(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118922246 A
(43)申请公布日 2024.11.08

(21)申请号 202380029507.7
(22)申请日 2023.03.28
(30)优先权数据
2022-057397 2022.03.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/012459 2023.03.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/190491 JA 2023.10.05
(71)申请人 住友精化株式会社
地址 日本国兵库县
(72)发明人 淡路直矢 伍贺由伎
(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
专利代理师 王刚 龚敏
(51)Int.Cl.
B01J 20/26(2006.01)
A61F 13/15(2006.01)
A61F 13/505(2006.01)
A61F 13/53(2006.01)
B01J 20/30(2006.01)

权利要求书2页 说明书23页 附图1页

(54)发明名称

吸水性树脂组合物及其制造方法、吸收体以及吸收性物品

(57)摘要

本发明提供一种吸水性树脂组合物,该吸水性树脂组合物在卫生材料中兼具通常穿着时的吸水性树脂组合物的凝胶稳定性和进行了作为废弃处理手段的紫外线照射后对吸水性树脂组合物进行分离处理时的高操作性。一种吸水性树脂组合物,其包含吸水性树脂颗粒和螯合剂,其中,所述吸水性树脂颗粒经过了表面交联处理,所述螯合剂的铁(III)螯合物稳定常数为16logKML以上且24logKML以下,并且羧基数为4以上且10以下。

CN 118922246 A

1.一种吸水性树脂组合物,其特征在于,包含吸水性树脂颗粒和螯合剂,

所述吸水性树脂颗粒经表面交联处理,

所述螯合剂的铁(III)螯合物稳定常数为16logKML以上且24logKML以下,且羧基数为4以上且10以下。

2.根据权利要求1所述的吸水性树脂组合物,其中,所述吸水性树脂组合物的UV照射后的凝胶强度变化度为40%以上,

关于UV照射后的凝胶强度变化度:

通过下述的步骤1、步骤2,由得到的凝胶强度的初始值(凝胶强度(A))和进行紫外线照射后的凝胶强度的值(凝胶强度(C)),通过下式算出UV照射后的凝胶强度变化度(%),

UV照射后的凝胶强度变化度(%)=[(凝胶强度(A)—凝胶强度(C))/凝胶强度(A)]×100

关于凝胶强度的初始值(凝胶强度(A)):

将通过下述的步骤1制备的溶胀凝胶在制备后的60分钟的时间内在温度25±2℃、相对湿度50±10%的环境下静置,之后,通过下述的步骤2测定凝胶强度(凝胶强度的初始值);将此时的凝胶强度的值记为凝胶强度(A),

关于进行紫外线照射后的凝胶强度的值(凝胶强度(C)):

将通过下述的步骤1制备的溶胀凝胶在制备后的14小时的时间内在温度37±2℃、相对湿度60±10%的环境下静置;然后,将静置后的溶胀凝胶在温度25±2℃、相对湿度50±10%的环境下置于紫外线照射装置的光源的正下方;此时,使溶胀凝胶表面与光源的距离为7cm;在用箱子覆盖装置整体而遮光后,对烧杯内的溶胀凝胶照射150分钟波长254nm的紫外线;在照射紫外线后,通过下述的步骤2测定凝胶强度;将此时的凝胶强度的值记为凝胶强度(C),

步骤1、即溶胀凝胶的制备:

在内容积100mL的烧杯中量取人工尿39.0g,投入磁力搅拌子并配置于磁力搅拌器上,以600rpm使磁力搅拌子旋转;接着,将吸水性树脂组合物1.00g投入搅拌中的烧杯内,进行搅拌直至旋涡消失而液面变为水平为止,制备作为测定试样的溶胀凝胶;在刚制备溶胀凝胶之后,立即用保鲜膜覆盖装有溶胀凝胶的烧杯,

步骤2、即凝胶强度的测定:

凝胶强度值(N/m^2)使用凝乳计按照上述凝胶强度的初始值(凝胶强度(A))、以及进行紫外线照射后的凝胶强度的值(凝胶强度(C))的温度和静置时间的条件分别进行测定。

3.根据权利要求1或2所述的吸水性树脂组合物,其中,相对于所述吸水性树脂颗粒100质量份,所述螯合剂的含量为0.001质量份以上且2质量份以下。

4.根据权利要求1或2所述的吸水性树脂组合物,其中,所述吸水性树脂组合物的生理盐水保水量为25g/g以上且60g/g以下。

5.根据权利要求1或2所述的吸水性树脂组合物,其中,所述吸水性树脂组合物在4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为5ml/g以上且40ml/g以下。

6.一种吸收体,其特征在于,所述吸收体是包含权利要求1或2所述的吸水性树脂组合物而成的。

7.一种吸收性物品,其特征在于,所述吸收性物品是包含权利要求6所述的吸收体而成

的。

8.权利要求1或2所述的吸水性树脂组合物的制造方法,其特征在于,具备:

将表面交联前的所述吸水性树脂颗粒和所述螯合剂进行混合的工序;和/或

将表面交联后的所述吸水性树脂颗粒和所述螯合剂进行混合的工序。

吸水性树脂组合物及其制造方法、吸收体以及吸收性物品

技术领域

[0001] 本发明涉及吸水性树脂组合物及其制造方法、吸收体以及吸收性物品，更详细而言，涉及构成适合用于纸尿布、生理用卫生巾、失禁用护垫等卫生材料的吸收体的吸水性树脂组合物、吸水性树脂组合物的制造方法、吸收体和吸收性物品。

背景技术

[0002] 吸水性树脂近年来广泛用于纸尿布、生理用卫生巾、失禁用护垫等卫生材料领域。

[0003] 作为这样的吸水性树脂，丙烯酸部分中和盐聚合物的交联物在具有优异的吸水性能的同时，由于作为其原料的丙烯酸在工业上容易获得，因此具有品质稳定且可以廉价制造、且很难发生腐败或劣化等诸多优点，因此被视为优选的吸水性树脂。

现有技术文献

专利文献

[0004] 专利文献1：日本特开2005-29751号公报

发明内容

发明要解决的技术问题

[0005] 吸水性树脂通过吸收人尿等体液而生成的凝胶通常会随时间劣化，因此其吸收性降低。另外，如果凝胶的劣化进一步发展，则吸水性树脂自身部分地分解，因此从凝胶中溶出水溶性溶解物。在使使用了该吸水性树脂的产品与人体接触而使用的情况下，溶出的水溶性溶解物附着于皮肤，有可能产生斑疹等(参照专利文献1)。因此，在卫生材料中，对吸水性树脂要求通常穿着时的凝胶稳定性。

[0006] 另外，纸尿布、生理用卫生巾、失禁用护垫等吸收性物品主要由配置在中心部的吸收从身体排泄出的尿、经血等体液并保持的吸收体，在与身体接触的一侧配置的透液性的表面片材(顶部片材)，以及在与身体接触的相反侧配置的非透液性的背面片材(背部片材)构成。吸收体通常由纸浆等的亲水性纤维和吸水性树脂构成。

[0007] 在废弃使用后的吸收性物品时，在从吸收体分离吸水性树脂的方法中，考虑通过某种手段使吸水性树脂的凝胶强度适度地降低，从而使凝胶与吸收体中所含的其他材料(亲水性纤维等)的分离变得容易，提高操作性。作为该手段，使用紫外线照射、凝胶劣化促进剂的添加等。

[0008] 但是，如果提高吸水性树脂的凝胶稳定性，则存在根据其程度，即使使用紫外线照射等手段，也难以引起凝胶强度降低的问题。

[0009] 在这样的状况下，本发明的主要目的在于提供一种吸水性树脂组合物，该吸水性树脂组合物在卫生材料中兼具通常穿着时的吸水性树脂组合物的凝胶稳定性和进行了作为废弃处理手段的紫外线照射后对吸水性树脂组合物进行分离处理时的高操作性。

用于解决技术问题的技术方案

[0010] 本发明人为了解决上述技术问题而进行了深入研究。其结果发现，通过使用包含

经表面交联处理的吸水性树脂颗粒和螯合剂的吸水性树脂组合物,进而满足作为螯合剂的规定的铁(III)螯合物稳定常数和羧基数,能够解决上述技术问题。本发明是基于这样的见解进一步反复深入研究从而完成的发明。

[0011] 即,本发明提供具备下述的构成的发明。

项1.一种吸水性树脂组合物,其包含吸水性树脂颗粒和螯合剂,

所述吸水性树脂颗粒经表面交联处理,

所述螯合剂的铁(III)螯合物稳定常数为16logKML以上且24logKML以下,并且羧基数为4以上且10以下。

项2.根据项1所述的吸水性树脂组合物,其中,UV照射后的凝胶强度变化度为40%以上。

(UV照射后的凝胶强度变化度)

根据下述步骤1、2,由得到的凝胶强度的初始值(凝胶强度(A))和进行紫外线照射后的凝胶强度的值(凝胶强度(C)),通过下式算出UV照射后的凝胶强度变化度(%)。

UV照射后的凝胶强度变化度(%)=[(凝胶强度(A)-凝胶强度(C))/凝胶强度(A)]×100

(凝胶强度的初始值(凝胶强度(A))

将通过下述步骤1制备的溶胀凝胶在制备后的60分钟内在温度25±2℃、相对湿度50±10%的环境下静置后,通过下述步骤2测定凝胶强度(凝胶强度的初始值)。将此时的凝胶强度的值记为凝胶强度(A)。

(进行紫外线照射后的凝胶强度的值(凝胶强度(C))

将通过下述步骤1制备的溶胀凝胶在制备后的14小时的时间内在温度37±2℃、相对湿度60±10%的环境下静置。然后,将静置后的溶胀凝胶在温度25±2℃、相对湿度50±10%的环境下置于紫外线照射装置的光源的正下方。此时,溶胀凝胶表面与光源的距离设为7cm。通过用箱子覆盖装置整体而遮光后,对烧杯内的溶胀凝胶照射150分钟波长254nm的紫外线。紫外线照射后,通过下述步骤2测定凝胶强度。将此时的凝胶强度的值记为凝胶强度(C)。

步骤1(溶胀凝胶的制备)

在内容积100mL的烧杯中量取人工尿39.0g,投入磁力搅拌子并配置于磁力搅拌器上,以600rpm旋转。接着,将吸水性树脂组合物1.00g投入搅拌中的烧杯内,进行搅拌直至旋涡消失而液面变为水平为止,制备成为测定试样的溶胀凝胶。在刚制备溶胀凝胶之后,立即用保鲜膜覆盖装有溶胀凝胶的烧杯。

步骤2(凝胶强度的测定)

凝胶强度值(N/m^2)是使用凝乳计按照所述凝胶强度的初始值(凝胶强度(A))、以及进行紫外线照射后的凝胶强度的值(凝胶强度(C))的温度和静置时间的条件分别进行测定。

项3.根据项1或2所述的吸水性树脂组合物,其中,相对于所述吸水性树脂颗粒100质量份,所述螯合剂的含量为0.001质量份以上且2质量份以下。

项4.根据项1~3中任一项所述的吸水性树脂组合物,其中,所述吸水性树脂组合物的生理盐水保水量为25g/g以上且60g/g以下。

项5.根据项1～4中任一项所述的吸水性树脂组合物,其中,所述吸水性树脂组合物的4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为5ml/g以上且40ml/g以下。

