

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号

特許第7016798号

(P7016798)

(45)発行日 令和4年2月7日(2022.2.7)

(24)登録日 令和4年1月28日(2022.1.28)

(51)国際特許分類

F I

B 0 1 J 20/26 (2006.01)

B 0 1 J 20/26 D

B 0 1 J 20/28 (2006.01)

B 0 1 J 20/28 Z

B 0 1 J 20/30 (2006.01)

B 0 1 J 20/30

C 0 8 F 220/06 (2006.01)

C 0 8 F 220/06

C 0 8 J 3/12 (2006.01)

C 0 8 J 3/12 A

請求項の数 1 (全70頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2018-508102(P2018-508102)

(86)(22)出願日 平成29年3月28日(2017.3.28)

(86)国際出願番号 PCT/JP2017/012751

(87)国際公開番号 WO2017/170604

(87)国際公開日 平成29年10月5日(2017.10.5)

審査請求日 平成30年12月5日(2018.12.5)

審判番号 不服2020-17925(P2020-17925/J
1)

審判請求日 令和2年12月28日(2020.12.28)

(31)優先権主張番号 特願2016-63762(P2016-63762)

(32)優先日 平成28年3月28日(2016.3.28)

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

(31)優先権主張番号 特願2016-194920(P2016-194920)

(32)優先日 平成28年9月30日(2016.9.30)

最終頁に続く

(73)特許権者 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1
号

(74)代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

(74)代理人 100113413

弁理士 森下 夏樹

(74)代理人 100118371

弁理士 ▲駒▼谷 剛志

(74)代理人 100181674

弁理士 飯田 貴敏

(74)代理人 100181641

弁理士 石川 大輔

(74)代理人 230113332

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 吸水剤の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

アクリル酸（塩）を含む単量体水溶液の重合工程、乾燥工程、および表面架橋工程を含み、
 該アクリル酸（塩）を含む単量体水溶液の重合工程がキレート剤の存在下で重合する工程
 を含み、該乾燥工程の後に、キレート剤を添加する工程をさらに含み、

水溶液の重合反応中の温度ピークが85℃以上であり、

重合工程における内部架橋剤の量が単量体全体に対して0.001～0.075モル%以
 下であり、

単量体水溶液中の単量体成分の濃度が39重量%以上45重量%以下であり、

表面架橋工程における加熱温度が100～200℃であり、

表面架橋工程における加熱時間が30～60分間である製造方法により得られる遠心分離
 機保持容量（CRC）が31g/g以上である吸水剤の吸液後のべたつきを低減する方法
 であって、

該乾燥工程の前にα-ヒドロキシカルボン酸（塩）を添加する工程を含み、かつ、α-
 ヒドロキシカルボン酸（塩）の量がアクリル酸（塩）に対して0.05～1.0モル%で
 ある、方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸水剤の製造方法に関する。より具体的には、本発明は、高い吸水倍率を有す

る吸水剤において、衛生材料として使用する際の吸液後のべたつきを低減できる吸水剤の製造方法を提供する。本発明はまた、吸水剤の触感を改善する成分および用途に関する。さらに本発明は、強耐尿性と耐経時着色性を両立した吸水剤及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

吸水剤の製造工程において、特定の添加物を添加することにより、吸水剤の性能が改善されることが知られている。

【0003】

特許文献1（特許第5415256号公報）は、重合時にリンゴ酸を添加することにより、経時着色が改善することを開示する。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特許第5415256号公報

【発明の概要】

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、吸水剤の製造工程において、乾燥工程前に α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を添加することで、衛生材料として使用する際に、表面の不織布を透過した吸水剤の可溶成分のべたつき、不快感を改善した吸水剤を提供する。吸水剤の吸収倍率の向上は、通常、架橋点の数（密度）を減らすことにより達成される。架橋点が減少することにより、（架橋によって形成される）ポリマーネットワークに結合されないポリマー成分の重量平均分子量が増大すると考えられ、触感の悪化（べたつき）が生じると考えられる。吸水剤の製造工程において、乾燥工程前に α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を添加することにより、吸水剤が吸液して膨潤した際に溶出する可溶分の分子量を低減できることを見出し、その結果、紙オムツ等実使用時の不快感につながるべたつきを低減できることを見出した。

【0006】

さらに本発明者らは、鋭意検討をした結果、アクリル酸（塩）を含む単量体水溶液を α -ヒドロキシカルボン酸（塩）の存在下に重合し、重合後に行われる工程の少なくとも1つが、キレート剤の存在下で行われることにより、強耐尿性と耐経時着色性を両立した吸水剤を製造できることを見出した。

【0007】

本発明は、また、以下の項目を提供する。

【0008】

（項目1）アクリル酸（塩）を含む単量体水溶液の重合工程、乾燥工程、および表面架橋工程を含む、遠心分離機保持容量（CRC）が30 g/g以上である吸水剤の製造方法であって、該乾燥工程の前に α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を添加する工程を含む、方法。

【0009】

（項目2）前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）は、前記重合工程の前、間または後に添加される、上記項目に記載の方法。

【0010】

（項目3）前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）は、前記重合工程の前または間に添加される、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0011】

（項目4）前記重合工程の後で前記乾燥工程の前に、ゲル粉碎工程をさらに含む、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0012】

（項目5）前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）は、前記ゲル粉碎工程の前または間に添加される、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0013】

10

20

30

40

50

(項目6) 添加される前記 α -ヒドロキシカルボン酸(塩)の量は、前記アクリル酸(塩)に対して0.010~4.0モル%である、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0014】

(項目7) 前記 α -ヒドロキシカルボン酸(塩)は、リンゴ酸(塩)および乳酸(塩)からなる群から1つ以上選択される、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0015】

(項目8) 前記 α -ヒドロキシカルボン酸(塩)は、リンゴ酸(塩)である、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0016】

(項目9) 前記吸水剤の表面架橋前の遠心分離機保持容量(CRC)が34g/gより大きい、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

10

【0017】

(項目10) 前記吸水剤の可溶分量が10重量%以上30重量%以下である、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0018】

(項目11) 前記吸水剤の可溶分子量が200,000ダルトン以上700,000ダルトン以下である、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0019】

(項目12) 前記吸水剤の製造後に生じる微粉の再利用工程をさらに含む、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

20

【0020】

(項目13) 前記乾燥工程は、好ましくは120~250℃、より好ましくは150~200℃で、好ましくは5~120分、より好ましくは10~90分、さらに好ましくは15~60分、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、流動層乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒との共沸脱水による乾燥、高温の水蒸気を利用した高湿乾燥からなる群より選択される少なくとも1つの乾燥手順を実施する工程を含む、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0021】

(項目14) 前記重合工程における前記単量体水溶液の重合反応時のピーク温度が85℃以上である、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

30

【0022】

(項目15) 前記乾燥工程の後に、キレート剤を添加する工程をさらに含む、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0023】

(項目16) 前記キレート剤は、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、トリエチレントトラミン六酢酸、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸、ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、エチレンジアミン-2-プロピオン酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン二酢酸、3-ヒドロキシ-2,2-イミノジコハク酸、イミノジコハク酸、メチルグリシン二酢酸、エチレンジアミン-N,N'-ジ(メチレンホスフィン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスフィン酸)、ニトリロ酢酸- α -ジ(メチレンホスフィン酸)、ニトリロジ酢酸-(メチレンホスフィン酸)、ニトリロ酢酸- β -プロピオン酸-メチレンホスホン酸、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、シクロヘキサジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン-N,N'-ジ酢酸-N,N'-ジ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン-N,N'-ジ(メチレンホスホン酸)、ポリメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデンジホスホン酸、エチレンジアミン-N,N'-ジ(メチレンホスフィン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスフィン酸)

40

50

)、ニトリロ酢酸－ジ(メチレンホスフィン酸)、ニトリロジ酢酸－(メチレンホスフィン酸)、ニトリロ酢酸－β－プロピオン酸－メチレンホスホン酸、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、シクロヘキサンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン－N,N'－ジ酢酸－N,N'－ジ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン－N,N'－ジ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)(EDTMP)、ポリメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、および1－ヒドロキシエチリデンジホスホン酸ならびにその塩からなる群から選択される、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0024】

(項目17)前記キレート剤は、ジエチレントリアミン五酢酸もしくはその塩(DTPA)、またはエチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)もしくはその塩(EDTMP)である、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0025】

(項目18)前記乾燥工程の後に、吸湿流動性改善剤として、二酸化ケイ素、リン酸塩、またはハイドロタルサイトからなる群から選択される少なくとも1つを添加する工程をさらに含む、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0026】

(項目19)前記吸水剤は吸液後のべたつきが低減したものである、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0027】

(項目20)前記吸水剤の可溶分分子量が8%以上低減される、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0028】

(項目21)表面架橋されたポリアクリル酸(塩)系吸水剤であって、該吸水剤内部にα－ヒドロキシカルボン酸(塩)を含み、遠心分離機保持容量(CRC)が30g/g以上である、ポリアクリル酸(塩)系吸水剤。

【0029】

(項目22)前記吸水剤の可溶分分子量が200,000ダルトン以上700,000ダルトン以下である、上記項目に記載の吸水剤。

【0030】

(項目23)前記α－ヒドロキシカルボン酸(塩)の量は、原料のアクリル酸(塩)に対して0.010～4.0モル%である、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

【0031】

(項目24)前記α－ヒドロキシカルボン酸(塩)は、リンゴ酸(塩)および乳酸(塩)からなる群から1つ以上選択される、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

【0032】

(項目25)前記α－ヒドロキシカルボン酸(塩)は、リンゴ酸(塩)である、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

【0033】

(項目26)前記吸水剤の表面架橋前の遠心分離機保持容量(CRC)が34g/gより大きい、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

【0034】

(項目27)前記吸水剤の可溶分量が10重量%以上30重量%以下である、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

【0035】

(項目28)前記吸水剤は吸液後のべたつきが低減したものである、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

【0036】

(項目29)前記吸水剤の可溶分分子量が8%以上低減される、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

