

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4244084号
(P4244084)

(45) 発行日 平成21年3月25日 (2009. 3. 25)

(24) 登録日 平成21年1月16日 (2009. 1. 16)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 101/14 (2006. 01)

C O 8 L 101/14

B O 1 J 20/26 (2006. 01)

B O 1 J 20/26

D

C O 8 K 5/17 (2006. 01)

C O 8 K 5/17

C O 8 L 35/00 (2006. 01)

C O 8 L 35/00

A 6 1 F 13/53 (2006. 01)

A 6 1 F 13/18

3 O 7 A

請求項の数 13 (全 22 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平11-64027

(22) 出願日 平成11年3月10日 (1999. 3. 10)

(65) 公開番号 特開平11-335574

(43) 公開日 平成11年12月7日 (1999. 12. 7)

審査請求日 平成18年2月15日 (2006. 2. 15)

(31) 優先権主張番号 特願平10-79280

(32) 優先日 平成10年3月26日 (1998. 3. 26)

(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(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

(74) 代理人 100073461

弁理士 松本 武彦

(72) 発明者 三宅 浩司

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

(72) 発明者 藤田 康弘

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

(72) 発明者 初田 卓己

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

最終頁に続く

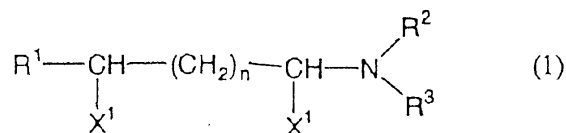
(54) 【発明の名称】 吸水剤、その製造方法および体液吸収物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

アクリル酸およびその中和物から選ばれる1種以上と内部架橋剤を必須に含む単量体成分を重合させることにより吸水性樹脂として得られるポリアクリル酸部分中和物架橋体をさらに表面架橋してなる、表面架橋処理のなされた吸水性樹脂と、下記一般式(1)で表される化合物(ただし、N, N - ジカルボキシメチル - グルタミン酸を除く)、下記一般式(2)で表される化合物およびマレイン酸(塩)系親水性ポリマー(3)からなる群より選ばれる少なくとも1種のキレート剤とを含む、吸水剤。

【化 1】



{但し、式中 n 、 X^1 、 $R^1 \sim R^3$ は以下の数字及び構造を示す

$n=0, 1$

$X^1 = -COOM^1$ ($M^1 = H, Na, K, NH_4$)

$R^1 = H, OH, Me$

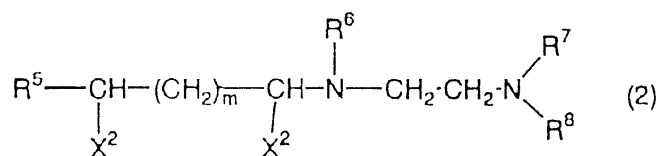
$R^2 = H, -CH_2COOM^2, -CH_2CH_2COOM^2$ ($M^2 = H, Na, K, NH_4$)

$R^3 = -CH_2COOM^3, -CH_2CH_2COOM^3, \begin{array}{c} -CH-CH-R^4 \\ | \quad | \\ M^3OOC \quad COOM^3 \end{array}$

($M^3 = H, Na, K, NH_4$) ($R^4 = H, OH, Me$) }

10

20



{但し、式中 m 、 X^2 、 $R^5 \sim R^8$ は以下の数字及び構造を示す

$m=0, 1$

$X^2 = -COOM^4$ ($M^4 = H, Na, K, NH_4$)

$R^5 = H, OH, Me$

$R^6 = H, -CH_2COOM^5, -CH_2CH_2COOM^5$ ($M^5 = H, Na, K, NH_4$)

$R^7 = H, -CH_2COOM^6, -CH_2CH_2COOM^6$ ($M^6 = H, Na, K, NH_4$)

$R^8 = -CH_2COOM^7, -CH_2CH_2COOM^7, \begin{array}{c} -CH-CH-R^9 \\ | \quad | \\ M^7OOC \quad COOM^7 \end{array}$

($M^7 = H, Na, K, NH_4$) ($R^9 = H, OH, Me$) }

30

【請求項 2】

吸水性樹脂 100 重量部に対しキレート剤 0.00001 ~ 30 重量部を含んでなる、請求項 1 に記載の吸水剤。

40

【請求項 3】

表面架橋処理のなされた吸水性樹脂は、0.7 psi の荷重下における 0.9 重量%塩化ナトリウム水溶液の荷重下吸収倍率が 20 g / g 以上である、請求項 1 または 2 に記載の吸水剤。

【請求項 4】

重合に際しての内部架橋剤の使用量が単量体成分に対して 0.005 ~ 2 モル%であり、表面架橋に際しての表面架橋剤の使用量が吸水性樹脂 100 重量部に対して 0.01 ~ 10 重量部である、請求項 1 から 3 までのいずれかに記載の吸水剤。

【請求項 5】

50

吸水性樹脂の形状が、不定形破砕状、球状、繊維状、棒状、略球状および鱗片状のうちのいずれかからなる、請求項 1 から 4 までのいずれかに記載の吸水剤。

【請求項 6】

単一粒子ないしは造粒物である、請求項 1 から 5 までのいずれかに記載の吸水剤。

【請求項 7】

重合に際しての内部架橋剤が 1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物である、請求項 1 から 6 までのいずれかに記載の吸水剤。

【請求項 8】

表面架橋に際しての表面架橋剤が、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物、多価アミン化合物とハロエポキシ化合物との縮合物、および、アルキレンカーボネート化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 1 から 7 までのいずれかに記載の吸水剤。

10

【請求項 9】

吸水性樹脂の含水率（湿量基準）が 1 ～ 50 % である、請求項 1 から 8 までのいずれかに記載の吸水剤。

【請求項 10】

前記一般式(1)で表される化合物が、N - カルボキシメチル - アスパラギン酸、N , N - ジカルボキシメチル - アスパラギン酸、N - カルボキシエチル - アスパラギン酸、N , N - ジカルボキシエチル - アスパラギン酸、N - (1 , 2 - ジカルボキシエチル) - アスパラギン酸、N - (1 , 2 - ジカルボキシ - 2 - ヒドロキシエチル) - アスパラギン酸、N - カルボキシメチル - 2 - ヒドロキシ - アスパラギン酸、N , N - ジカルボキシメチル - 2 - ヒドロキシ - アスパラギン酸、N - カルボキシエチル - 2 - ヒドロキシ - アスパラギン酸、N - (1 , 2 - ジカルボキシエチル) - 2 - ヒドロキシ - アスパラギン酸、N - カルボキシメチル - グルタミン酸、N - カルボキシエチル - グルタミン酸、N , N - ジカルボキシエチル - グルタミン酸、N - (1 , 2 - ジカルボキシエチル) - グルタミン酸、N - (1 , 2 - ジカルボキシ - 2 - ヒドロキシエチル) - グルタミン酸およびこれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩から選ばれ、

20

前記一般式(2)で表される化合物が、N , N' - ビス(1 , 2 - ジカルボキシエチル) - エチレンジアミン、N , N' - ビス(1 , 2 - ジカルボキシ - 2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン、N , N' - ビス(1 , 2 - ジカルボキシエチル) - N , N' - ジカルボキシメチルエチレンジアミン、N , N' - ビス(1 , 2 - ジカルボキシ - 2 - ヒドロキシエチル) - N , N' - ジカルボキシメチルエチレンジアミンおよびこれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩から選ばれ、

30

マレイン酸（塩）系親水性ポリマー(3)が、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸およびそのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩 1 ～ 100 モル%およびアクリル酸、メタクリル酸およびそのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩を 0 ～ 99 モル%を重合して得られる、平均分子量が 500 ～ 100 万の親水性ポリマーから選ばれる、請求項 1 から 9 までのいずれかに記載の吸水剤。

【請求項 11】

前記キレート剤が、N - (1 , 2 - ジカルボキシ - 2 - ヒドロキシエチル) - アスパラギン酸、N , N' - ビス(1 , 2 - ジカルボキシ - 2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン、N , N' - ビス(1 , 2 - ジカルボキシ - 2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミンおよびこれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩から選ばれる、請求項 1 から 9 までのいずれかに記載の吸水剤。

