

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6923997号
(P6923997)

(45) 発行日 令和3年8月25日 (2021.8.25)

(24) 登録日 令和3年8月3日 (2021.8.3)

(51) Int.Cl. F I
C O 8 F 6/24 (2006.01) C O 8 F 6/24
C O 8 F 4/04 (2006.01) C O 8 F 4/04
C O 8 F 2/18 (2006.01) C O 8 F 2/18

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2016-42597 (P2016-42597)	(73) 特許権者	000195661
(22) 出願日	平成28年3月4日 (2016.3.4)		住友精化株式会社
(65) 公開番号	特開2017-155194 (P2017-155194A)		兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
(43) 公開日	平成29年9月7日 (2017.9.7)	(74) 代理人	100099841
審査請求日	平成31年2月19日 (2019.2.19)		弁理士 市川 恒彦
		(72) 発明者	松下 英樹
			兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
			化株式会社内
		(72) 発明者	磯川 翔
			兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
			化株式会社内
		審査官	中落 臣諭

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

水溶性アゾ系化合物存在下、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合し、吸水性樹脂前駆体を含む反応系を得る重合工程と、石油系炭化水素分散媒中において前記反応系から水を除去する脱水工程とを含み、前記脱水工程では、下記の式(1)により算出される残水率が5～75%において前記反応系へ、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-イソブチロニトリル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(イソ酪酸メチル)および2,2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)からなる群から選ばれた少なくとも1つである油溶性ラジカル発生剤を添加することを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

【数1】

$$\text{残水率(\%)} = \frac{\text{反応系に残存する水の質量}}{\text{重合工程で用いる水溶性エチレン性不飽和単量体の質量}} \times 100 \quad (1)$$

【請求項2】

前記油溶性ラジカル発生剤の添加量が、前記重合工程で用いる前記水溶性エチレン性不飽和単量体の1モルに対して0.0001～0.0020モルである、請求項1に記載の

10

20

吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 3】

前記水溶性アゾ系化合物が 2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス [2 - [1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - イミダゾリン - 2 - イル] プロパン] 二塩酸塩および 2, 2' - アゾビス [N - (2 - カルボキシエチル) - 2 - メチルプロピオンアミジン] 四水和物からなる群から選ばれた少なくとも 1 つである、請求項 1 または 2 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 4】

前記重合工程において前記水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合法により重合する、請求項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

10

【請求項 5】

前記重合工程において、前記逆相懸濁重合法を 2 段以上の多段で行うことを特徴とする、請求項 4 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 6】

前記重合工程後、架橋剤を添加して後架橋反応を行う、請求項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸水性樹脂の製造方法および吸水性樹脂に関する。さらに詳しくは、優れた吸水特性を有する、衛生材料に好適に用いられる吸水性樹脂の製造方法および特定の性能を有する吸水性樹脂に関する。

20

【背景技術】

【0002】

紙おむつや生理用ナプキン等の衛生材料、ペットシート等の日用品およびケ - ブル用止水材等の工業材料において、吸水性樹脂が幅広く用いられている。吸水性樹脂は、その用途に応じた多くの種類のものが知られている。紙おむつや生理用ナプキン等の衛生材料においては、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合物からなる吸水性樹脂が主に用いられている。衛生材料に用いられる吸水性樹脂は、一般に、人体に近接して用いられることから、高い安全性が求められており、また、尿や血液等の体液に接した際に多量の体液を速やかに吸収して保持できるような吸水特性が求められる。特に、近年の衛生材料は、装着時の快適性や携行の利便性の要請から薄型化の傾向にあり、吸水性樹脂そのものの吸水量の向上が求められている。

30

【0003】

水溶性エチレン性不飽和単量体の重合物からなる吸水性樹脂は、一般に、架橋度を下げることで高吸水量化を達成することが考えられる。吸水性樹脂の製造においては、重合開始剤として、重合反応を制御しやすい等の利点を有する過硫酸塩を用いて単量体を重合することが多い。しかし過硫酸塩を用いると、いわゆる自己架橋が進行しやすくなり、架橋度の低減に制約が生じるため、高吸水量の吸水性樹脂を得ることが困難である。

【0004】

40

かかる問題を解決すべく、特許文献 1 には、過硫酸塩に代えて、アゾ系化合物を重合開始剤として用いることが記載されている。しかし、アゾ系化合物を重合開始剤として用いた場合は、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合率の点で不十分であり、生成した吸水性樹脂に、未反応の単量体 (以下、これらを「残存モノマー」と称する) が多く残留する。また、生成した吸水性樹脂を含む反応系から加熱などにより水を除去する脱水工程や乾燥工程において、吸水性樹脂の一部が分解することでも、残存モノマーが生じることもある。このような残存モノマーを多く含む吸水性樹脂は、衛生材料に用いられる場合、吸液後にそれが外部に移行することで、使用者の皮膚において、かぶれや肌荒れなどの原因となる。特に、吸液量が少ない使用初期の場合における残存モノマーの外部への移行が、問題となる傾向にある。

50

【 0 0 0 5 】

そこで、吸水性樹脂における残存モノマーの含有量を抑えるための方法が提案されている。例えば、特許文献2には、逆相懸濁重合法により水溶性エチレン性不飽和単量体を重合することで得られる吸水性樹脂を含むスラリーの乾燥前または乾燥中にラジカル重合開始剤を添加する方法が記載されている。また、特許文献3には、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合後に、亜硫酸塩等の還元性物質を添加する方法が記載されている。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 6 】

【 特許文献1 】 特開 2 0 0 6 - 1 7 6 5 7 0 号公報

10

【 特許文献2 】 特開 2 0 0 2 - 1 0 5 1 2 5 号公報

【 特許文献3 】 特開昭 6 4 - 6 2 3 1 7 号公報

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 7 】

しかしながら、これらの従来技術では、吸水性樹脂に対して求められる性質、すなわち「高い吸水特性（高い保水能、高い荷重下吸水能）を有し、かつ残存モノマーが少なく、しかも使用初期における残存モノマーの外部への移行量が少ないとの特性を併せ持つ」という観点からは、いまだ十分とは言えない。

