

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580004229.1

[51] Int. Cl.

*B01J 20/26 (2006.01)*  
*A61F 13/53 (2006.01)*  
*A61L 15/60 (2006.01)*  
*C08K 5/00 (2006.01)*  
*C08L 101/14 (2006.01)*

[45] 授权公告日 2009 年 11 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 100562359C

[22] 申请日 2005.2.4

[21] 申请号 200580004229.1

[30] 优先权

[32] 2004.2.5 [33] JP [31] 029590/2004

[32] 2004.3.30 [33] JP [31] 100002/2004

[32] 2004.9.6 [33] JP [31] 258284/2004

[86] 国际申请 PCT/JP2005/001689 2005.2.4

[87] 国际公布 WO2005/075070 日 2005.8.18

[85] 进入国家阶段日期 2006.8.7

[73] 专利权人 株式会社日本触媒

地址 日本大阪

[72] 发明人 大六頼道 足立芳史 野木幸三

井上博树 和田克之 入江好夫

[56] 参考文献

JP2002-35580A 2002.2.5

US20030153887A1 2003.8.14

JP5-156034A 1993.6.22

CN1181272A 1998.5.13

JP61-58658A 1986.3.25

US5744564A 1998.4.28

JP2000-290381A 2000.10.17

US4873299 1989.10.10

JP10-114801A 1998.5.6

审查员 袁海宾

[74] 专利代理机构 北京邦信阳专利商标代理有限公司

代理人 黄泽雄 唐曙晖

权利要求书 2 页 说明书 68 页 附图 4 页

[54] 发明名称

颗粒状吸水剂及其制造方法和吸水性物品

[57] 摘要

本发明提供了一种颗粒状吸水剂，所述吸水剂是由具有交联结构的吸水树脂经表面交联处理制备得到的。所述颗粒状吸水剂的特征是，(i) 质量平均颗粒直径 (D50) 为 200 ~ 600 μm，且粒径为 150 μm 以上但小于 850 μm 的颗粒占总颗粒数的 95 - 100 重量%，(ii) 粒度分布的对数标准偏差 (σζ) 为 0.25 ~ 0.45，(iii) 压缩度在 0 ~ 18% 的范围，(iv) 将 0.5g 该颗粒状吸水剂分散于 50ml 的 20℃ 生理食盐水中，过 4 分钟后所得到的上清液的表面张力为 55mN/m 以上。所述颗粒状吸水剂在干燥状态下显示高的流动性而保持高的吸水性能，且能防止堵塞、粘结以及粘附于装置等，当与待吸收的液体接触时，所述液体不易发生表面张力的降低，并且所述吸水剂显示增强的流动性和容积密度而不损坏吸水特性。

1. 一种颗粒状吸水剂, 该颗粒状吸水剂包含使用含酸基和/或其盐的不饱和单体交联聚合而成的、具有交联结构的吸水性树脂, 该颗粒状吸水剂通过添加表面处理剂进行表面交联而得, 该颗粒状吸水剂所含的全部成分内, 作为主要成分所含的吸水性树脂的纯树脂部分的含量为, 相对于颗粒状吸水剂的固形部分, 是 70 重量%至 100 重量%, 其中: (i) 质量平均粒径为 200~600  $\mu\text{m}$ , 且相对于 100 重量%的全部颗粒状吸水剂, 含有 95~100 重量%的粒径范围为等于或大于 150  $\mu\text{m}$  到小于 850  $\mu\text{m}$  的颗粒状吸水剂, (ii) 粒度分布的对数标准偏差为 0.25~0.45, (iii) 用下式所算出的压缩度在 0~18%的范围, (iv) 将该颗粒状吸水剂 0.5g 分散于 50ml 的 20 $^{\circ}\text{C}$  生理食盐水中, 过 4 分钟后的上清液的表面张力为等于或高于 55mN/m,

$$\text{压缩度} = (P-A) / P \times 100\%$$

其中, P 为颗粒状吸水剂的紧凑容积密度, 单位为 g/ml, A 为颗粒状吸水剂的松散容积密度, 单位为 g/ml.

2. 如权利要求 1 所述的颗粒状吸水剂, 其特征为, 将插入部件向上述颗粒状吸水剂的颗粒层插入到 20mm 深度时的插入功为  $\geq 0\text{g} \times \text{mm}$  且  $\leq 75,000\text{g} \times \text{mm}$ .

3. 如权利要求 1 或 2 所述的颗粒状吸水剂, 其特征为, 另外含有表面活性剂或粉体润滑剂。

4. 如权利要求 3 所述的颗粒状吸水剂, 其特征为, 上述粉体润滑剂是侧链上具有  $\geq 7$  个碳的烷基, 质量平均粒径为  $\geq 0.01 \mu\text{m}$  且  $\leq 100 \mu\text{m}$  的高分子添加剂。

5. 如权利要求 4 所述的颗粒状吸水剂, 其特征是, 相对于 100 重量份上述吸水性树脂, 上述高分子添加剂的添加量为  $\geq 0.01$  重量份且  $\leq 10$  重量份。

6. 如权利要求 4 或 5 所述的颗粒状吸水剂, 其特征是, 上述高分子添加剂通过将  $\geq 15\text{wt}\%$  且  $\leq 100\text{wt}\%$  的侧链上具有  $\geq 7$  个碳的单体聚合所获得, 所述 wt% 以用作高分子添加剂的聚合物为基准计。

7. 如权利要求 6 所述的颗粒状吸水剂, 其特征是, 上述高分子添加剂将以溶液或悬浮液的状态添加到上述吸水性树脂的表面上。

8. 如权利要求 7 所述的颗粒状吸水剂,其特征是,上述高分子添加剂作为质量平均粒径为 $\geq 0.01\mu\text{m}$ 且 $\leq 100\mu\text{m}$ 的粉体加入到上述吸水性树脂的表面上。

9. 如权利要求 3 所述的颗粒状吸水剂,其特征是,相对于 100 重量份上述吸水性树脂,上述表面活性剂的添加量为等于或高于 0.0005 重量份且等于或小于 0.012 重量份。

10. 如权利要求 3 所述的颗粒状吸水剂,其特征是,上述表面活性剂为 HLB8~18 的非离子性表面活性剂。

## 颗粒状吸水剂以及其制造方法和吸水性物品

### 技术领域

本发明涉及以吸水性树脂为主要成分的颗粒状吸水剂以及其制造方法和吸水性物品。尤其涉及在干燥状态及吸湿状态下具有良好的流动性，且具有良好的诸如容积密度的粉状体特性而不损失其吸水特性的颗粒状吸水剂和吸水物品，其具有稳定的吸水特性，将该颗粒状吸水剂使用于一次性尿布、月经带、失禁者用垫等的卫生用品的吸收体中时，所述颗粒状吸水剂和吸水物品中被吸收的液体的返回量少，且其具有优良的吸收特性。

### 背景技术

近年，为了吸收体液（如，尿、血等），吸水性树脂被广泛用作一次性尿布、月经带、失禁者用垫等卫生材料（吸收物品）的主要构成材料。上述吸水性树脂的已知的例子有：交联的部分中和的聚丙烯酸、分解的淀粉-丙烯腈接枝聚合物、中和的淀粉-丙烯酸接枝聚合物、皂化的醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚物、交联的羧甲基纤维素、水解的丙烯腈共聚物或水解的丙烯酰胺共聚物、或交联的丙烯腈共聚物或交联的丙烯酰胺共聚物、交联的阳离子单体、交联的异丁烯-马来酸共聚物、交联的 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸与丙烯酸的聚合物等。一直以来，吸水性树脂所要求的吸水特性为：与体液等水性液体接触时的高吸收率、尤其是负载下的高吸收率、良好的吸收速度、良好的液体渗透性、良好的膨胀凝胶的凝胶强度、从含水性液体的基体材料吸收水时的良好的吸收能力等。

这些吸水性树脂在聚合物内部均有均匀交联结构、且均不溶于水。通常，为得到上述吸水特性而对其颗粒的表面进一步用交联剂等进行交联处理以使颗粒拥有交联密度梯度。因此，提高了吸水性树脂的吸水速度、防止生成不容残物、提高凝胶强度、改善加压状况下的吸收率、防止凝胶阻滞、提高通液性。

例如，在欧洲专利 0349240、欧洲专利 0605150 和特开平 7-242709 的申

请公开文本、特开平 7-224304 申请公开文本、美国专利 5409771、美国专利 5597873、美国专利 5385983 等中公开了有关让吸水性树脂的颗粒表面附近拥有交联密度梯度的表面交联处理的技术（以下称为现有技术 1）。

除了上述技术，特开昭 61-58658 申请公开文本中公开了关于以提高通液性为目的的、由吸水性树脂与金属皂构成的吸水材料的技术。另外，吸水性树脂不仅需要具有上述吸水特性，还需要具有以下优点：在下述情况下，吸水性树脂在干燥状态和吸湿状态下具有良好的粉状体流动性，以使吸水性树脂较少粘附于装置等上：在吸水性树脂的制造和搬运时，在加工吸水性树脂和纤维基体材料而做成吸水体时，在吸湿时。在尝试制备在吸湿时具有良好的粉状体流动性的吸水性树脂时，有人提出了其中添加有无定型的二氧化硅或高岭土等无机物质的吸水物品。尤其例如，美国专利 4734478、特开昭 59-80458 申请公开文本、和美国专利 5453323 中公开了涉及包括无机物质粉状体与吸水性树脂粉末的吸水剂的技术。除在其内添加无机物质的技术以外，特开昭 63-105064 申请公开的文本中还记载了在其内添加硬脂酸和无机物粉末作为添加剂的吸水剂（以下称为现有技术 2）。

另外，在美国专利 5728742 中公开了添加季铵盐作为添加剂的吸水剂。此外，特开平 9-136966 申请公开文本和欧洲专利 0001706 中公开了添加改性的聚硅氧烷、聚乙二醇或聚丙二醇等的颗粒状吸水剂。另外，特开平 8-143782 申请公开文本中公开了含聚合体类分散剂的颗粒状吸水剂（以下称为现有技术 3）。

另外，在特公平 6-39485 号公报（平成 6 年 5 月 25 日公告）、特许第 3283570 号公报（平成 14 年 3 月 1 日登录）、以及特开 2003-82250 号公报（平成 15 年 3 月 19 日公开）中记载了，为了防止生成不溶残物和凝胶阻滞，用表面活性剂处理吸水性树脂的颗粒状吸水剂（以下称为现有技术 4）。另外，也有尝试提高容积密度的提案。例如，在特开 2000-302876 号公报（平成 15 年 3 月 19 日公开）中记载了研磨交联聚合物颗粒之后进行表面交联而得到的被破碎成无定形状的吸水树脂粉末具有大的容积密度、且具有良好的加压状态下的吸收率（以下称为现有技术 5）。

但是,上述技术当中,有干燥状态下的粉状体流动性及吸湿时的粉状体流动性不充足、加压状态下的吸收性能大幅降低、当吸水性树脂与尿等吸收液接触时吸收液的表面张力降低等问题。例如,在上述现有技术1中,干燥状态下的粉状体流动性及吸湿时的粉状体流动性不够高,吸水性树脂难于处理。在上述现有技术2中,虽通过添加无机物质而改善了吸湿时的粉状体流动性,但干燥状态下的粉状体流动性及吸水性能大幅下降,使得吸水性树脂难于处理。结果,使用该吸水性树脂的吸收物品不具有充分的吸水特性。尤其在特开昭61-58658所记载的技术中,在吸水性树脂中所添加的金属皂的量通常是1~60重量%,优选是5~80重量%。当添加如此多量的金属皂时,金属皂的疏水性、弹水性、表面活性等性质严重影响吸水树脂的吸液性能。在现有技术3中,有吸湿时的流动性不足、当吸水性树脂与尿等吸收液接触时吸收液的表面张力降低等问题。例如,在一次性尿布中使用吸水性树脂时,吸收液返回量增大等的吸水性物品的吸水特性下降,所以无法称之为完善。

另外,在现有技术4中存在因吸水性树脂中的表面活性剂的使用量多,不太经济,且在颗粒状吸水剂与尿等吸收液接触时吸收液的表面张力下降,进而例如使用一次性尿布时导致返回量(re-wet)增大等影响颗粒状吸水剂的吸液性能的问题。

在现有技术5中的被破碎成无定形状的吸水树脂粉末虽具有高的容积密度和良好的加压状态下的吸水率,但为获得这些特性而对交联聚合物的表面进行研磨,所以增加了制造粉末的工序。另外,也需要除去在对交联聚合物的表面进行研磨时产生的微粉。因此该技术具有成本和制造时的麻烦增加的问题。

本发明鉴于上述问题而进行研究,其目的为提供具有下述特性的颗粒状吸水剂:(1)吸湿时的良好的流动性及干燥状态下的良好的粉状体流动性使得在搬运时易于处理吸水性树脂,并使其较少粘附于生产设备上,(2)有高的加压状态下的吸收率,(3)其具有优良的吸水特性,使得其与尿等吸收液接触时防止吸收液的表面张力的降低,(4)吸水性树脂的流动性与容积密度稳定地增加且不损坏吸水特性。

## 发明内容

本发明的本发明者关注下述情况：若能够实现流动性好、可维持高的吸水性能、在颗粒状吸水剂与尿等吸收液接触时可最小限度地控制吸收液表面张力的下降，那么易于制备具有颗粒状吸水剂的尿布等吸水性物品，且在将颗粒状吸水剂用于吸水性物品时可提供返回量少的优良吸水性物品。基于对上述情况的深入研究，发明人发现，通过使用表面被交联处理且具有特定的粒度的吸水性树脂与粉状体的润滑剂或表面活性剂，能够达到上述目的。因此，他们完成了本发明。

即，本发明的颗粒状吸水剂树脂包括通过添加表面处理剂进行了表面交联处理的且具有交联结构的吸水性树脂，该颗粒状吸水剂的特征是，(i) 质量平均粒径 (D50) 为 200 ~ 600  $\mu\text{m}$ ，且按全部颗粒状吸水剂为 100 重量%计算，含有 95 ~ 100 重量%的粒径为等于或大于 150  $\mu\text{m}$  且小于 850  $\mu\text{m}$  的颗粒状吸水剂，(ii) 粒度分布的对数标准偏差 ( $\sigma \zeta$ ) 为 0.25 ~ 0.45，(iii) 由下式定义的压缩度在 0 ~ 18% 的范围，(iv) 将 0.5g 该颗粒状吸水剂分散于 50ml 的 20  $^{\circ}\text{C}$  生理食盐水中，过 4 分钟后获得的上清液的表面张力大于等于 55mN/m。

$$\text{压缩度 (\%)} = (P - A) / P \times 100$$

其中，P 为颗粒状吸水剂的紧凑容积密度，A 为颗粒状吸水剂的松散容积密度。

另外，本发明的颗粒状吸水剂优选为将插入部件向上述颗粒状吸水剂的颗粒层插入到 20mm 深度时的工作量的插入功为大于等于 0g 重  $\times$  mm 且小于等于 75,000g 重  $\times$  mm。

本发明的颗粒状吸水剂的一个具体例子是还含有表面活性剂或粉状体的润滑剂的颗粒状吸水剂。

另外，本发明的颗粒状吸水剂优选设置为，该吸收剂在 2.03kPa 的加压状态下的吸收率为大于等于 20g/g。

本发明的颗粒状吸水剂优选设置为，在 4.83kPa 的加压状态下的吸收率为大于等于 17g/g。

另外，本发明的颗粒状吸水剂优选设置为，其生理盐水流动传导性 (saline

Flow conductivity) (SFC) 为大于等于  $20 (10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 。

根据上述设置, 可以提供下述颗粒状吸水剂: 干燥状态下的粉状体颗粒之间的摩擦力小, 能防止吸湿状态下的阻滞或粘结, 不易引起粘附于装置, 具有良好的粉状体流动性。因此可以避免制造装置因超载而停止或用于颗粒状吸水剂的搬运的管道等的堵塞。而且, 可减轻因机械的冲击力等导致的操作损害, 并降低粉状体搅拌动力以及气动输送所需要的能量。此外, 流动性的增大, 使得例如可以缩短从容器移到斗中或从斗向容器装填所需要的时间, 从而能够提高操作上的效率。

另外, 由于粉状体颗粒之间的摩擦力小, 且容积密度增大, 使得可提高相同体积的容器所装填的量, 因此可以减低运输(搬运)费或增加向储藏槽等储藏的颗粒状吸水剂的量。

而且, 因加压状态下的吸收率等的吸收性能高并在颗粒状吸水剂与尿等吸收液接触时不易发生吸收液表面张力的降低的问题, 使得吸收物品的返回量变小, 从而能够提供优良的吸收物品。

上述粉状体润滑剂优选是侧链上具有 7 个或 7 个以上的碳原子的烃基, 且质量平均颗粒直径为大于等于  $0.01 \mu\text{m}$  且小于等于  $100 \mu\text{m}$  的高分子添加剂。

另外, 上述高分子添加剂的添加量优选为, 相对于上述吸水性树脂 100 重量%, 在 0.01 重量%至 10 重量%的范围内。

另外, 上述高分子添加剂优选为, 通过其侧链上的烃基具有 7 个或 7 个以上的碳原子的单体, 相对于作为高分子添加剂的(共)聚合物, 以 15 重量%至 100 重量%的量(共)聚合而成。

另外, 上述高分子添加剂优选为, 以溶液或悬浮液的状态添加至上述吸水性树脂的表面。

另外, 上述高分子添加剂优选为, 以质量平均颗粒直径为  $0.01 \mu\text{m}$  至  $100 \mu\text{m}$  的粉末, 添加至上述吸水性树脂的表面。

根据上述设置, 即使在吸湿状态下粉状体颗粒之间的摩擦力也很小, 使得可提供即使在吸湿状态下也具有良好流动性的颗粒状吸水剂。

另外, 上述表面活性剂的添加量优选为, 相对于上述吸水性树脂 100 重量

份, 在 0.0005 重量份至 0.012 重量份的范围内。

另外, 上述表面活性剂优选为, HLB 为 8~18 的非离子性表面活性剂。

根据上述设置, 通过使用其添加量和 HLB 均在上述范围内的表面活性剂, 则能够减小粉状体颗粒之间的摩擦力, 并防止吸收液的表面张力的降低, 使得可以防止颗粒状吸水剂的吸水特性的降低。

另外, 为解决上述课题, 本发明的颗粒状吸水剂的特征是, 含有吸水性树脂与粉状体的润滑剂(除金属皂外), 相对于上述吸水性树脂, 其中含有 0.0001 重量%~0.1 重量%的上述润滑剂。

根据上述设置, 本发明的颗粒状吸水剂的流动性以及容积密度同样地被增大, 且能够获得吸水特性不被损坏的颗粒状吸水剂。

本发明的颗粒状吸水剂优选设置为, 松散容积密度为大于等于 0.7g/ml。

本发明的颗粒状吸水剂优选设置为, 上述润滑剂被添加于吸水性树脂粉状体中。

此外, 本发明的颗粒状吸水剂优选设置为, 上述吸水性树脂具有下述形状中的至少一种: 无定形破碎状颗粒、颗粒状无定形破碎状颗粒、颗粒状球形颗粒、颗粒状椭圆形颗粒, 或其混和物。

另外, 为解决上述课题, 本发明的吸收性物品含有上述颗粒状吸水剂中的任意一种。

为解决上述课题, 本发明的颗粒状吸水剂的制造方法的特征是, 包括下述步骤: 向具有交联结构的吸水性树脂添加含有作为必须成分的(A)表面交联剂, (B)表面活性剂或粉状体的润滑剂的表面处理剂, 以交联吸水性树脂表面, 其中, 该表面活性剂或粉状体的润滑剂的添加量为, 相对该吸水性树脂 100 重量份, 在 0.0005~0.012 重量份的范围内, 且将 0.5g 的该颗粒状吸水剂分散于 50ml 的 20℃生理食盐水中, 过 4 分钟后所得到的上清液的表面张力为大于等于 55mN/m。

另外, 表面交联前的吸水性树脂优选为 (i) 质量平均颗粒直径 (D50) 为 200~600  $\mu\text{m}$ , (ii) 粒度分布的对数标准偏差 ( $\sigma \zeta$ ) 为 0.25~0.45。

另外, 该颗粒状吸水剂优选为, 其由下式定义的压缩度在 0~18%的范围,

$$\text{压缩度}(\%) = (P-A) / P \times 100$$

其中，P 为颗粒状吸水剂的紧凑容积密度，A 为颗粒状吸水剂的松散容积密度。

本发明的其他目的、特征以及优点将通过下面的记载而充分说明。下面将通过参照附图的说明对本发明具体实施方式进行说明。

## 附图说明

图 1 为本发明的实施例中使用的测定加压状态下的吸收率的装置的构造的剖面示意图。

图 2 为本发明中使用的测定颗粒状吸水剂的相关插入距离以及插入功的装置的构造的立体示意图。

图 3 为上述测定装置的压缩装置的要部正视图。

图 4 为上述测定装置的插入探针（插入部件）正视图。

图 5 为表示一个实施例中将插入探针（插入部件）插入颗粒层时所需的负载随插入探针的各插入距离变化的趋势图。

图 6 为本发明的实施例中使用的测定生理盐水的流动传导性（SFC）的装置的构造的剖面示意图。

图 7（a）为本发明的实施例中使用的测定松散容积密度以及流速的装置的剖面图。

图 7（b）为本发明的实施例中使用的测定松散容积密度以及流速的装置的平面图。

## 具体实施方式

下面对本发明的吸水性树脂以及颗粒状吸水剂与使用该颗粒状吸水剂的吸水性物品进行详细说明。本发明包括各种改变及替换形式，下面所描述的具体实施方式仅为示例的目的。可以理解，本发明并不限于所公开的具体实施方式，而是涵盖后附权利要求所限定的本发明的主旨和范围内的各种变化。

通过下述的具体实施例 1-3 描述本发明。本发明的颗粒状吸水剂优选含有

吸水性树脂和粉状体润滑剂或表面活性剂，但并不局限于这些。该颗粒状吸水剂通过下述各种方式获得：通过添加高分子添加剂和粉末状润滑剂，所述粉末状润滑剂的分子中的侧链上的烃基含有7个或7个以上的碳原子的（具体实施方式1）；通过添加以（A）表面交联剂和（B）表面活性剂为必须成分的表面处理剂，并加热所得物以进行表面交联处理（具体实施方式2）；通过添加粉状体润滑剂（具体实施方式3）。

下面，对吸水性树脂、高分子添加剂、表面活性剂、粉状体的润滑剂、颗粒状吸水剂以及吸水性物品进行具体的说明。

本发明的颗粒状吸水剂被用于吸收水、各种水溶液以及尿和血液等的水溶液，该颗粒状吸水剂所含的全部成分内，作为主要成分所含的吸水性树脂的纯树脂部分的含量为，相对于颗粒状吸水剂的固形部分，通常是70重量%（质量%）至100重量%，优选是80重量%（质量%）至100重量%，最优选是90重量%（质量%）至100重量%。该颗粒状吸水剂含有吸水性树脂和侧链具有7个或7个以上碳原子的烃基的高分子添加剂，且除该吸水性树脂及该高分子添加剂以外还可以含有其它化合物（以下称为其它成分）。