40

【請求項 12】

請求項 1 から 11 までのいずれかに記載の吸水剤の製造方法であって、

前記単量体成分の水溶液に前記キレート剤を添加するか、

前記単量体成分を重合して得られる含水ゲルに前記キレート剤を添加するか、

吸水性樹脂の有する官能基と反応し得る官能基を 2 個以上有する表面架橋剤と前記キレート剤とを混合して、吸水性樹脂に添加するか、

50

表面架橋処理のなされた吸水性樹脂に前記キレート剤を添加するか、および/または、吸水性樹脂の微粒子を回収する際、前記キレート剤を添加する、吸水剤の製造方法。

【請求項 13】

請求項 1 から 11 までのいずれかに記載の吸水剤を含んでなる、体液吸収物品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は吸水剤、その製造方法および吸水性物品に関する。更に詳しくは、水性液体を吸収したときに経時的なゲルの劣化の少ない吸水剤、その製造方法および体液吸収物品に 10
関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、紙おむつや生理用ナプキン、いわゆる失禁パッドなどの衛生材料には、その構成材として、尿や経血等の体液を吸収させることを目的として、吸水性樹脂（吸水剤）が幅広く利用されている。

上記の吸水性樹脂としては、例えば、デンプン - アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物（特公昭 49 - 43395 号）、デンプン - アクリル酸グラフト重合体の中和物（特開昭 51 - 125468 号）、酢酸ビニル - アクリル酸エステル共重合体のケン化物（特開昭 52 - 14689 号）、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物（特公昭 53 - 15959 号）、またはこれらの架橋体、逆相懸濁重合によって得られた自己架橋型ポリアクリル酸ナトリウム（特開昭 53 - 46389 号）、ポリアクリル酸部分中和物架橋体（特開昭 55 - 84304 号）等が知られている。 20

【0003】

かかる吸水性樹脂に望まれる特性としては、水性液体に接した際の高い吸収倍率や優れた吸収速度、通液性、膨潤ゲルのゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を引き上げる吸引力等が挙げられる。しかしながら、これらの特性間の関係は必ずしも正の相関関係を示さず、例えば、吸収倍率の高いものほど通液性、ゲル強度、吸収速度等の物性は低下してしまうという問題を有している。

【0004】

この様な吸水性樹脂の吸水諸特性をバランスよく改良する方法として吸水性樹脂の表面近傍を架橋する技術が知られており、これまでに様々な方法が提案されている。

例えば、架橋剤として、多価アルコールを用いる方法（特開昭 58 - 180233 号、特開昭 61 - 16903 号）、多価グリシジル化合物、多価アジリジン化合物、多価アミン化合物、多価イソシアネート化合物を用いる方法（特開昭 59 - 189103 号）、多価金属を用いる方法（特開昭 51 - 136588 号、同 61 - 257235 号、同 62 - 7745 号）、モノエポキシ化合物を用いる方法（特開昭 61 - 98121 号）、エポキシ化合物とヒドロキシ化合物とを用いる方法（特開平 2 - 132103 号）、アルキレンカーボネートを用いる方法（DE - 4020780 号）等が知られている。 30

【0005】

しかしながら、これら表面処理により吸水諸特性はバランスは改善されてきてはいるものの、吸水性樹脂をおむつの吸収体に用いると経時的に吸水性樹脂が劣化し、通液性が低下したりゲル強度が低下し、おむつから尿が漏れてしまうという問題があった。吸水性樹脂の劣化は吸水性樹脂の表面から起こり、可溶分が溶出し、通液性やゲル強度が低下する。このような吸水性樹脂の劣化は微量の金属イオンと尿中に含まれる L - アスコルビン酸により起きると考えられている。 40

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は尿を吸収したときの経時的な劣化の少ない、耐尿性に優れた吸水剤、その製造方法および体液吸収物品を提供することにある。 50

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

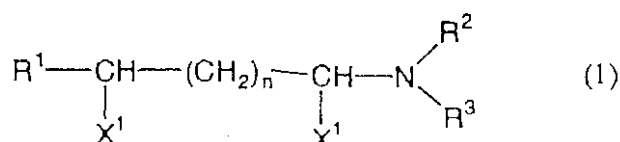
本発明者らは、上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、吸水性樹脂と特定の構造のキレート剤とを含む吸水剤、その製造方法および体液吸収物品により上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の吸水剤は、アクリル酸およびその中和物から選ばれる 1 種以上と内部架橋剤を必須に含む単量体成分を重合させることにより吸水性樹脂として得られるポリアクリル酸部分中和物架橋体をさらに表面架橋してなる、表面架橋処理のなされた吸水性樹脂と、下記一般式(1) で表される化合物(ただし、N , N - ジカルボキシメチル - グルタミン酸を除く)、下記一般式(2) で表される化合物およびマレイン酸(塩)系親水性ポリマー(3) からなる群より選ばれる少なくとも 1 種のキレート剤とを含む。

10

【 0 0 0 8 】

【化 2】



{但し、式中n、 X^1 、 $R^1 \sim R^3$ は以下の数字及び構造を示す

$n=0, 1$

$X^1 = -\text{COOM}^1$ ($M^1 = \text{H, Na, K, NH}_4$)

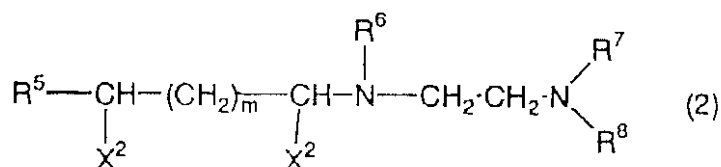
$R^1 = \text{H, OH, Me}$

$R^2 = \text{H, } -\text{CH}_2\text{COOM}^2, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}^2$ ($M^2 = \text{H, Na, K, NH}_4$)

$R^3 = -\text{CH}_2\text{COOM}^3, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}^3, \begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}-R^4 \\ | \quad \quad | \\ M^3\text{OOC} \quad \text{COOM}^3 \end{array}$
 $(M^3 = \text{H, Na, K, NH}_4) \quad (R^4 = \text{H, OH, Me}) \quad \}$

10

20



{但し、式中m、 X^2 、 $R^5 \sim R^8$ は以下の数字及び構造を示す

$m=0, 1$

$X^2 = -\text{COOM}^4$ ($M^4 = \text{H, Na, K, NH}_4$)

$R^5 = \text{H, OH, Me}$

$R^6 = \text{H, } -\text{CH}_2\text{COOM}^5, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}^5$ ($M^5 = \text{H, Na, K, NH}_4$)

$R^7 = \text{H, } -\text{CH}_2\text{COOM}^6, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}^6$ ($M^6 = \text{H, Na, K, NH}_4$)

$R^8 = -\text{CH}_2\text{COOM}^7, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOM}^7, \begin{array}{c} -\text{CH}-\text{CH}-R^9 \\ | \quad \quad | \\ M^7\text{OOC} \quad \text{COOM}^7 \end{array}$
 $(M^7 = \text{H, Na, K, NH}_4) \quad (R^9 = \text{H, OH, Me}) \quad \}$

30

40

【0009】

また、本発明の吸水剤の製造方法は、上記本発明の吸水剤の製造方法であって、前記単量体成分の水溶液に前記キレート剤を添加するか、前記単量体成分を重合して得られる含水ゲルに前記キレート剤を添加するか、吸水性樹脂の有する官能基と反応し得る官能基を2個以上有する表面架橋剤と前記キレート剤とを混合して、吸水性樹脂に添加するか、表面架橋処理のなされた吸水性樹脂に前記キレート剤を添加するか、および/または、吸水性樹脂の微粒子を回収する際、前記キレート剤を添加する。

さらに、本発明の体液吸収物品は、上記本発明の吸水剤を含んでなる。

【0010】

【発明の実施形態】

50

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明で用いることのできる吸水性樹脂としては、水中において多量の水を吸収してヒドロゲルを形成するものであり、カルボキシル基を有していることが必要である。このような吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、デンプン-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプン-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のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物又はこれらの架橋体、カルボキシル基含有架橋ポリビニルアルコールケン化物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体等を挙げることができる。

