(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3598141号
(P3598141)
(45)発行日　平成16年12月8日(2004.12.8)　(24)登録日　平成16年9月17日(2004.9.17)

(51)Int.Cl.[7]	F I	
B01J 20/26	B01J 20/26	D
A61F 13/53	A61F 13/18	307A
A61L 15/60		

請求項の数 3　(全 10 頁)

(21)出願番号　特願平7-10520
(22)出願日　平成7年1月26日(1995.1.26)
(65)公開番号　特開平8-196901
(43)公開日　平成8年8月6日(1996.8.6)
審査請求日　平成14年1月23日(2002.1.23)

(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　100072349
弁理士　八田　幹雄
(74)代理人　100110995
弁理士　奈良　泰男
(74)代理人　100111464
弁理士　齋藤　悦子
(74)代理人　100114649
弁理士　宇谷　勝幸
(72)発明者　米村　耕一
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　高分子研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】吸水材およびその製造方法

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
多糖類ないし多糖類誘導体を、アミノ酸を架橋剤として架橋した吸水性樹脂であって、生分解率が２８日間で１０％以上である吸水性樹脂の表面近傍を、表面架橋剤で架橋することを特徴とする吸水材の製造方法。
【請求項２】
該表面架橋剤０．００５～２０重量％（対吸水性樹脂）および水０．１～４０重量％（対吸水性樹脂）を含む処理溶液を吸水性樹脂に噴霧或いは滴下混合し、得られた混合物をさらに４０～２５０℃で加熱処理する請求項１記載の製造方法。
【請求項３】
該表面架橋剤が、多価アルコール類、多価グリシジル化合物類、多価アジリジン類、ハロエポキシ化合物類、多価アルデヒド類、多価アミン類、多価イソシアネート類、及び多価金属塩類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または２記載の製造方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【産業上の利用分野】
本発明は、吸水材およびその製造方法に関するものである。さらに詳しくは、表面が改質された生分解性を有する吸水材およびその製造方法に関するものである。
【０００２】

【従来の技術】
近年、吸水性樹脂は、紙おむつや生理用品等の衛生材料のみならず、止水材、結露防止剤、鮮度保持材、溶剤脱水剤等の産業用途、緑化、農園芸用途等にも利用されるようになってきている。このような吸水性樹脂としては、たとえば酢酸ビニル－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やポリアクリル酸部分中和物架橋体（特開昭５５－８４３０４号）等がある。
【０００３】
この種の吸水性樹脂のうち、最もコストパフォーマンス的にみて吸水能力に優れているものは、ポリアクリル酸（塩）系のものであると一般に言われているが、しかしこのポリマーは、吸水状態での光分解性は若干有するものの、生分解性には著しく劣るため、環境衛生や廃棄物処理等には問題を有していた。
【０００４】
従来、生分解性を有する吸水材としては天然物由来のものとして、パルプや紙などのセルロースや、デンプン、カルボキシメチルセルロース塩等の水溶性高分子が知られている。しかし、これらの天然物の吸水材は、水に対する毛細管現象を利用したり、水溶性高分子の増粘性を利用するため、加圧下のゲル強度が弱く、外部から圧力がかかると吸水力が低下するものであった。
【０００５】
そこで、生分解性を有し且つ吸水力に優れた材料として、多糖類をグラフトしたり、架橋することが多く試みられており、例えば、多糖類に親水性モノマーをグラフト重合する方法（特開昭５６－７６４１９号）、多糖類そのものを架橋する方法（特開昭５６－５１３７号、特開昭６０－５８４４３号）等が知られている。また、多糖類としてセルロース誘導体を使用し架橋する方法（特開昭４９－１２８９８７号、特開昭５０－８５６８９号、特開昭５４－１６３９８１号、特公昭５５－５００７８５号、特開昭５６－２８７５５号、特開昭５７－１３７３０１号、特開昭５８－１７０１号、特開昭６０－９４４０１号、特開昭６１－８９３６４号、特開平４－１６１４３１号、特開平５－４９９２５号、特開平５－１２３５７３号）等も検討されている。
【０００６】
【発明が解決しようとする課題】
しかし、これらの多糖類やセルロース誘導体を使用しグラフト或は架橋処理する従来の方法により得られた吸水性樹脂で吸水倍率の高いものは水性液体に接した場合にいわゆる“ママコ”を形成してしまい、吸水性樹脂粒子全体に水が拡散せず、吸引力の低下が避けられなかった。
【０００７】
従って、吸水能力および生分解性の両方に優れた吸水材、および、その製造方法が嘱望されている。即ち、本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、吸水能力および生分解性の両方に優れ、しかも、吸引力の改良された吸水材およびその製造方法を提供することにある。
【０００８】
【課題を解決するための手段】
本願発明者等は、上記目的を達成すべく、吸水能力および生分解性の両方に優れ、しかも、吸引力の改良された吸水材およびその製造方法について鋭意検討した結果、生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂の表面近傍を表面架橋剤で架橋した吸水材が、上記従来の吸水性樹脂が備えていない優れた性能を備えていることを見い出し、本発明を完成するに至った。
すなわち、本発明は、多糖類ないし多糖類誘導体を、アミノ酸を架橋剤として架橋した吸水性樹脂であって、生分解率が２８日間で１０％以上である吸水性樹脂の表面近傍を、表面架橋剤で架橋することを特徴とする吸水材の製造方法を提供する。
【０００９】