下面对本发明的颗粒状吸水剂所含的吸水性树脂、高分子添加剂，以及颗粒状吸水剂、能发挥良好的吸收性能及粉状体的流动性等时的参数、使用上述颗粒状吸水剂的吸收物品进行详细说明。另在本发明的说明书中，“质量”与“重量”为相同意思。

#### (I) 吸水性树脂

为了达成上述目的，本发明中必须使用含酸基和/或其盐的不饱和单体交联聚合而成的吸水性树脂（具有交联聚合结构的吸水性树脂即可，也可以是将含酸基和/或其盐的不饱和单体聚合之后，通过交联剂或聚合时的自身交联而进行交联反应得到的吸水性树脂）。

本发明的吸水性树脂是指具有水膨润性、水不溶性而能形成水凝胶的交联聚合物。例如，水膨润性是指，将吸水性树脂浸入离子交换水中，其吸收含水液体的量比其自身重量大至少5倍或更多、优选是50倍~1000倍。另外，水不溶性是指，吸水性树脂中的未交联的水溶性成分（水溶性高分子）的含量优

选是 50 重量%或更少（下限为 0%），更优选是 25 重量%或更少、再优选是 20 重量%或更少、更优选是 15 重量%或更少、最优选是 10 重量%或更少。在后述的实施例中描述上述水可溶成分的含量的测定方法。

另外，上述交联聚合物是指为获取良好的吸收特性而通过聚合不饱和单体获得的聚合物内部具有交联结构（以下称为内部交联结构）的聚合物。而且，上述吸水性树脂可以实施表面交联处理，以使在该吸水性树脂表面附近形成交联结构，也可以不实施该表面交联处理。其中，为得到良好的吸收特性，优选施行表面交联处理。

由上述交联聚合物构成的吸水性树脂的例子为下述物质中的一种、两种或多种：部分中和的聚丙烯酸聚合物、水解的淀粉-丙烯腈接枝聚合物、淀粉-丙烯酸接枝聚合物或中和的淀粉-丙烯酸接枝聚合物、交联的羧甲基纤维素、皂化的醋酸乙烯-丙烯酸酯共聚物、水解的丙烯腈共聚物或水解的丙烯酰胺共聚物、或交联的丙烯腈共聚物或交联的丙烯酰胺共聚物、改性的含羧基的交联聚乙烯醇、交联的阳离子性单体、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸与丙烯酸的交联聚合物、交联的异丁烯-马来酸酐共聚物等。其中优选使用通过聚合和/或交联以丙烯酸和/或其盐（中和的丙烯酸）为主要成分的不饱和单体而获得的部分中和的聚丙烯酸聚合物。

由上述交联聚合物构成的吸水性树脂是通过聚合和/或交联不饱和单体获得，根据需要实施表面交联处理。下面将说明用于制造吸水性树脂的不饱和单体、交联单体、聚合引发剂、吸水性树脂的制造方法。

#### <不饱和单体>

为获取本发明的颗粒状吸水剂所含的吸水性树脂而使用的不饱和单体只要是可以获取所要的交联聚合物即可。

例如，上述交联聚合物为部分中和的丙烯酸聚合物时，优选使用丙烯酸和/或其盐（中和的丙烯酸）作为主要成分，并将丙烯酸和/或其盐以及其他单体作为共聚成分结合使用。因此，作为终产物获得的吸水性树脂不仅具有吸水特性，还具有抗菌或除臭等其他特性，并可以以更低的价格获取吸水性树脂。

作为共聚成分，上述其它不饱和单体的例子包括水可溶性或水不溶性的不

饱和单体，例如 $\beta$ -丙烯酰羟丙酸、甲基丙烯酸、马来酸（或马来酸酐）、富马酸、丁烯酸、衣康酸、乙烯基磺酸、2-（甲基）丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、（甲基）丙烯酰基烷氧磺酸等含酸基的单体以及它们的碱金属盐、铵盐、烷胺盐；N-乙烯-2-吡咯烷酮、N-乙烯乙酰胺、（甲基）丙烯酰胺、N-异丙基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二甲基（甲基）丙烯酰胺、2-羟基乙基（甲基）丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯、异丁烯、月桂基（甲基）丙烯酸酯等。这些单体可以单独使用一种，也可以将适当的2种以上的单体混合使用。本发明的上述单体可作为共聚成分。

而且，当使用含有酸基的不饱和单体作为上述不饱和单体以及其它不饱和单体时，该不饱和单体的盐可使用碱金属盐、碱土金属盐或铵盐，优选使用碱金属盐。其中，优选为至少必须使用钠盐或钾盐，这是因为钠盐和钾盐工业上易于获得，它们是无害的，并且钠盐和钾盐的使用能使获得的吸水性树脂具有更好的性能。。

在合用上述丙烯酸（盐）以外的其它不饱和单体时，相对于为获取吸水性树脂而使用的所有不饱和单体的总摩尔数，除丙烯酸（盐）以外的单体优选是0~30摩尔%、更优选是0~10摩尔%、最优选是0~5摩尔%的比率使用。换句话说，相对为获取吸水性树脂而使用的所有不饱和单体的总摩尔数，作为主要成份的丙烯酸及其盐的总摩尔数优选是70~100摩尔%、更优选是90~100摩尔%、最优选是95~100摩尔%。

另外，丙烯酸等含酸基的不饱和单体根据性质和pH值为中性左右，优选酸基被中和。酸基的中和率（全部酸基中被中和的酸基的摩尔%）通常是20~100摩尔%、更优选是30~95摩尔%、最优选是40~80摩尔%。酸基可以被单体、聚合物或者其结合物中和。

#### <交联单体（内部交联剂）>

本发明的吸水性树脂为具有内部交联构造的交联聚合物。当吸水性树脂具有水不溶性及水膨润性时，可以认为具有内部交联构造。因此，吸水性树脂的内部交联构造可以通过使不饱和单体自身交联而获得，而不使用交联单体。但优选是将上述不饱和单体与交联单体共聚或反应而获取吸水性树脂。在此，作

为内部交联剂的交联单体的分子中具有 2 个或多个的可聚合的不饱和基团或 2 个或多个的反应性基团。

上述内部交联剂的例子包括：N,N' - 亚甲基双(甲基)丙烯酰胺、(聚)乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、(聚)丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙三(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、甘油丙烯酸酯甲基丙烯酸酯、氧化乙烯变性三羟甲基丙三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇己(甲基)丙烯酸酯、三丙烯基氰酸酯、三丙烯基异氰酸酯、三丙烯基磷脂、三丙烯胺、聚(甲基)烯丙氧基烷、(聚)乙二醇二还氧丙基醚、甘油二还氧丙基醚、乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、甘油、季戊四醇、乙二胺、乙撑碳酸酯、丙撑碳酸酯、聚乙撑亚胺、还氧丙基(甲基)丙烯酸酯等。

上述内部交联剂可单独使用，也可以将适当的 2 种以上混合使用。另外，将上述交联剂向反应系添加时可以一次全部添加、也可以分开添加。当使用 1 种或 2 种以上的内部交联剂时，考虑最终获取的颗粒状吸水剂的吸水特性等，优选聚合时必须使用具有至少 2 个可聚合的不饱和基的交联单体。

从获取吸水性树脂的良好特性的观点出发，上述内部交联剂的使用量，相对于为获取吸水性树脂而使用的不饱和单体的总摩尔数(不包括交联剂)，优选是 0.001 ~ 2 摩尔%、再优选是 0.005 ~ 0.5 摩尔%、更优选是 0.01 ~ 0.2 摩尔%、最优选是 0.03 ~ 0.15 摩尔%的范围内。上述内部交联剂的使用量少于 0.001 摩尔%或大于 2 摩尔%时、具有无法获取吸水性树脂充分的吸水特性的可能，所以并不理想。

在使用上述内部交联剂向聚合物内部导入交联构造时，可将上述内部交联剂在上述不饱和单体的聚合之前或聚合中、或者聚合后，或不饱和单体或聚合物中和后向反应系中添加。

#### <聚合引发剂>

为获取本发明的吸水性树脂，在聚合上述不饱和单体时优选使用聚合引发剂。可以使用的聚合引发剂可以为游离聚合引发剂，例如过硫酸钾、过硫酸铵、过硫酸钠、过醋酸钾、过醋酸钠、过碳酸钾、过碳酸钠、叔丁基过氧化氢、过氧化氢、2,2'-偶氮(2-脒基丙烷)二盐酸盐，或光聚合引发剂，例如 2-羟基-2-

甲基-1-苯基-1-丙酮。

从物质特性的方面而言，上述聚合引发剂的使用量，相对于为获取吸水性树脂所使用的全部不饱和单体总摩尔数，通常是 0.001~2 摩尔%、优选是 0.01~0.1 摩尔%。上述聚合引发剂少于 0.001 摩尔%时，未反应的残存单体变多而不太理想。另一方面，聚合引发剂超过 2 摩尔%时，聚合的控制变得困难，所以也不理想。

#### <聚合方法>

为获取本发明所使用的吸水性树脂，在聚合上述的各单体（不饱和单体、其它不饱和单体、交联单体）时，可以进行水溶液聚合、逆相悬浮聚合、整体聚合或沉淀聚合等。但从控制吸水性树脂的性能或聚合的容易度方面以及从膨润凝胶的吸收特性方面考虑，优选的聚合方法是使用上述单体的水溶液的水溶液聚合或逆相悬浮聚合。

当使用上述单体的水溶液时，该水溶液（以下称为单体水溶液）中的单体浓度取决于水溶液的温度与单体的类型，无特别限制，但通常是 10~80 重量%、优选是 10~70 重量%、更优选是 20~60 重量%的范围内。另外，进行上述水溶液聚合时，根据需要可以合用水以外的溶剂，合用的溶剂无特别限定。

上述聚合开始时，可以使用聚合引发剂引发其开始聚合。除聚合引发剂以外，也可以单独使用紫外线、电子射线、 $\gamma$ 射线等放射性能量射线，或与上述聚合引发剂一起使用。上述聚合反应的温度虽然取决于所使用的聚合引发剂的种类，但聚合中的温度优选为 15~130℃、更优选为 20~120℃的范围。当反应温度不在上述范围时，会发生所获取的吸水性树脂的残留单体的增多或进行过渡的自身交联反应，可能会导致吸水性树脂的吸水性能的下降，所以并不理想。

逆相悬浮聚合是指将单体水溶液以颗粒状态悬浮于疏水性有机溶剂中的聚合方法，例如美国专利 4093776、美国专利 4367323、美国专利 4446261、美国专利 4683274、美国专利 5244735 所记载的逆相悬浮聚合。

水溶液聚合是指不使用分散溶剂，而使用聚合单体水溶液进行聚合的方法，例如美国专利 4625001、美国专利 4873299、美国专利 4286082、美国专

利 4973632、美国专利 4985518、美国专利 5124416、美国专利 5250640、美国专利 5264495、美国专利 5145906、美国专利 5380808 或欧洲专利 0811636、欧洲专利 0955086、欧洲专利 0922717 所记载的水溶液聚合。公开在这些美国专利或欧洲专利中的单体和聚合引发剂也适用于本发明。

#### <干燥处理>

由上述聚合方法聚合单体得到的聚合物，通常是含水凝胶状交联聚合物形式的交联聚合物，根据需要进行干燥处理或粉粹。粉粹通常在干燥处理之前或之后进行。

另外，干燥处理方法可采用为达到所需的含水率而进行的加热干燥、热风干燥、减压干燥、红外线干燥、微波干燥、通过与疏水性有机溶液共沸而进行脱水、使用高温水蒸气的高温干燥等的各种各样的方法，没有特别限定。干燥处理为热风干燥时，通常在  $60^{\circ}\text{C} \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、优选是在  $100^{\circ}\text{C} \sim 220^{\circ}\text{C}$ 、更优选是在  $120^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$  的范围（热风温度）进行。干燥时间与聚合物的表面面积、含水率以及干燥机器的种类有关，根据所要达到的含水量而设定干燥时间。例如，干燥时间只要在 1 分钟 ~ 5 分钟的范围适当选择即可。

本发明中干燥后获得的吸水性树脂的含水率（吸水性树脂或颗粒状吸水剂中所含的水分量，由将当量的吸水性树脂在  $180^{\circ}\text{C}$  干燥 3 小时，干燥后减少的量相对于干燥前的吸水性树脂的比率表示）无特别限定，为获取本发明以该吸水性树脂为主要成分的颗粒状吸水剂的更好的物质特性，优选控制含水率，使得聚合物在常温中也呈可流动性的颗粒（粉末）状。即，上述颗粒状吸水剂通常是含水率为 0 ~ 30 重量%的粉末状态、优选是 0.2 ~ 30 重量%的粉末状态、更优选是 0 ~ 20 重量%的粉末状态、再更优选是 0 ~ 15 重量%的粉末状态、尤其优选是 0.3 ~ 15 重量%的粉末状态、特优选是 0.5 ~ 10 重量%的粉末状态。优选通过对含水凝胶状交联聚合物进行干燥处理获得吸水性树脂，以获取具有上述范围内的含水率的颗粒状吸水剂。若含水率高则流动性将会变低，这对制造总是带来障碍且有吸水性树脂无法被粉粹、无法获得特定的粒度分布等问题。

使用上述逆相悬浮聚合方法进行聚合时，通常可将聚合反应完后所得的含水凝胶状交联聚合物如下所述进行干燥而不进行粉粹：将含水凝胶状交联聚合

物分散于诸如己烷的碳氢化合物的有机溶剂中，然后共沸脱水，以使聚合物的含水率为小于等于 40 重量%（下限为 0 重量%、优选是 5 重量%），优选为小于等于 30 重量%，然后通过倾析或蒸发将有机溶剂分离，并根据需要进行干燥处理。另外，在聚合中或聚合后，向本发明的吸水性树脂中添加高分子添加剂并混合。在聚合后添加和混合高分子添加剂时，可在干燥前、干燥后或者粉碎后添加并混合。

#### <表面交联处理（也称为表面交联）>

本发明的颗粒状吸水剂所使用的吸水性树脂优选是，进行了上述的交联聚合及干燥处理，根据需要进行粉碎后，再向其表面附近进行进一步的交联处理（二次交联）。本发明的吸水性树脂是指进行了表面交联处理的树脂和没有进行表面交联处理的树脂两种。

用于上述表面交联的交联剂有很多种，为了使吸水性树脂获得更好的吸收性能，一般使用下述交联剂：多价醇化合物、环氧化合物、多价胺化合物或其与卤代环氧化合物的缩合物、噁唑啉化合物、单、双或聚噁唑烷酮化合物、多价金属盐、烷基碳酸盐化合物等。

本发明可以使用的表面交联剂具体有美国专利 6228930、6071976、6254990 等所公开的物质。例如，单乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇或聚乙二醇，单丙二醇、1,3-丙二醇、二丙二醇、2,3,4-三甲基-1,3-戊二醇、聚丙二醇、甘油、聚甘油、2-丁基-1,4-二醇、1,4-丁二醇、1,3-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,2-环己基二甲醇、山梨糖醇等的多价醇化合物；乙二醇二环氧丙基醚或环氧丙醇等的环氧化合物；乙二胺，二乙三胺、三亚乙基四胺、四乙基戊胺、戊乙基己胺、聚乙撑亚胺、聚酰基聚胺等的多价胺化合物；表氯醇、表溴醇、 $\alpha$ -甲基表氯醇等的卤代环氧化合物；上述多价胺化合物与上述卤代环氧化合物的缩合物；2-唑烷酮等的唑烷酮化合物；乙撑碳酸酯等的烷撑碳酸酯化合物等，但表面交联剂并不限于此。这些表面交联剂可以单独使用，也可以将两种或两种以上适当混合使用。为了让本发明的效果达到最大限度，优选使用具有 2~10 个碳原子，优选是 3~8 个碳原子的多价醇。

表面交联剂的使用量取决于所使用的表面交联剂的种类或它们的组合等，

但优选是，相对于吸水性树脂 100 重量份（质量份），0.001 重量份~10 重量份的范围内，更优选是 0.01 重量份~5 重量份的范围。

上述表面交联处理优选是使用水。此时，所使用的水的量也取决于使用的吸水性树脂的含水率，优选是相对于吸水性树脂 100 重量份（质量份），0.5 重量份~20 重量份的范围内，更优选是 0.5 重量份~10 重量份的范围。

另外，代替水也可以使用亲水性有机溶剂或水与亲水性有机溶剂的混合溶剂。此时使用的亲水性有机溶剂或混合溶剂的量优选是相对吸水性树脂 100 重量份（质量份），0~10 重量份的范围内，更优选是 0~5 重量份的范围、最优选是 0~3 重量份的范围。

上述表面交联剂的添加方法可以是各种各样，优选是将表面交联剂必须预先与水和/或亲水性有机溶剂混合后，再向吸水性树脂喷雾或滴落该水溶液的方法，更优选是喷雾的方法。喷雾的液滴的大小优选是平均直径为 0.1~300  $\mu\text{m}$  的范围，更优选是 0.1~200  $\mu\text{m}$  的范围。

混合吸水性树脂、该表面交联剂、水或亲水性有机溶剂时，为将这些物质混合均匀且完全，所使用的混合装置优选为具有较大混合力的混合装置。上述混合装置的例子有圆筒型混合机、双层圆锥混合机、高速搅拌型混合机、V 字型混合机、带型混合机、螺旋型混合机、双臂性拌合机、粉碎型拌合机、旋转式混合机、气流型混合机、涡流式搅拌机、间歇式混合器、连续式混合器等。

在混合表面交联剂时，在表面交联之前混合侧链具有 7 个或 7 个以上的碳原子的烃基的高分子添加剂或可与表面交联剂一同混合也可以获取本发明的颗粒状吸水剂。将在后面描述关于该高分子添加剂。另在混合表面交联剂时，不妨碍本发明的效果范围内也可以一同混合水不溶性微颗粒粉状体。

将表面交联剂与吸水性树脂混合后，吸水性树脂优选是进行加热处理。上述加热处理的进行条件为，加热温度（吸水性树脂温度或热溶剂温度）优选是 100~250 $^{\circ}\text{C}$ 、更优选是 150~250 $^{\circ}\text{C}$ ，加热时间优选是 1 分钟~2 小时。加热温度与加热时间的优选组合的例子为 180 $^{\circ}\text{C}$ 、0.1~1.5 小时；200 $^{\circ}\text{C}$ 、0.1~1 小时。

若吸水性树脂是由逆相悬浮聚合而获取的时候，聚合完成后的共沸脱水中

间及/或共沸脱水完后，例如含水凝胶状交联聚合物的含水率为小于等于 50 重量%、优选是小于等于 40 重量%、更优选是小于等于 30 重量%时，通过将上述表面交联剂分散于使用于逆相悬浮聚合中的疏水性有机溶剂中并加热，能够获取表面被交联处理的吸水性树脂。

另外，本发明的表面交联处理的其他方式有：将含游离基聚合化合物的处理液添加于吸水性树脂之后，照射放射性能量而进行表面处理。例如特愿 2003-303306（平成 15 年（2003）8 月 27 日申请）所记载的方法。也可以向该记载中的处理液中添加表面活性剂，并照射放射性能量而进行表面处理。

本发明的表面交联处理的其他方式还有：向吸水性树脂中添加含过氧化物自由基引发剂的水性溶液后，加热进行表面处理的方法。例如特公平 7-8883 号公报（平成 7 年（1995）2 月 1 日公告）所记载的。

如上所述，为获取吸湿时的高流动性和较高容积密度，根据需要被实施表面处理的本发明的吸水性树脂优选是被调整成特定的颗粒直径（粒度）。

因上述吸水性树脂的粒径也适用于后述的颗粒状吸水剂，所以在此省略其具体说明。另外，吸水性树脂或颗粒状吸水剂的粒径可以根据目的和其需要，通过添加不溶性微颗粒或亲水性溶剂，优选是水，进行混和而进一步造粒调整。

后述的本发明的颗粒状吸水剂优选是含有如上述获取的吸水性树脂和粉状体的润滑剂或表面活性剂。具体实施例 1 中说明粉状体的润滑剂为侧链具有 7 个或 7 个以上的碳原子的烷基的高分子添加剂的状况。

## （II）粉状体的润滑剂或表面活性剂

### 实施方案 1

#### <高分子添加剂>

##### 1. 高分子添加剂的组分

可在本发明中使用的高分子添加剂为（共）聚合侧链具有 7 个或 7 个以上的碳原子的烷基的单体而得的高分子化合物，或向具有反应活性基团的高分子化合物的侧链引入具有 7 个或 7 个以上的碳原子的烷基而得的高分子化合物。

上述烷基是由碳和氢构成的烃单元，其分子中具有 7 个或 7 个以上的碳原子，不论其结构是直链、支链、环状以及是饱和或不饱和。尤其使用十一碳烯

基等不饱和烃基时可进一步赋予抗菌特性等的效果。

侧链具有上述烃基的单体是指聚合时烃基从高分子化合物的主链上悬垂的单体。而且，本发明中不将在聚合过程中生成的支链作为侧链考虑。即，应用高压聚烯烃（聚乙烯、聚丙烯等）合成法的共聚物的聚烯烃部分的支链不被认为是侧链，所述共聚物的例子包括：乙烯-丙烯酸共聚物、乙烯-马来酸酐共聚物、乙烯-醋酸乙烯共聚物、丙烯-丙烯酸共聚物、丙烯-马来酸酐共聚物、丙烯-醋酸乙烯共聚物。这些化合物因无法正确限制聚合物构造，所以为了提高吸湿时的流动性需要大量的添加量，所以不经济。

上述具有烃基的侧链中所含碳原子数优选是7个或7个以上、更优选是8个或8个以上、再优选是10个或10个以上、再更优选是12个或12个以上、最优选是14个或14个以上。另外，烃基的长度的上限虽无特别限定，但优选是50个或50个以下、更优选是40个或40个以下、最优选是30个或30个以下。

另外，本发明的高分子添加剂中所使用的单体的侧链具有含7个或7个以上的碳原子的烃基，其他侧链可含聚氧乙烯基、聚氧丙烯基等。因此，侧链具有7个或7个以上的碳原子的烃基的单体可以是水溶性的，也可以是水不溶性的。

本发明的水溶性单体（亲水性单体）是指，对100g的温度为20℃的水，具有1g以上、优选为5g以上、再优选为10g以上、最优选为20g以上的溶解度的单体。

上述水不溶性单体是指对100g的温度为20℃的水，具有1g以下（下限为0g）、优选为0.5g以下、再优选为0.1g以下的溶解度的单体。

上述具有7个或7个以上的碳原子的烃基的侧链的单体为具有7个或7个以上的碳原子的直链或支链或者环状的烃基的醇或胺、与含羧基的乙烯性不饱和单体进行反应得到的酯或酰胺单体。这些单体的代表物有（甲基）丙烯酸酯和烷基化（甲基）丙烯酰胺，其中（甲基）丙烯酸酯的例子有：2-乙基-己基（甲基）丙烯酸酯、十二烷基（甲基）丙烯酸酯、十八烷基（甲基）丙烯酸酯、异十八烷基（甲基）丙烯酸酯、棕榈基（甲基）丙烯酸酯、十四烷基（甲