【 0 0 0 8 】

20

本発明の課題は、高い保水能、高い荷重下での吸水能を有し、かつ残存モノマーが極めて少なく、しかも、使用初期における残存モノマーの外部移行量が少ないとの特性を有する吸水性樹脂の製造方法および特定の性能を有する吸水性樹脂、ならびに該吸水性樹脂が使用されてなる衛生材料を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 9 】

本発明者は、前記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、水溶性アゾ系化合物存在下、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合して吸水性樹脂を製造する方法において、その脱水工程の特定の時期に反応系へ油溶性ラジカル発生剤を添加することにより、高い保水能、高い荷重下吸水能を有し、かつ、残存モノマーの含有量が少なく、しかも、使用初期における残存モノマーの外部移行量が少ない吸水性樹脂が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

30

【 0 0 1 0 】

即ち、本発明は、下記の吸水性樹脂の製造方法および特定の性能を有する吸水性樹脂、ならびに該吸水性樹脂が使用されてなる衛生材料を提供するものである。

【 0 0 1 1 】

〔項1〕 水溶性アゾ系化合物存在下、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合し、吸水性樹脂前駆体を含む反応系を得る重合工程と、石油系炭化水素分散媒中において前記反応系から水を除去する脱水工程とを含み、前記脱水工程では、下記の式(1)により算出される残水率が5～75%において前記反応系へ、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-イソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸メチル)および2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)からなる群から選ばれた少なくとも1つである油溶性ラジカル発生剤を添加することを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

40

【数 1】

$$\text{残水率(\%)} = \frac{\text{反応系に残存する水の質量}}{\text{重合工程で用いる水溶性エチレン性不飽和単量体の質量}} \times 100 \quad (1)$$

【0012】

【項 2】前記油溶性ラジカル発生剤の添加量が、前記重合工程で用いる前記水溶性エチレン性不飽和単量体の 1 モルに対して 0.0001 ~ 0.0020 モルである、項 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

10

【0013】

【項 3】前記水溶性アゾ系化合物が 2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス [2 - [1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - イミダゾリン - 2 - イル] プロパン] 二塩酸塩および 2, 2' - アゾビス [N - (2 - カルボキシエチル) - 2 - メチルプロピオンアミジン] 四水和物からなる群から選ばれた少なくとも 1 つである、項 1 または 2 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【0014】

【項 4】前記重合工程において前記水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合法により重合する、項 1 から 3 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【0015】

20

【項 5】前記重合工程において、前記逆相懸濁重合法を 2 段以上の多段で行うことを特徴とする、項 4 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【0016】

【項 6】前記重合工程後、架橋剤を添加して後架橋反応を行う、項 1 から 5 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【0017】

【項 7】水溶性エチレン性不飽和単量体の重合物架橋体を含む吸水性樹脂であって、以下 (A) ~ (D) をすべて満たす吸水性樹脂。

(A) 生理食塩水保水能が 3.8 ~ 6.5 g / g

(B) 4.14 kPa 荷重下での生理食塩水吸水能が 1.8 ml / g 以上

30

(C) 残存モノマーの含有量が 150 ppm 以下

(D) 使用初期の残存モノマーの外部移行量が 30 ppm 以下

【0018】

【項 8】質量基準の中位粒子径が 100 ~ 600 μm である、項 7 に記載の吸水性樹脂。以下、「中位粒子径」という場合、質量基準の中位粒子径を意味する。

【0019】

【項 9】液体透過性シートと、液体不透過性シートと、これらのシートの間に保持された吸収体とを備え、前記吸収体が項 7 または 8 に記載の吸水性樹脂を含む、衛生材料。

【発明の効果】

【0020】

40

本発明によると、高い保水能、高い荷重下での吸水能を有し、かつ、残存モノマーが少なく、しかも、使用初期における残存モノマーの外部移行量が少ないという特性を有する吸水性樹脂を製造する方法が提供され、それにより、衛生材料に好適な特定の性能を併せ持つ吸水性樹脂、ならびにそれが用いられた衛生材料が提供される。

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】吸水性樹脂の 4.14 kPa 荷重下での生理食塩水吸水能を測定するための装置の概略構成を示す模式図である。

【発明を実施するための形態】

【0022】

50

本発明に係る吸水性樹脂の製造方法では、先ず、水溶性アゾ系化合物の存在下、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合し、吸水性樹脂のゲル状物を含む反応系を調製する（以下、「重合工程」と称する）。ここで調製される吸水性樹脂のゲル状物は、最終的に得られる吸水性樹脂と区別するため、便宜上「吸水性樹脂前駆体」と称する。

【0023】

本発明で用いる水溶性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸(本明細書においては「アクリ」および「メタクリ」を合わせて「(メタ)アクリ」と表記する。以下同様) およびその塩；2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩；(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の非イオン性単量体；N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体およびその4級化物等が挙げられる。これらの水溶性エチレン性不飽和単量体は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0024】

これらのうち、(メタ)アクリル酸およびその塩、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドは、入手が容易である点で、本発明に係る吸水性樹脂の製造原料として好ましく、(メタ)アクリル酸およびその塩がより好ましい。

【0025】

また、アクリル酸およびその塩に、前記の他の水溶性エチレン性不飽和単量体を添加して共重合させることもできる。その場合、アクリル酸およびその塩の使用量は、重合工程で用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体の総量(質量)に対して70~100モル%であることが好ましい。

【0026】

なお、前記の水溶性エチレン性不飽和単量体は、重合中の反応熱除去の容易さの観点から、通常、水溶液として用いられる。このような水溶液中における単量体の濃度は、通常20質量%以上飽和濃度以下が好ましく、25~70質量%がより好ましく、30~55質量%がよりさらに好ましい。