以下に本発明を詳しく説明する。

【００１０】

本発明において原料として用いられる生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂としては、特に限定されるものではないが、側鎖に多糖類を有するビニルモノマーを架橋重合させたもの（特開平４－２５５１６）、多糖類に親水性モノマーをグラフト重合させたもの（特開昭５６－７６４１９号）、多糖類や多糖類の誘導体そのものを架橋したもの（特開昭５６－５１３７号、特開昭６０－５８４４３号）、ポリアミノ酸類を架橋したもの等が挙げられる。好ましくは生分解率が１０％以上である吸水性樹脂を原料として用いるのが好ましい。

【００１１】

上記の生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂のうち多糖類や多糖類の誘導体そのものを架橋したものが高い吸水能と生分解性を備えているため原料として用いるのが好ましい。

【００１２】

多糖類としては、具体的には、例えば、セルロース、メチルセルロース、エチルセルロース、メチルエチルセルロース、ヘミセルロース、デンプン、メチルデンプン、エチルデンプン、メチルエチルデンプン、寒天、カラギーナン、アルギン酸、ペクチン酸、グアーガム、タマリンドガム、ローカストビーンガム、コンニャクマンナン、デキストラン、ザンサンガム、プルラン、ゲランガム、キチン、キトサン、コンドロイチン硫酸、ヘパリン、ヒアルロン酸等が挙げられる。

【００１３】

多糖類の誘導体とは、上記の多糖類をカルボキシアルキル化、若しくはヒドロキシアルキル化した化合物を示す。上記多糖類の誘導体としては、具体的には、例えば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、デンプングリコール酸、寒天誘導体、カラギーナン誘導体などが挙げられる。

【００１４】

これら多糖類および多糖類誘導体の内、カルボキシアルキルセルロース、カルボキシアルキルデンプン、および、これらの塩類が好ましい。尚、上記の塩類としては、ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。

【００１５】

上記多糖類のカルボキシアルキル化物のアルカリ金属塩類は、例えば、セルロースを含有する、例えば針葉樹パルプ等の木材パルプや、リンターパルプ等を、含水親水性有機溶媒中で、クロロ酢酸等のエーテル化剤、および、アルカリ金属水酸化物と反応させることにより得られる。上記カルボキシアルキル化物のアルカリ金属塩類のエーテル化度は、０．１～１．５の範囲であればよく、好ましくは０．２～０．７の範囲内であればよい。

【００１６】

上記多糖類や多糖類の誘導体そのものを架橋したものの架橋方法としては、特に限定されるものではないが、熱による自己架橋や架橋剤を用いる方法等が挙げられる。これらの架橋方法の内、アミノ酸類を架橋剤として多糖類や多糖類の誘導体を架橋させるのが得られたものが高い生分解性を有するため好ましい。

【００１７】

上記アミノ酸類としては、アミノ酸、および、アミノ酸重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種が挙げられる。

