

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2012年3月15日 (15.03.2012)

PCT



(10) 国際公開番号

WO 2012/033025 A1

(51) 国際特許分類 :

C08F 2/20 (2006.01)	A61L 15/60 (2006.01)
A61F 13/53 (2006.01)	C08F 20/06 (2006.01)

市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内

Hyogo (JP).

(21) 国際出願番号 :

PCT/JP20 11/070068

(74)

(22) 国際出願日 :

2011年9月2日 (02.09.2011)

(25) 国際出願の言語 :

日本語

(81)

(26) 国際公開の言語 :

日本語

(30) 優先権データ :

特願 2010-198836 2010年9月6日 (06.09.2010) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友精化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]: 〒6750145 兵庫県力古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP).

(72) 発明者 ; よび

(75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ): 半田 昌良 (HANDA, Masayoshi) [JP/JP]: 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 小野田 裕一 (ONODA, Yuichi) [JP/JP]: 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 上田耕士 (UEDA, Koji) [JP/JP]: 〒6728076 兵庫県姫路

代理人 : 特許業務法人三枝国際特許事務所 (Sae-gusa & Partners); 〒54 10045 大阪府大阪市中央区道修町1-7-1 北浜TNKビル Osaka (JP).

指定期 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,

BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

指定期 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

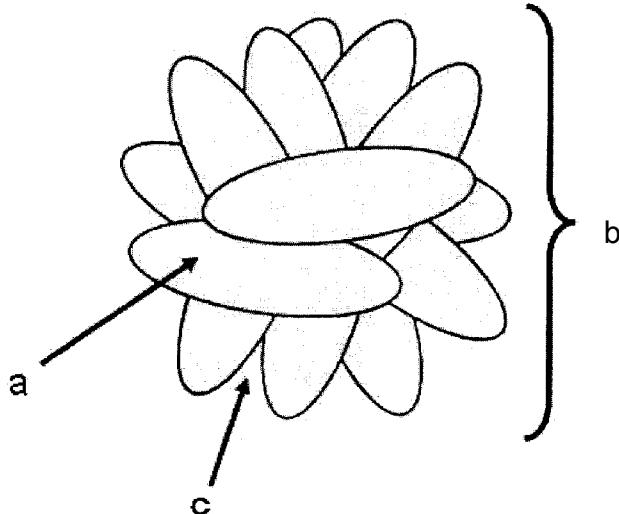
MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

[続葉有]

(54) Title: WATER ABSORBENT RESIN AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 吸水性樹脂、及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: The main objective of the present invention is to provide: a water absorbent resin having excellent general absorption performance as a water absorbent resin, an adequate particle size and a high particle strength as well as having excellent fiber tenacity and high fluidity as a powder, as properties suitable for a water absorbent for use in a hygienic material; and a method for producing the same. The objective of the present invention is also to provide an absorber and an absorbent article using the water absorbent resin. The water absorbent resin is in a form with an aspect ratio of 1.0 to 3.0 and a median particle size (D) of 100 to 2,000 μm , in which first particles with an aspect ratio of 1.1 to 200 and a median particle size (d) of 50 to 600 μm are aggregated.

(57) 要約 :

[続葉有]



(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, 添付公開書類 :

NE, SN, TD, TG).

- 國際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の主な目的は、衛生材料用途での吸水剤として好適な特性として、吸水性樹脂としての一般的な吸収性能に優れるうえに、適度な粒子径、並びに強い粒子強度を有し、さらに纖維との固着性、及び粉体としての流動性に優れる吸水性樹脂、並びにその製造方法を提供することにある。さらに、このような吸水性樹脂を用いた吸収体、及び吸収性物品を提供することも目的とする。アスペクト比が 1.1 ~ 2.0 で、且つ、中位粒子径 (d) が 50 ~ 600 μm の 1 次粒子が凝集した、アスペクト比が 1.0 ~ 3.0 で、且つ、中位粒子径 (D) が 100 ~ 2000 μm の形態を有する吸水性樹脂。

明 細 書

発明の名称：吸水性樹脂、及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂に関する。さらに詳しくは、衛生材料に使用される吸水剤に好適な特性として、適度な粒子径、強い粒子強度、優れた吸収性能を有し、繊維への固着性と粉体としての流動性にも優れる吸水性樹脂に関する。また本発明は、かかる吸水性樹脂を用いた吸収体、及び紙おむつ等の吸収性物品に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂は、近年、紙オムツや生理用品等の衛生用品、保水剤や土壤改良剤等の農園芸材料、止水材、結露防止剤等の工業資材など、種々の分野で広く使用されている。これらの分野の中でも、特に紙オムツや生理用品等の衛生用品に使用される事が多い。このような吸水性樹脂としては、例えば、澱粉—アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、澱粉—アクリル酸グラフト共重合体の中和物、酢酸ビニル—アクリル酸エステル共重合体のけん化物、ポリアクリル酸部分中和物の架橋体等が知られている。

[0003] 通常、吸水性樹脂に望まれる特性としては、高い吸水量、優れた吸水速度、吸水後の高いゲル強度等が挙げられる。特に、衛生材料用途の吸収体に使用される吸水性樹脂に望まれる特性としては、高い吸水量、優れた吸水速度、吸水後の高いゲル強度に加えて、優れた荷重下の吸水能、適度な粒子径、狭い粒子径分布、吸収した物質の吸収体外部への逆戻りの少ないこと、吸収した物質の吸収体内部への拡散性に優れること等が挙げられる。

[0004] 紙おむつ等に代表される吸収性物品は、体液等の液体を吸収する吸収体が、体に接する側に配された柔軟な液体透過性の表面シート（トップシート）と、体と接する反対側に配された液体不透過性の背面シート（バックシート）とにより挟持された構造を有する。

[0005] 近年、デザイン性、携帯時における利便性、流通時における効率などの観

点から、吸収性物品の薄型化、軽量化に対する要求は高まっている。吸収性物品において一般的に行われている薄型化のための方法としては、例えば、吸収体中の吸水性樹脂を固定する役割を有する木材の解碎パルプ等の親水性纖維を減らし、吸水性樹脂を増加させる方法がある。

[0006] 嵩高く吸収能力の低い親水性纖維の比率を低くし、嵩が小さく吸収能力の高い吸水性樹脂を多量に使用した吸収体は、吸収性物品の設計に見合う吸収容量を確保しながら、嵩高い素材を減らすことにより薄型化を目指したもので、合理的な改良方法である。しかしながら、実際に紙おむつ等の吸収性物品に使用された際の液体の分配や拡散を考えた場合、多量の吸水性樹脂が液体の吸収によって柔らかいゲル状になると、いわゆる「ゲルプロッキング現象」が発生し、液拡散性が格段に低下し、吸収体の液浸透速度が遅くなるという欠点を有する。この「ゲルプロッキング現象」とは、特に吸水性樹脂が多く密集した吸収体が液体を吸収する際、表層付近に存在する吸水性樹脂が液体を吸収し、表層付近で柔らかいゲルがさらに密になることで、吸収体内部への液体の浸透が妨げられ、内部の吸水性樹脂が効率良く液体を吸収できなくなる現象のことである。

[0007] そこで、これまでにも親水性纖維を減らし、吸水性樹脂を多量に使用した時に発生するゲルプロッキング現象を防ぐ手段として、例えば、食塩水流れ誘導性、圧力下性能等を有する吸収性重合体を使用する方法（特許文献1）、吸水性樹脂前駆体に表面架橋剤を加熱処理した吸水性樹脂を用いる方法（特許文献2）等が提案されている。しかしながら、これらの方法では、吸水性樹脂を多量に使用した吸収体としての吸収性能は満足できるものではない。

[0008] 一方、紙おむつ、生理用ナプキン等の吸収性物品の製造工程における利便性や、吸収性物品の吸収性能の安定性などを考慮すると、前記した吸収特性以外に、吸水性樹脂の形態に関わる特性、すなわち、吸水性樹脂の粒子径、粉体流動性、耐衝撃強度等も重要な要素となっている。一般的に、吸収性物品に用いられる吸収体は、ドラムフォーマーと呼ばれる設備において製造され

る。前記設備においては、解碎された纖維状パルプに、スクリューフィーダーのような粉体移送機で吸水性樹脂を供給して、両者を空气中で混合しつつ、金属スクリーンメッシュ上に吸引して積層することで、吸収体が製造される。その後、吸収体は形態保持性を上げるために、ロールプレス等によって圧縮され、吸収性物品に組み込まれる。

[0009] 吸収体の製造工程において、吸水性樹脂の粒子径が適度でない、具体的には粒子径が小さい場合、製造設備周辺に粉立ちが発生したり、メッシュからの目抜けによる生産性の悪化につながる。また、吸水性樹脂の粉体流動性が乏しいと、粉体移送機で供給量にはらつきが生じたり、投入口でブリッジを形成したりすることで、吸収性物品の性能が変動しやすくなる。さらに、吸水性樹脂が衝撃に弱い場合、メッシュへの衝突や、プレスによる圧縮で吸水性樹脂が破壊しやすくなる。吸水性樹脂の粒子径が大きい場合、特に粒子を凝集させて粒子径を大きくした場合に、衝撃に弱い傾向がある。

[0010] さらに、近年の吸収体の薄型化により、吸収体中で吸水性樹脂の固着に寄与する親水性纖維が減量されたことが主な要因となり、吸収性物品の輸送時や、消費者の装着時に、吸水性樹脂が吸収体の中で移動するという課題が浮上してきた。吸水性樹脂のはらつきが生じた吸収体は、液体を吸収した際、ゲルロックや断続が起こりやすく、本来の吸収性能を發揮できない。よって、吸収体製造の観点から、吸水性樹脂には、適度な大きさの中位粒子径を有しながらも耐衝撃強度（粒子強度）に優れること、及び粉体流動性に優れながらも纖維への固着性に優れるという、相反する性能の両立が求められている。

[0011] これら個々の課題を達成するために、様々な吸水性樹脂の様々な製造技術が提案されている。主な吸水性樹脂の製造方法としては、単量体水溶液を疎水性有機溶媒（分散媒）中に粒子状で懸濁させた後に重合する逆相懸濁重合法と、分散媒等を用いずに単量体水溶液を重合する水溶液重合法等がある。

[0012] 例えば、逆相懸濁重合法の技術領域からは、アクリル酸塩をエリスリトール脂肪酸エステルの存在下、石油系炭化水素溶媒中で逆相懸濁重合する方法（

特許文献 3) 、アクリル酸系モノマーを、常温で固体のソルビタン脂肪酸エステルとショ糖脂肪酸エステルとの混合界面活性剤を用いて逆相懸濁重合する方法 (特許文献 4) がある。このような逆相懸濁重合により得られる真球状の吸水性樹脂は、粉体流動性と粒子強度には優れるものの、吸収体の製造に適した粒子径としては十分ではない。

