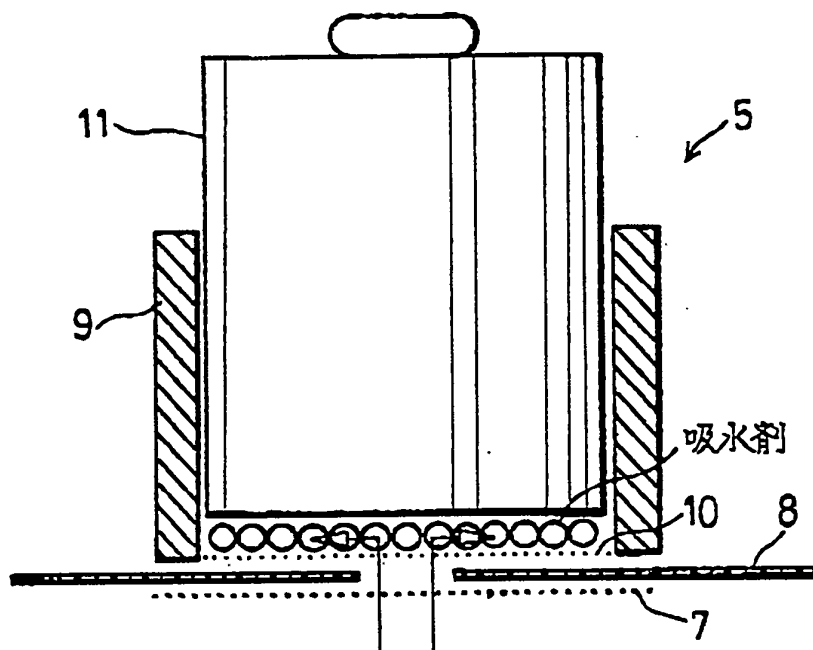
30. クレーム29に記載の吸水剤の製造方法であって、

上記表面架橋剤は、カルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータ
(SP値)が $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 以上の第一表面架橋剤、および、溶解度
パラメータが $12.5(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 未満の第二表面架橋剤からなり、かつ、
10 上記加熱処理の処理温度が 160°C 以上である。