【0011】

このような吸水性樹脂は一般に不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、ヒドロキシアクリル酸、アクリルオキシプロピオン酸およびこれらの中和物から選ばれる一種以上を必須に含む単量体成分を重合させることにより得られる。好ましい単量体成分は、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらのリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩もしくはアンモニウム塩である。

【0012】

本発明に用いることのできる吸水性樹脂は、必要により他の単量体を上記不飽和カルボン酸に併用して用い重合させてもよい。具体的には、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸等のアニオン性単量体やそのリチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩やアンモニウム塩；(メタ)アクリルアミド、N-置換(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、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、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド等のノニオン性親水性基含有単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体やそれらの4級化物等を挙げることができる。また、得られる吸水性樹脂の親水性を極度に阻害しない程度の量で、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等のアクリル酸エステル類や酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の疎水性単量体を使用してもよい。

【0013】

吸水性樹脂の有するカルボキシル基の量については特に制限ないが、吸水性樹脂100gにつきカルボキシル基が0.01当量以上存在することが好ましい。例えば、ポリアクリル酸未中和物の比率は、1~60モル%の範囲にあることが望ましく、10~50モル%の範囲にあることがより望ましい。

また、吸水性樹脂は架橋剤を使用しない自己架橋型のものよりは、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ごく少量共重合または反応させたものが望ましい。例えば、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(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、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、イソシアヌル酸トリアリル、シアヌル酸トリアリル、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリルエーテル、トリアリルアミン、テトラアリロキシエタン、グリセロールプロポキシトリアクリレート等の1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物；エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、プロピレング

10

20

30

40

50

リコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルアルコール、ジエタノールアミン、トリジエタノールアミン、ポリプロピレングリコール、ポリビニルアルコール、ペンタエリスリトール、ソルビット、ソルピタン、グルコース、マンニット、マンニタン、ショ糖、ブドウ糖などの多価アルコール；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；エピクロロヒドリン、 α -メチルクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；グルタルアルデヒド、グリオキザール等のポリアルデヒド；エチレンジアミン等のポリアミン類；水酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、塩化硼砂マグネシウム、酸化マグネシウム、塩化アルミニウム、塩化亜鉛および塩化ニッケル等の周期律表2A族、3B族、8族の金属の水酸化物、ハロゲン化物、炭酸塩、酸化物、硼砂等の硼酸塩、アルミニウムイソプロピラート等の多価金属化合物等が挙げられる。これらの1種または2種以上を、反応性を考慮した上で用いることができるが、1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物を架橋剤として用いるのが最も好ましい。架橋剤の使用量は前記単量体成分に対して、0.005～2モル%、より好ましくは0.01～1モル%である。

10

【0014】

重合に際しては、デンプン、セルロース及びそれらの誘導体；ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール等の親水性高分子；次亜リン酸（塩）、長鎖アルキルメルカプタン等の連鎖移動剤；界面活性剤；炭酸塩、ドライアイス、アゾ化合物等の発泡剤等を添加してもよい。

20

【0015】

本発明に用いられる吸水性樹脂を得るために上記単量体を重合する際には、バルク重合や沈殿重合を行うことも可能であるが、性能面や重合の制御の容易さから、単量体を水溶液として、水溶液重合や逆相懸濁重合を行うことが好ましい。その際の水溶液濃度としては、通常10重量%～飽和濃度、好ましくは20～40重量%である。重合後得られた含水ゲルはアルカリによって中和することもできる。また、上記水溶液重合又は逆相懸濁重合を行う際には、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。

【0016】

上記の重合を開始させる際には、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、 t -ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素、2,2'-アゾビス（2-アミノジプロパン）二塩酸塩等のラジカル重合開始剤を用いることができる。

30

さらに、これら重合開始剤の分解を促進する還元剤を併用し、両者を組み合わせることによりレドックス系開始剤とすることもできる。上記の還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の（重）亜硫酸（塩）、L-アスコルピン酸（塩）、第一鉄塩等の還元性金属（塩）、アミン類等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0017】

これら重合開始剤の使用量は、通常0.001モル%～2モル%、好ましくは0.01モル%～0.1モル%である。これら重合開始剤の使用量が0.001モル%未満の場合には、未反応の単量体が多くなり、従って、得られる吸水性樹脂中の残存単量体量が増加するので好ましくない。一方、これら重合開始剤の使用量が2モル%を超える場合には、得られる吸水性樹脂中の水可溶成分量が増加するので好ましくない場合がある。

40

【0018】

また、重合開始剤を用いる代わりに、反応系に放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより重合反応の開始を行ってもよい。尚、上記重合反応における反応温度は、特に限定されるものではないが、20～90の範囲内が好ましい。また、反応時間も特に限定されるものではなく、単量体や重合開始剤の種類、反応温度等に応じて適宜設定すればよい。

【0019】

50

これらの重合方法で得られた吸水性樹脂の形状は不定形破碎状、球状、繊維状、棒状、略球状、鱗片状等種々のものが本発明に好ましく使用できる。

本発明に用いる吸水性樹脂は含水率（湿量基準）が1～50%好ましくは1～20%、更に好ましくは1～10%で粉体として取り扱えるものである。含水率が50%を越えると、表面架橋剤が吸水性樹脂内部まで浸透し過ぎるため、吸収倍率が低下するのみならず、加圧下での吸収特性が向上しない場合がある。

【0020】

本発明では、前述のようにして吸水性樹脂を重合する段階および/または重合した後の段階で特定構造のキレート剤を添加することにより、耐尿性に優れた吸水剤を得ることができる。

この発明で用いることのできるキレート剤は、上記一般式（1）で表される化合物、上記一般式（2）で表される化合物およびマレイン酸（塩）系親水性ポリマー（3）からなる群より選ばれる一種又は二種以上である。

【0021】

前記一般式（1）で示されるキレート剤としては、例えば、N-カルボキシメチル-アスパラギン酸、N,N-ジカルボキシメチル-アスパラギン酸、N-カルボキシエチル-アスパラギン酸、N,N-ジカルボキシエチル-アスパラギン酸、N-(1,2-ジカルボキシエチル)-アスパラギン酸、N-(1,2-ジカルボキシ-2-ヒドロキシエチル)-アスパラギン酸、N-カルボキシメチル-2-ヒドロキシ-アスパラギン酸、N,N-ジカルボキシメチル-2-ヒドロキシ-アスパラギン酸、N-カルボキシエチル-2-ヒドロキシ-アスパラギン酸、N-(1,2-ジカルボキシエチル)-2-ヒドロキシ-アスパラギン酸、N-カルボキシメチル-グルタミン酸、N,N-ジカルボキシメチル-グルタミン酸、N-カルボキシエチル-グルタミン酸、N,N-ジカルボキシエチル-グルタミン酸、N-(1,2-ジカルボキシエチル)-グルタミン酸、N-(1,2-ジカルボキシ-2-ヒドロキシエチル)-グルタミン酸およびこれらのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩が挙げられる。

【0022】

前記一般式（2）で示されるキレート剤としては、例えば、N,N'-ビス(1,2-ジカルボキシエチル)-エチレンジアミン、N,N'-ビス(1,2-ジカルボキシ-2-ヒドロキシエチル)-エチレンジアミン、N,N'-ビス(1,2-ジカルボキシエチル)-N,N'-ジカルボキシメチルエチレンジアミン、N,N'-ビス(1,2-ジカルボキシ-2-ヒドロキシエチル)-N,N'-ジカルボキシメチルエチレンジアミン及びそのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩が挙げられる。

【0023】

また、マレイン酸（塩）系親水性ポリマー（3）としては、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸及びそのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩1～100モル%及びアクリル酸、メタクリル酸及びそのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩を0～99モル%を重合して得られる、平均分子量が500～100万の親水性ポリマーが挙げられる。好ましくはマレイン酸及びその塩を5～100モル%、アクリル酸及びその塩を0～95モル%重合して得られる平均分子量1000～20万の親水性ポリマーであり、更に好ましくはマレイン酸及びその塩を10～50モル%、アクリル酸及びその塩を50～90モル%重合して得られる平均分子量1000～10万の親水性ポリマーである。

