

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5706351号
(P5706351)

(45) 発行日 平成27年4月22日(2015.4.22)

(24) 登録日 平成27年3月6日(2015.3.6)

(51) Int.Cl.	F 1
B 0 1 J 20/26	(2006.01) B O 1 J 20/26 D
A 6 1 F 13/49	(2006.01) A 4 1 B 13/02 D
A 6 1 F 13/53	(2006.01) A 6 1 F 13/18 3 0 7 B
A 6 1 F 13/15	(2006.01) A 6 1 F 13/18 3 8 0
A 6 1 F 13/472	(2006.01) B O 1 J 20/30

請求項の数 19 (全 46 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-21152(P2012-21152)	(73) 特許権者 000004628 株式会社日本触媒 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(22) 出願日	平成24年2月2日(2012.2.2)	(74) 代理人 110000671 八田国際特許業務法人
(62) 分割の表示	特願2005-94194(P2005-94194) の分割	(72) 発明者 和田 克之 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地 の1 株式会社日本触媒内
原出願日	平成17年3月29日(2005.3.29)	(72) 発明者 木村 一樹 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地 の1 株式会社日本触媒内
(65) 公開番号	特開2012-143755(P2012-143755A)	(72) 発明者 植田 裕子 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地 の1 株式会社日本触媒内
(43) 公開日	平成24年8月2日(2012.8.2)	
審査請求日	平成24年2月3日(2012.2.3)	
審判番号	不服2014-3666(P2014-3666/J1)	
審判請求日	平成26年2月26日(2014.2.26)	
(31) 優先権主張番号	特願2004-96083(P2004-96083)	
(32) 優先日	平成16年3月29日(2004.3.29)	
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	
(31) 優先権主張番号	特願2004-211856(P2004-211856)	
(32) 優先日	平成16年7月20日(2004.7.20)	
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	

最終頁に続く

(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) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

中和率 20 ~ 100 モル% のアクリル酸塩を単量体の主成分とする不飽和単量体水溶液を内部架橋剤および連鎖移動剤の存在下に内部架橋重合し、

重合して得られた下記 (a) ~ (c) を満たす吸水性樹脂粒子をさらに表面架橋することによって得られ :

(a) 生理食塩水への無加圧下吸収倍率(CRC)が 32 g / g 以上

(b) 質量平均粒子径(D50)が 200 ~ 400 μm

(c) 150 μm 未満の粒子が 0 ~ 2 質量 %

かつ、中和率 20 ~ 100 モル% の吸水性樹脂を、70 ~ 100 質量% 含む粒子状吸水剤であって、前記吸水性樹脂の粒子形状が不定形破碎状であり、

下記 (a) ~ (d)、(1)、および (i) を満たし、キレート剤を含まない粒子状吸水剤。

(a) 生理食塩水への無加圧下吸収倍率(CRC)が 32 g / g 以上

(b) 質量平均粒子径(D50)が 200 ~ 400 μm

(c) 150 μm 未満の粒子が 0 ~ 2 質量 %

(d) 下記式で示す可溶分劣化増加量が 0 ~ 15 質量% で、且つ劣化試験液での 1 時間可溶分が 0.1 ~ 3.0 質量%、ただし、劣化試験液とは、0.05 質量% L - アスコルビン酸入り生理食塩水である :

【数1】

可溶分劣化増加量（質量%）

=劣化試験液での1時間可溶分（質量%）－生理食塩水での1時間可溶分（質量%）

ただし、生理食塩水での1時間可溶分は、生理食塩水中にて樹脂を1時間攪拌した後の濾液を測定するものであり、劣化試験液での1時間可溶分は、劣化試験液に16時間静置した樹脂を生理食塩水で希釈し、1時間攪拌した後の濾液を測定するものである、および(1)粒度分布の対数標準偏差が0.20～0.40

(i)生理食塩水への1.9kPaでの加圧下吸収倍率(AAP 1.9 kPa)が30g/g以上である。

10

【請求項2】

未中和アクリル酸を単量体の主成分とする濃度10～30質量%の不飽和単量体水溶液を内部架橋剤の存在下に内部架橋重合し、

重合後に中和率20～100モル%になるように中和し、

中和して得られた下記(a)～(c)を満たす吸水性樹脂粒子をさらに表面架橋し、表面架橋処理した吸水性樹脂粒子に水を加えて加熱することによって得られ；

(a)生理食塩水への無加圧下吸収倍率(CRC)が32g/g以上

(b)質量平均粒子径(D50)が200～400μm

(c)150μm未満の粒子が0～2質量%

かつ、中和率20～100モル%の吸水性樹脂を、70～100質量%含む粒子状吸水剤であって、前記吸水性樹脂の粒子形状が不定形破碎状であり、

下記(a)～(d)、(1)、および(i)を満たし、キレート剤を含まない粒子状吸水剤。

(a)生理食塩水への無加圧下吸収倍率(CRC)が32g/g以上

(b)質量平均粒子径(D50)が200～400μm

(c)150μm未満の粒子が0～2質量%

(d)下記式で示す可溶分劣化増加量が0～15質量%で、且つ劣化試験液での1時間可溶分が0.1～30質量%、ただし、劣化試験液とは、0.05質量%L-アスコルビン酸入り生理食塩水である：

【数2】

30

可溶分劣化増加量（質量%）

=劣化試験液での1時間可溶分（質量%）－生理食塩水での1時間可溶分（質量%）

ただし、生理食塩水での1時間可溶分は、生理食塩水中にて樹脂を1時間攪拌した後の濾液を測定するものであり、劣化試験液での1時間可溶分は、劣化試験液に16時間静置した樹脂を生理食塩水で希釈し、1時間攪拌した後の濾液を測定するものである、および(1)粒度分布の対数標準偏差が0.20～0.40

(i)生理食塩水への1.9kPaでの加圧下吸収倍率(AAP 1.9 kPa)が30g/g以上である。

【請求項3】

40

さらに(e)下記式で示す可溶分劣化増加倍率が1～4倍で、且つ劣化試験液での1時間可溶分が0.1～30質量%、ただし、劣化試験液とは、0.05質量%L-アスコルビン酸入り生理食塩水である：

【数3】

可溶分劣化増加倍率

=劣化試験液での1時間可溶分（質量%）/生理食塩水での1時間可溶分（質量%）

ただし、生理食塩水での1時間可溶分は、生理食塩水中にて樹脂を1時間攪拌した後の濾液を測定するものであり、劣化試験液での1時間可溶分は、劣化試験液に16時間静置した樹脂を生理食塩水で希釈し、1時間攪拌した後の濾液を測定するものである、請求項

50

1または2に記載の粒子状吸水剤。

【請求項4】

前記内部架橋重合に用いられる内部架橋剤の使用量が、前記不飽和单量体（内部架橋剤を除く）に対して、0.001～2モル%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。

【請求項5】

前記表面架橋に用いられる表面架橋剤の使用量が、前記吸水性樹脂に対して、0.001～10質量%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。

【請求項6】

前記吸水性樹脂は、前記アクリル酸および／またはその塩含有不飽和单量体と、他の单量体とを内部架橋重合することによって得られ、10

前記他の单量体は、メタクリル酸、（無水）マレイン酸、フマール酸、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およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルアセトアミド、(メタ)アクリルアミド、N-イソブロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、イソブチレンおよびラウリル(メタ)アクリレートからなる群から選択される少なくとも1種であり、

前記その他の单量体の使用割合は、前記アクリル酸及びその塩との合計量に対して、0～30モル%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。20

【請求項7】

さらに(h)粒子状吸水剤の90～100質量%が600～150μm範囲にある、請求項1～6の何れかに記載の粒子状吸水剤。

【請求項8】

さらに(j)生理食塩水へのボルテックス吸水速度が60秒以下である、請求項1～7の何れかに記載の粒子状吸水剤。

【請求項9】

さらに(k)吸湿流動性が0～20質量%である、請求項1～8のいずれかに記載の粒子状吸水剤。30

【請求項10】

主成分の吸水性樹脂以外に、消臭剤、多価金属塩、無機微粒子から選ばれる1以上の微量成分をさらに含む請求項1～9の何れかに記載の粒子状吸水剤。

【請求項11】

前記無機微粒子が、平均粒子径0.01～200μmの二酸化珪素および珪酸(塩)から選ばれる、請求項10に記載の粒子状吸水剤。

【請求項12】

主成分の吸水性樹脂以外に、さらに消臭剤を含み、前記消臭剤が植物成分である請求項1～11のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤。

【請求項13】

主成分の吸水性樹脂以外に、さらに多価金属塩を含み、前記多価金属塩が有機酸の多価金属塩である請求項1～12のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤。40

【請求項14】

主成分の吸水性樹脂以外に、さらに無機粒子を含み、前記無機微粒子が複合含水酸化物である請求項1～13のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤。

【請求項15】

糞、尿または血液の吸收性物品であって、請求項1～14の何れかに記載の粒子状吸水剤および親水性纖維を含んで成形された吸收性物品。

【請求項16】

請求項1、3～14の何れかに記載の粒子状吸水剤の製造方法であって、50

中和率 20 ~ 100 モル% のアクリル酸塩を単量体の主成分とする不飽和単量体水溶液を内部架橋剤および連鎖移動剤の存在下に内部架橋重合する工程、

重合して得られた下記 (a) ~ (c) を満たす吸水性樹脂粒子をさらに表面架橋する工程

(a) 生理食塩水への無加圧下吸収倍率 (CRC) が 32 g / g 以上

(b) 質量平均粒子径 (D50) が 200 ~ 400 μm

(c) 150 μm 未満の粒子が 0 ~ 2 質量%

を含む、粒子状吸水剤の製造方法。

【請求項 17】

請求項 2 ~ 14 の何れかに記載の粒子状吸水剤の製造方法であって、

10

未中和アクリル酸を単量体の主成分とする濃度 10 ~ 30 質量% の不飽和単量体水溶液を内部架橋剤の存在下に内部架橋重合する工程、

重合後に中和率 20 ~ 100 モル% になるように中和する工程、

中和して得られた下記 (a) ~ (c) を満たす吸水性樹脂粒子をさらに表面架橋する工程、

(a) 生理食塩水への無加圧下吸収倍率 (CRC) が 32 g / g 以上

(b) 質量平均粒子径 (D50) が 200 ~ 400 μm

(c) 150 μm 未満の粒子が 0 ~ 2 質量%

表面架橋処理した吸水性樹脂粒子に水を加えて加熱する工程

を含む、粒子状吸水剤の製造方法。

20

【請求項 18】

さらに、粉碎、分級および粒度制御を行って前記吸水性樹脂粒子を得る、請求項 16 または 17 に記載の粒子状吸水剤の製造方法。

【請求項 19】

前記内部架橋重合を水溶液重合によって行う、請求項 1 ~ 14 のいずれかに記載の粒子状吸水剤。

【発明の詳細な説明】

【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に関する。さらに詳しくは、おむつなど吸水性物品での実使用時、従来になく優れた吸収能を発揮する粒子状吸水剤に関するものである。

30

【背景技術】

【0002】

現在、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には、その構成材として、体液を吸収させることを目的とした吸水性樹脂およびパルプ等の親水性纖維が幅広く使用されている。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、澱粉 - アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル - アクリル酸エステル共重合体ケン化物、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、及びカチオン性モノマーの架橋重合体等が主原料として用いられている。

40

【0003】

従来から上記の吸水性樹脂は、体液などの水性液体に接した際に優れた吸液量や吸水速度、ゲル強度、ゲル通液性、水性液体を含んだ基材から水を吸い上げる吸引力などに優れた物性を備えることが要求されている。さらに、近年は、非常に粒度分布が狭い吸水性樹脂粉末や、吸収倍率が高く水可溶分が少ない吸水性樹脂粉末が求められ、加圧下吸収倍率や加圧下通液性などの高いことが必須に求められるようになっている。加えて、体液や尿を吸収し膨潤してゲル化した状態においても、長時間ゲルが劣化せず、吸収性能が低下しない特性も求められるようになってきた。

【0004】

50

例えば、これら吸水性樹脂や、吸水性樹脂を主成分とする吸水剤の諸物性を規定した多くのパラメーター特許や測定法も多く出願されている（特許文献1、特許文献2、特許文献2、特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6、特許文献7、特許文献8、特許文献9、特許文献10、特許文献11、特許文献12、特許文献13、特許文献14、特許文献15、特許文献16、特許文献17、特許文献18、特許文献19、特許文献20、特許文献21、特許文献22、特許文献23、特許文献24、特許文献25、特許文献26、特許文献27、特許文献28、特許文献29、特許文献30、特許文献31、特許文献32、特許文献33）。

【0005】

特許文献1では、ゲル強度、可溶分、吸水倍率に優れた吸水性樹脂が提案されている。
特許文献2では無加圧通液性、吸水速度、吸水倍率に優れた吸水性樹脂が提案されている。
特定の粒度分布を規定した技術として特許文献3、特許文献4、特許文献5、特許文献6なども提案されている。また、各種荷重での加圧下吸水倍率に優れた吸水性樹脂やその測定法も多く提案され、加圧吸水倍率単独ないし他の物性との組み合わせた吸水性樹脂が特許文献7、特許文献8、特許文献9、特許文献10、特許文献11、特許文献12、特許文献13、特許文献14、特許文献15、特許文献16などが提案されている。

10

【0006】

また、物性低下の耐衝撃性に優れた吸水性樹脂が特許文献17、特許文献18などに提案されている。粉塵量を規定した吸水性樹脂が特許文献19などに提案され、着色の少ない吸水性樹脂が特許文献20などに提案されている。耐尿性についてL-アスコルビン酸水溶液などへのゲル耐久性や吸水能に優れた吸水性樹脂が特許文献21、特許文献22で提案され、通気性に優れた吸水性樹脂が特許文献23で提案されている。残存モノマーの少ない吸水性樹脂が特許文献24に提案されている。

20

【0007】

さらに特定の物性を持った吸水性樹脂が特定物性や構成ないしポリマー濃度のおむつなどの吸水性物品に好適であることが、特許文献25、米国特許26、米国特許27、米国特許28、特許文献29、特許文献30、特許文献31、特許文献32などに提案されている。さらに、表面架橋を行う際に、樹脂粒子の少なくとも一部を粉碎しながら行う方法が、特許文献33などに提案されている。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0008】

【特許文献1】米国再発行特許R e 3 2 6 4 9号明細書

【特許文献2】英国特許第2 2 6 7 0 9 4号B明細書

【特許文献3】米国特許第5 0 5 1 2 5 9号明細書

【特許文献4】米国特許第5 4 1 9 9 5 6号明細書

【特許文献5】米国特許第6 0 8 7 0 0 2号明細書

【特許文献6】欧州特許第0 6 2 9 4 4 1号明細書

【特許文献7】欧州特許第0 7 0 7 6 0 3号明細書

【特許文献8】欧州特許第0 7 1 2 6 5 9号明細書

【特許文献9】欧州特許第1 0 2 9 8 8 6号明細書

【特許文献10】米国特許第5 4 6 2 9 7 2号明細書

【特許文献11】米国特許第5 4 5 3 3 2 3号明細書

【特許文献12】米国特許第5 7 9 7 8 9 3号明細書

【特許文献13】米国特許第6 1 2 7 4 5 4号明細書

【特許文献14】米国特許第6 1 8 4 4 3 3号明細書

【特許文献15】米国特許第6 2 9 7 3 3 5号明細書

【特許文献16】米国再発行特許R e 3 7 0 2 1号明細書

40

【特許文献17】米国特許第5 1 4 0 0 7 6号明細書

【特許文献18】米国特許第6 4 1 4 2 1 4 B 1号明細書

50

【特許文献 19】米国特許第 5 9 9 4 4 4 0 号明細書
 【特許文献 20】米国特許第 6 4 4 4 7 4 4 号明細書
 【特許文献 21】米国特許第 6 1 9 4 5 3 1 号明細書
 【特許文献 22】欧州特許第 0 9 4 0 1 4 8 号明細書
 【特許文献 23】欧州特許第 1 1 5 3 6 5 6 号明細書
 【特許文献 24】欧州特許第 0 6 0 5 2 1 5 号明細書
 【特許文献 25】米国特許第 5 1 4 7 3 4 3 号明細書
 【特許文献 26】米国特許第 5 1 4 9 3 3 5 号明細書
 【特許文献 27】欧州特許第 0 5 3 2 0 0 2 号明細書
 【特許文献 28】米国特許第 5 6 0 1 4 5 2 号明細書
 【特許文献 29】米国特許第 5 5 6 2 6 4 6 号明細書
 【特許文献 30】米国特許第 5 6 6 9 8 9 4 号明細書
 【特許文献 31】米国特許第 6 1 5 0 5 8 2 号明細書
 【特許文献 32】国際公開第 0 2 / 0 5 3 1 9 8 号パンフレット
 【特許文献 33】欧州特許第 0 9 3 7 7 3 9 号明細書

10

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0 0 0 9】**

上記のように多くの物性に着目されて開発されてきた吸水性樹脂や吸水剤のうち、これらの物性をターゲットないしスペック化したものも製造され使用されてきてはいるが、これら特定物性をコントロールしても、いまだ紙おむつなどの実使用では十分な性能を発揮しているとは言い難いという問題があった。