[0013] これを改良すべく、水溶性エチレン性不飽和单量体を、1段目の逆相懸濁重合反応に付した後、水溶性エチレン性不飽和单量体を1段目の重合で生成した含水ゲルに吸収させ、さらに逆相懸濁重合反応を行なう操作を1回以上繰り返す方法 (特許文献 5) 、水溶性エチレン性不飽和单量体を、油中水滴型の逆相懸濁重合法により重合させてスラリー液を形成させ、更に重合性单量体を添加して重合させて高吸水性ポリマー粒子の凝集粒子を造成する方法 (特許文献 6) などの真球状粒子の凝集物が提案されている。これらの方法により、流動性に優れた適度な粒子径の吸水性樹脂は得られるものの、繊維への固着性が十分ではないという課題があつた。

[0014] 一方、水溶液重合の技術領域からは、重合途中の吸水性樹脂含水ゲルに、粒子径のより小さい吸水性樹脂微粉末を混合する方法 (特許文献 7) 吸水性樹脂一次粒子と吸水性樹脂造粒物の混合物を表面架橋する方法 (特許文献 8) 等の技術により、適度な粒子径は得られるものの、粉体流動性に劣り、粒子強度も十分ではない。これを改良すべく、吸水性樹脂含水物に吸水性樹脂以外の微粒子を混合する方法 (特許文献 9) 等が提案されているが、前記逆相懸濁重合品の粉体流動性、及び粒子強度と比較すると、十分に満足できるものではない。

[0015] 繊維への固着性を改良する技術もいくつか提案されている。例えば、粒子の平均長径と平均短径の比が 1. 5 ~ 2.0 で角を有さない非球状の吸水性樹脂を用いる方法 (特許文献 10) 、先行逆相懸濁重合の後に、漸次的にモノマーを添加して、回分方式で逆相懸濁重合を行うことで吸水性樹脂を得る方法 (特許文献 11) 、アスペクト比 (粒子の長径 / 短径) が 1. 5 以上の造粒粒子である吸水性樹脂を用いる方法 (特許文献 12) 等が挙げられる。し

かし、吸水性樹脂の長径／短径比率を大きくし、吸水性樹脂の形態を細長くした場合、繊維への固着性は改善されるかもしれないが、粉体流動性と粒子強度は低下する傾向にあるため、薄型吸収体の製造に好適なものではない。

[001 6] よって、薄型の吸収体製造に好適に用いられる要件を兼ね備えた吸水性樹脂、すなわち、一般的な吸水性能に優れるうえに、適度な粒子径を有しながらも強い粒子強度を有し、繊維との固着性に優れながらも、粉体流動性にも優れる吸水性樹脂の開発が待ち望まれている。

先行技術文献

特許文献

[001 7] 特許文献1 :特表平9-510889号公報

特許文献2 :特開平8-57311号公報

特許文献3 :特開平1-294703号公報

特許文献4 :特開平2-153907号公報

特許文献5 :特開平3-227301号公報

特許文献6 :特開平5-17509号公報

特許文献7 :特開平5-43610号公報

特許文献8 :特開平11-140194号公報

特許文献9 :特開2008-533213号公報

特許文献10 :特開平2-196802号公報

特許文献11 :特開2002-284803号公報

特許文献12 :特開2004-2891号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[001 8] 本発明の主な目的は、衛生材料用途での吸水剤として好適な特性として、吸水性樹脂としての一般的な吸収性能に優れるうえに、適度な粒子径、並びに強い粒子強度を有し、さらに繊維との固着性、及び粉体としての流動性に優れる吸水性樹脂、並びにその製造方法を提供することにある。さらに、こ

のような吸水性樹脂を用いた吸収体、及び吸収性物品を提供することも目的とする。

課題を解決するための手段

- [0019] 本願発明者は、上記の課題を解決すべく銳意研究を重ねた結果、特定のアスペクト比、及び粒子径を満足する1次粒子が凝集し、特定のアスペクト比、及び粒子径を満足する2次粒子の形態の有する吸水性樹脂が、吸水性樹脂としての一般的な吸収性能に優れるうえに、強い粒子強度を有し、纖維への固着性、且つ粉体としての流動性に優れることを見出した。
- [0020] すなわち、本発明は下記に示す態様を含むものである。
- [0021] 項1 アスペクト比が1.1～200で、且つ、中位粒子径(d)が50～600μmの1次粒子が凝集した2次粒子の形態を有する吸水性樹脂であつて、該2次粒子が有する形態が、アスペクト比が1.0～3.0で、且つ、中位粒子径(D)が100～2000μmである、吸水性樹脂。
- [0022] 項2 吸水性樹脂の粒子径の均一度が1.0～2.2である請求項1に記載の吸水性樹脂。
- [0023] 項3 流動性指数が70～200で、且つ纖維への固着性指数が50～100である項1又は2に記載の吸水性樹脂。
- [0024] 項4 1次粒子が、曲面から構成される形状である項1～3のいずれかに記載の吸水性樹脂。
- [0025] 項5 以下の工程1及び2を含む逆相懸濁重合法によって製造される項1～4のいずれかに記載の吸水性樹脂：
(1) 増粘剤、及び分散安定剤の存在下に水溶性エチレン性不飽和单量体の重合反応を行い、1次粒子が分散するスラリーを作製する工程1
(2) 工程1にて得られるスラリーを冷却して分散安定剤を析出させた後、さらに水溶性エチレン性不飽和单量体を加えて重合反応することで、該スラリー中に分散する1次粒子を凝集させて2次粒子の形態を有する吸水性樹脂とする工程2。
- [0026] 項6 項1～5のいずれかに記載の吸水性樹脂と親水性纖維を配合してな

る吸収体。

[0027] 項 7 項 6 に記載の吸収体を液体透過性シートと液体不透過性シートで挟持してなる吸収性物品。

[0028] 項 8 以下の工程 1 及び 2 を含む逆相懸濁重合法によって、2 次粒子からなる吸水性樹脂を製造する方法：

(1) 増粘剤、及び分散安定剤の存在下に水溶性エチレン性不飽和单量体の重合反応を行い、1 次粒子が分散するスラリーを作製する工程 1。

(2) 工程 1 にて得られるスラリーを冷却して分散安定剤を析出させた後、さらに水溶性エチレン性不飽和单量体を加えて重合反応することで、該スラリー中に分散する 1 次粒子を凝集させ、2 次粒子の形態を有する吸水性樹脂とする工程 2。

発明の効果

[0029] 本発明にかかる 2 次粒子の形態を有する吸水性樹脂は、一般的な吸収性能に優れるうえに、適度な粒子径を有しながらも強い粒子強度を有する。また本発明の吸水性樹脂は、纖維との固着性に優れながらも、小さいアスペクト比を有するため粉体としての流動性に優れる性質を有する。従って、本発明の吸水性樹脂を用いた薄型吸収体は、液体の吸収性能、及び形態保持性も高いため、薄型の吸収性物品に好適に使用することができる。

発明を実施するための形態

[0030] 本発明にかかる吸水性樹脂

本発明にかかる吸水性樹脂を、図 1 に示す模式図を例示して説明する。吸水性樹脂は、曲面から構成される 1 次粒子 a が凝集した 2 次粒子の形態を有する。

[0031] 1 次粒子のアスペクト比は 1. 1 ~ 200 であり、好ましくは 1. 2 ~ 100、より好ましくは 1. 3 ~ 80、さらに好ましくは 1. 4 ~ 50、特に好ましくは 1. 6 ~ 30 である。

[0032] 1 次粒子のアスペクト比を 1. 1 以上とすることで、1 次粒子が凝集して形成される 2 次粒子では、表面の窪み c が深くなり、纖維等と共に吸収体と

して用いる際に、纖維等との固着性が良くなる。また、1次粒子のアスペクト比を200より小さくすることで、1次粒子が凝集して2次粒子を形成することが容易になると共に、1次粒子同士の接合面積が大きくなるので凝集後の2次粒子の吸水性樹脂としての強度が強くなる。

- [0033] 1次粒子の中位粒子径 (d) は $50 \sim 600 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $60 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $80 \sim 450 \mu\text{m}$ 、最も好ましくは $100 \sim 400 \mu\text{m}$ である。
- [0034] 1次粒子の中位粒子径が $50 \mu\text{m}$ より大きくなると、1次粒子が凝集して形成される、2次粒子の粒子径が適度な範囲となり、吸水性樹脂としての粉体流動性が向上する。また、1次粒子が凝集して形成される2次粒子の表面の窪み c が深くなり、纖維等と共に吸収体として用いる際に、纖維等との固着性が良くなる。
- [0035] さらに、1次粒子の中位粒子径が $600 \mu\text{m}$ より小さくすることで、1次粒子が凝集して形成される2次粒子の粒子径を適度な範囲とすることができます、吸収体として用いた際に触感が良好となる。そして、1次粒子同士の接合面積が大きくなるために、このような1次粒子が凝集して形成される2次粒子の吸水性樹脂としての強度が高くなる。
- [0036] 1次粒子の形態は、特に限定されないが、曲面のみから構成されることが好ましい。好ましい具体例としては、勾玉状、橢円球状、ワインナー状、ラグビーボール状などの形態を挙げることができる。このような形態の1次粒子が凝集して2次粒子を形成することにより、粉体としての流動性が高くなるうえに、凝集した2次粒子が密に充填されやすいために衝撃を受けても破壊されにくく、粒子強度が高い吸水性樹脂とすることができる。
- [0037] 2次粒子のアスペクト比は、 $1.0 \sim 3.0$ であり、好ましくは $1.0 \sim 2.5$ 、より好ましくは $1.0 \sim 2.0$ 、さらに好ましくは $1.0 \sim 1.7$ 、特に好ましくは $1.0 \sim 1.4$ である。
- [0038] 2次粒子の吸水性樹脂の中位粒子径 (D) は、 $100 \mu\text{m} \sim 2000 \mu\text{m}$ であり、好ましくは $200 \sim 1500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $300 \sim 1200 \mu\text{m}$ である。

0 μm、特に好ましくは360～1000 μmである。

- [0039] 2次粒子の中位粒子径を100 μmより大きくすることで、吸水性樹脂として吸収体等に適用した際に、液の拡散性を阻害する現象、すなわちゲルプロッキングが起こりにくいうえに、粉体としての流動性に富み、吸収体の生産性に悪影響を及ぼさない。また、2次粒子の中位粒子径を2000 μmより小さくすることで、吸水性樹脂として吸収体等に使用された場合の触感が良く、柔軟性に富むので好ましい。
- [0040] 本発明にかかる吸水性樹脂の素材は、一般的に吸水性樹脂として使用される素材であればよく、例えば、澱粉—アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、澱粉—アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル—アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ポリアクリル酸部分中和物の架橋体等が挙げられる。これらのなかでは、生産量、製造コストや吸水性能等の観点から、ポリアクリル酸部分中和物の架橋体が好ましい。
- [0041] 本発明にかかる吸水性樹脂の粒子径分布の均一度は、通常1.0～2.2となり、好ましくは1.0～2.0、より好ましくは1.2～1.8である。吸水性樹脂を吸収体として使用する場合、大きな粒子が多ければ、圧縮後の吸収体が部分的に硬くなるため好ましくない。さらに、小さな粒子が多ければ、薄型吸収体中で粒子が移動しやすく、均一性が損なわれるため好ましくない。従って吸収体に用いる吸水性樹脂は、狭い粒度分布を持つもの、言い換えると粒子径分布の均一度が小さいほうが好ましい。上記範囲を満たす本発明にかかる吸水性樹脂は、粒子径分布の均一度が小さいので、吸収体に好適に用いることができる。
- [0042] 本発明にかかる吸水性樹脂の特徴を示す指標として、吸水能が挙げられ、通常30 g/g以上である。好ましくは35～85 g/g、さらに好ましくは40～75 g/g、特に好ましくは45～70 g/gである。このような範囲の数値を満たす事によって、ゲルを強く保つてゲルプロッキングを防止し、かつ過度な架橋を避けて吸収容量を高めることができる。吸水能の測定は、後述の実施例に記載の方法により実施することができる。