10

20

30

40

50

【0037】

(項目30) 上記項目のいずれか1項に記載の方法で得られた吸水剤。

【0038】

(項目31) 上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤を含む吸収体。

【0039】

(項目32) 上記項目のいずれか1項に記載の吸収体を含む衛生物品。

【0040】

(項目33) α -ヒドロキシカルボン酸(塩)を含む、吸水剤の可溶分分子量を低減させるための組成物。

【0041】

(項目34) α -ヒドロキシカルボン酸(塩)を含む、吸液後の吸水剤のべたつきを低減させるための組成物。

【0042】

(項目35) α -ヒドロキシカルボン酸(塩)を含む、吸液膨潤時の吸水剤の可溶分の粘度を低減させるための組成物。

【0043】

(項目36) 前記吸水剤は、ポリアクリル酸(塩)系吸水剤である、上記項目のいずれか1項に記載の組成物。

【0044】

(項目37) 前記 α -ヒドロキシカルボン酸(塩)は、リンゴ酸(塩)および乳酸(塩)からなる群から1つ以上選択される、上記項目のいずれか1項に記載の組成物。

【0045】

(項目38) 前記 α -ヒドロキシカルボン酸(塩)は、リンゴ酸(塩)である、上記項目のいずれか1項に記載の組成物。

【0046】

(項目39) 吸水剤の可溶分分子量を低減させるための、 α -ヒドロキシカルボン酸(塩)の使用。

【0047】

(項目40) 吸液後の吸水剤のべたつきを低減させるための、 α -ヒドロキシカルボン酸(塩)の使用。

【0048】

(項目41) 吸液膨潤時の吸水剤の可溶分の粘度を低減させるための、 α -ヒドロキシカルボン酸(塩)の使用。

【0049】

(項目42) 前記吸水剤は、ポリアクリル酸(塩)系吸水剤である、上記項目のいずれか1項に記載の使用。

【0050】

(項目43) 前記 α -ヒドロキシカルボン酸(塩)は、リンゴ酸(塩)および乳酸(塩)からなる群から1つ以上選択される、上記項目のいずれか1項に記載の使用。

【0051】

(項目44) 前記 α -ヒドロキシカルボン酸(塩)は、リンゴ酸(塩)である、上記項目のいずれか1項に記載の使用。

【0052】

(項目45) 吸水剤の可溶分分子量を低減させる方法であって、該方法は重合により吸水剤を形成し得るアクリル酸(塩)を含む単量体水溶液の重合、重合により得られる含水ゲルの乾燥、および乾燥により得られる吸水性樹脂粉末の表面架橋により、遠心分離機保持容量(CRC)が30g/g以上である吸水剤を製造する工程を含み、該方法は、該乾燥の前に α -ヒドロキシカルボン酸(塩)を添加する工程を含む、方法。

【0053】

(項目46) 吸液後の吸水剤のべたつきを低減させる方法であって、該方法は重合により

10

20

30

40

50

吸水剤を形成し得るアクリル酸（塩）を含む単量体水溶液の重合、重合により得られる含水ゲルの乾燥、および乾燥により得られる吸水性樹脂粉末の表面架橋により、遠心分離機保持容量（CRC）が30 g/g以上である吸水剤を製造する工程を含み、該方法は、該乾燥の前に α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を添加する工程を含む、方法。

【0054】

（項目47）吸液膨潤時の吸水剤の可溶分の粘度を低減させる方法であって、該方法は重合により吸水剤を形成し得るアクリル酸（塩）を含む単量体水溶液の重合、重合により得られる含水ゲルの乾燥、および乾燥により得られる吸水性樹脂粉末の表面架橋により、遠心分離機保持容量（CRC）が30 g/g以上である吸水剤を製造する工程を含み、該方法は、該乾燥の前に α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を添加する工程を含む、方法。

10

【0055】

（項目48）前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）は、リンゴ酸（塩）および乳酸（塩）からなる群から1つ以上選択される、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0056】

（項目49）前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）は、リンゴ酸（塩）である、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0057】

（項目A1）ポリアクリル酸（塩）系で構成される吸水剤であって、該吸水剤1 gをL-アスコルビン酸200 ppmおよび2価の鉄イオン0.4 ppmを含む生理食塩水（0.9%塩化ナトリウム水溶液）で構成される劣化液25 mlに投入し、37℃16時間置いた後、生理食塩水を加えて液全量を200 gとして10分間攪拌した後に抽出されるFe/L-as劣化可溶分が35重量%以下であり、さらに、着色促進試験後のYI値が26以下である吸水剤。

20

【0058】

（項目A2）キレート剤と α -ヒドロキシカルボン酸（塩）とを有効量で含む、上記項目に記載の吸水剤。

【0059】

（項目A3）前記キレート剤を、0.001~1.0重量%含み、前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を、0.02~1.5重量%含む、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

30

【0060】

（項目A4）着色促進試験後のYI値が25以下である、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

【0061】

（項目A5）粒子形状が不定形破碎状である、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

【0062】

（項目A6）表面張力が65 [mN/m]以上である、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

【0063】

（項目A7）遠心分離機保持容量（CRC）が30 g/g以上である、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

40

【0064】

（項目A8）中和率が均一である、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

【0065】

（項目A9）前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）は、乳酸、グリコール酸、リンゴ酸、グリセリン酸、酒石酸、クエン酸、イソクエン酸、メバロン酸、キナ酸、シキミ酸、サリチル酸、クレオソート酸、バニリン酸、シリング酸、レソシル酸、ピロカテク酸、プロトカテク酸、ゲンチジン酸、オルセリン酸、マンデル酸および没食子酸からなる群から選択される、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

【0066】

50

(項目 A 1 0) 前記キレート剤は、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸 (D T P A)、トリエチレンテトラミン六酢酸、trans-1, 2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸、ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、エチレンジアミン-2-プロピオン酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン二酢酸、3-ヒドロキシ-2, 2-イミノジコハク酸、イミノジコハク酸、メチルグリシン二酢酸、エチレンジアミン-N, N'-ジ(メチレンホスフィン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスフィン酸)、ニトリロ酢酸-ジ(メチレンホスフィン酸)、ニトリロジ酢酸-(メチレンホスフィン酸)、ニトリロ酢酸-β-プロピオン酸-メチレンホスホン酸、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、シクロヘキサレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸-N, N'-ジ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン-N, N'-ジ(メチレンホスホン酸)、ポリメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)および1-ヒドロキシエチリデンジホスホン酸からなる群から選択される、上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤。

10

【0067】

(項目 A 1 1) 上記項目のいずれか1項に記載の吸水剤を含む吸収体。

【0068】

(項目 A 1 2) 上記項目に記載の吸収体を含む衛生物品。

20

【0069】

(項目 A 1 3) アクリル酸(塩)を主成分とする単量体水溶液をα-ヒドロキシカルボン酸(塩)の存在下に重合する工程を含む、ポリアクリル酸(塩)系吸水剤の製造方法であって、重合後工程の少なくとも1つの工程でキレート剤が添加される、方法。

【0070】

(項目 A 1 4) 前記重合後工程は、乾燥工程、表面処理(架橋)剤混合工程、表面架橋(表面処理)工程、造粒工程および硬化工程からなる群から選択される、上記項目に記載の方法。

【0071】

(項目 A 1 5) 前記重合工程は、前記キレート剤の存在下で行われる、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

30

【0072】

(項目 A 1 6) 前記重合工程において存在するキレート剤と前記重合後工程において添加されるキレート剤との比は、1:1~1:20である、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0073】

(項目 A 1 7) 前記重合後工程において添加されるキレート剤の量は、吸水剤100重量部に対して、0.005~0.2重量部である、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0074】

(項目 A 1 8) 前記重合工程において存在するα-ヒドロキシカルボン酸(塩)の含有量は、アクリル酸(塩)100重量部に対して、0.02~1.5重量部である、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

40

【0075】

(項目 A 1 9) 前記α-ヒドロキシカルボン酸(塩)は、乳酸、グリコール酸、リンゴ酸、グリセリン酸、酒石酸、クエン酸、イソクエン酸、メバロン酸、キナ酸、シキミ酸、サリチル酸、クレオソート酸、バニリン酸、シリング酸、レソシル酸、ピロカテク酸、プロトカテク酸、ゲンチジン酸、オルセリン酸、マンデル酸および没食子酸からなる群から選択される、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0076】

(項目 A 2 0) 前記キレート剤は、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニト

50

リロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）、トリエチレンテトラミン六酢酸、trans-1, 2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸、ビス（2-ヒドロキシエチル）グリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、エチレンジアミン-2-プロピオン酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ビス（2-ヒドロキシベンジル）エチレンジアミン二酢酸、3-ヒドロキシ-2, 2-イミノジコハク酸、イミノジコハク酸、メチルグリシン二酢酸、エチレンジアミン-N, N'-ジ（メチレンホスフィン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスフィン酸）、ニトリロ酢酸-β-プロピオン酸-メチレンホスホン酸、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、シクロヘキサンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸-N, N'-ジ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミン-N, N'-ジ（メチレンホスホン酸）、ポリメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）および1-ヒドロキシエチリデンジホスホン酸からなる群から選択される、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

10

【0077】

（項目A21）さらに、前記重合後工程の少なくとも1つで、吸湿流動性改善剤が添加される、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

【0078】

（項目A22）前記吸湿流動性改善剤は、二酸化ケイ素、リン酸塩、またはハイドロタルサイトからなる群から選ばれる少なくとも1つを含む、上記項目のいずれか1項に記載の方法。

20

【0079】

（項目A23）α-ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤を含む、吸水剤の強耐尿性を改善するための組成物。

【0080】

（項目A24）α-ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤を含む、吸水剤の耐経時着色性を改善するための組成物。

【0081】

（項目A25）α-ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤を含む、吸水剤の強耐尿性と耐経時着色性を改善するための組成物。

30

【0082】

（項目A26）吸水剤の強耐尿性を改善するための、α-ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤の使用。

【0083】

（項目A27）吸水剤の耐経時着色性を改善するための、α-ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤の使用。

【0084】

（項目A28）吸水剤の強耐尿性と耐経時着色性を改善するための、α-ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤の使用。

40

【0085】

（項目A29）吸水剤の強耐尿性を改善するための方法であって、該方法は重合により吸水剤を形成し得るアクリル酸（塩）を含む単量体水溶液のα-ヒドロキシカルボン酸（塩）の存在下での重合、重合により得られる含水ゲルの乾燥、および乾燥により得られる吸水性樹脂粉末の表面架橋により、吸水剤を製造する工程を含み、該方法は、該重合の後にキレート剤を添加する工程を含み、該吸水剤は、該吸水剤1gをL-アスコルビン酸200ppmおよび2価の鉄イオン0.4ppmを含む生理食塩水（0.9%塩化ナトリウム水溶液）で構成される劣化液25mlに投入し、37℃16時間置いた後、生理食塩水を加えて液全量を200gとして10分間攪拌した後に抽出されるFe/L-a-s劣化可溶分が35重量%以下であり、さらに、着色促進試験後のYI値が26以下であるという特

50

徴を有する、方法。

【0086】

（項目A30）吸水剤の耐経時着色性を改善するための方法であって、該方法は重合により吸水剤を形成し得るアクリル酸（塩）を含む単量体水溶液の α -ヒドロキシカルボン酸（塩）の存在下での重合、重合により得られる含水ゲルの乾燥、および乾燥により得られる吸水性樹脂粉末の表面架橋により、吸水剤を製造する工程を含み、該方法は、該重合の後にキレート剤を添加する工程を含み、該吸水剤は、該吸水剤1gをL-アスコルビン酸200ppmおよび2価の鉄イオン0.4ppmを含む生理食塩水（0.9%塩化ナトリウム水溶液）で構成される劣化液25mlに投入し、37℃16時間置いた後、生理食塩水を加えて液全量を200gとして10分間攪拌した後に抽出されるFe/L-a-s劣化可溶分が35重量%以下であり、さらに、着色促進試験後のYI値が26以下であるという特徴を有する、方法。

10

【0087】

（項目A31）吸水剤の強耐尿性と耐経時着色性を改善するための方法であって、該方法は重合により吸水剤を形成し得るアクリル酸（塩）を含む単量体水溶液の α -ヒドロキシカルボン酸（塩）の存在下での重合、重合により得られる含水ゲルの乾燥、および乾燥により得られる吸水性樹脂粉末の表面架橋により、吸水剤を製造する工程を含み、該方法は、該重合の後にキレート剤を添加する工程を含み、該吸水剤は、該吸水剤1gをL-アスコルビン酸200ppmおよび2価の鉄イオン0.4ppmを含む生理食塩水（0.9%塩化ナトリウム水溶液）で構成される劣化液25mlに投入し、37℃16時間置いた後、生理食塩水を加えて液全量を200gとして10分間攪拌した後に抽出されるFe/L-a-s劣化可溶分が35重量%以下であり、さらに、着色促進試験後のYI値が26以下であるという特徴を有する、方法。