20

【0 0 1 0】

そこで、本発明の解決しようとする課題は、従来、数多くの吸水速度、無加圧下吸水倍率、加圧下吸水倍率、ゲル強度、耐久性、可溶分、粒度などの物性に着目した吸水性樹脂や吸水剤が開発され使用されてきたにもかかわらず、これらの物性の制御ないし設計でも実使用で十分な性能を発揮できなかった吸水剤において、実使用にも好適な吸水剤を与えることである。

【課題を解決するための手段】**【0 0 1 1】**

30

上記課題を解決すべく検討した結果、本発明は特定の粒度分布、特定の吸収倍率を有する吸水剤において、尿に含まれる成分が徐々に吸水性樹脂の架橋構造を破壊していくため吸水剤の劣化が生じやすくなること、およびこのような尿劣化によって可溶分が増加し、吸水特性が変化することを見出した。従来から、吸水性樹脂や吸水剤の諸物性は、尿をモデルとした、生理食塩水（0.9質量%塩化ナトリウム水溶液）ないし各種人工尿で測定された物性が提案されているが、人工尿の尿組成は各特許において異なり、かつ、実際の尿の組成も一定ではなく、生活環境、食生活、年齢、季節、さらに同じ人でも時間や体調によって刻々と大きく変化する。従来の吸水性樹脂や吸水剤は、尿モデルとして一定の生理食塩水や人工尿などの特定の吸水液の1種類を使用して吸収特性を評価していたため、尿の組成変化が起こった場合の吸水剤の評価が適性に行なえず、尿の組成変化によって吸水剤の可溶分量が変化すると、従来の吸水剤は実使用で十分な性能を発揮できないことが判明した。

40

【0 0 1 2】

そこで本発明では、尿劣化の程度の指標として、「可溶分劣化増加量」および「可溶分劣化増加倍率」を導入した。本発明において、可溶分劣化増加量および可溶分劣化増加倍率は下記式で定義される。ただし、本明細書において、劣化試験液とは、0.05質量% L-アスコルビン酸入り生理食塩水であり、生理食塩水とは0.9質量%塩化ナトリウム水溶液であり、その使用温度は特に指定のない限り室温（25 ± 2）である。また、測定方法は後記する実施例に示す方法による。

【0 0 1 3】

50

【数1】

可溶分劣化増加量（質量%）

=劣化試験液での1時間可溶分（質量%）－生理食塩水での1時間可溶分（質量%）

【0014】

【数2】

可溶分劣化増加倍率

=劣化試験液での1時間可溶分（質量%）／生理食塩水での1時間可溶分（質量%）

【0015】

10

劣化試験液で可溶分が劣化前より増加すると、可溶分が吸収体から溶出されやすくなり、血液や尿等の吸収体への液の拡散性を阻害するため、吸水特性が低下する。また、可溶分の著しい増加は、吸水剤の架橋構造が破壊されていることを示し、吸水剤に取り込まれた尿等の体液の保持が困難になり、吸水性能が低下する。このような吸水性能の低下は、吸収体や吸水性物品の戻り量の増加となって現れる。このため、「可溶分劣化増加量」や「可溶分劣化増加倍率」を特定範囲に制限して、戻り量の増加が抑制されることが好ましい。

【0016】

20

一方、尿劣化を詳細に検討した結果、尿劣化の度合いは吸収剤の表面積に依存する傾向があり、質量平均粒子径が小さい粒度分布、例えば質量平均粒子径D50が400μm以下の吸収剤ほど、尿劣化による可溶分の増加が著しいことも判明した。質量平均粒子径は吸水性樹脂や吸水剤の吸収挙動、およびオムツ等の吸水性物品の仕上がりに影響を与える重要な因子であり、単に質量平均粒子径を大きくして尿劣化を阻害するだけで解決できる問題ではない。

【0017】

さらに、尿劣化は吸収剤の吸収倍率とも相関があり、吸収倍率が高くなるほど尿劣化による可溶分の増加が著しくなる。従って、オムツ等の吸水性物品の吸収量を向上させるために、単に吸水性樹脂の吸収倍率を高めるためだけでは長時間の実使用に耐えられない。

【0018】

30

このことは、吸水性物品の薄型化が好まれる今日、質量平均粒子径D50が400μm以下と小さく、吸収倍率が高く、尿の変化によらず一定の範囲の可溶分に制限される吸水剤は、加圧下吸収倍率も高く、従来以上の優れた吸水剤となり得ること示す一方、質量平均粒子径D50が400μm以下と小さく、吸収倍率が高い吸水剤であって、尿劣化による可溶分量が少ないものは実際の調製が困難であることを示し、従前には存在しなかった。

【0019】

40

以上から、本発明では、吸水剤として架橋構造を有し、特定の無加圧下吸収倍率を有すること、特定の粒度分布および平均粒子径を有すること、さらに吸水剤の「可溶分劣化増加量」や「可溶分劣化増加倍率」を特定の範囲にすることで、特定の質量平均粒子径において、さらに尿に対する安定性にも優れる吸水剤によって、上記課題が解決できることに想到した。

【0020】

本発明の第一の粒子状吸水剤は、

酸基および/またはその塩含有不飽和单量体を架橋重合した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)～(d)を満たす粒子状吸水剤。

(a) 生理食塩水への無加圧下吸収倍率(CRC)が32g/g以上

(b) 質量平均粒子径(D50)が200～400μm

(c) 150μm未満の粒子が0～2質量%

(d) 上記式で示す可溶分劣化増加量が0～15質量%で、且つ劣化試験液での1時間可溶分が0.1～30質量%。

50

【0021】

また、本発明の第二の粒子状吸水剤は、
酸基および／またはその塩含有不飽和単量体を架橋重合した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）～（c）および（e）を満たす粒子状吸水剤。
(a) 生理食塩水への無加圧下吸収倍率（C R C）が32g/g以上
(b) 質量平均粒子径（D50）が200～400μm
(c) 150μm未満の粒子が0～2質量%
(e) 上記式で示す可溶分劣化增加倍率が1～4倍で、且つ劣化試験液での1時間可溶分が0.1～30質量%。

【0022】

また、本発明の第三の粒子状吸水剤は、
酸基および／またはその塩含有不飽和単量体を架橋重合した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）～（c）および（f）、（g）を満たす粒子状吸水剤。
(a) 生理食塩水への無加圧下吸収倍率（C R C）が32g/g以上
(b) 質量平均粒子径（D50）が200～400μm
(c) 150μm未満の粒子が0～2質量%
(f) 生理食塩水中での16時間可溶分が0.1～10質量%
(g) 生理食塩水への4.8kPaでの高加圧下吸収倍率（AAP4.8kPa）が21g/g以上。

【0023】

また、本発明の第一の粒子状吸水剤の製造方法は、
未中和アクリル酸および／またはその塩を単量体の主成分とする不飽和単量体水溶液を架橋剤および連鎖移動剤の存在下に架橋重合する工程、
重合して得られた下記（a）～（c）を満たす吸水性樹脂粒子をさらに表面架橋する工程
(a) 生理食塩水への無加圧下吸収倍率（C R C）が32g/g以上
(b) 質量平均粒子径（D50）が200～400μm
(c) 150μm未満の粒子が0～2質量%
を含む、ことを特徴とする。

【0024】

本発明の第二の粒子状吸水剤の製造方法は、
未中和アクリル酸を単量体の主成分とする濃度10～30質量%の不飽和単量体水溶液を架橋剤の存在下に架橋重合する工程
重合後に中和する工程
中和して得られた下記（a）～（c）を満たす吸水性樹脂粒子をさらに表面架橋する工程、
(a) 生理食塩水への無加圧下吸収倍率（C R C）が32g/g以上
(b) 質量平均粒子径（D50）が200～400μm
(c) 150μm未満の粒子が0～2質量%
を含む、ことを特徴とする。

【0025】

本発明の第三の粒子状吸水剤の製造方法は、
未中和アクリル酸および／またはその塩を単量体の主成分とする不飽和単量体水溶液を架橋剤の存在下に架橋重合する工程、
重合して得られた下記（a）～（c）を満たす吸水性樹脂粒子をさらに表面架橋する工程
(a) 生理食塩水への無加圧下吸収倍率（C R C）が32g/g以上
(b) 質量平均粒子径（D50）が200～400μm
(c) 150μm未満の粒子が0～2質量%、および
(i) 重合時、(i i) 重合後の表面架橋前、(i i i) 表面架橋時、(i v) 表面架橋

10

20

30

40

50

後からなる群から選択される 1 以上の時期にキレート剤を添加する工程、
を含む、ことを特徴とする。

【発明の効果】

【0026】

本発明の粒子状吸水剤によれば、特定の吸収倍率および特定の粒度分布を有するため、おむつなど吸収性物品として実使用する際に、特に短時間の吸収能において、従来になく優れた性能を発揮する。特に戻り量を少なくでき、おむつ表面のドライ感向上効果が顕著である。

【0027】

また尿劣化が抑制されるため、ゲル安定性に優れ、吸収性能を長時間に亘り維持することができ、装着している本人の不快感を軽減できる。

10

【0028】

本発明では、尿劣化を抑制できると同時に、特定の粒度分布を有するため偏折が少なく、粒子状吸水剤の製造時、およびおむつなど吸収性物品製造時の粉体搬送において、ピストンフロー性に優れ、粉体の供給量が周期的に変化する脈動が抑制される。また、おむつなど吸収性物品を製造する際に、本発明の粒子状吸水剤と木材粉碎パルプ等の親水性纖維との混合が容易で、簡便に均一組成とすることができます。

【発明を実施するための形態】

【0029】

以下、本発明の吸水性樹脂および吸水剤に使用する原料や反応条件等について説明する。また、本明細書における、(a)生理食塩水への無加圧下吸収倍率(CRC)、(b)質量平均粒子径(D50)、(d)可溶分劣化増加量、(e)可溶分劣化増加倍率、(f)生理食塩水中での16時間可溶分、(g)生理食塩水への4.8kPaでの高加圧下吸収倍率(AAP4.8kPa)、(i)生理食塩水への1.9kPaでの加圧下吸収倍率(AAP1.9kPa)、(j)生理食塩水へのボルテックス吸水速度、(k)吸湿流動性、(l)粒度分布の対数標準偏差、および劣化試験液での1時間可溶分は、後記する実施例に記載する方法によって測定した数値とする。

20

【0030】

(1) 吸水性樹脂

本発明の吸水性樹脂とは、ヒドロゲルを形成しうる水膨潤性水不溶性の架橋重合体のことであり、例えば、水膨潤性とはイオン交換水中において必須に自重の5倍以上、好ましくは50倍から1000倍という多量の水を吸収するものを指す。また、水不溶性とは水可溶分、すなわち1時間可溶分が50質量%以下、さらには後述の範囲のものを指す。なお、これらの測定法は実施例で規定する。

30

【0031】

本発明では吸水性樹脂として、本発明を達成する上で、酸基および/またはその塩含有不飽和単量体を架橋重合した吸水性樹脂が必須に用いられ、好ましくは、アクリル酸及び/又はその塩を主成分とする不飽和単量体を重合・架橋することにより得られるポリアクリル酸(部分)中和物重合体が用いられる。なお、架橋重合した構造である吸水性樹脂であれば良く、酸基および/またはその塩含有不飽和単量体を重合した後に、架橋剤により架橋反応して得られる吸水性樹脂でも良い。

40

【0032】

(2) 吸水剤およびその製造方法

本発明で吸水剤とは吸水性樹脂を主成分とする、水性液体を吸収するための固化剤である。水性液体としては、水に限らず、尿、血液、糞、廃液、湿気や蒸気、氷、水と有機溶媒ないし無機溶媒の混合物、雨水、地下水など、水を含むものを特に制限なく吸水することができるが、好ましくは、尿、特に人尿である。本発明では、吸水性樹脂をそのまま吸水剤として使用することもでき、また、必要により添加剤や水などを含有していてもよい。吸水剤における吸水性樹脂の含有量は、吸水剤の70~100質量%、好ましくは80~100質量%、さらに好ましくは90~100質量%である。その他の含有成分として

50

は通常は水が主成分ないし必須とされ、さらには後述の添加剤が使用される。

【0033】

本発明の吸水剤は、上記特性を満たすものが製造できれば特に製法を問わないが、例えば、下記の製法1～3で得ることができる。

【0034】

製法1：未中和アクリル酸および／またはその塩を単量体の主成分とする不飽和単量体水溶液を架橋剤および連鎖移動剤の存在下に架橋重合したのち、特定の粒度分布に調整し、得られた特定吸収倍率の吸水性樹脂粒子をさらに表面架橋する方法。

【0035】

製法2：未中和アクリル酸を主成分とする特定濃度の不飽和単量体水溶液を架橋剤の存在下に架橋重合したのち、さらに中和し、特定の粒度分布に調整し、得られた特定吸収倍率の吸水性樹脂粒子をさらに表面架橋する方法。 10

【0036】

製法3：未中和アクリル酸および／またはその塩を単量体の主成分とする不飽和単量体水溶液を架橋剤の存在下に架橋重合したのち、特定の粒度分布に調整し、得られた特定吸収倍率の吸水性樹脂粒子をさらに表面架橋し、および(i)重合時、(ii)重合後の表面架橋前、(iii)表面架橋時、(iv)表面架橋後からなる群から選択される1以上の時期にキレート剤を添加する方法。

【0037】

以下、本発明の吸水剤の製造方法、さらには本発明の吸水剤について順次説明する。 20

【0038】

(3) 不飽和単量体

吸水性樹脂を構成する不飽和単量体（以下単に単量体と略す）としては、アクリル酸および／またはその塩を主成分として使用するが、その他の単量体を併用してもよく、その他の単量体だけから吸水性樹脂を得てもよい。このような他の単量体としては、メタクリル酸、（無水）マレイン酸、スマール酸、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およびそのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルアセトアミド、(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、イソブチレン、ラウリル(メタ)アクリレート等の水溶性または疎水性不飽和単量体がある。これらは1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。 30

【0039】

本発明でアクリル酸（塩）以外の単量体を併用する場合、本発明を達成するため、該アクリル酸（塩）以外の単量体の使用割合は、アクリル酸及びその塩との合計量に対して、好みしくは0～30モル%、より好みしくは0～10モル%、最も好みしくは0～5モル%の割合である。

【0040】

なお、単量体に酸基含有の不飽和単量体を使用する場合、その塩としてアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩が挙げられるが、得られる吸水性樹脂の性能、工業的入手の容易さ、安全性等の面からナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。アクリル酸などの酸基含有不飽和単量体は、物性面およびpH面から酸基が中和されることが好みく、酸基の中和率は、通常20～100モル%、さらには好みしくは30～95モル%、より好みしく40～80モル%である。なお、酸基の中和は単量体を含む水溶液で行ってもよいし、製法2で示すように重合体を得てから行ってもよいし、それらを併用しても良い。

【0041】

(4) 内部架橋剤

10

20

30

40

50

本発明で使用する吸水性樹脂は架橋重合体であるが、架橋構造の形成は、架橋性単量体を使用しない自己架橋型であってもよく、いわゆる架橋性単量体などの内部架橋剤を使用してもよい。物性面からは、一分子中に2個以上の重合性不飽和基や2個以上の反応性基を有する内部架橋剤を共重合又は反応させることができが好ましい。なお、架橋重合体であるため水不溶性となる。

【0042】

これら内部架橋剤の具体例としては、例えば、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、トリメチル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、エチレンオキサイ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、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、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。

【0043】

これら内部架橋剤は、単独で用いてもよく、適宜2種類以上を混合して用いてもよい。
また、これら内部架橋剤は、反応系に一括添加してもよく、分割添加してもよい。少なくとも1種または2種類以上の内部架橋剤を使用する場合には、最終的に得られる吸水性樹脂や吸水剤の吸収特性等を考慮して、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に必須に用いることが好ましい。

【0044】

これら内部架橋剤の使用量は、前記不飽和単量体(内部架橋剤を除く)に対して、好ましくは0.001~2モル%、より好ましくは0.005~0.5モル%、さらに好ましくは0.01~0.2モル%、特に好ましくは0.03~0.15モル%の範囲内とされる。上記内部架橋剤の使用量が0.001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、充分な吸収特性が得られないおそれがある。内部架橋剤の使用量が上記範囲より少ないと、架橋構造が十分に形成されず、後述する生理食塩水中での可溶分や劣化試験液での可溶分が増加し、可溶分劣化増加量、可溶分劣化増加倍率、16時間可溶分が増大するため好ましくない。また、内部架橋剤の使用量が上記範囲より多いと、上記可溶分などは低減されるが、吸水性樹脂や吸水剤の吸収倍率の低下を引き起こし、オムツ等の吸収性物品の吸収量を低下させるため好ましくない。

【0045】

上記内部架橋剤を用いて架橋構造を重合体内部に導入する場合には、上記内部架橋剤を、上記単量体の重合前あるいは重合途中、あるいは重合後、または中和後に反応系に添加するようにすればよい。