基)丙烯酸酯、辛基(甲基)丙烯酸酯、十六烷基(甲基)丙烯酸酯、异冰片基(甲基)丙烯酸酯、十一烯基(甲基)丙烯酸酯、油基(甲基)丙烯酸酯;烷基化(甲基)丙烯酰胺的例子有:2-乙基-己基(甲基)丙烯酰胺、十二烷基(甲基)丙烯酰胺、十八烷基(甲基)丙烯酰胺、异十八烷基(甲基)丙烯酰胺、棕榈基(甲基)丙烯酰胺、十四烷基(甲基)丙烯酰胺、辛基(甲基)丙烯酰胺、十六烷基(甲基)丙烯酰胺、异冰片基(甲基)丙烯酰胺、十一烯基(甲基)丙烯酰胺、油基(甲基)丙烯酰胺。也包括马来酸、富马酸、巴豆酸、衣康酸等相似的单体的上述酯或酰胺。

本发明的单体也可以是将其直链或支链或者环状链具有7个或7个以上的碳原子的烃基的羧酸与含羟基的乙烯不饱和单体相互反应获取的酯单体。这类单体的代表有:辛酸乙烯、辛烯酸乙烯、十二碳烯酸乙烯、十四碳烯酸乙烯、甘油棕榈酸乙烯、十八碳烯酸乙烯、异十八碳烯酸乙烯、十一碳烯酸乙烯、贝比烯酸乙烯、环烷酸乙烯、亚油酸乙烯、亚麻酸乙烯等的乙烯酯。另也包括羧基(甲基)丙烯酸酯或乙二醇(甲基)丙烯酸酯等相似单体的上述酯类。尤其,具有7个或7个以上的碳原子的烃基的不饱和烃基部分的化合物能够赋予抗菌性能,例如有十一碳烯基乙二醇(甲基)丙烯酸酯等,所以特别适用。

本发明的单体也可以是将侧链含有7个或7个以上的碳原子的烃基的直链或支链或者环状链的羧酸与含氨基的乙烯性不饱和单体反应得到的酰胺单体。这类单体的代表物有辛酸-N-乙烯酰胺、发酸-N-乙烯酰胺、月桂酸-N-乙烯酰胺、十四烷酸-N-乙烯酰胺、棕榈酸-N-乙烯酰胺、硬脂酸-N-乙烯酰胺、异硬脂酸-N-乙烯酰胺、十一烷酸-N-乙烯酰胺、贝比酸-N-乙烯酰胺、环烷酸-N-乙烯酰胺、亚油酸-N-乙烯酰胺、亚麻酸-N-乙烯酰胺等乙烯酰胺类。

本发明的单体也可以是将侧链含有7个或7个以上的碳原子的烃基的直链或支链或者环状链的卤化物与醇或羧酸与含氨基的乙烯性不饱和单体反应得到的季铵盐单体、中和盐或胺。这类单体的代表物有具有庚基、辛基、2-乙基己基、壬基、月桂基、棕榈基、硬脂酰基、异硬脂酰基、十一碳烷基、贝比酸基、萘基、油基、十六烷基、异冰片基的季铵盐、中和盐、胺等。例如,二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酸酯、二烷基氨基烷基(甲基)丙烯酰胺、乙烯胺、

丙烯胺、乙撑亚胺。

本发明的单体也可以是将侧链含有7个或7个以上的碳原子的烃基的直链或支链或者环状链的醇与含磺酸基、磷酸基的乙烯性不饱和单体反应得到的酯单体，具体例子有由乙烯磺酸、苯乙烯磺酸、2-(甲基)丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸或(甲基)丙烯基烷磺酸等反应得到的庚酯、辛酯、2-乙基己酯、壬酯、月桂酯、棕榈酯、硬脂酸酯、异硬脂酸酯、十一碳烯基酯、贝比酸酯、萘酯、油酯、十六烷酯、异冰片酯等。

另外，也可以是侧链具有7个或7个以上的碳原子的烃基的直链、支链、环状链的 $\alpha$ -链烯，例如有1-壬烯、1-癸烯、1-十八烯等。这些单体可以单独使用，也可以适当的混合两种以上使用。

当(共)聚合时，高分子添加剂的例子还包括其侧链具有含7个或7个以上的碳原子的烃基的高分子化合物，所述高分子化合物是通过将其分子中的含7个或7个以上的碳原子的烃基与高分子化合物的羧基、氨基、羟基、磺酸基、磷酸基等反应活性基团进行反应得到的。

即，也可以通过将具有羧基、氨基、羟基、磺酸基、磷酸基等的反应活性基团的高分子化合物与具有碳数7个或7个以上的碳原子的烃基的醇、羧酸、磺酸、胺等反应而获取侧链具有7个或7个以上的碳原子的烃基的高分子添加剂。

上述高分子添加剂的侧链上没有7个或7个以上的碳原子的烃基时，向吸水性树脂添加高分子添加剂所得到的颗粒状吸水剂将会无法确保充分的吸湿时的流动性，且干燥状态下的流动性也变得恶劣，使用变得很困难。除此之外，还会发生吸水液的表面张力低下、使用一次性尿布或吸收体等时返还量变多等的不利处。

通过(共)聚合获取高分子添加剂时，侧链具有7个或7个以上的碳原子的烃基的单体的用量，相对于高分子添加剂的(共)聚合物，优选是以含15质量%至100质量%的量被(共)聚合，更优选是以含20质量%至85质量%的量被(共)聚合，最优选是以含20质量%至70质量%的量被(共)聚合。

在(共)聚合时，当通过将含有7个或7个以上的碳原子的烃基引入具有

反应活性的基团的高分子化合物时，换算重复单元（单体单元），相对于高分子添加剂的（共）聚合物，单体的量优选是15质量%至100质量%，更优选是20质量%至85质量%，最优选是20质量%至70质量%。上述“重复单元（单体单元）的换算”是指，单体的量计算如下：例如将聚丙烯酸与十八烷醇反应得到侧链具有十八烷基的高分子添加剂时，所得物被认为是丙烯酸与十八烷基丙烯酸酯的共聚物，以相对于高分子添加剂的共聚物中的含十八烷基的单体（十八烷酯）的量的比率（质量）来计算。

侧链具有7个或7个以上的碳原子的烃基的单体的量不在上述范围时，为改善吸湿时及干燥状态下颗粒状吸水剂的流动性，向吸水性树脂添加高分子添加剂的量变多，经济上不理想。

上述高分子添加剂的侧链具有7个或7个以上的碳原子的烃基即可，除此之外可使用任何单体。

具体可以是侧链具有7个或7个以上的碳原子的烃基的单体或水可溶性的单体，这类单体例如有（甲基）丙烯酸、（无水）马来酸、富马酸、丁烯酸、衣康酸、乙烯基磺酸、2-（甲基）丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、（甲基）丙烯基氧磺酸及其酯、酰胺、N-乙烯-2-吡咯烷酮、N-乙烯乙酰胺、（甲基）丙烯酰胺、N-异丙基（甲基）丙烯酰胺、N,N-二甲基（甲基）丙烯酰胺、2-羟基乙基（甲基）丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯、异丁烯等。这些单体可以单独使用，也可以将适当的两种以上混合使用。

其中，为控制颗粒状吸水剂表面的亲水性/疏水性，优选不仅可通过侧链具有7个或7个以上的碳原子的烃基的单体（共）聚合，还可通过水可溶性单体的（共）聚合得到高分子添加剂，这类水可溶性单体有（甲基）丙烯酸、（甲基）丙烯酰胺、N-乙烯-2-吡咯烷酮、2-羟基乙基（甲基）丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯。

上述高分子添加剂优选通过水不溶性（疏水性）单体与水溶性（亲水性）单体共聚得到，水不溶性单体与水溶性单体的质量比率优选为15:85~85:15，再优选为20:80~80:20、更优选为20:80~70:30，最优选为20:80~60:40。

由水溶性和水不溶性的单体共聚获得的高分子添加剂被加入至吸水性树脂中，以便能够控制颗粒状吸水剂的亲水性/疏水性的程度，从而不减缓吸水速度就可确保吸湿时的流动性。另外，高分子添加剂与水溶性单体共聚，以使高分子添加剂具有亲水性，使得高分子添加剂自身也具有水膨润性或水可溶性，若导入了作为上述不饱和烃基的十一碳烯基或氨的季铵盐时，可赋予更强的抗菌性。

另外，作为向吸水性树脂中添加的上述高分子添加剂的亲水单体所使用的单体是具有羧基的单体、具有磺酸基的单体、具有磷酸基的单体、具有氨基的单体时，单体可以为中和盐（碱金属盐、碱土金属盐、过渡金属盐、铵盐、卤化物盐、有机酸盐、磷酸盐、磺酸盐等）的形式。优选为一价或多价盐，如钠、钾、铁、镁、银、锌、铜、锡等，尤其因二价以上的金属盐，如铁、镁、银、锌、铜、锡等的金属盐能够赋予抗菌性和除臭效果而更优选。优选的金属盐的中和度是相对于上述高分子添加剂中的全部羧基、磺酸基，氨基的摩尔数，为75摩尔%以下（下限为0摩尔%），再优选为50摩尔%以下、更优选为25摩尔%以下、最优选为10摩尔%以下。

上述高分子添加剂以粉状体状态或悬浮液状态向吸水性树脂中添加时，不仅上述单体而且分子中具有2个以上的可聚合的不饱和基或2个以上的反应活性基团的交联单体（也称交联剂）可以被共聚或彼此反应。这类交联剂具体例如有：N,N'-亚甲基双（甲基）丙烯酰胺、（聚）乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、（聚）丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羟甲基丙三（甲基）丙烯酸酯、甘油三（甲基）丙烯酸酯、甘油丙烯酸酯甲基丙烯酸酯、氧化乙烯变性三羟甲基丙三（甲基）丙烯酸酯、季戊四醇己（甲基）丙烯酸酯、三丙烯基氰酸酯、三丙烯基异氰酸酯、三丙烯基磷酸酯、三丙烯胺、聚（甲基）烯丙氧基烷、（聚）乙二醇二环氧丙基醚、甘油二缩水甘油醚、乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、甘油、季戊四醇、乙二胺、乙撑碳酸酯、丙撑碳酸酯、聚乙撑亚胺、缩水甘油基（甲基）丙烯酸酯等。

这些交联剂可以单独使用，也可以将适当的两种混合使用。另外，将这些交联剂可以向反应系统一次性添加、也可以分开添加。通过这些交联剂的有无、

或交联剂添加量的多少而可将在中性中的高分子添加剂的溶解度调成可溶性或不溶性。这些交联剂的使用量是，相对于上述单体（除内部交联剂），优选为 0.001~10 摩尔%，更优选为 0.005~5 摩尔%，最优选为 0.01~1 摩尔%。

上述高分子添加剂的熔点、玻璃化转变点、软化点优选为 40~250℃，更优选为 50~200℃，最优选为 60~150℃。若使用熔点等在 40℃ 以下的高分子添加剂时，向吸水性树脂添加高分子添加剂获取的颗粒状吸水剂的干燥状态下的流动性或吸湿时的流动性变低，其使用性变恶劣而不理想。通过将熔点、玻璃化转变点、软化点调整到上述范围内而不仅可以维持常温下的粉状体的流动性、吸湿时的流动性，当混入无纺布、纸浆等基础材料与颗粒状吸水剂混合后，通过加热到该高分子添加剂的熔点、玻璃化转变点、软化点以上，使用加热方式可以将基础材料与颗粒状吸水剂彼此熔合、固定化。所添加的高分子添加剂的熔点、玻璃化转变点或软化点在 250℃ 以上时，明显会有发生基础材料与颗粒状吸水剂的热劣化的倾向，并不理想。

另外，上述高分子添加剂的分子量通常是，以重量平均分子量为 1,000 至 1,000,000，优选是 5,000 至 1,000,000，再优选是 10,000 至 1,000,000，最优选是 50,000 至 1,000,000。高分子添加剂的分子量不在该范围时，向吸水性树脂添加高分子添加剂而获取的颗粒状吸水剂的干燥时的流动性、吸湿时的流动性可能会恶化。

向吸水性树脂添加上述高分子添加剂时，上述高分子添加剂的形态可以是溶液状态、悬浮液状态或粉状体状态的任意状态。

上述高分子添加剂以粉状体（微颗粒）的状态被添加到吸水性树脂时，高分子添加剂粉状体的粒径和颗粒形状无特别限定，通常小于吸水性树脂的重量（质量）平均粒径，优选是相对于高分子添加剂粉状体的总量的 90 重量%以上（上限 100 重量%）为 0.01~100 μm 的范围内，其中，再优选是相对于高分子添加剂粉状体的总量的 90 重量%以上为 0.01~75 μm 的范围内，更优选为 5~75 μm 的范围，最优选为 5~50 μm 的范围内。

另外，高分子添加剂粉状体的平均粒径（D50）优选为 0.01 μm 至 100 μm，更优选为 0.01 μm 至 75 μm，最优选为 0.01 μm 至 50 μm。粒径分布和平均粒

径可以用已知的库氏法(Coulter 法)、镭射散射法等方法容易地测定。所获取的颗粒的形状可以是颗粒状的微颗粒,也可以是初级颗粒(单颗粒)。

上述高分子添加剂粉状体(微颗粒)的粒径不在上述范围时,不仅无法改善向吸水性树脂添加高分子添加剂获取的颗粒状吸水剂的干燥状态下的流动性或吸湿时的流动性,且颗粒状吸水剂的吸水性能变低,因而不理想。

#### <高分子添加剂的合成方法>

上述高分子添加剂的获取方法有(共)聚合侧链具有7个或7个以上的碳原子的烃基的单体的方法,还有向具有羧基、氨基、羟基、磺酸基、磷酸基等反应活性基团的高分子化合物的侧链引入含有7个或7个以上的碳原子的烃基的方法。从容易合成方面考虑,优选是(共)聚合侧链具有7个或7个以上的碳原子的烃基的单体的方法。

将上述高分子添加剂以溶液的状态向吸水性树脂添加时,高分子添加剂的合成方法是只要在上述单体混和物可溶解的溶剂中进行聚合就可以,优选的溶剂有甲醇、乙醇、异丙醇、四氢呋喃、二乙醚、二氯甲烷、醋酸乙酯、甲苯、己烷、二甲基甲酰胺、二甲基亚砷、苯、环己烷、水等。聚合反应优选是使用通过热和光产生的未结合的游离基的游离基聚合法,可根据需要将硫二甘醇酯、烷基硫醇等链移动剂混和使用。

作为游离基聚合的引发剂可以使用过硫酸钾、过硫酸胺、过硫酸钠、苯甲酰过氧化物、过氧化氢、辛酰过氧化物、2,2'-偶二异丁腈、过醋酸钠、过碳酸钾、过碳酸钠、t-丁基过氧化氢,2,2'-偶氮二(2-脒基丙烷)二盐酸盐等游离基聚合引发剂,或2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙基-1-酮等光聚合引发剂。从物质特性的方面考虑,这些聚合引发剂的使用量通常是0.001~2摩尔%、优选是0.01~1摩尔%(相对全单体量)。这些聚合引发剂未达0.001摩尔%时,未反应的残留单体量变多,而超出2摩尔%时聚合的控制变得困难,所以不理想。

聚合反应温度优选为调整到0~125℃的范围,反应时间优选是10分钟~5小时。

进行聚合反应时的反应溶液中的单体浓度优选是1~50重量%的范围,更

优选是 5~30 重量%，最优选是 10~25 重量%。

上述高分子添加剂以粉状体的状态或悬浮液状态被添加到吸水性树脂中时，高分子添加剂的合成方法有通过粉粹制作的方法，乳化聚合或悬浮聚合而制作的方法，沉淀聚合而制作的方法等。

上述的乳化聚合、悬浮聚合中，分散剂多数使用表面活性剂，使得当由吸水性树脂中加入高分子添加剂得到的吸水剂与吸水液接触时，表面活性剂能降低吸水液的表面张力，所以需要注意使用。最优选的粉状体制作方法为通过沉淀聚合制作粉状体的方法。

沉淀聚合的合成方法是如日本特开平 6-199969 号公报、日本特开平 3-95204 号公报、日本特开昭 60-71623 号公报或者游离基聚合手册第 264 页（株式会社 NTS，1999 年出版）所记载的聚合方法。在该聚合方法中，单体（单聚物）可溶解于溶剂，但聚合后的高分子体则不溶于溶剂，进而作为微颗粒析出，只要去除溶剂就可容易的获取微颗粒。使用该沉淀聚合法时，因不使用表面活性剂就可以得微颗粒，所以具有不易发生微颗粒吸水剂降低吸收液的表面张力的有利点。因此，沉淀聚合法是特别优选的。

进行沉淀聚合的溶剂因根据所使用的单体而改变，所以无法特别指定，但必须选择单体能溶解，聚合后生成的高分子体不溶解的溶剂。代表性的沉淀聚合溶剂的例子是疏水性有机溶剂，例如具有 5~10 个碳原子的烷烃，如己烷、戊烷；例如具有 5~10 个碳原子的环烷烃，如环己烷、苯或烷基取代苯；甲苯、二甲苯、烷基中含有 1~6 个的碳原子且在羧酸酯部分含有 2~6 个的碳原子的烷基羧酸酯，如醋酸乙酯、醋酸甲酯；具有 1~2 个碳原子以及至少 2 个以上的卤基的卤化烷烃，如二氯乙烷，等等。

作为沉淀聚合的引发剂可以使用过硫酸钾、过硫酸胺、过硫酸钠、苯甲酰过氧化物、过氧化氢、辛酰过氧化物、2,2'-偶氮二异丁腈、过醋酸钠、过碳酸钾、过碳酸钠、t-丁基过氧化物，2,2'-偶氮二（2-咪基丙烷）二盐酸盐等游离基聚合引发剂；或 2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙基-1-酮等光聚合引发剂。从物质特性的方面考虑，这些引发剂的使用量通常是 0.001~2 摩尔%、优选是 0.01~1 摩尔%（相对于全部单体量）。这些聚合引发剂未满足 0.001 摩尔%时未

反应的残留单体量变多，而超出 2 摩尔%时聚合的控制变得困难，所以不理想。

进行沉淀聚合时的反应溶液中的单体浓度优选是 1~50 重量%的范围，更优选是 5~30 重量%，最优选是 10~25 重量%。尤其在高浓度下进行沉淀聚合反应时，优选是加入分子量为 2000~20000 的聚氧化乙烯，具体是以相对于单体为 0.5~10 重量%的量加入氧化乙烯与氧化丙烯的共聚物等，在共存状态下进行聚合。

沉淀聚合反应可以通过热或者氧化还原生成游离基而进行聚合反应，反应温度优选为调整到 0~125℃的范围，反应时间优选是 10 分钟~5 小时。

可以将聚合获取的沉淀物直接添加到吸水性树脂中，而在作为粉状体制备时，去除剩余的溶剂后进行干燥。干燥温度要为防止生成的微颗粒变一体化而需要调节在熔点、玻璃转移点和软化点以下，但因最适的干燥温度取决于所使用的单体种类，所以无法特定。优选为 30~200℃、更优选为 40~150℃、最优选为 50~100℃。且干燥的优选是在减压条件进行，优选为 100mmHg 以下，更优选为 50mmHg 以下，最优选为 10mmHg 以下。

干燥后，高分子添加剂若是凝集物则进行适当的粉碎处理，调整到上述高分子添加剂粉状体（微颗粒）的最适当的粒径即可。

本发明使用的侧链具有 7 个或 7 个以上碳原子的烃基的高分子添加剂可以是溶液、悬浮液、粉状体的任意一种。

上述高分子添加剂以溶液或悬浮液的状态向吸水性树脂添加时，可以使用，将上述高分子添加剂溶解或以浆状分散于表面交联剂溶液中，以使其与吸水性树脂混合的方法，其中所述的表面交联剂是通过混合表面活性剂、水和/或在前述的表面交联处理中所使用的亲水性有机溶剂形成的；或者将上述高分子添加剂溶解或以浆状分散于水和/或亲水性有机溶剂中，以使其与吸水性树脂混合的方法。

如上所述，上述高分子添加剂以溶液或悬浮液的状态向吸水性树脂添加时，由水和/或亲水性有机溶剂形成的溶剂的添加量取决于吸水性树脂的种类和粒径（粒度），当上述溶剂为水时，相对于吸水性树脂的固形成分 100 重量份，优选为 10 重量份以下、更优选为 1~5 重量份的范围。另上述溶剂为亲水

性有机溶剂时，相对于吸水性树脂的固形成分 100 重量份，优选为 10 重量份以下、更优选为 0.1~5 重量份的范围。

溶解或分散(悬浮)于上述溶剂中的高分子添加剂的浓度取决于所使用的高分子化合物的种类或溶剂的种类、粘度，没有特别限定，通常相对于高分子添加剂及溶剂的总量，是 0.001~30 重量%，优选是 0.01~10 重量%的范围。

上述高分子添加剂以粉状体的状态被添加于吸水性树脂时，可以使用，利用干式混合法将吸水性树脂与粉状体的高分子添加剂直接混合的方法或直接混合后再添加水，将高分子添加剂固定于吸水性树脂表面的方法。

如后述的制造方法 5，在吸水性树脂表面直接进行聚合反应，形成高分子添加剂而获取颗粒状吸水剂的制造方法时，也可以采用与将高分子添加剂以溶液状态添加时相同的添加方法。另外，聚合方法可以利用热和光生成游离基而进行聚合，可以适当采用上述(II)中所述的高分子添加剂的聚合方法。

混合高分子添加剂与吸水性树脂时，吸水性能树脂的粉状体温度通常为常温，但为获得颗粒状吸水剂稳定的吸水特性和吸湿时的流动性，高分子添加剂和吸水性树脂彼此混合时的温度优选是 5~100℃，更优选是 20~80℃。

即，本发明的颗粒状吸水剂中，高分子添加剂的添加量取决于所需的吸湿时的流动性和所需的吸收特性，其添加量相对于吸水性树脂固形成分 100 重量份，优选是 0~30 重量份的范围，再优选是 0.01~20 重量份、更优选是 0.01~10 重量份、再更优选是 0.01~5 重量份、最优选是 0.01~3 重量份。超出上述范围时，将无法获取添加量所预期的改善效果，不仅不经济，也有可能发生吸水性能自身的降低。

本发明中，混合吸水性树脂与高分子添加剂时使用的装置通常是混合用的混合装置，例如圆筒型混合机、螺旋型混合机、螺型押出机、涡流式搅拌机、诺塔混合器、V 字型混合机、带状混合机、双臂型拌合机、流动式混合机、气流型混合机、旋转圆盘型混合机、滚轧混和器、转动式混合机等，混合时的速度可以是任何值，不限高速或低速。

## 实施方案 2

### <表面活性剂>

在本发明中,在表面交联时,采用表面活性剂作为表面处理剂的必要成分,以制造颗粒状吸水剂。本发明的表面活性剂是其分子内具有亲水性部分与亲油性(疏水性)部分,通过亲水和亲油的平衡紧密地粘附于物体的表面,改变其物体的表面特性。可以使用的表面活性剂的例子包括:阴离子性表面活性剂、非离子性表面活性剂、阳离子性表面活性剂、两性表面活性剂等。