【0024】

上記キレート剤の中でもその安全性や生分解性の観点から一般式（1）及び（2）で示されるキレート剤が好ましい。一般式（1）及び（2）で示されるキレート剤はその光学異性体、ラセミ体のいずれも好適に用いることができる。中でも、N-(1,2-ジカルボキシ-2-ヒドロキシエチル)-アスパラギン酸、N,N'-ビス(1,2-ジカルボキシエチル)-エチレンジアミン、N,N'-ビス(1,2-ジカルボキシ-2-ヒドロキシエチル)-エチレンジアミン及びそのナトリウム、カリウム、アンモニウム塩が好ましい。

【 0 0 2 5 】

上記キレート剤の使用量は特に制限なく、キレート剤の種類、添加方法により異なるが吸水性樹脂 1 0 0 重量部に対しキレート剤 0 . 0 0 0 0 1 ~ 3 0 重量部の範囲である。キレート剤を吸水性樹脂に添加する方法としては、例えば、以下の方法が挙げられる。

【 0 0 2 6 】

1 (重合時添加) 重合により吸水性樹脂を形成し得る水溶性エチレン性不飽和モノマーの水溶液に上記キレート剤を添加する方法。モノマー水溶液中には配管や反応容器から溶出したり、原料の苛性ソーダ等に含まれている重金属が含まれていることがある。これら重金属イオンの存在下に重合すると膨潤時に劣化しやすい吸水性樹脂が得られたり、残存する重金属イオンにより膨潤したゲルが劣化しやすくなる恐れがある。上記キレート剤の存在下に前記モノマーを重合することにより、膨潤時のゲルの経時安定性に優れた吸水性樹脂を得ることができる。

10

【 0 0 2 7 】

キレート剤は予めモノマー水溶液に添加し重合することが好ましいが、重合が開始した後キレート剤を添加することもできる。重合時に添加するキレート剤の量としては、モノマーの固形分 1 0 0 重量部に対し、0 . 0 0 0 0 1 ~ 1 重量部の範囲であり好ましくは 0 . 0 0 0 0 2 ~ 0 . 1 重量部、より好ましくは 0 . 0 0 0 0 5 ~ 0 . 0 1 重量部の範囲である。キレート剤が 0 . 0 0 0 0 1 重量部よりも少ないと膨潤時のゲルの経時安定性に優れた吸水性樹脂が得られなくなる。キレート剤が 1 重量部よりも多いとモノマーの重合が阻害される恐れがある。

20

【 0 0 2 8 】

2 (重合ゲルへの添加) 重合により吸水性樹脂を形成し得る水溶性エチレン性不飽和モノマーを重合して得られる含水ゲルに上記キレート剤を添加する方法。

含水ゲルの固形分は一般に 2 0 ~ 9 0 重量%の範囲である。キレート剤を添加したゲルは公知の手段により乾燥することができる。乾燥温度は 1 2 0 以上が好ましい。

【 0 0 2 9 】

キレート剤の添加量は含水ゲルの固形分 1 0 0 重量部に対し 0 . 0 0 0 0 1 ~ 3 0 重量部の範囲、好ましくは 0 . 0 0 0 0 5 ~ 1 0 重量部の範囲である。キレート剤が 0 . 0 0 0 0 1 重量部よりも少ないと、膨潤時のゲルの経時安定性に優れた吸水性樹脂が得られなくなる。キレート剤が 3 0 重量部よりも多いと、その使用量に見合う効果が得られなかったりかえって吸水倍率が低下する恐れがある。

30

【 0 0 3 0 】

重合後の含水ゲルは、例えば水溶液重合により得られた含水ゲルは板状のまま乾燥することもできるが、乾燥効率や得られる吸水剤の性能を考慮すると、一般に 0 . 1 ~ 1 0 mm の大きさに粉碎したり切り取ることが好ましい。含水ゲルの形状は板状、角状、不定形破砕状、球状、繊維状、棒状、略球状、鱗片状等種々のものが本発明に好ましく使用できる。重合後の含水ゲルはアルカリで後中和することもできる。また、逆相懸濁重合により得られた有機溶媒に懸濁した含水ゲルにキレート剤を添加したり、共沸脱水時に添加することもできる。

【 0 0 3 1 】

上記キレート剤は含水ゲルの乾燥終了までのいずれの工程においても、含水ゲルに添加することができる。例えば、反応容器中生成した含水ゲルに添加したり、含水ゲルを粉碎するときに添加したり、粉碎後の含水ゲルに添加したり、乾燥途中に添加することができる。

40

具体的には、含水ゲルをニーダーやミートチョッパー等で粉碎するときにキレート剤を添加する方法や、乾燥機の入り口付近で添加する方法が挙げられる。キレート剤は粉末あるいは、水や溶媒に溶解又は分散させた状態で用いることができる。また、キレート剤は含水ゲルの表面に塗布したり、噴霧したりすることもできる。

【 0 0 3 2 】

キレート剤を添加した含水ゲルの乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥機、気流乾燥機、

50

流動層乾燥機、ドラムドライヤー、マイクロ波、遠赤外線等を用いることができる。乾燥温度は120 以上であり、好ましくは150～250 の範囲であり、より好ましくは160 ～220 の範囲である。乾燥温度が120 よりも低いと乾燥に時間がかかりすぎ、その上含水ゲルの状態で長時間加熱されるのでかえって劣化を受けやすくなる。

【0033】

3 (吸水性樹脂への添加・その1) 吸水性樹脂の有する官能基と反応し得る官能基を2個以上有する表面架橋剤と上記キレート剤とを混合する等して、吸水性樹脂に添加する方法。

この方法における上記キレート剤の使用量は、表面近傍の架橋に用いる表面架橋剤によって異なるが、通常吸水性樹脂の固形分100重量部に対して0.0001～10重量部、好ましくは0.0002～5重量部の範囲である。使用量が10重量部を越えると、使用に見合う効果が得られれず不経済になるばかりか、吸収量が低下するなどの問題が生じる。また、0.0001重量部よりも少ないと耐尿性向上の効果が得られない。

【0034】

本発明に用いることのできるカルボキシル基と反応し得る表面架橋剤としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、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、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の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、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、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；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1,2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；1,3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,5-ジメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、1,3-ジオキサン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサン-2-オン、4,6-ジメチル-1,3-ジオキサン-2-オン、1,3-ジオキサパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム等の水酸化物及び塩化物等の多価金属化合物；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0035】

上記例示の表面架橋剤のうち、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物、多価アミン化合物とハロエポキシ化合物との縮合物、およびアルキレンカーボネート化合物がより好ましい。

これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、また、2種類以上を併用してもよい。2種類以上の表面架橋剤を併用する場合には、溶解度パラメータ(SP値)が互いに異なる第1表面架橋剤および第2表面架橋剤を組み合わせることにより、吸水特性がさらに一層優れた吸水剤を得ることができる。なお、上記の溶解度パラメータとは、化合物の幅性を表す

10

20

30

40

50

ファクターとして一般に用いられる値である。

【0036】

上記の第1表面架橋剤は、吸水性樹脂が有するカルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 以上の化合物であり、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等が該当する。上記の第2表面架橋剤は、吸水性樹脂が有するカルボキシル基と反応可能な、溶解度パラメータが $12.5 \text{ (cal/cm}^3)^{1/2}$ 未満の化合物であり、例えばグリセロールポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、1,3-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、1,3-プロパンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1,4-ブタンジオール等が該当する。

10

【0037】

吸水性樹脂に対する表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂および表面架橋剤の組み合わせ等にもよるが、乾燥状態の吸水性樹脂100重量部に対して0.01~10重量部の範囲内、より好ましくは0.05~3重量部の範囲内とすればよい。上記の範囲内で表面架橋剤を用いることにより、尿や汗、経血等の体液(水性液体)に対する吸水特性をさらに一層向上させることができる。表面架橋剤の使用量が0.01重量部未満では、吸水性樹脂の表面近傍の架橋密度をほとんど高めることができない。また、表面架橋剤の使用量が5重量部より多い場合には、該表面架橋剤が過剰となり、不経済であるとともに、架橋密度を適正な値に制御することが困難となるおそれがある。