【0046】

(5) 重合開始剤

本発明に用いられる吸水性樹脂を得るために上述の単量体を重合するに際して使用される開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酢酸カリウム、過酢酸ナトリウム、過炭酸カリウム、過炭酸ナトリウム、t-ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩等のラジカル重合開始剤や、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オノン等の光重合開始剤を用いることができる。これら重合開始剤の使用量は物性面から0.001~2モル%、好ましくは0.01~0.1モル%(対全単量体)である。これらの重合開始剤が0.001モル%未満の場合には未反応の残存単量体が多くなり、一方、重合開始剤が2モル%を超える場合には重合の制御が困難となるので好ましくない。

【0047】

10

20

30

40

50

(6) 重合方法

本発明ではバルク重合や沈殿重合を行うことが可能であるが、物性面から上記単量体を水溶液とすることによる、水溶液重合や逆相懸濁重合を行うことが好ましい。単量体を水溶液とする場合の該水溶液（以下、単量体水溶液と称する）中の単量体の濃度は、水溶液の温度や単量体によって決まり、特に限定されるものではないが、好ましくは10～70質量%、さらに好ましくは20～60質量%である。また、上記水溶液重合を行う際には、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用して用いられる溶媒の種類は、特に限定されるものではない。重合後は必要により粉碎すればよい。

【0048】

上記の重合を開始させる際には、前述の重合開始剤を使用して開始させる。また、前述重合開始剤の他にも紫外線や電子線、線などの活性エネルギー線を単独あるいは重合開始剤と併用しても良い。重合開始時の温度は、使用する重合開始剤の種類にもよるが、15～130の範囲が好ましく、20～120の範囲が好ましい。

10

【0049】

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。これら重合法に例示の単量体や開始剤なども本発明では適用できる。

20

【0050】

本発明の吸水剤は、前記したように酸基の中和率は、通常20～100モル%であるが、不飽和単量体の重合工程においては、不飽和単量体を未中和のまま重合し、重合後に中和してもよく、予め中和した不飽和単量体を使用して重合してもよい。従って、単量体水溶液の不飽和単量体の中和率は、0～100モル%のいずれの範囲でも行なうことができる。この中で、前記した製法1や製法3では中和重合であってもよく、中和率20～100モル%、さらには好ましくは30～95モル%、より好ましく40～80モル%の中和率の単量体水溶液を用いて重合することができる。なお、中和は、未中和の不飽和単量体を使用して重合を開始し、重合途中で中和を行なう態様や、予め上記範囲に中和された不飽和単量体を使用する態様、さらに重合途中にさらに中和を行なう態様など、中和した不飽和単量体が重合されるいずれの態様も含み、上記中和率は、重合開始時の中和率を意味する。

30

【0051】

一方、未中和の酸基含有不飽和単量体、特に未中和アクリル酸を主成分として重合し、重合後に酸基を中和する、いわゆる酸重合＆後中和法であってもよい。これが前記した製法2である。すなわち、本発明の製法2は、未中和アクリル酸を主成分とする特定濃度の不飽和単量体水溶液を架橋剤の存在下に架橋重合したのち、さらに中和し、特定の粒度に調整し、得られた特定吸収水倍率の吸水性樹脂粒子をさらに表面架橋する方法である。製法2では、未中和アクリル酸が主成分であり、好ましくは30～100モル%、さらには90～100モル%、特に100モル%が未中和アクリル酸の単量体を使用して架橋重合体を得た後に、アルカリ金属塩を添加・後中和して部分的にアルカリ金属塩基とすることで本発明の吸水性樹脂として用いることが出来る。該重合方法により得られた吸水性樹脂を本発明の吸水剤として用いた場合、吸収能が高く、尿に対する安定性に優れた吸収体を得ることが可能になる。未中和の不飽和単量体を重合する場合には、詳細は不明であるが、内部架橋剤の使用量を多くできる傾向にあり、架橋密度の増加によって耐尿劣化性を向上させることができる。

40

【0052】

50

本発明では、アクリル酸とともに必要により他の重合性単量体も使用することが出来る。具体的な他の重合性単量体、内部架橋剤、重合開始剤の種類、添加量等は、前記(3)(4)(5)記載の内容と同様である。なお、製法2では、溶媒を使用した場合の重合性単量体の濃度は特に限定は無いが、通常5～30%質量%、好ましくは10～30質量%の低濃度で、重合開始温度が低温10～25の水溶液を使用することが好ましい。

【0053】

酸基含有の不飽和単量体や得られた重合体中の酸基を中和して部分的にアルカリ金属塩基とするために使用されるアルカリ金属化合物としてはアルカリ金属水酸化物(水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなど)、アルカリ金属炭酸塩(炭酸ナトリウム、重炭酸ナトリウムなど)などが挙げられる。得られる吸水性樹脂の性能、工業的入手の容易さ、安全性等の面からナトリウム塩、カリウム塩が好ましい。本発明においては、重合体中の酸基の50～90モル%、好ましくは60～80モル%がアルカリ金属化合物との中和反応によりアルカリ金属塩に変換される。10

【0054】

なお、製法2において、重合後の重合体は必須に中和される。重合体をアルカリ金属化合物で中和する方法としては、溶媒を使用して重合した場合、得られたゲル状重合体を約1cm³以下の小片に裁断しながらアルカリ金属化合物の水溶液を添加し、ゲルをさらにニーダーやミートチョパーで混練する方法がある。また、本発明の吸水剤を得る上で、中和温度は50～100、さらには60～90であり、中和は米国特許6187872号の請求項1に記載の第一中和指数(粒子200個の中和度合いで規定)が10以下の均一さを示すことが好ましい。20

【0055】

(7)連鎖移動剤

本発明では、重合時に必須に連鎖移動剤を使用してもよい。前述の前記不飽和単量体、内部架橋剤、重合開始剤に加えて水溶性連鎖移動剤を存在させて重合することで、得られる吸水性樹脂を本発明の吸水剤として用いた場合、吸収能が高く、尿に対する安定性に優れる吸収体を得ることが可能になる。連鎖移動剤を併用する場合は、内部架橋剤の配合量を多くでき、架橋密度の増加によって耐尿劣化を向上させることができる。

【0056】

本発明で重合に使用する水溶性連鎖移動剤としては、水または水溶性エチレン性不飽和単量体に溶解するものであれば特に限定されず、チオール類、チオール酸類、2級アルコール類、アミン類、亜磷酸塩類、次亜磷酸塩類などを挙げることが出来る。具体的には、メルカプトエタノール、メルカプトプロパノール、ドデシルメルカプタン、チオグリコール類、チオリンゴ酸、3-メルカプトプロピオン酸、イソプロパノール、亜磷酸ナトリウム、亜磷酸カリウム、次亜磷酸ナトリウム、蟻酸、およびそれらの塩類が使用され、これらの群から選ばれる1種または2種以上が用いられるが、その効果から磷酸化合物、特に次亜磷酸ナトリウムなどの次亜磷酸塩を用いることが好ましい。30

【0057】

水溶性連鎖移動剤の使用量は水溶性連鎖移動剤の種類や使用量、単量体水溶液の濃度にもよるが、全単量体に対して0.001～1モル%であり、好ましくは0.005～0.3モル%である。使用量が0.001モル%未満では、本発明に用いる内部架橋剤量では架橋密度が高く吸収倍率が低くなりすぎて好ましくない。また1モル%を超えて使用すると水可溶成分量が増加し、かえって安定性が低下するので好ましくない。連鎖移動剤は、単量体水溶液に溶解してから重合を行なってもよく、重合途中に逐次添加してもよい。なお、水溶性連鎖移動剤は、製法1の場合には必須であるが、製法2、製法3で使用してもよい。

【0058】

(8)乾燥

上記重合方法で得られた架橋重合体は、含水ゲル状架橋重合体であり、必要に応じてゲルを粉碎し、さらに乾燥される。乾燥は通常熱媒温度60～250、好ましくは1040

0 ~ 220、より好ましくは120 ~ 200の温度範囲で行われる。乾燥時間は重合体の表面積、含水率、および乾燥機の種類に依存し、目的とする含水率になるよう選択される。なお、本発明では、乾燥後の架橋重合体を吸水性樹脂と称する。

【0059】

本発明に用いることのできる吸水性樹脂の含水率は特に限定されないが、室温でも流動性を示す粒子であり、より好ましくは含水率が0.2~30質量%、さらに好ましくは0.3~15質量%、特に好ましくは0.5~10質量%の粉末状態である。含水率が高くなってしまうと、流動性が悪くなり製造に支障をきたすばかりか、吸水性樹脂が粉碎できなくなったり、特定の粒度分布に制御できなくなってしまう恐れがある。なお、吸水性樹脂の含水率は、吸水性樹脂に含まれる水分量で規定され、180で3時間の乾燥減量で測定したものである。

【0060】

用いられる乾燥方法としては、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、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目的の含水率となるように種々の方法を採用することができ、特に限定されるものではない。

【0061】

前記の製法で得られた、本発明の吸水性樹脂は粉末として取り扱えるのであれば、球状、纖維状、棒状、略球状、偏平状、不定形状、造粒粒子状、多孔質構造を有する粒子等特に限定されるものではないが、粉碎工程を経て得られた不定形破碎状のものが好ましく使用できる。

【0062】

(9) 粉碎・分級および粒度制御、ならびに吸収倍率

本発明で使用する吸水性樹脂は、本発明の粒子状吸水剤を得るために、好ましくは特定の粒度に調整される。

【0063】

本発明で使用する吸水性樹脂の粒径としては、本発明の吸水剤を得るために、質量平均粒子径が通常180~420μm、好ましくは200~400μm、より好ましくは225~380μm、特に好ましくは250~350μmに狭く制御され、かつ、150μm未満の粒子の割合が、0~3質量%、好ましくは0~2質量%、より好ましくは0~1質量%に制御される。

【0064】

また、本発明の吸水性樹脂は本発明の吸水剤を得るために、その嵩比重(J I S K - 3362 - 1998 年度で規定) は、好ましくは 0.40 ~ 0.90 g / m³ 、より好ましくは 0.50 ~ 0.80 g / m³ の範囲に調整される。また 600 ~ 150 μm の間の粒子が全体の好ましくは 90 ~ 100 質量% 、より好ましくは 95 ~ 100 質量% 、さらに好ましくは 98 ~ 100 質量% とされる。粒度分布の対数標準偏差() は好ましくは 0.20 ~ 0.50 、より好ましくは 0.20 ~ 0.45 、特に好ましくは 0.20 ~ 0.40 とされる。

【0065】

粒度調整は、架橋重合体を逆相懸濁重合で製造した場合には、粒子状で分散重合および分散乾燥させることで調整してもよいが、通常、特に水溶液重合の場合、乾燥後に粉碎および分級されて、相反する質量平均粒子径 D₅₀ と粒子径 150 μm 未満の粒子の割合を制御しながら、特定粒度に調整される。例えば、質量平均粒子径 D₅₀ を 400 μm 以下と小さくしながら 150 μm 未満の微粒子量を少なくするという特定粒度への調整では、必要により上記粉碎後に粗粒子と微粒子とを篩等の一般的な分級装置で除去してもよい。その際に除去される粗粒子としては、好ましくは 5000 μm ~ 400 μm の粒子径を有する粒子、より好ましくは 2000 μm ~ 400 μm の粒子径を有する粒子、さらに好ましくは 1000 μm ~ 400 μm の粒子径を有する粒子である。また、粒度調製により除去される微粒子としては、好ましくは 200 μm 未満の粒子径を有する粒子、より好ましくは 150 μm 未満の粒子径を有する粒子である。尚、除去された粗粒子はそのまま廃棄

10

20

30

40

50

しても良いが、一般的には、再度、上記の粉碎工程で粉碎する。また、除去された微粒子は、次項(10)の微粒子の大粒径化工程を行なえば、ロスを低減することができる。

【0066】

なお、本発明で上記して得られた吸水性樹脂は上記粒度に調整されるが、好ましくは、表面架橋前の生理食塩水への無加圧下吸収倍率(CRC)が32g/g以上、より好ましくは35~70g/g、さらに好ましくは40~65g/g、特に好ましくは45~60g/gとされる。吸収倍率の制御は、不飽和单量体水溶液に所定量の内部架橋剤を配合したり、前述の重合条件や乾燥条件を制御して行なうことができる。尚、吸水性樹脂は、そのまま吸水剤として使用することができ、本発明の吸水剤の無加圧吸収倍率が32g/g以上であるためには、吸水性樹脂の無加圧下吸収倍率も、32g/g以上であることが必要である。10

【0067】

(10) 微粒子の大粒径化

上記(9)の粉碎・分級および粒度制御によって、除去された微粒子は、より大きな粒子または粒子状凝集物に再生し、本発明の吸水性樹脂として用いることができる。米国特許6228930号、同5264495号、同4950692号、同5478879号および欧州特許844270号などに記載の方法を用いることが可能であるが、このように再生された吸水性樹脂は実質的に多孔質構造を有する。

【0068】

本発明の吸水性樹脂に含まれる、本工程によって再生された吸水性樹脂の割合は、好ましくは0~50質量%、より好ましくは5~40質量%、最も好ましくは10~30質量%である。本工程によって再生された吸水性樹脂は、本発明の吸水性樹脂粒子として用いた場合、再生されていないものと比べて表面積が大きいため、より速い吸収速度が得られ、性能的に有利である。このように大粒径化された吸水性樹脂は、一般には、上記(8)乾燥工程で得た吸水性樹脂と混合された後に、粉碎・分級および粒度制御が行なわれる。20

【0069】

(11) 表面架橋処理

本発明で用いられる吸水性樹脂は、好ましくは、前記製法1~3に代表されるように、特定の粒度分布に調整し、得られた特定吸収倍率の吸水性樹脂をさらに表面架橋したものでもよい。本発明で使用する吸水性樹脂は、例えば、かかる表面架橋によってその吸収倍率(CRC)が低下し、通常、表面架橋前の吸収倍率(CRC)の95~50%、さらには90~60%にまで低下する。なお、吸収倍率(CRC)の低下は、架橋剤の種類や量、反応温度や時間などで適宜調整することができる。30

【0070】

本発明で用いることができる表面架橋剤としては、特に限定されないが、例えば、米国特許6228930号、同6071976号、同6254990号などに例示されている表面架橋剤を用いることができる。例えば、モノジ、トリ、テトラまたはポリエチレンギリコール、モノ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、2,3,4-トリメチル-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、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノールなどの多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテルやグリシドールなどのエポキシ化合物；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、テトラエチレンペニタミン、ペニタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、-メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物；2-オキサゾリジノンなどのオキサゾリジノン化合物；環状尿素；エチレンカボネートなどのアルキレンカーボネート化合物等が挙げられ、これらの1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。本発明の効果を十分に發揮するためには、これらの表面架橋剤の中で多価アルコ4050

ールを必須に用いることが好ましい。多価アルコールとしては、炭素数2～10のものが好ましく、炭素数3～8のものがより好ましい。

【0071】

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、吸水性樹脂に対して、0.001～10質量%の範囲内が好ましく、0.01～5質量%の範囲内がより好ましい。

【0072】

本発明で表面架橋を行う場合には、溶媒として水を用いることが好ましい。この際、使用される水の量は、使用する吸水性樹脂の含水率にもよるが、吸水性樹脂に対して0.5～20質量%の範囲内が好ましく、より好ましくは0.5～10質量%の範囲内である。
また、水以外に親水性有機溶媒を用いてもよい。親水性有機溶媒を用いる場合、その使用量は、吸水性樹脂に対して0～10質量%の範囲内が好ましく、より好ましくは0～5質量%の範囲内、さらに好ましくは0～3質量%の範囲内である。

10

【0073】

本発明において表面架橋を行う場合には、水および／または親水性有機溶媒と表面架橋剤とを予め混合した後、次いで、その水溶液を吸水性樹脂に噴霧あるいは滴下混合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、平均粒子径で0.1～300μmの範囲内が好ましく、0.1～200μmの範囲がより好ましい。

【0074】

吸水性樹脂と該表面架橋剤、水や親水性有機溶媒を混合する際に用いられる混合装置としては両者を均一に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、二重壁円錐混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュー型混合機、双腕型ニーダー、粉碎型ニーダー、回転式混合機、気流型混合機、タービュライザー、バッチ式レディゲミキサー、連続式レディゲミキサー等が好適である。

20

【0075】

表面架橋剤を混合後の吸水性樹脂は加熱処理されることが好ましい。加熱温度（熱媒温度または材料温度）は、好ましくは100～250の範囲内、より好ましくは150～250の範囲内であり、加熱時間は、1分～2時間の範囲内が好ましい。加熱温度と加熱時間の組み合わせの好適例としては、180で0.1～1.5時間、200で0.1～1時間である。これらの工程によって、粒子状吸水性樹脂が得られる。

30

【0076】

(12) 造粒

本発明で使用する吸水性樹脂は、上記工程に加えてさらに造粒してもよい。このような造粒工程としては、表面架橋処理した吸水性樹脂に、水を加えて含水率1～10質量%を保ったまま加熱し、必要により前記方法で粉碎する方法が好適である。このような造粒を行なって、吸水性樹脂を特定の粒度に調整することもできる。