项6.一种吸收体,其是包含项1～5中任一项所述的吸水性树脂组合物而成的。

项7.一种吸收性物品,其是包含项6所述的吸收体而成的。

项8.一种吸水性树脂组合物的制造方法,其为项1～5中任一项所述的吸水性树脂组合物的制造方法,所述制造方法具备以下工序:

将表面交联前的所述吸水性树脂颗粒和所述螯合剂混合的工序、和/或、将表面交联后的所述吸水性树脂颗粒和所述螯合剂混合的工序。

发明效果

[0012] 根据本发明,能够提供一种吸水性树脂组合物,该吸水性树脂组合物在卫生材料中兼具通常穿着时的吸水性树脂组合物的凝胶稳定性和进行了作为废弃处理手段的紫外线照射后对吸水性树脂组合物进行分离处理时的高操作性。进而,根据本发明,还能够提供该吸水性树脂组合物的制造方法、利用该吸水性树脂组合物的吸收体和吸收性物品。

附图说明

[0013] 图1为4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量的测定装置的示意图。

图2为凝胶强度的测定中使用的测定装置的示意图。

具体实施方式

[0014] 在本说明书中,“包含”是指也包括“实质上由…构成”以及“由…构成”(The term “comprising”includes“consisting essentially of”and”consisting of”.)。另外,在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸或甲基丙烯酸”,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯”。应予说明,“水溶性”是指在25℃下在水中显示5质量%以上的溶解性。

[0015] 此外,本说明书中,“～”所连接的数值是指包含“～”的前后的数值作为下限值和上限值的数值范围。在单独记载多个下限值和多个上限值的情况下,能够选择任意的下限值和上限值并以“～”连结。

[0016] 1.吸水性树脂组合物

本发明的吸水性树脂组合物的特征在于,为包含吸水性树脂颗粒和螯合剂的吸水性树脂组合物,吸水性树脂颗粒经过了表面交联处理,螯合剂的铁(III)螯合物稳定常数为16logKML以上且24logKML以下,并且羧基数为4以上且10以下(以下,有时将满足该特性的螯合剂称为“螯合剂A”)。具备这样的特征的本发明的吸水性树脂组合物在卫生材料中兼具通常穿着时的凝胶稳定性和进行了作为废弃处理手段的紫外线照射后对吸水性树脂组合物进行分离处理时的高操作性。以下,对本发明的吸水性树脂组合物进行详细描述。

[0017] (螯合剂)

本发明的吸水性树脂组合物中所含的螯合剂A的铁(III)螯合物稳定常数为16logKML以上且24logKML以下,并且羧基数为4以上且10以下。作为螯合剂的铁(III)螯合物稳定常数,能够利用文献值。

[0018] 从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,螯合剂A的铁(III)螯合物稳定常数优选为16logKML以上,更优选为18logKML以上,进一步优选为19logKML以上,进一步优选为

19.5logKML以上,另外,优选为24logKML以下,更优选为22logKML以下,更优选为21logKML以下,进一步优选为20.4logKML以下,优选的范围为16～24logKML、19～21logKML、19.5～20.4logKML等。

[0019] 另外,本发明的吸水性树脂组合物中所含的螯合剂A的羧基数为4以上且10以下。从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,螯合剂的羧基数优选为4～10,更优选为4～6,进一步优选为4～5,进一步优选为4。

[0020] 作为本发明的吸水性树脂组合物中所含的螯合剂A,作为优选的具体例,可举出乙二胺-N,N′-二琥珀酸、二醇醚二胺四乙酸等。螯合剂A可以以盐的形态存在。作为盐,可举出钠盐、钾盐等。本发明的吸水性树脂组合物中所含的螯合剂可以仅为1种,也可以为2种以上。另外,在本发明的吸水性树脂组合物中,可以包含与螯合剂A不同的其它螯合剂(即,不满足铁(III)螯合物稳定常数为16logKML以上且24logKML以下,并且羧基数为4以上且10以下的特性的螯合剂),也可以不包含。作为其它螯合剂,能够使用在吸水性树脂中添加的公知的螯合剂。从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,本发明的吸水性树脂组合物所含的螯合剂中,螯合剂A的比例,可举出优选为60质量%以上,更优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上,进一步优选为95质量%以上,进一步优选为100质量%(即本发明的吸水性树脂组合物中所含的螯合剂仅为螯合剂A)。

[0021] 本发明的吸水性树脂组合物中,相对于吸水性树脂颗粒100质量份,螯合剂A的含量优选为0.001质量份以上,更优选为0.01质量份以上,另外,优选为2质量份以下,更优选为1质量份以下,优选范围为0.001～2质量份、0.01～1质量份等。

[0022] 螯合剂A优选存在于经表面交联处理的吸水性树脂颗粒的表面和内部中的至少一者,更优选至少存在于表面。例如,通过将经表面交联处理的吸水性树脂颗粒与螯合剂A以固相的状态混合,能够使螯合剂A以能够表现出本发明的效果的程度存在于经表面交联处理的吸水性树脂颗粒的表面。另外,也可以在使螯合剂A溶解或分散于水性液这样的液态介质中的状态下,与经表面交联处理的吸水性树脂颗粒混合来制备本发明的吸水性树脂组合物。另外,经表面交联处理的吸水性树脂颗粒的内部可以含有螯合剂A。

[0023] 接着,对本发明的吸水性树脂组合物所含的吸水性树脂颗粒进行详细说明。

[0024] (吸水性树脂颗粒)

本发明的吸水性树脂组合物所含的吸水性树脂颗粒由将水溶性烯键式不饱和单体的聚合物交联而成的物质,即具有源自水溶性烯键式不饱和单体的结构单元的交联聚合物构成。另外,吸水性树脂颗粒经过了表面交联处理。应予说明,关于表面加工处理的方法,例如能够采用后述的＜表面交联工序＞中记载的方法。

[0025] 从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,吸水性树脂颗粒的生理盐水保水量优选为20g/g以上,更优选为25g/g以上,进一步优选为30g/g以上,另外,优选为60g/g以下,更优选为55g/g以下,进一步优选为50g/g以下,优选的范围为25～60g/g、30～50g/g等。

[0026] 另外,从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,吸水性树脂颗粒在4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量优选为5ml/g以上,更优选为10ml/g以上,进一步优选为15ml/g以上,另外,优选为40ml/g以下,更优选为35ml/g以下,进一步优选为30ml/g以下,优选的范围为5～40ml/g、10～30ml/g等。

[0027] 吸水性树脂颗粒的生理盐水保水量和4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量分别为通

过实施例中记载的方法测定的值。

[0028] 吸水性树脂通常为颗粒状。从避免吸收性物品中的局部吸收并且适当地发挥本发明的效果的观点出发,吸水性树脂颗粒的中值粒径优选为150μm以上、200μm以上、250μm以上、280μm以上、300μm以上或350μm以上。另外,从使吸收性物品中的触感舒适并且适当地发挥本发明的效果的观点出发,中值粒径优选为850μm以下、600μm以下、550μm以下、500μm以下、450μm以下或400μm以下。即,中值粒径优选为150～850μm,更优选为200～600μm,进一步优选为250～500μm,进一步优选为300～450μm,更进一步优选为320～400μm。另外,对于本发明的吸水性树脂组合物,中值粒径优选为150～850μm,更优选为200～600μm,进一步优选为250～500μm,进一步优选为300～450μm,更进一步优选为320～400μm。

[0029] 应予说明,吸水性树脂颗粒除了各自由单一的颗粒构成的形态以外,也可以是微细的颗粒(一次颗粒)凝聚的形态(二次颗粒)。作为一次颗粒的形状,可举出大致球状、不规则形状的破碎状、板状等。在为通过反相悬浮聚合而制造的一次颗粒的情况下,可举出如正球状、椭圆球状等那样具有圆滑的表面形状的大致球状的单颗粒形状。

[0030] 吸水性树脂颗粒的中值粒径能够使用JIS标准筛进行测定,具体而言,是通过实施例中记载的方法测定的值。

[0031] 水溶性烯键式不饱和单体的聚合方法可使用作为代表性聚合法的水溶液聚合法、乳液聚合法、反相悬浮聚合法等。在水溶液聚合法中,将水溶性烯键式不饱和单体水溶液根据需要一边搅拌,一边加热,由此进行聚合。另外,在反相悬浮聚合法中,将水溶性烯键式不饱和单体在烃分散介质中,在搅拌下加热,由此进行聚合。

[0032] 关于吸水性树脂颗粒,下面说明其制造方法的一个例子。

[0033] 作为吸水性树脂颗粒的制造方法的具体例,可举出在使水溶性烯键式不饱和单体在烃分散介质中进行反相悬浮聚合来制造吸水性树脂颗粒的方法中,具有在自由基聚合引发剂存在下进行聚合的工序,以及对由聚合得到的含水凝胶状物在表面交联剂存在下进行表面交联的工序的制造方法。应予说明,在本发明的吸水性树脂颗粒的制造方法中,可以根据需要,在水溶性烯键式不饱和单体中添加内部交联剂而形成具有内部交联结构的含水凝胶状物。

[0034] ＜聚合工序＞

[水溶性烯键式不饱和单体]

作为水溶性烯键式不饱和单体,例如可举出(甲基)丙烯酸(本说明书中,将“丙烯酸”和“甲基丙烯酸”一并表述为“(甲基)丙烯酸”,以下相同)及其盐;2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸及其盐;(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯酸-2-羟乙酯、N-羟甲基(甲基)丙烯酰胺、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯等非离子性单体;N,N-二乙基氨基乙基(甲基)丙烯酸酯、N,N-二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酸酯、二乙基氨基丙基(甲基)丙烯酰胺等含氨基不饱和单体及其季铵化物等。这些水溶性烯键式不饱和单体中,从工业上容易获得等观点出发,优选(甲基)丙烯酸或其盐、(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺,更优选(甲基)丙烯酸及其盐。应予说明,这些水溶性烯键式不饱和单体可以单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0035] 其中,丙烯酸及其盐已被广泛用作吸水性树脂颗粒的原材料,这些丙烯酸和/或其盐中,也有时共聚上述其他水溶性烯键式不饱和单体而使用。此时,丙烯酸和/或其盐相对

于总水溶性烯键式不饱和单体,优选使用70～100摩尔%作为主要的水溶性烯键式不饱和单体。

[0036] 水溶性烯键式不饱和单体可以以水溶液的状态分散在烃分散介质中,供于反相悬浮聚合。水溶性烯键式不饱和单体通过形成水溶液,能够提高在烃分散介质中的分散效率。作为该水溶液中的水溶性烯键式不饱和单体的浓度,优选为20质量%～饱和浓度以下的范围。另外,作为水溶性烯键式不饱和单体的浓度,更优选为55质量%以下,进一步优选为50质量%以下,更进一步优选为45质量%以下。另一方面,作为水溶性烯键式不饱和单体的浓度,更优选为25质量%以上,进一步优选为30质量%以上,更进一步优选为35质量%以上。