20

【0088】

本発明において、上記の一つまたは複数の特徴は、明示された組み合わせに加え、さらに組み合わせて提供されることが意図される。本発明のなおさらなる実施形態および利点は、必要に応じて以下の詳細な説明を読んで理解すれば、当業者に認識される。

【発明の効果】

【0089】

本発明により、衛生材料として使用する際の吸液後のべたつきを低減できる、高い吸水倍率を有する吸水剤が開発された。最も好ましくは、本発明により、おむつなど吸収性物品での実使用时、吸水剤を使用する際に、従来になく優れた吸収能（優れた強耐尿性、優れた耐経時着色性）を発揮する吸水剤が開発された。

30

【図面の簡単な説明】

【0090】

【図1】図1は、本発明の実施例および比較例の吸収剤における種々の添加量の α -ヒドロキシカルボン酸（塩）（0モル%、0.165モル%、0.329モル%、0.658モル%（それぞれ、比較例3～5、実施例8、実施例3、4、7、実施例1））について、遠心分離機保持容量（CRC）（g/g）と可溶分分子量（ダルトン）との関係をプロットしたグラフである。

40

【図2】図2は、本発明の実施例および比較例の吸収剤における、可溶分分子量（ダルトン）と可溶分の極限粘度（dl/g）との関係をプロットしたグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0091】

以下、本発明を最良の形態を示しながら説明する。本明細書の全体にわたり、単数形の表現は、特に言及しない限り、その複数形の概念をも含むことが理解されるべきである。従って、単数形の冠詞（例えば、英語の場合は「a」、「an」、「the」など）は、特に言及しない限り、その複数形の概念をも含むことが理解されるべきである。また、本明細書において使用される用語は、特に言及しない限り、当該分野で通常用いられる意味で用いられることが理解されるべきである。したがって、他に定義されない限り、本明細書

50

中で使用される全ての専門用語および科学技術用語は、本発明の属する分野の当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味を有する。矛盾する場合、本明細書（定義を含めて）が優先する。

【0092】

〔1〕用語の定義

（1-1）「吸水性樹脂」

本発明における「吸水性樹脂」とは、水膨潤性水不溶性の高分子ゲル化剤を指し、以下の物性を満たすものをいう。即ち、「水膨潤性」として、ERT 441.2-02で規定されるCRCが5 g/g以上、かつ、「水不溶性」として、ERT 470.2-02で規定されるExtが50重量%以下の物性を満たす高分子ゲル化剤を指す。

10

【0093】

上記吸水性樹脂は、その用途に応じて適宜、設計が可能であり、特に限定されないが、カルボキシル基を有する不飽和単量体を架橋重合させた親水性架橋重合体であることが好ましい。また、全量（100重量%）が重合体である形態に限定されず、上記物性（CRC、Ext）を満足する範囲内で、添加剤等を含んだ吸水性樹脂組成物であってもよい。

【0094】

更に、本発明における吸水性樹脂は、最終製品に限らず、吸水性樹脂の製造工程における中間体（例えば、重合後の含水ゲル状架橋重合体や乾燥後の乾燥重合体、表面架橋前の吸水性樹脂粉末等）を指す場合もあり、上記吸水性樹脂組成物と合わせて、これら全てを包括して「吸水性樹脂」と総称する。なお、吸水性樹脂の形状として、シート状、繊維状、フィルム状、粒子状、ゲル状等が挙げられるが、本発明では粒子状の吸水性樹脂が好ましい。

20

【0095】

（1-2）「ポリアクリル酸（塩）」

本発明における「ポリアクリル酸（塩）」とは、ポリアクリル酸及び／又はその塩を指し、主成分として、アクリル酸及び／又はその塩（以下、「アクリル酸（塩）」と称する）を繰り返し単位として含み、任意成分としてグラフト成分を含む重合体を指す。

【0096】

なお、上記「主成分」とは、アクリル酸（塩）の使用量（含有量）が、重合に用いられる単量体（内部架橋剤を除く）全体に対して、通常50～100モル%、好ましくは70～100モル%、より好ましくは90～100モル%、更に好ましくは実質100モル%であることをいう。

30

【0097】

（1-3）「吸水剤」

本明細書において、吸水剤とは、吸水性樹脂を主成分として含む、水性液の吸収ゲル化剤を意味する。「吸水剤」を「粒子状吸水剤」と称することもある。

【0098】

なお、水性液とは水に限らず、尿、血液、汗、糞、廃液、湿気、蒸気、氷、水と有機溶媒及び／又は無機溶媒との混合物、雨水、地下水等であってもよく、水を含めば特定のものに制限されるものではない。好ましくは、尿、経血、汗、その他の体液を挙げることができる。

40

【0099】

本発明にかかる吸水剤は、水性液を吸収するための衛生材料として好適に使用されるものである。重合体としての吸水性樹脂は、吸水剤中に主成分として含有される。つまり、粒子状吸水剤中に好ましくは60～100質量%、70～100質量%、80～100質量%、90～100質量%含まれ、その他、非重合体として水及び／又は無機微粒子、多価金属カチオン等の添加剤を任意に含む。好適な含水率は0.2～30質量%である。すなわち、これらの成分が一体化された吸水性樹脂組成物も吸水剤の範疇である。

【0100】

なお、吸水剤中の吸水性樹脂の上限は99質量%、さらには97質量%、特に95質量%

50

程度であり、好ましくは水や後述の添加剤（無機微粒子、多価金属カチオン）をさらに含む。

【0101】

また吸水剤の主成分となる吸水性樹脂としてはポリアクリル酸（塩）系樹脂、ポリスルホン酸（塩）系樹脂、無水マレイン酸（塩）系樹脂、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエチレンオキシド系樹脂、ポリアスパラギン酸（塩）系樹脂、ポリグルタミン酸（塩）系樹脂、ポリアルギン酸（塩）系樹脂、デンプン系樹脂、セルロース系樹脂が挙げられ、好ましくはポリアクリル酸（塩）系樹脂が使用される。

【0102】

（1-4）「EDANA」及び「ERT」

「EDANA」は、欧州不織布工業会（European Disposables and Nonwovens Associations）の略称であり、「ERT」は、欧州標準（ほぼ世界標準）の吸水性樹脂の測定法（EDANA Recommended Test Methods）の略称である。本発明では、特に断りのない限り、ERT原本（2002年改定／公知文献）に準拠して、吸水性樹脂の物性を測定する。

【0103】

（1-4-1）「CRC」（ERT441.2-02）

「CRC」は、Centrifuge Retention Capacity（遠心分離機保持容量）の略称であり、吸水性樹脂の無加圧下吸水倍率（「吸水倍率」と称する場合もある）を意味する。

【0104】

具体的には、吸水性樹脂0.2gを不織布製の袋に入れた後、大過剰の0.9重量%塩化ナトリウム水溶液中に30分間浸漬して自由膨潤させ、その後、遠心分離機（250G）で水切りした後の吸水倍率（単位；g/g）のことをいう。

【0105】

（1-4-2）「AAP」（ERT442.2-02）

「AAP」は、Absorption Against Pressureの略称であり、吸水性樹脂の加圧下吸水倍率を意味する。

【0106】

具体的には、吸水性樹脂0.9gを大過剰の0.9重量%塩化ナトリウム水溶液に対して、1時間、2.1kPa（21g/cm²、0.3psi）荷重下で膨潤させた後の吸水倍率（単位；g/g）のことをいう。なお、荷重条件を4.83kPa（49g/cm²、0.7psi）に変更して測定する場合もある。

【0107】

また、ERT442.2-02には、Absorption Under Pressureと表記されているが、実質的に同一内容である。

【0108】

（1-4-3）「PSD」（ERT420.2-02）

「PSD」は、Particle Size Distributionの略称であり、篩分級により測定される、吸水性樹脂の粒度分布を意味する。

【0109】

なお、重量平均粒子径（D50）及び粒度分布の対数標準偏差（ σ_z ）は、米国特許第7638570号に記載された「(3) Mass-Average Particle Diameter (D50) and Logarithmic Standard Deviation (σ_z) of Particle Diameter Distribution」と同様の方法で測定する。

【0110】

（1-4-4）「Ext」（ERT470.2-02）

「Ext」は、Extractablesの略称であり、吸水性樹脂の水可溶分（水可溶成分量）を意味する。

10

20

30

40

50

【0111】

上記「水可溶分」は、単に「可溶分」と称されることもある。さらに水可溶分の量を示す場合に、上記「水可溶成分量」は、「可溶分量」または単に「可溶分」と称されることもあり、後述の「可溶分率」と称されることもある。

【0112】

具体的には、吸水性樹脂1.0gを0.9重量%塩化ナトリウム水溶液200mlに添加し、500rpmで16時間攪拌した後の溶解ポリマー量（単位；重量%）のことをいう。溶解ポリマー量の測定は、pH滴定を用いて行う。

【0113】

(1-4-5) 「Moisture Content」(ERT430.2-02)

10

「Moisture Content」は、吸水性樹脂の含水率を意味する。

【0114】

具体的には、吸水性樹脂4.0gを105℃で3時間乾燥した際の乾燥減量から算出した値（単位；重量%）のことをいう。なお、吸水性樹脂を1.0g、乾燥温度を180℃にそれぞれ変更して測定する場合もある。

【0115】

(1-4-6) 「Residual Monomers」(ERT410.2-02)

「Residual Monomers」は、吸水性樹脂中に残存する単量体（モノマー）量（以下、「残存モノマー」と称する）を意味する。

20

【0116】

具体的には、吸水性樹脂1.0gを0.9重量%塩化ナトリウム水溶液200mlに添加し、500rpmで1時間攪拌した後の溶解残存モノマー量（単位；ppm）のことをいう。溶解残存モノマー量の測定は、高速液体クロマトグラフィー（HPLC）を用いて行う。

【0117】

(1-4-7) その他、EDANAで規定される吸水性樹脂の物性

【0118】

「pH」(ERT400.2-02)：吸水性樹脂のpHを意味する。

【0119】

(1-5) 「通液性」

30

本発明における吸水性樹脂の「通液性」とは、荷重下又は無荷重下での膨潤ゲルの粒子間を通過する液の流れ性のことをいい、代表的な測定方法として、SFC（Saline Flow Conductivity／食塩水流れ誘導性）やGBP（Gel Bed Permeability／ゲル床透過性）がある。

【0120】

「SFC」は、2.07kPa荷重下での吸水性樹脂に対する0.69重量%塩化ナトリウム水溶液の通液性をいい、米国特許第5669894号に開示されるSFC試験方法に準拠して測定される。

【0121】

「GBP」とは、荷重下又は自由膨潤での吸水性樹脂に対する0.9重量%塩化ナトリウム水溶液の通液性をいい、国際公開第2005/016393号に開示されるGBP試験方法に準拠して測定される。

40

【0122】

(1-6) 「吸水速度」

本発明における吸水性樹脂の「吸水速度」とは、「FSR」又は「Vortex」（単位：秒）により測定される吸水速度を意味する。なお、「FSR」とは、Free Swell Rateの略称である。具体的な測定方法については、後述の実施例において説明する。