【００１８】

アミノ酸としては、該多糖類の水酸基やカルボキシル基と反応可能であれば、特に限定されるものではないが、具体的には、例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、プロリン、セリン、トレオニン、チロシン、システイン、シスチン、メチオニン、トリプトファン、リジン、アルギニン、ヒスチジン、アスパラギン酸やグルタミン酸、および、これらの塩類などが挙げられる。これらアミノ酸は、単独で使用してもよく、また、二種類以上を適宜混合して使用してもよい。これらアミノ酸

のうち、アスパラギン酸やグルタミン酸などの酸性アミノ酸、および、これらの塩類が好ましい。尚、上記の塩類としては、ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。

【００１９】

アミノ酸重合体としては、該多糖類の水酸基やカルボキシル基と反応可能であれば、特に限定されるものではないが、具体的には、上記例示のアミノ酸の重合体、および、これらの塩類等が挙げられる。これらアミノ酸重合体は、単独で使用してもよく、また、二種類以上を適宜混合して使用してもよい。これらアミノ酸重合体のうち、ポリアスパラギン酸やポリグルタミン酸、アスパラギン酸－グルタミン酸共重合体等の酸性ポリアミノ酸、および、これらの塩類が好ましい。尚、上記の塩類としては、ナトリウム塩やカリウム塩等のアルカリ金属塩が好ましい。

【００２０】

また、アミノ酸とアミノ酸重合体とを併用する場合の、両者の組み合わせや混合比率は、特に限定されるものではなく、多糖類の種類に応じて、適宜設定すればよい。

【００２１】

多糖類に対するアミノ酸類の使用量は、特に限定されるものではなく、多糖類の種類、或いは、用いるアミノ酸の種類に応じて、適宜設定すればよい。具体的には、例えば、多糖類１００重量部に対して、アミノ酸類は、０．０１重量部～３０重量部の範囲内で用いればよく、好ましくは０．１重量部～１０重量部の範囲内で用いればよく、より好ましくは０．１～５重量部の範囲内で用いればよい。

【００２２】

アミノ酸類の使用量が０．０１重量部よりも少ない場合には、得られる吸水性樹脂の吸水性能が所望の値に達しないため、好ましくない。また、アミノ酸類の使用量が３０重量部より多い場合には、不経済となるばかりか、得られる吸水性樹脂の吸水性能等が劣るため、好ましくない。

【００２３】

多糖類をアミノ酸類によって架橋させる際には、均一な架橋反応が行われるように、両者を均一にかつ充分に混合することが好ましい。多糖類とアミノ酸類との混合方法は、特に限定されるものではなく、例えば、両者を固体同士で混合する方法（乾式混合方法）、両者をスラリー状態で混合する方法、何れか一方をスラリー状態とし、これに他方を添加して混合する方法、両者を溶液状態で混合する方法、何れか一方を溶液状態とし、これに他方を添加して混合する方法等、種々の方法を採用することができる。これら混合方法のうち、何れか一方を溶液状態とし、これに他方を添加して混合する方法が好ましい。

【００２４】

上記の混合方法において、溶媒は、必要に応じて使用される。そして、溶媒を使用する場合には、以下に示す化合物が好適である。即ち、該溶媒としては、例えば、水、または、メチルアルコールやエチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等の低級アルコール等の、水と均一に混合する親水性有機溶媒が挙げられる。親水性有機溶媒は、沸点が比較的低いものが好ましい。尚、溶媒として水と親水性有機溶媒とを併用する場合の両者の混合比率は、多糖類やアミノ酸類の種類や溶解度などを考慮に入れて適宜設定すればよい。さらに、上記例示の親水性有機溶媒は、上記多糖類のカルボキシアルキル化物のアルカリ金属塩類を得る場合にも好適に用いられる。

【００２５】

そして、上記混合方法のうち、溶媒を使用する場合には、何れか一方を水溶液とし、この水溶液に他方を添加して混合する方法がより好ましく、多糖類を水溶液とし、この水溶液にアミノ酸類を添加して混合する方法が最も好ましい。