[0037] 水溶性烯键式不饱和单体在如(甲基)丙烯酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸等那样具有酸基的情况下,也可以根据需要使用其酸基预先被碱性中和剂中和的单体。作为这样的碱性中和剂,可举出氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钾、碳酸钾等碱金属盐;氨等。另外,为了简便中和操作,这些碱性中和剂可以制成水溶液的状态使用。应予说明,上述的碱性中和剂可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0038] 作为利用碱性中和剂的水溶性烯键式不饱和单体的中和度,作为相对于水溶性烯键式不饱和单体所具有的全部的酸基的中和度,优选为10～100摩尔%,更优选为30～90摩尔%,进一步优选为50～85摩尔%,更进一步优选为70～80摩尔%。

[0039] [自由基聚合引发剂]

作为该聚合工序中添加的自由基聚合引发剂,例如可举出:过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠等过硫酸盐类,过氧化甲基乙基酮、过氧化甲基异丁基酮、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基异丙苯、过氧化乙酸叔丁酯、过氧化异丁酸叔丁酯、过氧化新戊酸叔丁酯、过氧化氢等过氧化物类,以及2,2′-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐、2,2′-偶氮双[2-(N-苯基脒基)丙烷]二盐酸盐、2,2′-偶氮双[2-(N-烯丙基脒基)丙烷]二盐酸盐、2,2′-偶氮双{2-[1-(2-羟基乙基)-2-咪唑啉-2-基]丙烷}二盐酸盐、2,2′-偶氮双{2-甲基-N-[1,1-双(羟基甲基)-2-羟基乙基]丙酰胺}、2,2′-偶氮双[2-甲基-N-(2-羟基乙基)-丙酰胺]、4,4′-偶氮双(4-氰基戊酸)等偶氮化合物等。这些自由基聚合引发剂中,从获得容易且容易操作的观点出发,优选举出过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠和2,2′-偶氮双(2-脒基丙烷)二盐酸盐。这些自由基聚合引发剂可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。另外,上述自由基聚合引发剂也可与亚硫酸钠、亚硫酸氢钠、硫酸亚铁、以及L-抗坏血酸等还原剂并用,作为氧化还原聚合引发剂使用。

[0040] 作为自由基聚合引发剂的使用量,例如,相对于水溶性烯键式不饱和单体1摩尔,可举出0.00005～0.01摩尔。通过满足这种使用量,能够避免急剧的聚合反应发生,并使聚合反应在适当的时间终止。

[0041] [内部交联剂]

作为内部交联剂,可举出能够交联所使用的水溶性烯键式不饱和单体的聚合物的交联剂,例如,可举出使(聚)乙二醇["(聚)"的表达表示有"聚"的前缀的情况和没有"聚"的情况。以下同样]、(聚)丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、三羟甲基丙烷、(聚)甘油等二醇、三醇等多元醇类与(甲基)丙烯酸、马来酸、富马酸等不饱和酸反应而得到的不饱和聚酯类;N,N-亚甲基双丙烯酰胺等双丙烯酰胺类;使聚环氧化物与(甲基)丙烯酸反应而得到的二(甲基)丙烯酸酯类或三(甲基)丙烯酸酯类;使甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等多

异氰酸酯与(甲基)丙烯酸羟基乙酯反应而得到的二(甲基)丙烯酸氨基甲酸酯类;烯丙基化淀粉、烯丙基化纤维素、邻苯二甲酸二烯丙酯、N,N′,N″-三烯丙基异氰脲酸酯、二乙烯基苯等具有2个以上聚合性不饱和基团的化合物;(聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)丙二醇二缩水甘油醚、(聚)甘油二缩水甘油醚等二缩水甘油基化合物、三缩水甘油基化合物等多缩水甘油基化合物;表氯醇、表溴醇、α-甲基表氯醇等表卤醇化合物;2,4-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等异氰酸酯化合物等具有2个以上反应性官能团的化合物;3-甲基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-乙基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-丁基-3-氧杂环丁烷甲醇、3-甲基-3-氧杂环丁烷乙醇、3-乙基-3-氧杂环丁烷乙醇、3-丁基-3-氧杂环丁烷乙醇等氧杂环丁烷化合物等。这些内部交联剂中,优选使用多缩水甘油基化合物,更优选使用二缩水甘油醚化合物,优选使用(聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)丙二醇二缩水甘油醚、(聚)甘油二缩水甘油醚。这些内部交联剂可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0042] 作为内部交联剂的使用量,相对于水溶性烯键式不饱和单体1摩尔,优选为0.000001～0.02摩尔,更优选为0.00001～0.01摩尔,进一步优选为0.00001～0.005摩尔,更进一步优选为0.00005～0.002摩尔。

[0043] [烃分散介质]

作为烃分散介质,例如可举出:正己烷、正庚烷、2-甲基已烷、3-甲基已烷、2,3-二甲基戊烷、3-乙基戊烷、正辛烷等碳原子数6～8的脂肪族烃;环己烷、甲基环己烷、环戊烷、甲基环戊烷、反式-1,2-二甲基环戊烷、顺式-1,3-二甲基环戊烷、反式-1,3-二甲基环戊烷等脂环族烃;苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃等。这些烃分散介质中,从工业上容易获得、品质稳定且廉价的观点出发,适宜使用正己烷、正庚烷、环己烷。这些烃分散介质可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。应予说明,作为烃分散介质的混合物的例子,即使使用Exxsol庚烷(Exxon Mobil公司制造:含有庚烷及其异构体的烃75～85质量%)等市售品,也能够得到适宜的结果。

[0044] 作为烃分散介质的使用量,从均匀地分散水溶性烯键式不饱和单体、容易控制聚合温度的观点出发,相对于第一阶段的水溶性烯键式不饱和单体100质量份,优选为100～1500质量份,更优选为200～1400质量份。应予说明,如后所述,反相悬浮聚合是以1阶段(单阶段)或2阶段以上的多阶段进行的,上述的第一阶段的聚合是指单阶段聚合或多阶段聚合中的第一阶段的聚合反应(以下也同样)。

[0045] [分散稳定剂]

(表面活性剂)

在反相悬浮聚合中,为了提高水溶性烯键式不饱和单体在烃分散介质中的分散稳定性,也能够使用分散稳定剂。作为该分散稳定剂,能够使用表面活性剂。

[0046] 作为表面活性剂,能够使用例如,蔗糖脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸酯、脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯脱水山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯甘油脂肪酸酯、山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯山梨醇脂肪酸酯、聚氧乙烯烷基醚、聚氧乙烯烷基苯基醚、聚氧乙烯蓖麻油、聚氧乙烯氢化蓖麻油、烷基烯丙基甲醛缩合聚氧乙烯醚、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物、聚氧乙烯聚氧丙烯烷基醚、聚乙二醇脂肪酸酯、烷基葡糖苷、N-烷基葡糖酰胺、聚氧乙烯脂肪酸酰胺、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基醚的磷酸酯、聚氧乙烯烷基烯丙基醚的磷酸酯等。这些表面活性剂中,从单体的分散稳定性方面出发,特别优选使用脱水山梨醇脂肪酸酯、聚甘油脂肪酸

酯、蔗糖脂肪酸酯。这些表面活性剂可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0047] 作为表面活性剂的使用量,相对于第一阶段的水溶性烯键式不饱和单体100质量份,优选为0.1～30质量份,更优选为0.3～20质量份。

[0048] (高分子系分散剂)

另外,作为反相悬浮聚合中使用的分散稳定剂,可以与上述的表面活性剂一起,并用高分子系分散剂。

[0049] 作为高分子系分散剂,例如,可举出马来酸酐改性聚乙烯、马来酸酐改性聚丙烯、马来酸酐改性乙烯-丙烯共聚物、马来酸酐改性EPDM(乙烯-丙烯-二烯三元共聚物)、马来酸酐改性聚丁二烯、马来酸酐-乙烯共聚物、马来酸酐-丙烯共聚物、马来酸酐-乙烯-丙烯共聚物、马来酸酐-丁二烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、氧化型聚乙烯、氧化型聚丙烯、氧化型乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物、乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素等。这些高分子系分散剂中,从单体分散稳定性方面出发,特别优选使用马来酸酐改性聚乙烯、马来酸酐改性聚丙烯、马来酸酐改性乙烯-丙烯共聚物、马来酸酐-乙烯共聚物、马来酸酐-丙烯共聚物、马来酸酐-乙烯-丙烯共聚物、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯共聚物、氧化型聚乙烯、氧化型聚丙烯、氧化型乙烯-丙烯共聚物。这些高分子系分散剂可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0050] 作为高分子系分散剂的使用量,相对于第一阶段的水溶性烯键式不饱和单体100质量份,优选为0.1～30质量份,更优选为0.3～20质量份。

[0051] [其它成分]

在吸水性树脂颗粒的制造方法中,可以根据需要向包含水溶性烯键式不饱和单体的水溶液中添加其他成分,进行反相悬浮聚合。作为其他成分,能够添加增稠剂、链转移剂等各种添加剂。

[0052] 作为一例,能够对包含水溶性烯键式不饱和单体的水溶液添加增稠剂,进行反相悬浮聚合。通过这样添加增稠剂而调节水溶液粘度,能够控制反相悬浮聚合中得到的中值粒径。

[0053] 作为增稠剂,能够使用例如:羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、甲基纤维素、羧甲基纤维素、聚丙烯酸、聚丙烯酸(部分)中和物、聚乙二醇、聚丙烯酰胺、聚乙烯亚胺、糊精、海藻酸钠、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚环氧乙烷等。需要说明的是,如果聚合时的搅拌速度相同,则存在水溶性烯键式不饱和单体水溶液的粘度越高,所得到的颗粒的一次颗粒和/或二次颗粒越大的趋势。

[0054] [反相悬浮聚合]

在进行反相悬浮聚合时,例如,使包含水溶性烯键式不饱和单体的单体水溶液在分散稳定剂存在下分散在烃分散介质中。此时,如果是开始聚合反应之前,则分散稳定剂(表面活性剂或高分子系分散剂)的添加时期在单体水溶液添加之前或之后都可以。

[0055] 其中,从容易降低得到的吸水性树脂颗粒中残留的烃分散介质量的观点出发,优选在分散有高分子系分散剂的烃分散介质中,使单体水溶液分散后,进而使表面活性剂分散后进行聚合。

[0056] 这样的反相悬浮聚合可以1阶段或2阶段以上的多阶段进行。另外,从提高生产率的观点出发,优选以2～3阶段进行。

[0057] 当以2阶段以上的多阶段进行反相悬浮聚合时,在进行第一阶段反相悬浮聚合之后,在由第一阶段聚合反应得到的反应混合物中添加水溶性烯键式不饱和单体并进行混合,以与第一阶段相同的方法进行第二阶段以后的反相悬浮聚合即可。在第二阶段以后的各阶段的反相悬浮聚合中,优选除了水溶性烯键式不饱和单体之外,将自由基聚合引发剂以在第二阶段以后的各阶段的反相悬浮聚合时添加的水溶性烯键式不饱和单体的量作为基准,在上述的各成分相对于水溶性烯键式不饱和单体的摩尔比的范围内添加,进行反相悬浮聚合。应予说明,在第二阶段以后的聚合中,根据需要,也可以将内部交联剂添加到水溶性烯键式不饱和单体中。