20

【0038】

本発明において吸水性樹脂とキレート剤、表面架橋剤とを混合する際、水を用いることが好ましい。本発明において、使用される水の量は、吸水性樹脂の種類や粒度や含水率に応じて異なるが、吸水性樹脂の固形分100重量部に対し、0.5~10重量部、好ましくは0.5~3重量部の範囲である。水の使用量が10重量部を越えると吸収倍率が低下してしまうことがある。0.5重量部よりも少ないとキレート剤を吸水性樹脂表面に固定することが困難となり、耐尿性を向上させることができなくなることがある。

【0039】

また、本発明において吸水性樹脂とキレート剤、表面架橋剤とを混合する際、親水性有機溶媒を用いてもよい。用いられる親水性有機溶媒としては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール；アセトン等のケトン類；ジオキサン、アルコキシ(ポリ)エチレングリコール、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキサイド等のスルホキサイド類が挙げられる。使用される有機溶媒の量は、吸水性樹脂の種類や粒度によって異なるが、通常、吸水性樹脂100重量部に対し0~10重量部、好ましくは0.1~5重量部の範囲である。

30

【0040】

本発明において、吸水性樹脂とキレート剤、及び表面架橋剤の混合はシクロヘキサン、ペンタン等の有機溶媒中に吸水性樹脂を分散させた状態で行ってもよいが、本発明の特徴を最大限に発揮させるためには、以下(1)~(5)の方法などが好ましく例示できる。

40

(1) 必要により水及び/または親水性有機溶媒を含むキレート剤と表面架橋剤とを予め混合した後、次いで、該混合物を吸水性樹脂に噴霧あるいは滴下混合する方法。

【0041】

(2) 吸水性樹脂に予めキレート剤又はキレート剤水溶液を混合した後、次いで必要により水及び/又は親水性有機溶媒を含む表面架橋剤を噴霧あるいは滴下する方法。

(3) 必要により水及び/又は親水性有機溶媒を含む表面架橋剤を吸水性樹脂に噴霧あるいは滴下混合した後、次いでキレート剤又はキレート剤水溶液を混合する方法。

【0042】

50

(4) 必要により水及び／又は親水性有機溶媒を含む表面架橋剤とキレート剤を2本のノズルなどで、同時に吸水性樹脂に噴霧又は滴下混合する方法。

(5) 吸水性樹脂の含水ゲルに予め前記キレート剤を添加した後、乾燥あるいは脱水し、次いで必要により水及び／又は親水性有機溶媒を含む表面架橋剤を噴霧あるいは混合する方法(この場合、前記キレート剤は含水ゲルを乾燥あるいは脱水する途中の工程で加えることができる。)。

【0043】

また、前記した様にキレート剤や表面架橋剤の吸水性樹脂への混合には、水や親水性有機溶媒を用いて溶液として混合することが好ましい。水の存在下にキレート剤と吸水性樹脂とを混合することにより、キレート剤を吸水性樹脂表面近傍に固定することができ、その結果吸水性樹脂表面の劣化を抑制し可溶性成分の溶出を防ぐことが出来る。尚、混合に水を用いる場合、水不溶性微粒子粉体や界面活性剤を共存させてもよい。

10

【0044】

前記混合に用いられる好適な混合装置は、均一な混合を確実にするため大きな混合力を生み出せることが必要である。本発明に用いることのできる混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリー型混合機、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリー型押出機等が好適である。

【0045】

本発明では、吸水性樹脂にキレート剤および表面架橋剤とを混合した後、好ましくはキレート剤と表面架橋剤とを予め混合し次いで吸水性樹脂に添加した後、更に加熱処理を行うことで吸水性樹脂の表面近傍を架橋させることが好ましい。

20

本発明で加熱処理を行う場合、処理温度は80～250の範囲が好ましい。加熱温度が80未満では、加熱処理に時間がかかり生産性の低下を引き起こすのみならず、均一な架橋が達成されず、本発明の目的とする可溶性成分の溶出の抑制や加圧下の吸水特性の高い吸水剤が得られなくなる恐れがある。

【0046】

加熱処理は通常の乾燥機または加熱炉を用いて行うことができ、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、デスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、および赤外線乾燥機が例示される。

30

上記のようにして吸水性樹脂の表面近傍を架橋することにより、吸水性樹脂内部から可溶性成分が溶出することを防ぐことができる。しかしながら、L-アスコルビン酸を含有する尿等を吸収すると、吸水性樹脂は、その製造工程やおむつの製造工程等において混入したり尿に含まれている微量の鉄や銅あるいはその他の重金属イオンとL-アスコルビン酸の作用により、主鎖や架橋構造の切断を受け経時的に劣化してしまう。特に吸水性樹脂の表面近傍は劣化を受けやすく、可溶性成分の溶出を抑制できなくなる。そのため、吸水性樹脂は尿吸収時に経時的にその吸収能が低下してしまう。本発明は、表面処理剤とキレート剤とを吸水性樹脂に混合することにより、吸水性樹脂の劣化、特に表面近傍付近の劣化を抑制し、可溶性成分の溶出を抑制するものである。

【0047】

40

加熱処理後、必要に応じ加熱物を篩でふるって本発明の吸水剤を得る。本発明の吸水剤は、単一粒子のみならずその造粒物を含む。

4 (吸水性樹脂への添加・その2) 表面架橋処理のなされた吸水性樹脂に上記キレート剤を添加する方法。

表面架橋処理のなされた吸水性樹脂は、0.7psiの荷重下における0.9重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)の荷重下吸収倍率が20(g/g)以上、好ましくは22(g/g)以上、より好ましくは24(g/g)以上の吸水性樹脂が好適に用いられる。荷重下吸収倍率が20(g/g)よりも低いと、おむつ中で十分に吸水性能を発揮することができない恐れがある。

【0048】

50

この方法 4 において上記キレート剤の使用量は、通常吸水性樹脂の固形分 100 重量部に対して 0.00001 ~ 10 重量部、好ましくは 0.0001 ~ 5 重量部の範囲である。使用量が 10 重量部を越えると、使用に見合う効果が得られれず不経済になるばかりか、吸収量が低下するなどの問題が生じる。また、0.00001 重量部よりも少ないと耐尿性向上の効果が得られない。

【0049】

この方法 4 において上記表面処理のなされた吸水性樹脂とキレート剤とを混合する方法としては、吸水性樹脂とキレート剤とをドライブレンドしたり、キレート剤と水、有機溶媒または水 有機溶媒の混合溶媒との混合物を吸水性樹脂に添加する方法等が挙げられる。

10

この方法 4 では表面架橋処理のなされた吸水性樹脂に水及び上記キレート剤を噴霧する等して添加することにより、水をバインダーとして該吸水性樹脂粒子を結合せしめ、造粒することができる。造粒により吸水性樹脂はその平均粒径が大きくなり、また吸湿流動性も改善され取り扱いやすくなる。水の添加量は吸水性樹脂 100 重量部に対し、0 ~ 50 重量%の範囲であり好ましくは 0.01 ~ 10 重量%の範囲である。水の添加量が 0.1 重量%よりも少ないと吸水性樹脂粒子を造粒することが困難となる。また、キレート剤を吸水性樹脂表面近傍に固定することが出来なくなる。また、水の添加量が 50 重量%よりも多いと、吸水性樹脂の内部まで膨潤しゲルを形成するため本発明の目的とする造粒物が選られなくなると共に、吸水性樹脂表面の表面架橋層が壊れてしまう恐れがある。

【0050】

20

キレート剤を添加しての造粒方法は特に制限なく、上記の方法以外にも、例えば、キレート剤を吸水性樹脂に添加した後に水を添加し造粒する方法等が挙げられる。キレート剤及び水と吸水性樹脂との混合性を改善するため、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等の親水性有機溶媒を併用することができる。更には、界面活性剤やシリカや酸化チタン等の無機微粒子を予めあるいは同時に添加することもできる。