【0027】

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

【0028】

アルカリ性中和剤による水溶性エチレン性不飽和単量体の中和度は、得られる吸水性樹脂の吸水特性を高め、かつ余剰のアルカリ性中和剤が生じないようにする観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体が有する全ての酸基に対して、10~90モル%であることが好ましく、30~85モル%であることがより好ましく、40~82モル%であることがさらに好ましく、50~80モル%であることがよりさらに好ましい。

【0029】

前記水溶性エチレン性不飽和単量体に、必要に応じて、架橋剤を添加して重合反応に付してもよい。重合反応前の水溶性エチレン性不飽和単量体に添加する架橋剤(内部架橋剤と称する)としては、例えば、(ポリ)エチレングリコール(なお、本明細書においては、「ポリエチレングリコール」と「エチレングリコール」を合わせて「(ポリ)エチレングリコール」と表記する。以下同様。)、(ポリ)プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、(ポリ)グリセリン等のジオール、トリオール等

のポリオール類と(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和酸とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；N，N'-メチレンビスアクリルアミド等のビスアクリルアミド類；ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるジまたはトリ(メタ)アクリル酸エステル類；トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル類；アリル化澱粉、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、N，N'，N''-トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン等の重合性不飽和基を2個以上有する化合物；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル等のジグリシジル化合物、トリグリシジル化合物等のポリグリシジル化合物；エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、1-メチルエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリン化合物；2，4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノール等のオキセタン化合物等の反応性官能基を2個以上有する化合物が挙げられる。これらの中では、架橋効率の観点から、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテルおよび(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテルおよびN，N'-メチレンビスアクリルアミドが好ましい。これらの内部架橋剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ

10

20

【0030】

内部架橋剤の使用量は、通常、得られる吸水性樹脂の吸水特性を高める観点から、重合工程で用いる水溶性エチレン性不飽和単量体の1モルに対して、0.000001~0.01モルであることが好ましく、0.00001~0.005モルであることがより好ましい。

【0031】

内部架橋剤は、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液へ添加されてもよいし、水溶性エチレン性不飽和単量体とは別に、重合工程で添加されてもよい。また、吸水性樹脂の吸水特性を制御するために、連鎖移動剤を添加してもよく、そのような連鎖移動剤としては、例えば、次亜リン酸塩類、チオール類、チオール酸類、第2級アルコール類、アミン類等が挙げられる。

30

【0032】

本発明に用いられる水溶性アゾ系化合物としては、例えば、1-[(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ]ホルムアミド、2，2'-アゾビス[2-(N-フェニルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2，2'-アゾビス[2-[N-(4-クロロフェニル)アミジノ]プロパン]二塩酸塩、2，2'-アゾビス[2-[N-(4-ヒドロキシフェニル)アミジノ]プロパン]二塩酸塩、2，2'-アゾビス[2-(N-ベンジルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2，2'-アゾビス[2-(N-アリルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2，2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2，2'-アゾビス[2-[N-(2-ヒドロキシエチル)アミジノ]プロパン]二塩酸塩、2，2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2，2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2，2'-アゾビス[2-(4，5，6，7-テトラヒドロ-1H-1，3-ジアゼピン-2-イル)二塩酸塩、2，2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3，4，5，6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2，2'-アゾビス[2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン]二塩酸塩、2，2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]、2，2'-アゾビス[2-メチル-N-[1，1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド]、2，2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン)二塩酸塩、2，

40

50

2'-アゾビス[2-メチル-N-[1,1-ビス(ヒドロキシメチル)エチル]プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)二塩、4,4'-アゾビス-4-シアノバレイン酸、2,2'-アゾビス[2-(ヒドロキシメチル)プロピオニトリル]、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物および2,2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]等が挙げられる。このうち、吸水特性の観点から、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン]二塩酸塩および2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物の使用が好ましい。

10

【0033】

前記水溶性アゾ系化合物は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、本発明に係る製造方法における水溶性とは、25において水に5質量%以上の溶解性を示すことをいう。これら水溶性アゾ化合物は、脱窒素反応により窒素原子を含むラジカル種を発生して、該ラジカル種が、アミノ基、イミノ基またはシアノ基等を含有する官能基として、ポリマー鎖の末端基に導入される。

【0034】

水溶性アゾ系化合物の使用量は、反応時間の観点から、重合工程に用いる水溶性エチレン性不飽和単量体の1モルに対して、0.00005~0.01モルであることが好ましく、0.0001~0.008モルであることがより好ましい。

20

【0035】

水溶性エチレン性不飽和単量体の重合工程における重合方法は、水溶液重合法、乳化重合法および逆相懸濁重合法等の代表的な重合法から選択することができる。例えば、水溶液重合法の場合は、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液、水溶性アゾ系化合物および必要に応じて内部架橋剤を反応容器に投入し、攪拌混合しながら加熱することで重合を進行させることができる。また、逆相懸濁重合法の場合、石油系炭化水素分散媒中に界面活性剤および/または高分子保護コロイドを投入して溶解し、次いで、水溶性エチレン性不飽和単量体と、水溶性アゾ系化合物と、必要に応じて内部架橋剤とを混合した水溶液をさらに投入し、攪拌しながら加熱することで重合を進行させることができる。重合方法としては、重合反応時において得られる吸水性樹脂の粒子径を広範に制御可能なことから、逆相懸濁重合法が好ましい。

30

【0036】

なお、前記逆相懸濁重合法においては、逆相懸濁重合によって得られた吸水性樹脂前駆体に、水溶性エチレン性不飽和単量体をさらに添加し、2段以上の多段で重合を行うこともできる。かかる多段逆相懸濁重合法では、1段目の逆相懸濁重合で得られた吸水性樹脂前駆体を凝集させることで、得られる吸水性樹脂の粒子径を適宜調整できるため、例えば、紙おむつ等の衛生材料に所望の粒子径を得ることが、より容易となる。