[0058] 作为聚合反应的反应温度,从使聚合迅速地进行、缩短聚合时间,从而提高经济性,并且容易地除去聚合热而使反应顺利进行的观点出发,优选为20～110℃、更优选为40～90℃。

[0059] ＜表面交联工序＞

接着,本发明的吸水性树脂颗粒通过对具有将水溶性烯键式不饱和单体聚合而得到的内部交联结构的含水凝胶状物添加表面交联剂进行交联(表面交联反应)而得到。该表面交联反应优选在水溶性烯键式不饱和单体聚合后以后在表面交联剂的存在下进行。这样,在聚合后以后,对具有内部交联结构的含水凝胶状物实施表面交联反应,从而能够提高吸水性树脂颗粒的表面附近的交联密度,得到提高了载荷下吸水能力等各性能的吸水性树脂颗粒。

[0060] 作为表面交联剂,可举出具有2个以上反应性官能团的化合物。例如可举出:乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、二乙二醇、三乙二醇、三羟甲基丙烷、甘油、聚氧乙二醇、聚氧丙二醇、聚甘油等多元醇类;(聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)甘油二缩水甘油醚、(聚)甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、(聚)丙二醇聚缩水甘油醚、(聚)甘油聚缩水甘油醚等多缩水甘油基化合物;表氯醇、表溴醇、α-甲基表氯醇等卤代环氧化合物;2,4-甲苯二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等异氰酸酯化合物;3-甲基-3-羟甲基氧杂环丁烷、3-乙基-3-羟甲基氧杂环丁烷、3-丁基-3-羟甲基氧杂环丁烷、3-甲基-3-羟乙基氧杂环丁烷、3-乙基-3-羟乙基氧杂环丁烷、3-丁基-3-羟乙基氧杂环丁烷等氧杂环丁烷化合物;1,2-亚乙基双噁唑啉等噁唑啉化合物;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-羟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、1,3-二噁烷-2-酮、4-甲基-1,3-二噁烷-2-酮、4,6-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮、1,3-二氧戊环-2-酮等碳酸酯化合物(例如碳酸亚烷基酯);双[N,N-二(β-羟乙基)]己二酰胺等羟烷基酰胺化合物。这些表面交联剂中,优选(聚)乙二醇二缩水甘油醚、(聚)甘油二缩水甘油醚、(聚)甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、(聚)丙二醇聚缩水甘油醚、(聚)甘油聚缩水甘油醚等多缩水甘油基化合物;碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、4,5-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4,4-二甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-乙基-1,3-二氧戊环-2-酮、4-羟甲基-1,3-二氧戊环-2-酮、1,3-二噁烷-2-酮、4-甲基-1,3-二噁烷-2-酮、4,6-二甲基-1,3-二噁烷-2-酮、1,3-二氧戊环-2-酮等碳酸酯化合物(例如碳酸亚烷基酯)。这些表面交联剂可以单独使用,也可以将2种以上组合使用。

[0061] 作为表面交联剂的使用量,相对于聚合中使用的水溶性烯键式不饱和单体的总量1摩尔,优选为0.00001～0.01摩尔,更优选为0.00005～0.005摩尔,进一步优选为0.0001～

0.002摩尔。

[0062] 作为表面交联剂的添加方法,可以将表面交联剂以原样添加或作为水溶液添加,根据需要,也可以以使用亲水性有机溶剂作为溶剂的溶液的形式添加。作为亲水性有机溶剂,例如可举出:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等低级醇类;丙酮、甲基乙基酮等酮类;二乙醚、二噁烷、四氢呋喃等醚类;N,N-二甲基甲酰胺等酰胺类;二甲亚砜等亚砜类等。这些亲水性有机溶剂可以单独使用,也可以将2种以上组合使用,或者与水形成混合溶剂使用。

[0063] 作为表面交联剂的添加时期,只要是水溶性烯键式不饱和单体的聚合反应几乎全部结束后即可,相对于水溶性烯键式不饱和单体100质量份,优选在1~400质量份的范围的水分存在下添加,更优选在5~200质量份的范围的水分存在下添加,进一步优选在10~100质量份的范围的水分存在下添加,更进一步优选在20~60质量份的范围的水分存在下添加。应予说明,水分的量是指反应体系中所含的水分与添加表面交联剂时根据需要使用的水分的合计量。

[0064] 作为表面交联反应中的反应温度,优选为50~250℃,更优选为60~180℃,进一步优选为60~140℃,更进一步优选为70~120℃。另外,作为表面交联反应的反应时间,优选为1~300分钟,更优选为5~200分钟。

[0065] <干燥工序>

进行上述反相悬浮聚合后,可以包含通过从外部施加热等能量,利用蒸馏除去水、烃分散介质等的干燥工序。在从反相悬浮聚合后的含水凝胶中进行脱水的情况下,将烃分散介质中分散有含水凝胶的体系加热,由此将水和烃分散介质利用共沸蒸馏暂时蒸馏除去到体系外。此时,如果仅将蒸馏除去的烃分散介质返送回体系内,则可以进行连续共沸蒸馏。这种情况下,干燥中的体系内的温度维持在与烃分散介质共沸的温度以下,因此从不易使树脂劣化等观点出发是优选的。接着,通过蒸馏除去水和烃分散介质,得到吸水性树脂颗粒。通过控制该聚合后的干燥工序的处理条件而调整脱水量,能够控制得到的吸水性树脂颗粒的各性能。

[0066] 在干燥工序中,利用蒸馏的干燥处理可以在常压下进行,也可以在减压下进行。另外,从提高干燥效率的观点出发,也可以在氮气等气流下进行。在常压下进行干燥处理的情况下,作为干燥温度,优选为70~250℃,更优选为80~180℃,进一步优选为80~140℃,更进一步优选为90~130℃。另外,在减压下进行干燥处理的情况下,作为干燥温度,优选为40~160℃,更优选为50~110℃。

[0067] 通过本发明的制造方法得到的吸水性树脂颗粒的含水率优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为10质量%以下,优选的范围为1~10质量%等。

[0068] 应予说明,在通过反相悬浮聚合进行单体的聚合后进行利用表面交联剂的表面交联工序的情况下,在该表面交联工序结束后,进行上述的利用蒸馏的干燥工序。或者,也可以同时进行表面交联工序和干燥工序。

[0069] 本发明的吸水性树脂组合物可以含有与目的相应的添加剂。作为这样的添加剂,可举出无机粉末、表面活性剂、氧化剂、还原剂、自由基链抑制剂、抗氧化剂、抗菌剂等。例如,通过相对于吸水性树脂颗粒100质量份添加0.05~5质量份的非晶态二氧化硅作为无机粉末,能够进一步提高吸水性树脂组合物的流动性。应予说明,所述添加剂优选为亲水性或水溶性。

[0070] 在本发明的吸水性树脂组合物中,吸水性树脂颗粒(不包括添加剂)的含有率优选为70质量%以上,更优选为80质量%以上,进一步优选为90质量%以上。

[0071] 从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,吸水性树脂组合物的生理盐水保水量优选为25g/g以上,更优选为30g/g以上,另外,优选为60g/g以下,更优选为55g/g以下,进一步优选为50g/g以下,优选的范围为25～60g/g、30～50g/g等。

[0072] 另外,从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,吸水性树脂组合物在4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量优选为5ml/g以上,更优选为10ml/g以上,进一步优选为15ml/g以上,另外,优选为40ml/g以下,更优选为35ml/g以下,进一步优选为30ml/g以下,优选的范围为5～40ml/g、10～30ml/g等。

[0073] 吸水性树脂组合物的生理盐水保水量和4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量分别是通过实施例中记载的方法测定的值。

[0074] 另外,从更适当地发挥本发明的效果的观点出发,吸水性树脂组合物的基于涡流(vortex)法的吸水速度优选为60秒以下,更优选为50秒以下,进一步优选为40秒以下,另外,优选为1秒以上,更优选为3秒以上,进一步优选为10秒以上,优选的范围为1～60秒、3～40秒等。

[0075] 基于涡流(vortex)法的吸水性树脂组合物的吸水速度是通过实施例中记载的方法测定的值。

[0076] 另外,本发明的吸水性树脂组合物通过实施例中记载的方法评价的“劣化试验后的1小时溶出可溶成分”优选为20质量%以下,更优选为14质量%以下,另外,优选为0质量%以上,更优选为1质量%以上,优选的范围为0～20质量%、1～14质量%等。

[0077] 另外,从通常穿着卫生材料时的凝胶稳定性的观点出发,本发明的吸水性树脂组合物通过实施例中记载的方法评价的“凝胶强度的初始值”优选为5000N/m^2以上,更优选为6000N/m^2以上,进一步优选为6500N/m^2以上。应予说明,关于该凝胶强度的初始值的上限,例如为20000N/m^2。

[0078] 另外,从通常穿着卫生材料时的凝胶稳定性的观点出发,本发明的吸水性树脂组合物通过实施例中记载的方法评价的“37℃下静置14小时后的凝胶强度”优选为4000N/m^2以上,更优选为4500N/m^2以上,进一步优选为5000N/m^2以上。应予说明,关于该凝胶强度的上限,例如为20000N/m^2。

[0079] 另外,从通常穿着卫生材料时的凝胶稳定性的观点出发,本发明的吸水性树脂组合物通过实施例中记载的方法评价的“凝胶强度变化度”优选为40%以下,更优选为35%以下,进一步优选为30%以下。应予说明,该凝胶强度变化度的下限例如为0%。

[0080] 另外,从进行紫外线照射作为废弃处理手段后从卫生材料中分离处理吸水性树脂组合物时的操作性的观点出发,本发明的吸水性树脂组合物通过实施例中记载的方法评价的“37℃下静置14小时、进而进行紫外线照射后的凝胶强度”优选为7000N/m^2以下,更优选为6000N/m^2以下,进一步优选为4000N/m^2以下,另外,优选为0N/m^2以上,更优选为500N/m^2以上,更优选为1000N/m^2以上。

[0081] 另外,从进行紫外线照射作为废弃处理手段后从卫生材料中分离处理吸水性树脂组合物时的操作性的观点出发,本发明的吸水性树脂组合物通过实施例中记载的方法评价的“UV照射后的凝胶强度变化度”优选为40%以上,更优选为45%以上,进一步优选为50%

以上,另外,优选为100%以下,更优选为95%以下,进一步优选为90%以下。优选的范围为40～100质量%、40～90质量%等。

[0082] 本发明的吸水性树脂组合物的制造方法没有特别限制,能够通过具备以下工序的吸水性树脂组合物的制造方法来适当地制造,所述工序为混合表面交联前的所述吸水性树脂颗粒与所述螯合剂的工序、和/或、混合表面交联后的所述吸水性树脂颗粒与所述螯合剂的工序。即,混合吸水性树脂颗粒与螯合剂的工序可以是将表面交联前的吸水性树脂颗粒与螯合剂混合,然后进行吸水性树脂颗粒的表面交联处理,也可以是在吸水性树脂颗粒的表面交联处理后进行将吸水性树脂颗粒与螯合剂混合的工序,还可以是将表面交联前的吸水性树脂颗粒与螯合剂混合,然后进行吸水性树脂颗粒的表面交联处理,进而进行将表面交联处理后的吸水性树脂颗粒与螯合剂混合的工序。关于吸水性树脂颗粒和螯合剂,如上所述。