针对100重量份的所使用的吸水性树脂,所述表面活性剂的量为0.0005~0.012重量份,优选是0.0005~0.001重量份,更优选是0.001~0.0045重量份,特优选是0.0015~0.004重量份。即、当所述表面活性剂少于0.0005重量份时,吸水性树脂在其流动性、容积密度方面的改进不充分。反之,当所述表面活性剂的量大于0.012重量份时,所吸附液体的表面张力下降。更进一步地,不能得到对应于所添加的表面活性剂的效果。这种做法是不经济的。

另外,本发明使用的表面活性剂的HLB(亲水性-疏水性平衡)无特别限定,优选是8~18,再优选是9~17,最优选是10~17。HLB在上述范围时,可更好地提高颗粒状吸水剂的流动性和容积密度。

阴离子表面活性剂包括:混和脂肪酸钠肥皂、半硬化牛脂脂肪酸钠肥皂、硬脂酸钠肥皂、油酸钾肥皂、蓖麻油钾肥皂等的脂肪酸盐;月桂酸钠、高级醇硫酸钠、月桂基硫酸钠、月桂基三乙醇胺等的烷基磺酸盐;十二(烷)基苯磺酸钠等烷基苯磺酸盐;烷基萘基磺酸钠等烷基萘基磺酸盐;二烷基磺基琥珀酸钠等烷基磺基琥珀酸盐;烷基二苯乙醚二磺酸钠等的烷基二苯乙醚二磺酸盐;烷基磷酸钾等的烷基磷酸盐;聚氧化乙烯月桂醚硫酸钠、聚氧化乙烯烷醚硫酸钠、聚氧化乙烯烷醚硫酸三乙醇胺、聚氧化乙烯烷基苯醚硫酸钠等的聚氧化乙烯烷基(或烷基烯丙基)硫酸酯盐;特殊反应型阴离子表面活性剂、特殊羧酸型表面活性剂; $\beta$ -萘基磺酸福尔马林缩合物的钠盐、特殊芳香族磺酸福尔马林缩合物的钠盐等的萘基磺酸福尔马林缩合物;特殊多羧基型高分子表面活性剂;聚氧化乙烯烷基磷酸酯等。

非离子性表面活性剂包括:聚氧化乙烯月桂醚、聚氧化乙烯十六烷基醚、聚氧化乙烯硬脂醚、聚氧化乙烯油烯醚、聚氧化乙烯高级醇醚等的聚氧化乙烯烷基醚;聚氧化乙烯壬基苯醚等聚氧化乙烯烷基芳基醚;聚氧化乙烯衍生物;

山梨糖醇酐单月桂酸酯、山梨糖醇酐单棕榈酸酯、山梨糖醇酐单十八烷酸酯、山梨糖醇酐(三)十八烷酸酯、山梨糖醇酐单油酸酯、山梨糖醇酐(三)油酸酯、山梨糖醇酐倍半油酸酯、山梨糖醇酐二十八烷酸酯等的山梨糖醇酐脂肪酸酯；聚氧化乙烯山梨糖醇酐单月桂酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐单棕榈酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐单十八烷酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐(三)十八烷酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐单油酸酯、聚氧化乙烯山梨糖醇酐(三)油酸酯等的聚氧化乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯；四油酸聚氧化乙烯山梨酸酯等的聚氧化乙烯山梨醇脂肪酸酯；甘油单硬脂酸酯、甘油单油酸酯、自身乳化型甘油单硬脂酸酯等的甘油脂肪酸酯；聚乙二醇单月桂酸酯、聚乙二醇单硬脂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯、聚乙二醇单油酸酯等的聚乙二醇脂肪酸酯；聚氧化乙烯烷醚；聚氧化乙烯硬化蓖麻油；链烷醇酰胺等。

阳离子性表面活性剂以及两面表面活性剂包括：椰子乙酸胺、硬脂乙酸酰胺等的烷基胺盐；月桂基三甲基氯化胺、硬脂三甲基氯化胺、十六烷基三甲基氯化胺、二硬脂二甲基氯化胺、烷基苯基二甲基氯化胺等的季铵盐；月桂三甲铵乙内酯、硬脂三甲铵乙内酯、月桂羧基甲基羧基乙基咪唑啉三甲铵乙内酯等的烷基三甲铵乙内酯；月桂二甲基胺氧化物等胺氧化物。通过使用阳离子性表面活性剂，使所得到的亲水性聚合物具备抗菌性成为可能。

另外，作为表面活性，使用氟化的表面活性剂也是可能的。通过使用氟化的表面活性剂可赋予抗菌性。作为本发明中可使用的氟化的表面活性剂有多种表面活性剂可以使用。所述氟化表面活性剂可以通过以下方式得到：将一般的表面活性剂亲油基的氢原子置换为氟，从而生成全氟烷基基团，进而显著增强其表面活性。

尽管表面活性剂有阴离子型、非离子型、阳离子型以及两性型等四种，当改变氟化表面活性剂的亲水基时，通常疏水基具有相同构造的氟碳链。另疏水基的碳链可以是直链也可以是支链，都可以使用。代表性的氟化的表面活性剂有下列物质：

氟代烷基(C<sub>2</sub>~C<sub>10</sub>)羧酸、N-全氟代辛烷磺酰基谷氨酸二钠、3-[氟代烷(C<sub>6</sub>~C<sub>11</sub>)氧基]-1-烷基(C<sub>3</sub>~C<sub>4</sub>)磺酸钠、3-[ω-氟代炔基(C<sub>6</sub>~C<sub>8</sub>)-N-

乙基氨基]-1-丙烷磺酸、N-[3-(全氟代辛烷基磺酰基)丙基]-N,N-二甲基-N-羧基亚甲基铵三甲铵乙内酯、氟代烷基(C11~C20)羧酸、全氟代烷基(C7~C13)羧酸、全氟代辛烷基磺酸二乙醇胺、全氟代烷基(C4~C12)磺酸盐(Li、K、Na)、N-丙基-N-(2-羟乙基)氟代辛烷基磺酰胺、全氟代烷基(C6~C10)磺酰胺基丙基三甲基铵盐、全氟代烷基(C6~C10)-N-乙基甘氨酸盐(K)、磷酸双(N-全氟代辛基磺基-N-乙基氨基乙酯)、单全氟代(C6~C16)乙基磷酸乙酯、全氟代烷基季铵碘化物(商品名称 FC-134、住友 3M 株式会社制造、阳离子性氟化的表面活性剂)、全氟代烷基烷氧酯(商品名称 FC-171、住友 3M 株式会社制造、非离子性氟化的表面活性剂)、全氟代烷基磺酸钾盐(商品名称 FC-95 以及 FC98、住友 3M 株式会社制造、阴离子性氟化的表面活性剂)。

本发明中,也可以使用有机金属表面活性剂。在本发明中使用的有机金属表面活性剂在分子的主链或侧链具有 Si、Ti、Sn、Zr、Ge 等的金属,优选是在分子的主链具有 Si,更优选是硅氧烷类表面活性剂。

代表性的有机金属表面活性剂在工学图书(1996)出版的、由吉田、近藤、大垣、山中所著的《新版表面活性剂手册》第 34 页中记载。作为有机金属表面活性剂中所含的金属,可以使用 Sn、Zr、Ge 等代替 Si 或 Ti。本发明使用的表面活性剂并不局限于上述表面活性剂。

这些表面活性剂中,从安全性方面出发优选是非离子性表面活性剂,其中优选是山梨糖醇酐脂肪酸酯、特优选是聚氧化乙烯山梨糖醇酐脂肪酸酯。

### 实施方案 3

#### <粉状润滑剂>

润滑剂是指存在于相互滑动的两面之间、起减少摩擦(抵抗)作用的物质。即、物与物接触时因这些物质的相对表面的状况而使得两表面之间更易滑动或不易滑动,或者使它们之间的阻力增大或减小,而所述润滑剂是为减少阻力而使用的物质。

本发明使用的润滑剂是为减少吸水树脂之间的摩擦(阻力)而使用的物质。通过使用润滑剂可以获得松散容积密度和流下速度提高了的颗粒状吸水剂。通过提高流下速度可以缩短从容器移到料斗中或从料斗向容器装填所要的时间,

能够提高操作效率。这些效果在上述表面活性剂中也相同，是本发明的新型吸水剂的显著效果。

另外，通过提高松散容积密度和流下速度，可以降低在颗粒状吸水剂制造时的粉状体搅拌动力或空气输送所需要的能量。更进一步地，粉状体搅拌动力或空气输送所需要的能量的降低，可防止吸水性树脂颗粒被分解，能够抑制由于性能的下落所造成的细小颗粒的增加，例如，压力对吸附能力的影响。

本发明可以使用的润滑剂只要是固体的润滑剂即可，没有特别限定，例如可使用烃类润滑剂、脂肪酸类润滑剂、脂肪酸胺类润滑剂、酯类润滑剂、醇类润滑剂、金属皂润滑剂(metal soap lubricant)等。其中，金属皂润滑剂是优选的，因为不仅具有润滑剂的作用，而且具有稳定剂的作用金属皂。另外，本发明的润滑剂在常温(25℃)及常压(0.101MPa)下必需是固体。

作为烃类润滑剂，可以使用低聚合聚乙烯等。低聚合聚乙烯是指分子量为1500~2000左右的聚乙烯。

作为脂肪酸类润滑剂，只要是当润滑剂使用的脂肪酸就可以，没有特别限定，但优选是使用碳数为12(C<sub>12</sub>)以上的脂肪酸。具体例子有：月桂酸、十四烷酸、棕榈酸、硬脂酸、二十烷酸、山嵛酸等。其中优选是使用硬脂酸，因其容易获取。另外，在这些脂肪酸润滑剂中，优选是使用微颗粒的物质，不含促进吸水性树脂的劣化的Fe、Ni等重金属，低碘价、低酯价的纯化学品为优选。

脂肪酸胺类润滑剂是从脂肪酸衍生的通式RCONH<sub>2</sub>所表示的化合物。该脂肪酸胺类润滑剂有第一级胺(R-CONH<sub>2</sub>)、第二级胺((RCO)<sub>2</sub>NH)、第三级胺((RCO)<sub>3</sub>N)，优选是使用第一级胺。具体例如有：硬脂胺、月桂胺、棕榈胺、油烯胺、亚甲基硬脂胺、乙烯硬脂胺等。其中，因亚甲基硬脂胺及乙烯硬脂胺具有良好的相容性、透明性、耐气候性、非粘着性，所以优选甲基硬脂胺和乙烯硬脂胺。

作为酯类润滑剂可采用：脂肪酸的多价醇酯、脂肪酸聚乙二醇酯等。脂肪酸的多价醇酯中优选是硫化的蓖麻油(curing castor oil)。脂肪酸聚乙二醇酯中，优选是乙二醇单硬脂酰酯。

醇类润滑剂是将烃类润滑剂或脂肪酸润滑剂的氢替换成羟基的物质。作为

醇类润滑剂只要是将烃类润滑剂或脂肪酸润滑剂的氢置换成羟基即可,没有特别限定,例如可以使用分子内具有一个羟基的十六烷基醇或硬脂醇等的脂肪醇;分子内具有两个羟基的聚乙二醇等二元醇类;分子内具有三个羟基的聚丙三醇等。聚乙二醇或聚丙三醇具有润滑剂的作用的同时也有防止静电的作用。

金属皂润滑剂是由脂肪酸(有机酸)、石油酸、非碱金属盐以外的金属盐,例如,高分子酸构成的。

粉状体的润滑剂通常为粉末形状,其粒径没有特别限定,通常小于吸水性树脂的重量(质量)平均粒径,粉末的90重量%以上是100 $\mu\text{m}$ 或以下,优选是50 $\mu\text{m}$ 或以下,更优选是10 $\mu\text{m}$ 或以下。

上述各润滑剂可以单独使用,也可以组合2种以上使用,润滑剂的向吸水性树脂添加的方法如同上述实施例1,所以省略其说明。下面说明润滑剂的向吸水性树脂的添加量。

通过将粉状体润滑剂分散于浆液中的方式,使粉状体润滑剂与吸水性树脂混合。浆液中所述润滑剂的浓度按照:润滑剂和分散溶剂的种类、浆的粘性,适当选择,没有特别限定,通常润滑剂的浓度为0.001~0.1重量%,优选是0.001~0.05重量%的范围。与润滑剂混合时的吸水性树脂的粉状体温度通常不低于室温,但为获得颗粒状吸水剂稳定的吸水特性和流下速度、容积密度,优选是在40 $^{\circ}\text{C}$ 或以上、更选是50 $^{\circ}\text{C}$ 或以上的温度下进行混合。

即,本发明的颗粒状吸水剂中的润滑剂添加量可以根据所期望的容积密度和流下速度等而适当改变,优选的润滑剂添加量是相对吸水树脂(100重量%)的0.0001~0.1重量%,更优选是0.01~0.05重量%,最优选是0.001~0.01重量%的范围。润滑剂的添加量在上述范围时,因添加量甚微,没有被赋予疏水性和防水性的可能,所以使得容积密度增大时不会使流下速度降低。还可防止由于机械性冲击力而使吸水特性降低,减低制造颗粒状吸水剂时的粉状体搅拌动力和为空气输送颗粒状吸水剂所需要能量的减少等的可能。而润滑剂的添加量超出上述范围时不仅不经济、还有引起降低吸水特性的可能性。

### (III) 颗粒状吸水剂

#### <颗粒状吸水剂的制造方法>

本发明的颗粒状吸水剂优选是含有上述粉状体的润滑剂或表面活性剂与上述吸水性树脂、具有特定的参数即可，其制造方法没有特别限定。具体为可以用以下的1~6的方法中的任意一种制造。

方法 1. 聚合吸水性树脂时，将粉状体的润滑剂分散于含有内部交联剂的单体水性溶液中，根据需要对产品实施干燥处理、研磨粉碎、表面交联处理的获取颗粒状吸水剂。

方法 2. 向吸水性树脂中添加粉状体润滑剂或表面活性剂并混合，根据需要在表面附近进行交联处理以制造颗粒状吸水剂。

方法 3. 使用含有粉状体润滑剂或表面活性剂的表面交联剂对吸水性树脂表面附近进行交联处理，制造颗粒状吸水剂。

方法 4. 当需要制备表面进一步交联的吸水性树脂时，在吸水性树脂的表面附近进行交联处理，然后再混合粉状体润滑剂或表面活性剂，以得到所述颗粒状吸水剂。

方法 5. 在吸水性树脂的表面附近，将侧链具有碳数 7 或 7 以上的碳氢基的单体以及引发剂、根据需要添加表面交联剂进行混合，在吸水性树脂的表面进行聚合反应及根据需要进行交联反应，直接在吸水性树脂的表面形成大分子添加剂，以制备所述颗粒状吸水剂。

方法 6. 向吸水性树脂添加粉状体的润滑剂，边搅拌边加热，融化粉状体润滑剂，然后冷却粉状体润滑剂，以制备所述颗粒状吸水剂。

上述 1~6 的制造方法当中，如同方法 1，在吸水性树脂的聚合时，可添加一种单体水性溶液，但为了使添加剂在吸水性树脂的表面均匀附着，优选是以上述的 2~4、6 的制造方法，向吸水性树脂添加所述的添加剂。

#### <颗粒状吸水剂所含的其它成分>

向本发明的吸水性树脂除添加上述成分（吸水性树脂、大分子添加剂、内交联剂、聚合引发剂、表面交联剂等）之外，为进一步获取各种性能而可以添加多价金属、无机粉末、水等的亲水溶剂，进行吸水性树脂的造粒。有时可以因添加它们而能够提高颗粒状吸水剂的通液性、流动性等。

可使用的多价金属或无机粉末例如有：国际申请号为 W02004/JP1007 号

(国际申请日 2004 年 2 月 2 日), W02004/JP1294 号(国际申请日 2004 年 2 月 6 日), W02004/JP9242 号(国际申请日 2004 年 6 月 3 日)等所公开的物质。

具体可使用的无机粉末有对水性液体无活性的物质,例如各种无机化合物的微颗粒、粘土矿物的微颗粒等。该无机粉状体优选为对水具有一定的亲和性,且不溶于水或难溶于水。具体的无机粉状体包括:金属氧化物,例如二氧化硅或氧化钛等;硅酸(盐),例如天然沸石或合成沸石等;高岭土;滑石粉;泥土;皂土等。其中优选二氧化硅和硅酸(盐);特别是使用库氏法(Coulter 法)测定的平均粒径为 200  $\mu\text{m}$  以下的二氧化硅和硅酸(盐)的;此外,可使用的多价金属包括:硫酸铝、明矾等的铝盐。其使用量取决于吸水性树脂及/或颗粒状吸水剂与无机酸的组合,通常相对吸水性树脂及/或颗粒状吸水剂 100 重量份,多价金属的含量为 0.001~10 重量份,优选是 0~6 重量份、再优选是 0.001~5 重量份,更优选是 0.01~3 重量份,最优选是 0.1~1 重量份。也与颗粒状吸水剂的目的吸水特性和粒度相关,但超出上述范围时、会超出大分子添加剂的冲击吸收能力范围,例如在受冲击力时防止吸水特性的降低将变得困难。

无机粉末与吸水性树脂及/或颗粒状吸水剂的混合方法没有特别限定,例如可采用粉状体之间进行混合的干式混合法、湿式混合法(将添加剂分散或溶解于溶剂后添加)等。使用无机粉末时优选为干式混合法。而在使用多价金属时优选为湿式混合法。

本发明的颗粒状吸水剂的制造方法还可以包括:根据需要添加消臭剂、抗菌剂、香料、发泡剂、颜料、染料、亲水性能短纤维、可塑剂、粘着剂、表面活性剂、肥料、氧化剂、还原剂、水、盐类、螯合剂、杀菌剂、聚乙二醇、聚乙撑亚胺等亲水性高分子,链烷烃等的疏水高分子,聚乙烯或聚丙烯等的热可塑性树脂,聚酯树脂或尿素树脂等的热硬化树脂的工序。这些添加剂的使用量在相对吸水性树脂 100 重量份通常为 0~30 重量份、优选是 0~10 重量份、更优选是 0~1 重量份的范围。

本发明的颗粒状吸水剂通过添加少量的表面活性剂或粉状体的润滑剂,不降低吸收液的表面张力,可防止颗粒状吸水剂的吸收特性的下降。本发明的发

明人发现:表面活性剂或粉状体的润滑剂的添加量对应粉状体流动性的变化存在最适当值(峰值),添加量大于峰值时流下速度变慢,由料斗(容器)下部排出时有形成架桥无法流下的现象。少量的表面活性剂或粉状体润滑剂的添加降低表面张力之外对粉状体特性也有重要意义。

下面将说明本实施例的颗粒状吸水剂的特性。

<颗粒状吸水剂的粒径>

本发明的颗粒状吸水剂根据需要利用水不溶性细颗粒或亲水性溶剂等进行造粒。优选地,小于 $850\mu\text{m}$ 到不小于 $150\mu\text{m}$ 的颗粒占颗粒状吸水剂的不到90重量%(上限是100重量%);更优选地,小于 $850\mu\text{m}$ 到不小于 $150\mu\text{m}$ 的颗粒不少于颗粒状吸水剂的95重量%;还更优选,小于 $850\mu\text{m}$ 到不小于 $150\mu\text{m}$ 的颗粒不少于颗粒状吸水剂的98重量%。如果进行造粒的话,该造粒优选使得颗粒状吸水剂具有这些特定粒径。

颗粒状吸水剂的质量平均粒径优选为 $200\sim 600\mu\text{m}$ ,更优选为 $250\sim 600\mu\text{m}$ ,还更优选为 $250\sim 550\mu\text{m}$ ,特别优选为 $250\sim 500\mu\text{m}$ 、最优选为 $300\sim 500\mu\text{m}$ 。

表示粒径分布的对数标准偏差值( $\sigma\zeta$ )优选为在 $0.25\sim 0.45$ 的范围,更优选为 $0.25\sim 0.42$ ,还更优选为 $0.25\sim 0.40$ ,最优选为在 $0.25\sim 0.38$ 的范围。

粒径小于 $150\mu\text{m}$ 的颗粒(细颗粒)的量超出10重量%时,会导致以下问题,吸水时阻碍血液或尿等向吸收体的扩散,作为吸收体使用时因与空气接触的面积增大而使得颗粒状吸水剂更可能溶解;吸收水分时的流动性变低;因在制造颗粒状吸水剂或尿布等卫生材料的操作中产生的粉尘而使操作环境恶化;因宽的粒度分布而增大偏析等问题的发生,所以不理想。此外,对数标准偏差小于 $0.25$ 时,可能会降低容积密度。尤其,在提高粉状体的流动性的本发明颗粒状吸水剂中,当粒径的分布大或细颗粒多时,料斗或袋中的偏析显著,所以在尿布等中引入时会引起品质的差异。粒径大于 $850\mu\text{m}$ 的颗粒超出10重量%时,颗粒状吸水剂的吸水速度变慢,并且在用于吸收制品时,吸收体的与肌肤的触感变恶劣、有异物感,对使用者带来不舒服的感觉,因此这种方案是不理想的。通过将粒径调整到本发明的优选范围,可容易地获取具有良好的流动性和容积密度、且吸水性能不下降,没有偏析等问题的颗粒状吸水剂。

可以根据目的和需要,通过添加/混合不溶性细颗粒或亲水性溶剂(优选是水),进一步进行造粒而对颗粒状吸水剂的粒径进行调整。

粒度的调整可以是进行分散聚合和对颗粒状产物进行分散干燥处理,例如反相悬浮聚合。通常,尤其在水溶液聚合时,将产物粉碎,干燥后分级,根据需要通过对这样分级的产物进行造粒等来再循环,进而调整成特定的粒度。

此外,为了获得本发明的颗粒状吸水剂,本发明的吸水性树脂的松散容积密度(根据 JIS K-3362 的规定)优选调整为 0.45~0.85g/ml,更优选为 0.50~0.80g/ml,最优选为 0.55~0.80g/ml 的范围。

#### <加压下的吸收率 (Absorbency Against Pressure) >

本发明的颗粒状吸水剂在 2.03kPa 压力下(荷重下)的加压下的吸收率(AAP1)等于或大于 20g/g,优选等于或大于 22g/g,更优选等于或大于 24g/g,还更优选等于或大于 26g/g,最优选大于或等于 28g/g。另对加压下的吸收率的上限无特别限定,越高越好,但从制造成本等经济角度来看,通常等于或低于 50g/g,优选为等于或低于 45g/g。

本发明的颗粒状吸水剂的 4.83KPa 压力下(荷重下)的加压下的吸收率(AAP2)等于或大于 17g/g,优选等于或大于 18g/g,更优选等于或大于 19g/g,最优选等于或大于 20g/g。此外,对加压下的吸收率的上限无特别限定,越高越好,但出于制造成本等经济性,通常等于或小于 50g/g,优选等于或小于 45g/g。