【0037】

また、多段逆相懸濁重合法において、2段目以降に用いる水溶性エチレン性不飽和単量体、水溶性アゾ系重合開始剤および必要に応じて用いられる内部架橋剤の種類と、水溶性アゾ系重合開始剤および必要に応じて用いられる内部架橋剤の水溶性エチレン性不飽和単量体に対する使用量等は、前記と同様である。

40

【0038】

以下、逆相懸濁重合法により重合工程を実施する場合について、より詳細に説明する。

【0039】

逆相懸濁重合法において用いられる石油系炭化水素分散媒としては、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2,3-ジメチルペンタン、3-エチルペンタン、n-オクタン等の炭素数6~8の脂肪族炭化水素；シクロヘ

50

キサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、*trans*-1, 2-ジメチルシクロペンタン、*cis*-1, 3-ジメチルシクロペンタン、*trans*-1, 3-ジメチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これらの石油系炭化水素分散媒は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの石油系炭化水素分散媒のなかでも、工業的に入手が容易であり、品質が安定しており、かつ安価である点で、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンおよびシクロヘキサンが好適に用いられる。また、前記石油系炭化水素分散媒の混合物の例として、市販されているエクソールヘプタン(エクソンモービル社製：ヘプタンおよびその異性体の炭化水素75～85質量%含有)等を用いてもよい。

10

【0040】

石油系炭化水素分散媒の使用量は、重合熱の除去により重合温度を制御しやすいことから、通常、第1段目の重合に用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して100～1500質量部であることが好ましく、200～1400質量部であることがより好ましい。前記第1段目の重合とは、単段重合工程および多段重合における1段目重合の工程を意味する。

【0041】

逆相懸濁重合法において用いられる界面活性剤としては、例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステルおよびポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のノニオン系界面活性剤、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルメチルタウリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩およびポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤等が挙げられる。このうち、ノニオン系界面活性剤、なかでもソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルまたはショ糖脂肪酸エステルを用いるのが好ましい。

20

【0042】

また、高分子保護コロイドとしては、例えば、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエンおよび無水マレイン化EPDM(エチレン/プロピレン/ジエン/ターポリマー)等が挙げられる。

30

【0043】

界面活性剤や高分子保護コロイドの使用量は、逆相懸濁重合法の安定性の観点から、第1段目の重合に用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液100質量部に対して0.1～5質量部であることが好ましく、0.2～3質量部であることがより好ましい。

【0044】

重合工程での反応温度は、20～110であることが好ましく、40～100であることがより好ましい。また、重合反応時間は、0.1～4時間が好ましい。

【0045】

次に、重合工程が終了した反応系、すなわち、吸水性樹脂前駆体を含む反応系から水を除去する(以下、「脱水工程」と称する)。脱水工程の方法としては、吸水性樹脂前駆体を含む反応系を石油系炭化水素分散媒に分散し、外部から熱等のエネルギーを与え、共沸蒸留により水を除去する方法が採用され、逆相懸濁重合法においては、重合工程後に、吸水性樹脂前駆体と石油系炭化水素分散媒とを含む反応系が得られ、そのまま脱水工程に移行できることから、作業効率の点でも好ましい。

40

【0046】

脱水工程で用いられる石油系炭化水素分散媒は、前記の逆相懸濁重合に用いられる石油系炭化水素分散媒と同様のものが使用可能である。

【0047】

脱水工程で添加される油溶性ラジカル発生剤は、反応系にそのまま添加してもよいし、別に石油系炭化水素分散媒等に溶解させた後、反応系へ添加してもよい。

50

【 0 0 4 8 】

油性ラジカル発生剤の添加時期は、前記式(1)により算出される反応系の残水率に基づいて定められる。当該式(1)において、「反応系に残存する水の質量」は、残水率の算出時に反応系に存在する水の全量の質量を意味し、重合反応の開始前に反応系に含まれる水および必要に応じて導入された水の総計から、残水率の算出時までには反応系外に除去された水の質量を減じて算出される。

【 0 0 4 9 】

油性ラジカル発生剤が添加される時の残水率の上限は75%以下であり、好ましくは70%以下、より好ましくは65%以下の任意の脱水段階のときに反応系へ添加される。また、油性ラジカル発生剤が添加される時の残水率の下限は、5%以上であり、好ましくは10%以上、より好ましくは15%以上である。反応系の残水率が75%よりも高い段階、あるいは5%よりも低い段階で油性ラジカル発生剤を添加すると、吸水性樹脂前駆体に対する油性ラジカル発生剤の反応が十分でなくなる傾向にあり、高い吸水特性と少ない残存モノマー含有量を併せ持つことが困難になる。

【 0 0 5 0 】

油性ラジカル発生剤の反応系への添加後の反応温度は、40～120 であることが好ましく、50～100 であることがより好ましい。また、油性ラジカル発生剤添加後の吸水性樹脂前駆体との反応時間は、通常、10分間～3時間である。

【 0 0 5 1 】

脱水工程において反応系へ添加される油性ラジカル発生剤は、2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス-イソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビス(イソ酪酸メチル)、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)の油性アゾ化合物が挙げられる。これらの油性ラジカル発生剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、本発明に係る製造方法における油性とは、25 においてトルエン、シクロヘキサンまたはエタノールの何れかに5質量%以上の溶解性を示すことをいう。

【 0 0 5 2 】

反応系に対する油性ラジカル発生剤の添加量は、重合工程で用いられた水溶性エチレン性不飽和単量体の1モルに対して、0.0001～0.0020モルであることが好ましく、0.0005～0.0015モルがより好ましい。

【 0 0 5 3 】

本発明の製造方法では、重合工程において得られた吸水性樹脂前駆体に対して、架橋剤を添加して反応させる後架橋反応を施すことが好ましい。重合工程後に後架橋反応を行うことにより、吸水特性をより高めることができる。