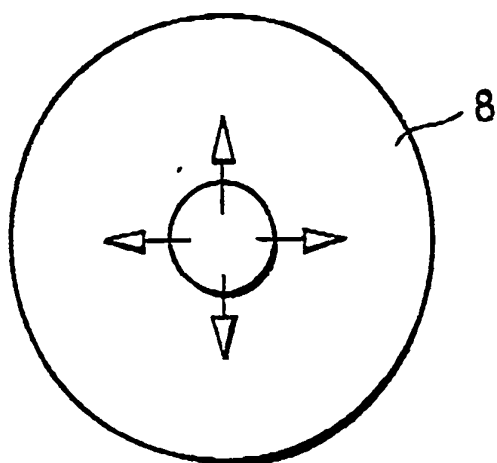
第 1 図



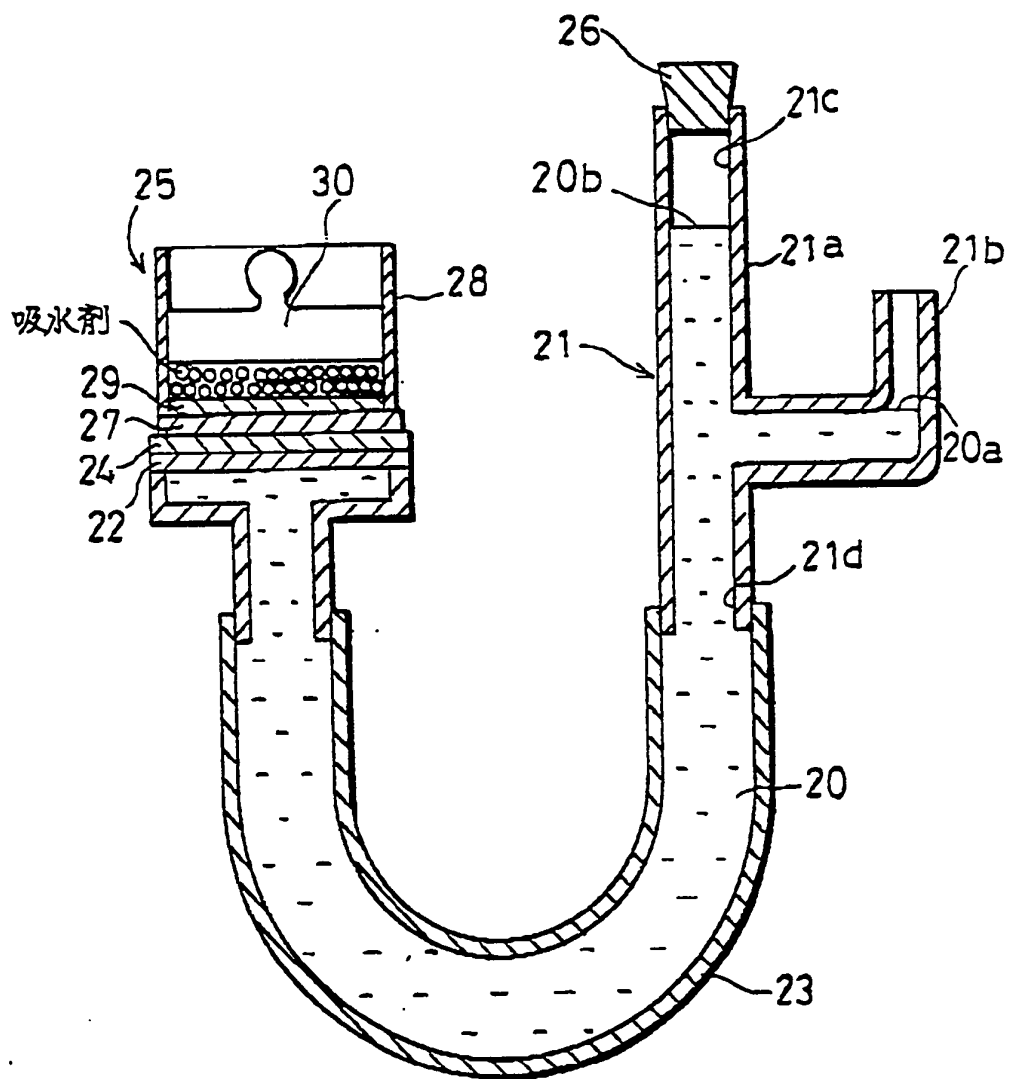
第 2 图



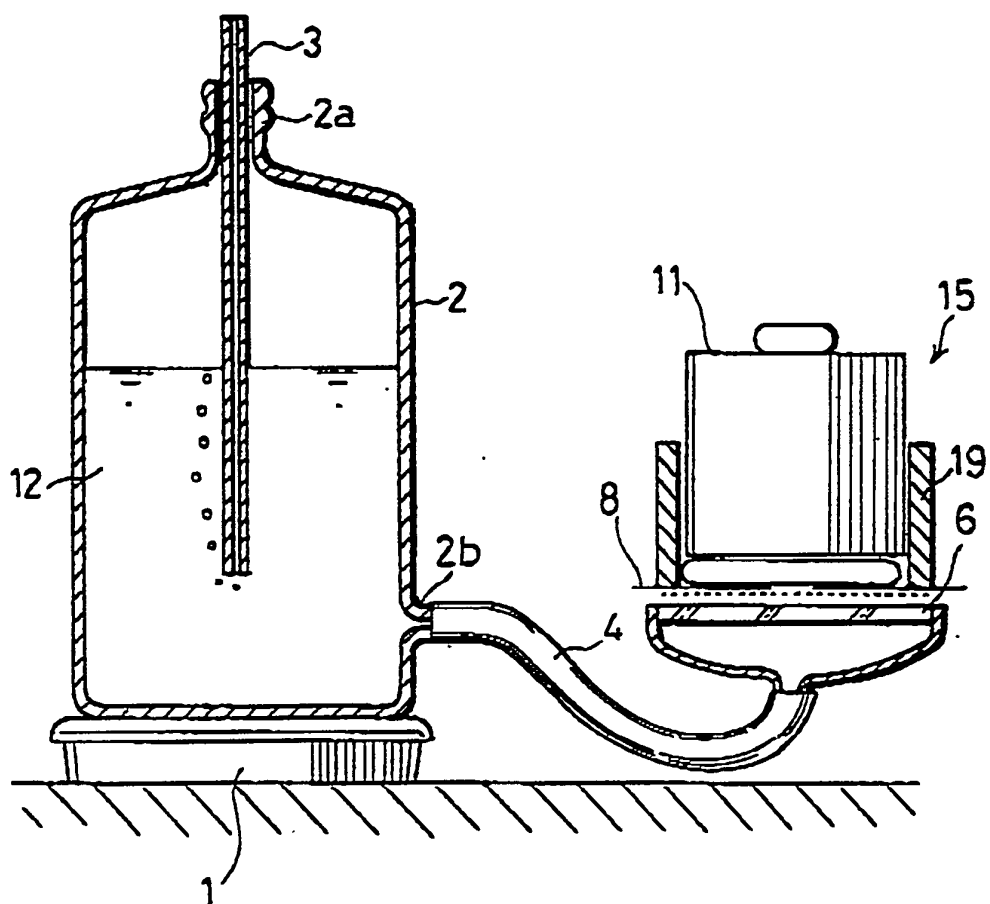
第 3 图



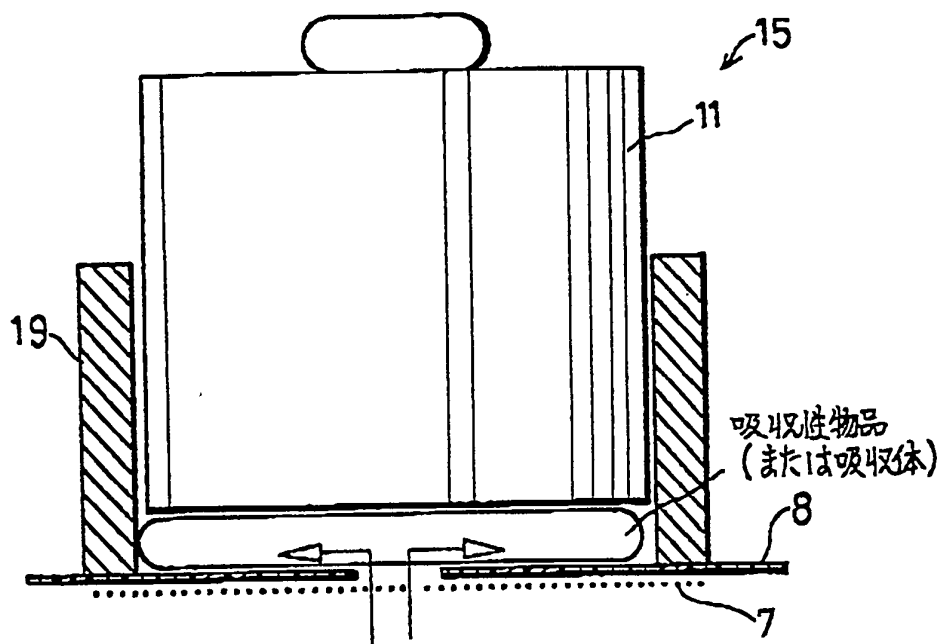
第 4 図



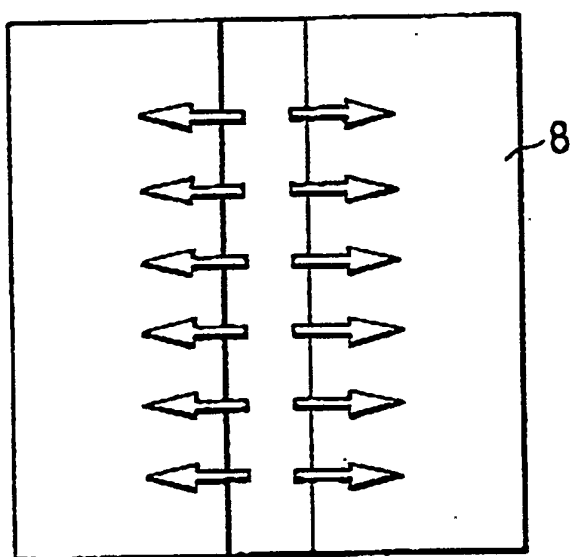
第 5 图



第 6 図



第 7 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP95/01150

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ B01J20/26, C08F20/00, 220/06, C08K5/103, A61F5/44,
A61L15/60

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)

Int. Cl⁶ B01J20/26, C08F20/00, 220/06, C08K5/103, A61F5/44,
A61L15/60

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

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1995
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1995

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, 2-242809, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), September 27, 1990 (27. 09. 90), Description on page 1, lower column, page 3 and upper left column, page 4 & US, 5044965, A	1 - 30
A	JP, 3-56513, A (Toagosei Chemical Industry Co., Ltd.), March 12, 1991 (12. 03. 91), Descriptions on claim, page 3 (Family: none)	1 - 30
A	JP, 63-275608, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), November 14, 1988 (14. 11. 88), Description on claim, examples 8 and 12, upper column, page 4 (Family: none)	1 - 30