5 (吸水性樹脂への添加・その3) 吸水性樹脂の微粒子を回収する際、上記キレート剤を添加する方法。

【0051】

吸水性樹脂の製造工程では、吸水性樹脂となる重合体粉末を所定の大きさの篩で分級し、分級により取り除かれた吸水性樹脂の微粒子を、該吸水性樹脂を製造する何れかの工程で添加回収することを行うことがあるが、この微粒子回収を行う際にキレート剤を添加することができる。

30

吸水性樹脂は表面架橋処理後、表面架橋処理前、いずれの吸水性樹脂をも用いることができる。回収に用いる吸水性樹脂の粒径は特に制限ないが、一般に 300 μm 以下、好ましくは 225 μm 以下、より好ましくは 150 μm 以下である。

【0052】

水の添加量は例えば、吸水性樹脂 100 重量部に対し水 0.1 ~ 2000 重量部、好ましくは 10 から 900 重量部の範囲である。水の添加量が 0.1 重量部よりも少ないとリサイクルが困難となる。2000 重量部よりも多いとリサイクルした吸水性樹脂の劣化を防止することができなくなる。

40

キレート剤の添加量は乾燥した吸水性樹脂 100 重量部に対し 0.00001 ~ 30 重量部の範囲であり、好ましくは 0.1 ~ 10 重量部の範囲である。キレート剤が 0.00001 重量部よりも少ないとゲルの経時安定性に優れた吸水剤を得ることが困難となる。キレート剤が 30 重量部よりも多いとその添加量に見合う効果が得られない恐れがある。

【0053】

キレート剤は水溶液として吸水性樹脂に添加したり、水と混合した吸水性樹脂に添加したりすることができる。また、キレート剤と吸水性樹脂とをドライブレンドした後、水を混合することもできる。

上記の様に、キレート剤の存在下に吸水性樹脂の微粒子をリサイクルすることにより、リサイクル中に吸水性樹脂が劣化することを防ぐことができる。

50

【 0 0 5 4 】

キレート剤の添加は前記方法に限定されるものではない。前述したように、表面架橋前の吸水性樹脂にキレート剤及び表面架橋剤を混合して表面処理したり、表面架橋のなされた特定の吸水性樹脂にキレート剤及び水を加えて造粒することにより、特定構造のキレート剤を吸水性樹脂の表面に固定することができる。吸水性樹脂の劣化は樹脂表面から起こるのでキレート剤は吸水性樹脂の表面近傍に配することが好ましい。吸水性樹脂を形成し得る水溶性単量体を重合する際に前記キレート剤を加えることもできるが、前記キレート剤の存在下に前記単量体の重合を行うと前記単量体の重合が阻害され、吸収性能に優れた吸水性樹脂が得られなくなる恐れがある。また、重合中にキレート剤がキレート能を失活する恐れがある。

10

【 0 0 5 5 】

本発明では上記の様にして得られた吸水剤を紙おむつ、失禁パッド、生理用ナプキン、創傷保護材、創傷治癒材等の衛生材料等の体液吸収物品に用いることができる。不織布等の透水性部材とポリエチレン等の不透水性部材の間に設けられる吸収体に吸水剤を用いることができる。前記吸収体は、例えば、2層のパルプや紙の間に吸水剤を挟んだり、パルプと吸収剤を混合した積層体を含む。

【 0 0 5 6 】

本発明の吸水剤を前記吸水性物品の吸収体に用いることにより、尿や経血等の体液を吸収したときに長時間安定的に体液を保持することができる。

なお、例えば紙オムツは、液不透過性の材料からなるバックシート（裏面材）、上記の吸水性組成物、および液透過性の材料からなるトップシート（表面材）を、この順に積層して互いに固定するとともに、この積層物に、ギャザー（弾性部）やいわゆるテープファスナー等を取り付けることにより形成される。また、紙オムツには、幼児に排尿・排便の躰をする際に用いられる紙オムツ付きパンツも含まれる。

20

【 0 0 5 7 】

本発明の吸水剤は上記体液吸収物品のみならず、ペット用の尿等の吸収物品；建材や土壌用保水材、止水材、パッキング材、ゲル水囊等の土木建築用資材；ドリップ吸収材や鮮度保持材、保冷材等の食品用物品；油水分離材、結露防止材、凝固材などの各種産業用物品；植物や土壌等の保水材等の農園芸用物品等に好適に用いることができる。

【 0 0 5 8 】

【実施例】

以下、実施例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明がこれら実施例により限定されるものではない。

また実施例および比較例中の％は特に断りの無い限り重量％を、また部は重量部を意味するものとする。

30

【 0 0 5 9 】

なお、吸水剤の吸水量、荷重下吸水倍率、可溶性成分溶出量、人工尿中での可溶性成分溶出量は以下の方法により測定した。

(1) 吸水剤の吸水量

吸水性樹脂 0.2 g をティーバッグ式袋（6 cm × 6 cm）に均一に入れ、開口部をヒートシールした後、生理食塩水中に浸漬した。60分後にティーバック式袋を引き上げ、遠心分離機を用いて250 Gで3分間水切りを行った後、該袋の重量 W_1 （g）を測定した。また、同様の操作を吸水性樹脂を用いないで行い、その時の重量 W_0 （g）を測定した。そして、これら重量 W_1 、 W_0 から次式に従って吸水量（g / g）を算出した。

40

【 0 0 6 0 】

吸水量（g / g）=（ W_1 - W_0 ） / 吸水性樹脂の重量（g）

(2) 荷重下吸水倍率

図1に示す測定装置を用いて荷重下吸水倍率を求めた。図1に示すように、測定装置は、天秤1、天秤1上に載置された所定容量の容器2、外気吸入パイプシート3、導管4、ガラスフィルター6、ガラスフィルター6上に載置された測定部5からなっている。容器2

50

は、頂部に開口部 2 a と側部に開口部 2 b を有している。開口部 2 a には外気吸入パイプ 3 が嵌入されており、開口部 2 b には導管 4 が取り付けられている。また、容器 2 には所定量の 0.9 重量% 塩化ナトリウム水溶液（以下、生理食塩水と称す）12が入っている。外気吸入パイプ 3 の下端部は生理食塩水 12 中に没している。外気吸入パイプ 3 は、容器 2 内の圧力をほぼ大気圧に保つために設けられている。上記のガラスフィルター 6 は、直径 55 mm に形成されている。容器 2 及びガラスフィルター 6 は、シリコン樹脂からなる導管 4 によって互いに連通している。また、ガラスフィルター 6 は、容器 2 に対する位置および高さが固定されている。上記の測定部 5 は、濾紙 7、支持円筒 9、支持円筒 9 の底部に貼着された金網 10、重り 11 とを有している。測定部 5 は、ガラスフィルター 6 上に、濾紙 7、支持円筒 9（つまり金網 10）がこの順に載置されてなっている。金網 10 はステンレスからなり、その網目の大きさは 400 メッシュである。金網 10 の上面、すなわち、金網 10 と吸水剤 15 との接触面の高さは、外気吸入パイプ 3 の下端面 3 a の高さと同しくなるように設定されている。金網 10 上には、所定量の吸水剤が均一に散布される。重り 11 は、金網 10、即ち吸水剤 15 に対して、0.7 psi の荷重を均一に加えることができるように、その重量が調整されている。

10

【0061】

上記構成の測定装置を用いて荷重下吸水倍率を測定した。測定方法について以下に説明する。

容器 2 に所定量の生理食塩水 12 を入れる。容器 2 に外部吸入パイプ 3 を嵌入する等の所定の準備動作を行った。次に、ガラスフィルター 6 上に濾紙 7 を載置した。また、載置と平行して、支持円筒 9 内部、即ち、金網 10 上に、吸水剤 0.9 g を均一に散布し、この吸水剤 15 上に重り 11 を載置した。次いで、濾紙 7 上に、金網 10、即ち吸水剤 15 及び重り 11 を載置した上記支持円筒 9 を、その中心部がガラスフィルター 6 の中心部に一致するように載置した。次いで、濾紙 7 上に支持円筒 9 を載置した時点から、60 分間にわたって経時的に、該吸水剤 15 が吸水した生理食塩水の重量を天秤 1 の測定値から求めた。また、同様の操作を吸水剤 15 を用いないで行い、吸水剤以外の例えば濾紙 7 等が吸水した生理食塩水の重量を、天秤 1 の測定値から求め、これをブランク値とした。荷重下吸水倍率は以下の式より求めた。