[0083] 另外,如上所述,吸水性树脂颗粒与螯合剂的混合例如能够通过将它们以固相状态混合而适当地进行。

[0084] 2.吸收体、吸收性物品

本发明的吸水性树脂组合物构成例如在生理用品、纸尿布等卫生材料中使用的吸收体,适用于包含上述吸收体的吸收性物品。

[0085] 在此,使用了本发明的吸水性树脂组合物的吸收体包含本发明的吸水性树脂组合物。吸收体可以进一步包含亲水性纤维。作为吸收体的构成,可举出将吸水性树脂组合物固定于无纺布上或多个无纺布之间的形态的片状结构体、通过将吸水性树脂组合物与亲水性纤维以成为均匀的组成的方式混合而得到的混合分散体、在层状亲水性纤维之间夹持有吸水性树脂组合物的夹层结构体、用薄纸包住吸水性树脂组合物和亲水性纤维而成的结构体等。应予说明,吸收体中可以配合其它成分,例如用于提高吸收体的形态保持性能的热熔接性合成纤维、热熔粘接剂、粘接性乳液等粘接性粘合剂。

[0086] 作为吸收体中的吸水性树脂组合物的含有率,优选为5～100质量%,更优选为10～95质量%,进一步优选为20～90质量%,更进一步优选为30～80质量%。

[0087] 作为亲水性纤维,可举出从木材获得的棉状纸浆、机械纸浆、化学纸浆、半化学纸浆等纤维素纤维,人造丝、醋酸纤维素等人造纤维素纤维,包含经亲水化处理的聚酰胺、聚酯、聚烯烃等合成树脂的纤维等。亲水性纤维的平均纤维长度通常为0.1～10㎜,或为0.5～5㎜。

[0088] 可以通过将使用了本发明的吸水性树脂组合物的吸收体保持在液体可通过的透液性片材(顶部片材)和液体不能通过的非透液性片材(背部片材)之间,从而制成本发明的吸收性物品。透液性片材配置在与身体接触的一侧,非透液性片材配置在与身体接触的相反侧。

[0089] 作为透液性片材,可举出由聚乙烯、聚丙烯、聚酯等纤维构成的热风型、纺粘型、化学键合型、针刺型等无纺布以及多孔质的合成树脂片材等。另外,作为非透液性片材,可举出由聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等树脂构成的合成树脂膜等。

实施例

[0090] 以下,示出实施例和比较例,详细地说明本发明。但是本发明并不限定于实施例。

[0091] 应予说明,下述制造例中所得到的吸水性树脂颗粒、实施例和比较例中所得到的

吸水性树脂组合物通过以下各种试验进行评价。应予说明,在没有特别说明的情况下,测定在温度25±2℃、湿度50±10%的环境下实施。

[0092] [吸水性树脂颗粒的制造]

<制造例1>

作为回流冷却器、滴液漏斗、氮气导入管、以及搅拌器,准备了具备以2段具有翼径为5cm的4枚倾斜桨翼的搅拌翼的内径11cm、2L容积的圆底圆筒型可分离式烧瓶。在该烧瓶中,取作为烃分散介质的正庚烷293g,添加作为高分子系分散剂的马来酸酐改性乙烯-丙烯共聚物(三井化学株式会社,HI-WAX 1105A)0.736g,边搅拌边升温至80℃,溶解分散剂后,冷却至50℃。另一方面,在内容积300mL的烧杯中,取作为水溶性烯键式不饱和单体的80.5质量%的丙烯酸水溶液92.0g(1.03摩尔),一边用冰水冷却,一边滴加20.9质量%的氢氧化钠水溶液147.7g,进行75摩尔%的中和后,加入作为增稠剂的羟基乙基纤维素0.092g(住友精化株式会社,HEC AW-15F)、作为水溶性自由基聚合剂的过硫酸钾0.0736g(0.272毫摩尔)、作为内部交联剂的乙二醇二缩水甘油醚0.010g(0.057毫摩尔)并溶解,制备第一阶段的水性液。然后,将上述制备的水性液添加到可分离式烧瓶中,搅拌10分钟后,在20mL-管形瓶中,进一步添加在正庚烷6.62g中加热溶解有作为表面活性剂的HLB3的蔗糖硬脂酸酯(三菱化学食品株式会社,Ryoto Sugar Ester S-370)0.736g的表面活性剂溶液,一边将搅拌器的转速设为550rpm进行搅拌,一边将体系内用氮气充分置换后,将烧瓶浸渍于70℃的水浴中进行升温,进行60分钟聚合,由此得到第一阶段的聚合浆液。

[0093] 另一方面,在另一内容积500mL的烧杯中,取作为水溶性烯键式不饱和单体的80.5质量%的丙烯酸水溶液128.8g(1.43摩尔),一边用冰水冷却,一边滴加27质量%的氢氧化钠水溶液159.0g,进行75摩尔%的中和后,加入作为水溶性自由基聚合引发剂的过硫酸钾0.103g(0.381毫摩尔)、作为内部交联剂的乙二醇二缩水甘油醚0.0116g(0.067毫摩尔)并溶解,制备第二阶段的水性液。

[0094] 一边将搅拌机的转速设为1000rpm进行搅拌,一边将上述的可分离式烧瓶体系内冷却至27℃后,将上述第二阶段的水性液的总量添加至第一阶段的聚合浆料液中,将体系内用氮气置换30分钟后,再次将烧瓶浸渍于70℃的水浴中进行升温,进行60分钟聚合反应,得到含水凝胶聚合物。

[0095] 然后,将烧瓶浸渍于设定为125℃的油浴中,通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流,一边将251.7g的水排出至体系外。然后,向烧瓶中添加作为表面交联剂的2质量%的乙二醇二缩水甘油醚水溶液4.42g(0.507毫摩尔),在83℃下保持2小时。

[0096] 然后,在125℃下使正庚烷蒸发并干燥,进而使其通过网眼850μm的筛,由此得到吸水性树脂颗粒(1)220.2g。吸水性树脂颗粒(1)的生理盐水的保水量为40g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为15mL/g,含水率为8质量%,中值粒径为370μm。

[0097] [吸水性树脂组合物的制造]

<实施例1>

相对于制造例1中得到的吸水性树脂颗粒(1)100质量份,直接以粉体的形式添加作为螯合剂的乙二胺-N,N′-二琥珀酸(EDDS·4H、铁(III)螯合物稳定常数:20.1[logKML],分子内的羧基数:4)0.1质量份,使用明和工业株式会社制造的交叉旋转式混合机(cross rotary mixer)混合30分钟(条件、公转转速50rpm、自转转速50rpm),进而相对于吸水性树

脂颗粒(1)100质量份混合0.5质量份的非晶态二氧化硅(立安东化工股份有限公司、Tokusil NP-S),由此得到吸水性树脂组合物(1)。

[0098] ＜实施例2＞

在具备氟树脂制的锚型搅拌翼的内径11cm的圆底圆筒型可分离式烧瓶中量取制造例1中得到的吸水性树脂颗粒(1)20g。接着,一边以300rpm搅拌,一边将在35质量%的乙二胺-N,N′-二琥珀酸三钠(EDDS・3Na,铁(III)螯合物稳定常数:20.1[logKML],分子内的羧基数:4)水溶液0.057g中加入离子交换水0.143g而制备的螯合剂水溶液利用巴斯德吸管(Pasteur pipette)滴加到可分离式烧瓶内,搅拌10分钟,由此得到混合物。将该混合物在100℃下加热30分钟后,进一步相对于吸水性树脂颗粒(1)100质量份混合0.5质量份的非晶态二氧化硅(立安东化工股份有限公司、Tokusil NP-S),从而得到吸水性树脂组合物(2)。

[0099] ＜实施例3＞

实施例1中,使用乙二醇醚二胺四乙酸(GEDTA、铁(III)螯合物稳定常数:20.5[logKML],分子内的羧基数:4)0.1质量份来代替乙二胺-N,N′-二琥珀酸(EDDS・4H)0.1质量份,除此之外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂组合物(3)。

[0100] ＜比较例1＞

在实施例2中,使用45质量%二亚乙基三胺五乙酸五钠(DTPA・5Na、铁(III)螯合物稳定常数:28.6[logKML],分子内的羧基数:5)水溶液0.044g来代替35质量%的乙二胺-N,N′-二琥珀酸三钠(EDDS・3Na)水溶液0.057g,将离子交换水的量从0.143g变更为0.156g而制备的螯合剂水溶液,除此之外,进行与实施例2相同的操作,得到吸水性树脂组合物(4)。

[0101] ＜比较例2＞

在实施例1中,使用乙二胺四亚甲基膦酸・二水合物(EDTMP・$2H_2O$、铁(III)螯合物稳定常数:19.6[logKML],分子内的羧基数:0)0.1质量份来代替乙二胺-N,N′-二琥珀酸(EDDS・4H)0.1质量份,除此之外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂组合物(5)。

[0102] ＜比较例3＞

在实施例1中,使用羟基乙二胺三乙酸(EDTA-OH、铁(III)螯合物稳定常数:19.8[logKML],分子内的羧基数:3)0.1质量份来代替乙二胺-N,N′-二琥珀酸(EDDS・4H)0.1质量份,除此之外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂组合物(6)。

[0103] ＜比较例4＞

在实施例2中,使用40质量%的N-甲基甘氨酸二乙酸三钠(MGDA・3Na、铁(III)螯合物稳定常数:16.5[logKML],分子内的羧基数:3)0.050g来代替35质量%的乙二胺-N,N′-二琥珀酸三钠(EDDS・3Na)水溶液0.057g,将离子交换水的量从0.143g变更为0.150g而制备的螯合剂水溶液,除此之外,进行与实施例2相同的操作,得到吸水性树脂组合物(7)。

[0104] ＜比较例5＞

在实施例2中使用47质量%L-谷氨酸二乙酸四钠(GLDA・4Na、铁(III)螯合物稳定常数:15.2[logKML],分子内的羧基数:4)水溶液0.043g来代替35质量%的乙二胺-N,N′-二琥珀酸三钠(EDDS・3Na)水溶液0.057g,将离子交换水的量从0.143g变更为0.157g而制备的螯合剂水溶液,除此之外,进行与实施例2相同的操作,得到吸水性树脂组合物(8)。

[0105] ＜比较例6＞

在实施例1中,使用亚氨基二琥珀酸(IDS、铁(III)螯合物稳定常数:13.9[logKML],分子内的羧基数:4)0.1质量份来代替乙二胺-N,N′-二琥珀酸(EDDS·4H)0.1质量份,除此之外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂组合物(9)。

[0106] <比较例7>

在实施例2中,使用40质量%聚天冬氨酸钠(分子量2000~3000,铁(III)螯合物稳定常数:18.5[logKML],分子内的羧基数:14以上)水溶液0.050g来代替使用35质量%的乙二胺-N,N′-二琥珀酸三钠(EDDS·3Na)水溶液0.057g,将离子交换水的量从0.143g变更为0.150g而制备的螯合剂水溶液,除此之外,进行与实施例2相同的操作,得到吸水性树脂组合物(10)。