☐ 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 document 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

September 14, 1995 (14. 09. 95)

Date of mailing of the international search report

October 3, 1995 (03. 10. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁶ B01J20/26, C08F20/00, 220/06, C08K5/103, A61F5/44, A61L15/60		
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. ⁶ B01J20/26, C08F20/00, 220/06, C08K5/103, A61F5/44, A61L15/60		
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 1926-1995年 日本国公開実用新案公報 1971-1995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, 2-242809, A (三菱油化株式会社), 27. 9月. 1990 (27. 09. 90), 第1頁, 第3頁下欄及び第4頁左上欄の記載 & US, 5044965, A	1-30
A	JP, 3-56513, A (東亜合成化学工業株式会社), 12. 3月. 1991 (12. 03. 91), 特許請求の範囲, 第3頁の記載 (ファミリーなし)	1-30
☒ C欄の続きにも文献が列举されている。 ☐ 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」 先行文献ではあるが、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	国際調査報告の発送日	
14. 09. 95	03. 10. 95	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 雨宮弘治 印	4 G 7 2 0 2
電話番号 03-3581-1101 内線 3418		

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, 63-275608, A (三洋化成工業株式会社), 14. 11月. 1988 (14. 11. 88), 特許請求の範囲, 第4頁上欄, 実施例8 及び実施例12の 記載 (ファミリーなし)	1-30