【 0 0 5 4 】

後架橋反応は、通常、重合工程後の任意の時期に実行することができるが、脱水工程において油性ラジカル発生剤を添加し、反応させた後に施されるのが好ましい。後架橋反応に用いられる架橋剤(後架橋剤)としては、反応性官能基を2個以上有する化合物を挙げることができる。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等のポリオール類；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリントリグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物；エピクロロヒドリン、エピプロムヒドリン、-メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエ

10

20

30

40

50

タノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノール等のオキセタン化合物；1,2-エチレンビスオキサゾリン等のオキサゾリン化合物；エチレンカーボネート等のカーボネート化合物；ビス[N,N-ジ(-ヒドロキシエチル)]アジプアミド等のヒドロキシアルキルアミド化合物が挙げられる。これらの後架橋剤の中でも、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリントリグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物が好適に用いられる。これらの後架橋剤は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0055】

後架橋剤の使用量は、後架橋剤の種類により異なるが、通常、重合工程で用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体の総量の1モルに対して、0.00001~0.01モルであることが好ましく、0.00005~0.005モルであることがより好ましく、0.0001~0.002モルであることがよりさらに好ましい。

【0056】

吸水性樹脂前駆体と後架橋剤との反応は、水の存在下で行うことが好ましい。このため、後架橋剤を添加するときに、反応系に適度な量の水が残留しているのが好ましく、また、後架橋剤は水溶液として反応系へ添加するのが好ましい。反応系へ後架橋剤を添加するときの反応系における水の量(後架橋剤を水溶液として添加する場合は、当該水溶液に由来の水の量を含む。)は、通常、重合工程で用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体の総量100質量部に対し、5~300質量部であることが好ましく、10~100質量部であることがより好ましく、10~50質量部であることがよりさらに好ましい。なお、反応系における水の量は、脱水中の反応系に残留している水と、後架橋のために必要に応じて反応系へ添加される水との合計量を意味する。

【0057】

このようにして、油溶性ラジカル発生剤および、好ましくはさらに後架橋剤を吸水性樹脂前駆体に反応させた後、水、石油系炭化水素分散媒等を除去する乾燥処理を施すことにより、目的の吸水性樹脂が得られる。該乾燥処理としては、例えば、熱等のエネルギーを外部から与え、蒸留や熱風送気による方法が挙げられ、また、かかる乾燥処理は、常圧下で行ってもよく、減圧下で行ってもよく、乾燥効率を高めるために窒素等の気流下で行ってもよく、これらの方法を組み合わせて用いてもよい。前記乾燥処理が常圧の場合の乾燥温度は、好ましくは70~250であり、より好ましくは80~180であり、さらに好ましくは80~140である。また、前記乾燥処理が減圧の場合の乾燥温度は、好ましくは60~100であり、より好ましくは70~90である。

【0058】

上記の例によって得られる本発明に係る吸水性樹脂は、紙おむつや生理用品等の衛生材料、ペットシート等の日用品、保水材、土壌改良材等の農園芸材料、電力・通信用ケーブル用止水材および結露防止材等の工業資材等種々の分野で使用することができるが、以下(A)~(D)の各特性を有し、殊に、人体、特に皮膚に対して安全、すなわち、肌への影響(肌荒れ)を低減できる点で、特に、衛生材料として好適である。

(A) 生理食塩水保水能が38~65 g/g

(B) 4.14 kPa荷重下での生理食塩水吸水能が18 ml/g以上

(C) 残存モノマーの含有量が150 ppm以下

(D) 使用初期の残存モノマーの外部移行量が30 ppm以下

【0059】

本発明に係る吸水性樹脂の衛生材料としての使用場面において、生理食塩水保水能は、吸収容量を多くし、液体の逆戻り量を少なくするという観点から、40~55 g/gであることが好ましい。

【0060】

また、4.14 kPa荷重下の生理食塩水吸水能は、吸液後の衛生材料に圧力がかかっ

10

20

30

40

50

た場合における液体の逆戻り量を少なくするという観点から、 20 ml/g 以上であることが好ましく、 21 ml/g 以上であることがより好ましい。

【0061】

残存モノマー含有量は、肌への影響（肌荒れの低減）の観点で、 100 ppm 以下であることが好ましく、 80 ppm 以下であることがより好ましい。

【0062】

本発明に係る吸水性樹脂は、使用の初期のような吸水性樹脂の膨潤倍率が低い場合において、残存モノマーが外部へ移行する量が著しく少ないとの優れた性質を有することから、衛生材料に用いられた際に、肌への影響（肌荒れ）を顕著に低減できる。使用初期の残存モノマーの外部移行量は、 20 ppm 以下であることが好ましく、 15 ppm 以下であることがより好ましい。

10

【0063】

また、粒子径としては、粉体としてのハンドリング性の観点から、中位粒子径が $100\sim600\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $200\sim550\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $250\sim500\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $300\sim450\text{ }\mu\text{m}$ であることがよりさらに好ましい。

【0064】

本発明の吸水性樹脂を用いた衛生材料は、液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に当該吸水性樹脂を含む吸収体を挟んで保持した形態のものが好ましい。ここで用いられる液体透過性シートは、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂などからなる不織布や多孔質シートである。一方、液体不透過性シートは、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂およびポリ塩化ビニル樹脂などの合成樹脂からなるフィルムや当該合成樹脂と不織布との複合材料からなるフィルムである。

20

【0065】

また、ここで用いられる吸収体は、吸水性樹脂と親水性繊維との複合体が好ましい。この複合体は、例えば、吸水性樹脂と親水性繊維とを均一にブレンドしたミキシング構造、層状の親水性繊維の間に吸水性樹脂を保持したサンドイッチ構造、吸水性樹脂と親水性繊維との混合物をティッシュペーパーなどの通液性を有する包装シートで包んだ包装構造のものが好ましい。複合体において用いられる親水性繊維は、例えば、木材から得られる綿状パルプ、メカニカルパルプ、ケミカルパルプおよびセミケミカルパルプなどのセルロース繊維、レーヨンやアセテートなどの人工セルロース繊維などである。親水性繊維は、ポリアミド樹脂繊維、ポリエステル樹脂繊維およびポリオレフィン樹脂繊維などの合成繊維を含有していてもよい。