- [0043] 本発明にかかる吸水性樹脂の特徴を示す指標として、粒子衝突試験後の粒子径保持率が挙げられ、通常 80 % 以上である。好ましくは 85 % 以上であり、さらに好ましくは 90 % 以上である。これらの数値が高い方が粒子強度は高くなる。上記範囲の数値を満たす本発明にかかる吸水性樹脂は、吸収体の製造時に衝突にさらされた場合でも破壊されにくく、且つ、微粉末の割合が増えにくいだけでなく、該吸収体の品質が安定し、高性能を維持することができる。粒子衝突試験後の粒子径保持率の測定は、後述の実施例に記載の方法により実施することができる。
- [0044] 本発明にかかる吸水性樹脂の特徴を示す指標として荷重下の生理食塩水吸水能が挙げられ、通常 12 mL / g 以上である。好ましくは 14 mL / g 以上であり、さらに好ましくは 16 mL / g 以上、特に好ましくは 18 mL / g 以上である。これらの数値が高いほうが吸収体として用いた場合、荷重下における使用においても、液体をより吸収することができる。上記範囲の数値を満たす本発明にかかる吸水性樹脂は、吸収体として用いた際の性能を維持することができる。吸水性樹脂の荷重下の生理食塩水吸水能の測定は、後述の実施例に記載の方法により実施することができる。
- [0045] 本発明にかかる吸水性樹脂の特徴を示す指標として、粒子衝突試験後の荷重下の生理食塩水吸水能保持率が挙げられ、通常 80 % 以上である。好ましくは 85 % 以上であり、さらに好ましくは 90 % 以上である。これらの数値が高い方が、吸収体の製造時に衝突にさらされた場合でも吸水性樹脂の荷重下の吸水能が高いため、吸収体に用いた際の性能が維持できる。上記範囲の数値を満たす本発明にかかる吸水性樹脂は、吸収体として用いた際の性能を維持することができる。粒子衝突試験後の荷重下の吸水能保持率の測定は、後述の実施例に記載の方法により実施することができる。
- [0046] 本発明にかかる吸水性樹脂の特徴を示す指標として、纖維への固着性指数が挙げられ、吸水性樹脂を吸収体に使用した際に、その吸収体を振とうした後でも纖維との固着を維持する吸水性樹脂の割合で表される数値である。本発明にかかる吸水性樹脂が示す当該数値は、通常 50 ~ 100 である。好ま

しくは 60 ~ 100 であり、さらに好ましくは 70 ~ 100 であり、特に好ましくは 80 ~ 100 である。これらの数値が高い方が、吸収体に用いられた場合でも、吸収体の中で吸水性樹脂の偏りが発生しにくくなる。上記範囲の数値を満たす本発明にかかる吸水性樹脂は、吸収性物品として用いた際の液体吸収性能を維持することができる。吸水性樹脂の纖維への固着性指数の測定は、後述の実施例に記載の方法により実施することができる。

[0047] 本発明の吸水性樹脂の特徴を示す指標として、粉体の流動性指数が挙げられ、粉体搬送機における食塩の流動量に対する比率で表される数値である。本発明にかかる吸水性樹脂が示す当該数値は、通常 70 ~ 200 である。好ましくは、80 ~ 180 であり、より好ましくは 90 ~ 160 である。これらの数値が高い方が、吸収体を製造する場合、粉体移送がしゃやすく供給量が安定するため、吸収体中の吸水性樹脂量のバラツキが少なくなるほか、粉体ホッパーでのブリッジ形成による移送トラブルも発生しにくくなる。上記範囲の数値を満たす本発明にかかる吸水性樹脂は、吸収体を製造する点でも優位な効果を有する。吸水性樹脂の粉体の流動指数の測定は、後述の実施例に記載の方法により実施することができる。

[0048] 本発明にかかる吸水性樹脂の點告充去

本発明にかかる 2 次粒子の形態を有する吸水性樹脂を形成する 1 次粒子の製造方法は、特に限定されないが、例えば、逆相懸濁重合法による重合を 1 段で行って得られる、適度な大きさで粒度の揃った含水ゲル状態の吸水性樹脂そのもの、若しくはそれを乾燥したものの、水溶液重合法等の方法を用いて得られる塊状の含水ゲルを、乾燥、粉碎して得られる広い粒度分布の吸水性樹脂そのもの、若しくはそれを分級したもの等が挙げられる。なかでも、粉碎、分級工程等の負荷等が少なく、製造工程の簡便さと、得られる吸水性樹脂の吸水性能、粒子強度等の各種性能が高くなる観点から、逆相懸濁重合法により 1 次粒子を製造することが好ましい。

[0049] 上述の方法を用いて製造した 1 次粒子を凝集させて 2 次粒子を形成することで、本発明の吸水性樹脂を製造すればよい。凝集させる方法は、特に限定

はされないが、例えば、上述の方法を用いて作製された1次粒子を、水、接着剤等のバインダーを用いて造粒して凝集する方法、上記1次粒子を製造する方法として逆相懸濁重合法を用い、引き続き逆相懸濁重合法用いて1次粒子を凝集させる多段逆相懸濁重合法等が挙げられる。なかでも、製造工程の簡便さと、得られる2次粒子の吸水性樹脂としての吸水性能、粒子強度等の各種性能が高くなる観点から、後者の多段逆相懸濁重合法が好ましい。

[0050] 以下、本発明にかかる2次粒子の形態を有する吸水性樹脂の製造方法の様として、以下の工程1及び2を含む多段逆相懸濁重合法を採用する製造方法を例示して説明するが、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0051] (1) 増粘剤、及び分散安定剤の存在下に水溶性エチレン性不飽和単量体の重合反応を行い、1次粒子が分散するスラリーを作製する工程1。

(2) 工程1にて得られるスラリーを冷却して分散安定剤を析出させた後、さらに水溶性エチレン性不飽和単量体を加えて重合反応することで、該スラリー中に分散する1次粒子を凝集させて2次粒子の形態を有する吸水性樹脂とする工程2。

[0052] 工程1について

逆相懸濁重合とは、分散媒中で、分散安定剤の存在下、単量体水溶液を攪拌することによって懸濁させ、液滴状となつた水溶液中にて単量体を重合させる方法である。すなわち工程1では、増粘剤及び分散安定剤の存在下に水溶性エチレン性不飽和単量体の重合反応を行い、上述の粒子径及びアスペクト比を満たす1次粒子の形態を有する重合体が分散するスラリーが製造される。

[0053] 増粘剤としては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸(部分)中和物、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等を用いることができる。なかでも、単量体水溶液への溶解しやすさと粘

性発現効果の高さの面から、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンが好ましい。

[0054] 通常、逆相懸濁重合反応において、搅拌する際の回転数が同じであれば、单量体水溶液の粘度が高いほど得られる1次粒子径は大きくなる。また、同じ1次粒子径であっても、单量体水溶液の粘度を高くして、搅拌回転数を速くした粒子のほうが、1次粒子のアスペクト比は大きくなる。

[0055] 増粘剤の添加量は、その種類によって单量体水溶液の粘度が変化するので、一概に決定できないが、单量体水溶液の粘度を、通常10～500000mPa・sとする量を添加すればよく、好ましくは20～300000mPa・s、より好ましくは50～100000mPa・s（ブルックフィールド型粘度計、20℃、6rpm）である。このときの増粘剤の添加量は、单量体水溶液の質量に対して、通常0.005～10質量%とすればよく、好ましくは0.01～5質量%であり、さらに好ましくは0.03～3質量%である。このような範囲の量の増粘剤を、单量体水溶液に添加することによって、得られる1次粒子のアスペクト比を上述の範囲とすることができます。

[0056] 分散媒には、石油系炭化水素分散媒を用いればよく、例えば、n-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタン、リグロイン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、並びに、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等を挙げることができる。これらの分散媒のなかでも、工業的に入手が容易であり、品質が安定しており、さらに安価であるため、n-ヘキサン、n-ヘプタン、及びシクロヘキサンが好適に用いられる。これらの分散媒は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。

[0057] 使用する水溶性エチレン性不飽和单量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸（本明細書においては、「アクリル」、及び「メタクリル」を合わせて「（メタ）アクリル」と表記し、「アクリレート」、及び「メタクリレート」を合わせて「（メタ）アクリレート」とそれぞれ表記する。）、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、及びその塩、（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单量体、並びに、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、ジェ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单量体やその4級化物等を挙げることができ、これらの群から選ばれる少なくとも1種を用いればよい。これらの水溶性エチレン性不飽和单量体のなかでも、アクリル酸、メタクリル酸、及びそれらの塩、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミドが好ましく用いられる。

[0058] 单量体水溶液における水溶性エチレン性不飽和单量体の濃度は、特に限定はされないが、单量体水溶液当り、通常20質量%以上飽和濃度以下の範囲とすればよく、好ましくは30~55質量%、より好ましくは35~46質量%である。このような濃度とすることによって、急激な反応を回避しながら高い生産性を保つことができる。

[0059] なお、水溶性エチレン性不飽和单量体として、(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のように酸基を有する单量体を用いる場合、その酸基を予めアルカリ性中和剤によって中和してもよい。このようなアルカリ性中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属化合物、およびアンモニア等が挙げられ、水溶液の状態にして用いてもよい。また、アルカリ性中和剤は単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0060] アルカリ性中和剤による全ての酸基に対する中和度は、得られる2次粒子の形態を有する吸水性樹脂の浸透圧を高めることで吸収性能を高め、かつ余剰のアルカリ性中和剤の存在により、安全性などに問題が生じないようにする観点から、通常0~100モル%とすればよく、好ましくは30~90モル%、より好ましくは50~80モル%である。

[0061] 分散安定剤としては界面活性剤を用いればよく、例えば、シヨ糖脂肪酸エ

ステル、ポリダリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンダリセリン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンプロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピルアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルキルダルコシド N-アルキルグルコンアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルのリン酸エステル等が挙げられる。