【0123】

(1-7) その他

50

本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上、Y以下」を意味する。また、特に注釈のない限り、重量の単位である「t（トン）」は「Metric ton（メトリックトン）」を意味し、「ppm」は「重量ppm」又は「質量ppm」を意味する。更に、「重量」と「質量」、「重量部」と「質量部」、「重量%」と「質量%」はそれぞれ同義語として扱う。本明細書において、「単量体」と「モノマー」、「重合体」と「ポリマー」はそれぞれ同義語として扱う。また、「～酸（塩）」は「～酸及び／又はその塩」、「（メタ）アクリル」は「アクリル及び／又はメタクリル」をそれぞれ意味する。

【0124】

また、「リットル」を「l」又は「L」、「重量%」を「wt%」と便宜上記すことがある。更に、微量成分の測定を行う場合において、検出限界以下をN.D（Non Detected）と表記する。

10

【0125】

〔2〕ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法

以下に、本発明にかかわる吸水性樹脂の製造工程（2-1）～（2-10）について示す。

【0126】

（2-1）単量体水溶液の調製工程

本工程は、アクリル酸（塩）を主成分として含む水溶液（以下、「単量体水溶液」と称する）を調製する工程である。なお、得られる吸水性樹脂の吸水性能が低下しない範囲で、単量体のスラリー液を使用することもできるが、本項では便宜上、単量体水溶液について説明を行う。

20

【0127】

また、上記「主成分」とは、アクリル酸（塩）の使用量（含有量）が、吸水性樹脂の重合反応に供される単量体（内部架橋剤は除く）全体に対して、通常50モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上（上限は100モル%）であることをいう。

【0128】

（アクリル酸）

本発明では、得られる吸水性樹脂の物性及び生産性の観点から、単量体としてアクリル酸及び／又はその塩（以下「アクリル酸（塩）」と称する）が用いられる。

【0129】

上記「アクリル酸」は、公知のアクリル酸でよく、重合禁止剤として好ましくはメトキシフェノール類、より好ましくはp-メトキシフェノールを、アクリル酸の重合性や吸水性樹脂の色調の観点から、好ましくは200ppm以下、より好ましくは10～160ppm、更に好ましくは20～100ppmを含んでいればよい。また、アクリル酸中の不純物については、米国特許出願公開第2008/0161512号に記載された化合物が本発明にも適用される。

30

【0130】

また、上記「アクリル酸塩」は、上記アクリル酸を下記塩基性組成物で中和したものであるが、該アクリル酸塩として、市販のアクリル酸塩（例えば、アクリル酸ナトリウム）でもよいし、吸水性樹脂の製造プラント内で中和して得られたものでもよい。

40

【0131】

（塩基性組成物）

本発明において、「塩基性組成物」とは、塩基性化合物を含有する組成物を指し、例えば、市販の水酸化ナトリウム水溶液等が該当する。

【0132】

上記塩基性化合物として、具体的には、アルカリ金属の炭酸塩や炭酸水素塩、アルカリ金属の水酸化物、アンモニア、有機アミン等が挙げられる。これらの中でも、得られる吸水性樹脂の物性の観点から、強塩基性であることが望まれる。即ち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウムがより好ましい。

50

【0133】

(中和)

本発明における中和として、アクリル酸に対する中和（重合前）又はアクリル酸を架橋重合して得られる含水ゲル状架橋重合体に対する中和（重合後）（以下、「後中和」と称する）の何れかを選択又は併用することができる。また、これらの中和は、連続式でもバッチ式でもよく特に限定されないが、生産効率等の観点から連続式が好ましい。

【0134】

なお、中和を行う装置、中和温度、滞留時間等の条件については、国際公開第2009/123197号や米国特許出願公開第2008/0194863号に記載された条件が本発明にも適用される。

【0135】

本発明における中和率は、単量体の酸基に対して、好ましくは10～90モル%、より好ましくは40～85モル%、更に好ましくは50～80モル%、特に好ましくは60～75モル%である。該中和率が10モル%未満の場合、吸水倍率が著しく低下することがある。一方、該中和率が90モル%を超える場合、加圧下吸水倍率の高い吸水性樹脂が得られないことがある。

【0136】

上記中和率は、後中和の場合でも同様である。また、最終製品としての吸水性樹脂の中和率についても、上記中和率が適用される。なお、中和率75モル%とは、アクリル酸25モル%及びアクリル酸塩75モル%の混合物を意味する。また、該混合物をアクリル酸部分中和物と称する場合もある。

【0137】

(他の単量体)

本発明において、「他の単量体」とは、上記アクリル酸（塩）以外の単量体を指し、アクリル酸（塩）と併用して吸水性樹脂を製造することができる。

【0138】

上記他の単量体として、水溶性又は疎水性の不飽和単量体が挙げられる。具体的には、米国特許出願公開第2005/0215734に記載された化合物（但し、アクリル酸は除く）が本発明にも適用される。

【0139】

(内部架橋剤)

本発明で使用される内部架橋剤として、米国特許第6241928号に記載された化合物が本発明にも適用される。これらの中から反応性を考慮して1種又は2種以上の化合物が選択される。

【0140】

本発明で使用される内部架橋剤としては、例えばN，N'-メチレンビスアクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリオキシエチレン）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（β-アクリロイルオキシプロピオネート）、トリメチロールプロパントリ（β-アクリロイルオキシプロピオネート）、ポリ（メタ）アリロキシアリカンなどの分子内に重合性2重結合を少なくとも2個有する化合物；ポリグリシジルエーテル（エチレングリコールジグリシジルエーテルなど）、ポリオール（エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ソルビトールなど）などのカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る化合物の1種または2種以上を例示できる。

【0141】

また、得られる吸水性樹脂の吸水性能等の観点から、好ましくは重合性不飽和基を2個以上有する化合物、より好ましくは下記乾燥温度で熱分解性を有する化合物、更に好ましくは（ポリ）アルキレングリコール構造単位を有する重合性不飽和基を2個以上有する化合物が、内部架橋剤として用いられる。

10

20

30

40

50

【0142】

上記重合性不飽和基として、好ましくはアリル基、（メタ）アクリレート基、より好ましくは（メタ）アクリレート基が挙げられる。また、上記（ポリ）アルキレングリコール構造単位としてポリエチレングリコールが好ましく、 n 数として好ましくは1～100、より好ましくは6～50である。

【0143】

したがって、本発明では、好ましくは（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート又は（ポリ）アルキレングリコールトリ（メタ）アクリレート、より好ましくは（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレートが用いられる。

【0144】

上記内部架橋剤の使用量は、単量体全体に対して、好ましくは0.0001～10モル%、より好ましくは0.001～1モル%である。該使用量を上記範囲内とすることで所望する吸水性樹脂が得られる。なお、該使用量が少なすぎる場合、ゲル強度が低下し水可溶分が増加する傾向にあり、該使用量が多すぎる場合、吸水倍率が低下する傾向にあるため、好ましくない。上記内部架橋剤の使用量を適宜調整することによって、得られる吸水剤の遠心分離保持容量、可溶分量、または可溶分分子量を適宜調整することができる。

【0145】

本発明では、所定量の内部架橋剤を予め単量体水溶液に添加しておき、重合と同時に架橋反応する方法が好ましく適用される。一方、該手法以外に、重合中や重合後に内部架橋剤を添加した後架橋する方法や、ラジカル重合開始剤を用いてラジカル架橋する方法、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を用いた放射線架橋する方法等を採用することもできる。

【0146】

（その他、単量体水溶液に添加される物質）

本発明において、得られる吸水性樹脂の物性向上の観点から、下記の物質を単量体水溶液の調製時に添加することもできる。

【0147】

具体的には、澱粉、澱粉誘導体、セルロース、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子を、好ましくは50重量%以下、より好ましくは20重量%以下、更に好ましくは10重量%以下、特に好ましくは5重量%以下（下限は0重量%）で添加したり、炭酸塩、アゾ化合物、気泡等の発泡剤、界面活性剤、キレート剤、連鎖移動剤等を、好ましくは5重量%以下、より好ましくは1重量%以下、更に好ましくは0.5重量%以下（下限は0重量%）で添加したりすることができる。

【0148】

また、上記物質は、単量体水溶液に添加される形態のみならず、重合途中で添加される形態でもよいし、これらの形態を併用することもできる。

【0149】

なお、親水性高分子として水溶性樹脂又は吸水性樹脂を使用する場合には、グラフト重合体又は吸水性樹脂組成物（例えば、澱粉-アクリル酸重合体、PVA-アクリル酸重合体等）が得られる。これらの重合体、吸水性樹脂組成物も本発明の範疇である。

【0150】

（単量体成分の濃度）

本工程において、単量体水溶液を調製する際に、上記の各物質が添加される。該単量体水溶液中の単量体成分の濃度としては特に限定されないが、吸水性樹脂の物性の観点から、好ましくは10～80重量%、より好ましくは20～75重量%、更に好ましくは30～70重量%である。上記単量体成分の濃度を適宜調整することによって、得られる吸水剤の遠心分離保持容量、可溶分量、または可溶分分子量を適宜調整することができる。

【0151】

また、水溶液重合又は逆相懸濁重合を採用する場合、水以外の溶媒を必要に応じて併用す

10

20

30

40

50

ることもできる。この場合、溶媒の種類は特に限定されない。

【0152】

なお、上記「単量体成分の濃度」（「単量体濃度」とも記載される）とは、下記式（1）で求められる値であり、単量体水溶液の重量には、グラフト成分や吸水性樹脂、逆相懸濁重合における疎水性溶媒の重量は含めない。

式（1）：

$$(\text{単量体成分の濃度 (重量\%)}) = (\text{単量体成分の重量}) / (\text{単量体水溶液の重量}) \times 100$$

【0153】

（2-2）重合工程

本工程は、上記単量体水溶液の調製工程で得られたアクリル酸（塩）系単量体水溶液を重合させて、含水ゲル状架橋重合体（以下、「含水ゲル」と称する）を得る工程である。

【0154】

（重合開始剤）

本発明で使用される重合開始剤は、重合形態等によって適宜選択されるため、特に限定されないが、例えば、熱分解型重合開始剤、光分解型重合開始剤、又はこれらの重合開始剤の分解を促進する還元剤を併用したレドックス系重合開始剤等が挙げられる。具体的には、米国特許第7265190号に開示された重合開始剤のうち、1種又は2種以上が用いられる。なお、重合開始剤の取扱性や吸水性樹脂の物性の観点から、好ましくは過酸化物又はアゾ化合物、より好ましくは過酸化物、更に好ましくは過硫酸塩が使用される。

【0155】

また熱分解型重合開始剤としては例えば、過硫酸塩：過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム；過酸化物：過酸化水素、メーブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド；アゾ化合物：アゾニトリル化合物、アゾアミジン化合物、環状アゾアミジン化合物、アゾアミド化合物、アルキルアゾ化合物、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロリド、2, 2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕ジヒドロクロリド等が挙げられる。

【0156】

光分解型重合開始剤としては例えば、ベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾ化合物等が挙げられる。

【0157】

レドックス系重合開始剤としては、例えば、前記過硫酸塩や過酸化物に、L-アスコルビン酸や亜硫酸水素ナトリウムのような還元性化合物を併用し両者を組み合わせた系が挙げられる。また本発明においては光分解型重合開始剤と熱分解型重合開始剤を併用することも好ましい態様として挙げることができる。