30

【0066】

以下に、実施例および比較例に基づいて、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例等により限定されるものではない。

【0067】

実施例 1

<重合工程>

40

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた 2 L 容の五つ口円筒型丸底フラスコに $n\text{-ヘプタン } 300\text{ g}$ を仕込み、これに HLB が 3.0 のショ糖脂肪酸エステル（三菱化学株式会社の商品名「 S-370 」） 0.74 g を加えて攪拌しながら 80 まで昇温して溶解させた後、 55 まで冷却した。

【0068】

別途、 500 mL 容の三角フラスコに 80.5 質量%アクリル酸水溶液 92 g （ 1.03 モル）を入れ、これに冷却しながら、 20.9 質量%水酸化ナトリウム水溶液 147.6 g （ 0.77 モル）を滴下し、アクリル酸を中和した。この中和液に、さらに水溶性アゾ系化合物である $2,2'\text{-アゾビス}$ （ 2-アミジノプロパン ）二塩酸塩 0.055 g （ 0.0002 モル）および内部架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル 0

50

． 0 1 2 g (0 ． 0 0 0 0 7 モル) を添加し、 1 段目重合用の単量体水溶液を調製した。
【 0 0 6 9 】

また、別の 5 0 0 m L 容の三角フラスコに 8 0 ． 5 質量 % アクリル酸水溶液 1 2 8 ． 8 g (1 ． 4 4 モル) を入れ、これに冷却しながら 2 6 ． 9 質量 % 水酸化ナトリウム水溶液 1 6 0 ． 6 g (1 ． 0 8 モル) を滴下し、アクリル酸の 7 5 モル % を中和した。さらに、水溶性アゾ系化合物である 2 , 2 ' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩 0 ． 0 7 7 g (0 ． 0 0 0 3 モル) および内部架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル 0 ． 0 0 8 g (0 ． 0 0 0 0 5 モル) を添加し、 2 段目重合用の単量体水溶液を調製した。

【 0 0 7 0 】

前記五つ口円筒型丸底フラスコに、前記で得た 1 段目重合用の単量体水溶液を、攪拌下に全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後、該フラスコを 7 0 ° の水浴に浸漬しながら 1 時間攪拌した。そして、得られた重合スラリー液を 2 6 ° まで冷却した後、 2 段目重合用の単量体水溶液の全量を攪拌下に添加した。再び系内を窒素で十分に置換した後、フラスコを 7 0 ° の水浴に浸漬しながら 2 時間攪拌し、吸水性樹脂前駆体を含む反応系を得た。

【 0 0 7 1 】

< 脱水工程 >

次いで、前記五つ口円筒型丸底フラスコを 1 2 0 ° の油浴で加熱し、反応系の水と n - ヘプタンとを共沸させ、n - ヘプタンを還流しながら、1 7 7 g の水を系外へ抜き出した (残水率 : 6 1 %) 。ここで、油溶性ラジカル発生剤として、2 , 2 ' - アゾビス - イソブチロニトリル 0 ． 5 7 5 g (0 ． 0 0 3 5 モル) を n - ヘプタン 2 8 g に溶解した溶液を添加し、8 0 ° で 2 0 分間保持した。続いて、水と n - ヘプタンとを共沸させ、n - ヘプタンを環流しながら、さらに 7 9 g の水を系外へ抜き出した後、後架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテルの 2 % 水溶液 4 ． 4 2 g (0 ． 0 0 0 5 モル) を添加し、8 0 ° で 2 時間保持した。以後、n - ヘプタンおよび水を留去し、球状粒子の凝集体として、吸水性樹脂 2 2 9 ． 0 g を得た。

【 0 0 7 2 】

実施例 2

実施例 1 において、油溶性ラジカル発生剤を 2 , 2 ' - アゾビス (イソ酪酸メチル) 0 ． 8 0 6 g (0 ． 0 0 3 5 モル) に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、球状粒子の凝集体として、吸水性樹脂 2 2 8 ． 9 g を得た。

【 0 0 7 3 】

実施例 3

実施例 2 において、油溶性ラジカル発生剤添加時の脱水量を 1 7 7 g から 2 1 4 g (残水率 : 4 4 %) に変更し、油溶性ラジカル発生剤添加後から後架橋剤添加前まで系外に除去した水量を 4 2 g に変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、球状粒子の凝集体として、吸水性樹脂 2 2 8 ． 4 g を得た。

【 0 0 7 4 】

実施例 4

実施例 2 において、油溶性ラジカル発生剤添加時の脱水量を 1 7 7 g から 2 4 0 g (残水率 : 3 2 %) に変更し、油溶性ラジカル発生剤添加後から後架橋剤添加前まで系外に除去した水量を 1 6 g に変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、球状粒子の凝集体として、吸水性樹脂 2 2 8 ． 1 g を得た。

【 0 0 7 5 】

実施例 5

実施例 1 において、油溶性ラジカル発生剤を 1 , 1 ' - アゾビス (シクロヘキサン - 1 - カルボニトリル) 0 ． 8 5 5 g (0 ． 0 0 3 5 モル) に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、球状粒子の凝集体として、吸水性樹脂 2 2 8 ． 2 g を得た。

【 0 0 7 6 】

10

20

30

40

50

実施例 6

実施例 1 において、油溶性ラジカル発生剤を 2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル) 0.497 g (0.002 モル) に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、球状粒子の凝集体として、吸水性樹脂 228.5 g を得た。