要指出的是,这里加压下的吸收率使用 2.03KPa 及 4.83KPa 的荷重评价,这样做是出于以下设想,吸收体或吸收制品例如尿布用于接受躺位或坐位的婴儿的负重。在实施例中叙述加压下的吸收率的测定方法。

#### <吸湿时的流动性指数>

吸湿时的流动性指数(以下简称吸湿流动性)是颗粒状吸水剂放置在 25℃和 90%RH 相对湿度时的堵塞性或粘结性或粉状体的流动性的评价的指数。本发明的颗粒状吸水剂通常在约 1~25 重量%的吸湿率时无堵塞或粘结,并且显示了优异的吸湿流动性。本发明的颗粒状吸水剂在 25℃、90%RH 下放置 1 小时,其吸湿流动性指数为不低于 90 重量%到不超过 100 重量%,优选为 95 重量%以上到不超过 100 重量%,更优选为不低于 98 重量%到不超过 100 重量%。在

吸水性树脂或颗粒状吸水剂的保存中或在制造尿布等吸收性物品过程中,或者在制造吸收制品例如尿布时,可以防止吸湿时的流动性的下降,颗粒状吸水剂颗粒的聚集或堵塞。所以能够防止制造装置内部的粉状体堵塞而引起的制造装置的停工。在实施例中叙述吸湿时的流动性指数的测定方法。

#### <颗粒状吸水剂的形状>

颗粒状吸水剂的形状一般是、例如美国专利号 5244735 的图 1、2 所记载的通过逆相悬浮聚合得到的球形或椭圆形或者维也纳香肠状(部分展平的椭圆形)的初级颗粒的形状;球形或椭圆形颗粒聚集而成的初级颗粒的颗粒状产物的形状,如 NON WOVENS WORLD, 2000 年 10 月-11 月(销售技术服务公司(Marketing Technology Service, Inc.)出版)的 75 页的图 1 所记载的聚集珠粒;还有,通过单体水溶液的聚合所获得的含水凝胶状聚合物的破碎产品的无定形形状和破碎产品的粒化产品形状,如美国专利号 5981070 的图 2、3、4 的形状或 NON WOVENS WORLD, 2000 年 10-11 月的 75 页图 1 的晶体。

本发明的颗粒状吸水剂优选为球形初级颗粒和椭圆形的初级颗粒以外的形状,更优选球形颗粒或椭圆形颗粒的造粒物形状,,通过单体水溶液的聚合所获得的含水凝胶状聚合物的破碎产品的无定形形状,或该破碎产品的造粒物形状,甚至更优选无定形形状或造粒产品的形状。

球形和/或椭圆形的初级颗粒不优选是因为例如在吸收制品的生产中这些形状与纸浆和其它纤维材料混合不充分,并且颗粒状吸水剂容易从由颗粒状吸水剂与纤维材料混合而成的吸收体上脱落。因此,使用球形和椭圆形的初级颗粒形式的吸水剂产生了颗粒状吸水剂在吸收体中不易被均匀分布的问题。

#### <干燥状态下的粉体流动性>

用于在本发明中得到的颗粒状吸水剂的该高分子添加剂具有大于或等于室温的高熔点、高玻璃转变点或高软化点,因此在室温状态下,不仅在吸湿时,还能在含水率为 0~20 重量%、更优选含水率为 0~10 重量%的干燥状态下,能够达到粉体的高流动性和压实状态下的高流动性。作为表示粉体流动性的指标,使用 EDANA(欧洲用即弃和非织造布协会)规定的流下时间(Flowability(450.2-02))等。流下时间(Flowability)是一种评价方法,在室温条件下(25℃、相对湿度 50%RH),向规定的储料漏斗添加 100g 吸水性树

脂或颗粒状吸水剂粉状体，测定所添加的粉体全部从储料漏斗排出的时间。流下时间越短就可判断有更好的流动性。其优选范围是 20 秒以内，更优选 17 秒以内，最优选 14 秒以内。

而且，以往，为保障吸湿条件下的流动性，通常向颗粒状吸水剂添加无机物。如果向颗粒状吸水剂添加无机物，尤其在含水率为 0~20 重量%的干燥状态下的颗粒间的摩擦系数将变高（颗粒之间的滑动性变差）。因此，导致空气输送机、桨式输送机、螺旋式输送机在输送颗粒状吸水剂时的输送阻力增大。结果，生产装置或输送机中发生了颗粒状吸水剂的堵塞，它的性能降低，出现过载。这些情况引起了频繁发生上述装置的停机。

尤其，无定形颗粒（由破碎的含水凝胶状聚合物获得的无定形破碎产品及其造粒产品，由逆相悬浮聚合得到的附聚球形或椭圆形颗粒组成的造粒产品）中具有扭曲形状，致使颗粒间的摩擦系数增大，这使压实状态下的流动性变差。

但是，由于本发明的颗粒状吸水剂含有上述吸水性树脂和粉状润滑剂或表面活性剂，所以即使存在上述无定形颗粒，颗粒状吸水剂在压实状态下的流动性也极高。

这里，本发明人发现，在对颗粒状吸水剂的压实状态下的流动性进行评价时，结果显示颗粒状吸水剂具有预定的流动性，甚至包括无定形颗粒的颗粒状吸水剂也容易在生产装置或输送机中处理，从而防止了堵塞等问题。

即，压实状态下的流动性的评价方法是，通过将作为插入部件的探针（金属棒）向压实状态的颗粒状吸水剂垂直插入 20mm 深，以插到 20mm 深时的插入功（probe insertion work by 20mm insertion、PIW）来进行评价。该评价方法中，插到 20mm 的 PIW 值越低，表明粉末状的颗粒状吸水剂的内摩擦系数和摩擦力越低，流动性越高。

现有技术中大多数吸水性树脂和颗粒状吸水剂在该压实状态下的流动性低，甚至无法达到本发明的 20mm 探针插入距离（根据本发明的探针插入距离，PID）。

相反，本发明的颗粒状吸水剂在探针插到 20mm 时 PIW 很低。具体地说，PIW 不低于 0 克重×毫米到不超过 75000 克重×毫米，优选不低于 0 克重×毫米到不超过 55000 克重×毫米，更优选不低于 0 克重×毫米到不超过 45000

克重×毫米，甚至更优选不低于0克重×毫米到不超过35000克重×毫米，特别优选不低于0克重×毫米到不超过25000克重×毫米。PIW超出上述范围时，颗粒状吸水剂具有高的内摩擦系数，存在引起物质性能降低且生产装置和输送机中的堵塞等问题的可能性。

这样，使用上述评价方法，选择具有规定粉体流动性的颗粒状吸水剂，可以可靠地提供流动性高的颗粒状吸水剂。而且，由于本发明的颗粒状吸水剂具有优良的流动性（流下时间、压实状态下的流动性），降低了空气输送机、桨式输送机、螺旋式输送机在输送时的颗粒状吸水剂气流输送的输送阻力，可以避免现有频发的生产装置和输送机内的颗粒状吸水剂的堵塞和由于过载而导致这些装置停工的情况。而且，颗粒状吸水剂在简化储料漏斗、粉体储藏库等设备也是有用的，这些设备例如在使用该颗粒状吸水剂的吸收体的制造过程中使用。且，PIW的详细计算方法在下述实施例中进行详细说明。

#### <无加压下的吸收率（CRC）>

无加压下的吸收率（CRC）表示不用任何压力吸收0.90重量%的氯化钠水溶液30分钟的吸收率（CRC1）。该CRC1优选为大于或等于25g/g，更优选大于或等于28g/g，还更优选大于或等于30g/g。吸收率不在上述范围内时，颗粒状吸水剂在尿布中使用时不显示高性能。

而且，在本发明中，表面交联可以降低其吸收率（CRC1），与表面交联处理前吸收率（CRC1）相比，优选降低95~50%，更优选为90~60%。注意，吸收率的降低视需要可以根据交联剂的种类、量、反应温度和时间等进行调整。

#### <5分钟吸收率的到达率>

5分钟吸收率的到达率如在下述实施例中说明，为5分钟的无加压下吸收率（CRC2）与30分钟的无加压下吸收率（CRC1）的比率（百分率）所表示的参数，即表示用添加剂改造吸水剂情况下的吸水速度受影响的程度的参数。因此，5分钟吸收率的到达率越高，则吸收速度越快，吸收性能越好。本发明所得到的颗粒状吸水剂的特征为几乎没有吸收速度降低的情况，5分钟吸收率的到达率为大于或等于30%和小于或等于100%，优选为大于或等于40%和小于或等于100%，更优选为大于或等于50%和小于或等于100%，最优选为大于或等于55%和小于或等于100%。当5分钟吸收率的到达率小于30

%时,吸收速度过慢,在该颗粒吸水剂在尿布等卫生材料中使用时,发生漏尿等麻烦的可能性变高。

#### <表面张力>

如在下述实施例中所说明的,表面张力用于估计吸水性树脂或颗粒状吸水剂与吸收液体接触时,吸收液的表面张力的降低程度。表面张力降低幅度大时,在尿布等卫生材料中使用时返回量(re-wet:已经被尿布吸收的返回尿的量等)变大,使使用者产生不舒适的感觉。本发明所得到的颗粒状吸水剂的特征是表面张力降低幅度小,在用下述实施例中所所述的测定方法进行测定时,在20℃的测定条件下,优选具有大于或等于50mN/m的表面张力,更优选具有大于或等于55mN/m的表面张力,进一步优选具有大于或等于60mN/m的表面张力,更进一步优选具有大于或等于65mN/m的表面张力,最优选具有大于或等于68mN/m的表面张力。

#### <松散容积密度(容积比重)>

如在下述实施例中所说明的,“松散容积密度”(单位:g/ml)表示,在具有一定容量的容器内填充附聚颗粒的情况下,表示整个附聚颗粒的质量的值,按每单位容量的质量计。即,松散容积密度越大,每单位容量中占有的颗粒质量越大。而且,向容器填充颗粒时,由于颗粒间存在间隙(空隙),使得松散容积密度由于空间差而低于表示颗粒单位体积质量的“真密度(vacuum density)”(单位:g/cm<sup>3</sup>)。例如,吸水性树脂在聚丙烯酸钠中的真密度约为1.5~1.7g/cm<sup>3</sup>。

在本发明的颗粒状吸水剂中,松散容积密度优选在0.45~0.85g/ml的范围内,更优选0.50~0.80g/ml,进一步优选0.55~0.80g/ml,特别优选在0.70~0.80g/ml的范围内。

通过增大松散容积密度,例如,可以稳定向容器内填充的颗粒状吸水剂,并且可以增加它的量。因此,可以降低容器的成本,可以储存大量的颗粒状吸水剂,并且可以用储藏罐例如储料漏斗输送该颗粒状吸水剂。而且,使用颗粒状吸水剂和纤维,并且颗粒状吸水剂的使用比例高的吸收体的厚度可以更薄。

#### <紧凑容积密度>

“紧凑容积密度”(单位:g/ml)是表示整个附聚颗粒每单位容积的质量

的值,该值通过测定填充了一定量的附聚颗粒并且通过拍打容器来使之坚实的容器来获得。通过拍打,使颗粒更紧密地填充,通常,紧凑容积密度比松散容积密度大。所以“压缩度”一项如下所述,紧凑容积密度和松散容积密度之差对颗粒的流动性具有较大影响。

本发明的颗粒状吸水剂中,紧凑容积密度优选在 0.65~0.85g/ml,更优选 0.68~0.80g/ml,最优选在 0.70~0.80g/ml 的范围内。

#### <压缩度>

“压缩度”(单位:%)是根据以下等式通过紧凑容积密度和松散容积密度计算得到的值。

$$\text{压缩度} = (P - A) / P \times 100$$

其中,P为紧凑容积密度,A为松散容积密度

压缩度大的颗粒容易在装置的储料漏斗出口形成桥。这样,这些颗粒的流动性变差。而且,由于填充操作,容积密度容易摆动,由此使稳定供给变得困难。这引起吸水剂在制造和实际使用时性能降低。

本发明的颗粒状吸水剂的压缩度优选在 0~18%的范围内,更优选 0~15%的范围内,还更优选在 0~10%的范围内。

#### <流下速度>

“流下速度”是表示粉体流动性的值。在本发明的颗粒状吸水剂中,颗粒间的摩擦阻力降低。因此,在没有降低吸水特性的情况下,可以增大流下速度。尤其,虽然表面活性剂的使用量极小,但可以获得明显效果。

本发明的颗粒状吸水剂中,流下速度优选在 5~15g/s的范围内,更优选 7~15g/s 的范围内,最优选在 10~15g/s 的范围内。当流下速度大于或等于 5g/s 时,该粉体很容易处理。当流下速度小于 5g/s 时,由于粉体难于流动,颗粒状吸水剂难以处理,这是不优选的。

#### <搅拌阻力>

颗粒状吸水剂的搅拌阻力是使用旋转型粘度计,在填充了颗粒状吸水剂的容器中通过使粘度计的转子旋转而进行评价的。由于本发明的颗粒状吸水剂的颗粒和装置间的摩擦阻力减小,从而可以降低进行表面交联处理时的装置负载和颗粒状吸水剂的损伤,可以降低进行空气输送时的装置负载和颗粒状吸水剂

的损伤，从而使颗粒状吸水剂的品质稳定。尤其，虽然表面活性剂的使用量是极小的，但可以获得很大效果。

本发明中得到的颗粒状吸水剂用下述实施例中说明的测定方法进行测定时，优选具有小于或等于  $0.37\text{N}\cdot\text{cm}$ ，更优选具有小于或等于  $0.30\text{N}\cdot\text{cm}$ ，最优选具有小于或等于  $0.25\text{N}\cdot\text{cm}$  的搅拌阻力。

#### <生理盐水流动传导性 (SFC)>

生理盐水流动传导性是表示颗粒状吸水剂膨胀湿润时的液体透过性的值，其值越大，液体透过性越高。

本发明所得到的颗粒状吸水剂用下述实施例中说明的测定方法进行测定时，优选具有大于或等于  $20(10^{-7}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1})$ ，更优选具有大于或等于  $30(10^{-7}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1})$ ，进一步优选具有大于或等于  $50(10^{-7}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1})$ ，还更优选大于或等于  $80(10^{-7}\cdot\text{cm}^3\cdot\text{s}\cdot\text{g}^{-1})$  的生理盐水流动传导性(SFC/Saline Flow Conductivity)。

#### (IV) 吸收体和/或吸收性物品

本发明的颗粒状吸水剂可用于以吸水为目的的用途，作为吸收体和吸收性物品被广泛使用，尤其适于作为吸收尿和血液等体液的卫生材料使用。在本发明中，吸收体和吸收性物品含有本发明的颗粒状吸水剂。

这里，所谓上述吸收体是以吸水性树脂和亲水性纤维为主要成分而成型的吸收材料。所述吸收体使用上述本发明的颗粒状吸水剂树脂和亲水性纤维成型为例如薄膜状、筒状、片状。以吸水剂和亲水性纤维的总重量为基准机，上述吸收体含有优选 20~100 重量%，更优选 30~100 重量%，还更优选 40~100 重量% (吸收体浓度) 的颗粒状吸水剂。上述吸收体中，颗粒状吸水剂的吸收体浓度越高，制造吸收体和纸尿裤等时的颗粒状吸水剂的吸收特性降低的效果越明显。此外，上述吸收体优选厚度为 0.1~5mm 的薄型吸收体。

而且，该吸收体包括：(i) 颗粒状吸水剂，其含有在通过聚合不饱和单体所得到的分子内部具有交联构造的吸水性树脂和固体滑剂；(ii) 亲水性纤维。

尤其，如果使用添加了本发明中所记载的高分子添加剂的颗粒状吸水剂，将亲水性纤维和粒子颗粒状吸水剂的成型混合物加热到向颗粒状吸水剂所添加的该高分子添加剂的熔点、玻璃转移点或软化点以上，可以获得具有更高强

度的吸收体，其中亲水性纤维和颗粒状吸水剂被固定，并且颗粒状吸水剂几乎不脱落。

另外，所谓上述吸收性物品是包括上述吸收体、具有液体透过性的正面薄片以及具有液体不透过性的背面薄片的吸收性物品。上述吸收性物品，尤其成人用一次性尿布和女性卫生巾按以下方式制造：首先，将颗粒状吸水剂与纤维基材（例如亲水性纤维）共混或做成夹层，从而形成吸收体（吸收芯）。然后，将吸收体夹在具有液体透过性的基材（正面薄片）和具有液体不透过性的基材（背面薄片）之间。此后，根据需要，安装弹性元件、扩散层和/或胶带。在这些条件下，吸收体压缩成型为  $0.06 \sim 0.50\text{g/cc}$  的密度和  $0.01 \sim 0.20\text{g/cm}^2$  的单位面积质量。所使用的纤维基材例如可以是亲水性纤维，例如粉碎的木材纸浆，棉纤维、交联纤维素纤维、人造纤维、棉、羊毛、醋酸纤维素、维尼纶等。这些纤维基材优选是气流成网的。

本发明的吸水性物品具有优良的吸收特性。这样的吸收性物品具体地包括卫生材料：最近大量开发的成人用纸尿裤；儿童用尿布；女性月经带；失禁衬垫等，但不特别限定于此。当使用本发明的吸收制品时，可以减少从吸收制品中含有的颗粒吸水剂中返回的吸收的含水液体的量，这样在吸收水之后保持了优异的干燥条件。结果，可以减少穿用该吸收制品的使用者和看护人的负担。

以下，根据实施例以及比较例，对本发明进行更详细的说明，本发明在不超出其宗旨的范围内，并不限于这些实施例等。并且，在没有特别说明的情况下，“份”为重量份的意思。

并且，用以下方法测定了颗粒状吸水剂的各性能。而且，在实施例中所使用的电器均在  $100\text{V}$ 、 $60\text{Hz}$  的条件下使用。进一步，使用将含水率调整到小于或等于 6 重量%的颗粒状吸水剂。除非有特别规定，否则测定在  $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 、相对湿度  $50\% \text{RH}$  的条件下进行。而且，生理盐水使用 0.90 重量%的氯化钠水溶液。

(1) 吸收率（对于 0.90 重量%的氯化钠水溶液的无加压下的 5 分钟吸收率（CRC2）和 30 分钟吸收率（CRC1））

将 0.2g 颗粒状吸水剂树脂或吸水剂均匀地放入无纺布制的袋（ $60\text{mm} \times 60\text{mm}$ ）中。然后，将该袋浸渍于调温至  $25^\circ\text{C}$  的、远远过量（例如不低于 100g）

的 0.90 重量%的氯化钠水溶液（生理盐水）中。5 分钟或 30 分钟后将袋提起。使用离心分离机以 250G 进行 3 分钟脱水后，测定袋的重量  $W_2$  (g)。

而且，在不使用吸水剂和吸水性树脂的情况下进行同样的操作，测定其重量  $W_1$  (g)。然后，用该重量  $W_1$ 、 $W_2$  通过下述（式 1）计算吸收率 (g/g)。

吸收率 (g/g) = (重量  $W_2$ (g) - 重量  $W_1$ (g)) / 吸水性树脂的重量 (g) ··· (式 1)

使用上述计算式求得 5 分钟和 30 分钟的吸收率 (g/g) 通过下述（式 2）计算 5 分钟吸收率的到达率 (%)。

5 分钟吸收率的到达率 (%) = 5 分钟吸收率 (g/g) / 30 分钟吸收率 (g/g) × 100 ··· (式 2)

并且，将上述 30 分钟的吸收率作为无加压下的吸收率  $CRC_1$ 。而且，将 5 分钟的吸收率作为无加压下的吸收率  $CRC_2$ 。

(2) 加压下的吸收率 (0.90 重量%的氯化钠水溶液在 2.03kPa 的压力下吸收 60 分钟 (AAP1))

使用图 1 所示装置，测定加压下的吸收率 (AAP)。提供将压力调节到 2.03kPa (0.3psi) 的荷重 208。向内径 60mm 的塑料圆筒 204 的底部贴附不锈钢 400 目 (网眼尺寸为  $38 \mu\text{m}$ ) 的金属丝网 202。然后，向上述网眼上均匀地散布吸水性树脂和颗粒状吸水剂 0.90g ( $W_{p2}$ )。随后，在吸水性树脂或吸水剂上加载上述荷重 208 (0.3psi 时)，测定该一套测定装置的重量  $W_a$  (g)。

在直径 150mm 的皮氏培养皿 209 的内侧设置直径 90mm 的玻璃过滤器 210 (株式会社相互化学硝子制作所制造，细孔直径  $100 \sim 120 \mu\text{m}$ )。此后，将 0.90 重量%的氯化钠水溶液 ( $20 \sim 25^\circ\text{C}$ ) 添加到与玻璃过滤器上表面齐平的位置。

再向其上放置 1 张直径 90mm 的滤纸 (ADVANTAEC 东洋株式会社，商品名: (JIS P 3801, No.2)，厚度 0.26mm，保留粒径  $5 \mu\text{m}$ )，使得表面全部浸湿，除去过剩的液体。

将一套上述测定装置安装在上述湿润的滤纸上，在荷重下吸收液体。1 小时 (60 分钟) 后，取走该套测定装置，并测定其重量  $W_b$  (g)。然后，使用重量  $W_a$ 、 $W_b$  通过下述（式 3）计算加压下的吸收率  $AAP_1$  (g/g)。

加压下的吸收率  $AAP_1$  (g/g) = ( $W_b$  (g) -  $W_a$  (g)) / 吸水性树脂和颗

粒状吸水剂的质量 (0.9) g) … (式 3)

并且, 虽然在 2.03kPa 和 1.9kPa 条件下能够获得大致相同的值, 但在 2.03kPa 下进行测定。

(3) 加压下的吸收率; (0.90 重量%的氯化钠水溶液 4.83kPa (AAP2))

除将上述(2)中施加于吸水性树脂或吸水剂的 2.03kPa 的荷重变为 4.83kPa (0.7Psi) 以外, 进行与上述 AAP1 计算相同的操作, 通过下述 (式 4) 计算加压下的吸收率 AAP2 (g/g)。

加压下的吸收率 AAP2 (g/g) = (Wb (g) - Wa (g)) / 吸水性树脂和吸水剂的质量 (0.9) g) … (式 4)

(4) 重量 (质量) 平均粒径

使用 850 μm、710 μm、600 μm、500 μm、425 μm、300 μm、212 μm、150 μm、106 μm、75 μm 等 JIS 标准筛筛分吸水性树脂或吸水剂, 把各粒度的残留百分比绘制在对数概率纸上。由此, 使用相当于 R = 50% 的粒径读取重量平均粒径 (D50)。

而且, 关于粒径分布, 使用下述 (式 5) 表示的对数标准偏差值  $\sigma \zeta$  作为指标。这里,  $\sigma \zeta$  的值越接近 0, 意味着粒径分布越窄。

$\sigma \zeta = 1/2 \text{Ln} (X2/X1) \dots$  (式 5)

(式中, X1、X2 分别为: X1 为 R = 84.1 重量%、X2 为 R = 15.9 重量%时的粒径。)