【0158】

該重合開始剤の使用量は、単量体に対して、好ましくは0.001～1モル%、より好ましくは0.001～0.5モル%である。また、該還元剤の使用量は、単量体に対して、好ましくは0.0001～0.02モル%である。

【0159】

なお、上記重合開始剤に代えて、放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射して重合反応を実施してもよく、これらの活性エネルギー線と重合開始剤を併用してもよい。

【0160】

（重合形態）

本発明に適用される重合形態としては、特に限定されないが、吸水特性や重合制御の容易性等の観点から、好ましくは噴霧液滴重合、水溶液重合、逆相懸濁重合、より好ましくは水溶液重合、逆相懸濁重合、更に好ましくは水溶液重合が挙げられる。中でも、連続水溶液重合が特に好ましく、連続ベルト重合、連続ニーダー重合の何れでも適用される。

【0161】

具体的な重合形態として、連続ベルト重合は米国特許第4893999号、同第6241

10

20

30

40

50

928号、米国特許出願公開第2005/215734号等に、連続ニードー重合は米国特許第6987151号、同第6710141号等に、それぞれ開示されている。これらの連続水溶液重合を採用することで、吸水性樹脂の生産効率が向上する。

【0162】

また、上記連続水溶液重合の好ましい形態として、「高温開始重合」や「高濃度重合」が挙げられる。「高温開始重合」とは、単量体水溶液の温度を好ましくは30℃以上、より好ましくは35℃以上、更に好ましくは40℃以上、特に好ましくは50℃以上（上限は沸点）の温度で重合を開始する形態をいい、「高濃度重合」とは、単量体濃度を好ましくは30重量%以上、より好ましくは35重量%以上、更に好ましくは40重量%以上、特に好ましくは45重量%以上（上限は飽和濃度）で重合を行う形態をいう。これらの重合形態を併用することもできる。

10

【0163】

また、本発明においては、空気雰囲気下で重合を行うこともできるが、得られる吸水性樹脂の色調の観点から、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で重合を行うことが好ましい。この場合、例えば、酸素濃度を1容積%以下に制御することが好ましい。なお、単量体水溶液中の溶存酸素についても、不活性ガスで置換（例えば、溶存酸素；1mg/l未満）しておくことが好ましい。

【0164】

また、本発明では、単量体水溶液に気泡（特に上記不活性ガス等）を分散させて重合を行う発泡重合とすることもできる。

20

【0165】

また、本発明においては、重合中に固形分濃度を上昇させてもよい。このような固形分濃度の上昇の指標として固形分上昇度は下記式（2）により定義される。なお、該固形分濃度の上昇度としては、好ましくは1重量%以上、より好ましくは2重量%以上である。

式（2）：

（固形分上昇度（重量%））＝（重合後の含水ゲルの固形分濃度（重量%））－（単量体水溶液の固形分濃度（重量%））

【0166】

ただし、単量体水溶液の固形分濃度とは下記式（3）で求められる値であり、重合系内の成分とは、単量体水溶液とグラフト成分、吸水性樹脂、その他固形物（例えば水不溶性微粒子等）であり、逆相懸濁重合における疎水性溶媒は含めない。

30

式（3）：

（単量体水溶液の固形分（重量%））＝（（単量体成分＋グラフト成分＋吸水性樹脂＋その他固形物）の重量）／（重合系内の成分の重量）×100

【0167】

（α-ヒドロキシカルボン酸（塩））

通常、得られる吸水剤の吸水特性や色調（着色防止）等の観点から、α-ヒドロキシカルボン酸を添加することが好ましい。本発明においては、驚くべきことに、α-ヒドロキシカルボン酸を添加することによって、得られる吸水剤の可溶分分子量が低減すること、ひいては衛生材料として使用する際のべたつきおよび不快感が低減することが見出されたので、これらのさらなる観点から、α-ヒドロキシカルボン酸を添加することがより好ましい。

40

【0168】

特に、本発明のα-ヒドロキシカルボン酸（塩）を吸水剤内部に含む製造方法の一例として、単量体水溶液に前記α-ヒドロキシカルボン酸（塩）を混合する場合、その混合方法については、特に限定されない。例えば、単量体ないし単量体水溶液に、α-ヒドロキシカルボン酸（塩）ないしα-ヒドロキシカルボン酸（塩）水溶液を混合することで、α-ヒドロキシカルボン酸（塩）を含有する単量体水溶液を調整する。

【0169】

さらに、重合に際して、単量体に対して、水溶性樹脂ないし吸水性樹脂を例えば0～50

50

重量%、好ましくは0～20質量%添加して、吸水剤の諸物性を改善してもよい。また、各種の発泡剤（炭酸塩、アゾ化合物、気泡など）、界面活性剤、キレート剤、次亜リン酸（塩）等の連鎖移動剤などを例えば0～5質量%、好ましくは0～1質量%添加して、吸水剤の諸物性を改善してもよい。

【0170】

なお、使用する α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を単量体ないし含水ゲルに混合する場合、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）の液状物、スラリーないし固体物（ないし粉体物）をそのまま混合してもよく、また、溶媒を使用して混合してもよい。混合時の濃度や溶媒は特に限定されるものではないが、通常10～100質量%、好ましくは20～100質量%、さらに好ましくは30～100質量%の水溶液とされる。

10

【0171】

本発明で使用する α -ヒドロキシカルボン酸が乳酸などの α -ヒドロキシモノカルボン酸の場合、吸水特性の観点から、さらに可溶分の分子量低減の観点から、前記不飽和単量体に対して好ましくは0.010～4.0モル%、より好ましくは0.025～2.5モル%、0.05～1.0モル%であり、最も好ましくは0.1～1.0モル%である。さらに、本発明で好ましく用いるリンゴ酸などの α -ヒドロキシ多価カルボン酸を使用する場合、その使用量は、吸水特性の観点から、さらに可溶分の分子量低減の観点から、前記不飽和単量体に対して好ましくは0.010～4.0モル%、より好ましくは0.025～2.5モル%、0.05～1.0モル%であり、最も好ましくは0.1～1.0モル%である。上記重合工程における α -ヒドロキシカルボン酸（塩）の使用量を適宜調整することによって、得られる吸水剤の遠心分離保持容量または可溶分分子量を適宜調整することができる。

20

【0172】

なお、「 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）」とは、 α -ヒドロキシカルボン酸及び／又はその塩を指し、分子内の α 位にヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸及び／又はその塩である。同様に、「 $\sim$ 酸（塩）」とは、 $\sim$ 酸及び／又はその塩を指す。具体的には、リンゴ酸（塩）とは、リンゴ酸及び／又はその塩を指し、乳酸（塩）とは、乳酸及び／又はその塩を指す。

【0173】

上記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）として、具体的には、国際公開第2011/040530号の「〔6〕 α -ヒドロキシカルボン酸化合物」に開示された化合物及びその使用量が、本発明に適用される。

30

【0174】

ヒドロキシカルボン酸とは、分子内にヒドロキシル基を併せ持つカルボン酸のことで、乳酸、グリコール酸、リンゴ酸、グリセリン酸、酒石酸、クエン酸、イソクエン酸、メバロン酸、キナ酸、シキミ酸、 β -ヒドロキシプロピオン酸等の脂肪族ヒドロキシ酸や、サリチル酸、クレオソート酸、バニリン酸、シリング酸、レソシル酸、ピロカテク酸、プロトカテク酸、ゲンチジン酸、オルセリン酸、マンデル酸、没食子酸等の芳香族ヒドロキシ酸などの酸またはその塩がある。

【0175】

これらのうち、本発明で使用する α -ヒドロキシカルボン酸は、前記化合物のうち、分子内の α 位の炭素にヒドロキシル基が結合しているカルボン酸のことを指し、好ましくは非高分子 α -ヒドロキシカルボン酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸であり、より好ましくは環状構造や不飽和基を有しない脂肪族の α -ヒドロキシカルボン酸である。芳香族 α -ヒドロキシカルボン酸や環状構造ないし不飽和基を有する α -ヒドロキシカルボン酸の場合、それ自身が酸化反応により着色するために好ましくない。また、その分子量は好ましくは40～2000、さらに好ましくは60～1000、特に好ましくは100～500の範囲である。また、本発明で使用する α -ヒドロキシカルボン酸は、20 $\pm$ 5 $^{\circ}$ Cで、脱イオン水100gに対する溶解度が1g以上、より好ましくは5g以上、さらに好ましくは10g以上、特に好ましくは20g以上である水溶性であることが好ましい。かかる α

40

50

ーヒドロキシカルボン酸（塩）として、乳酸（塩）、クエン酸（塩）、リンゴ酸（塩）、イソクエン酸（塩）、グリセリン酸（塩）、酒石酸（塩）、これらのD体、L体、メソ体等が例示される。好ましくは、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）は、乳酸（塩）、グリコール酸（塩）、リンゴ酸（塩）、グリセリン酸（塩）、酒石酸（塩）、クエン酸（塩）、イソクエン酸（塩）、メバロン酸（塩）、キナ酸（塩）、シキミ酸（塩）、サリチル酸（塩）、クレオソート酸（塩）、バニリン酸（塩）、シリング酸（塩）、レソシル酸（塩）、ピロカテク酸（塩）、プロトカテク酸（塩）、ゲンチジン酸（塩）、オルセリン酸（塩）、マンデル酸（塩）、および没食子酸（塩）からなる群から1つ以上選択される。前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）として、これらの酸（塩）の1つ以上を併用してもよい。より好ましくは、前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）として、リンゴ酸（塩）および乳酸（塩）を併用してもよい。

10

【0176】

特に好ましく使用される α -ヒドロキシカルボン酸は、リンゴ酸、乳酸、または、分子内にカルボキシル基を2個以上、好ましくは2～10個、より好ましくは2～6個、さらに好ましくは2～4個有する α -ヒドロキシ多価カルボン酸が用いられる。 α -ヒドロキシ多価カルボン酸として、特に好ましくは、吸水特性や着色改善の観点から、さらに可溶分の分子量低減の観点から、リンゴ酸（塩）、クエン酸（塩）、イソクエン酸（塩）、酒石酸（塩）が用いられる。 α -ヒドロキシカルボン酸として、最も好ましくは、リンゴ酸（塩）が用いられる。

【0177】

また、本発明で α -ヒドロキシカルボン酸が塩である場合は、水に対する溶解度の観点から、好ましくは一価の塩であり、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属塩やアンモニア塩や一価のアミン塩などが好ましく用いられる。また、 α -ヒドロキシ多価カルボン酸を塩として用いる場合、すべてのカルボキシル基を塩としてもよく、一部のみを塩としてもよい。

20

【0178】

α -ヒドロキシカルボン酸（塩）の添加方法の詳細は、〔6〕好ましい実施形態の説明の項に後述する。

【0179】

（2-3）重合後工程

本明細書において、「重合後工程」とは、重合後に行われる工程である。本重合後工程は、以下に記載のゲル粉碎工程、乾燥工程、粉碎工程、分級工程、表面处理（架橋）剤混合工程、表面架橋（表面处理）工程、造粒工程、硬化工程および再加湿工程等の少なくとも1つの工程であるが、これらに限定されない。