【００２６】

多糖類を水溶液とする場合には、多糖類水溶液の濃度は、０．１重量％～２０重量％の範囲であることが好ましく、０．５重量％～１０重量％の範囲内であることがより好ましい。濃度が０．１重量％よりも低い場合には、該水溶液の量が多くなると共に、水を除去す

るために、例えば水溶液を長時間加熱しなければならないので、製造効率が低下する。また、濃度が２０重量％よりも高い場合には、該水溶液の粘度が高くなり、水溶液、つまり、多糖類とアミノ酸類とを均一にかつ充分に混合することが困難となるため、好ましくない。

【００２７】

上記の加熱温度は、７０℃～２００℃の範囲内であることが好ましく、１１０℃～１８０℃の範囲内であることがより好ましい。架橋反応を行う際の加熱温度が７０℃よりも低い場合には、上記の架橋反応が殆ど進行しないため、好ましくない。また、加熱温度が２００℃よりも高い場合には、多糖類が分解し、着色するため、好ましくない。尚、加熱方法は、特に限定されるものではなく、例えば、遠赤外線を照射する方法、マイクロ波を照射する方法、或いは、熱風乾燥機、減圧乾燥機を用いる方法等、種々の方法を採用することができる。

【００２８】

加熱時間は、特に限定されるものではなく、多糖類、アミノ酸類、および溶媒の種類や組み合わせ、加熱温度、所望する吸水性樹脂の物性等に応じて、適宜設定すればよい。具体的には、例えば、加熱温度が１２０℃である場合には、加熱時間は、１分間～５時間、好ましくは５分間～２００分間とすればよい。

【００２９】

上記原料となる吸水性樹脂の製造方法としては、多糖類を水溶液とし、この水溶液にアミノ酸類を添加して均一にかつ充分に混合した後、この混合物を加熱して架橋反応を行うと共に、該混合物から水を除去して混合物を乾燥させる事により固形物、即ち、原料となる吸水性樹脂を得る方法が好ましい。また、混合物を乾燥させる際には、水が１０重量％以下になるように、つまり、吸水性樹脂の含水率が１０重量％以下にすることにより、吸水能に優れた吸水性樹脂を得ることができる。尚、上記の混合物から水を除去する際には、例えば、吸引ろ過等の固液分離操作を行ってもよい。

【００３０】

本発明にかかる吸水性樹脂は、前述の生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂の表面近傍を表面架橋剤により架橋させることにより得られる。

【００３１】

生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂を更に表面架橋剤により表面架橋する方法としては、含水率１０％未満になるまで乾燥した吸水性樹脂を該吸水性樹脂中の官能基に対して反応性の基を分子内に２個以上有する表面架橋剤０．００５～２０重量％（対吸水性樹脂）と混合した後、反応させ、該吸水性樹脂の表面近傍を均一に架橋させるものである。外部架橋剤と吸水性樹脂の混合時、水および親水性有機溶媒を含んでいてもよい。

【００３２】

本発明において用いることのできる表面架橋剤としては、吸水性樹脂の有する官能基と反応しうる官能基を２個以上有する化合物であれば特に制限はないが、好ましくは親水性、より好ましくは水溶性の化合物であり、例えば吸水性樹脂が官能基としてカルボキシル基及び／又はカルボキシレート基を有する場合は、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、テトラ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、プロピレングリコール、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、ソルビトール等の如き多価アルコール類；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、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリト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、等の如き多価グリシジル化合物類；２，２－ビスヒドロキシメチルブタノール－トリス［３－（１－アジリジニル）プロピオネート］、１，６－ヘキサメチレンジエチレンウレア、ジフェニルメタン－ビス－４，４’－Ｎ，Ｎ－ジエチレ

ンウレア等の如き多価アジリジン類；エピクロルヒドリン、α－メチルクロルヒドリン等の如きハロエポキシ化合物類；グルタルアルデヒド、グリオキサール等の如き多価アルデヒド類；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラアミン、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エピクロルヒドリン等の如き多価アミン類；２，４－トルイ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如き多価イソシアネート類；塩化アルミニウム、塩化マグネシウム、塩化カルシウム、硫酸アルミニウム、硫酸マグネシウム等の如き多価金属塩類等を例示することができる。特に好ましくは多価グリシジル化合物、多価アミン類、多価金属塩類である。