并且, 筛分操作如下进行。在室温 (20 ~ 25°C)、相对湿度 50%RH 的条件下, 将 10g 吸水性树脂粉末或颗粒状吸水剂放入上述 JIS 标准筛 (The IIDA TESTING SIEVE: 内径 80mm), 使用低丝锥型振动筛装置 (株式会社饭田制作所制 ES-65 型振动筛装置) 进行 5 分钟至 10 分钟的分级。

并且, 重量平均粒径 (D50) 为标准筛的粒径, 其网眼尺寸对应于全部颗粒的 50 重量% (例如, 参见美国专利 5051259)。

(5) 吸湿时的流动性指数以及吸湿率

测定并记录直径 52mm 的铝杯的重量 (A (g))。将大约 2g 通过 JIS20 网眼 (网眼尺寸 850 μm) 的吸水性树脂或颗粒状吸水剂均匀地散布在该铝杯中, 记录铝杯和吸水性树脂或颗粒状吸水剂的合计重量 (B (g))。然后, 放置于

温度 25℃、相对湿度 90%RH 下的恒温恒湿装置 (PLATINOUS LUCIFER PL-2G Tabai Espec 社制造) 中 1 小时。1 小时后, 测定放入铝杯的、吸湿后的吸水性树脂或颗粒状吸水剂的铝杯全部重量 (C (g))。将放入铝杯的吸水性树脂或颗粒状吸水剂平稳地移动到 JIS8.6 网眼 (网眼尺寸 200 μm) 的 JIS 标准筛 (The IIDA TESTING SIEVE: 内径 80mm) 上, 使用低丝锥型振动筛装置 (株式会社饭田制作所制 ES-65 型振动筛装置; 转数 230rpm、振动频率 130rpm), 在室温 (20~25℃)、相对湿度 50%RH 的条件下进行 5 秒钟分级。然后, 测定残存在 2000 μm 网眼上的吸水性树脂或颗粒状吸水剂的重量 (D (g)) 和通过该网眼的吸水性树脂或颗粒状吸水剂的重量 (E (g))。在本发明中, 吸湿时的流动性指数用下述 (式 6) 定义, 吸湿率用下述 (式 7) 定义, 分别通过下述 (式 6)、下述 (式 7) 计算。

吸湿时的流动性指数 (重量%) =  $((E(g))/(C(g) - A(g))) \times 100 \cdots$  (式 6)

吸湿率 (%) =  $\{C(g) - B(g)\} / (B(g) - A(g)) \times 100 \cdots$  (式 7)

(6) 水溶性组分的量 (可萃取的聚合物含量)

量取 184.3g 的 0.9 重量%氯化钠水溶液, 并投入 250ml 容量的带盖的塑料容器内, 再向其水溶液中添加 1.00g 吸水性树脂或颗粒状吸水剂, 使用尺寸为长 40mm × 直径 8mm 的特氟纶 (注册商标) 搅拌叶轮 (例如, 株式会社相互理化学硝子制造的搅拌叶轮 A) 和磁力搅拌器搅拌 16 小时, 使漩涡深度为大约 2cm (例如 250~350rpm)。萃取吸水性树脂或颗粒状吸水剂中的可溶性组分 (主要为未交联的水溶性聚合物)。用 1 张滤纸 (ADVANTAEC 东洋株式会社, 商品名: (JIS P 3801, No.2), 厚度 0.26mm, 保留粒径 5 μm) 过滤该萃取液。得到滤液, 量取 50g 的滤液作为测定溶液。

然后, 量取 50.0g 未添加吸水性树脂或颗粒状吸水剂的生理盐水, 首先, 使用 0.1N 的 NaOH 水溶液滴定至 pH10, 然后, 用 0.1N 的 HCl 水溶液滴定至 pH2.7, 得到空滴定量 ([bNaOH]ml、[bHCl]ml)。

对上述测定溶液进行与上述相同的滴定操作, 求得滴定量 ([NaOH]ml、[HCl]ml)。

然后, 根据被测定溶液的上述空滴定量以及滴定量, 计算吸水性树脂或颗

粒状吸水剂的可溶性组分量。即，例如，使用包括已知量的丙烯酸及其钠盐的吸水性树脂或颗粒状吸水剂时，利用其单体的平均分子量和通过上述操作得到的滴定量，可以通过下述（式8）计算吸水性树脂或颗粒状吸水剂中的可溶性组分量。

$$\text{可溶性组分量 (重量\%)} = 0.1 \times (\text{平均分子量}) \times 184.3 \times 100 \times ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}]) / 1000 / 1.0 / 50.0 \cdots (\text{式8})$$

而且，使用未知量的成分构成的吸水性树脂或颗粒状吸水剂时，通过上述滴定，根据下述（式9）求得中和率，使用该中和率计算单体的平均分子量，再通过上述（式8）计算吸水性树脂或颗粒状吸水剂的可溶性组分量。

$$\text{中和率 (mol\%)} = (1 - ([\text{NaOH}] - [\text{bNaOH}]) / ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}])) \times 100 \cdots (\text{式9})$$

并且，例如，在使用不含羧基等的饱和单体得到的吸水性树脂或颗粒状吸水剂、性能不能用上述方法测定的吸水性树脂或颗粒状吸水剂时，根据美国再发行专利 Re37021 号公报中的权利要求 23 的第 10~55 行记载的重量测定法测定水溶性组分的量。

#### （7）表面张力

向充分清洗后的 100ml 烧杯添加 50ml 调整至 20℃ 的生理盐水，首先，用表面张力计（K11 自动表面张力计，KRUSS 社制造）测定生理盐水的表面张力。在该测定中，表面张力的值需要是在 71~75mN/m 的范围内。然后，向含有调整至 20℃ 的、测定表面张力后的生理盐水的烧杯，投入充分冲洗后的 25mm 长的含氟树脂制的转子以及 0.5g 颗粒状吸水剂，在 500rpm 的条件下搅拌 4 分钟。4 分钟后，停止搅拌，沉淀含水的颗粒状吸水剂。此后，进行同样的操作测定上清液的表面张力。并且，本发明中，采用使用白金板的极板法，在进行各测定前充分清洗板，且使用喷灯加热清洗。

#### （8）含水率以及固体含量的测定

将 1.000g 吸水性树脂或颗粒状吸水剂添加到上述铝杯（直径 52mm）中，用 180℃ 的无风炉加热 3 小时，根据其干燥减少量，计算吸水性树脂或颗粒状吸水剂的固体含量百分率与含水率。

这里，上述固体含量是从吸水性树脂或颗粒状吸水剂中去除挥发成分（主

要水)时的吸水性树脂或颗粒状吸水剂,也就是吸水性树脂或颗粒状吸水剂的纯树脂组分。将相对于,上述固体成分的质量(固体内容物的量)与含有挥发成分的吸水性树脂或颗粒状吸水剂的质量的比率称为固体含量(重量%)。

此外,上述含水率是在吸水性树脂或颗粒状吸水剂中,吸水性树脂或颗粒状吸水剂中含有的挥发成分的主要成分即水的比例(重量%),相当于从100%减去上述固体含量(重量%)。

#### (9) 流下时间(Flowability)

利用 EDANA(欧洲用即弃和非织造布协会)规定的流下时间测定方法(450.2-02)测定。

向上述 EDANA 规定的储料漏斗中添加 100g 颗粒状吸水剂或吸水性树脂,储料漏斗下部的入口打开的瞬间作为第 0 秒,测定所添加的颗粒状吸水剂或吸水性树脂全部排出的时间。并且,测定在 25℃、相对湿度 50%RH 的条件下进行。

#### (10) 插入距离(PID)、插入功的量(PIW)的测定

##### <测定样品>

将 27~30g 吸水性树脂或颗粒状吸水剂添加到玻璃制圆柱状样品管(外径 35mm、内径 33mm、高度 78mm,例如 Malem 社制造的 7 号螺管等),充分振荡。此后,在铁制板上上下下轻叩(3 次/秒,振幅 10mm),使上述圆柱形样品管内的吸水性树脂或颗粒状吸水剂处于紧密填充的状态。然后,通过增加或减少所需的颗粒状吸水剂或吸水性树脂的量进行调节,使得上述圆柱形样品管内紧密填充的颗粒状吸水剂或吸水性树脂(以下,这种吸水性树脂或颗粒状吸水剂称为颗粒层)的高度为  $45\text{mm} \pm 1.5\text{mm}$ 。在以这种方式调整颗粒状吸水剂或吸水性树脂的量的情况下,将所得物再次振荡。此后,在铁制板上上下下敲打(3 次/秒,振幅 10mm)1 分钟,从而紧密填充样品管内的颗粒状吸水剂或吸水性树脂。并且敲打应使得颗粒层上表面为平坦的和水平的。

而且,测定 PIW、PID 时,由于采用 3 次测定值的平均值,每一次测定,都在形成上述颗粒层的圆柱状样品管加盖,再进行振荡,再在铁制板上进行与上述相同的上下敲打(3 次/秒,振幅 10mm)1 分钟,得到颗粒层的上表面平坦且水平的测量样品。

### <测定装置>

测定 PIW、PID 使用如图 2 所示的测定装置 10 进行。该测定装置 10 (Tec Cato 株式会社制造的 KES - G5 障碍压缩式试验机,总公司在日本京都市南区)包括: 压缩装置 11、控制压缩装置 11 的控制装置 12、取得压缩装置 11 和控制装置 12 的数据的计算机 13。上述压缩装置 11、控制装置 12、计算机 13 由电缆连接。

上述压缩装置 11 如图 3 所示, 包括: 可动式台阶 3、插入探针 (插入部件) 4、可动式测力传感器 (力计) 5、变位距离检测器 6。

上述台阶 3 是装载填充有颗粒状吸水剂或吸水性树脂 (以下称为颗粒层) 1 的测定样品 2 的平台, 相对于插入探针 4 可以进退。而且, 上述插入探针 4 是插入测定样品 2 内的颗粒吸水剂或吸水性树脂构成的颗粒层 1 的金属棒。在本实施例中, 上述插入探针 4 如图 4 所示, 直径为 12.7mm, 长度为 40mm, 端部具有 5mm 半径的圆球面的阳极化铝。并且, 上述插入探针 4 根据 JISB0601 - 1994 标准化的表面粗糙度为: 通常最大高度为 0 ~ 10  $\mu\text{m}$ 、优选为 0 ~ 1  $\mu\text{m}$ ; 十点平均粗糙度为 0 ~ 10  $\mu\text{m}$ 、优选为 0 ~ 1  $\mu\text{m}$ ; 中心线平均粗糙度为 0 ~ 5  $\mu\text{m}$ 、优选为 0 ~ 1  $\mu\text{m}$ 。上述插入探针 4 如图 4 所示, 用螺丝被固定在测力传感器 5 (图 3) 上, 可与测力传感器 5 整体移动。

而且, 上述测力传感器 5 通过插入探针 4 对测定样品 2 内的颗粒层 1 施加以 10kg 荷重为上限的各种负载。上述测力传感器 5 如图 3 所示, 连接到变位距离检测器 6, 设置成可相对于测定样品 2 进退。上述变位距离检测器 6 检测测力传感器 5 的移动距离即变位距离。

而且, 如图 2 所示, 上述控制装置 12 包括: 插入速度调整器, 用于调整插入探针 4 的插入速度; 荷重调整器, 用于调整由插入探针 4 向测定样品 2 的颗粒层施加的荷重; 变位距离调整器, 用于调整测力传感器 5 的变位距离; 变位距离显示器, 用于显示测力传感器 5 的变位距离; 荷重显示器, 用于显示向测定样品 2 的颗粒层施加的荷重; 积分器。

而且, 如图 2 所示, 计算机 13 提取压缩装置 11 和控制装置 12 得到的数据作为数字数据。该计算机 13 中, 存储与测定样品 2 的颗粒层的上表面接触的插入探针 4 (即测力传感器 5) 的变位距离、施加到上述颗粒层 1 的荷重。

### <测定条件以及测定方法>

将上述测定装置 10 放置在不振动的水平试验台上，在调整到  $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度  $50 \pm 5\%$  条件的环境下，按以下步骤测定 PID、PIW。

即，按上述方式制备测定样品 2，不施加振动，将该测定样品 2 设置在测定装置 10 的压缩装置 11（图 2）的台阶 3 上。接着，如图 3 所示，台阶 3 上升使插入探针 4 的端部固定至与测定样品 2 内的颗粒层 1 的上表面接触的位置。以该状态为起始点（0mm）。

然后，以 1mm/秒的插入速度将插入探针 4 的端部插入颗粒层 1。在该插入探针 4 开始插入的同时，以 0.1 秒的间隔取得数据而开始测定，测定插入探针 4 的插入距离和插入探针 4 的插入所需荷重。并且，插入探针 4 的插入距离在上述起始点（0mm）~ 20mm（误差 3% 以内）的范围内。

而且，如图 5 所示，将上述测定的插入距离（mm）作为横轴，将测定的荷重作为纵轴制成图表，将由所得到的荷重值构成的曲线与横轴围成的面积（图 5 的阴影面积）在 0~20mm 的插入距离范围进行积分，得到插入距离 0~20mm 范围内的插入探针 4 的插入功的量（PIW）。此外，在插入距离达到 20mm 时上限荷重达到 10kg 的情况下，将达到上限荷重 10kg 时的插入距离作为 PID 值。插入荷重未到达 10kg 而最大插入距离达到 20mm 时，以 20mm 作为 PID 值。

重复以上操作 3 次而进行测定，将 3 次得到的值的平均值作为测定值。当以上测定的 PID 和 PIW 值较小时，那么可以认为颗粒层 1 的颗粒状吸水剂或吸水性树脂的颗粒具有更优异的滑动性能，并且可以认为更容易处理。

并且，插入探针 4 的插入距离达到 20mm 之前，荷重达到 10kg 时，粉体的流动性被认为是非常低的，因此不能得到 PIW，仅仅用插入探针 4 的插入距离（PID）进行评价。

### （11）生理盐水流动传导性（SFC）

0.69 重量%的生理盐水流动传导性（SFC）是表示颗粒状吸水剂溶胀时的液体透过性的值。SFC 的值越大，液体透过性越高。以美国公开专利 US2004-0106745-A 的生理盐水流动传导性（SFC）为准实施。

使用如图 6 所示的装置，向池 308 均匀地添加颗粒状吸水剂（0.900g）在

人工尿中在 0.3psi (2.07kPa) 的加压下进行 60 分钟溶胀, 记录凝胶 310 的凝胶层的高度。然后, 在 0.3psi (2.07kPa) 的加压下, 让 0.69 重量%的氯化钠水溶液 306 在恒定的静水压下从贮槽 302 流出, 通过溶胀的凝胶层。

向图 6 所示装置的贮槽 302 插入玻璃管 304。设置玻璃管 304 的下端, 使得 0.69 重量%的氯化钠水溶液 306 的液面位于池 308 中的溶胀凝胶 310 的底部以上 5cm。贮槽 302 中的 0.69 重量%的氯化钠水溶液 306 通过带有龙头的 L 形管 312 向池 308 供给。在池 308 的下部, 设置收集所通过液体的收集容器 314。收集容器 314 设置在平坦的天平 (even balance) 316 的上部。池 308 的内径为 6cm, 下部底面设置 No.400 不锈钢制金属丝网 (网眼尺寸  $38\mu\text{m}$ ) 318。在活塞 320 的下部具有可使液体通过的孔 322。在底部, 为使颗粒状吸水剂或其溶胀凝胶不进入孔 322, 安装透过性良好的玻璃过滤器 324。池 308 设置在池 308 的平台上, 与池接触的该平台的表面设置在不妨碍液体透过的不锈钢制金属丝网 326 上方。

上述人工尿通过混合 0.25g 二水氯化钙、0.20g 氯化钾、0.50g 五水氯化镁、2.0g 硫酸钠、0.85g 磷酸二氢铵、0.15g 磷酸氢二铵、以及 994.25g 纯水来制备。

并且, SFC 试验在室温 ( $20\sim 25^\circ\text{C}$ ) 下进行。使用计算机和天平, 以 20 秒间隔记录随时间而变的通过凝胶层的液体量达 10 分钟。通过溶胀后的凝胶 310 (主要在颗粒间) 的溶液流速  $F_s(t)$  通过用增加时间 (s) 除增加重量 (g) 来测定, 以 g/s 为单位。将达到恒定的静水压和稳定的流速的时间作为  $t_s$ , 仅仅使用  $t_s$  与 10 分钟之间得到数据来计算流速, 使用在 “ $t_s$ ” 和 10 分钟之间计算的流速来计算  $F_s(t=0)$  的值, 即, 通过凝胶层的溶液的最初流速。由通过约计表示  $F_s(t)$  和  $t$  之间的关系的函数获得的结果外推  $t=0$  来计算  $F_s(t=0)$ 。然后, 用下式 (10) 计算生理盐水流动传导性 (加压下的液体透过速度)。并且, 加压下的液体透过速度的单位为 ( $10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$ )。

$$\text{加压下的液体透过速度} = \frac{F_s(t=0) \times L_0}{\rho \times A \times \Delta P} = \frac{F_s(t=0) \times L_0}{139506} \quad \dots (10)$$

这里,

$F_s(t=0)$ : 以 g/s 表示的流速

$L_0$ : 以 cm 表示的凝胶层的高度

$\rho$ : NaCl 溶液的密度 ( $1.003\text{g/cm}^3$ )

A: 池 41 中的凝胶层上侧的面积 ( $28.27\text{cm}^2$ )

$\Delta P$ : 施加于凝胶层的静水压 ( $4920\text{dyne/cm}^2$ )。

### (12) 松散容积密度 (容积比重)

根据 JIS K3362 进行测定松散对密度。具体的是, 使用如图 7 所示测定装置按以下方法进行测定。

1) 将测定装置放置在稳定的平台上, 调解三脚螺丝保持测定装置水平, 垂直于架子安装干燥的漏斗 101, 它的下口用挡板 102 轻微密封。

2) 在漏斗 101 的正下方放置预先清洗干燥的、计量质量精确到 0.1g 的杯 103, 然后将 100.0g 按性能分级的样品轻缓地加入漏斗 101 内。

3) 迅速地将挡板 102 完全打开, 使漏斗 101 内的样品自然落入杯 103 中。样品以块状附着在漏斗 101 时, 预先用玻璃棒将样品搅碎。从杯 103 隆起的部分用玻璃棒 (直径约 8mm、长度约 150mm) 除去, 测量带有样品的杯 103 的质量精确到 0.1g。

然后, 按照下式求出松散容积密度。

$$A = (W_2 - W_1) / V$$

这里,

A: 松散容积密度 (g/ml)

$W_2$ : 含有样品的杯的质量 (g)

$W_1$ : 空杯的质量 (g)

V: 杯的容量 (ml)。

并且, 松散容积密度多被称为容积密度或容积比重, 它们的含义是相同的。

### (13) 流下速度

测定松散容积密度的同时进行测定。具体地说, 在测定上述松散容积密度的操作中的 3) 中, 从迅速完全打开挡板 102 的瞬间开始, 测定全部样品从漏斗 101 中落下完毕的时间。该时间为  $t$  (s), 按照下式求出流下速度。

$$V_e = 100/t$$

这里,

Ve: 流下速度 (g/s)。

#### (14) 紧凑容积密度

用以下方法测定。

1) 向预先充分清洗并干燥的、计量质量精确到 0.1g 的、容量 250ml 的、内径约 38mm 的量筒，利用刮刀添加约 100g 的颗粒状吸水剂，计量带有样品的量筒的质量，利用其差计算样品的质量  $m$  (g)。

2) 将带有样品的量筒放在平坦的实验台上，从约 3mm 的高度进行 100 次轻叩，正确读取样品的体积精确到 1ml。

3) 然后，重复 100 次轻叩，再读取样品的体积，若两次读取的差小于或等于 1ml，采用小的体积  $V$  (ml)，结束试验。

两次读取之差大于 1ml 时，再重复 100 次轻叩，直到连续两次轻叩后测定的体积之差不大于 1ml，否则继续轻叩。

若两次读取的差小于或等于 1ml，采用小的体积  $V$  (ml)，结束试验。按照下式求出紧凑容积密度。

$$P = m/V$$

这里，

P: 紧凑容积密度 (g/ml)。

#### (15) 压缩度

按照下式，由松散容积密度  $A$  (g/ml) 以及紧凑容积密度  $P$  (g/ml) 的值计算压缩度。

$$C = (P - A) / P \times 100$$

这里，

C: 压缩度 (%)。

#### (16) 搅拌阻力

向 RV12 型粘度计 (HAAKE 的产品) 安装 SV2PSt 型转子以及 MV 容器，用刮刀将颗粒状吸水剂 (约 80g) 添加到 MV 容器内，该吸水剂的量应足以完全遮盖转子的阻力测定部分，使转子以 16rpm 旋转。读取旋转开始 1 分钟时的扭矩  $T$  (N·cm)，作为颗粒状吸水剂的搅拌阻力。

参考例 1

在 5500g 的具有 75 摩尔 % 中和率的丙烯酸钠的水溶液(单体浓度 38 重量 %) 中, 溶解 5.9g 二丙烯酸聚乙二醇酯(乙撑氧的平均附加摩尔数 8) 作为反应液。然后, 在氮气环境下使该反应液脱气 30 分钟。然后, 向装有 2 片西格马型叶片和夹套的 10L 不锈钢制双臂型混合机加盖形成反应器, 向该反应容器供给上述反应液。将反应液保持在 30°C 的同时, 用氮气填充该反应器。接着, 在搅拌反应液的同时, 添加 2.46g 过硫酸钠以及 0.10g L-抗坏血酸, 大约 1 分钟后, 开始聚合。然后, 在 30°C ~ 90°C 下进行聚合。开始聚合 60 分钟后, 取出含水凝胶状聚合物。得到的含水凝胶状聚合物的直径被破碎至约 5mm。将该破碎的含水凝胶状聚合物散布在 50 目(网眼尺寸 300  $\mu\text{m}$ ) 的金属丝网上, 在 150°C 下用热风干燥 90 分钟。然后, 使用振动磨粉机粉碎, 再用 20 目(网眼尺寸 850  $\mu\text{m}$ ) 的金属丝网分级, 通过共混, 得到破碎的中间体形式的吸水性树脂 (a)。向 100 份得到的吸水性树脂 (a) 中, 混合由 0.03 份乙二醇缩水甘油醚、0.5 份丙二醇、0.3 份 1,4-丁二醇、3 份水构成的表面交联剂。将上述混合物在 200°C 下加热处理 45 分钟, 得到吸水性树脂 (A)。所得到的 (A) 的  $\sigma\zeta$  为 0.35, D50 为 370  $\mu\text{m}$ , 小于 150  $\mu\text{m}$  的颗粒的比率为 2 重量 %, 可溶性组分的量为 17 重量 %。

吸水性树脂 (A) 的 5 分钟、30 分钟的吸收率, 吸收率的到达率, 2.03kPa、4.83kPa 下的加压下吸收率以及表面张力的测定结果如表 1 所示; 吸湿时的流动性指数、吸湿率、流下时间、PID、PIW 的测定结果如表 2 所示。