30

【0180】

（2-4）ゲル粉碎工程

本工程は、上記重合工程で得られた含水ゲルを、例えば、ニーダー、ミートチョッパー等のスクリュウ押し機、カッターミル等のゲル粉碎機でゲル粉碎し、粒子状の含水ゲル（以下、「粒子状含水ゲル」と称する）を得る工程である。なお、上記重合工程がニーダー重合の場合、重合工程とゲル粉碎工程が同時に実施されている。また、気相重合や逆相懸濁重合等、粒子状含水ゲルが重合過程で直接得られる場合には、該ゲル粉碎工程が実施されないこともある。

40

【0181】

上記以外のゲル粉碎条件や形態については、国際公開第2011/126079号に開示される内容が、本発明に好ましく適用される。

【0182】

（2-5）乾燥工程

本工程は、上記重合工程及び／又はゲル粉碎工程で得られた粒子状含水ゲルを所望する樹脂固形分まで乾燥させて乾燥重合体を得る工程である。該樹脂固形分は、乾燥減量（吸水性樹脂1gを180℃で3時間加熱した際の重量変化）から求められ、好ましくは80重

50

量%以上、より好ましくは85～99重量%、更に好ましくは90～98重量%、特に好ましくは92～97重量%である。

【0183】

上記粒子状含水ゲルの乾燥方法としては、特に限定されないが、例えば、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、流動層乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒との共沸脱水による乾燥、高温の水蒸気を利用した高湿乾燥等が挙げられる。中でも乾燥効率の観点から、熱風乾燥が好ましく、通気ベルト上で熱風乾燥を行うバンド乾燥、エンドレスベルトを用いた熱風乾燥、またはドラムドライヤー乾燥がより好ましい。

【0184】

上記熱風乾燥における乾燥温度（熱風の温度）としては、吸水性樹脂の色調や乾燥効率の観点から、好ましくは120～250℃、より好ましくは150～200℃である。なお、熱風の風速や乾燥時間等、上記乾燥温度以外の乾燥条件については、乾燥に供する粒子状含水ゲルの含水率や総重量及び目的とする樹脂固形分に応じて、適宜設定すればよく、バンド乾燥を行う際には、国際公開第2006/100300号、同第2011/025012号、同第2011/025013号、同第2011/111657号等に記載される諸条件が適宜適用される。

【0185】

上述した乾燥温度や乾燥時間を上記範囲とすることで、得られる吸水性樹脂のCRC（遠心分離機保持容量）やExt（水可溶分）、色調を所望する範囲（下記〔3〕を参照）とすることができる。

【0186】

（2-6）粉碎工程、分級工程

本工程は、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体を粉碎（粉碎工程）し、所定範囲の粒度に調整（分級工程）して、吸水性樹脂粉末（表面架橋を施す前の、粉末状の吸水性樹脂を便宜上「吸水性樹脂粉末」と称する）を得る工程である。

【0187】

本発明の粉碎工程で使用される機器としては、例えば、ロールミル、ハンマーミル、スクリーミル、ピンミル等の高速回転式粉碎机、振動ミル、ナックルタイプ粉碎机、円筒型ミキサー等が挙げられ、必要により併用される。

【0188】

また、本発明の分級工程での粒度調整方法としては、特に限定されないが、例えば、JIS標準篩（JIS Z 8801-1（2000））を用いた篩分級や気流分級等が挙げられる。なお、吸水性樹脂の粒度調整は、上記粉碎工程、分級工程に限定されず、重合工程（特に逆相懸濁重合や噴霧液滴重合）、その他の工程（例えば、造粒工程、微粉回収工程）で適宜実施できる。

【0189】

本発明で得られる吸水性樹脂粉末は、重量平均粒子径（D50）として、好ましくは200～600μm、より好ましくは200～550μm、更に好ましくは250～500μm、特に好ましくは350～450μmである。また、粒子径150μm未満の粒子の割合は、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、更に好ましくは1重量%以下であり、粒子径850μm以上の粒子の割合は、好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下、更に好ましくは1重量%以下である。なお、これらの粒子の割合の下限値としては、何れの場合も少ないほど好ましく、0重量%が望まれるが、0.1重量%程度でもよい。更に、粒度分布の対数標準偏差（σ_z）は、好ましくは0.20～0.50、より好ましくは0.25～0.40、更に好ましくは0.27～0.35である。なお、これらの粒度は、米国特許第7638570号やEDANA ERT420.2-02に開示されている測定方法に準じて、標準篩を用いて測定される。

【0190】

上述した粒度は、表面架橋後の吸水性樹脂（以下、便宜上「吸水性樹脂粒子」と称する場合

10

20

30

40

50

合がある)のみならず、最終製品としての吸水性樹脂についても適用される。そのため、吸水性樹脂粒子において、上記範囲の粒度を維持するように、表面架橋処理(表面架橋工程)されることが好ましく、表面架橋工程以降に整粒工程を設けて粒度調整されることがより好ましい。

【0191】

(2-7) 表面架橋(表面処理)工程

本工程は、上述した工程を経て得られる吸水性樹脂粉末の表面層(吸水性樹脂粉末の表面から数10 μ mの部分)に、更に架橋密度の高い部分を設ける工程であり、混合工程、加熱処理工程及び冷却工程(任意)から構成される。

【0192】

該表面架橋工程において、吸水性樹脂粉末表面でのラジカル架橋や表面重合、表面架橋剤との架橋反応等により表面架橋された吸水性樹脂(吸水性樹脂粒子)が得られる。

【0193】

(表面架橋剤)

本発明で使用される表面架橋剤としては、特に限定されないが、有機又は無機の表面架橋剤が挙げられる。中でも、吸水性樹脂の物性や表面架橋剤の取扱性の観点から、カルボキシル基と反応する有機表面架橋剤が好ましい。例えば、米国特許7183456号に開示される1種又は2種以上の表面架橋剤が挙げられる。より具体的には、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、ハロエポキシ化合物、多価アミン化合物又はそのハロエポキシ化合物との縮合物、オキサゾリン化合物、オキサゾリジノン化合物、多価金属塩、アルキレンカーボネート化合物、環状尿素化合物等が挙げられる。

【0194】

該表面架橋剤の使用量(複数使用の場合は合計使用量)は、吸水性樹脂粉末100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.01~5重量部である。また、該表面架橋剤は水溶液として添加することが好ましく、この場合、水の使用量は、吸水性樹脂粉末100重量部に対して、好ましくは0.1~20重量部、より好ましくは0.5~10重量部である。更に必要に応じて、親水性有機溶媒を使用する場合、その使用量は、吸水性樹脂粉末100重量部に対して、好ましくは10重量部以下、より好ましくは5重量部以下である。

【0195】

また、後述の「再加湿工程」で添加される各添加剤をそれぞれ5重量部以下の範囲内で該表面架橋剤(水溶液)に混合して添加したり、別途本混合工程で添加したりすることもできる。

【0196】

(混合工程)

本工程は、吸水性樹脂粉末と上記表面架橋剤を混合する工程である。該表面架橋剤の混合方法については、特に限定されないが、予め表面架橋剤溶液を作製しておき、該液を吸水性樹脂粉末に対して、好ましくは噴霧又は滴下して、より好ましくは噴霧して混合する方法が挙げられる。

【0197】

該混合を行う装置としては、特に限定されないが、好ましくは高速攪拌型混合機、より好ましくは高速攪拌型連続混合機が挙げられる。

【0198】

(加熱処理工程)

本工程は、上記混合工程から排出された混合物に熱を加えて、吸水性樹脂粉末の表面上で架橋反応を起させる工程である。

【0199】

該架橋反応を行う装置としては、特に限定されないが、好ましくはパドルドライヤーが挙げられる。該架橋反応での反応温度は、使用される表面架橋剤の種類に応じて適宜設定されるが、好ましくは50~300℃、より好ましくは100~200℃である。上記表面

10

20

30

40

50

架橋工程における加熱温度を適宜調整することによって、得られる吸水剤の遠心分離保持容量を適宜調整することができる。

【0200】

上記加熱処理工程における加熱時間としては、特に限定されないが、使用される表面架橋剤の種類、反応性、使用量等に応じて適宜設定されるが、好ましくは15～120分間、より好ましくは30～60分間である。上記表面架橋工程における加熱時間を適宜調整することによって、得られる吸水剤の遠心分離保持容量を適宜調整することができる。

【0201】

(冷却工程)

本工程は、上記加熱処理工程後に必要に応じて設置される任意の工程である。

10

【0202】

該冷却を行う装置としては、特に限定されないが、好ましくは加熱処理工程で使用される装置と同一仕様の装置であり、より好ましくはパドルドライヤーである。熱媒を冷媒に変更することで、冷却装置として使用できるためである。なお、上記加熱処理工程で得られた吸水性樹脂粒子は、該冷却工程において、好ましくは40～80℃、より好ましくは50～70℃に、必要に応じて強制冷却される。

【0203】

(2-8) 再加湿工程

本工程は、上記表面架橋工程で得られた吸水性樹脂粒子に、下記の多価金属塩化合物、ポリカチオン性ポリマー、キレート剤、無機還元剤、ヒドロキシカルボン酸化合物からなる群から選択される少なくとも1種の添加剤を添加する工程である。

20

【0204】

なお、上記添加剤は水溶液又はスラリー液で添加されるため、吸水性樹脂粒子は再度、水膨潤する。このため、本工程を「再加湿工程」と称する。また、上述したように、該添加剤は上記表面架橋剤（水溶液）と同時に、吸水性樹脂粉末と混合することもできる。

【0205】

(多価金属塩及び／又はカチオン性ポリマー)

本発明において、得られる吸水性樹脂の吸水速度、通液性、吸湿流動性等の向上の観点から、多価金属塩及び／又はカチオン性ポリマーを添加することが好ましい。

【0206】

上記多価金属塩及び／又はカチオン性ポリマーとして、具体的には、国際公開第2011/040530号の「〔7〕多価金属塩及び／又はカチオン性ポリマー」に開示された化合物及びその使用量が、本発明に適用される。

30

【0207】

(キレート剤)

「キレート剤」とは、金属イオンに配位してキレート化合物をつくる多座配位子をいう。

【0208】

キレート剤を添加する形態は、特に限定されないが、キレート剤を吸水剤に均一に分散させるためには、液状又は粉体のキレート剤を水等の親水性溶媒に溶解した溶液を添加する形態、あるいは微粉末状のキレート剤を粉末状態で添加する形態が好ましい。

40

【0209】

本発明において、得られる吸水性樹脂の色調（着色防止、耐経時着色性）、劣化防止（強耐尿性）等の観点から、キレート剤を添加することが好ましい。

【0210】

上記キレート剤として、具体的には、国際公開第2011/040530号の「〔2〕キレート剤」に開示された化合物及びその使用量が、本発明に適用される。

【0211】

さらに具体的には、上記キレート剤として、リン系キレート剤およびアミノカルボン酸系キレート剤が挙げられる。

【0212】

50

本発明で使用されるリン系キレート剤としては、アミノ基を有する有機アミノリン酸が好ましく、水溶性有機アミノリン酸、さらには水溶性非高分子有機アミノリン酸が用いられ、その一分子あたりのアミノ基の数は好ましくは1個以上、さらには2個以上であり、リン酸基の数は好ましくは1個以上、さらには2個以上、特に3個以上である。アミノ基、リン酸基の数の上限はそれぞれ通常100個以下、さらには10個以下、特に5個以下である。なお、本発明で水溶性とは25℃の水100gに0.1g以上、さらには1g以上、特に5g以上溶解する化合物をさす。また、分子量は通常50～5000、好ましくは100～1000、さらには200～500の範囲である。