[0062] これらの分散安定剤のなかでも、単量体水溶液の分散安定性の面から、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びソルビタン脂肪酸エステルが好適に用いられる。これらの界面活性剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0063] 分散剤として用いる界面活性剤のHLB値は、界面活性剤の種類によっても得られる1次粒子の形態が異なるため一概に決定はされないが、例えば、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステルであれば、HLB 5以下の範囲のものを、ポリダリセリン脂肪酸エステルであれば、HLB 10以下の範囲のものを使用すればよい。

[0064] 上記界面活性剤と共に、高分子分散剤を分散安定剤として併用してもよい。併用する高分子分散剤としては、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸変性 E P D M (エチレン・プロピレン・ジエン-ターポリマー)、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、エチレン・無水マレイン酸共重合体、エチレン・プロピレン・無水マレイン酸共重合体、ブタジエン・無水マレイン酸共重合体、酸化型ポリエチレン、エチレン・アクリル

酸共重合体、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。これらの高分子分散剤のなかでも、单量体水溶液の分散安定性の面から、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン及びエチレン・アクリル酸共重合体が好適に用いられる。これらの高分子分散剤は、単独で上記界面活性剤と併用してもよいし、2種以上の高分子系分散剤を組み合わせて用いてもよい。

[0065] これらの分散安定剤の使用量は、分散媒として用いる石油系炭化水素分散媒中における、单量体水溶液の分散状態を良好に保ち、かつ使用量に見合う分散効果を得るため、单量体水溶液100質量部に対して、通常0.1~5質量部とすればよく、好ましくは0.2~3質量部である。

[0066] 单量体水溶液に添加されるラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソプロチルケトンパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソプロチレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、過酸化水素等の過酸化物類、並びに、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオニアミジン)2塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-(N-フェニルアミジノ)プロパン)2塩酸塩、2,2'-アゾビス(2-(N-アリルアミジノ)プロパン)2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}2塩酸塩、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)プロピオニアミド}、2,2'-アゾビス(2-メチル-2-(2-ヒドロキシエチル)-1-プロピオニアミド)、4,4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等のアゾ化合物等を挙げることができる。これらラジカル重合開始剤は、単独で用いても、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

[0067] ラジカル重合開始剤の使用量は、本工程における单量体の総量に対して通

常0.005～1モル%とすればよい。このような数値の範囲で用いることによって、急激な反応を起こすことなく、且つ、長い反応時間を要することもないので良好な逆相懸濁重合反応とすることができる。

[0068] なお、前記ラジカル重合開始剤は、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤と併用し、レドックス重合開始剤として用いてもよい。

[0069] 单量体水溶液には、得られる2次粒子の形態を有する吸水性樹脂の吸収性能を制御するために、連鎖移動剤を添加してもよい。このような連鎖移動剤としては、次亜りん酸塩類、チオール類、チオール酸類、第2級アルコール類、アミン類などを例示することができる。

[0070] 单量体水溶液には、必要に応じて架橋剤(内部架橋剤)を添加して重合してもよい。このような内部架橋剤としては、重合性不飽和基を2個以上有する化合物が用いられる。例えば、(ポリ)エチレン glycole[本明細書において、例えば、「ポリエチレン glycole」と「エチレン glycole」を合わせて「(ポリ)エチレン glycole」と表記する。]、(ポリ)プロピレン glycole、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ダリコール、ポリオキシプロピレン glycole、(ポリ)グリセリン等のポリオール類のジ、又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類、前記のポリオールとマレイン酸、フマール酸等の不飽和酸類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(メタ)アクリルアミド等のビスマクリルアミド類、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、又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類、トリレンジイソシアネートや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並びに、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0071] また、内部架橋剤としては、重合性不飽和基を2個以上有する前記化合物

に加えて、その他の反応性官能基を2個以上有する化合物も用いることができる。例えば、(ポリ)エチレンジリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレンジ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グリシジル基含有化合物、(ポリ)エチレンジリコール、(ポリ)プロピレンジリコール、(ポリ)グリセリン、ペントエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの内部架橋剤は2種類以上を組み合わせて用いてもよい。

- [0072] 内部架橋剤の添加量は、得られる吸水性樹脂の吸水性能を十分に高める観点から、本工程における単量体の総量に対して通常1モル%以下とすればよく、好ましくは0.5モル%以下であり、より好ましくは0.001~0.25モル%以下である。
- [0073] 本工程での重合反応の反応温度は、ラジカル重合開始剤の使用の有無や、その使用するラジカル重合開始剤の種類によって異なるが、通常20~110°Cとすればよく、好ましくは40~90°Cである。このような範囲の温度とすることで、単量体の重合にかかる時間を適度にすることができます。また、重合熱の除去が容易となるために、円滑に重合反応を行なうことができる。反応時間は、0.1時間以上4時間以下とすればよい。
- [0074] 本工程において作製する1次粒子の粒子径、及びアスペクト比の制御は、例えば各種の攪拌翼を用いて、重合反応時の攪拌回転数を変更することによって行なうことも可能である。攪拌翼としては、例えば、プロペラ翼、ノドル翼、アンカー翼、タービン翼、ファウドラー翼、リボン翼、フルゾーン翼(神鋼パンテック(株)製)、マックスブレント翼(住友重機械工業(株)製)、スーパーミックス翼(サタケ化学機械工業(株)製)等を使用することが可能である。通常、同一種の攪拌翼であれば、攪拌回転数を高めるほど1次粒子径は小さくなる。
- [0075] 工程2について

工程2は、工程1によって得られる1次粒子の形態を有する重合体が分散

したスラリーを冷却して、分散安定剤を析出させた後、さらに水溶性エチレン性不飽和单量体を加えて重合反応をさせることで、該スラリー中に分散する1次粒子の形態を有する重合体を凝集させて、上述の粒子径及びアスペクト比を満たす2次粒子の形態を有する吸水性樹脂を製造する工程である。

- [0076] 冷却温度は、工程1にて使用した分散安定剤の種類や分散媒種によって析出温度が異なるため、特に限定されないが、通常10～50℃とすればよく、20～40℃がより好ましい。分散安定剤の析出は、スラリーの白濁によつて確認することができる、具体的には、目視、又は濁度計により判定することができる。また、析出の温度を変更することによって、吸水性樹脂の粒子径や形態を制御することも可能である。具体的には、50℃程度の温度であれば、中位粒子径の小さい吸水性樹脂を製造することができ、10℃程度の温度であれば、中位粒子径の大きい吸水性樹脂を製造することができる。
- [0077] スラリーに加える水溶性エチレン性不飽和单量体は、特に限定されないが、工程1にて用いる水溶性エチレン性不飽和单量体として例示した单量体から適宜選択して用いればよい。なかでも、適度な粒子径や狭い粒子径分布が得られやすい点から、工程1にて用いた单量体と同じ化合物を用いることが好ましい。
- [0078] 水溶性エチレン性不飽和单量体の使用量は、工程1にて用いた水溶性エチレン性不飽和单量体100質量部に対して、通常は90～200質量部とすればよく、好ましくは、110～180質量部、より好ましくは120～160質量部である。水溶性エチレン性不飽和单量体の使用量を90質量部以上とすることで、1次粒子の形態を有する重合体の凝集させるにあたり、十分な单量体の量とすることができます。従つて、重合体の最適な凝集が生じ、得られる2次粒子の形態を有する吸水性樹脂を、上述した範囲の中位粒子径を満たすものとすることができます。さらに強い粒子強度を有する吸水性樹脂を得ることができる。
- [0079] また、使用量を200質量部以下とすることで、余剰な单量体が重合して形成される微粒子によって、吸水性樹脂の表面の壅みが塞がることを防ぎ、

得られる吸水性樹脂を吸収体として用いた際に、該微粒子によるゲルプロッキングの発生を抑えることができる。

- [0080] 工程 2 で、単量体水溶液に添加されるラジカル重合開始剤は、工程 1 にてラジカル重合開始剤として例示した化合物を用いればよく、中でも工程 1 にて用いた化合物と同じものを用いることが好ましい。また、使用量は工程 2 にて用いる単量体の総量に対して通常 0.005 ~ 1 モル % 程度とすればよい。
- [0081] なお、前記ラジカル重合開始剤は、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス重合開始剤として用いることもできる。
- [0082] 工程 2 では、2 次粒子の形態を有する吸水性樹脂の吸収性能等を制御するために、水溶性エチレン性不飽和単量体と共に、連鎖移動剤を用いてもよい。使用する連鎖移動剤は、工程 1 にて連鎖移動剤として例示した化合物を使用すればよい。
- [0083] 工程 2 での重合反応の反応温度は、使用するラジカル重合開始剤によって異なるが、工程 1 と同様な温度範囲であることが好ましい。
- [0084] 工程 2 の後に、架橋剤を用いて 2 次粒子の形態を有する吸水性樹脂を後架橋する工程が含まれていても良い。架橋剤の添加時期は特に限定されないが、吸水性樹脂に含ま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、通常 1 ~ 400 質量部の水分を含有する時に使用すればよく、好ましくは 5 ~ 200 質量部の水分を含有する時、さらに好ましくは 10 ~ 100 質量部の水分を含有する時、特に好ましくは 20 ~ 60 質量部の水分を含有する時である。このように、吸水性樹脂が含有する水分量に従って、架橋剤添加時を選択することによって、より好適に、吸水性樹脂の表面近傍における架橋を施すことができ、優れた荷重下の生理食塩水吸水能を有する吸水性樹脂を製造することができる。
- [0085] 後架橋に用いられる架橋剤は、反応性官能基を 2 個以上有する化合物であれば特に限定はされない。具体例としては、(ポリ)エチレングリコールジ

グリシジルエーテル、(ポリ)グリセロール(ポリ)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基含有化合物、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)グリセリン、ペニタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン等が挙げられる。これらの中でも、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、及び(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテルが特に好ましい。これらの架橋剤は、単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0086] 後架橋剤の使用量は、得られる2次粒子の形態を有する吸水性樹脂の吸収性能を低下させず、かつ表面近傍の架橋密度を強めて、荷重下の生理食塩水吸水能を高める観点から、重合反応に用いられた单量体の総量に対して、通常0.005~1モル%とすればよく、好ましくは0.01~0.75モル%、より好ましくは0.02~0.5モル%である。

[0087] 後架橋剤を使用する際には、後架橋剤をそのまま添加しても、水溶液として添加しても良いが、必要に応じて溶媒として水や親水性有機溶媒を用いてもよい。親水性有機溶媒としては、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、イソプロピ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、ジェチルエーテル、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、並びに、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これらの親水性有機溶媒は、それぞれ単独で利用してもよく、2種以上を併用、あるいは水との混合溶媒としても使用してもよい。

[0088] 後架橋処理における反応温度は、50~250℃であることが好ましく、60~180℃であることがより好ましく、60~140℃であることがさらに好ましく、70~120℃であることが、よりさらに好ましい。反応時間は、通常1時間以上5時間以下とすればよい。

[0089] 工程2の後、又は必要に応じて架橋剤による処理された後に得られる2次

粒子の形態を有する吸水性樹脂はさらに乾燥処理に供してもよい。吸水性樹脂の最終的な水分率は、吸水性樹脂が粉体として良好な流動性を得る観点から、通常20%以下とすればよく、好ましくは2~15%、より好ましくは5~10%である。