【0077】

本発明において、造粒は、水や、他の添加成分を溶解した水溶液を吸水性樹脂に噴霧あるいは滴下混合する方法が好ましく、特に噴霧する方法が好ましい。噴霧される液滴の大きさは、平均粒子径で0.1～300μmの範囲内が好ましく、0.1～200μmの範囲がより好ましい。加熱処理は、造粒率や造粒強度から、吸水性樹脂の含水率（180で3時間の乾燥減量で規定）を1～10質量%、より好ましくは2～8質量%、さらには2.5～6質量%に保ったまま行なう。加熱には熱風などの熱媒を使用することができ、加熱温度（熱媒温度または材料温度）は、好ましくは、40～120の範囲内、より好ましくは50～100の範囲内であり、加熱時間は、1分～2時間の範囲内が好ましい。なお、加熱温度とは、熱媒温度で示されることが多い。加熱温度と加熱時間の組み合わせの好適例としては、60で0.1～1.5時間、100で0.1～1時間である。加熱と水添加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。また、加熱は温度や含水率が制御できるのなら、攪拌してもよく無攪拌でもよいが、好ましくは無攪拌

40

50

で行なう。より好ましくは、水など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、加熱する方法である。加熱により硬化した吸水性樹脂が得られ、次いで粉碎、好ましくはさらに分級することで、粒子状吸水性樹脂を得ることができる。

【0078】

使用できる造粒装置としては、大きな混合力を備えていることが好ましく、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュー型混合機、双腕型ニーダー、粉碎型ニーダー、回転式混合機、気流型混合機、タービュライザー、バッチ式レディゲミキサー、連続式レディゲミキサー等が好適である。

【0079】

なお、吸水性樹脂に添加する水には、後述するキレート剤、植物成分、抗菌剤、水溶性高分子、無機塩などの他の添加剤を含んでもよい。その場合の添加剤の含有量は、水溶液の、0.001~50質量%の範囲である。

【0080】

(13) キレート剤の添加

本発明の粒子状吸水剤には、キレート剤、特に多価カルボン酸およびその塩を配合することが出来る。

【0081】

特に、本発明の製法3は、未中和アクリル酸および/またはその塩を単量体の主成分とする不飽和単量体水溶液を架橋剤の存在下に架橋重合したのち、特定の粒度分布に調整し、得られた特定吸収倍率の吸水性樹脂粒子をさらに表面架橋し、その重合時、または表面架橋の前後ないし同時に、キレート剤を添加する方法であり、キレート剤の添加によって、キレート効果により架橋構造を劣化させたり破壊する成分の働きを抑制でき、耐尿劣化に優れる吸水剤を製造することができる。

【0082】

本発明の吸水剤に用いることが出来るキレート剤としては、好ましくは、FeやCuに対するイオン封鎖能やキレート能が高いレート剤、具体的にはFeイオンに対する安定度定数が10以上、好ましくは20以上のキレート剤が好ましく、さらに好ましくは、アミノ多価カルボン酸およびその塩、特に好ましくは、カルボキシル基を3個以上有するアミノカルボン酸およびその塩である。なお、上記のうち、アミノカルボン酸塩とは、含有している酸基のうち一部が中和されていても、すべての酸基が中和されていてもよい。これら多価カルボン酸は具体的には、ジエチレントリアミンペニタ酢酸、トリエチレンテトラアミンヘキサ酢酸、シクロヘキサン-1,2-ジアミンテトラ酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、エチレングリコールジエチルエーテルジアミンテトラ酢酸、エチレンジアミンテトラプロピオン酢酸、N-アルキル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸、N-アルケニル-N'-カルボキシメチルアスパラギン酸、およびこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩もしくはアミニ塩が挙げられる。これらの群から選ばれる1種または2種以上が用いられる。中でも、ジエチレントリアミンペニタ酢酸、トリエチレンテトラアミンヘキサ酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸およびその塩が最も好ましい。

【0083】

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質量部に対して微量成分、通常0.00001~10質量部、好ましくは0.0001~1質量部である。使用量が10質量部を超えると、使用に見合う効果が得られず不経済になるばかりか、吸収量の低下するなどの問題が生じる。また、0.00001質量部よりも少ないと十分な添加効果が得られない。

【0084】

重合中にキレート剤を添加する場合は、不飽和単量体水溶液にキレート剤を配合してから重合したり、重合途中にキレート剤を添加すればよい。また、得られたゲル状架橋重合体や吸水性樹脂にキレート剤を添加してもよい。表面架橋の際にキレート剤を添加するに

10

20

30

40

50

は、キレート剤を添加した表面架橋剤含有溶液を用いて表面架橋したり、さらに、表面架橋後にキレート剤を添加する場合には、架橋後の吸水性樹脂にキレート剤を添加すればよい。さらに上記(12)の造粒工程を行なう場合には、前記したように、キレート剤を溶解した水を噴霧し、含水率1~10質量%を保ったまま加熱してもよい。添加後に必要により乾燥する場合には、その温度はキレート剤の効果をそこなわない範囲であれば良く、通常(12)造粒工程記載の範囲である。なお、キレート剤は、製法3の場合には必須であるが、製法1、製法2で得られた吸水性樹脂に使用してもよい。

【0085】

(14) その他添加剤

本発明ではさらに、上記したキレート剤以外にも、下記の(A)植物成分、(B)有機酸の多価金属塩、(C)無機微粒子((D)複合含水酸化物を含む)等を微量成分として添加し、これにより本発明の吸水剤に種々の機能を付与させることも出来る。添加方法は、添加剤が溶液の場合には、水溶液で添加する態様、水分散液で添加する態様、そのまま添加する態様、添加剤が粉体の場合には、それが水不溶性場合には、水分散液で添加する態様、そのまま添加する態様があり、粉体が水溶性の場合には、上記溶液の場合と同様の方法で添加することができる。

【0086】

これら(A)~(D)および(E)その他の添加剤の使用量は、目的や付加機能によつても異なるが、通常、その1種類の添加量として、吸水性樹脂100質量部に対して0~10質量部、好ましくは0.001~5質量部、さらに好ましくは0.002~3質量部の範囲である。通常、0.001質量部より少ないと十分な効果や付加機能が得られず、10質量部以上の場合は添加量に見合った効果が得られないか、吸収性能の低下を招くことがある。

【0087】

(A) 植物成分

本発明にかかる吸水剤は、消臭性を発揮させるために、上記量で植物成分を配合することが出来る。本発明において用いることが出来る植物成分は、好ましくは、ポリフェノール、フラボンおよびその類、カフェインから選ばれる少なくとも1種の化合物であることが好ましく、タンニン、タンニン酸、五倍子、没食子および没食子酸から選ばれるすくなくとも一種であることがさらに好ましい。

【0088】

本発明において用いることのできる植物成分を含んだ植物としては、例えば、ツバキ科の植物ではツバキ、ヒカサキ、モッコクなどが挙げられ、イネ科の植物ではイネ、ササ、竹、トウモロコシ、麦などが挙げられ、アカネ科の植物ではコーヒーなどが挙げられる。

【0089】

本発明において用いることの出来る植物成分の形態としては植物から抽出したエキス(精油)、植物自体(植物粉末)、植物加工業や食物加工業における製造工程で副生する植物滓および抽出滓などが挙げられるが、特に限定されない。

【0090】

(B) 多価金属塩

本発明にかかる吸水剤は、粉体流動性の向上、吸湿後の流動性維持のために上記量で多価金属塩、特に有機酸の多価金属塩を配合することが出来る。

【0091】

用いられる有機酸の多価金属塩や混合方法は、例えば、国際出願番号PCT/2004/JP1355に例示されており、本発明に用いることのできる炭素数が分子内に7個以上の有機酸多価金属塩とは、脂肪酸、石油酸、高分子酸等の多価金属塩、すなわちカルシウム、アルミニウム、マグネシウム、亜鉛などの多価金属塩からなる。これらの群から選ばれる1種または2種以上が用いられる。

【0092】

該有機酸多価金属塩を構成する有機酸としては、カプロン酸、オクチル酸、オクチン酸

10

20

30

40

50

、デカン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等の長鎖または分枝の脂肪酸、安息香酸、ミリスチシン酸、ナフテン酸、ナフトエ酸、ナフトキシ酢酸等の石油酸、ポリ(メタ)アクリル酸やポリスルホン酸等の高分子酸が例示できるが、分子内にカルボキシル基を有する有機酸であることが好ましく、より好ましくはカプロン酸、オクチル酸、オクチン酸、デカン酸、ラウリル酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、牛脂肪酸やヒマシ硬化脂肪酸等の脂肪酸である。さらに好ましくは分子内に不飽和結合を有しない脂肪酸で、例えばカプロン酸、オクチル酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸である。最も好ましくは、炭素数が分子内に12個以上の分子内に不飽和結合を有しない長鎖脂肪酸で例えばラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸である。

10

【0093】

(C) 無機微粒子

本発明にかかる吸水剤は、吸湿後の流動性維持のために無機微粒子、特に水不溶性無機微粒子を配合することが出来る。本発明に使用される無機粉末としては、具体的には例えば、二酸化珪素や酸化チタン等の金属酸化物、天然ゼオライトや合成ゼオライト等の珪酸(塩)、カオリノン、タルク、クレー、ベントナイト等が挙げられる。これらの群から選ばれる1種または2種以上が用いられる。このうち二酸化珪素および珪酸(塩)がより好ましく、コールターカウンター法により測定された平均粒子径が $0.001\sim 200\mu\text{m}$ の二酸化珪素および珪酸(塩)がさらに好ましい。

【0094】

20

(D) 複合含水酸化物

本発明にかかる吸水剤は、優れた吸湿流動性(吸水性樹脂または吸水剤が吸湿した後の粉体の流動性)を示し、さらに、優れた消臭性能を発揮させるために亜鉛と珪素、または、亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物を配合することが出来る。

【0095】

(E) その他

抗菌剤、水溶性高分子、水不溶性高分子、水、有機微粒子など、その他添加剤は特に本発明の吸水剤が得られる限り、その添加は任意である。

【0096】

30

(15) 本発明の粒子状吸水剤

上記製法1～3などを製法の一例とする本発明の粒子状吸水剤は、従来にない新規な性能を示す新規な吸水剤である。

【0097】

すなわち、本発明の第一の粒子状吸水剤は、

酸基および/またはその塩含有不飽和単量体を架橋重合した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)～(d)を満たす粒子状吸水剤。

(a) 生理食塩水への無加圧下吸収倍率(CRC)が32g/g以上

(b) 質量平均粒子径(D50)が $200\sim 400\mu\text{m}$

(c) $150\mu\text{m}$ 未満の粒子が0～2質量%

(d) 上記式で示す可溶分劣化増加量が0～15質量%で、且つ劣化試験液での1時間可溶分が $0.1\sim 30$ 質量%。

40

【0098】

また、本発明の第二の粒子状吸水剤は、

酸基および/またはその塩含有不飽和単量体を架橋重合した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)～(c)および(e)を満たす粒子状吸水剤。

(a) 生理食塩水への無加圧下吸収倍率(CRC)が32g/g以上

(b) 質量平均粒子径(D50)が $200\sim 400\mu\text{m}$

(c) $150\mu\text{m}$ 未満の粒子が0～2質量%

(e) 上記式で示す可溶分劣化増加倍率が1～4倍で、且つ劣化試験液での1時間可溶分が $0.1\sim 30$ 質量%。

50

【0099】

本発明の第三の粒子状吸水剤は、

酸基および／またはその塩含有不飽和単量体を架橋重合した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)～(c)および(f)、(g)を満たす粒子状吸水剤。

(a) 生理食塩水への無加圧下吸収倍率(CRC)が32g/g以上

(b) 質量平均粒子径(D50)が200～400μm

(c) 150μm未満の粒子が0～2質量%

(f) 生理食塩水中での16時間可溶分が0.1～10質量%

(g) 生理食塩水への4.8kPaでの高加圧下吸収倍率(AAP4.8kPa)が21 g/g以上。 10

【0100】

本発明の吸水剤は(b)質量平均粒子径(D50)が通常180～400μm、好ましくは200～400μm、より好ましくは225～380μm、特に好ましくは250～350μmに狭く制御され、かつ、(c)150μm未満の粒子の割合が、0～3質量%、好ましくは0～2質量%、より好ましくは0～1質量%に制御される。粒度調整は、好ましくは表面架橋前に粒度が制御されるが、表面架橋後に粉碎および分級、造粒されて特定粒度に調整してもよい。粒度分布がこれらから外れると、おむつに使用した場合、好適な吸収特性を示さず、高物性を示さない。特に(b)は吸水剤のおむつ等の吸収性物品での吸収特性に影響を及ぼし、質量平均粒子径が400μmを越えると、単位質量あたりの表面積が減少するため吸水剤と尿等との接触面積が減少し、水性液の吸収に長時間が必要となる。一方、180μm未満であると、単位質量当たりの表面積が大きいため吸収時間は短くなるが、同時に尿劣化成分が粒子内部まで浸透する速度も速くなり、尿劣化のスピードが速くなってしまう場合がある。また、微粒子の増加によって再生が必要となり、コスト面でも好ましくない。さらに、連続生産においては150μm未満の粒子の分級装置の処理能力を超えた微粒子が発生する懼れがあり、(c)150μm未満の粒子の割合の制御が困難になる可能性もある。 20

【0101】

また、(c)150μm未満の粒子量が3質量%を越える場合、吸収性物品中でゲルブロッキングによって吸収性能を低下させたり、膨潤前の微粒子粉末が吸収性物品の中から表面のトップシートに抜けてしまい、実使用時に体液を吸収した膨潤ゲルが装着者の皮膚に直接接触(ゲル・オン・スキン)する場合がある。加えて、吸収性物品の生産時の飛散等によるロス、あるいは、作業環境への悪影響なども懸念されるため、この観点からも好ましくない。 30

【0102】

本発明の吸水剤は、上記粒度分布を有し、かつ(a)生理食塩水の無加圧下吸収倍率(CRC)が32g/g以上、好ましくは33～75g/g、より好ましくは35～70g/g、さらに好ましくは40～65g/g、特に好ましくは45～60g/gである。無加圧下吸収倍率は無加圧下吸収倍率が32g/g未満であると、所望の吸収容量を確保するために多量の吸水剤が必要となるため、実用上好ましくない。 40

【0103】

本発明の吸水剤は、上記特性を満たし、かつ(d)可溶分劣化増加量が、通常0～15質量%、より好ましくは0～12、さらに好ましくは0～10質量%、特に好ましくは0～8質量%、最も好ましくは0～5質量%である。「可溶分劣化増加量」の測定において、劣化試験液として、0.05質量%L-アスコルビン酸入り生理食塩水を使用したのは、尿による吸水剤の劣化は尿に含まれるL-アスコルビン酸によること、および浸透圧を体液にあわせるためである。可溶分劣化増加量は、式が示すように、尿劣化により増加した可溶分の絶対量を比較するものであるから、該数値が少ないほうが劣化が少ない。本発明では、可溶分劣化増加量が0～15質量%であれば、尿等の体液に対して吸水剤が安定であることを示すものであり、該数値範囲に特徴がある。可溶分劣化増加量が15質量% 50

を超えると、尿等の体液に対する吸水剤の安定性が不足し、実使用において長時間吸収体を使用した場合に十分な吸収能力を発揮できない。

【0104】

同様に、本発明の(e)可溶分劣化增加倍率は、通常1~4倍、好ましくは1~3倍、より好ましくは1~2倍、さらに好ましくは1~1.5倍、特に好ましくは1~1.3倍である。可溶分劣化增加倍率は、劣化による可溶分の生成倍率を示し、該数値が小さいほうが尿劣化が少ない。可溶分劣化增加倍率が1~4倍であれば、尿等の体液に対して吸水剤が安定であることを示すものである。劣化量が4倍を超えると、尿等の体液に対する吸水剤の安定性が不足し、実使用において長時間吸収体を使用した場合に十分な吸収能力を発揮できない。

10

【0105】

また、劣化試験液での1時間可溶分は、好ましくは0.1~3.0質量%、より好ましくは0.2~2.5質量%、さらに好ましくは0.3~2.2質量%、特に好ましくは0.4~2.0質量%、最も好ましくは0.5~1.8質量%である。劣化試験液での1時間可溶分量が上記上限範囲を超えると、長時間使用時に膨潤したゲルが経時的に劣化し、可溶分量が増加する。この可溶分は吸収体から溶出し、血液や尿等の吸収体への液の拡散性を阻害する場合がある。また、上記下限未満の達成を制限するものではないが、コスト等生産条件を勘案して設定される。

【0106】

また、上記(d)可溶分劣化増加量および/または(e)可溶分劣化增加倍率が上記上限範囲を超える場合は、吸水剤の架橋構造破壊が著しいため、膨潤ゲルに取り込んだ尿等の体液を保持することが困難になり、オムツなどに使用される場合には戻り量増加の原因となる。また、架橋構造が破壊された膨潤ゲルは水溶性ポリマーに変質し、流動化したポリマーがあむつ等吸収性物品の表面に染み出す場合もある。このため、吸収性物品の装着者の不快感を増大させてしまう原因となり、好ましくない。