### 参考例 2

在设有冷却管、搅拌叶片和使搅拌叶片旋转的电动机的、容量 500ml 的可分式烧瓶中, 添加 14g 丙烯酸、6g 丙烯酸十八烷酯、作为引发剂的 0.1g 的 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 以及作为溶剂的 80g 乙二醇, 完全溶解后作为反应液。然后, 在氮气环境下将该反应液脱气 15 分钟。然后, 在氮气气流下, 向 65°C 的热水浴浸渍含有上述反应液的可分式烧瓶, 搅拌下进行 2 小时聚合反应。2 小时后, 将温度升高到 75°C, 进一步反应 1 小时。之后, 冷却反应液, 得到含有高分子添加剂的溶液 (B-1), 其含有作为高分子添加剂的 20 重量 % 丙烯酸-丙烯酸十八烷酯共聚物。

### 实施例 1

向 100 份参考例 1 中得到的吸水性树脂 (A) 分别添加 1.5 份 (按高分子添加剂计为 0.3 份)、5 份 (按高分子添加剂计为 1 份) 的含有高分子添加剂溶液 (B-1, 20 重量% 乙醇溶液), 并混合, 之后在 60℃ 下进行 3 小时真空干燥, 得到颗粒状吸水剂 (1)、(2)。

得到的颗粒状吸水剂 (1) 以及 (2) 的物质特性如表 1、表 2-1、表 2-2 所示。

### 参考例 3

在设有冷却管、搅拌叶片和使搅拌叶片旋转的电动机的、容量 500ml 的可分式烧瓶中, 添加 10g 丙烯酸、10g 丙烯酸十二烷酯、作为引发剂的 0.1g、2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 以及作为溶剂的 80g 乙二醇, 完全溶解后作为反应液。然后, 在氮气环境下, 将该反应液脱气 15 分钟。然后, 在氮气气流下, 向 65℃ 的热水浸渍含有上述反应液的可分式烧瓶, 搅拌下进行 2 小时聚合反应。2 小时后将温度升高至 75℃, 再反应 1 小时。之后, 冷却反应液, 得到含有高分子添加剂的溶液 (B-2), 其含有作为高分子添加剂的 20 重量% 丙烯酸-丙烯酸十二烷酯共聚物。

### 实施例 2

向 100 份参考例 1 中得到的吸水性树脂 (A) 添加 5 份 (按高分子添加剂计为 1 份) 的含有高分子添加剂的溶液 (B-2, 20 重量% 乙醇溶液), 并混合, 之后在 60℃ 下进行 3 小时真空干燥, 得到颗粒状吸水剂 (3)。得到的颗粒状吸水剂 (3) 的物质特性如表 1、表 2-1、表 2-2 所示。

### 实施例 3

向 100 份参考例 1 中得到的吸水性树脂 (A) 混合 5 份 (按高分子添加剂计为 1 份) 含有高分子添加剂的溶液 (B-2, 20 重量% 乙醇溶液) 以及 0.1 份乙二醇缩水甘油醚的混合溶液, 之后在 120℃ 下进行 3 小时真空干燥, 得到颗粒状吸水剂 (4)。得到的颗粒状吸水剂 (4) 的物质特性如表 1、表 2-1、表 2-2 所示。

### 参考例 4

除所使用的单体用 14g 丙烯酸 2-羟乙酯代替丙烯酸以外, 其它与参考例 2 相同, 含有作为高分子添加剂的 20% 丙烯酸羟乙酯-丙烯酸十八烷酯共聚物

的含有高分子添加剂的溶液 (B-3)。

#### 实施例 4

向 100 份参考例 1 中得到的吸水性树脂 (A) 添加 5 份 (按高分子添加剂计为 1 份) 的含有高分子添加剂的溶液 (B-3, 20 重量% 乙醇溶液), 并混合, 之后在 60℃ 下进行 3 小时真空干燥, 得到颗粒状吸水剂 (5)。得到的颗粒状吸水剂 (5) 的物质特性如表 1、表 2-1、表 2-2 所示。

#### 参考例 5

向设置有冷却管、搅拌叶片和使搅拌叶片旋转的电动机的、容量 500ml 的可分式烧瓶, 添加 16g 丙烯酸、4g 丙烯酸十八烷酯、作为引发剂的 0.1g 的 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 以及作为溶剂的 80g 乙酸乙酯, 完全溶解后作为反应液。然后, 在氮气环境下将该反应液脱气 15 分钟。然后, 在氮气气流下, 向 70℃ 的热水浴浸渍含有上述反应液的可分式烧瓶。从浸渍开始 10 分钟后, 析出聚合生成的聚合物, 因此反应溶液开始变浊, 20 分钟后停止搅拌而进行反应。40 分钟后反应系全体固化。从浸渍开始 3 小时后, 冷却反应溶液, 将反应得到的固化物在真空下 60℃ 干燥 5 小时。干燥后的固体物为细颗粒的聚集体, 用台式粉碎机粉碎, 通过 75 μm 筛进行筛分, 得到高分子添加剂细颗粒 (B-4)。

通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察所得到的颗粒, 结果发现, 颗粒是由直径 1~5 μm 的颗粒组成的直径 5~50 μm 的聚集体。

#### 实施例 5

向 100 份参考例 1 中得到的吸水性树脂 (A) 添加 1 份高分子添加剂细颗粒 (B-4), 混合后得到颗粒状吸水剂 (6)。得到的颗粒状吸水剂 (6) 的物质特性如表 1、表 2-1、表 2-2 所示。

#### 参考例 6

向设有冷却管、搅拌叶片和使搅拌叶片旋转的电动机的、容量 500ml 的可分式烧瓶, 添加 14g 丙烯酸、6g 丙烯酸十二烷酯、作为引发剂的 0.1g 的 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 以及作为溶剂的 80g 乙酸乙酯, 完全溶解后作为反应液。然后, 在氮气环境下将该反应液脱气 15 分钟。然后, 在氮气气流下, 在 70℃ 的热水浴中浸渍含有上述反应液的可分式烧瓶。从浸渍开始 10 分钟后,

析出聚合生成的聚合物，因此反应溶液开始变浊，20 分钟后停止搅拌而进行反应。40 分钟后反应系全体固化。从浸渍开始 3 小时后，冷却，将反应得到的固化物在真空下 60℃干燥 5 小时。干燥后的固体物为细颗粒的聚集体，用台式粉碎机粉碎，通过 75 μm 筛子筛分，得到高分子添加剂细颗粒 (B-5)。

通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察所得到的颗粒，结果发现，颗粒是由直径 1~5 μm 的颗粒组成的直径 5~50 μm 的聚集体。

#### 实施例 6

向 100 份参考例 1 中得到的吸水性树脂 (A) 添加 1 份高分子添加剂微颗粒 (B-5)，混合后得到颗粒状吸水剂 (7)。得到的颗粒状吸水剂 (7) 的物质特性如表 1、表 2-1、表 2-2 所示。

#### 参考例 7

向设置有冷却管、搅拌叶片和使搅拌叶片旋转的电动机的、容量 500ml 的可分式烧瓶，添加 14g 丙烯酸、6g 丙烯酸 2-乙基己基酯、0.15g 亚甲基双丙烯酸胺、作为引发剂的 0.1g、2, 2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 以及作为溶剂的 80g 乙酸乙酯，完全溶解后作为反应液。然后，在氮气环境下将该反应液脱气 15 分钟。然后，在氮气气流下，向 70℃ 的热水浴浸渍含有上述反应液的可分式烧瓶。从浸渍开始 10 分钟后，析出聚合生成的聚合物，因此反应溶液开始变浊。20 分钟后停止搅拌而进行反应。40 分钟后整个反应体系固化。从浸渍开始 3 小时后，冷却反应液。将反应得到的固化物在真空下 60℃干燥 5 小时。干燥后的固体物为细颗粒的聚集体，用台式粉碎机粉碎，通过 75 μm 筛分，得到高分子添加剂细颗粒 (B-6)。

通过扫描电子显微镜 (SEM) 观察所得到的颗粒，结果发现，颗粒是由直径 1~5 μm 的颗粒组成的直径 5~50 μm 的聚集体。

#### 实施例 7

向 100 份参考例 1 中得到的吸水性树脂 (A) 添加 1 份高分子添加剂细颗粒 (B-6)，混合后得到颗粒状吸水剂 (8)。得到的颗粒状吸水剂 (8) 的物质特性如表 1、表 2-1、表 2-2 所示。

#### 参考例 8

向设置有冷却管、搅拌叶片和使搅拌叶片旋转的电动机的、容量 500ml

的可分式烧瓶, 添加 10g 丙烯酸、5g 丙烯酸十八烷酯、5g 甲基丙烯酸十一碳烯基羟基聚乙二醇酯 (NKECONOMER, ML-12G: 新中村化学工业株式会社制造)、作为引发剂的 0.1g 的 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 以及作为溶剂的 80g 乙酸乙酯, 完全溶解后作为反应液。然后, 在氮气环境下将该反应液脱气 15 分钟。然后, 在氮气气流下, 向 65℃ 的热水浴浸渍含有上述反应液的可分式烧瓶, 搅拌下进行 2 小时聚合反应。2 小时后将温度升高至 75℃, 再反应 1 小时。之后, 冷却反应液, 得到含有作为高分子添加剂的 20 重量% 丙烯酸-丙烯酸十八烷基-甲基丙烯酸十一碳烯基羟基聚乙二醇酯共聚物的含有高分子添加剂的溶液 (B-7)。

#### 实施例 8

向 100 份参考例 1 中得到的吸水性树脂 (A) 添加 5 份 (按高分子添加剂计为 1 份) 的含有高分子添加剂溶液 (B-7, 20 重量% 乙醇溶液), 并混合, 之后在 60℃ 下进行 3 小时真空干燥, 得到颗粒状吸水剂 (9)。得到的颗粒状吸水剂 (9) 的物质特性如表 1、表 2-1、表 2-2 所示。

#### 比较参考例 1

向设置有冷却管、搅拌叶片和使搅拌叶片旋转的电动机的、容量 500ml 的可分式烧瓶, 添加 10g 丙烯酸、10g 丙烯酸丁酯、作为引发剂的 0.1g 的 2,2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 以及作为溶剂的 80g 乙酸乙酯, 完全溶解后作为反应液。然后, 在氮气环境下将该反应液脱气 15 分钟。然后, 在氮气气流下, 向 65℃ 的热水浴浸渍含有上述反应液的可分式烧瓶, 搅拌下进行 2 小时聚合反应。2 小时后将温度升高至 75℃, 再反应 1 小时。之后, 冷却反应液, 得到含有 20 重量% 丙烯酸-丙烯酸丁酯共聚物的对比高分子添加剂溶液 (C-1), 用作其分子中的侧链仅具有碳数小于 7 的烃基的对比高分子添加剂。

#### 比较例 1

向 100 份参考例 1 中得到的吸水性树脂 (A) 添加 5 份 (按对比高分子添加剂计为 1 份) 的对比高分子添加剂溶液 (C-1, 20 重量% 乙醇溶液), 并混合, 之后在 60℃ 下进行 3 小时真空干燥, 得到对比颗粒状吸水剂 (CC-1)。得到的对比颗粒状吸水剂 (CC-1) 的物质特性如表 1、表 2-1、表 2-2 所示。

### 比较参考例 2

向设置有冷却管、搅拌叶片和使搅拌叶片旋转的电动机的、容量 500ml 的可分式烧瓶，添加 10g 盐酸丙烯酸二甲基氨乙酯、10g 丙烯酸丁酯、作为引发剂的 0.1g 的 2, 2'-偶氮二异丁腈 (AIBN) 以及作为溶剂的 80g 异丙醇，完全溶解后作为反应液。然后，在氮气环境下将该反应液脱气 15 分钟。然后，在氮气气流下，向 65℃ 的热水浴浸渍含有上述反应液的可分式烧瓶，搅拌下进行 2 小时聚合反应。2 小时后将温度升高至 75℃，再反应 1 小时。之后，冷却反应液，得到含有 20 重量% 丙烯酸-丙烯酸二甲基氨乙酯酯共聚物的对比高分子添加剂溶液 (C-2)，用作其分子中的侧链仅具有碳数小于 7 的烃基的对比高分子添加剂。

### 比较例 2

向 100 份参考例 1 中得到的吸水性树脂 (A) 添加 5 份 (按对比高分子添加剂计为 1 份) 的对比高分子添加剂溶液 (C-2, 20 重量% 异丙醇溶液)，并混合，之后在 60℃ 下进行 3 小时真空干燥，得到对比颗粒状吸水剂 (CC-2)。得到的对比颗粒状吸水剂 (CC-2) 的物质特性如表 1、表 2-1、表 2-2 所示。流下时间由于不能从储料漏斗流下而不能测定。该粉状体流动性差，具有粘着性，可观察到大量附着在容器的粉体。

### 比较例 3

向 100 份比较例 2 中得到的对比吸收剂 (CC-2) 再添加 0.5 份作为添加剂的亲水性二氧化硅细粉体 (Aerogil 200, 初级颗粒的平均粒径 12nm: Nippon Aerogil, Ltd. 制造)，并混合，得到对比颗粒状吸水剂 (CC-3)。得到的对比颗粒状吸水剂 (CC-3) 的物质特性如表 1、表 2-1、表 2-2 所示。

### 比较例 4

向 100 份参考例 1 中得到的吸水性树脂 (A) 添加 1 份作为添加剂的交联型聚丙烯酸聚合物细粉体 (商品名: JUNLON PW-150: 日本纯药株式会社制造: 用 SEM 观察颗粒直径为 5~50 μm: 1 重量% 水溶液粘度 95000cp)，并混合，得到对比颗粒状吸水剂 (CC-4)。得到的对比颗粒状吸水剂 (CC-4) 的物质特性如表 1、表 2-1、表 2-2 所示。

### 比较例 5

向 100 份参考例 1 中得到的吸水性树脂 (A) 添加 1 份作为添加剂的亲水性二氧化硅细粉体 (Aerogil 200 一次颗粒的平均颗粒直径 12nm Nippon Aerogil, Ltd. 制造), 并混合, 得到对比颗粒状吸水剂 (CC-5)。得到的比较颗粒状吸水剂 (CC-5) 的物质特性如表 1、表 2-1、表 2-2 所示。

实施例 1~8 中得到的颗粒状吸水剂 (1)~(9) 以及比较例 1~5 中得到的对比颗粒状吸水剂 (CC-1)~(CC-5) 的 5 分钟、30 分钟吸收率, 5 分钟吸收率的到达率, 2.03kPa、4.83kPa 下的加压下吸收率, 表面张力的测定结果如表 1 所示; 吸湿时的流动性指数、吸湿率、流下时间、PID、PIW、松散容积密度、紧凑容积密度、压缩度的测定结果如表 2-1、表 2-2 所示。

表 1

		GV			AAP1	AAP2	表面张力 (mN/m)
		5 分钟 (g/g)	30 分钟 (g/g)	到达率 (%)	2.03kPa (g/g)	4.83kPa (g/g)	
参比例 1	(A)	25	34	74	31	23	73
实施例 1	(1)	24	34	71	31	23	73
实施例 1	(2)	24	34	68	30	22	74
实施例 2	(3)	24	34	71	31	21	64
实施例 3	(4)	21	32	66	28	21	66
实施例 4	(5)	24	34	71	31	22	75
实施例 5	(6)	24	34	71	31	22	72
实施例 6	(7)	24	34	71	29	21	66
实施例 7	(8)	24	34	71	29	21	55
实施例 8	(9)	24	34	71	29	22	69
比较例 1	(CC-1)	24	34	71	25	12	44
比较例 2	(CC-2)	24	34	71	30	21	33
比较例 3	(CC-3)	24	34	71	26	16	35
比较例 4	(CC-4)	24	34	71	24	11	73
比较例 5	(CC-5)	24	34	71	26	13	73

表 2-1

		流下时间 (sec)	PID (mm)	PIW (g wt × mm)	吸湿率 (wt%)	吸湿时的 流动指数 (wt%)
参比例 1	(A)	10	8	-	12	1
实施例 1	(1)	11	20	14300	10	99
实施例 1	(2)	11	20	9100	8	100
实施例 2	(3)	11	20	39200	10	95
实施例 3	(4)	11	20	34700	10	100
实施例 4	(5)	12	20	19500	9	100
实施例 5	(6)	12	20	12200	10	100
实施例 6	(7)	12	20	45300	10	96
实施例 7	(8)	12	20	47500	10	95
实施例 8	(9)	11	20	11400	9	100
比较例 1	(CC-1)	12	9	-	11	2
比较例 2	(CC-2)	无流动	20	9800	10	60
比较例 3	(CC-3)	15	10	-	10	100
比较例 4	(CC-4)	11	7	-	12	2
比较例 5	(CC-5)	12	7	-	12	100

表 2-2

		松散堆 密 度 (g/ml)	紧凑堆 密 度 (g/ml)	压缩度 (%)	D50(μm)	$\sigma\zeta$	850/150 (%)
参比例 1	(A)	0.65	0.82	21	370	0.35	98.0
实施例 1	(1)	0.69	0.81	15	370	0.36	98.0
实施例 1	(2)	0.70	0.80	13	380	0.37	98.5
实施例 2	(3)	0.68	0.77	12	380	0.37	98.5
实施例 3	(4)	0.68	0.78	13	385	0.38	98.5

实施例 4	(5)	0.70	0.81	14	375	0.37	98.5
实施例 5	(6)	0.72	0.82	12	360	0.34	97.0
实施例 6	(7)	0.71	0.82	13	375	0.35	97.0
实施例 7	(8)	0.71	0.81	12	375	0.35	97.0
实施例 8	(9)	0.72	0.81	11	375	0.37	98.5
比较例 1	(CC-1)	0.66	0.82	19	375	0.35	97.0
比较例 2	(CC-2)	0.65	0.82	21	400	0.40	99.0
比较例 3	(CC-3)	0.63	0.79	20	370	0.35	98.0
比较例 4	(CC-4)	0.68	0.84	19	370	0.35	97.0
比较例 5	(CC-5)	0.62	0.77	19	370	0.35	98.0

#### 合成例 1: 吸水性树脂的合成

将 48.5 重量% 苛性钠水溶液设定成 4.95g/秒的流量, 将丙烯酸设定成 6.12g/秒的流量, 将 30 重量% 聚乙二醇二丙烯酸酯 (数平均分子量 523) 水溶液 (I) 设定成 0.0672g/秒的流量, 将 0.989 重量份的 2-羟甲基-2-甲基丙基甲酮和 1.08 重量份的二亚乙基三胺五乙酸三钠溶解于 97.9 重量份的 20 重量% 丙烯酸水溶液的溶液 (II) 设定成 0.0758g/秒的流量, 将水设定成 5.23g/秒的流量, 连续地向搅拌器供给, 从而混合这些组分。这时的单体水溶液的温度为 95℃。再以 0.223g/秒的流量添加 3 重量% 过硫酸钠水溶液, 向保温约 100℃的、以 1.7m/分的速度移动的、有效长度 (单体供给口到带末端的距离) 3.2m 的环带上, 以 4.9mm 的物料厚度连续供给。使带上供给的单体水溶液迅速聚合, 散发水蒸气的同时溶胀, 从聚合开始约 1 分钟后开始收缩。在带末端回收收缩后的含水聚合物, 导入绞肉机, 连续地切碎。将切碎后的含水聚合物用调温至 180℃的热风干燥机干燥 40 分钟后, 用辊压机粉碎。然后, 将粉碎物用网眼尺寸 850 μm 的 JIS 标准筛和网眼尺寸 150 μm 的 JIS 标准筛进行分级, 得到通过 850 μm 筛而不通过 150 μm 筛的吸水性树脂 (原料聚合物)。

#### 实施例 9

向 100 重量份的上述合成例 1 中得到的吸水性树脂的粉状体, 混合由 0.34 重量份的 1,4-丁二醇、0.56 重量份的丙二醇、3.0 重量份的水、0.0010 重量份

的聚氧乙烯(20)山梨糖醇酐单硬脂酸酯(花王(株)制造)的混合液构成的表面交联剂。然后,将混合物在210℃下加热处理30分钟,得到表面交联的颗粒状吸水剂(10)。颗粒状吸水剂(10)的物质特性如表3所示。

#### 实施例10

除了将聚氧乙烯(20)山梨糖醇酐单硬脂酸酯的量改为0.0015重量份以外,进行与上述实施例9相同的操作,得到颗粒状吸水剂(11)。颗粒状吸水剂的物质特性如表3所示。

#### 实施例11

除了将聚氧乙烯(20)山梨糖醇酐单硬脂酸酯的量改为0.0020重量份以外,进行与上述实施例9相同的操作,得到颗粒状吸水剂(12)。颗粒状吸水剂的物质特性如表3所示。

#### 实施例12

除了将聚氧乙烯(20)山梨糖醇酐单硬脂酸酯的量改为0.0050重量份以外,进行与上述实施例9相同的操作,得到颗粒状吸水剂(13)。颗粒状吸水剂的物质特性如表3所示。

#### 实施例13

除了将聚氧乙烯(20)山梨糖醇酐单硬脂酸酯的量改为0.010重量份以外,进行与上述实施例9相同的操作,得到颗粒状吸水剂(14)。颗粒状吸水剂的物质特性如表3所示。

#### 比较例6

向100重量份的上述合成例1中得到的吸水性树脂的粉状体,混合由0.34重量份的1,4-丁二醇、0.56重量份的丙二醇、3.0重量份的水的混合液构成的表面交联剂。然后,将混合物在210℃下加热处理30分钟,得到表面交联的对比颗粒状吸水剂(CC-6)。对比颗粒状吸水剂(CC-6)的物质特性如表3所示。

#### 实施例13

除了将聚氧乙烯(20)山梨糖醇酐单硬脂酸酯的量改为0.015重量份以外,进行与上述实施例9相同的操作,得到对比颗粒状吸水剂(CC-7)。对比颗粒状吸水剂(CC-7)的物质特性如表3所示。

表 3

	实施例					比较例	
	9	10	11	12	13	6	7
颗粒状吸水剂	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(CC-6)	(CC-7)
表面活性剂的量(重量份)	0.0010	0.0015	0.0020	0.0050	0.010	-	0.015
表面张力(mN/m)	72.5	73.0	71.0	61.4	58.4	72.5	52.7
CRC1(g/g)	30	30	31	31	31	30	31
AAP2(g/g)	26	25	25	25	24	25	24
SFC ( $10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ )	43	45	42	42	39	45	39
重均粒径( $\mu\text{m}$ )	430	440	420	420	400	430	430
对数标准偏差	0.37	0.35	0.38	0.38	0.36	0.37	0.37
松散容积密度(g/ml)	0.60	0.64	0.67	0.67	0.68	0.59	0.68
流速(g/s)	8.7	9.0	8.7	8.8	8.9	7.6	9.0
紧凑容积密度(g/ml)	0.73	0.72	0.73	0.72	0.73	0.73	0.73
压缩度(%)	17	11	8	6	7	20	6
搅拌阻力(N*cm)	0.36	0.35	0.23	0.21	0.20	0.39	0.20
PIW (g wt x mm)	37400	24200	7900	8500	7800	-	7400
PID (mm)	20	20	20	20	20	9	20
850/150 $\mu\text{m}$ (%)	100	100	100	100	100	100	100