前記乾燥処理は、常圧下で行つてもよく、乾燥効率を高めるため、窒素などの気流下で行つてもよい。乾燥が常圧の場合、乾燥温度は70~250°Cであることが好ましく、80~180°Cであることがよち好ましく、80~140°Cであることがさらに好ましく、90~130°Cであることがよりさらに好ましい。また、減圧下の場合、乾燥温度は60~100°Cであることが好ましく、70~90°Cであることがさらに好ましい。

[0090] 上述の工程によって製造される2次粒子の形態を有する吸水性樹脂は、吸水能や荷重下の生理食塩水吸水能に代表される吸水性樹脂としての一般的な吸水性能に優れる点、適度な粒子径を有しながらも強い粒子強度を有し、纖維との固着性に優れる点、及び小さいアスペクト比を有するため粉体流動性に優れる点等から、吸収体やそれを用いた吸収性物品に好適に使用される。

[0091] 本発明の吸収体

本発明の吸水性樹脂は、上述のように吸収体としても有用に用いることのできる性質を有しており、親水性纖維と共に使用して吸収体として提供することができる。

[0092] 親水性纖維としては、例えば、セルロース纖維、人工セルロース纖維等が挙げられる。なお、親水性纖維には、本発明の目的が阻害されない範囲内であれば、疎水性を有する合成纖維が含有されていてもよい。

[0093] 吸収体における吸水性樹脂の含有量は、尿等の体液を十分に吸収し、快適な装着感を付与する観点から、通常40質量%程度以上とすればよく、好ましくは50質量%以上、より好ましくは60質量%以上、特に好ましくは70質量%以上である。また、吸収体における吸水性樹脂の含有量は、得られる吸収体の形態保持性を高めるために、親水性纖維等を適量含有させることを考慮して、通常98質量%程度以下とすればよく、好ましくは95質量%

以下、更に好ましくは90質量%以下である。

- [0094] 好適な吸収体の態様としては、例えば、吸水性樹脂組成物と親水性纖維とを均一な組成となるように混合することによって得られた混合分散体、2枚の層状の親水性纖維の間に吸水性樹脂が挟まれたサン ドイツチ構造体等が挙げられる。
- [0095] 前記吸収体を、例えば、液体透過性シートと、液体不透過性シートとの間に保持することにより、吸収性物品とすることができます。
- [0096] 液体透過性シートとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の纖維からなる、エアスルー型、スパンボント型、ケミカルボンド型、ニードルパンチ型等の不織布等が挙げられる。
- [0097] 液体不透過性シートとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の樹脂からなる合成樹脂フィルム等が挙げられる。
- [0098] 吸収性物品の種類は、特に限定されない。その代表例としては、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料、ペット用の尿吸収材料等をはじめ、パッキング材等の土木建築用資材、ドリップ吸収剤、保冷剤等の食品鮮度保持用材料、土壤用保水材等の農園芸用物品、止水材等が挙げられる。

実施例

- [0099] 以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。
- [0100] 実施例1

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、攪拌機として、翼径50mmの4枚傾斜/《ドル翼を2段で有する攪拌翼を備えた内径100mmの丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。このフラスコにn—ヘプタン500mlをとり、HLB3のショ糖ステアリン酸エステル(三菱化学フーズ社製、リヨートーシュガーエステルS—370)0.92g、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体(三井化学社製、ハイワックス1105A)0.92gを添加し、80℃まで昇温して界面活性剤を溶解したのち、50℃まで冷却した。

- [0101] 一方、500mlの三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液92gをとり、外部より冷却しつつ、18.4質量%の水酸化ナトリウム水溶液167.7gを滴下して75モル%の中和を行ったのち、ヒドロキシエチルセルロース(ダイセル化学工業社製、品番:SP-600)2.30gを添加し、室温にて攪拌して完全に溶解させた。過硫酸カリウム0.11g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド9.2mgを加えて溶解し、第1段目の単量体水溶液を調製した。(この水溶液の粘度は10000mPa·sであった。)
- [0102] 攪拌機の回転数を600rpmとして、前記単量体水溶液を前記セパブルフラスコに添加して、系内を窒素で置換しながら、35℃で30分間保持した後、70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合を行なうことにより、第1段目の重合後スラリーを得た。(なお、この重合後スラリーを120℃の油浴を用いて、水とn-ヘプタンを共沸し、水のみを系外へ抜き出した後、n-ヘプタンを蒸発させて乾燥することで得られた、橢円球状の1次粒子の中位粒子径は190μm、アスペクト比は1.9であった。)
- [0103] 一方、別の500mlの三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液110.4gをとり、外部より冷却しつつ、24.7質量%の水酸化ナトリウム水溶液149.3gを滴下して75モル%の中和を行なったのち、過硫酸カリウム0.13g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド11.0mgを加えて溶解して、第2段目の単量体水溶液を調製し、温度を約24℃に保持した。
- [0104] 前記重合後スラリーの攪拌回転数を1000rpmに変更した後、24℃に冷却し、前記第2段目の単量体水溶液を系内に添加し、窒素で置換しながら30分間保持したのち、再度、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合を行なうことにより、第2段目の重合後スラリーを得た。
- [0105] 次いで、120℃の油浴を使用して昇温し、水とn-ヘプタンを共沸することにより、n-ヘプタンを還流しながら、259.8gの水を系外へ抜き出した後、エチレングリコールジグリシジルエーテルの2%水溶液5.06

g を添加し、80℃で2時間保持した後、n—ヘプタンを蒸発させて乾燥することによって、楕円球状の1次粒子が凝集した2次粒子の形態を有する吸水性樹脂212.5gを得た。得られた吸水性樹脂の中位粒子径は600μm、水分率は6%であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[01 06] 実施例2

実施例1において、第1段目の重合時の搅拌回転数を400rpmに変更し、共沸脱水後に添加するエチレングリコールジグリシジルエーテルの2%水溶液の量を11.13gとする以外は、実施例1と同様の操作を行い、楕円球状の1次粒子が凝集した2次粒子の形態を有する吸水性樹脂213.19を得た。(なお、第1段目の重合後スラリーを120℃の油浴を用いて、水とn—ヘプタンを共沸し、水のみを系外へ抜き出した後、n—ヘプタンを蒸発させて乾燥することで得られた、楕円球状の1次粒子の中位粒子径は280μm、アスペクト比は1.4であった。)得られた吸水性樹脂の中位粒子径は720μm、水分率は7%であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[01 07] 実施例3

実施例1において、第1段目の重合時の搅拌回転数を700rpmに変更し、共沸脱水後に添加するエチレングリコールジグリシジルエーテルの2%水溶液の量を6.07gとする以外は、実施例1と同様の操作を行い、楕円球状の1次粒子が凝集した2次粒子の形態を有する吸水性樹脂214.0gを得た。(なお、第1段目の重合後スラリーを120℃の油浴を用いて、水とn—ヘプタンを共沸し、水のみを系外へ抜き出した後、n—ヘプタンを蒸発させて乾燥することで得られた、楕円球状の1次粒子の中位粒子径は110μm、アスペクト比は1.6であった。)得られた吸水性樹脂の中位粒子径は470μm、水分率は7%であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[01 08] 実施例4

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、攪拌機として、翼径50mmの4枚傾斜/《ドル翼を2段で有する攪拌翼を備えた内径100mmの丸底円

筒型セパラブルフラスコを準備した。このフラスコにn—ヘプタン500mlをとり、HLB3のショ糖ステアリン酸エステル(三菱化学フーズ社製、リヨートーシュガーエステルS—370)0.92g、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体(三井化学社製、ハイワックス1105A)0.92gを添加し、80℃まで昇温して界面活性剤を溶解したのち、78℃にて系内を窒素で置換した。

- [0109] 一方、500mlの三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液92gをとり、外部より冷却しつつ、20.0質量%の水酸化ナトリウム水溶液154.1gを滴下して75モル%の中和を行ったのち、ヒドロキシエチルセルロース(ダイセル化学工業社製、品番:SP—600)2.76gを添加し、室温にて攪拌して完全に溶解させた。過硫酸カリウム0.11g、エチレングリコールジグリシジルエーテル9.2mgを加えて溶解し、第1段目の单量体水溶液を調製した。この水溶液の粘度は26000mPa·sであった。
- [0110] 攪拌機の回転数を600rpmとして、前記セパラブルフラスコ系内の窒素置換を継続しながら、前記单量体水溶液を5mL/分の速度で添加し、74~78℃で重合を行なうことにより、第1段目の重合後スラリーを得た。(なお、この重合後スラリーを120℃の油浴を用いて、水とn—ヘプタンを共沸し、水のみを系外へ抜き出した後、n—ヘプタンを蒸発させて乾燥することで得られた、勾玉状の1次粒子の中位粒子径は430μm、アスペクト比は5.5であった。)
- [0111] 一方、別の500mlの三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液110.4gをとり、外部より冷却しつつ、24.7質量%の水酸化ナトリウム水溶液149.9gを滴下して75モル%の中和を行なったのち、過硫酸カリウム0.13g、エチレングリコールジグリシジルエーテル11.0mgを加えて溶解して、第2段目の单量体水溶液を調製し、温度を約25℃に保持した。
- [0112] 前記重合後スラリーの攪拌回転数を1000rpmに変更した後、25℃

に冷却し、前記第2段目の単量体水溶液を系内に添加し、窒素で置換しながら30分間保持したのち、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合を行なうことにより、第2段目の重合後スラリーを得た。

[0113] 次いで、120℃の油浴を使用して昇温し、水とn—ヘプタンを共沸することにより、n—ヘプタンを還流しながら、259.8gの水を系外へ抜き出した後、エチレングリコールジグリシジルエーテルの2%水溶液4.05gを添加し、80℃で2時間保持した後、n—ヘプタンを蒸発させて乾燥することによって、勾玉状の1次粒子が凝集した2次粒子の形態を有する吸水性樹脂213.3gを得た。得られた吸水性樹脂の中位粒子径は900μm、水分率は6%であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0114] 実施例 5

実施例4において、第1段目の重合時の搅拌回転数を1200rpmに変更し、第2段目の単量体水溶液、及び第1段目重合後スラリーの温度をそれぞれ23℃に変更し、共沸脱水後に添加するエチレングリコールジグリシジルエーテルの2%水溶液の量を8.10gとする以外は、実施例4と同様の操作を行い、橢円球状の1次粒子が凝集した2次粒子の形態を有する吸水性樹脂212.8gを得た。(なお、第1段目の重合後スラリーを120℃の油浴を用いて、水とn—ヘプタンを共沸し、水のみを系外へ抜き出した後、n—ヘプタンを蒸発させて乾燥することで得られた、橢円球状の1次粒子の中位粒子径は80μm、アスペクト比は2.2であった。)得られた吸水性樹脂の中位粒子径は390μm、水分率は5%であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0115] 比較例 1