20

荷重下吸水倍率（g / g）=（60 分後の吸水量 ブランク値）/ 吸水剤の重量（3）吸水剤の可溶性成分溶出量

30

100 ml のビーカー中、吸水剤 1 g を人工尿 25 ml に膨潤させ、蓋をして 37℃ で 16 時間放置した。次いで膨潤したゲルを 975 ml の脱イオン水中に分散させ、1 時間攪拌した後、濾紙で濾過した。得られた濾液をコロイド滴定により滴定し吸水剤の可溶性成分溶出量（%）を求めた。

【0062】

人工尿の組成を以下に示す。

尿素	1.9 %
塩化ナトリウム	0.8 %
塩化マグネシウム	0.1 %
塩化カルシウム	0.1 %

40

（4）人工尿中での吸水剤の劣化可溶性成分溶出量

100 ml のビーカー中、吸水剤 1 g を L-アスコルビン酸 0.005 % 含有人工尿 25 ml に膨潤させ、37℃ で 16 時間放置した。次いで膨潤したゲルを 975 ml の脱イオン水中に分散させ、溶出した可溶分を脱イオン水でリンスした。1 時間攪拌した後濾紙で濾過し、得られた濾液をコロイド滴定により滴定し吸水剤の劣化可溶性成分溶出量（%）を求めた。

（5）吸水性樹脂の含水率（湿量基準）

吸水性樹脂約 1 g を 105℃ のオーブン中で 3 時間加熱し、加熱前後の吸水性樹脂の重量を測定し、次式

【0063】

50

【数 1】

含水率（重量％）＝

$$\frac{\text{乾燥前の吸水性樹脂の重量 (g)} - \text{乾燥後の吸水性樹脂の重量 (g)}}{\text{乾燥前の吸水性樹脂の重量 (g)}}$$

乾燥前の吸水性樹脂の重量 (g)

【0064】

に従って湿量基準の含水率（重量％）を算出した。

（製造例 1）

37%アクリル酸ナトリウム水溶液 67.0 部、アクリル酸 10.2 部、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均ポリエチレンオキサイドユニット数 8）0.079 部及び水 22.0 部を混合しモノマー水溶液を調製した。バット中で前記水溶液に窒素を吹き込み溶液中の溶存酸素を 0.1 ppm 以下とした。

【0065】

引き続き窒素雰囲気下前記水溶液の温度を 18℃ に調整し、次いで 5%過硫酸ナトリウム水溶液 0.16 部、5%2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩水溶液 0.16 部、0.5%L-アスコルビン酸水溶液 0.15 部及び 0.35%過酸化水素水溶液 0.17 部を順番に攪拌下滴下した。

過酸化水素滴下後直ちに重合が開始し、10 分後にモノマーの温度はピーク温度に達した。ピーク温度は 85℃ であった。引き続きバットを 80℃ の湯浴に浸し、10 分間熟成した。

【0066】

得られた透明の含水ゲルをミートチョッパーで砕き、次いで 180℃ で 30 分間乾燥した。

乾燥物を粉砕機で粉砕し、500 μm の篩を通過し 105 μm の篩上に残るものを分級し、吸水性樹脂（1）を得た。

（実施例 1）

製造例 1 で得た吸水性樹脂（1）100 部に、N,N'-ビス（1,2-ジカルボキシエチル）-エチレンジアミン 4 ナトリウム 0.01 部、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.05 部、プロピレングリコール 1 部、水 3 部及びイソプロピルアルコール 1 部からなる組成液を混合し、180℃ で 40 分間熱処理して吸水剤を得た。得られた吸水剤（1）の性能評価結果を表 1 に示した。

【0067】

（比較例 1）

実施例 1 において N,N'-ビス（1,2-ジカルボキシエチル）-エチレンジアミン 4 ナトリウム 0.01 部、エチレングリコールジグリシジルエーテルを添加しなかった他は実施例 1 と同様にして比較吸水剤を得た。得られた比較吸水剤（R1）の性能評価結果を表 1 に示した。比較吸水剤（R1）の含水率は 1% 以下であった。

【0068】

（実施例 2）

比較例 1 で得た比較吸水剤（R1）100 部に（S,S）-N,N'-ビス（1,2-ジカルボキシエチル）-エチレンジアミン 3 ナトリウム 0.001 部及び水 3 部からなる組成液を混合し、80℃ で 20 分間乾燥して吸水剤を得た。得られた吸水剤（2）の性能評価結果を表 1 に示した。

【0069】

（実施例 3）

実施例 2 において（S,S）-N,N'-ビス（1,2-ジカルボキシエチル）-エチレンジアミン 3 ナトリウム 0.01 部を用いた他は実施例 2 と同様にして吸水剤を得た。得られた吸水剤（3）の性能評価結果を表 1 に示した。

10

20

30

40

50

(実施例 4)

実施例 2 において N - (1 , 2 - ジカルボキシ - 2 - ヒドロキシエチル) - アスパラギン酸 4 ナトリウム 0 . 1 部及び水 5 部からなる組成液を混合した他は実施例 2 と同様にして吸水剤を得た。得られた吸水剤 (4) の性能評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 0 】

(実施例 5)

実施例 2 において (S , S) - N , N ' - ビス (1 , 2 - ジカルボキシエチル) - エチレンジアミン 3 ナトリウム 0 . 0 0 1 部に代えて N , N ' - ビス (1 , 2 - ジカルボキシ - 2 - ヒドロキシエチル) - エチレンジアミン 4 ナトリウム 0 . 0 1 部を用いた他は実施例 2 と同様にして吸水剤を得た。得られた吸水剤 (5) の性能評価結果を表 1 に示した。

10

【 0 0 7 1 】

(実施例 6)

実施例 2 において (S , S) - N , N ' - ビス (1 , 2 - ジカルボキシエチル) - エチレンジアミン 3 ナトリウム 0 . 0 0 1 部に代えて分子量約 1 万のポリマレイン酸ナトリウム 0 . 1 部を用いた他は実施例 2 と同様にして吸水剤を得た。得られた吸水剤 (6) の性能評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 2 】

(参考例 7)

実施例 2 において (S , S) - N , N ' - ビス (1 , 2 - ジカルボキシエチル) - エチレンジアミン 3 ナトリウム 0 . 0 0 1 部に代えて N , N - ジカルボキシメチル - L - グルタミン酸 4 ナトリウム 0 . 0 1 部を用いた他は実施例 2 と同様にして吸水剤を得た。得られた吸水剤 (7) の性能評価結果を表 1 に示した。

20

【 0 0 7 3 】

(実施例 8)

実施例 2 において (S , S) - N , N ' - ビス (1 , 2 - ジカルボキシエチル) - エチレンジアミン 3 ナトリウム 0 . 0 0 1 部に代えて (R , S) - N , N ' - ビス (1 , 2 - ジカルボキシエチル) - エチレンジアミン 4 ナトリウムを用いた他は実施例 2 と同様にして吸水剤を得た。得られた吸水剤 (8) の性能評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 4 】

(比較例 2)

実施例 2 において (S , S) - N , N ' - ビス (1 , 2 - ジカルボキシエチル) - エチレンジアミン 3 ナトリウム 0 . 0 0 1 部に代えてアセチルアセトン 0 . 0 1 部を用いた他は実施例 2 と同様にして比較吸水剤を得た。得られた比較吸水剤 (R 2) の性能評価結果を表 1 に示した。

30

【 0 0 7 5 】

(製造例 2)

3 8 % アクリル酸ナトリウム水溶液 8 1 . 8 部、アクリル酸 7 . 7 部、トリメチロールプロパントリアクリレート 0 . 0 3 8 部及び水 9 . 8 部を混合しモノマー水溶液を調製した。