【0213】

用いられるリン系キレート剤としては、例えば、エチレンジアミン-N, N'-ジ(メチレンホスフィン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスフィン酸)、ニトリロ酢酸-ジ(メチレンホスフィン酸)、ニトリロジ酢酸-(メチレンホスフィン酸)、ニトリロ酢酸-β-プロピオン酸-メチレンホスホン酸、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、シクロヘキサンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸-N, N'-ジ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン-N, N'-ジ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ポリメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、1-ヒドロキシエチリデンジホスホン酸、およびこれらの塩である。なお、本発明で最も好ましいリン系キレート剤は、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)またはその塩である。塩として好ましいものは、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩を挙げることができる。また、塩としてはナトリウム塩、カリウム塩が特に好ましい。

【0214】

用いられるアミノカルボン酸系キレート剤としては、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)、トリエチレントトラミン六酢酸、trans-1, 2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸、ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、エチレンジアミン-2-プロピオン酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン二酢酸、3-ヒドロキシ-2, 2-イミノジコハク酸、イミノジコハク酸、メチルグリシン二酢酸、またはその塩が挙げられる。なお、本発明で最も好ましいアミノカルボン酸系キレート剤は、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)またはその塩である。塩として好ましいものは、ナトリウム塩、カリウム塩などのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩を挙げることができる。また、塩としてはナトリウム塩、カリウム塩が特に好ましい。

【0215】

本発明で使用されるリン系キレート剤として、最も好ましくは、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)もしくはその塩、またはエチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)(EDTMP)もしくはその塩である。

【0216】

(無機還元剤)

本発明において、得られる吸水性樹脂の色調(着色防止)、劣化防止、残存モノマー低減等の観点から、無機還元剤を添加することが好ましい。

【0217】

上記無機還元剤として、具体的には、国際公開第2011/040530号の「〔3〕無機還元剤」に開示された化合物及びその使用量が、本発明に適用される。

【0218】

(2-9) その他の添加剤添加工程

本発明においては、上述した添加剤以外の添加剤を、吸水性樹脂に種々の機能を付加させるため、添加することもできる。該添加剤として、具体的には、界面活性剤、リン原子を

10

20

30

40

50

有する化合物、酸化剤、有機還元剤、水不溶性無機微粒子、金属石鹸等の有機粉末、消臭剤、抗菌剤、パルプや熱可塑性繊維等が挙げられる。なお、上記界面活性剤は、国際公開第2005/075070号に開示された化合物が、また、上記水不溶性無機微粒子は、国際公開第2011/040530号の「〔5〕水不溶性無機微粒子」に開示された化合物が、それぞれ本発明に適用される。

【0219】

該添加剤の使用量（添加量）は、その用途に応じて適宜決定されるため、特に限定されないが、吸水性樹脂粉末100重量部に対して、好ましくは3重量部以下、より好ましくは1重量部以下である。また、該添加剤は、上記工程とは別の工程で添加することもできる。

【0220】

（2-10）その他の工程

本発明においては、上述した工程以外に、表面処理（架橋）剤混合工程、硬化工程、造粒工程、整粒工程、微粉除去工程、微粉の再利用工程等を必要に応じて設けることができる。また、輸送工程、貯蔵工程、梱包工程、保管工程等の1種又は2種以上の工程を更にも含んでもよい。なお、「整粒工程」は、表面架橋工程以降の微粉除去工程や吸水性樹脂が凝集し、所望の大きさを超えた場合に分級、粉碎を行う工程を含む。また、「微粉の再利用工程」は、本発明のように微粉をそのまま添加する形態の他、大きな含水ゲルにして、吸水性樹脂の製造工程の何れかの工程に添加する工程を含む。

【0221】

〔3〕ポリアクリル酸（塩）系吸水剤の物性

本発明に係る製造方法で得られるポリアクリル酸（塩）系吸水剤は、該吸水剤を衛生用品、特に紙オムツに使用する場合には、下記の（3-1）～（3-13）に掲げた物性のうち、少なくとも1つ以上、好ましくはCRCを含めた2つ以上、より好ましくはCRCを含めた3つ以上、最も好ましくは全ての物性を、所望する範囲に制御することが望まれる。これらの物性が下記の範囲を満たさない場合、本発明の効果が十分に得られず、高濃度紙オムツにおいて十分な性能を発揮しない虞がある。

【0222】

また、本発明に係る製造方法で得られるポリアクリル酸（塩）系吸水剤は、その形状について特に限定されないが、好ましくは粒子状である。本項においては、好ましい態様である粒子状の吸水剤について、その物性を説明する。なお、下記の物性は、特に断りのない限り、EDANA法に準拠して測定した。

【0223】

（3-1）CRC（遠心分離機保持容量）

本発明の吸水剤のCRC（遠心分離機保持容量）は、30g/g以上である。上限値については特に限定されず高値ほど好ましいが、他の物性とのバランスの観点から、好ましくは70g/g以下、より好ましくは50g/g以下、更に好ましくは40g/g以下である。

【0224】

該CRCが70g/gを超える場合、尿や血液等の体液等を吸収する速度が低下するため、高吸水速度タイプの紙オムツ等への使用に適さない。なお、CRCは、内部架橋剤や表面架橋剤等で制御することができる。

【0225】

本発明の吸水剤のCRC（遠心分離機保持容量）は、下記「〔4〕ポリアクリル酸（塩）系吸水剤の物性の調整方法」によって適宜調整可能である。

【0226】

（3-2）AAP（加圧下吸水倍率）

本発明の吸水剤のAAP（加圧下吸水倍率）は、好ましくは20g/g以上、より好ましくは22g/g以上、更に好ましくは23g/g以上、特に好ましくは24g/g以上、最も好ましくは25g/g以上である。上限値については特に限定されないが、好ましくは30g/g以下である。

10

20

30

40

50

【0227】

該AAPが20g/g未満の場合、吸収体に圧力が加わった際の液の戻り量（通常、「Ree-Wet（リウエット）」と称する）が多くなり、紙オムツ等の衛生用品の吸収体として適さない。なお、AAPは、粒度や表面架橋剤等で制御することができる。

【0228】

（3-3）粒度（粒度分布、重量平均粒子径（D50）、粒度分布の対数標準偏差（ σ_z ））

本発明の吸水剤の粒度（粒度分布、重量平均粒子径（D50）、粒度分布の対数標準偏差（ σ_z ））は、表面架橋を施す前の吸水剤粉末（吸水性樹脂粉末）の粒度と同じになるように、制御される。具体的には、重量平均粒子径（D50）として、好ましくは200～600 μm 、より好ましくは200～550 μm 、更に好ましくは250～500 μm 、特に好ましくは350～450 μm である。また、粒子径150 μm 未満の粒子の割合は、好ましくは10重量%以下、より好ましくは5重量%以下、更に好ましくは1重量%以下であり、粒子径850 μm 以上の粒子の割合は、好ましくは5重量%以下、より好ましくは3重量%以下、更に好ましくは1重量%以下である。なお、これらの粒子の割合の下限値としては、何れの場合も少ないほど好ましく、0重量%が望まれるが、0.1重量%程度でもよい。更に、粒度分布の対数標準偏差（ σ_z ）は、好ましくは0.20～0.50、より好ましくは0.25～0.40、更に好ましくは0.27～0.35である。なお、これらの粒度は、米国特許第7638570号やEDANA ERT420.2-02に開示されている測定方法に準じて、標準篩を用いて測定される。

【0229】

（3-4）Ext（水可溶分）

本発明の吸水剤のExt（水可溶分）は、上限値については通常50重量%以下であり、好ましくは35重量%以下、より好ましくは25重量%以下である。下限値については好ましくは、10重量%以上であり、より好ましくは、前記吸水剤の可溶分量が13重量%以上、更に好ましくは、15重量%以上である。

【0230】

該Extが50重量%を超える場合、ゲル強度が弱く、液透過性に劣った吸水剤となる虞がある。更に、リウエットが多くなるため、紙オムツ等の衛生用品の吸収体として適さない。なお、Extは、内部架橋剤等で制御することができる。

【0231】

（3-5）水可溶性重合体量及び可溶分率

以下、水可溶性重合体量は、「水可溶分量」または「可溶分量」と略されることがある。また、水可溶性重合体は、「水可溶分」または「可溶分」とも称される。「可溶分率」は、吸水剤中における可溶分の割合（重量%）である。「可溶分率」はまた、重量%の単位を伴って「Ext」、「水可溶分」、「可溶分」、「水可溶分量」または「可溶分量」と記載されることもある。

【0232】

本発明の吸水剤の可溶分量は、好ましくは、上限が50重量%以下、45重量%以下、40重量%以下、35重量%以下、30重量%以下、25重量%以下、20重量%以下、15重量%以下、10重量%以下である。より好ましくは、上限が35重量%以下、30重量%以下である。理論に束縛されることを望まないが、可溶分量が35質量%を超える場合、ゲル強度が弱く、通液性に劣ったものとなることがあるからである。また、オムツ中で長時間使用した際に、吸収倍率（CRCおよびAAPなど）が経時的に低下することがあるからである。本発明の吸水剤の可溶分量は、好ましくは、下限が10重量%以上、より好ましくは13重量%以上、更に好ましくは15重量%以上である。前記可溶分量の上限および下限の可能な組み合わせもまた、本発明の範囲に包含される。より好ましくは、本発明の吸水剤の可溶分量は、10重量%以上30重量%以下である。理論に束縛されることを望まないが、上記好ましい範囲の上限を超える場合、本発明の吸水剤を用いた吸水性物品の実使用時、吸液した吸水剤から溶出する可溶分により、使用者がべたつきによ

る不快感を覚える可能性があるため好ましくない。また、好ましい範囲の下限を下回る場合、内部架橋剤を多量に使用しなければならず、十分な吸水倍率を得ることができない可能性があるため、好ましくない。

【0233】

本発明の吸水剤の可溶分量は、下記「〔4〕ポリアクリル酸（塩）系吸水剤の物性の調整方法」によって適宜調整可能である。

【0234】

（3-6）含水率

本発明の吸水剤の含水率は、好ましくは0重量%を超えて15重量%以下、より好ましくは1～13重量%、更に好ましくは2～10重量%、特に好ましくは2～9重量%である。

10

【0235】

該含水率を上記範囲内とすることで、粉体特性（例えば、流動性、搬送性、耐ダメージ性等）に優れた吸水剤が得られる。

【0236】

（3-7）残存モノマー

本発明の吸水剤に含有する残存モノマーは、安全性の観点から、好ましくは500ppm以下、より好ましくは400ppm以下、更に好ましくは300ppm以下である。下限値については特に限定されないが、好ましくは0ppm、より好ましくは10ppm程度である。

【0237】

該残存モノマーの含有量を上記範囲内とすることで、人体の皮膚等への刺激が軽減される吸水剤が得られる。

20

【0238】

（3-8）FSR（吸水速度）

本発明の吸水剤のFSR（吸水速度）は、好ましくは0.10g/g/s以上、より好ましくは0.15g/g/s以上、更に好ましくは0.20g/g/s以上、特に好ましくは0.25g/g/s以上である。上限値については特に限定されないが、好ましくは5.0g/g/s以下、より好ましくは3.0g/g/s以下である。