20

【0107】

前記したように、粒度分布は、可溶分劣化増加量、および可溶分劣化增加倍率と相関があるため、(b)質量平均粒子径D₅₀が400μm以下と比較的小さいものの調整しながら、さらに(d)可溶分劣化増加量、および(e)可溶分劣化增加倍率が抑制された吸水剤は従来存在しない。しかしながら、本発明では、(d)可溶分劣化増加量、および(e)可溶分劣化增加倍率を導入し、かつこれらがそれぞれ0~1.5質量%、1~4倍に制御することで、使用感に優れ、かつ長期に亘り吸水特性に優れる吸水剤となる。このような吸水剤は、例えば前述の方法で製造することができるが、実施例に示すように、上記した方法以外でも製造することができる。

30

【0108】

また、上記(d)可溶分劣化増加量、および(e)可溶分劣化增加倍率は、どちらか一方を満たせば良いが、同時に満たすことがさらに好ましい。なお、後記する実施例に測定方法を示すが、25mlの劣化試験液に吸水剤1gを添加して得た膨潤ゲルを用いているが、2.5倍はあむつの膨潤を想定したものであり、上記可溶分劣化増加量や可溶分劣化增加倍率が、あむつの実使用に相關することを見出し、さらに、特定粒度分布、特定吸収倍率で、かつ(d)可溶分劣化増加量や(e)可溶分劣化增加倍率を満たす吸水剤が、実使用でも尿の組成や使用時間の変化によらず、高物性なおむつを与えることを見出した。なお、特開平8-337726号などに記載された、吸水性樹脂を室温で大過剰の生理食塩水に分散させた可溶分の評価や物性は、実使用と相關せずなんら意味をなさない。

40

【0109】

なお、本発明の吸水剤の生理食塩水での1時間可溶量は、必須に5.0質量%以下、好ましくは0.1~3.0質量%、より好ましくは0.2~2.5質量%、さらに好ましくは0.3~2.0質量%、さらにより好ましくは0.4~1.5質量%、特に好ましくは0.5~1.0質量%、好ましくは0.5~8質量%である。1時間可溶分量が上記上限範囲を超える場合、吸水時に可溶分が吸収体に溶出され、血液や尿等の吸収体への液の拡散性が阻害す

50

る場合があるので好ましくない。なお、0.1質量%未満の達成は一般に困難でコストに見合わない。

【0110】

また、粒子状吸水剤で、(d)可溶分劣化増加量や(e)可溶分劣化増加倍率を任意とする場合、すなわち、上記の第三の粒子状吸水剤の場合、(f)生理食塩水中での16時間可溶分は0.1~10質量%、さらには0.6~8質量%、特に0.7~5質量%である。10質量%を超えると、吸水時に可溶分が吸収体から溶出され、血液や尿などの吸収体への液の拡散性を阻害する場合がある。また、尿劣化が進行した場合、架橋構造が維持できなくなる程に劣化が進行する場合があり、不利である。さらに(g)生理食塩水への4.8kPa(約50g/cm²、約0.7psi)での高加圧下吸収倍率(AAP4.8kPa)が、好ましくは21g/g以上、より好ましくは22g/g以上、さらに好ましくは23g/g以上、特に好ましくは24g/g以上、最も好ましくは25g/g以上である。21g/gを下回ると、実使用での加圧によって吸水剤に含まれた液体が吸水剤から漏れ出す場合がある。吸水特性を詳細に検討したところ、たとえ(d)可溶分劣化増加量や(e)可溶分劣化増加倍率を満たさない場合であっても、上記(a)、(b)、(c)の要件を満たし、かつ前記(f)16時間可溶分および(g)高加圧下吸収倍率(AAP4.8kPa)を同時に満たす場合には、実使用において尿を長時間吸収した状態でも吸収体の性能を低下させないことが判明した。その理由は、尿の劣化によって、少々架橋構造が破壊されても、破壊される前の吸水剤の16時間可溶分を低くさせておけば、実使用において、吸収体の性能は維持されるのである。10
20

【0111】

また、高加圧下吸収倍率(AAP4.8kPa)は、同じ吸収倍率であれば、内部架橋剤が多い方が高くなる傾向にあることがわかっている。詳細は明らかではないが、内部架橋剤量を増やすと、尿劣化の程度は小さくなることと、考え合わせると、高加圧下吸収倍率(AAP4.8kPa)は間接的に関係があるようである。つまり、尿劣化を予測し、吸収体内で尿劣化後の吸収剤が所望の性能を発揮する為に、劣化前の吸水剤の性能は上記の範囲内に設定する必要があるのである。なお、(g)の上限は特に問わないが、製造の困難によるコストアップから40g/g程度で十分な場合もある。

【0112】

なお、第三の粒子状吸水剤でも、(d)可溶分劣化増加量や(e)可溶分劣化増加倍率をさらに満たすことがより好ましい。30

【0113】

(16)本発明の粒子状吸水剤のその他の特性

(i)生理食塩水への1.9kPaでの加圧下吸収倍率(AAP1.9kPa)

本発明の吸水剤は、生理食塩水に対する荷重が1.9kPaの圧力下(荷重下)での加圧下吸収倍率が好ましくは20g/g以上、より好ましくは25g/g以上、さらに好ましくは30g/g以上、特に好ましくは35g/g以上である。加圧下吸収倍率が20g/gよりも小さいと、本発明の効果が発揮できない恐れがある。なお、上限は特に問わないが、製造の困難によるコストアップから60g/g程度で十分である場合もある。

【0114】

(h)600~150μmの粒子、(l)対数標準偏差

本発明の吸水剤は嵩比重(JIS K-3362で規定)は好ましくは0.40~0.90g/ml、より好ましくは0.50~0.80g/mlの範囲に調整される。また(h)600~150μmの間の粒子が全体の好ましくは90~100質量%、より好ましくは95~100質量%、さらに好ましくは98~100質量%とされる。粒度分布の(l)対数標準偏差()は好ましくは0.20~0.40、より好ましくは0.20~0.38、特に好ましくは0.20~0.36とされる。この範囲で、おむつに使用した場合に高物性が得られる。40

【0115】

(k)吸湿流動性

本発明の吸水剤は、後述の実施例に記載する吸湿流動性が低いため、粉体取り扱い性に優れたものである。吸湿流動性は、好ましくは0～30質量%以下、より好ましくは0～20質量%、さらに好ましくは0～10質量%、特に好ましくは0～5質量%である。吸湿流動性が30質量%より大きい場合は、例えばオムツなどを製造する場合、粉体の流動性が悪くなるためオムツの製造が困難になるなどの弊害がある。これら吸湿流動性は前記の添加剤の使用で達成される。

【0116】

(j) ボルテックス吸収速度

本発明の吸水剤の吸収速度は60秒以下、好ましくは1～55秒、より好ましくは2～50秒である。吸収速度が60秒を超える場合、オムツ等の吸収体に吸水性樹脂を使用した場合に十分な吸収能力を発揮しない場合もある。10

【0117】

(17) 吸收性物品

本発明の粒子状吸水剤の用途は特定に限定されないが、好ましくは、吸収体および吸收性物品に使用される。

【0118】

本発明の吸収体は、上記の粒子状吸水剤を用いて得られる。なお、本発明で吸収体とは、粒子状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のことである。本発明の吸収体は、吸水剤と親水性纖維との合計質量に対する吸水剤の含有量（コア濃度）は好ましくは20～100%質量%、さらには好ましくは30～100質量%、特に好ましくは40～100質量%である。20

【0119】

更に本発明の吸收性物品は、上記した本発明の吸収体、液透過性を有する表面シート、及び液不透過性を有する背面シートを備える吸收性物品である。

【0120】

本発明の吸收性物品の製造方法は、例えば纖維基材と本発明の吸水剤とをブレンドないしサンドイッチすることで吸収体（吸収コア）を作成し、吸収コアを液透過性を有する基材（表面シート）と液不透過性を有する基材（背面シート）でサンドイッチして、必要に応じて、弾性部材、拡散層、粘着テープ等を装備することで、吸收性物品、特に子供用オムツ、大人用紙オムツや生理用ナプキンとすればよい。かかる吸収コアは密度0.06～0.50g/cc、坪量0.01～0.20g/cm²の範囲に圧縮成形される。なお、用いられる纖維基材としては、親水性纖維、例えば、粉碎された木材パルプ、その他、コットンリンターや架橋セルロース纖維、レーヨン、綿、羊毛、アセテート、ビニロン等を例示できる。好ましくはそれらをエアレイドしたものである。30

【0121】

本発明の吸水剤は優れた吸収特性を示すものである。これを用いた吸收性物品としては、具体的には、近年成長の著しい大人用紙オムツをはじめ、子供用オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パッド等の衛生材料等が挙げられ、それらに特に限定されるものではない。共通していることは吸収性物品の中に存在する本発明の吸水剤が戻り量も少なく、ドライ感が著しい吸収性物品に改良されることにより、装着している本人、介護の人々の負担を大きく低減することができる。40

【実施例】

【0122】

以下に本発明の実施例と比較例を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

【0123】

吸水剤の諸性能は以下の方法で測定した。また、吸水剤に代えて吸水性樹脂を使用してこれらの特性を評価した。実施例において使用される電気機器はすべて100V、60Hzの条件で使用した。さらに、吸水性樹脂、吸水剤、吸収性物品は、特に指定がない限り、25 ± 2 、相対湿度50%RHの条件下で使用した。また、生理食塩水として0.50

90質量%塩化ナトリウム水溶液を用いた。

【0124】

また、比較として市販品の吸水性樹脂やおむつ、おむつから取り出した吸水性樹脂で比較試験する際、流通過程で吸湿している場合、適宜、減圧乾燥（例、60～80で16時間程度）して吸水性樹脂の含水率を平衡（5質量%前後、2～8質量%）にまで乾燥したのちに比較すればよい。

【0125】

(a) 生理食塩水に対する無加圧下吸収倍率 (CRC / Centrifuge Retention Capacity)

吸水剤0.20gを不織布製の袋(60mm×85mm)に均一に入れ、25±2に調温した生理食塩水中に浸漬した。30分後に袋を引き上げ、遠心分離機（株式会社コクサン製、型式H-122小型遠心分離機）を用いて250G(250×9.81m/s²)で3分間水切りを行った後、袋の質量W2(g)を測定した。また、吸水剤を用いないで同様の操作を行い、そのときの質量W1(g)を測定した。そして、これら質量W1、W2から、次式に従って、吸収倍率(g/g)を算出した。

【0126】

【数3】

無加圧下吸収倍率(g/g)

$$= ((\text{質量W2 (g)} - \text{質量W1 (g)}) / \text{吸水剤の質量 (g)}) - 1$$

20

【0127】

(b) 生理食塩水への4.8kPaでの高加圧下吸収倍率 (Absorbency Against Pressure at 4.8kPa; AAP 4.8kPa)

400メッシュのステンレス製金網（目の大きさ38μm）を円筒断面の一辺（底）に溶着させた内径60mmのプラスチック製支持円筒の底の金網上に、吸水剤0.900gを均一に散布し、その上に外径が60mmよりわずかに小さく支持円筒との壁面に隙間が生じずかつ上下の動きは妨げられないピストン（cover plate）を載置し、支持円筒と吸水剤とピストンの質量W3(g)を測定した。このピストン上に、吸水剤に対して、ピストンを含め4.8kPa（約50g/cm²、約0.7psi）の荷重を均一に加えることができるよう調整された荷重を載置し、測定装置一式を完成させた。直径150mmのペトリ皿の内側に直径90mm、厚さ5mmのガラスフィルターを置き、25±2に調温した生理食塩水をガラスフィルターの上部面と同レベルになるように加えた。その上に直径9cmの濾紙（トーヨー濾紙（株）製、No.2）を1枚載せて表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除いた。

30

【0128】

上記測定装置一式を上記湿った濾紙上にのせ、液を荷重下で吸収させた。液面がガラスフィルターの上部から低下したら液を追加し、液面レベルを一定に保った。1時間後に測定装置一式を持ち上げ、荷重を取り除いた質量W4(g)（支持円筒と膨潤した吸水剤とピストンの質量）を再測定した。そして、これら質量W3、W4から、次式に従って高加圧下吸収倍率(AAP 4.8kPa)(g/g)を算出した。

40

【0129】

【数4】

高加圧下吸収倍率(g/g)

$$= (\text{質量W4 (g)} - \text{質量W3 (g)}) / \text{吸水剤の質量 (g)}$$

【0130】

(c) 生理食塩水への1.9kPaでの加圧下吸収倍率 (Absorbency Against Pressure at 1.9kPa: AAP 1.9kPa)

上記(b)において、吸水剤に対してピストンを含めて均一に加える荷重を、1.9kPa（約20g/cm²、約0.3psi）に変更する以外は、同じ操作を行い、同じ計

50

算を用いることで、加圧下吸収倍率(A A P 1 . 9 k P a)を算出した。

【 0 1 3 1 】

(d)質量(重量)平均粒子径(D 5 0)、対数標準偏差()および粒子径 1 5 0 μm 未満の質量百分率

吸水剤を、8 5 0 μm 、7 1 0 μm 、6 0 0 μm 、5 0 0 μm 、4 2 5 μm 、3 0 0 μm 、2 1 2 μm 、1 5 0 μm 、1 0 6 μm 、4 5 μm の J I S 標準ふるいで分級篩い分けし、粒子径 1 5 0 μm 未満の質量百分率を実測するとともに、各粒度の残留百分率 R を対数確率紙にプロットした。これにより、R = 5 0 質量%に相当する粒径を質量平均粒子径(D 5 0)として読み取った。また、対数標準偏差()は下記の式で表され、 の値が小さいほど粒度分布が狭いことを意味する。

10

【 0 1 3 2 】

【 数 5 】

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

(X 1 は R = 8 4. 1 質量%、X 2 は 1 5. 9 質量% の時のそれぞれの粒径)

【 0 1 3 3 】

なお、分級篩い分けは、吸水剤 1 0 . 0 0 g を上記目開きの J I S 標準ふるい(T h e I I D A T E S T I N G S I E V E : 内径 8 0 mm)に仕込み、ロータップ型ふるい振盪機((株)飯田製作所製、E S - 6 5 型ふるい振盪機)により 5 分間分級した。

【 0 1 3 4 】

なお、質量平均粒子径(D 5 0)とは、米国特許 5 0 5 1 2 5 9 号公報などにあるように一定目開きの標準ふるいで粒子全体の 5 0 質量%に対応する標準ふるいの粒子径のことである。

20

【 0 1 3 5 】

(e)可溶分(生理食塩水中での 1 時間および 1 6 時間可溶分)

まず、生理食塩水中での 1 時間および 1 6 時間の可溶分(以下、それぞれ 1 時間可溶分、1 6 時間可溶分と称す。)の測定前の準備を記す。p H 4 . 0 、p H 7 . 0 、p H 1 0 . 0 の緩衝液で、p H 電極を校正する。次に、プランクとして予め調整された生理食塩水 5 0 m l を 1 0 0 m l のガラスビーカーに計り取り、長さ 3 0 mm のスターラーチップで攪拌しながら、p H 1 0 になるまで 0 . 1 m o l / L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下してプランクの水酸化ナトリウム水溶液滴下量 V _a (m l)を求めた。引き続き攪拌しながら、p H 2 . 7 になるまで 0 . 1 m o l / L の塩酸水溶液を滴下して、プランクの塩酸滴下量 V _b (m l)を求めた。

30

【 0 1 3 6 】

予め調整された生理食塩水 2 0 0 m l を蓋付きの 2 5 0 m l のポリプロピレンカップに加え、そこに後述する実施例または比較例で得られた吸水剤 1 . 0 g (= m (g))を添加した。そして、長さ 3 0 mm で太さ 8 mm の攪拌子を用いて 5 0 0 ± 5 0 r p m で 1 時間または 1 6 時間攪拌して可溶分を抽出した。1 時間または 1 6 時間の攪拌後、濾紙(トーヨー濾紙(株)製、No . 2 、J I S P 3 8 0 1 で規定された保留粒子径 5 μm)を用いて濾過し、濾液を得た。

40

【 0 1 3 7 】

得られた濾液 2 0 m l (= F (m l)として記録)を 1 0 0 m l のガラスビーカーに計り取り、生理食塩水で 5 0 m l にメスアップして滴定用濾液とした。なお、濾液があまり多く得られず 2 0 m l 未満であった場合は、その全量を F (m l)と記録した上で、0 . 9 0 質量% 塩化ナトリウム水溶液で 5 0 m l にメスアップして滴定用濾液とした。

【 0 1 3 8 】

その後、測定用濾液を長さ 3 0 mm で太さ 8 mm の円筒型攪拌子で攪拌しながら、p H 1 0 になるまで 0 . 1 m o l / L の水酸化ナトリウム水溶液を滴下して水酸化ナトリウム水溶液滴下量 V _a (m l)を求めた。引き続き攪拌しながら、p H 2 . 7 になるまで 0 . 1 m o l / L の塩酸水溶液を滴下して、塩酸水溶液滴下量 V _b (m l)を求めた。また