実施例1において、ヒドロキシエチルセルロースを添加しない以外は、実施例1と同様の操作を行い、真球状の1次粒子が凝集した2次粒子の形態を有する吸水性樹脂213.9gを得た。(なお第1段目の重合後スラリーを120℃の油浴を用いて、水とn—ヘプタンを共沸し、水のみを系外へ抜き出した後、n—ヘプタンを蒸発させて乾燥することで得られた、真球状の1

次粒子の中位粒子径は $60\text{ }\mu\text{m}$ 、アスペクト比は 1.0 であった。)得られた吸水性樹脂の中位粒子径は $355\text{ }\mu\text{m}$ 、水分率は 6% であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[01 16] 比較例 2

実施例4において、2段目の单量体水溶液の添加、及び2段目の重合を実施せず、共沸脱水量を 141.8 g に変更し、共沸脱水後に添加するエチレングリコールジグリシジルエーテルの2%水溶液の量を 1.84 g と変更する以外は、実施例4と同様の操作を行い、凝集していない勾玉状の1次粒子の吸水性樹脂 96.8 g を得た。勾玉状の1次粒子の中位粒子径は $430\text{ }\mu\text{m}$ 、水分率は 6% であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[01 17] 比較例 3

アクリル酸 160 g を 10.3 g の水で希釈し、冷却しつつ 25 質量\% の水酸化ナトリウム水溶液 266.6 g を加えて中和した。この溶液にエチレングリコールジグリシジルエーテルを 0.08 g 、次亜リン酸ソーダ・1水和物を 0.016 g 、及び過硫酸カリウムを 0.08 g 添加して溶解させ、モノマー水溶液とした。

[01 18] 上記で調製したモノマー水溶液の一部 80.0 g を 200 ml のビーカーに採り、これに分散剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルリン酸(第一工業製薬社製品、プライサーフA 210 G、オキシエチレン基の平均重合度約7) 0.60 g 、及びシクロヘキサン 20.0 g を加え機械乳化機(特殊機化工業社製、ホモミキサーMark II) 10000回転で3分間乳化させ、モノマー乳化液とした。

[01 19] 搅拌機、還流冷却器、温度計、及び窒素ガス導入管を付設した容量2リットルの四つ口丸底フラスコにシクロヘキサン 624 g を入れ、これに分散剤としてポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルリン酸(第一工業製薬社製、プライサーフA 210 G、オキシエチレン基の平均重合度約7) 1.56 g を加え、 420 rpm で搅拌して分散させた。フラスコを窒素置換したのち、 80°C に昇温してシクロヘキサンを還流させた。これに上記のモノ

マー乳化液の 50.3 g をとり、6.6 g / 分で 8 分間にて滴下した。滴下終了後 10 分間同一温度に放置後、最初に調製したモノマー水溶液のうち、357 g を 6.6 g / 分で 54 分間にて滴下した。滴下終了後、内温 75 °C で 30 分間保持したのち、シクロヘキサンとの共沸によって生成した樹脂粒子の含水率が 7 % になるまで脱水を行った。

[0120] 脱水終了後、搅拌を停止して、フラスコの底に沈降した固体物をデカンテーションによって、液体と分離した。得られた固体物を 90 °C で減圧乾燥して、シクロヘキサン、及び水を除去し、表面に凹凸を有する柱状の 1 次粒子の形態を有する吸水性樹脂 189.5 g を得た。1 次粒子の中位粒子径は 400 μm、水分率は 5 % であつた。各性能の測定結果を表 1 に示す。

[0121] 比較例 4

シグマ型羽根を 2 本有する内容積 5 リットルのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で、75 モル % の中和率を有するアクリル酸ナトリウムの水溶液 3300 g (不飽和单量体濃度 38 質量 %) にポリエチレンジアクリレート (エチレンオキシドの平均付加モル数 : 8) 2.65 g を溶解させて反応液とした。次にこの反応液を窒素ガス雰囲気下で、30 分間脱気した。次いで、反応液に 10 質量 % 過硫酸ナトリウム水溶液 19.8 g、及び 1 質量 % L-アスコルビン酸水溶液 0.70 g を搅拌しながら添加したところ、およそ 1 分後に重合が開始した。そして、生成したゲルを粉碎しながら、20 ~ 95 °C で重合を行い、重合が開始して 50 分後に含水ゲル状架橋重合体を取り出した。得られた含水ゲル状架橋重合体は、その径が約 5 mm 以下に細分化されていた。この細分化された含水ゲル状架橋重合体を目開き 300 μm の JIS 標準篩の金網上に広げ、180 °C に設定した熱風乾燥機で 90 分間乾燥した。次いで、ロール粉碎機を用いて粉碎し、さらに目開き 850 μm の JIS 標準篩を通過させることで、吸水性樹脂前駆体を得た。

[0122] 搅拌羽根を付した 1 L -セパラブル フラスコに、前記吸水性樹脂前駆体 100 g を量りとり、前記前駆体を搅拌しつつ、エチレンジアクリルシ

ジルエーテル 0.03 g、プロピレングリコール 0.9 g、水 3 g を混合した架橋剤をスプレーで噴霧添加した後、190 °C の湯浴に前記フラスコを浸漬し、45 分間加熱処理を行った。加熱後のサンプルを目開き 850 μm の JIS 標準篩で分級し、破碎状の形態を有する吸水性樹脂 98.5 g を得た。得られた吸水性樹脂の中位粒子径は 300 μm、水分率は 1 % であった。各性能の測定結果を表 1 に示す。

[0123] [表 1]

		実施例					比較例			
		1	2	3	4	5	1	2	3	4
1 次 粒子	中位粒子径	190	280	110	430	80	60	430	400	300
	アスペクト比	1.9	1.4	1.6	5.5	2.2	1.0	5.5	3.2	2.3
2 次 粒子	中位粒子径	600	720	470	900	390	355	-	-	-
	アスペクト比	1.4	1.2	1.3	1.8	1.7	1.4	-	-	-
衝突試験後の性能	粒子径の均一度	1.6	1.8	1.5	1.9	1.7	1.6	2.1	2.4	2.9
	吸水能(g/g)	60	46	56	65	52	59	60	58	57
荷重下の生理食塩水吸水能		18	25	21	16	23	19	16	13	17
(中位粒子径)	(540)	(630)	(385)	(720)	(335)	(315)	(335)	(340)	(235)	
	粒子強度	90%	88%	82%	80%	86%	89%	78%	85%	78%
(荷重下の吸水能)	(16)	(21)	(18)	(13)	(20)	(15)	(11)	(10)	(13)	
	保持率	89%	84%	86%	81%	87%	79%	69%	77%	76%
粉体の流動性指数		120	110	140	100	130	120	110	69	64
繊維への固着性指数		80%	83%	71%	83%	76%	47%	32%	64%	68%

[0124] 各実施例、及び比較例で得られたそれぞれの吸水性樹脂の表 1 に示す各種性能は以下に示す方法により測定した。

[0125] (吸水能)

500 mL ピーカーに 0.9 質量 % 食塩水 500 g を入れ、これに吸水性樹脂 2.0 g を添加して 60 分間攪拌した。目開き 75 μm の JIS 標準篩の質量 W_a (g) をあらかじめ測定しておき、これを用いて、前記ピーカーの内容物をろ過し、篩いを水平に対して約 30 度の傾斜角となるように傾けた状態で、30 分間放置することにより余剰の水分をろ別した。吸水ゲルの入った篩いの質量 W_b (g) を測定し、以下の式により、吸水能を求めた

。

$$\text{吸水能 (g / g)} = (W_b - W_a) / 2 \cdot O$$

[0126] (1次粒子の中位粒子径)

吸水性樹脂 50 g に、滑剤として、0.25 g の非晶質シリカ (デグサジヤパン社製、品番 :Sipernat 200) を混合した。

[0127] JIS 標準篩いを上から、目開き 500 μm、355 μm、250 μm、180 μm、106 μm、75 μm、38 μm、受け皿の順に組み合わせて、前記吸水性樹脂を最上の篩いに入れ、ロータップ式振とう機を用いて、20 分間振とうさせた。

[0128] 次に、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を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 1 次粒子の中位粒子径とした。

[0129] (2次粒子の中位粒子径)

吸水性樹脂 100 g に、滑剤として、0.5 g の非晶質シリカ (デグサジヤパン社製、品番 :Sipernat 200) を混合した。

[0130] この測定では 13 種類の JIS 標準篩 (目開き 2.36 mm、1.7 mm、1.4 mm、85 ○μm、600 μm、500 μm、355 μm、300 μm、250 μm、180 μm、106 μm、75 μm、45 μm) の中から、連続する 7 種類を使用する。

[0131] 前記吸水性樹脂を、600 μm、500 μm、355 μm、300 μm、250 μm、180 μm、106 μm、受け皿の順に組み合わせた篩いの最上に入れ、ロータップ式振とう器を用いて、20 分間振とうさせた。

[0132] 次に、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質量百分率の積算値との関係を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2次粒子の中位粒子径とした。

[0133] 最上段の篩上、あるいは最下段の皿に残った吸水性樹脂の質量百分率のいずれかが15.9%を越えた場合、後述する均一度が正確に求められないため、前記篩の中から連続する7種類の組み合わせを選択し直して、最上段の篩上、及び最下段の皿に残った吸水性樹脂の質量百分率が15.9%以下になるように、粒子径分布を再測定した。

[0134] (粒子径分布の均一度)

前記2次粒子の中位粒子径測定において、積算質量百分率が15.9質量%に相当する粒子径(X1)、及び84.1質量%の相当する粒子径(X2)を求め、下記式により均一度を求めた。

$$\text{均一度} = X_1 / X_2$$

[0135] すなわち、粒子径分布が狭い場合、均一度は1に近づき、粒子径分布が広くなれば、均一度が1より大きくなる。

[0136] (粒子衝突試験後の粒子径保持率)

吸水性樹脂の粒子衝突試験における粒子径保持率は、図2に概略を示した試験装置Xを用いて、吸水性樹脂を衝突板に衝突させた時、その粒子径分布を測定することにより求めた。

[0137] 図2に示した試験装置Xは、ホッパー(蓋つき)1と加圧空気導入管2、射出ノズル3、衝突板4、流量計5からなっている。加圧空気導入管2は、ホッパー1の内部まで導入されており、射出ノズル3はホッパー1とつながっている。加圧空気導入管2の外径は3.7mm、内径は2.5mm、射出ノズル3の外径は8mm、内径は6mm、長さ300mmである。衝突板4の材質はSUS304であり、厚みは4mm、射出ノズル3の先端と衝突板4の距離は10mmに固定してある。流量計5は、加圧空気の流速が射出ノズル3の先端において50m/sとなるように調整されている。

[0138] このような構成の試験装置Xに、まず、ホッパー1に、衝突前の中位粒子径(A1)をあらかじめ測定した吸水性樹脂6を100g入れ、蓋をする。次いで、加圧空気導入管2から圧力を調整した加圧空気を導入し、射出ノズ