【００３３】

吸水性樹脂が官能基として水酸基を有する場合は、マロニルジクロリド、こはく酸クロリド、グルタルジクロリド、塩化テレフタロイル等の如き酸塩化物類；グルタルアルデヒド、グリオキサール等の如き多価アルデヒド類；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、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリト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、等の如き多価グリシジル化合物類；二塩化エタン、テトラメチレンクロロブロマイド、ジブロモプロパン、ジブロモブタン等の如き多価ハロゲン化物類、エピクロルヒドリン、α－メチルクロルヒドリン等の如きハロエポキシ化合物類を例示することができる。

【００３４】

これらの表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂に対して０．００５～２０重量％、好ましくは０．００５から５重量％、より好ましくは０．０１～１重量％で用いる。この量が０．００５重量％未満の場合には表面処理効果があらわれず、また２０重量％を越えて使用しても表面架橋剤の使用量にみあった効果は得られず、吸水倍率が著しく小さくなる場合がある。

【００３５】

また、本発明では表面架橋剤を吸水性樹脂と混合する場合、水および親水性有機溶剤を含む処理溶液を用いるのが処理効果を高める上でより好ましい。この場合処理溶液を構成する水の量は吸水性樹脂に対して０．１～４０重量％である。この量が０．１重量％未満の場合は表面架橋剤の粉体表面近傍への適度な浸透が困難となり、表面架橋層が適度に形成されず、また４０重量％を越えると過度に浸透して吸水倍率が小さくなる場合がある。

【００３６】

また処理溶液を構成する親水性有機溶剤としては表面架橋剤を溶解させ、吸水性樹脂の性能に影響をおよぼさないものであれば特に制限されない。そのようなものとしては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、ｉｓｏ－プロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、ｉｓｏ－ブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール等の低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等を挙げることができる。該親水性有機溶媒の使用量は吸水性樹脂に対して０．１～１０重量％である。該親水性有機溶媒の使用量が０．１重量％未満の場合は、吸水性樹脂と処理溶液との混合が不均一になる場合がある。また１０重量％を超える量を用いても使用量に見合った効果は得られず、コストの上昇を招くだけであり、工業的に好ましくない。親水性有機溶剤の種類にもよるが一般に吸水性樹脂に対し０．３～６重量％で用いるのが好ましい。

【００３７】

本発明において吸水性樹脂に表面架橋剤を含む処理溶液を混合する方法としては吸水性樹脂に該処理溶液を噴霧或いは滴下・混合するのが一般的である。混合に使用する混合機としては、均一に混合するために混合力の大きいものが好ましいが、通常の混合機、捏和機

を用いることができる。例えば円筒型混合機、二重円錐型混合機、Ｖ型混合機、リボン型混合機、スクリュー型混合機、流動化型混合機、回転円盤型混合機、気流型混合機、双腕型捏和機、インターナルミキサー、マラー型捏和機、ロールミキサー、スクリュー型押出機等である。

【００３８】

吸水性樹脂にこれらの表面架橋剤を含む処理溶液を混合して得られた混合物を加熱するには、通常の乾燥器や加熱炉を用いることができる。例えば溝型攪拌乾燥器、回転乾燥器、円盤乾燥器、捏和乾燥器、流動層乾燥器、気流乾燥器、赤外線乾燥器、誘電加熱乾燥器等である。加熱処理温度は４０～２５０℃、好ましくは５０～２００℃の範囲である。

【００３９】

以上の方法により得られる吸水材は、例えば、繊維状の構造を有しており、吸水能力および生分解性の両方に優れている。

【００４０】

【作用】

上記の構成によれば、吸水材は、生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂の表面近傍を表面架橋剤で架橋させてなっており、吸水能力および生分解性の両方に優れ、しかも、水性液体に接した場合に“ママコ”にならず、吸水材粒子全体に水が拡散し、高い吸引力を有している。上記の吸水材は、紙オムツや生理用品などの衛生分野としての利用のみならず、例えば、医療分野、土木、建築分野、食品分野、工業分野、農業・園芸分野等、さらには、油水分離材、廃液吸収剤、防振材、防音材、家庭用雑貨品、玩具、人工雪等、非常に多種多様な分野に利用することができる。