[0107] <比较例8>

在实施例2中,使用50质量%3-羟基-2,2′-亚氨基二琥珀酸四钠(HIDS、铁(III)螯合物稳定常数:15.0[logKML],分子内的羧基数:4)水溶液0.040g来代替使用35质量%的乙二胺-N,N′-二琥珀酸·三钠(EDDS·3Na)水溶液0.057g,将离子交换水的量从0.143g变更为0.160g而制备的螯合剂水溶液,除此之外,进行与实施例2相同的操作,得到吸水性树脂组合物(11)。

[0108] <比较例9>

在实施例1中,使用L(+)-酒石酸二钠二水合物(铁(III)螯合物稳定常数:18.1[logKML],分子内的羧基数:2)0.1质量份来代替使用乙二胺-N,N′-二琥珀酸(EDDS·4H)0.1质量份,除此之外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂组合物(12)。

[0109] <比较例10>

在实施例1中,使用柠檬酸三钠二水合物(铁(III)螯合物稳定常数:11.9[logKML],分子内的羧基数:3)0.1质量份来代替使用乙二胺-N,N′-二琥珀酸(EDDS·4H)0.1质量份,除此之外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂组合物(13)。

[0110] <比较例11>

在实施例1中,使用吡啶-2,6-二羧酸(铁(III)螯合物稳定常数:10.9[logKML],分子内的羧基数:2)0.1质量份来代替使用乙二胺-N,N′-二琥珀酸(EDDS·4H)0.1质量份,除此之外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂组合物(14)。

[0111] <比较例12>

在实施例1中,使用乙二胺四乙酸(EDTA、铁(III)螯合物稳定常数:25.1[logKML],分子内的羧基数:4)0.1质量份来代替使用乙二胺-N,N′-二琥珀酸(EDDS·4H)0.1质量份,除此之外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂组合物(15)。

[0112] <比较例13>

在实施例1中,使用三亚乙基四胺六乙酸(TTHA、铁(III)螯合物稳定常数:26.8[logKML],分子内的羧基数:6)0.1质量份来代替使用乙二胺-N,N′-二琥珀酸(EDDS·4H)0.1质量份,除此之外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂组合物(16)。

[0113] <比较例14>

在实施例1中,使用葡萄糖酸钠(铁(III)螯合物稳定常数:37.2[logKML],分子内的羧基数:1)0.1质量份来代替使用乙二胺-N,N′-二琥珀酸(EDDS·4H)0.1质量份,除此之外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂组合物(17)。

[0114] ＜比较例15＞

实施例1中,使用葡庚糖酸钠二水合物(铁(III)螯合物稳定常数:38.3[logKML],分子内的羧基数:1)0.1质量份来代替使用乙二胺-N,N′-二琥珀酸(EDDS·4H)0.1质量份,除此之外,进行与实施例1相同的操作,得到吸水性树脂组合物(18)。

[0115] ＜实施例4＞

实施例2中,不使用离子交换水,将作为螯合剂水溶液的35质量%的乙二胺-N,N′-二琥珀酸三钠(EDDS·3Na)水溶液的量变更为0.2g使用,除此之外,进行与实施例2相同的操作,得到吸水性树脂组合物(19)。

[0116] ＜实施例5＞

作为回流冷却器、滴液漏斗、氮气导入管、以及搅拌器,准备了具备以2段具有翼径为5cm的4枚倾斜桨翼的搅拌翼的内径11cm、2L容积的圆底圆筒型可分离式烧瓶。在该烧瓶中,取作为烃分散介质的正庚烷293g,添加作为高分子系分散剂的马来酸酐改性乙烯-丙烯共聚物(三井化学株式会社,HI-WAX 1105A)0.736g,边搅拌边升温至80℃,溶解分散剂后,冷却至50℃。另一方面,在内容积300mL的烧杯中,取作为水溶性烯键式不饱和单体的80.5质量%的丙烯酸水溶液92.0g(1.03摩尔),一边用冰水冷却,一边滴加20.9质量%的氢氧化钠水溶液147.7g,进行75摩尔%的中和后,加入作为增稠剂的羟基乙基纤维素0.092g(住友精化株式会社,HEC AW-15F)、作为水溶性自由基聚合剂的过硫酸钾0.0736g(0.272毫摩尔)、作为内部交联剂的乙二醇二缩水甘油醚0.010g(0.057毫摩尔)并溶解,制备第一阶段的水性液。然后,将上述制备的水性液添加到可分离式烧瓶中,搅拌10分钟后,在20mL-管形瓶中,进一步添加在正庚烷6.62g中加热溶解有作为表面活性剂的HLB3的蔗糖硬脂酸酯(三菱化学食品株式会社,Ryoto Sugar Ester S-370)0.736g的表面活性剂溶液,一边将搅拌器的转速设为550rpm进行搅拌,一边将体系内用氮气充分置换后,将烧瓶浸渍于70℃的水浴中进行升温,进行60分钟聚合,由此得到第一阶段的聚合浆液。

[0117] 另一方面,在另一内容积500mL的烧杯中,取作为水溶性烯键式不饱和单体的80.5质量%的丙烯酸水溶液128.8g(1.43摩尔),一边用冰水冷却,一边滴加27质量%的氢氧化钠水溶液159.0g,进行75摩尔%的中和后,加入作为水溶性自由基聚合引发剂的过硫酸钾0.103g(0.381毫摩尔)、作为内部交联剂的乙二醇二缩水甘油醚0.0116g(0.067毫摩尔)并溶解,制备第二阶段的水性液。

[0118] 一边将搅拌机的转速设为1000rpm进行搅拌,一边将上述的可分离式烧瓶体系内冷却至27℃后,将上述第二阶段的水性液的总量添加至第一阶段的聚合浆料液中,将体系内用氮气置换30分钟后,再次将烧瓶浸渍于70℃的水浴中进行升温,进行60分钟聚合反应,得到含水凝胶聚合物。

[0119] 然后,将烧瓶浸渍于设定为125℃的油浴中,通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流,一边将176.6g的水排出至体系外。然后,在搅拌下添加在35质量%的乙二胺-N,N′-二琥珀酸三钠水溶液0.189g中加入离子交换水1.281g而制备的螯合剂水溶液。然后,再次通过正庚烷与水的共沸蒸馏,一边使正庚烷回流,一边将76.4g的水排出至体系外。然后,向烧瓶中添加作为表面交联剂的2质量%的乙二醇二缩水甘油醚水溶液4.42g(0.507毫摩尔),在83℃下保持2小时。

[0120] 然后,在125℃下使正庚烷蒸发并干燥,进而使其通过网眼850μm的筛,由此得到吸

水性树脂颗粒225.7g。相对于得到的吸水性树脂颗粒100质量份,混合0.5质量份的非晶态二氧化硅(立安东化工股份有限公司、Tokusil NP-S),由此得到吸水性树脂组合物(20)226.8g。吸水性树脂组合物(20)的生理盐水的保水量为41g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为11mL/g,含水率为8质量%,中值粒径为361μm。

[0121] ＜实施例6＞

实施例5中,将添加到第二阶段的含水凝胶状聚合物中的35质量%的乙二胺-N,N′-二琥珀酸三钠(EDDS・3Na)水溶液0.189g的量变更为0.063g,以及使用将离子交换水的量从1.281g变更为0.427g而制备的螯合剂水溶液,以及将通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量从76.4g变更为75.5g,除此之外,进行与实施例5相同的操作,得到吸水性树脂组合物(21)231.1g。吸水性树脂组合物(21)的生理盐水的保水量为39g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为19mL/g,含水率为9质量%,中值粒径为372μm。

[0122] ＜比较例16＞

在实施例2中,使用40质量%的N-甲基甘氨酸二乙酸三钠(MGDA・3Na,铁(III)螯合物稳定常数:16.5[logKML],分子内的羧基数:3)水溶液0.175g来代替使用35质量%的乙二胺-N,N′-二琥珀酸三钠(EDDS・3Na)0.057g,将离子交换水的量从0.143g变更为0.025g而制备的螯合剂水溶液,除此之外,进行与实施例2相同的操作,得到吸水性树脂组合物(22)。

[0123] ＜比较例17＞

在比较例16中,不使用离子交换水,将作为螯合剂水溶液的40质量%的N-甲基甘氨酸二乙酸三钠(MGDA・3Na)水溶液的量变更为0.425g使用,除此之外,进行与比较例16相同的操作,得到吸水性树脂组合物(23)。

[0124] ＜实施例7＞

在实施例5中,将通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量从76.4g变更为65.5g,除此之外,进行与实施例5相同的操作,得到吸水性树脂组合物(24)227.9g。吸水性树脂组合物(24)的生理盐水的保水量为35g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为28mL/g,含水率为7质量%,中值粒径为353μm。

[0125] ＜实施例8＞

在实施例5中,将通过正庚烷与水的共沸蒸馏而排出至体系外的水的量从76.4g变更为78.6g,除此之外,进行与实施例5相同的操作,得到吸水性树脂组合物(25)229.2g。吸水性树脂组合物(25)的生理盐水的保水量为46g/g,4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量为10mL/g,含水率为8质量%,中值粒径为351μm。

[0126] [吸水性树脂颗粒的评价]

＜生理盐水保水量＞

将称取了2.0g吸水性树脂颗粒的棉袋(阔幅棉布(cotton broad)60号、宽100mm×长200mm)设置于500mL容量的烧杯内。在装有吸水性树脂颗粒的棉袋中,将0.9质量%氯化钠水溶液(生理盐水)500g以不形成团的方式一次性注入,用橡皮圈将棉袋的上部捆绑,静置30分钟,由此使吸水性树脂颗粒溶胀。将经过30分钟后的棉袋使用以离心力成为167G的方式设定的脱水机(株式会社KOKUSAN制造,产品编号:H-122)进行1分钟脱水后,测定包含脱水后的溶胀凝胶的棉袋的质量Wd(g)。不添加吸水性树脂颗粒而进行相同的操作,测定棉

袋湿润时的空质量We(g),并且根据下式算出生理盐水保水量。

生理盐水保水量(g/g)＝[Wd－We]/2.0

[0127] ＜4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量＞

4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量(载荷下吸水量)使用图1中示出概略的测定装置进行测定。测定是对一种吸水性树脂颗粒进行2次,求出平均值。测定装置具备滴定管部1、夹具3、导管5、架台11、测定台13和放置在测定台13上的测定部4。滴定管部1具有:记载有刻度的滴定管21、将滴定管21上部的开口盖紧的橡胶塞23、连结于滴定管21下部前端的旋塞22、连结于滴定管21下部的空气导入管25和旋塞24。滴定管部1由夹具3固定。平板状的测定台13具有形成于其中央部的直径2mm的贯通孔13a,由高度可变的架台11支撑。测定台13的贯通孔13a与滴定管部1的旋塞22通过导管5连结。导管5的内径为6mm。

[0128] 测定部4具有:有机玻璃制的圆筒31、粘接于圆筒31的一方开口部的聚酰胺网32、以及在圆筒31内沿着上下方向可动的配重33。圆筒31经由聚酰胺网32载置在测定台13上。圆筒31的内径为20mm。聚酰胺网32的网眼为75μm(200目)。配重33的直径为19mm,质量为119.6g,如后所述,能够对均匀地配置在聚酰胺网32上的吸水性树脂颗粒10a施加4.14kPa(0.6psi)的载荷。