ル 3 から衝突板 4 へ吸水性樹脂 6 を噴射させる。全量を射出、衝突させた後の吸水性樹脂を回収し、粒子径分布を測定することで衝突後の中位粒子径 (A 2) を求める。得られた測定値を用いて、粒子衝突試験後の粒子径保持率を次式により求めた。

$$\text{粒子衝突試験後の粒子径保持率 (\%)} = [A_2 / A_1] \times 100$$

[0139] (荷重下の生理食塩水吸水能)

吸水性樹脂の荷重下の生理食塩水吸水能は、図 3 に概略を示した測定装置 Y を用いて測定した。図 2 に示した測定装置 Y は、ビュレット部 7 と導管 8 、測定台 9 、測定台 9 上に置かれた測定部 10 からなっている。ビュレット部 7 は、ビュレット 70 の上部にゴム栓 74 、下部に空気導入管 71 とコック 72 が連結されており、さらに、空気導入管 71 は先端にコック 73 を有している。ビュレット部 7 と測定台 9 の間には、導管 8 が取り付けられており、導管 8 の内径は 6 mm である。測定台 9 の中央部には、直径 2 mm の穴があいており、導管 8 が連結されている。測定部 10 は、円筒 100 (プレキシグラス製) と、この円筒 40 の底部に接着されたナイロンメッシュ 101 と、重り 102 とを有している。円筒 100 の内径は、20 mm である。ナイロンメッシュ 101 の目開きは、75 μm (200 メッシュ) である。そして、測定時にはナイロンメッシュ 101 上に吸水性樹脂 11 が均一に撒布されている。重り 102 は、直径 19 mm 、質量 119.6 g である。この重りは、吸水性樹脂 11 上に置かれ、吸水性樹脂 11 に対して 4.14 kPa の荷重を加えることができるようになっている。

[0140] 次に測定手順を説明する。測定は 25 °C の室内にて行なわれる。まずビュレット部 7 のコック 72 とコック 73 を閉め、25 °C に調節された 0.9 質量 % 食塩水をビュレット 70 上部から入れ、ゴム栓 74 でビュレット上部の栓をした後、ビュレット部 7 のコック 72 、コック 73 を開ける。次に、測定台 9 中心部の導管口から出てくる 0.9 質量 % 食塩水の水面と、測定台 9 の上面とが同じ高さになるように測定台 9 の高さの調整を行つた。

[0141] 別途、円筒 100 のナイロンメッシュ 101 上に 0.10 g の吸水性樹脂

11粒子を均一に撒布して、この吸水性樹脂11上に重り102を置いて、測定部10を準備する。次いで、測定部10を、その中心部が測定台9中心部の導管口に一致するようにして置いた。

[0142] 吸水性樹脂11が吸水し始めた時点から、ビュレット100内の0.9質量%食塩水の減少量(すなわち、吸水性樹脂11が吸水した0.9質量%食塩水量)Wc(ml)を読み取った。吸水開始から60分間経過後における吸水性樹脂11の荷重下の生理食塩水吸水能は、以下の式により求めた。

$$\text{荷重下の生理食塩水吸水能 (ml/g)} = Wc / 0.10$$

[0143] (粒子衝突試験後の荷重下の吸水能保持率)

あらかじめ、前記荷重下の生理食塩水吸水能に記載の方法にしたがって、粒子衝突試験前の荷重下の吸水能(B1)を測定した吸水性樹脂100gを、前記粒子衝突試験後の粒子径保持率に記載の方法にしたがって、粒子衝突試験に供した。回収した吸水性樹脂を用いて、再度、荷重下の吸水能に記載の方法にしたがって測定し、粒子衝突試験後の荷重下の吸水能(B2)を求めた。得られた測定値を用いて、粒子衝突試験後の荷重下吸水能保持率を次式により求めた。

$$\text{粒子衝突試験後の荷重下の吸水能保持率 (\%)} = [B2 / B1] \times 100$$

[0144] (アスペクト比)

吸水性樹脂の走査型電子顕微鏡写真(SEM)を撮影した。写真の中から50個の粒子を任意に選択し、各粒子の長手方向の最大長を長径とし、長径の線上に直行する最大長を短径として測定した。各粒子の測定値の平均値を算出し、樹脂粒子のアスペクト比(長径/短径比)を算出した。

[0145] (粉体の流動性指数)

吸水性樹脂の粉体の流動性指数は、図4に概略を示した粉体の流動性測定装置Zを用いて測定した。粉体の流動性指数の算出は、振動型粉体試料供給装置(フリッチュ社製、品番:L-24)を用いて行った。まず、温度25°C、相対湿度50~75%の室内に、前記供給装置のホッパー12とV字型トラフ13のクリアランスを2mmに固定した後、トラフの水平に対してな

す角が -0.5 ± 0.5 度となるように本体を固定した。トラフの先端下部に、金属トレイ14を載せた電子天秤15(0.01gまで測定可)を置いた。次に、食塩(和光純薬社、試薬特級、中位粒子径550μm)200gをホッパーに投入した。Feed Rate: 5(10段階中)、Vibration Frequency: Highに設定して粉体を流動させ、トレイへの積算供給量が50gから150gとなるまでの時間を測定し、食塩100gあたりの移送時間T1(秒)を測定した。前記食塩については、約150秒程度の測定値が得られた。

[0146] 吸水性樹脂についても同様に試験を行い、吸水性樹脂100gの移送時間T2(秒)を測定した。以下の式によって、吸水性樹脂の粉体の流動性指数を算出した。なお、一般的に、粉体は同様な製造条件であっても、粒子径の大きさにより供給速度は異なり、粒子径の小さいものほど見掛けの供給時間は長くなる傾向にあるため、流動性指数においては、食塩の中位粒子径D1と、吸水性樹脂の中位粒子径D2を用いて補正した。

$$\text{粉体の流動性指数} = [(100 / T_2) \times (1 / D_2)] / [(100 / T_1) \times (1 / D_1)] \times 100$$

[0147] (纖維八の固着性指数)

吸水性樹脂5.3g(Wd)と解碎された木材パルプ2.2gとを乾式混合した。得られた混合物を、大きさが15cm×12cmのティッシュ上に吹き付けた後、混合物の全体に196kPaの荷重を30秒間加えてプレスすることにより吸収体を作製した。受け皿を付したJIS標準篩(内径20cm、目開き1.18mm)の中心部に、前記吸収体を注意深く載置し、ティッシュを取り除き、さらに上部から、16×12cmのアクリル板を挿入した。前記アクリル板は吸収体のよれや偏りを防止するものであり、メッシュから5mm上部の位置で留まるため吸収体に実質的な荷重はかからず、振とうによって水平方向にも動かないものであった。篩の上部から蓋をして測定ユニットを形成した。

[0148] この測定用ユニットを、恒温振とう水槽(EYELA社製プロサーモシェーカー、品番: NTS2100)の振とう部分に固定し、130rpmで水平方向に15分

間振とうした後、注意深く吸収体を裏返して、同条件でさらに15分間振とうした。

[0149] 脱落して受け皿に落ちた吸水性樹脂とパルプから、注意深く吸水性樹脂のみを採取し、吸水性樹脂の脱落量 (w_e) を測定した。下記式により纖維への固着性指数を求めた。

$$\text{纖維への固着性指数} = [W_d - W_e] / W_d \times 100$$

[0150] (水分率)

吸水性樹脂2gを、あらかじめ秤量したアルミホイールケース(8号)に精秤した(w_f (g))。上記サンプルを、内温を105°Cに設定した熱風乾燥機(ADVANTEC社製)で2時間乾燥させた後、デシケーター中で放冷して、乾燥後の吸水性樹脂の質量 W_g (g)を測定した。以下の式から、吸水性樹脂の水分率を算出した。

$$\text{水分率 (\%)} = [W_f - W_g] / W_f \times 100$$

産業上の利用可能性

[0151] 本発明の製造方法によれば、吸水性樹脂としての一般的な吸収性能に優れるうえに、適度な粒子径を有しながらも強い粒子強度を有し、纖維との固着性に優れながらも、小さいアスペクト比を有するため粉体としての流動性に優れる吸水性樹脂を得ることができる。このような特性を有する吸水性樹脂は、吸水性樹脂の割合が多い薄型の吸収体、及びそれを用いた吸水性物品に好適に使用される。

図面の簡単な説明

[0152] [図1] 本発明の吸水性樹脂を表す模式図である。

[図2] 衝突試験をするための装置の概略構成を示す模式図である。

[図3] 荷重下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。

[図4] 粉体の流動性を測定するための装置の概略構成を示す模式図である。

符号の説明

[0153] a 1次粒子

- b 吸水性樹脂
- c 窪み
- X 衝突試験装置
- 1 ホッパー
- 2 加圧空気導入管
- 3 射出ノズル
- 4 衝突板
- 5 流量計
- 6 吸水性樹脂
- Y 荷重下の生理食塩水吸水能測定装置
- 7 ピュレット部
- 7 0 ピュレット
- 7 1 空気導入管
- 7 2 コック
- 7 3 コック
- 7 4 ゴム栓
- 8 導管
- 9 測定台
- 1 0 測定部
- 1 0 0 円筒
- 1 0 1 ナイロンメッシュ
- 1 0 2 重り
- 1 1 吸水性樹脂
- z 粉体の流動性測定装置
- 1 2 ホッパー
- 1 3 V字型トラフ
- 1 4 金属トレイ
- 1 5 電子天秤