ジャケットを備えた双腕型ニーダー中で、前記水溶液に窒素を吹き込み溶液中の溶存酸素を除去した。引き続きモノマー水溶液の温度を 2 2 に調整した。

40

【 0 0 7 6 】

次いで、攪拌しながら 1 0 % 過硫酸ナトリウム水溶液 0 . 6 0 部及び 0 . 1 % L - アスコルビン酸水溶液 0 . 3 0 部を添加した。添加後 1 分後にモノマー水溶液は白濁し始め温度が上昇し始めた。2 0 分後ピーク温度に達し、更に攪拌しながら 2 0 分間熟成した。ピーク温度は 9 6 であった。

熟成終了後得られたゲルを取り出し、1 7 0 で 6 5 分間乾燥した。乾燥後のポリマーを粉砕し 8 5 0 μ m の篩で篩い、吸水性樹脂 (2) を得た。

【 0 0 7 7 】

(実施例 9)

50

製造例 2 で得た吸水性樹脂 (2) 1 0 0 部に (S , S) - N , N ' - ビス (1 , 2 - ジカルボキシエチル) - エチレンジアミン 3 ナトリウム 0 . 0 1 部、エチレンカーボネート 0 . 5 部、水 3 部及びイソプロピルアルコール 3 部からなる組成液を混合し、得られた混合物を 1 9 0 ° で 5 0 分間加熱処理して吸水剤を得た。得られた吸水剤 (9) の性能評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 8 】

(実施例 1 0)

実施例 9 においてエチレンカーボネートの代りに 1 , 4 - ブタンジオール 0 . 5 部を用いた他は実施例 9 と同様にして吸水剤を得た。得られた吸水剤 (1 0) の性能評価結果を表 1 に示した。

10

(比較例 3)

実施例 9 において (S , S) - N , N ' - ビス (1 , 2 - ジカルボキシエチル) - エチレンジアミン 3 ナトリウム 0 . 0 1 部を添加しなかった他は実施例 9 と同様にして、比較吸水剤を得た。得られた比較吸水剤 (R 3) の性能評価結果を表 1 に示した。

【 0 0 7 9 】

(比較例 4)

実施例 1 0 において (S , S) - N , N ' - ビス (1 , 2 - ジカルボキシエチル) - エチレンジアミン 3 ナトリウム 0 . 0 1 部を添加しなかった他は実施例 1 0 と同様にして、比較吸水剤を得た。得られた比較吸水剤 (R 4) の性能評価結果を表 1 に示した。

20

【 0 0 8 0 】

(実施例 1 1)

実施例 2 で得られた吸水剤 (2) 2 g を、2 枚の積層パルプシート (坪量 1 5 0 g / m² 、密度 0 . 1 g / c m³ 、大きさ 2 0 0 m m * 1 4 0 m m の間に均一に散布・サンドイッチして、吸収体を得た。この吸収体を 1 枚のポリエチレンフィルムおよび 1 枚のポリプロピレン不織布で挟持して、体液吸収物品を得た。

【 0 0 8 1 】

得られた体液吸収物品の不織布側から、L - アスコルビン酸 0 . 0 0 5 % 含有人工尿 1 0 0 g を注いで吸収させた。3 7 ° にて 8 時間放置した後、体液吸収物品の不織布側に 2 3 c m * 2 3 c m のペーパータオルを 1 0 枚重ねて 4 0 g / c m² の圧力を 1 分間かけた後、ペーパータオルに吸収された人工尿の戻り量を測定した。また、膨潤ゲルの様子を肉眼で観察し、ゲルの劣化状態を ○ 、 △ 、 × の 3 段階評価した。結果を表 2 に示した。

30

【 0 0 8 2 】

(比較例 5)

実施例 1 1 において吸水剤 (2) に代えて比較吸水剤 (R 1) を用いた他は実施例 1 1 と同様にして比較体液吸収物品を得た。比較体液吸収物品の評価結果を表 2 に示した。

(比較例 6)

実施例 1 1 において吸水剤 (2) に代えて比較吸水剤 (R 2) を用いた他は実施例 1 1 と同様にして比較体液吸収物品を得た。比較体液吸収物品の評価結果を表 2 に示した。

【 0 0 8 3 】

【表 1 】

40

	吸水剤 番号	吸水量 (g/g)	荷重下吸水量 (g/g)	可溶性成分 溶出量(%)	劣化可溶性成分 溶出量(%)
実施例 1	(1)	34	29	11	13
実施例 2	(2)	34	28	11	13
実施例 3	(3)	34	28	11	11
実施例 4	(4)	34	28	11	18
実施例 5	(5)	34	28	11	14
実施例 6	(6)	34	28	11	20
参考例 7	(7)	34	28	11	21
実施例 8	(8)	34	28	11	13
実施例 9	(9)	28	22	11	11
実施例10	(10)	28	24	11	12
比較例 1	(R1)	34	28	11	25
比較例 2	(R2)	34	28	11	26
比較例 3	(R3)	28	22	11	26
比較例 4	(R4)	28	23	11	26

10

20

【 0 0 8 4 】

【表 2】

	吸水剤番号	戻り量(g)	膨潤ゲルの状態（注 1）
実施例11	(2)	1	○
比較例 5	(R1)	6	△
比較例 6	(R2)	8	×

30

（注 1）○：膨潤ゲルの形状が保持されている。
△：一部膨潤ゲルの形状が崩れている。
×：膨潤ゲルの形状が崩れ、流動状態になっている。

【 0 0 8 5 】

【発明の効果】

40

本発明により、尿による経時的な劣化や溶出成分の少ない吸水剤及び体液吸収物品を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 荷重下吸水倍率の測定装置である。

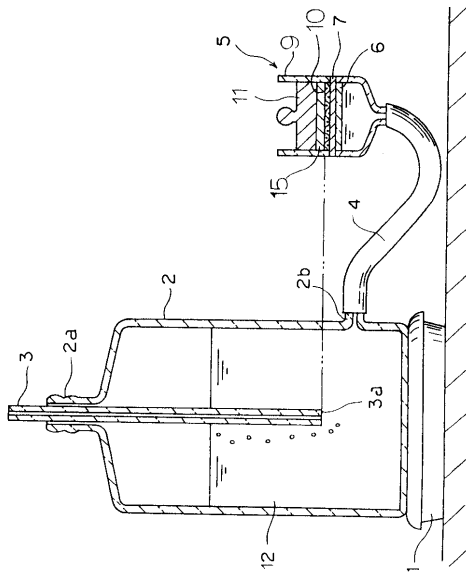
【符号の説明】

- 1 天秤
- 2 容器
- 2 a 頂部の開口部
- 2 b 側部の開口部
- 3 外気吸入パイプシート

50

- | | |
|-----|----------|
| 4 | 導管 |
| 5 | 測定部 |
| 6 | ガラスフィルター |
| 7 | 濾紙 |
| 9 | 支持円筒 |
| 1 0 | 金網 |
| 1 1 | 重り |
| 1 2 | 生理食塩水 |
| 1 5 | 吸水剤 |

【 図 1 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I

A 6 1 L 15/60 (2006.01)

審査官 大熊 幸治

(56)参考文献 特開平 0 8 - 3 3 7 7 2 6 (J P , A)
特開 2 0 0 0 - 0 2 6 7 3 8 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 4 8 3 0 0 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 7 0 7 1 4 (J P , A)
特表平 0 9 - 5 1 2 3 0 0 (J P , A)
特開平 0 5 - 0 7 0 7 9 5 (J P , A)
特開平 0 7 - 0 8 9 9 1 3 (J P , A)
特開平 0 5 - 1 0 5 9 0 0 (J P , A)
特開平 0 9 - 3 2 4 1 9 4 (J P , A)
特開平 0 9 - 2 0 8 9 9 0 (J P , A)
特開平 0 6 - 2 9 8 8 6 6 (J P , A)
特開平 0 2 - 2 6 5 9 9 9 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08L 1/00-101/16

C08K 3/00- 13/08