[0129] 首先,关闭滴定管部1的旋塞22和旋塞24,将调节为25℃的0.9质量％生理盐水从滴定管21上部的开口注入滴定管21内。接着,用橡胶塞23盖紧滴定管21的上部开口后,打开旋塞22和旋塞24。以气泡不进入的方式,用0.9质量％食盐水50充满导管5内部。调整了测定台13的高度,使得到达贯通孔13a内的0.9质量％食盐水的水面的高度与测定台13的上表面的高度相同。调整后,用滴定管21的刻度读取滴定管21内的0.9质量％盐水50的水面的高度,将其位置作为零点(0秒时刻的读取值)。

[0130] 测定部4中,在圆筒31内的聚酰胺网32上均匀地配置0.10g的吸水性树脂颗粒10a,在吸水性树脂颗粒10a上配置配重33,将圆筒31以其中心部与测定台13中心部的导管口一致的方式设置。读取从吸水性树脂颗粒10a开始吸水来自导管5的生理盐水时起60分钟后的滴定管21内的生理盐水的减少量(即,吸水性树脂颗粒10a吸水的生理盐水量)Wc(mL),通过下式算出吸水性树脂颗粒10a的4.14kPa载荷下的生理盐水吸水能力。

4.14kPa载荷下的生理盐水吸水能力(mL/g)＝Wc(mL)/吸水性树脂颗粒的质量(g)

[0131] ＜中值粒径(粒度分布)＞

使用声波振动式筛分测定器(Robot Shifter RPS-01、株式会社Seishin企业制造)、JIS标准的网眼850μm、600μm、500μm、425μm、300μm、250μm及180μm的筛和接盘,筛分吸水性树脂颗粒10g。算出残留于各筛上的颗粒的质量相对于总量的质量百分率。将残留于各筛上的颗粒的质量百分率从粒径大的颗粒开始依次进行累计,将筛的网眼和残留于筛上的颗粒的质量百分率的累计值的关系标绘在对数概率纸上。通过用直线连接概率纸上的标绘,求出相当于累计质量百分率50质量％的粒径,将其作为中值粒径。

[0132] ＜含水率＞

将吸水性树脂颗粒2.0g放入预先制成恒量(W1(g))的铝箔盒(8号)中,轻轻关闭铝箔盒的口,精确称量该装有试样的铝箔盒的总质量W2(g)。将上述装有试样的铝箔盒与将内温设定为105℃的热风干燥机(ADVANTEC公司制造,型号:FV-320)干燥2小时。将干燥后的装有试样的铝箔盒在干燥器中放冷至室温。测定放冷后的装有试样的铝箔盒的总质量W3(g)。

根据下式算出试样的含水率。

含水率[质量%]＝[{(W2-W1)-(W3-W1)}/(W2-W1)]×100

[0133] [吸水性树脂组合物的评价]

＜生理盐水保水量＞

与对上述吸水性树脂颗粒测定的生理盐水保水量同样地测定吸水性树脂组合物的生理盐水保水量。

[0134] ＜4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量＞

与对上述吸水性树脂颗粒测定的4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量同样地测定吸水性树脂组合物的4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量。

[0135] ＜基于涡流(Vortex)法的吸水速度的测定＞

在恒温水槽中在100mL烧杯中量取调整为25±0.2℃的温度的生理盐水50±0.1g，用磁力搅拌子(8mmφ×30mm的无环状)搅拌，以转速600rpm产生涡流。将2.0±0.002g吸水性树脂组合物一次性添加到上述生理盐水中，测定从吸水性树脂组合物的添加后到液面涡流收敛的时刻为止的时间(秒)，将该时间作为吸水性树脂组合物的吸水速度。该吸水速度也被表达为涡流(Vortex)法或涡流时间。

[0136] ＜中值粒径(粒度分布)＞

与对上述吸水性树脂颗粒测定的中值粒径(粒度分布)同样地测定吸水性树脂组合物的中值粒径(粒度分布)。

[0137] ＜含水率＞

与对上述吸水性树脂颗粒测定的含水率同样地测定吸水性树脂组合物的含水率。

[0138] ＜劣化试验后的1小时溶出可溶成分＞

按照下述步骤测定劣化试验后的1小时溶出可溶成分。

本发明中的“1小时溶出可溶成分”是指通过ERT 470.2-02中规定的Ext(水可溶成分)测定方法，将0.90质量%氯化钠水溶液变更为在0.90质量%氯化钠水溶液中混合有L-抗坏血酸的水溶液(劣化试验液)，在60℃静置2小时后搅拌1小时时的水可溶成分。即，在装有长度35mm的转子的容量250ml的带内盖和外盖的塑料容器中，量取含有0.05质量%L-抗坏血酸和0.90质量%氯化钠的水溶液(劣化试验液/L-抗坏血酸0.10g与0.90质量%氯化钠水溶液199.90g的混合物)200.0g，接着，将吸水性树脂组合物1.00g添加到上述水溶液中，用内盖、外盖密封。然后，在调整为60±2℃的恒温器中静置2小时。经过2小时后，从恒温器中取出上述容器，在室温下使用搅拌器搅拌1小时(转速约500rpm)。通过上述操作，提取吸水性树脂组合物的水可溶成分。搅拌后，将作为上述水溶液的提取液用滤纸(ADVANTEC东洋株式会社制造;品名:JIS P 3801No.2/厚度0.26mm、保留粒径5μm)一片进行过滤，将得到的滤液50.0g作为测定用液。接着，将上述测定用液用0.1N-NaOH水溶液滴定至pH为10后，用0.1N-HCl水溶液滴定至pH为2.7。将此时的滴定量作为[NaOH]ml和[HCl]ml而求出。另外，不添加吸水性树脂组合物而仅使用劣化试验液200.0g，进行相同的操作，求出空滴定量([b2NaOH]ml和[b2HCl]ml)。根据上述滴定量和单体平均分子量，按照下式算出1小时溶出可溶成分。

1小时溶出可溶成分[质量%]＝0.1×单体平均分子量×200×100×([HCl]-[b2HCl])/1000/1.0/50.0

[0139] ＜吸收了人工尿的凝胶的试验＞

使用人工尿,进行吸水性树脂组合物吸水的凝胶(溶胀凝胶)的试验。应予说明,以下详述,在37℃静置14小时后的凝胶强度的评价作为通常使用时的稳定性评价的指标。然后,在37℃静置14小时,进一步进行紫外线照射后的凝胶强度的评价作为废弃处理时的凝胶分离性评价的指标。

[0140] (人工尿的制备)

制备以下组成的人工尿。

尿素:20.0g

氯化钠:8.0g

氯化钙二水合物:0.3g

硫酸镁七水合物:0.8g

L(+)-抗坏血酸:0.2g

离子交换水:970.9g

[0141] (溶胀凝胶的制备)

内容积100mL(开口部内径:51mm)的烧杯中量取上述人工尿39.0g,投入磁力搅拌子(8mmφ×30mm,无环),置于磁力搅拌器(iuchi公司制造:HS-30D)上,使磁力搅拌子以600rpm旋转。接着,将吸水性树脂组合物1.00g投入搅拌中的烧杯内,进行搅拌直至漩涡消失且液面变为水平为止,制备了作为测定试样的溶胀凝胶。在制备溶胀凝胶之后,立即用保鲜膜(三菱化学株式会社制造、DIAWRAP)覆盖装有溶胀凝胶的烧杯。

[0142] (凝胶强度的测定)

在各温度条件下静置规定时间后的凝胶强度分别使用具有图2所示的测定原理的装置进行测定。图2所示的装置由支承部50a、可动台板60、用于驱动可动台板60的驱动部70、以及测定部80构成。在支承部50a中,在竖立于支承台51的支柱52的上部固定有架台53。在支柱52上以上下移动的方式安装有可动台板60。可动台板60能够搭载测定试样(凝胶)61。在架台53上搭载有脉冲电动机71,通过使滑轮72旋转,经由线材73使可动台板60上下移动。在测定部80中,在用于测量因变形而产生的应变的测力传感器81上,经由精密弹簧82和连接轴83安装有感压轴84。带盘感压轴84在前端具有盘。根据测定条件,盘的直径能够变更。能够在带盘感压轴84的上部搭载配重90。测定凝胶强度的装置的工作原理如下。将精密弹簧82固定在上方的测力传感器81(应力检测器)上,在下方连结带盘感压轴84,载置规定的配重90而垂直悬挂。载置有测定试样61的可动台板60通过脉冲电动机71的旋转以恒定速度上升。经由精密弹簧82对试样61施加定速载荷,利用测力传感器81测量因变形而产生的应变,对硬度进行测定运算。凝胶强度值(N/m2)使用凝乳计(飞鸟机器制造、Curdmeter-MAX、型号:ME-500),以感压轴的盘16mmφ、载荷400g、速度7秒/英寸、粘稠模式设定进行测定。

[0143] (凝胶强度的初始值)

将溶胀凝胶在制备后在温度25±2℃、相对湿度50±10%的环境下静置60分钟后,通过上述(凝胶强度的测定)中记载的方法测定凝胶强度(凝胶强度的初始值)。将此时的凝胶强度的值记为凝胶强度(A)。

[0144] (37℃下静置14小时后的凝胶强度)

将溶胀凝胶在制备后设定为温度37±2℃、相对湿度60±10％的恒温恒湿机(ESPEC株式会社制造、LHU-113)内静置14小时后,通过上述(凝胶强度的测定)中记载的方法测定凝胶强度。将此时的凝胶强度的值记为凝胶强度(B)。

[0145] (凝胶强度变化度和凝胶稳定性评价)

根据得到的凝胶强度的初始值(凝胶强度(A))和凝胶强度(B),通过下式算出凝胶强度变化度(％)。凝胶强度变化度越低,凝胶稳定性越高,根据凝胶强度变化度的数值,使用以下的基准进行凝胶的稳定性的判定。

凝胶强度变化度(％)＝[(凝胶强度(A)－凝胶强度(B))/凝胶强度(A)]×100

[0146] ＜凝胶稳定性的判定基准＞

凝胶强度变化度小于40％:良好

凝胶强度变化度为40％以上:不良

[0147] (37℃下静置14小时,进一步进行紫外线照射后的凝胶强度)

将溶胀凝胶在制备后设定为温度37±2℃、相对湿度60±10％的恒温恒湿机(ESPEC株式会社制造、LHU-113)内静置14小时。然后,将静置后的溶胀凝胶放入烧杯中(取下覆盖的保鲜膜),在温度25±2℃、相对湿度50±10％的环境下,置于紫外线照射装置(SPECTRONICS公司制造、SPECTROLINE、型号:XX-15NF)的光源的正下方。此时,溶胀凝胶表面与光源的距离为7cm。通过用箱子覆盖装置整体而遮光后,对烧杯内的溶胀凝胶照射150分钟波长254nm的紫外线。紫外线照射后,通过上述(凝胶强度的测定)中记载的方法测定凝胶强度。将此时的凝胶强度的值作为凝胶强度(C)。

[0148] (UV照射后的凝胶强度变化度和凝胶分离性评价)