50

、可溶分(%)を求める計算式は以下のとおりである。

【0139】

【数6】

$$\text{可溶分} (\%) = ((W_a + W_b) / m) \times 100$$

【0140】

ここで、 W_a (g) は吸水剤の可溶分のうち酸基を有するユニットの相対質量であり、 W_b は吸水剤に含まれている可溶分のうちアルカリ金属によって中和されたカルボキレート基を有するユニットの相対質量であって、それぞれ以下の計算式で求められる。

【0141】

【数7】

$$W_a \text{ (g)} = N_a \times 72 \times 200 / F$$

$$W_b \text{ (g)} = N_b \times 94 \times 200 / F$$

【0142】

ここで、72はアクリル酸ポリマーの繰り返しユニット1モルあたりの質量であり、アクリル酸以外の酸基を有するモノマーを共重合させる場合には、該モノマーを含めた繰り返しユニットの平均質量の値に変えられる。また、94はアクリル酸ナトリウムポリマーの繰り返しユニット1モルあたりの質量であり、アクリル酸以外の酸基を有するモノマーを共重合させる場合、また、アルカリ金属塩としてナトリウム以外にカリウム、リチウム等を用いた場合には、適宜、変更される。

【0143】

N_a (mol) は濾液中に含まれる可溶分のうち酸基のモル数であり、 N_b (mol) は濾液中に含まれる可溶分のうちアルカリ金属によって中和されたカルボキレート基のモル数であって、次の式で求められる。

【0144】

【数8】

$$N_a \text{ (mol)} = (V_a - V_{ab}) / 1000 \times 0.1$$

$$N_b \text{ (mol)} = N_1 - N_a$$

【0145】

ここで N_1 (mol) は測定用濾液中に含まれる可溶分のモル総数であり、以下の計算式で求められる。

【0146】

【数9】

$$N_1 \text{ (mol)} = (V_b - V_{bb}) / 1000 \times 0.1$$

【0147】

以上の式によって求められた可溶分量は、生理食塩水中で1時間の攪拌によって得られた濾液を用いた場合は1時間可溶分(%)、生理食塩水中で16時間の攪拌によって得られた濾液を用いた場合は16時間可溶分(%)として区別した。

【0148】

(f) 耐尿性評価(劣化試験液での1時間可溶分、可溶分劣化増加量、可溶分劣化増加倍率)

予め調製した生理食塩水に、0.05質量%となるようにL-アスコルビン酸を添加し、劣化試験液を作成した。具体的には、999.5gの生理食塩水に0.50gのL-アスコルビン酸を溶解して、劣化試験液を調製した。

【0149】

劣化試験液25mlを蓋付きの250mlのポリプロピレンカップに加え、そこに吸水剤1.0gを添加することにより膨潤ゲルを形成させた。この容器に蓋をして密閉し、膨

10

20

30

40

50

潤ゲルを37の雰囲気下に16時間静置した。

【0150】

16時間後、175mlの生理食塩水と長さ30mmで太さ8mmの円筒型攪拌子を投入し、劣化させた後の可溶分を(d)と同様に1時間攪拌して含水ゲルから抽出した。

【0151】

1時間の攪拌で抽出後、前項(d)可溶分の測定法と同じ方法で濾過し、pH滴定を行い、同じ計算式で劣化試験液での1時間可溶分(%)を求めた。なお、耐尿性を評価する上で劣化して増加した可溶分の絶対量を比較する場合には、以下の計算式を用いて可溶分劣化増加量(質量%)を算出した。

【0152】

10

【数10】

可溶分劣化増加量(質量%)

$$= \text{劣化試験液での1時間可溶分(質量\%)} - \text{生理食塩水での1時間可溶分量(質量\%)}$$

【0153】

また、耐尿性を評価する上で劣化していない状態に比べて、劣化後の可溶分が生成してどれだけの可溶分になったかを比較する場合には、以下の計算式を用いて可溶分劣化増加倍率(倍)を算出した。

【0154】

【数11】

20

可溶分劣化増加倍率

$$= \text{劣化試験液での1時間可溶分(質量\%)} / \text{生理食塩水での1時間可溶分量(質量\%)}$$

【0155】

(g) 吸収速度評価(Vortext法)

予め調整された0.90質量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)の1000質量部に食品添加物である食用青色1号0.02質量部を添加し、液温30に調整した。その生理食塩水50mlを100mlビーカーに計り取り、長さ40mmで太さ8mmの円筒型攪拌子で600rpmで攪拌する中に、吸水剤2.0gを投入し、吸収速度(秒)を測定した。終点は、JIS K 7224-1996年度「高吸水性樹脂の吸水速度試験方法解説」に記載されている基準に準じ、吸水剤が生理食塩水を吸液してスターラーチップを試験液で覆うまでの時間を吸収速度(秒)として測定した。

30

【0156】

(h) 吸湿流動性(質量%)

吸水剤2gを底面の直径52mm、高さ22mmのアルミニウムカップの底に均一に散布し、あらかじめ25、相対湿度90%に調整した恒温恒湿器(タバイエスペック製PLATIUS LUCIFER PL-2G)にすばやく入れ、60分間放置した。その後、吸湿した吸水剤を直径7.5cm、目開き200μmのJIS標準ふるいに移す。この時、吸湿した吸水剤がアルミカップに強固に付着し、ふるいに移せない場合は、吸湿しブロッキングを起こした状態の吸水剤を、できるだけ崩さないように注意しながら剥がし取ってふるいに移す。これをすぐに、振動分級器(IIDA SIEVE SHAKE R、TYPE: ES-65型、SER. No. 0501)により8秒間ふるい、ふるい上に残存した吸水剤の質量W5(g)およびふるいを通過した吸水剤の質量W6(g)を測定した。下記式により、吸湿流動性(質量%)を算出した。吸湿流動性が低いほど、吸湿した場合の流動性に優れており、粉体の取り扱い性等が向上する。

40

【0157】

【数12】

吸湿流動性(質量%)

$$= (\text{質量W5(g)} / (\text{質量W5(g)} + \text{質量W6(g)})) \times 100$$

50

【0158】

(i) 消臭テスト(吸水剤の評価)

成人20人より集めた人尿50mlを蓋付きの120mlのポリプロピレンカップに加え、そこに吸水剤2.0gを添加することにより膨潤ゲルを形成させた。人尿は排泄後2時間以内のものを用いた。この容器に蓋をし、膨潤ゲルを37に保った。液吸收から6時間後に蓋を開け、カップの上部から約3cmの位置から成人20名のパネラーが臭いをかぐことにより、消臭効果を判定した。判定は、下記の判定基準を用いて各人6段階で得点を記載し平均値を求めた。なお吸水剤を添加せず人尿だけで、同様の操作を行ったものを標準品とし、その臭いを5として消臭効果を評価した。

【0159】

10

0：無臭

1：やっと感知できるにおい

2：感知できるが許容できる臭い

3：楽に感知できる臭い

4：強い臭い

5：強烈な臭い

(j) 吸收体性能評価(10分戻り量と劣化戻り量)

吸水剤を、吸收体として性能評価するために評価用吸收体を作成し戻り量評価を行った。

【0160】

20

まず、評価用の吸收体の作成方法を以下に示した。

【0161】

後述する吸水剤1質量部と、木材粉碎パルプ2質量部とを、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 $38\mu\text{m}$)に形成されたワイアースクリーン上に広げ、直径90mmの大きさのウェブに成形した。さらに、このウェブを圧力196.14kPa(2kgf/cm^2)で1分間プレスすることにより、坪量が約 0.05g/cm^2 の評価用吸收体を得た。

【0162】

続いて、10分戻り量評価の方法を以下に示す。

【0163】

30

内径90mmのSUS製シャーレの底に上記評価用吸收体、その上に直径90mmの不織布を敷いた。続いて上記の(f)耐尿性評価で使用した、劣化試験液30mlを該不織布の上から注ぎ、無荷重の状態で10分間吸液させた。その後、予め総質量(W7(g))を測定した外径90mmの濾紙(トーヨー濾紙(株)製、No.2)30枚を不織布の上に置いた。ついで、上記吸收体、不織布および濾紙に均一に荷重がかかるように、外径90mmのピストンとおもり(ピストンとおもりの総和が20kg)を濾紙上に置いた。5分間荷重をかけて上記濾紙に液の戻り分を吸液させた。その後、30枚の濾紙の質量(W8(g))測定し、以下の計算式から10分戻り量を測定した。

【0164】

【数13】

40

$$10\text{分戻り量(g)} = W8(g) - W7(g)$$

【0165】

また、劣化戻り量評価の方法を以下に示した。

【0166】

上記と同様に作成された評価用吸收体を、上記と同じように操作して予め調製された劣化試験液30mlを該不織布の上から注ぎ、無荷重の状態で吸液させて16時間37の雰囲気下に静置した。なお、静置中は出来るだけ水分が蒸発しないように、該シャーレを $140\text{mm} \times 200\text{mm}$ の大きさのポリエチレン袋に入れて密封した。

【0167】

50

所定時間経過後、予め総質量 (W_9 (g)) を測定した外径 90 mm の濾紙 (トーヨー濾紙 (株) 製、No. 2) 30 枚を不織布の上に置いた。ついで、上記吸収体、不織布および濾紙に均一に荷重がかかるように、外径 90 mm のピストンとおもり (ピストンとおもりの総和が 20 kg) を濾紙上に置いた。5 分間荷重をかけて上記濾紙に液の戻り分を吸液させた。その後、30 枚の濾紙の質量 (W_{10} (g)) 測定し、以下の計算式から劣化戻り量を測定した。

【0168】

【数14】

$$\text{劣化戻り量 (g)} = W_{10} (\text{g}) - W_9 (\text{g})$$

【0169】

[参考例1]

75 モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液 1500 g (単量体濃度 24 質量%) に、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) 4.3 g を溶解し反応液とした。得られた反応液を長さ 320 mm × 横幅 220 mm × 高さ 50 mm のサイズのステンレス製バットに注入した。このとき反応液の厚みは 17 mm であった。該ステンレス製バットを、窒素導入口、排気口、および重合開始剤投入口を設けたポリエチレンフィルムで上部をシールした後、30 のウォーターバスに浸け、反応液の温度を 30 に調整しながら、該反応液に窒素ガスを導入して液中の溶存酸素を除いた。その後は、窒素ガスを反応容器の上部空間に導入し、反対側から排気しつづけた。重合開始剤として、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライドの 10 質量% 水溶液を 5.1 g、過硫酸ナトリウムの 10 質量% 水溶液を 2.5 g、L-アスコルビン酸の 1 質量% 水溶液を 0.4 g、および過酸化水素の 0.35 質量% 水溶液を 2.2 g 注入して、マグネティックスターラーで十分混合した。重合開始剤投入後 1 分で重合が開始したので、ステンレス製バットを液温 12 のウォーターバスにバットの底から 10 mm の高さまで浸ける操作を断続的に繰り返して重合温度をコントロールした。重合開始後 55 分で重合ピーク 80 を示したので、ゲルを熟成するため液温 70 のウォーターバスにバットの底から 10 mm の高さまで浸け 60 分間保持した。得られた含水ゲル状重合体を 9.5 mm の口径を有するダイスを付けたミートチョッパー (株式会社平賀製作所 No. 32 型ミートチョッパー) で粉碎し、50 メッシュ (目の大きさ 300 μm) の金網上に広げ、160 で 60 分間熱風乾燥した。次いで乾燥物をロールミルで粉碎し、目開き 710 μm と 150 μm の金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末 (a) を得た。得られた吸水性樹脂 (a) の無加圧下吸収倍率 (CR C)、質量平均粒子径 (D50)、150 μm 未満の粒子の割合 (%) を表 1 に示す。なお、以下の参考例で得られた吸水性樹脂 (b) ~ (1) についても同様に評価を行い、表 1 に示す。

【0170】

得られた吸水性樹脂粉末 (a) 100 質量部に、プロピレングリコール 0.55 質量部と、1,4-ブタンジオール 0.35 質量部と、水 3 質量部とからなる表面架橋剤 3.9 質量部を混合した。上記の混合物を熱媒温度 210 で 40 分間加熱処理することにより吸水性樹脂 (1) を得た。

【0171】

[参考例2]

75 モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液 5500 g (単量体濃度 40 質量%) に、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) 4.0 g を溶解し反応液とした。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、過硫酸ナトリウムの 10 質量% 水溶液 29.8 g 及び L-アスコルビン酸の 1 質量% 水溶液 1.5 g を添加したところ、1 分後に重合が開始した。重合開始後 15 分で重合ピーク温度 93 を示し、重合を開始して 60 分後に含水ゲル状重合体を取り出し

10

20

30

40

50

た。得られた含水ゲル状重合体は1～4mmの粒子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（目の大きさ300μm）の金網上に広げ、160で60分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物をロールミルを用いて粉碎し、さらに目開き710μmと150μmの金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（b）を得た。

【0172】

得られた吸水性樹脂粉末（b）100質量部に、プロピレングリコール0.5質量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03質量部と、1,4-ブタンジオール0.3質量部と、水2.7質量部とからなる表面架橋剤3.53質量部を混合した。上記の混合物を熱媒温度210で45分間加熱処理することにより吸水性樹脂（2）を得た。
10

【0173】

[参考例3]

75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g（単量体濃度38質量%）に、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）2.5gを溶解し反応液とした。次に、この反応液を参考例2と同じ組成の表面架橋剤3.53質量部を混合した。上記の混合物を熱媒温度210で45分間加熱処理することにより吸水性樹脂（2）を得た。
20

参考例2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、過硫酸ナトリウムの10質量%水溶液29.8g及びL-アスコルビン酸の1質量%水溶液1.5gを添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。重合開始後17分で重合ピーク温度86を示し、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約1～4mmの粒子に細分化されていた。この含水ゲル状重合体を参考例2と同じ組成の表面架橋剤3.53質量部を混合した。上記の混合物を熱媒温度210で45分間加熱処理することにより吸水性樹脂（2）を得た。

【0174】

次いで、得られた吸水性樹脂粉末（c）100質量部に、参考例2と同じ組成の表面架橋剤3.53質量部を混合した。上記の混合物を熱媒温度195で40分間加熱処理することにより吸水性樹脂（3）を得た。

【0175】

[参考例4]

75モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g（単量体濃度33質量%）に、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）19.6g、亜リン酸二ナトリウム・5水和物36.3gを溶解し反応液とした。次に、この反応液を参考例2と同じ組成の表面架橋剤3.53質量部を混合した。上記の混合物を熱媒温度210で45分間加熱処理することにより吸水性樹脂（2）を得た。
30

参考例2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、過硫酸ナトリウムの10質量%水溶液20.5g及びL-アスコルビン酸の1質量%水溶液1.0gを添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。重合開始後17分で重合ピーク温度85を示し、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約1～4mmの粒子に細分化されていた。この含水ゲル状重合体を参考例2と同じ組成の表面架橋剤3.53質量部を混合した。上記の混合物を熱媒温度210で45分間加熱処理することにより吸水性樹脂（2）を得た。
40

【0176】

次いで、得られた吸水性樹脂粉末（d）100質量部に、参考例2と同じ組成の表面架橋剤3.53質量部を混合した。上記の混合物を熱媒温度210で35分間加熱処理することにより吸水性樹脂（4）を得た。

【0177】

[参考例5]

70モル%の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液5500g（単量体濃度30質量%）に、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）20.0g、フォスフィン酸ナトリウム3.3gを溶解し反応液とした。次に、
50

この反応液を参考例 2 と同様に脱気したのち、参考例 2 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、過硫酸ナトリウムの 10 質量%水溶液 22.6 g 及び L - アスコルビン酸の 1 質量%水溶液 1.1 g を添加したところ、およそ 1 分後に重合が開始した。重合開始後 18 分で重合ピーク温度 82 を示し、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は約 1 ~ 4 mm の粒子に細分化されていた。この含水ゲル状重合体を参考例 2 と同様に乾燥・粉碎し、さらに目開き 600 μm と 150 μm の金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末 (e) を得た。

【0178】

次いで、得られた吸水性樹脂粉末 (e) 100 質量部に、プロピレングリコール 0.5 質量部と、1,3 - プロパンジオール 0.3 質量部と、水 3 質量部とからなる表面架橋剤 3.8 質量部を混合した。上記の混合物を熱媒温度 195 で 40 分間加熱処理することにより吸水性樹脂 (5) を得た。

【0179】

[参考例 6]

アクリル酸水溶液 1500 g (単量体濃度 20 質量%) に、テトラアリルオキシエタン 1.9 g を溶解し反応液とし、得られた反応液を参考例 1 のステンレス製バットに注入した。このとき反応液の厚みは 17 mm であった。該ステンレス製バットを、参考例 1 と同様にシールした後、20 のウォーターバスに浸け、反応液の温度を 20 に調整しながら、該反応液に窒素ガスを導入して液中の溶存酸素を除いた。その後は、窒素ガスを反応容器の上部空間に導入し、反対側から排気しつづけた。続いて、反応液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、重合開始剤として 2,2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) ジハイドロクロライドの 10 質量%水溶液を 8.3 g、L - アスコルビン酸の 5 質量%水溶液を 0.6 g、および過酸化水素の 3.5 質量%水溶液を 2.1 g 添加したところ、およそ 1 分後に重合が開始した。重合反応中はバットの下面から冷却・加熱を繰り返したところ重合開始後 35 分でピーク温度 75 を示し、重合開始後 90 分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約 5 cm 角にはさみでカットした後、得られた約 5 cm 角の含水ゲル状重合体を参考例 1 と同じミートショッパーに一定速度で供給しながら 22 質量%の炭酸ナトリウム水溶液 702 g を一定速度で供給し、ゲル粉碎しながら同時に後中和を行った。該ミートショッパーから排出された粉碎ゲルは、フェノールフタレン液をゲルにかけても赤色を呈色しない状態まで約 70 の霧囲気で保持された後、参考例 1 と同様に乾燥・粉碎され、さらに目開き 600 μm と 150 μm の金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末 (f) を得た。