【0077】

比較例 1

実施例 1 において、脱水工程中に油溶性ラジカル発生剤を添加しなかった以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、球状粒子の凝集体として、吸水性樹脂 228.3 g を得た。

【0078】

比較例 2

実施例 1 において、脱水工程中に添加する油溶性ラジカル発生剤の代わりに、水溶性アゾ系化合物である、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩 0.949 g (0.0035 モル) を水 8 g に溶解した水溶液を添加した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、球状粒子の凝集体として、吸水性樹脂 229.5 g を得た。

【0079】

比較例 3

実施例 2 において、油溶性ラジカル発生剤添加時の脱水量を 177 g から 90 g (残水率: 101%) に変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、球状粒子の凝集体として、吸水性樹脂 228.8 g を得た。

【0080】

比較例 4

実施例 2 において、1 段目重合用の単量体水溶液に添加する、水溶性アゾ系化合物である 2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩の代わりに、水溶性過酸化物である過硫酸カリウム 0.054 g (0.0002 モル) を用い、さらに、2 段目重合用の単量体水溶液に添加する、水溶性アゾ系化合物である 2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩の代わりに、水溶性過酸化物である過硫酸カリウム 0.076 g (0.0003 モル) を用い、かつ油溶性ラジカル発生剤添加後から後架橋剤添加前まで系外に除去した水量を 87 g に変更した以外は、実施例 2 と同様の操作を行い、球状粒子の凝集体として、吸水性樹脂 228.4 g を得た。

【0081】

評価方法

各実施例および比較例で得られた吸水性樹脂について、生理食塩水保水能、4.14 kPa 荷重下の生理食塩水吸水能、残存モノマー含有量、使用初期の残存モノマーの外部移行量および中位粒子径を、以下の方法により測定した。結果を表 1 に示す。

【0082】

(生理食塩水保水能)

500 mL 容のビーカーに 0.9 質量% 塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) 500 g を入れ、これに 600 r/min で攪拌しながら、吸水性樹脂 2.0 g を澱粉 (ダマ) が発生しないように加え、分散させた。30 分間攪拌を続け、吸水性樹脂を膨潤させた後、ビーカーの内容物の全てを綿袋 (メンブロード 60 番、横 100 mm × 縦 200 mm) の中に注ぎ込んだ。そして、上部を輪ゴムで縛ったこの綿袋を、遠心力が 167 G となるよう設定した脱水機 (国産遠心機株式会社製の品番「H-122」) を用いて 1 分間脱水した後、脱水後の膨潤ゲルを含んだ綿袋の質量 W_a (g) を測定した。また、比較対照として、生理食塩水への吸水性樹脂の添加をすることなく、同様の操作を施し、湿潤状態の綿袋の質量 W_b (g) を測定した。そして、次の式から生理食塩水保水能を算出した。

生理食塩水保水能 (g/g) = $[W_a - W_b] \text{ (g)} / \text{吸水性樹脂の質量 (g)}$

【0083】

(4.14 kPa 荷重下の生理食塩水吸水能)

図 1 に概略を示した測定装置 100 を用いて測定した。図において、測定装置 100 は、ピュレット部 1、導管 2、測定台 3 および測定台 3 上に置かれた測定部 4 を備えている

10

20

30

40

50

。ピュレット部 1 はピュレット 1 0 を有している。このピュレット 1 0 は、上部がゴム栓 1 4 で閉鎖可能であり、下部に空気導入管 1 1 とコック 1 2 とが連結されている。空気導入管 1 1 は、先端にコック 1 3 を有している。導管 2 は、内径が 6 mm であり、ピュレット部 1 のコック 1 2 と測定台 3 とを連結している。測定台 3 は、上下方向に可動のように用意されており、その中央部に直径 2 mm の孔（導管口）が設けられており、該孔に導管 2 の一端が連結されている。測定部 4 は、プレキシグラス製の円筒 4 0、この円筒 4 0 の一方の部開口部に接着されたポリアミドメッシュ 4 1 および円筒 4 0 内で上下方向に可動な重り 4 2 を有している。円筒 4 0 は、該メッシュ 4 1 を介して、測定台 3 上に載置されており、内径は 2 0 mm である。ポリアミドメッシュ 4 1 の目開きは、7 5 μ m（2 0 0 メッシュ）である。重り 4 2 は、直径 1 9 mm、質量 1 1 9 . 6 g であり、後記するようにポリアミドメッシュ 4 1 上に均一に配置された吸水性樹脂 5 に対して 4 . 1 4 kPa の荷重を加えることができる。

10

【 0 0 8 4 】

この測定装置 1 0 0 による 4 . 1 4 kPa 荷重下の生理食塩水吸水能の測定は、2 5 の室内で行なった。具体的な測定手順は、まず、ピュレット部 1 のコック 1 2 およびコック 1 3 を閉め、2 5 に調節された生理食塩水をピュレット 1 0 上部から入れた。次に、ゴム栓 1 4 でピュレット 1 0 の上部を閉鎖した後、コック 1 2 およびコック 1 3 を開け、導管 2 を通じて測定台 3 の導管口から出てくる生理食塩水の水面と測定台 3 の上面とが同じ高さになるように測定台 3 を高さ調整した。一方、測定部 4 では、円筒 4 0 内のポリアミドメッシュ 4 1 上に 0 . 1 0 g の吸水性樹脂 5 を均一に配置し、この吸水性樹脂 5 上に重り 4 2 を配置し、円筒 4 0 を、その中心部が測定台 3 中心部の導管口に一致するように設置した。

20

【 0 0 8 5 】

吸水性樹脂 5 が導管 2 からの生理食塩水を吸水し始めた時から 6 0 分後のピュレット 1 0 内の生理食塩水の減少量（すなわち、吸水性樹脂 5 が吸水した生理食塩水量） W_c （ml）を読み取り、以下の式により吸水性樹脂 5 の 4 . 1 4 kPa 荷重下の生理食塩水吸水能を算出した。