【００４１】

また、上記の方法によれば、生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂の表面近傍を表面架橋剤で架橋させるので、上述した優れた性能を備えた吸水材を製造することができる。

【００４２】

【実施例】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。なお、吸水材の諸性能は、以下の方法で測定した。また、実施例および比較例に記載の「部」は、「重量部」を示している。

【００４３】

（ａ）吸水倍率

吸水材０．２ｇを不織布製のティーバッグ式袋（４０ｍｍ×１５０ｍｍ）に均一に入れ、０．９重量％塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に浸漬した。

【００４４】

６０分後にティーバッグ式袋を引き上げ、一定時間水切りを行った後、ティーバッグ式袋の重量W_1（ｇ）を測定した。また、同様の操作を吸水材を用いないで行い、そのときのティーバッグ式袋の重量W_0（ｇ）を測定した。そしてこれら重量W_1・W_0から、次式、

吸水倍率（ｇ／ｇ）＝（重量W_1（ｇ）－重量W_0（ｇ））／吸水材重量（ｇ）

に従って吸水倍率（ｇ／ｇ）を算出した。

【００４５】

（ｂ）吸引力

ティッシュペーパー（５５ｍｍ×７５ｍｍ）の上に０．９重量％塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）２０ｍｌを加えて人工尿を含んだ基材を作成し、その基材の上に、吸水材１．０ｇを置いた。１０分後に膨潤ゲルを採取して、その重量を測定することにより、ティシュペーパーからの液の吸引力とした。また同時に加えた吸水材のママコの有無を観察した。

【００４６】

（ｃ）生分解率

生分解試験は、修正ＭＩＴＩ（Ｍｉｎｉｓｔｒｙ ｏｆ Ｉｎｔｅｒｎａｔｉｏｎａｌ Ｔｒａｄｅ ａｎｄ Ｉｎｄｕｓｔｒｙ）試験にしたがって実施した。即ち、ＪＩＳ Ｋ－０１０２における生物化学酸素消費量の項に規定されている組成液としての基礎培養液２００ｍｌに、試験物質としての吸水材を１００ｐｐｍとなるように添加すると共に、活性汚泥を３０ｐｐｍになるように添加した。その後、この基礎培養液を暗所下で２５℃に保ち、攪拌しながら２８日間にわたって培養した。そして、上記培養期間中、活性汚泥により消費された酸素量を定期的に測定し、生物化学的酵素要求量（ＢＯＤ：Ｂｉｏｃｈｅｍｉｃａｌ Ｏｘｙｇｅｎ Ｄｅｍａｎｄ）曲線を求めた。

【００４７】

生分解率（％）は、上記のＢＯＤ曲線から得られる試験物質（吸水材）の生物化学的酸素要求量Ａ（ｍｇ）と、ＢＯＤ曲線から得られるブランク、つまり、基礎培養液の酸素消費量Ｂ（ｍｇ）と、試験物質を完全酸化させる場合に必要な全酸素要求量（ＴＯＤ：Ｔｏｔａｌ Ｏｘｙｇｅｎ Ｄｅｍａｎｄ）Ｃ（ｍｇ）とから、次式、と供試物質の理論的酸素要求量（ＴＯＤ）の比により次式に従い算出した。

【００４８】

生分解率（％）＝｛（Ａ－Ｂ）／Ｃ｝×１００

（製造例）

反応器にイソプロパノール８３ｇおよび粉砕された針葉樹クラフトパルプ４ｇを仕込み、１５％水酸化ナトリウム水溶液２０ｇを加え、３０℃で１時間攪拌した。次にイソプロパノール３ｇおよびクロロ酢酸３ｇの混合溶液を温度が上昇しないように反応系中に加え、３０分間３０℃で保持攪拌した。その後３０分を要して昇温し系内温度を７４℃とし、１時間攪拌下に反応せしめ、エーテル化度が０．６５であるカルボキシメチルセルロースナトリウム塩を含有するイソプロパノールと水の混合溶液を合成した。