【0180】

次いで、得られた吸水性樹脂粉末 (f) 100 質量部に、プロピレングリコール 0.5 質量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.03 質量部と、1,3 - プロパンジオール 0.3 質量部と、水 3 質量部とからなる表面架橋剤 3.83 質量部を混合した。上記の混合物を熱媒温度 195 で 40 分間加熱処理することにより吸水性樹脂 (6) を得た。

【0181】

[参考例 7]

参考例 2 で得られた含水ゲル状重合体の乾燥物を、参考例 2 と同様のロールミルを用いて参考例 2 より細かくなる粉碎条件に設定して粉碎し、さらに目開き 425 μm と 150 μm の金網で分級・調合することで不定形破碎状の吸水性樹脂粉末 (g) を得た。

【0182】

次いで、得られた吸水性樹脂粉末 (g) 100 質量部に、プロピレングリコール 1 質量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.03 質量部と、水 3 質量部と、メタノール 0.9 質量部とからなる表面架橋剤 4.93 質量部を混合した。上記の混合物を、熱媒温度 210 で 45 分間加熱処理することにより吸水性樹脂 (7) を得た。

【0183】

10

20

30

40

50

[参考例 8]

参考例 3 で得られた含水ゲル状重合体の乾燥物を、参考例 3 と同様のロールミルを用いて参考例 3 より細かくなる粉碎条件に設定して粉碎し、さらに目開き 500 μm と 150 μm の金網で分級・調合することで不定形破碎状の吸水性樹脂粉末 (h) を得た。

【0184】

次いで、得られた吸水性樹脂粉末 (h) 100 質量部に、参考例 3 と同じ組成の表面架橋剤 3.53 質量部を混合した。上記の混合物を、熱媒温度 210 で 45 分間加熱処理することにより吸水性樹脂 (8) を得た。

【0185】

[参考例 9]
参考例 2 で得られた含水ゲル状重合体の乾燥物を、参考例 2 と同様のロールミルを用いて参考例 2 より粗くなる粉碎条件に設定して粉碎し、さらに目開き 850 μm と 106 μm の金網で分級・調合することで不定形破碎状の吸水性樹脂粉末 (i) を得た。

【0186】

次いで、得られた吸水性樹脂粉末 (i) 100 質量部に、参考例 2 と同じ組成の表面架橋剤 3.53 質量部を混合した。上記の混合物を、熱媒温度 210 で 55 分間加熱処理することにより吸水性樹脂 (9) を得た。

【0187】

[参考例 10]
参考例 3 で得られた含水ゲル状重合体の乾燥物を、参考例 9 と同様のロールミルを用いて参考例 9 よりさらに粗くなる粉碎条件に設定して粉碎し、さらに目開き 850 μm と 150 μm の金網で分級・調合することで不定形破碎状の吸水性樹脂粉末 (j) を得た。

【0188】

次いで、得られた吸水性樹脂粉末 (j) 100 質量部に、参考例 2 と同じ組成の表面架橋剤 3.53 質量部を混合した。上記の混合物を、熱媒温度 195 で 45 分間加熱処理することにより吸水性樹脂 (10) を得た。

【0189】

[参考例 11]
参考例 4において、亜リン酸二ナトリウム・5 水和物を添加しなかった以外は参考例 4 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 (11) を得た。

【0190】

[実施例 1]
参考例 1 で得られた吸水性樹脂 (1) をそのまま吸水剤 (1) として用いた。吸水剤 (1) の無加圧下吸収倍率、4.8 kPa での高加圧下吸収倍率、生理食塩水中での 16 時間可溶分、1.9 kPa での加圧下吸収倍率、耐尿性評価結果、吸収速度評価、粒度分布を表 2～4 に示した。

【0191】

[参考例 2']
参考例 2 で得られた吸水性樹脂 (2) 100 質量部に、ジエチレントリアミン 5 酢酸水溶液を 2 質量部、ジエチレントリアミン 5 酢酸ナトリウムが吸水性樹脂 (2) に対して 50 ppm となるように噴霧混合した。得られた混合物を 60 で 1 時間硬化し、吸水剤 (2) を得た。吸水剤 (2) を実施例 1 と同様に評価し、結果を表 2～4 に示した。なお、水性液の噴霧混合および硬化工程を経たことによって、得られた吸水剤 (2) は造粒されていた。

【0192】

[参考例 3']
参考例 3 で得られた吸水性樹脂 (3) 100 質量部に、ジエチレントリアミン 5 酢酸水溶液を 2 質量部、ジエチレントリアミン 5 酢酸ナトリウムが吸水性樹脂 (3) に対して 100 ppm となるように噴霧混合した。得られた混合物を 60 で 1 時間硬化し、吸水剤 (3) を得た。吸水剤 (3) を実施例 1 と同様に評価し、結果を表 2～4 に示した。なお

10

20

30

40

50

、水性液の噴霧混合および硬化工程を経たことによって、得られた吸水剤(3)は造粒されていた。

【0193】

[実施例4]

参考例4で得られた吸水性樹脂(4)100質量部に、水2質量部を噴霧混合した。得られた混合物を60℃で1時間硬化し、吸水剤(4)を得た。吸水剤(4)を実施例1と同様に評価し、結果を表2～4に示した。なお、水の噴霧混合および硬化工程を経たことによって、得られた吸水剤(4)は造粒されていた。

【0194】

[実施例5]

実施例4において、参考例4で得られた吸水性樹脂(4)を参考例5で得られた吸水性樹脂(5)に変えた以外は同様の操作を行い、吸水剤(5)を得た。吸水剤(5)を実施例1と同様に評価し、結果を表2～4に示した。なお、水の噴霧混合および硬化工程を経たことによって、得られた吸水剤(5)は造粒されていた。

10

【0195】

[実施例6]

実施例4において、参考例4で得られた吸水性樹脂(4)を参考例6で得られた吸水性樹脂(6)に変えた以外は同様の操作を行い、吸水剤(6)を得た。吸水剤(6)を実施例1と同様に評価し、結果を表2～4に示した。なお、水の噴霧混合および硬化工程を経たことによって、得られた吸水剤(6)は造粒されていた。

20

【0196】

[参考例7']

参考例2'において、参考例2で得られた吸水性樹脂(2)を参考例7で得られた吸水性樹脂(7)に変えた以外は同様の操作を行い、吸水剤(7)を得た。吸水剤(7)を実施例1と同様に評価し、結果を表2～4に示した。なお、水の噴霧混合および硬化工程を経たことによって、得られた吸水剤(7)は造粒されていた。

【0197】

[参考例8']

参考例3'において、参考例3で得られた吸水性樹脂(3)を参考例8で得られた吸水性樹脂(8)に変えた以外は同様の操作を行い、吸水剤(8)を得た。吸水剤(8)を実施例1と同様に評価し、結果を表2～4に示した。なお、水の噴霧混合および硬化工程を経たことによって、得られた吸水剤(8)は造粒されていた。

30

【0198】

[比較例1]

実施例2において、参考例2で得られた吸水性樹脂(2)を参考例9で得られた吸水性樹脂(9)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水剤(1)を得た。比較用吸水剤(1)を実施例1と同様に評価し、結果を表2～4に示した。なお、水の噴霧混合および硬化工程を経たことによって、得られた比較用吸水剤(1)は造粒されていた。

【0199】

[比較例2]

実施例3において、参考例3で得られた吸水性樹脂(3)を参考例10で得られた吸水性樹脂(10)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水剤(2)を得た。比較用吸水剤(2)を実施例1と同様に評価し、結果を表2～4に示した。なお、水の噴霧混合および硬化工程を経たことによって、得られた比較用吸水剤(2)は造粒されていた。

40

【0200】

[比較例3]

実施例2において、ジエチレントリアミン5酢酸ナトリウム水溶液を水に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水剤(3)を得た。比較用吸水剤(3)を実施例1と同様に評価し結果を表2～4に示し、さらに吸湿流動性を評価し、結果を表5に示した。なお、水の噴霧混合および硬化工程を経たことによって、得られた比較用吸水剤(3)は造粒さ

50

れていた。

【0201】

[比較例4]

実施例3において、ジエチレントリアミン5酢酸ナトリウム水溶液を水に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水剤(4)を得た。比較用吸水剤(4)を実施例1と同様に評価し結果を表2~4に示し、さらに吸湿流動性を評価し、結果を表5に示した。なお、水の噴霧混合および硬化工程を経たことによって、得られた比較用吸水剤(4)は造粒されていた。

【0202】

[比較例5]

実施例4において、参考例4で得られた吸水性樹脂(4)を参考例11で得られた吸水性樹脂(11)に変えた以外は同様の操作を行い、比較用吸水剤(5)を得た。比較用吸水剤(5)を実施例1と同様に評価し、結果を表2~4に示した。なお、水の噴霧混合および硬化工程を経たことによって、得られた比較用吸水剤(5)は造粒されていた。

【0203】

[実施例9]

実施例1で得られた吸水剤(1)100質量部に微粒子状のステアリン酸アルミニウム(関東化学株式会社製)0.3質量部を添加・混合(ドライブレンド)して、吸水剤(9)を得た。得られた吸水剤(9)の粒度分布を測定したところほとんど変わっておらず、質量平均粒子径(D50)、対数標準偏差()および粒子径150μm未満の質量百分率は、混合前の吸水剤(1)と同じ値を示した。また、耐尿性評価および生理食塩水中での16時間可溶分も混合前の吸水剤(1)と同じ値を示した。吸水剤(9)の無加圧下吸収倍率、1.9kPaでの加圧下吸収倍率、生理食塩水中での16時間可溶分、耐尿性評価、吸収速度評価、4.8kPaでの高加圧下吸収倍率、吸湿流動性を測定し、表5に示した。

【0204】

[参考例10']

参考例2'で得られた吸水剤(2)100質量部に微粒子状の二酸化ケイ素(商品名・エロジル200(1次粒子の平均粒子径12nm);日本エロジル株式会社製)0.3質量部を添加・混合(ドライブレンド)して、吸水剤(10)を得た。得られた吸水剤(10)の粒度分布を測定したところほとんど変わっておらず、質量平均粒子径(D50)、対数標準偏差()および粒子径150μm未満の質量百分率は、混合前の吸水剤(2)と同じ値を示した。また、耐尿性評価および生理食塩水中での16時間可溶分も混合前の吸水剤(2)と同じ値を示した。吸水剤(10)を実施例9と同様に評価し、結果を表5に示した。

【0205】

[参考例11']

参考例10'において、微粒子状の二酸化ケイ素を微粒子状のステアリン酸アルミニウムに変更した以外は同様の操作を行い、吸水剤(11)を得た。得られた吸水剤(11)の粒度分布を測定したところほとんど変わっておらず、質量平均粒子径(D50)、対数標準偏差()および粒子径150μm未満の質量百分率は、混合前の吸水剤(2)と同じ値を示した。また、耐尿性評価および生理食塩水中での16時間可溶分も混合前の吸水剤(2)と同じ値を示した。吸水剤(11)を実施例9と同様に評価し、結果を表5に示した。

【0206】

[参考例12']

参考例10'において、参考例2'で得られた吸水剤(2)を参考例3'で得られた吸水剤(3)に変更した以外は同様の操作を行い、吸水剤(12)を得た。得られた吸水剤(12)の粒度分布を測定したところほとんど変わっておらず、質量平均粒子径(D50)、対数標準偏差()および粒子径150μm未満の質量百分率は、混合前の吸水剤

10

20

30

40

50

(3)と同じ値を示した。また、耐尿性評価および生理食塩水中での16時間可溶分も混合前の吸水剤(3)と同じ値を示した。吸水剤(12)を実施例9と同様に評価し、結果を表5に示した。

【0207】

[参考例13']

参考例10'において、参考例2'で得られた吸水剤(2)を参考例3'で得られた吸水剤(3)に、微粒子状の二酸化ケイ素を微粒子状のステアリン酸アルミニウムに変更した以外は同様の操作を行い、吸水剤(13)を得た。得られた吸水剤(13)の粒度分布を測定したところほとんど変わっておらず、質量平均粒子径(D50)、対数標準偏差()および粒子径150μm未満の質量百分率は、混合前の吸水剤(3)と同じ値を示した。
10 また、耐尿性評価および生理食塩水中での16時間可溶分も混合前の吸水剤(3)と同じ値を示した。吸水剤(13)を実施例9と同様に評価し、結果を表5に示した。

【0208】

[実施例14]

実施例4で得られた吸水剤(4)100質量部に微粒子状の二酸化ケイ素(商品名・エロジル200)0.3質量部を添加・混合(ドライブレンド)して、吸水剤(14)を得た。得られた吸水剤(14)の粒度分布を測定したところほとんど変わっておらず、質量平均粒子径(D50)、対数標準偏差()および粒子径150μm未満の質量百分率は、混合前の吸水剤(4)と同じ値を示した。また、耐尿性評価および生理食塩水中での16時間可溶分も混合前の吸水剤(4)と同じ値を示した。吸水剤(14)を実施例9と同様に評価し、結果を表5に示した。
20

【0209】

[実施例15]

実施例5で得られた吸水剤(5)100質量部に微粒子状のステアリン酸マグネシウム(関東化学株式会社製)0.3質量部を添加・混合(ドライブレンド)して、吸水剤(15)を得た。得られた吸水剤(15)の粒度分布を測定したところほとんど変わっておらず、質量平均粒子径(D50)、対数標準偏差()および粒子径150μm未満の質量百分率は、混合前の吸水剤(5)と同じ値を示した。また、耐尿性評価および生理食塩水中での16時間可溶分も混合前の吸水剤(5)と同じ値を示した。吸水剤(15)を実施例9と同様に評価し、結果を表5に示した。
30

【0210】

[実施例16、参考例17'~18']

参考例10'において、参考例2'で得られた吸水剤(2)を実施例6、参考例7'~8'で得られた吸水剤(6)~(8)に変更することにより、吸水剤(16)~(18)をそれぞれ得た。得られた吸水剤(16)~(18)の粒度分布を測定したところ、どれもほとんど変わっておらず、質量平均粒子径(D50)、対数標準偏差()および粒子径150μm未満の質量百分率は、混合前の吸水剤(6)~(8)とそれぞれ同じ値を示した。また、耐尿性評価および生理食塩水中での16時間可溶分も混合前の吸水剤(6)~(8)と同じ値を示した。吸水剤(16)~(18)を実施例9と同様に評価し、結果を表5に示した。
40

【0211】

[比較例6~7]

実施例10において、実施例2で得られた吸水剤(2)を比較例1、2で得られた比較用吸水剤(1)、(2)に変更することにより、比較用吸水剤(6)、(7)をそれぞれ得た。得られた比較用吸水剤(6)、(7)の粒度分布を測定したところ、どちらもほとんど変わっておらず、質量平均粒子径(D50)、対数標準偏差()および粒子径150μm未満の質量百分率は、混合前の比較用吸水剤(1)、(2)とそれぞれ同じ値を示した。また、耐尿性評価および生理食塩水中での16時間可溶分も混合前の比較用吸水剤(1)、(2)と同じ値を示した。比較用吸水剤(6)、(7)を実施例9と同様に評価し、結果を表5に示した。
50

【0212】

また、あわせて比較用吸水剤(3)、(4)の吸湿流動性も評価し、結果を表5に示した。

【0213】**[参考例19']**

参考例2で得られた吸水性樹脂(2)100質量部に、ジエチレントリアミン5酢酸ナトリウム水溶液とツバキ科植物の葉抽出物の15質量%水溶液(製品名:FS-80MO、販売者:白井松新薬株式会社(所在地:滋賀県甲賀郡水口町宇川37-1))からなる水溶液2質量部(ジエチレントリアミン5酢酸ナトリウムが吸水性樹脂(2)に対して50ppm、ツバキ科植物の葉抽出物の15質量%水溶液が吸水性樹脂(2)に対して0.1%となるように調整)を噴霧混合した。得られた混合物を60で1時間硬化し、吸水剤(19')を得た。得られた吸水剤(19')の粒度分布は、ツバキ科植物の葉抽出物の15質量%水溶液を添加していない実施例10と同じであった。また、吸水剤(19')の無加圧下吸収倍率、1.9kPaでの加圧下吸収倍率、消臭テスト、生理食塩水中での16時間可溶分、耐尿性評価、4.8kPaでの高加圧下吸収倍率を測定し、表6に示した。