根据得到的凝胶强度的初始值(凝胶强度(A))和进行紫外线照射后的凝胶强度的值(凝胶强度(C)),通过下式算出UV照射后的凝胶强度变化度(％)。UV照射后的凝胶强度变化度越大,凝胶越柔软,根据UV照射后的凝胶强度变化度的数值,使用以下的基准判定凝胶分离操作的容易性。

UV照射后的凝胶强度变化度(％)＝[(凝胶强度(A)-凝胶强度(C))/凝胶强度(A)]×100

[0149] ＜凝胶分离性的判定基准＞

UV照射后的凝胶强度变化度小于40％:不良

UV照射后的凝胶强度变化度为40％以上:良好

[0150] [表1]

	吸水性树脂颗粒					螯合剂				吸水性树脂组合物							凝胶强度性评价结果			凝胶分离性评价结果	
	名称	生理盐水保水量 [g/g]	4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量 [ml/g]	中值粒径 [μm]	含水率 [质量%]	名称	添加量 [质量份]	铁（III）复合物稳定度常数 [logKML]	羧基数 [个/分子]	名称	生理盐水保水量 [g/g]	4.14kPa载荷下的生理盐水吸水量 [ml/g]	吸水速度 [秒]	中值粒径 [μm]	含水率 [质量%]	劣化试验后的1小时后萃出的水溶成分 [质量%]	初始凝胶强度（A） [N/m²]	14小时后凝胶强度（B） [N/m²]	凝胶强度变化度 [%]	UV照射后凝胶强度（C） [N/m²]	UV照射后的凝胶强度变化度 [%]
实施例1	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	EDDS-4H	0.1	$20.1^{a)}$	4	吸水性树脂组合物(1)	40	15	37	370	8	9	7051	5146	27	3451	51
实施例2	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	EDDS-3Na	0.1	$20.1^{a)}$	4	吸水性树脂组合物(2)	40	15	37	370	5	12	7048	5765	18	3408	52
实施例3	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	GIDTA	0.1	$20.3^{a)}$	4	吸水性树脂组合物(3)	40	15	38	370	8	>20	7596	5427	29	0	100
比较例1	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	DTPA-5Na	0.1	$28.6^{a)}$	5	吸水性树脂组合物(4)	40	15	36	370	5	10	7717	7549	2	6823	12
比较例2	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	EDTMP-2H2O	0.1	$19.6^{a)}$	-	吸水性树脂组合物(5)	40	15	37	370	7	>20	7180	6344	12	6338	12
比较例3	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	EDTA-OH	0.1	$19.8^{a)}$	3	吸水性树脂组合物(6)	40	15	37	370	8	>20	7437	3615	51	-	-
比较例4	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	MGDA-3Na	0.1	$16.5^{a)}$	3	吸水性树脂组合物(7)	40	15	37	370	4	>20	7100	3054	57	-	-
比较例5	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	GLDA-4Na	0.1	$13.2^{a)}$	4	吸水性树脂组合物(8)	40	15	37	370	5	>20	7043	2875	59	-	-
比较例6	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	IDS	0.1	$13.9^{a)}$	4	吸水性树脂组合物(9)	40	15	38	370	8	>20	7103	2861	60	-	-
比较例7	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	聚天冬氨酸钠（Mw2,000～3,000）	0.1	$18.5^{a)}$	>14	吸水性树脂组合物(10)	40	15	38	370	5	>20	7089	2867	60	-	-
比较例8	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	HIDS	0.1	$15^{a)}$	4	吸水性树脂组合物(11)	40	15	36	370	5	>20	7032	2719	61	-	-
比较例9	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	L（+）-酒石酸二钠二水合物	0.1	$18.1^{a)}$	2	吸水性树脂组合物(12)	40	15	38	370	8	>20	7076	3097	56	-	-
比较例10	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	柠檬酸三钠二水合物	0.1	$11.5^{a)}$	3	吸水性树脂组合物(13)	40	15	38	370	7	>20	7104	3077	57	-	-
比较例11	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	吡啶-2,6-二羧酸	0.1	$10.9^{a)}$	2	吸水性树脂组合物(14)	40	15	38	370	7	>20	7177	3841	46	-	-
比较例12	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	EDTA	0.1	$25.1^{a)}$	4	吸水性树脂组合物(15)	40	13	37	370	9	>20	7437	3702	50	-	-
比较例13	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	TTHA	0.1	$26.8^{a)}$	6	吸水性树脂组合物(16)	40	15	36	370	8	12	7180	6238	13	6220	13
比较例14	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	葡萄糖酸钠	0.1	$37.2^{a)}$	1	吸水性树脂组合物(17)	40	15	38	370	8	>20	7119	3249	54	-	-
比较例15	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	氨基磺酸钠二水合物	0.1	$30.3^{a)}$	1	吸水性树脂组合物(18)	40	13	38	370	7	>20	7051	3374	52	-	-
实施例4	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	EDDS-3Na	0.35	$20.1^{a)}$	4	吸水性树脂组合物(19)	40	15	37	370	5	4	8165	7864	4	3674	53
实施例5	吸水性树脂组合物(20)	41	11	361	8	EDDS-3Na	0.03	$20.1^{a)}$	4	吸水性树脂组合物(20)	41	11	37	361	8	3	8042	7145	11	3479	57
实施例6	吸水性树脂组合物(21)	39	19	372	9	EDDS-3Na	0.01	$20.1^{a)}$	4	吸水性树脂组合物(21)	39	19	37	372	9	1	7513	6367	19	4398	42
比较例16	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	MGDA-3Na	0.35	$16.5^{a)}$	3	吸水性树脂组合物(22)	40	15	37	370	5	>20	8165	3487	57	-	-
比较例17	吸水性树脂颗粒(1)	40	15	370	8	MGDA-3Na	0.85	$16.5^{a)}$	3	吸水性树脂组合物(23)	40	15	37	370	5	>20	8155	1400	83	-	-
实施例7	吸水性树脂组合物(24)	35	28	353	7	EDDS-3Na	0.03	$20.1^{a)}$	4	吸水性树脂组合物(24)	35	28	39	353	7	4	11940	10298	14	6542	45
实施例8	吸水性树脂组合物(25)	45	10	351	8	EDDS-3Na	0.03	$20.1^{a)}$	4	吸水性树脂组合物(25)	46	10	33	351	8	4	7615	6697	12	3475	54

[0151] 表1的注释:1)同仁化学.2018.产品目录.31版.268-269.、2)Isabel S.S.Pinto, Isabel F.F.Neto,Helena MVM Soares.2014.Biodegradeble chelating agents for

industrial,domestic,and agricultual applications-a review.Environ Sci Pollut Res.21.11893-11906.、3)Takashi Minoura.1984.螯合剂行业.有机合成化学.42(2).165-169.、4)LANXESS.2005.BAYPURE GENERAL PRODUCTIMFORMATION.10.19.、5)R.M.Smith,A.E.Martell.1995.Critical Stability Constants.3rd Edition.Plenum Press.

[0152] 在实施例1～8的吸水性树脂组合物中,除了经表面交联处理的吸水性树脂颗粒以外,还使用铁(III)螯合物稳定常数为16logKML以上且24logKML以下、并且羧基数为4以上且10以下的螯合剂作为螯合剂。实施例1～8的吸水性树脂组合物在卫生材料中兼具通常穿着时的吸水性树脂组合物的凝胶稳定性和进行了紫外线照射作为废弃处理手段后对吸水性树脂组合物进行分离处理时的高操作性。特别是实施例1～2、4～8的吸水性树脂组合物中,UV照射后的凝胶强度适度,分离处理时的操作性特别优异。

附图标记说明

[0153] 1 滴定管部
3 夹具
4 测定部
5 导管
10a 吸水性树脂颗粒
11 架台
13 测定台
13a 贯通孔
15 尼龙网片
21 滴定管
22 旋塞
23 橡胶塞
24 旋塞
25 空气导入管
31 圆筒
32 聚酰胺网
33 配重。

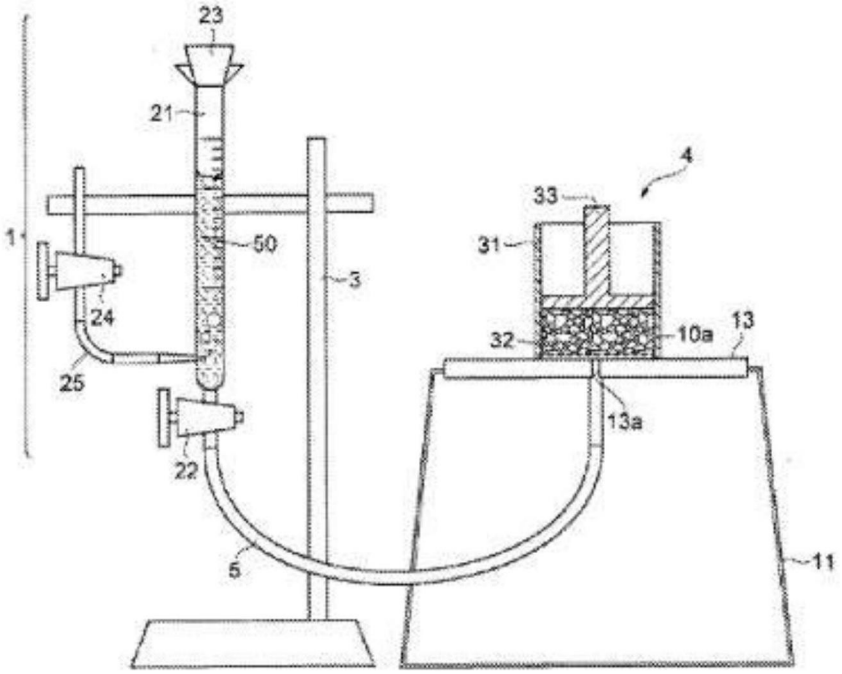

23
21
1
50
3
24
25
22
5
4
33
31
32
10a
13
13a
11

图1

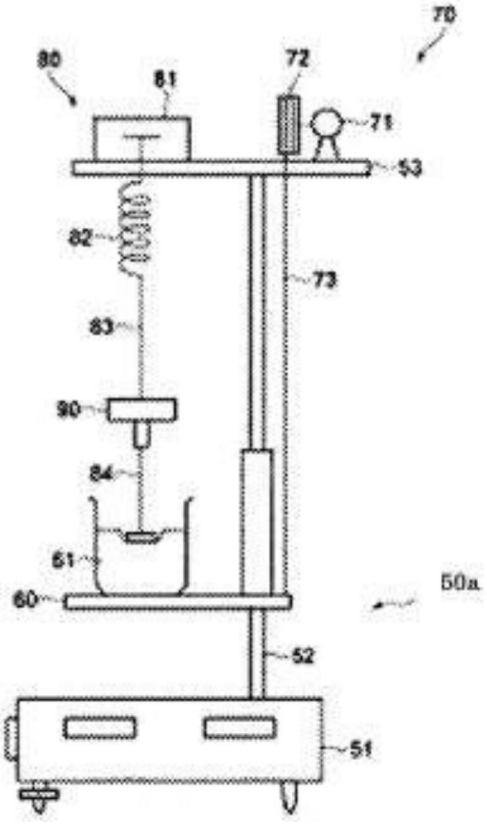

70
80
81
72
71
53
82
73
83
90
84
61
60
50a
52
51

图2