請求の範囲

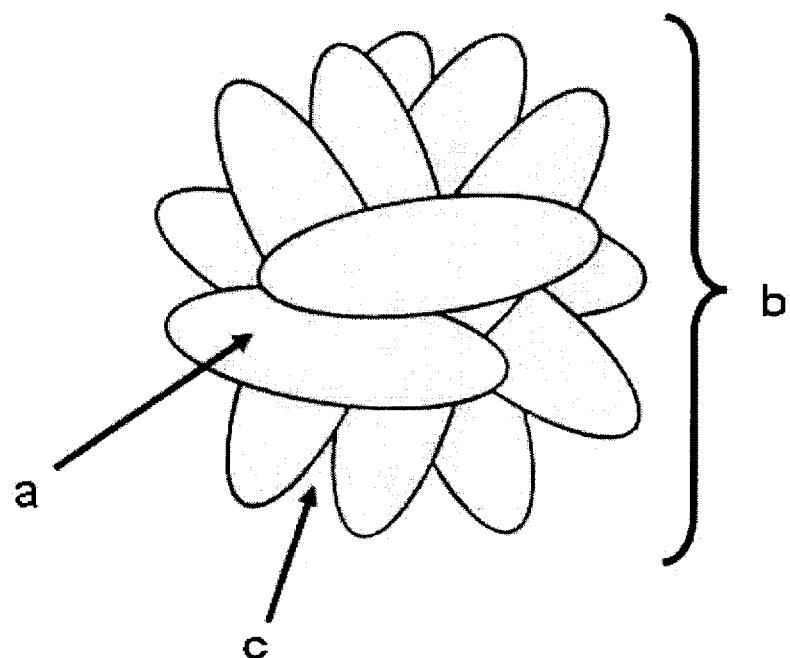
- [請求項1] アスペクト比が1.1～200で、且つ、中位粒子径(d)が50～600μmの1次粒子が凝集した2次粒子の形態を有する吸水性樹脂であって、該2次粒子が有する形態が、アスペクト比が1.0～3.0で、且つ、中位粒子径(D)が100～2000μmである、吸水性樹脂。
- [請求項2] 吸水性樹脂の粒子径の均一度が1.0～2.2である請求項1に記載の吸水性樹脂。
- [請求項3] 流動性指数が70～200で、且つ纖維への固着性指数が50～100である請求項1又は2に記載の吸水性樹脂。
- [請求項4] 1次粒子が、曲面から構成される形状である請求項1～3のいずれかに記載の吸水性樹脂。
- [請求項5] 以下の工程1及び2を含む逆相懸濁重合法によって製造される請求項1～4のいずれかに記載の吸水性樹脂：
- (1) 増粘剤、及び分散安定剤の存在下に水溶性エチレン性不飽和单量体の重合反応を行い、1次粒子が分散するスラリーを作製する工程1
- (2) 工程1にて得られるスラリーを冷却して分散安定剤を析出させた後、さらに水溶性エチレン性不飽和单量体を加えて重合反応することで、該スラリー中に分散する1次粒子を凝集させて2次粒子の形態を有する吸水性樹脂とする工程2。
- [請求項6] 請求項1～5のいずれかに記載の吸水性樹脂と親水性纖維を配合してなる吸収体。
- [請求項7] 請求項6に記載の吸収体を液体透過性シートと液体不透過性シートで挟持してなる吸収性物品。
- [請求項8] 以下の工程1及び2を含む逆相懸濁重合法によって、2次粒子からなる吸水性樹脂を製造する方法：
- (1) 増粘剤、及び分散安定剤の存在下に水溶性エチレン性不飽和单

量体の重合反応を行い、1次粒子が分散するスラリーを作製する工程

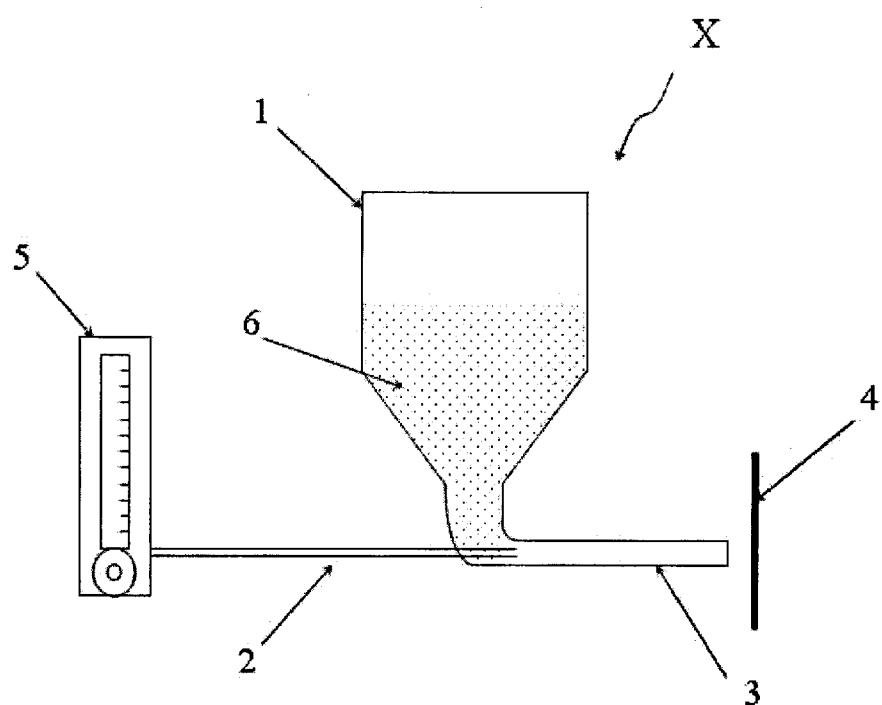
1₀

(2) 工程1にて得られるスラリーを冷却して分散安定剤を析出させた後、さらに水溶性エチレン性不飽和単量体を加えて重合反応することで、該スラリー中に分散する1次粒子を凝集させ、2次粒子の形態を有する吸水性樹脂とする工程2。

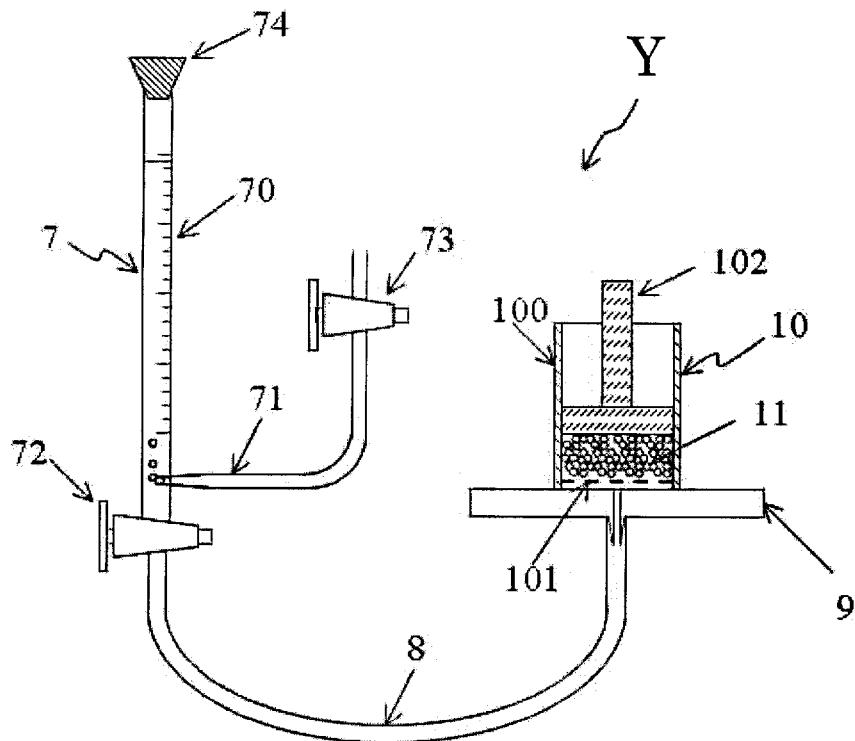
[図1]



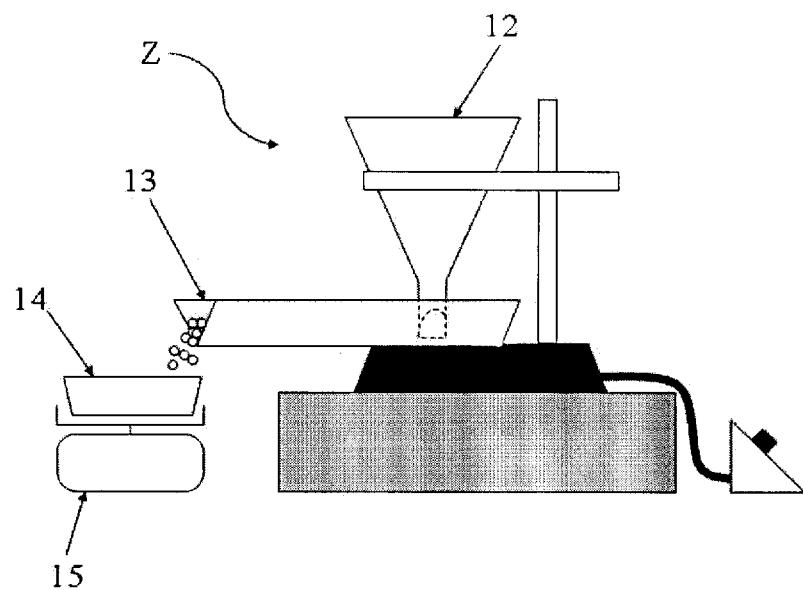
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011 / 070068

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C 08F2/2 0 (2006.01) i , A 61F13/53 (2006.01) i , A 61L15/60 (2006.01) i , C 08F2 0/0 6
 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C 08F2/20 , A 61F13/53 , A 61L15/60 , C 08F20/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo	Shinan	Koho	1922-1 996	Jitsuyo	Shinan	Toroku	Koho	1996-2011
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2011	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	J P 3 - 2 2 7 3 0 1 A (Sumitomo Sei k a Chemi cal s Co . , Ltd .) , 0 8 Octobe r 1 9 9 1 (0 8 . 1 0 . 1 9 9 1) , claims 1 , 8 ; page 2 , upper right column , lines 1 6 t o 1 9 ; page 4 , upper right column , lines 2 t o 5 ; example s & U S 5 1 8 0 7 9 8 A & E P 4 4 1 5 0 7 A I & K R 1 0 - 0 1 7 4 7 4 5 B & CA 2 0 3 4 2 9 3 A I	1-8
X A	WO 2 0 0 7 / 1 2 3 1 8 8 A I (Sumitomo Se i k a Chemi cal s Co . , Ltd .) , 0 1 November 2 0 0 7 (0 1 . 1 1 . 2 0 0 7) , claims ; paragraph s [0 0 0 2] , [0 0 3 2] ; example s & U S 2 0 0 9 / 0 2 8 1 2 4 7 A I & E P 2 0 1 1 8 0 3 A I & CN 1 0 1 4 6 6 7 4 0 A	1-7 8

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

0 7 Octobe r , 2 0 1 1 (0 7 . 1 0 . 1 1)

Date of mailing of the international search report

1 8 Octobe r , 2 0 1 1 (1 8 . 1 0 . 1 1)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

Authorized officer

Faxsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 011/070068

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	J P 3 - 195713 A (Mit subi shi Pet r o chemi cal Co . , Ltd .) , 21 Augu st 1991 (27.08.1991) , (Family : none)	1 - 8

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.CI. C08F2/20 (2006. 01)i, A61F13/53 (2006. 01)i, A61L15/60 (2006. 01)i, C08F20/06 (2006. 01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.CI. C08F2/20, A61F13/53, A61L15/60, C08F20/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-
日本国公開実用新案公報	1971-2
日本国実用新案登録公報	1996-
日本国登録実用新案公報	1994-2

国際調査で使用した電子データベースの名称、調査に使用した用語
6年

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 3-227301 A (住友精化株式会社) 1991. 10. 08, 請求項 1,8,2 頁右上欄 16-19 行 4 頁右上欄 2-5 行 実施例 & US 5180798 A & EP 441507 AI & KR 10-0174745 B & CA 2034293 AI	1-8
X A	WO 2007/123188 AI (住友精化株式会社) 2007. 11. 01, 特許請求の範囲 [0002], [0032] 実施例 & US 2009/0281247 AI & EP 2011803 AI & CN 101466740 A	1-7 8

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「R」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「x」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 07.10.2011	国際調査報告の発送日 18.10.2011
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 権限のある職員) 繁田 えい子 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 4J 9342

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 3-195713 A (三菱油化株式会社) 1991. 08. 27, (ファミリーなし)	1-8