## 合成例 2: 吸水性树脂的合成

在安装了2片西格马型叶片和夹套的内部容积10L的不锈钢制双臂型混合

机中，向具有 71.3 摩尔 % 中和率的丙烯酸钠的水溶液，溶解 0.10 摩尔 % 的聚乙二醇二丙烯酸酯作为反应液。然后，用氮气将该反应液脱气 30 分钟。接着，向反应液边搅拌边添加 10 重量 % 过硫酸钠水溶液以及 0.1 重量 % L-抗坏血酸水溶液，约 1 分钟后开始聚合。在粉碎所产生的凝胶的同时，聚合进行至 20 - 95 % 的程度。在聚合 20 分钟时，取出生成的凝胶状的含水聚合物。得到的含水凝胶状聚合物被切碎成直径约小于等于 5mm。

将该切碎的含水聚合物在 170℃ 下热风干燥 50 分钟。将干燥聚合物用辊压机粉碎，再用网眼尺寸 850 μm 的 JIS 标准筛和网眼尺寸 150 μm 的 JIS 标准筛进行分级，得到通过 850 μm 筛而不通过 150 μm 筛的原料聚合物的粉体。向 100 重量份得到的原料聚合物的粉体混合由 0.5 重量份的 1,4-丁二醇、1.0 重量份的丙二醇、3.0 重量份的水的混合液构成的表面交联剂。然后，将混合物在 210℃ 下加热处理 30 分钟，得到表面交联的吸水性树脂。

#### 实施例 14

将 100g 上述合成例 2 中得到的吸水性树脂以及 0.6mg 硬脂酸锌放入 500ml 的塑料容器中，通过振荡塑料容器而混合上述物质，得到颗粒状吸水剂 (15)。根据 JIS K3362 测定得到的颗粒状吸水剂 (15) 的松散容积密度。而且还测定颗粒状吸水剂的吸水特性 (CRC2、AAP1、SFC)。结果如表 4 所示。

#### 实施例 15

除上述硬脂酸锌的量改为 0.15mg 以外，进行与上述实施例 14 相同的操作，得到颗粒状吸水剂 (16)。而且，与实施例 14 相同地，测定得到的颗粒状吸水剂 (16) 的松散容积密度以及吸水特性 (CRC2、AAP1、SFC)。结果如表 4 所示。

#### 比较例 8

针对 100g 上述合成例 2 中得到的吸水性树脂，不向其中添加硬脂酸锌，进行其它的与上述实施例 14 相同的操作，得到比较颗粒状吸水剂 (cc-8)。而且，与实施例 14 相同地，测定比较颗粒状吸水剂 (cc-8) 的松散容积密度以及吸水特性 (CRC2、AAP1、SFC)。结果如表 4 所示。

#### 实施例 16

将 100g 上述合成例 2 中得到的吸水性树脂以及 1mg 芥酸铵放入不锈钢制

烧杯中，在 150℃ 的对流式干燥机中放置 5 分钟。取出烧杯，插入温度计测定温度约为 75℃。测温后缓慢的振荡以进行混合。放置冷却直到室温，得到颗粒状吸水剂 (17)。根据 JIS K3362 测定得到的颗粒状吸水剂 (17) 的松散容积密度。而且，还测定颗粒状吸水剂 (17) 的吸水特性 (CRC2、AAP1、SFC)。结果如表 4 所示。

#### 比较例 9

针对 100g 上述合成例 2 中得到的吸水性树脂，不添加芥酸铵，进行与实施例 16 相同的操作，得到比较颗粒状吸水剂 (cc-9)。然后，与实施例 16 相同地，测定比较颗粒状吸水剂 (cc-9) 的松散容积密度以及吸水特性 (CRC2、AAP1、SFC)。结果如表 4 所示。

并且，关于分别针对上述实施例 14~16 以及比较例 8、9 得到的颗粒状吸水剂，测定 PID、PIW、表面张力。其测定结果如表 4 所示。

表 4

	实施例			对比例	
	14	15	16	8	9
颗粒状吸水剂	(15)	(16)	(17)	(cc-8)	(cc-9)
吸水性树脂的量 (g)	100	100	100	100	100
粉末状润滑剂 类型	硬脂酸锌	硬脂酸锌	芥酸铵	/	/
含量 (mg)	0.6	1.5	1.0	/	/
松散体积密度 (体积比重) (g/ml)	0.70	0.72	0.70	0.67	0.66
流下速度 (g/s)	/	/	11.4	/	10.2
吸收性 (CRC1) (g/g)	30	30	31	30	31
加压下的吸收性 (AAP2) (g/g)	25	26	25	25	25

生理盐水流动传导性 (SFC) ( $10^{-7} * \text{cm}^3 * \text{s} * \text{g}^{-1}$ )	42	39	40	40	43
PIW (g wt*mm)	22400	8100	1350	/	/
PID (mm)	20	20	20	7	7
表面张力 (mN/m)	73	73	72	74	73
紧凑容积密度 (g/ml)	0.82	0.83	0.83	0.83	0.82
可压缩率 (%)	15	12	16	19	20
850/150 $\mu\text{m}$ (%)	100	100	100	100	100

### 实施例 17

#### <吸水性物品的制造>

评价用吸水性物品通过下述方法制造。

首先，50 重量份上述实施例 1 中得到的颗粒状吸水剂 (1) 和 50 重量份的木材粉碎纸浆用搅拌器进行干式混合。然后，使用形成有 400 网眼 (开口大小  $38 \mu\text{m}$ ) 的金属丝网筛，以形成有空气的方式，使所得到的混合物沉积下来，由此形成尺寸  $120\text{mm} \times 400\text{mm}$  的卷筒纸。然后，用  $2\text{kg}/\text{cm}^2$  ( $196.14\text{kPa}$ ) 的压力挤压该卷筒纸 60 秒，得到秤量约为  $500\text{g}/\text{m}^2$  的吸水体。接着，不透液性的聚丙烯构成的底部薄片 (不透液薄片)、吸收剂核心以及由透液性聚丙烯构成的透液顶部薄片，按照该顺序采用双面带相互粘结在一起，安装 2 个所谓带扣在该粘结后的物体上，得到吸水性物品 (纸尿布)。

#### <吸水性物品的性能评价>

使上述吸水性物品的顶部薄片处于上部，放置在水平实验台上，在无皱的伸展状态下用粘结带固定吸水性物品的四角。接着，在其上放置 20 网眼 (开口  $850 \mu\text{m}$ ) 的金属纱网 ( $140\text{mm} \times 140\text{mm}$ )，然后设置一丙烯酸板，在该丙烯酸板中心部位设置有直径  $70\text{mm}$ 、高  $50\text{mm}$  的圆筒，以便从中心部位倒入液体。并且，所使用的丙烯酸板的质量为  $1.5\text{kg}$ 。接着，在丙烯酸板上且在圆筒的两侧分别设置 1 个 (共 2 个)  $4.25\text{kg}$  的压铁。丙烯酸板的质量和压铁的质量合计为  $10\text{kg}$ ，吸水体的荷重达到  $2.06\text{kPa}$ 。在该状态下，一次从圆筒投入 0.9 重量%氯化钠水

溶液（生理盐水）75ml，测定直到圆筒中无液体的时间。该时间定义为液吸收时间。放置1小时后，重复同样的操作，进行4次液体投入，测定第1~4次的液体投入时间。第4次的液体投入之后1小时后，迅速撤走压铁、丙烯酸、金属纱网。继续装载明确质量的、尺寸140mm×400mm的一套30张纸巾，平坦的丙烯酸板，2个10kg的压铁。1分钟后，测定除压铁以外，纸巾的质量，并测定纸巾的质量变化，以测定返湿量。

第1次至第4次的液投入时间越短，吸水性物品越好。而且，返湿量越少，吸水性能越好。

#### 比较例10

对于上述比较例1中得到的比较颗粒状吸水剂（CC-1），通过与上述实施例17相同的操作，制成吸水性物品，评价性能。

#### 比较例11

对于上述比较例5中得到的比较颗粒状吸水剂（CC-5），通过与上述实施例17相同的操作，制成吸水性物品，评价性能。

分别对上述实施例17以及上述比较例10、11中得到的吸水性物品进行评价的结果如表5所示。

表5

	实施例17	对比例10	对比例11
吸收剂	颗粒状吸水剂(1)	对比颗粒状吸水剂(cc-1)	对比颗粒状吸水剂(cc-5)
第一次液体倾注时间(sec)	4	4	4
第二次液体倾注时间(sec)	17	16	16
第三次液体倾注时间(sec)	22	27	22
第四次液体倾注时间(sec)	22	27	22

返湿量(g)	12	18	16
--------	----	----	----

上述具体实施方式和实施例仅仅是为了说明本发明的技术细节，不应理解为是对本发明的限定，在本发明的主旨和以下记载的权利要求范围内，可以进行各种变更而实施。

#### 产业上的可利用性

本发明的吸收剂吸湿时的流动性好，由于显示了优良的吸收特性和容积密度，可以作为各种吸收物品使用。具体地可以适用于：从近年显著增长的成人用纸尿裤到儿童用尿布、月经带、所谓失禁衬垫、创伤保护材料、创伤治疗材料等卫生材料（体液吸收物品）；宠物尿液吸收物品；工程材料，例如，建筑材料、工程保水材料、阻水材料、包装材料等；厨房用品，例如，水滴吸收剂、保鲜材料、保冷材料等；各种工业用物品，例如，油水分离材料、结露防止剂、凝固剂等；农园艺用物品，例如，植物、土壤等保水材料等。使用本发明的颗粒状吸水剂时，由于尿等的返回量小，吸水后也有显著的干爽感，可以降低使用吸收物品的人及看护人的负担。

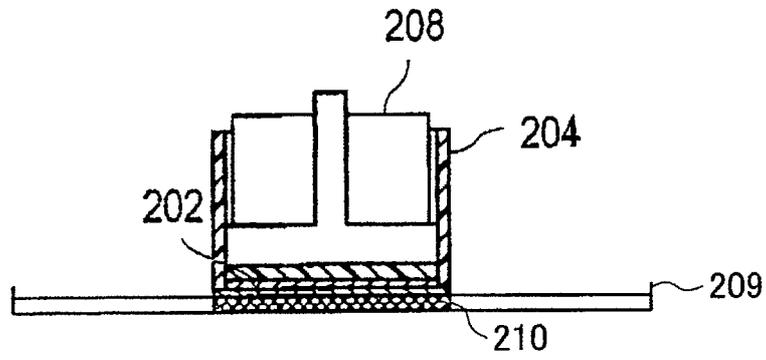


图 1

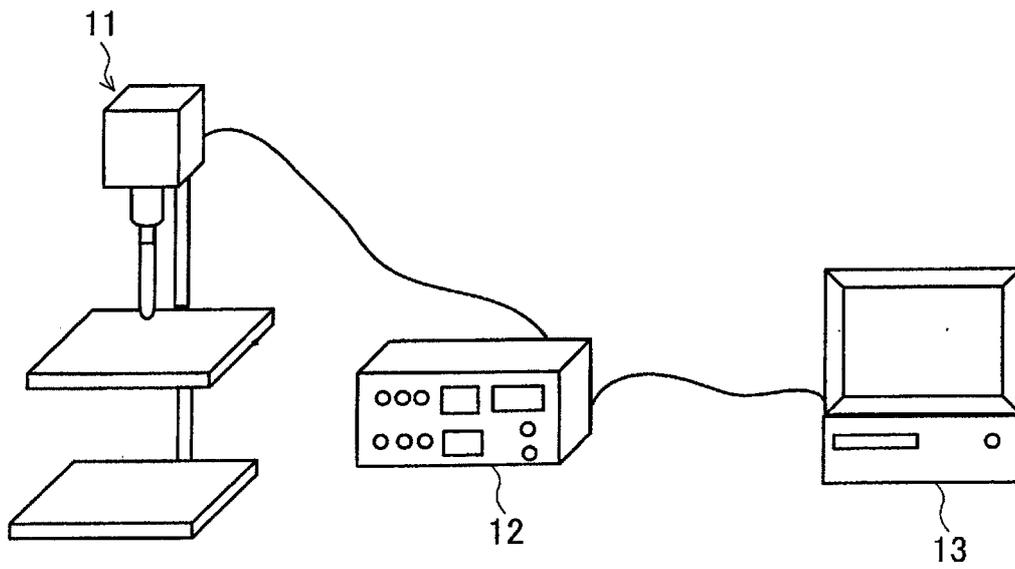


图 2

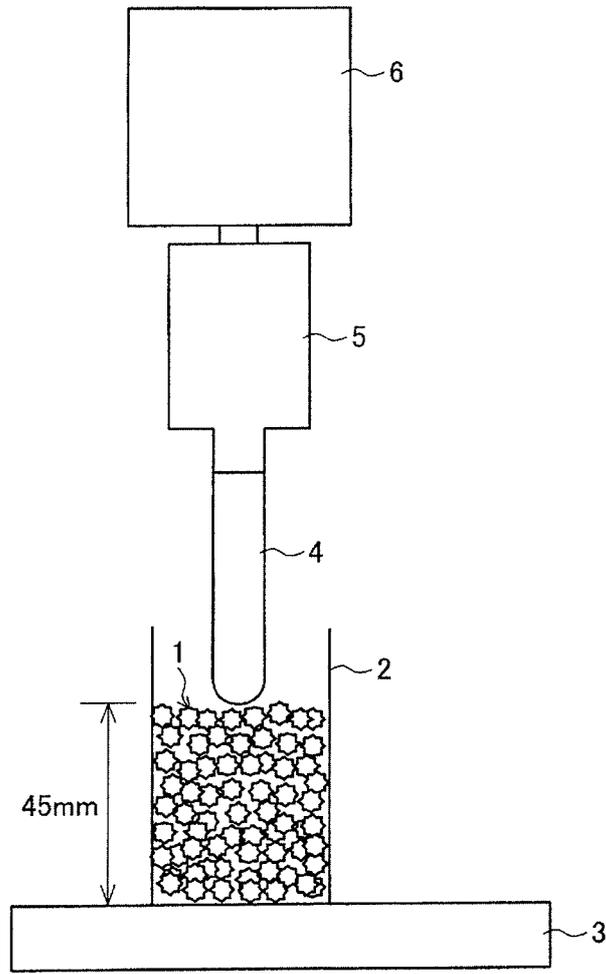


图 3

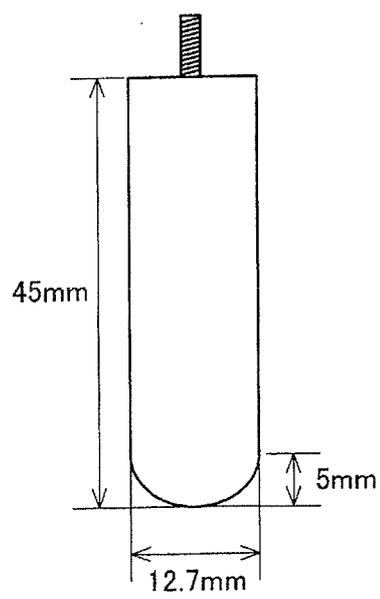


图 4

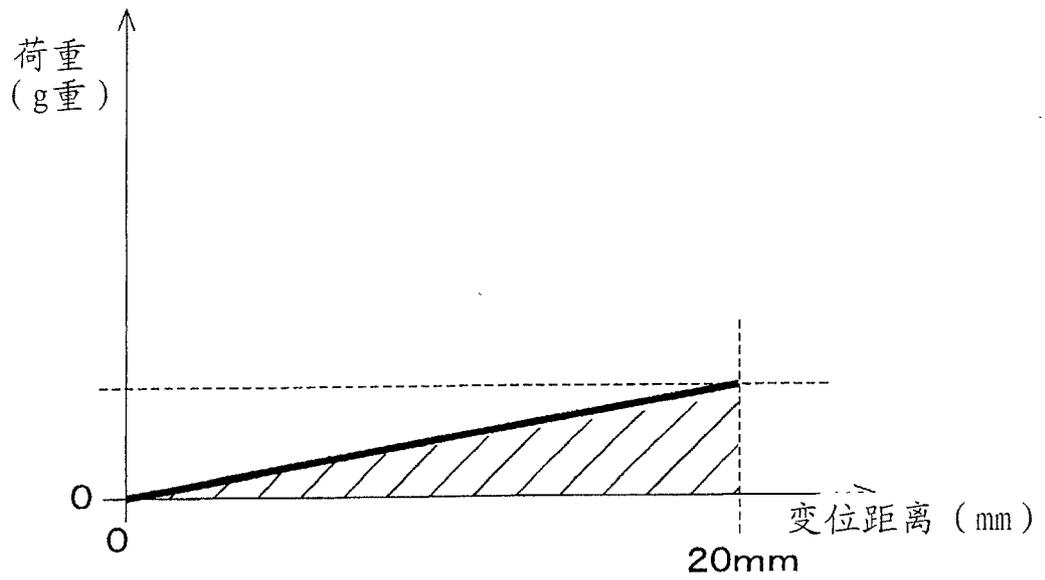


图 5

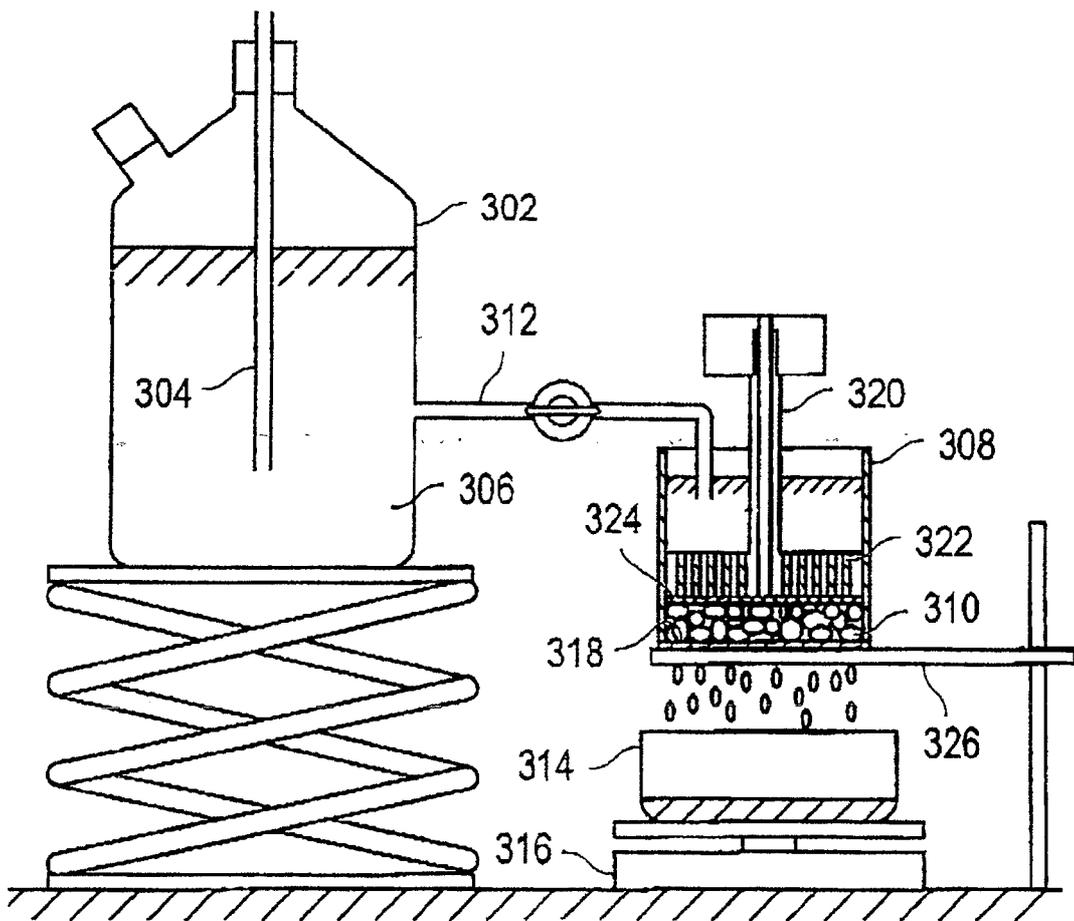


图 6

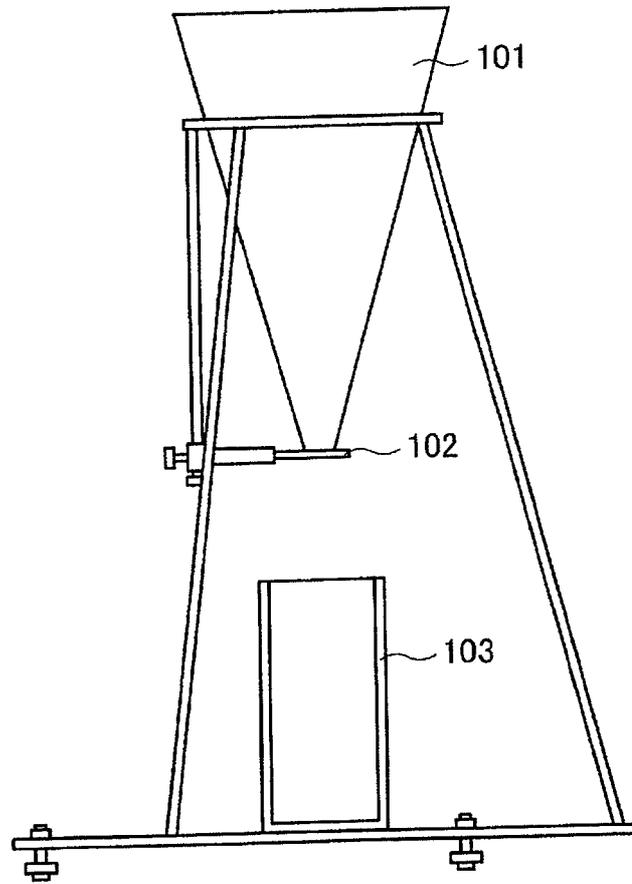


图 7a

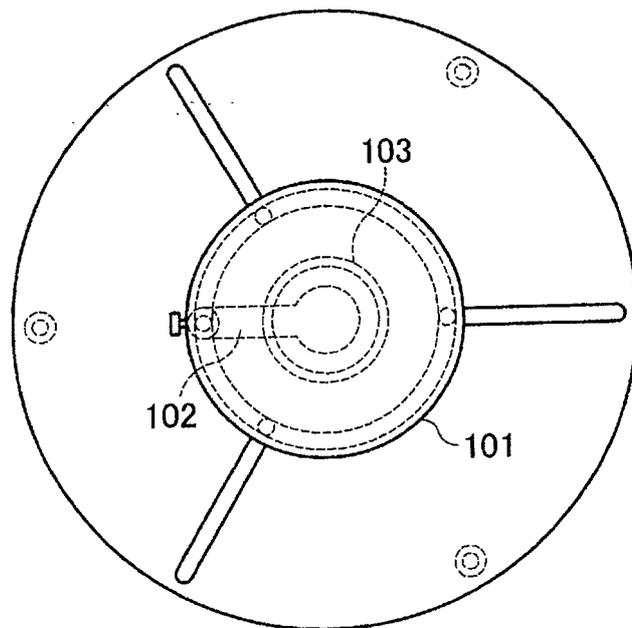


图 7b