【００４９】

次いで、反応系中にアスパラギン酸１．５ｇを加え、攪拌下に温度を７４℃に保持した後、反応生成物を吸引ろ過して溶媒を除去した。さらに、反応生成物を６０％メタノール水溶液２００ｍｌで２回、２００ｍｌのメタノールで１回洗浄後に吸引ろ過し、得られた反応生成物を熱風乾燥機中で１５分間１５０℃で加熱処理することにより、カルボキシメチルセルロース塩架橋体を得た。

【００５０】

この架橋体１ｇおよび脱イオン水５０ｇを混合して水性ゲルを生成させた。得られた水性ゲルを大過剰のメタノールに浸漬して、水性ゲル中の水分をメタノールで置換・脱水したのち、固形分をろ過した。ろ過後の固形物を５０℃で１時間減圧乾燥し、生分解性を有しかつ架橋構造を有する吸水性樹脂を得た。

【００５１】

（実施例１）

製造例で得られた吸水性樹脂１００部に１０％硫酸アルミ水溶液３３部を噴霧することにより添加した。得られた混合物を乾燥器中７０℃で２時間加熱して乾燥させた。乾燥物を解砕して吸水材を得た。得られた吸水材の諸性能を測定した。結果を表１に合わせて記載した。

【００５２】

（実施例２）

製造例で得られた吸水性樹脂１００部にエチレングリコールジグリシジルエーテル０．１部、水６部、イソプロパノール５部からなる処理液を滴下して混合した。得られた混合物を乾燥器中７０℃で２時間加熱して乾燥させた。乾燥物を解砕して吸水材を得た。得られた吸水材の諸性能を測定した。結果を表１に合わせて記載した。

【００５３】

（実施例３）

製造例で得られた吸水性樹脂１００部にエチレングリコールジグリシジルエーテル０．１部、水６部、イソプロパノール５部からなる処理液を滴下して混合した。得られた混合物

を乾燥器中７０℃で２時間加熱して乾燥させた。乾燥物を解砕して吸水材を得た。得られた吸水材の諸性能を測定した。結果を表１に合わせて記載した。

【００５４】

（比較例）

製造例で得られた吸水性樹脂を比較の吸水材として諸性能を測定した。結果を表１に合わせて記載した。

【００５５】

【発明の効果】

本発明によれば、吸水性能と生分解性に優れ、且つ高い吸引力を有する吸水材を得ることができる。

【００５６】

従って本発明の方法で得られた吸水材は、紙おむつや生理用ナプキン等の衛生材料のみならず、肉や野菜など食品の鮮度保持やドリップ吸収などの食品用途；人工皮膚、外科手術時の体液吸収剤や創傷保護材などの医療用途；シーリング材、コンクリート養生、ゲル水のう、シールド工法などの土木・建築分野；土壌保水剤、植物栽培用保水剤、種子コーティング剤などの農園芸分野；油水分離剤、廃液吸収剤、結露防止剤、人工雪、防振材、防音材、玩具などの産業分野など、これまで知られている吸水性樹脂の全ての用途に適用可能な他、特に安全性や生分解性に優れることから衛材用途、医療用途、食品用途に特に好適に使用可能である。

【００５７】

【表１】

	吸水倍率（ｇ／ｇ）	吸引力（ｇ／ｇ）	ママコの生成	生分解率（％）
実施例１	３７	１４．３	○	３６
実施例２	３７	１４．６	○	３９
実施例３	３２	１４．５	○	３６
比較例１	４３	１３．５	×	５０

○：ママコの生成なし
×：ママコが生成

フロントページの続き

(72)発明者　林　隆哉
茨城県つくば市観音台１丁目２５番地１２　株式会社日本触媒　筑波研究所内
(72)発明者　原田　信幸
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　高分子研究所内

審査官　柴田　昌弘

(56)参考文献　特開昭５６－００５１３７（ＪＰ，Ａ）
特開昭５８－０２５１６０（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－０４９９２５（ＪＰ，Ａ）
特開平０５－２１４００１（ＪＰ，Ａ）
特開平０４－０２５５１６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６１－０１６９０３（ＪＰ，Ａ）
特開平６－１８４３２０（ＪＰ，Ａ）
特開平６－２２０２２７（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B01J 20/26
A61F 13/53
A61L 15/60