【0214】**[参考例20']**

参考例10'において、微粒子状の二酸化ケイ素を亜鉛と珪素の複合含水酸化物(商品名:CERATIOX SZ-100、チタン工業株式会社製、亜鉛と珪素の含有質量比:82/18、平均粒子径:0.36μm)に変更した以外は同様の操作を行い、吸水剤(20')を得た。得られた吸水剤(20')の粒度分布は吸水剤(10')と同じであった。また、吸水剤(20')を吸水剤(19')と同様に評価し、結果を表6に示した。

【0215】**[参考例21']**

参考例19'において、参考例2で得られた吸水性樹脂(2)を、参考例3で得られた吸水性樹脂(3)に変更した以外は同様の操作を行い、吸水剤(21')を得た。得られた吸水剤(21')の粒度分布は吸水剤(12')と同じであった。また、吸水剤(21')を吸水剤(19')と同様に評価し、結果を表6に示した。

【0216】**[参考例22']**

参考例12'において、微粒子状の二酸化ケイ素を亜鉛と珪素の複合含水酸化物(商品名:CERATIOX SZ-100、チタン工業株式会社製、亜鉛と珪素の含有質量比:82/18、平均粒子径:0.36μm)に変更した以外は同様の操作を行い、吸水剤(22')を得た。得られた吸水剤(22')の粒度分布は吸水剤(12')と同じであった。また、吸水剤(22')を吸水剤(19')と同様に評価し、結果を表6に示した。

【0217】

また、あわせて比較用吸水剤(3)、(4)の消臭テストを行った結果も表6に示した。

【0218】**[参考例23']**

参考例2'で得られた吸水剤(2)を吸収体として性能評価するために上記(j)吸収体性能評価の方法に従って評価用吸収体(1)を作成し、10分戻り量および劣化戻り量を測定した。結果を表7に示した。

【0219】**[参考例24'、実施例25、参考例26、27']**

参考例23'で用いた吸水剤(2)を、参考例13'、実施例16、参考例17'、18'で得られた吸水剤(13)、(16)～(18)に変更することにより、評価用吸収体(2)～(5)をそれぞれ得た。

【0220】

得られた吸収性物品(2)～(5)の戻り量評価結果を表7に示した。

10

20

20

30

40

40

50

【0221】

[比較例8～12]

参考例23'で用いた吸水剤(2)を、比較例3～7で得られた比較用吸水剤(3)～(7)に変更することにより、比較評価用吸収体(1)～(5)を得た。

【0222】

得られた比較評価用吸収体(1)～(5)の戻り量評価結果を表7に示した。

【0223】

[実施例28]

アクリル酸水溶液1500g(単量体濃度20%)に、N,N'-メチレンビスアクリルアミド3.1gを溶解し反応液とし、得られた反応液を参考例1のステンレス製バットに注入した。このとき反応液の厚みは17mmであった。該ステンレス製バットを、参考例1と同様にシールした後、20のウォーターバスに漬け、反応液の温度を20に調整しながら、該反応液に窒素ガスを導入して液中の溶存酸素を除去した。その後は、窒素ガスを反応容器の上部空間に導入し、反対側から排気しつづけた。続いて、反応液をマグネティックスターラーで攪拌しながら、重合開始剤として2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライドの10質量%水溶液を20.0g、L-アスコルビン酸の1質量%水溶液を18.0g、および過酸化水素の3.5質量%水溶液を20.0g添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。重合反応中はバットの下面から冷却・加熱を繰り返したところ重合開始後12分でピーク温度60を示し、重合開始後100分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約5cm角にはさみでカットした後、得られた約5cm角の含水ゲル状重合体を参考例1と同じミートチョッパーに一定速度で供給しながら40質量%の水酸化ナトリウム水溶液749gを一定速度で供給し、ゲル粉碎しながら同時に後中和を行った。該ミートチョッパーから排出された粉碎ゲルは、フェノールフタレイン液をゲルにかけても赤色を呈色しない状態まで約70の雰囲気で保持された後、参考例1と同様に乾燥・粉碎され、さらに目開き710μmと150μmの金網で分級、調合することにより、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末(1)を得た。得られた吸水性樹脂(1)の無加圧下吸収倍率(CRC)、質量平均粒子径(D50)、150μm未満の粒子の割合(%)を表1に示す。

【0224】

次いで、得られた吸水性樹脂粉末(1)100質量部に、プロピレングリコール0.5質量部と、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.03質量部と、1,4-ブタンジオール0.3質量部と、水2.7質量部とからなる表面架橋剤3.53質量部を混合した。上記の混合物を熱媒温度195で60分間加熱処理することにより吸水性樹脂(12)を得た。

【0225】

得られた吸水性樹脂(12)をそのまま吸水剤(23)とし、実施例1と同様に評価して結果を表2～4に示した。

【0226】

[実施例29]

実施例28で得られた吸水剤(23)100質量部に微粒子状のステアリン酸カルシウム(日本油脂株式会社)0.1質量部を添加・混合(ドライブレンド)して、吸水剤(24)を得た。得られた吸水剤(24)の粒度分布を測定したところほとんど変わっておらず、質量平均粒子径(D50)、対数標準偏差()および粒子径150μm未満の質量百分率は、混合前の吸水剤(23)と同じ値を示した。さらに耐尿性評価および生理食塩水中での16時間可溶分も、混合前の吸水剤(23)と同じ値を示した。吸水剤(24)を実施例9と同様に評価し、結果を表5に示した。

【0227】

[実施例30]

実施例28で得られた吸水剤(23)を吸収体として性能評価するために上記(j)吸収体性能評価の方法に従って評価用吸収体(6)を作成し、10分戻り量および劣化戻り

量を測定した。結果を表7に示した。

【0228】

【表1】

	吸水性樹脂粉末	無加圧下吸収倍率(g/g)	質量平均粒子径(μm)	150 μm未満の粒子の割合(%)
参考例1	吸水性樹脂粉末(a)	42	370	1.5
参考例2	吸水性樹脂粉末(b)	45	360	1.5
参考例3	吸水性樹脂粉末(c)	57	360	1.6
参考例4	吸水性樹脂粉末(d)	48	310	1.5
参考例5	吸水性樹脂粉末(e)	52	355	1.7
参考例6	吸水性樹脂粉末(f)	50	310	1.4
参考例7	吸水性樹脂粉末(g)	46	225	1.5
参考例8	吸水性樹脂粉末(h)	57	230	1.6
参考例9	吸水性樹脂粉末(i)	45	350	5.0
参考例10	吸水性樹脂粉末(j)	56	495	0.5
参考例11	吸水性樹脂粉末(k)	32	355	1.5
実施例28	吸水性樹脂粉末(l)	48	370	0.5

【0229】

【表2】

	吸水剤	850 μm 以上 (質量%)	710 μm 以上 850 μm 未満 (質量%)	600 μm 以上 710 μm 未満 (質量%)	500 μm 以上 600 μm 未満 (質量%)	425 μm 以上 500 μm 未満 (質量%)	300 μm 以上 425 μm 未満 (質量%)	212 μm 以上 300 μm 未満 (質量%)	150 μm 以上 212 μm 未満 (質量%)	45 μm 以上 150 μm 未満 (質量%)	
実施例1	吸水剤(1)	0.0	0.0	5.0	15.3	18.3	30.1	20.0	9.8	1.3	0.2
参考例2'	吸水剤(2)	0.0	0.0	2.3	16.3	18.6	33.3	19.9	8.9	0.6	0.1
参考例3'	吸水剤(3)	0.0	0.0	2.3	15.3	19.4	33.5	19.8	8.9	0.8	0.0
実施例4	吸水剤(4)	0.0	0.0	0.0	1.1	15.6	42.6	28.1	11.3	1.1	0.2
実施例5	吸水剤(5)	0.0	0.0	0.1	10.6	19.4	46.5	18.2	3.7	1.4	0.1
実施例6	吸水剤(6)	0.0	0.0	0.0	5.4	17.4	40.9	29.4	5.5	1.1	0.3
参考例7'	吸水剤(7)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	11.4	59.8	26.8	1.2	0.2
参考例8'	吸水剤(8)	0.0	0.0	0.0	0.0	6.6	11.7	55.8	24.5	1.2	0.2
比較例1	比較用吸水剤(1)	0.0	1.1	5.5	15.6	13.9	33.7	17.1	9.7	3.3	0.1
比較例2	比較用吸水剤(2)	0.1	4.0	27.2	20.6	10.6	23.0	11.3	2.5	0.6	0.1
比較例3	比較用吸水剤(3)	0.0	0.0	2.8	16.4	18.7	33.5	18.7	9.1	0.7	0.1
比較例4	比較用吸水剤(4)	0.0	0.0	4.2	14.9	19.7	34.5	17.6	8.5	0.5	0.1
比較例5	比較用吸水剤(5)	0.0	0.0	0.0	2.3	15.8	43.1	25.2	12.3	1.0	0.3
実施例28	吸水剤(23)	0.0	0.0	1.9	13.9	20.5	36.8	18.5	7.6	0.8	0.0

【0230】

【表3】

	吸水剤	質量平均粒子径 D50 (μm)	対数標準偏差($\sigma \zeta$)
実施例1	吸水剤(1)	373	0.397
参考例2'	吸水剤(2)	373	0.369
参考例3'	吸水剤(3)	372	0.367
実施例4	吸水剤(4)	321	0.322
実施例5	吸水剤(5)	367	0.281
実施例6	吸水剤(6)	335	0.298
参考例7'	吸水剤(7)	238	0.201
参考例8'	吸水剤(8)	245	0.241
比較例1	比較用吸水剤(1)	369	0.423
比較例2	比較用吸水剤(2)	508	0.367
比較例3	比較用吸水剤(3)	376	0.371
比較例4	比較用吸水剤(4)	381	0.361
比較例5	比較用吸水剤(5)	326	0.333
実施例28	吸水剤(23)	375	0.343

10

20

【0 2 3 1】

【表4】

	吸水剤	無加圧下 吸収倍率 (g/g)	1.9kPa での加圧 下吸収倍 率(g/g)	生理食塩 水中での 16時間可 溶分(%)	可溶分劣 化増加量 (%)	可溶分劣化 増加倍率 (%)	吸収速 度(sec.)	4.8kPaで の高加压 下吸収倍 率(g/g)	劣化試験 液での1 時間可溶 分(%)
実施例1	吸水剤(1)	33	33	8	14	3.8	45	25	19
参考例2 ,	吸水剤(2)	35	33	18	2	1.2	46	23	11
参考例3 ,	吸水剤(3)	43	38	30	2	1.2	42	15	13
実施例4	吸水剤(4)	37	32	23	14	2.1	42	22	27
実施例5	吸水剤(5)	41	30	32	13	2.0	44	16	26
実施例6	吸水剤(6)	45	35	8	9	4.0	43	19	12
参考例7 ,	吸水剤(7)	35	33	18	5	1.5	32	23	15
参考例8 ,	吸水剤(8)	45	37	30	3	1.3	29	15	14
比較例1	比較用吸水剤(1)	35	33	18	3	1.4	48	24	11
比較例2	比較用吸水剤(2)	42	33	30	2	1.2	63	14	12
比較例3	比較用吸水剤(3)	35	33	18	41	5.6	46	23	50
比較例4	比較用吸水剤(4)	43	34	30	59	6.4	45	15	70
比較例5	比較用吸水剤(5)	29	23	5	13	5.3	50	27	16
実施例28	吸水剤(23)	38	35	2	8	5.0	43	26	10

【0232】

【表5】

	吸水剤	無加圧下 吸収倍率 (g/g)	1.9kPaでの 加圧下吸収 倍率(g/g)	生理食塩水中 での16時間可 溶分(%)	可溶分劣 化増加量 (%)	可溶分劣 化増加倍 率	吸収速度 (sec.)	吸湿流動性 (%)	4.8kPaでの 高加圧下吸収 倍率(g/g)	劣化試験液で の1時間可溶 分(%)
実施例9	吸水剤(9)	33	33	8	14	3.8	48	0	25	19
参考例10	吸水剤(10)	35	30	18	2	1.2	40	0	19	11
参考例11	吸水剤(11)	35	33	18	2	1.2	49	0	23	11
参考例12	吸水剤(12)	43	29	30	2	1.2	34	0	9	13
参考例13	吸水剤(13)	43	38	30	2	1.2	45	0	15	13
実施例14	吸水剤(14)	37	29	23	14	2.1	38	0	15	27
実施例15	吸水剤(15)	41	30	32	13	2.0	47	0	16	26
実施例16	吸水剤(16)	45	24	8	9	4.0	35	0	9	3
参考例17	吸水剤(17)	34	30	18	5	1.5	25	0	18	15
参考例18	吸水剤(18)	44	28	30	3	1.3	25	0	8	14
比較例3	比較用吸水剤(3)	35	33	18	41	5.6	46	70	23	50
比較例4	比較用吸水剤(4)	43	34	30	59	6.4	45	50	15	70
比較例6	比較用吸水剤(6)	35	30	18	3	1.4	44	0	17	11
比較例7	比較用吸水剤(7)	42	25	30	2	1.2	60	0	8	12
実施例29	吸水剤(24)	38	35	26	8	5.0	47	0	26	10

【0233】

【表6】

吸水剤	無加圧下吸 收倍率 (g/g)	1.9kPaでの 加圧下吸収 倍率(g/g)	消臭テスト 結果	生理食塩水中で の16時間可溶 分(%)	可溶分劣 化増加量 (%)	可溶分劣 化増加倍 率	4.8kPaでの 高加圧下吸 收倍率 (g/g)	劣化試験液 での1時間 可溶分(%)	
参考例19'	吸水剤(19)	33	33	2.5	18	2	1.2	23	11
参考例20'	吸水剤(20)	35	30	2.6	18	2	1.2	19	11
参考例21'	吸水剤(21)	43	29	2.6	30	2	1.2	15	13
参考例22'	吸水剤(22)	43	29	2.7	30	2	1.2	9	13
比較例3	比較用吸水剤(3)	35	33	4.8	18	41	5.6	23	50
比較例4	比較用吸水剤(4)	43	34	4.9	30	59	6.4	15	70

【0 2 3 4】

【表7】

	吸収体	使用した吸水剤	10分戻り量(g)	劣化戻り量(g)
参考例23'	評価用吸収体(1)	吸水剤(2)	8	6
参考例24'	評価用吸収体(2)	吸水剤(13)	6	1
実施例25	評価用吸収体(3)	吸水剤(16)	4	3
参考例26'	評価用吸収体(4)	吸水剤(17)	8	6
参考例27'	評価用吸収体(5)	吸水剤(18)	3	1
比較例8	比較評価用吸収体(1)	比較用吸水剤(3)	8	17
比較例9	比較評価用吸収体(2)	比較用吸水剤(4)	6	20
比較例10	比較評価用吸収体(3)	比較用吸水剤(5)	12	10
比較例11	比較評価用吸収体(4)	比較用吸水剤(6)	10*	6
比較例12	比較評価用吸収体(5)	比較用吸水剤(7)	10	1
実施例30	評価用吸収体(6)	吸水剤(23)	7	2

* : 10分戻り量測定後、不織布上圍にゲル微粒子がゲル・オン・スキンとして観察された。

10

20

30

40

* : 10分戻り量測定後、不織布上圍にゲル微粒子がゲル・オン・スキンとして観察された。

【0235】

本発明の粒子状吸水剤は、表2～4にあるように、粒度も制御され、吸収倍率も高く、粒度も制御され、かつ、生理食塩水およびL-アスコルビン酸入り生理食塩水での可溶分

50

の差が非常に少なく、よって、尿成分の変化（個人差、季節差など）や使用時間によらず安定した高性能を示す。

【0236】

かかる本発明の粒子状吸水剤は、表5に示すように、吸収速度、吸湿流動性にも優れ、必要により消臭剤を添加することで、別途、表6に示すように、高い消臭性能をも示す。

【0237】

本発明の粒子状吸水剤は、表7に示されたように、いかなる液に対しても戻り量の少ない吸収性物品（表7では吸収体）を与え、さらに、比較例11のような吸収体からのゲル微粒子のはみ出しあるため、よって、尿成分の変化（個人差、季節差など）や使用時間によらず安定した高性能の吸収性物品（おむつ）を与える。

10

【産業上の利用可能性】

【0238】

本発明により得られた吸水性樹脂は、特定の粒度分布に制御されて、かつ尿に対する安定性も優れており、オムツなどの吸収体に使用した場合、従来の吸収体に比べ、非常に優れた吸収性能をもった吸収体を提供することが出来るという効果を奏する。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
B 0 1 J 20/30 (2006.01) C 0 8 F 8/00
C 0 8 F 8/00 (2006.01) C 0 8 F 20/06
C 0 8 F 20/06 (2006.01)

(72)発明者 神頭 照幸
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内
(72)発明者 藤丸 洋圭
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内

合議体

審判長 川端 修
審判官 中澤 登
審判官 河原 英雄

(56)参考文献 特開2003-105092(JP,A)
特開2000-7790(JP,A)
特開2001-234087(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J20/00-20/34
A41B13/02,13/08
A61F13/00,13/16-13/20
C08C19/00-19/44
C08F 6/00-246/00,301/00