【 0 0 8 6 】

4 . 1 4 kPa 荷重下の生理食塩水吸水能（ml / g）= W_c （ml）/ 吸水性樹脂の質量（g）

30

【 0 0 8 7 】

（残存モノマー含有量）

5 0 0 mL 容のビーカーに生理食塩水 5 0 0 g を入れ、これに吸水性樹脂 2 . 0 g を添加して 6 0 分間攪拌した。ビーカーの内容物を、目開き 7 5 μ m の J I S 標準ふるいに通過させた後、濾紙（ADVANTEC 社製の No . 3）により濾過し、吸水したゲル状の樹脂と濾液としての生理食塩水とを分離した。そして、得られた濾液中に溶解している残存モノマーの量を高速液体クロマトグラフィーにより測定した。ここで測定対象とした残存モノマーは、アクリル酸およびそのアルカリ金属塩である。この測定値を、吸水性樹脂の質量当たりの値に換算し、残存モノマー含有量（ppm）とした。

【 0 0 8 8 】

40

（使用初期の残存モノマーの外部移行量）

液通過部の内径が 3 5 mm であるフィルターホルダーを有する減圧吸引濾過装置（アルバック機工、ポータブルアスピレータ MDA - 0 1 5）において、フィルターホルダー部に濾紙（ADVANTEC、No . 3）を載置し、該濾紙上に吸水性樹脂 0 . 5 g を均一に配置した。吸引圧力調整バルブを閉（すなわち、最大減圧度）にした状態で、濾紙上部から生理食塩水 5 0 g を一時に注下した。そして、得られた濾液中に溶解している残存モノマーの量を高速液体クロマトグラフィーにより測定した。この測定値を、吸水性樹脂の質量当たりの値に換算し、使用初期の残存モノマーの外部移行量（ppm）とした。

【 0 0 8 9 】

（中位粒子径）

50

吸水性樹脂 50 g に、滑剤として、0.25 g の非晶質シリカ(デグサジャパン(株)、Sipernat 200)を混合した。これを、JIS 標準篩の目開き 250 μm の篩を用いて通過させ、篩上に残る量がその 50 質量% 以上の場合には、以下に示す(A)の JIS 標準篩の組み合わせ(組み合わせ A)を、50 質量% 未満の場合には、以下に示す(B)の JIS 標準篩の組み合わせ(組み合わせ B)を、用いて中位粒子径を測定した。

【0090】

(A) 上から下に向かい、目開き 710 μm の篩、目開き 600 μm の篩、目開き 500 μm の篩、目開き 400 μm の篩、目開き 300 μm の篩、目開き 250 μm の篩、目開き 150 μm の篩および受け皿の順。

【0091】

(B) 上から下に向かい、目開き 400 μm の篩、目開き 250 μm の篩、目開き 180 μm の篩、目開き 150 μm の篩、目開き 106 μm の篩、目開き 75 μm の篩、目開き 45 μm の篩および受け皿の順。

【0092】

組み合わせた最上の篩に、前記吸水性樹脂を配置し、ロータップ式振とう器を用いて 10 分間振とうさせて分級した。分級後、各篩上に残った吸水性樹脂の質量を全量に対する質量百分率として計算し、粒子径の大きい方から順に積算することにより、篩の目開きと篩上に残った吸水性樹脂の質量百分率の積算値との関係に対数確率紙にプロットした。確率紙上のプロットを直線で結ぶことにより、積算質量百分率 50 質量% に相当する粒子径を中位粒子径とした。

【0093】

【表 1】

	生理食塩水 保水能 (g/g)	4.14 kPa 荷重下の 生理食塩水吸水能 (ml/g)	残存モノマー 含有量 (ppm)	使用初期の 残存モノマーの 外部移行量 (ppm)	中位粒子径 (μm)
実施例 1	43	22	72	12	380
実施例 2	44	21	64	10	380
実施例 3	42	22	70	13	390
実施例 4	43	23	75	14	370
実施例 5	42	22	68	12	390
実施例 6	43	22	78	15	370
比較例 1	43	21	960	180	390
比較例 2	43	23	216	77	370
比較例 3	44	21	156	39	340
比較例 4	44	13	79	32	340

【0094】

表 1 によると、実施例で得られた吸水性樹脂は、いずれも高い生理食塩水保水能、高い 4.14 kPa 荷重下での生理食塩水吸水能を有し、さらに残存モノマー含有量が極めて少なく、かつ使用初期の残存モノマーの外部移行量が少ないものであることが分かる。

【符号の説明】

【0095】

- 100 測定装置
- 1 ビュレット部
- 10 ビュレット
- 11 空気導入管
- 12 コック
- 13 コック
- 14 ゴム栓

10

20

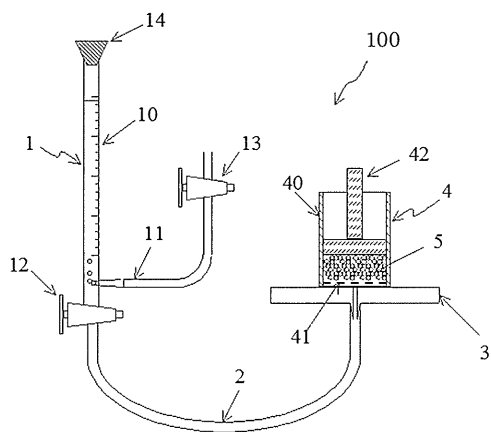
30

40

50

- 2 導管
- 3 測定台
- 4 測定部
- 4 0 円筒
- 4 1 ナイロンメッシュ
- 4 2 重り
- 5 吸水性樹脂

【図 1】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2006-199805(JP,A)
特開2007-319170(JP,A)
国際公開第2012/132861(WO,A1)
特開2000-026510(JP,A)
特許第5719078(JP,B2)
Super Absorbent Polymer AQUA KEEP, 2002年 9月10日
- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08F6/00-246/00; 301/00