【0239】

該FSRが0.10g/g/s未満の場合、尿や血液等の体液等が十分に吸収されずに液漏れが発生する虞があるため、紙オムツ等の衛生用品の吸収体として適さない。なお、FSRは、発泡重合や粒度等で制御することができる。

30

【0240】

（3-9）吸湿ブロッキング率

「吸湿ブロッキング」とは、吸湿時に吸水性樹脂どうしが凝集する現象のことを指し、「吸湿ブロッキング率」とはその凝集の割合のことを指す。吸湿ブロッキング率は、下記実施例〔吸水剤の物性測定〕（c）に記載の方法により算出される。本発明の吸水剤の吸湿ブロッキング率は、吸湿流動性改善剤を添加することにより、好ましくは50質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは10質量%以下に調整される。下限値は算出原理上、0質量%以上となる。吸湿流動性改善剤の添加量は、前記の吸湿ブロッキング率を達成するよう、吸水剤に対して0質量%～1質量%の範囲で調整できる。理論に束縛されることを望まないが、吸湿ブロッキング率を低く制御することで、いかなる作業環境やユーザー先の使用条件（例えばおむつ製造工程の運転条件）でも安定的に吸水剤を使用できる。

40

【0241】

（3-10）可溶分子量

「可溶分子量」または「可溶分の分子量」とは、可溶分の重量平均分子量のことを指す。本発明の吸水剤の可溶分子量は、好ましくは、50,000ダルトン以上1,000,000ダルトン以下の範囲内にあり、より好ましくは、100,000ダルトン以上800,000ダルトン以下、150,000ダルトン以上700,000ダルトン以下、

50

200,000ダルトン以上700,000ダルトン以下、150,000ダルトン以上600,000ダルトン以下、200,000ダルトン以上600,000ダルトン以下、最も好ましくは200,000ダルトン以上550,000ダルトン以下である。理論に束縛されることを望まないが、この範囲内であると吸水剤において良好なべたつき低減効果が発揮できるからである。本発明の吸水剤の可溶分分子量は、下限値が好ましくは、30,000、40,000、50,000、75,000、100,000、125,000、150,000、175,000、200,000、225,000、または250,000ダルトンであり、上限値が好ましくは、1,000,000、900,000、800,000、700,000、600,000、または500,000ダルトンである。前記上限値および下限値の可能な組み合わせもまた、本発明の範囲に包含される。本発明の吸水剤の可溶分の重量平均分子量は、下記「吸水剤の物性測定」(d)に記載の方法によって算出することができる。

10

【0242】

本発明の吸水剤の可溶分分子量は、下記「(4) ポリアクリル酸(塩)系吸水剤の物性の調整方法」によって適宜調整可能である。

【0243】

(3-11) 可溶分の極限粘度(IV)

本発明の吸水剤の可溶分の極限粘度(IV)は、好ましくは0.5~4.5dl/g、より好ましくは、0.8~4.2dl/g、1.0~3.8dl/g、1.5~4.0dl/g、最も好ましくは、1.5~3.5dl/gである。理論に束縛されることを望まないが、上記の可溶分の極限粘度(IV)であると、吸水剤における触感評価においてべたつきが低減されるからである。本発明の吸水剤の可溶分の極限粘度(IV)は、下限値が好ましくは、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、または1.8dl/gであり、上限値が好ましくは、5.0、4.9、4.8、4.7、4.6、4.5、4.4、4.3、4.2、4.1、4.0、3.9、3.8、3.7、3.6、3.5、3.4、3.3、3.2、3.1、または3.0dl/gである。前記上限値および下限値の可能な組み合わせもまた、本発明の範囲に包含される。本発明の吸水剤の可溶分の極限粘度(IV)は、下記「吸水剤の物性測定」(d)に記載の方法によって算出することができる。

20

【0244】

(3-12) 可溶分分子量低減率(%)

「可溶分分子量低減率(%)」とは、 α -ヒドロキシカルボン酸を含有する吸水剤の可溶分分子量が、同等のCRCを有する α -ヒドロキシカルボン酸を含有しない吸水剤の可溶分分子量に対して低減された比率のことを指す。本発明の吸水剤の可溶分分子量低減率(%)は、好ましくは、8%以上、9%以上、10%以上、11%以上、12%以上、14%以上であり、最も好ましくは15%以上である。上限値については特に限定されないが、好ましくは50%以下、より好ましくは40%以下である。前記可溶分分子量低減率(%)の上限値および下限値の可能な組み合わせもまた、本発明の範囲に包含される。本発明の吸水剤の可溶分分子量低減率(%)は、下記「吸水剤の物性測定」(e)に記載の方法によって算出することができる。吸水剤の可溶分分子量低減率は、吸液後の吸水剤のべたつきの指標として使用することができ、好ましくは8%以上、9%以上、10%以上、11%以上、12%以上、14%以上であり、最も好ましくは15%以上である場合、吸水剤のべたつきが低減したといえる。

30

40

【0245】

(3-13) 吸水剤のべたつき

吸液後の本発明の吸水剤のべたつきは、擬似衛生剤の吸液時の不織布上の溶出可溶分の触感評価によって定義される。触感評価は、具体的には、下記「吸水剤の物性測定」(f)触感評価に記載の方法で行われる。触感評価が、好ましくは、2.5以下、2.3以下、2.1以下、2.0以下、1.8以下、最も好ましくは1.5以下である場合に、べたつきが低減したと言える。

50

【0246】

(3-14) 着色経時安定性

本発明で得られる吸水剤は、紙おむつ等の衛生材料向けに好適に使用できるものであり、その際、高い湿度や温度条件下での長期貯蔵状態においても著しく清浄な白い状態を維持する。更に、前述の製法によって得られる吸水剤であって、温度 $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 1\%$ の雰囲気にて7日間曝露した粒子の分光式色差計によるハンター Lab 表色系測定において、L 値 (Lightness) が少なくとも70、さらに好ましくは74以上、特に好ましくは78以上を示す、経時色安定性吸水剤である。(なお、L 値の上限は通常100であるが、70ならば実使用でも実質問題が発生しない。)

【0247】

また、着色促進試験前の黄色度 (YI 値 / Yellow Index / 欧州特許 942014 号および同 1108745 号参照) が、好ましくは0~30、より好ましくは0~25、0~23、0~20、0~18、より好ましくは0~13、さらに好ましくは0~10、最も好ましくは0~5を示し、殆ど黄ばみもないことが好ましい。さらに、実施例で規定される $70^\circ\text{C} \pm 1$ の温度、 $65 \pm 1\%$ の相対湿度下で7日間着色促進試験後の黄色度が、26.5以下と厳しい高温高湿下に曝されても驚くべき黄変防止特性を示す。

【0248】

(3-15) Fe / L - a s 劣化可溶分量

Fe / L - a s 劣化可溶分量 (実施例に記載の測定法で規定) は、含水率補正值で、好ましくは0~30重量%、より好ましくは0~25重量%、更に好ましくは0~20重量%に制御される。

【0249】

(3-16) 表面張力

表面張力 (実施例に記載の測定法で規定) は、好ましくは $60 [\text{mN}/\text{m}]$ 以上、より好ましくは $65 [\text{mN}/\text{m}]$ 以上、さらに好ましくは $67 [\text{mN}/\text{m}]$ 以上、特に好ましくは $70 [\text{mN}/\text{m}]$ 以上、最も好ましくは $72 [\text{mN}/\text{m}]$ 以上であり、実質的な表面張力の低下もない。上限は通常 $75 [\text{mN}/\text{m}]$ で十分である。

【0250】

(4) ポリアクリル酸 (塩) 系吸水剤の物性の調製方法

本発明の吸水剤の遠心分離機保持容量は主に、重合工程における内部架橋剤の量、 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) の量、単量体成分の濃度、表面架橋工程における加熱温度および加熱時間からなる群から選択される少なくとも1つを調整することによって適宜調整可能である。上記内部架橋剤およびその量、ならびに上記 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) およびその量としては、それぞれ、上記「(2) ポリアクリル酸 (塩) 系吸水性樹脂の製造方法」の (内部架橋剤) ならびに (α -ヒドロキシカルボン酸 (塩)) に記載された化合物およびその使用量が挙げられる。上記単量体成分の濃度としては、上記「(2) ポリアクリル酸 (塩) 系吸水性樹脂の製造方法」の (単量体成分の濃度) に記載された濃度が挙げられる。表面架橋工程における加熱温度および加熱時間としては、上記「(2) ポリアクリル酸 (塩) 系吸水性樹脂の製造方法」の (2-6) 表面架橋工程における (加熱処理工程) に記載された加熱温度および加熱時間が挙げられる。

【0251】

本発明の吸水剤の可溶分量は主に、重合工程における内部架橋剤の量および単量体成分の濃度からなる群から選択される少なくとも1つを調整することによって適宜調整可能である。上記内部架橋剤およびその量としては、上記「(2) ポリアクリル酸 (塩) 系吸水性樹脂の製造方法」の (内部架橋剤) に記載された化合物およびその使用量が挙げられる。上記単量体成分の濃度としては、上記「(2) ポリアクリル酸 (塩) 系吸水性樹脂の製造方法」の (単量体成分の濃度) に記載された濃度が挙げられる。

【0252】

本発明の吸水剤の可溶分分子量は主に、重合工程における内部架橋剤の量、 α -ヒドロキシカルボン酸の量、および単量体成分の濃度からなる群から選択される少なくとも1つを

10

20

30

40

50

調整することによって適宜調整可能である。上記内部架橋剤およびその量、ならびに上記α-ヒドロキシカルボン酸（塩）およびその量としては、それぞれ、上記「〔２〕ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法」の（内部架橋剤）ならびに（α-ヒドロキシカルボン酸（塩））に記載された化合物およびその使用量が挙げられる。上記単量体成分の濃度としては、上記「〔２〕ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法」の（単量体成分の濃度）に記載された濃度が挙げられる。

【０２５３】

〔５〕ポリアクリル酸（塩）系吸水剤の用途

本発明の吸水剤の用途は、特に限定されないが、好ましくは紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パッド等の衛生用品の吸収体用途が挙げられる。特に、原料由来の臭気、着色等が問題となっていた高濃度紙オムツ（紙オムツ１枚あたりの吸水剤の使用量が多いもの）の吸収体として使用することができる。更に、上記吸収体の上層部に使用される場合に、顕著な効果が期待できる。

10

【０２５４】

また、上記吸収体として、吸水剤以外にパルプ繊維等の吸収性材料を使用することもできる。この場合、吸収体中の吸水剤の含有量（コア濃度）としては、好ましくは２０～１００重量％、より好ましくは４０～１００重量％、更に好ましくは５０～１００重量％、更により好ましくは６０～１００重量％、特に好ましくは７０～１００重量％、最も好ましくは７５～９５重量％である。

【０２５５】

上記コア濃度を上記範囲とすることで、該吸収体を吸収性物品の上層部に使用した場合、吸収性物品が清浄感のある白色状態を保つことができる。更に、尿や血液等の体液等の拡散性に優れるため、効率的な液分配によって吸収量の向上が見込める。

20

【０２５６】

〔６〕好ましい実施形態の説明

以下に本発明の好ましい実施形態を説明する。以下に提供される実施形態は、本発明のよりよい理解のために提供されるものであり、本発明の範囲は以下の記載に限定されるべきでないことが理解される。従って、当業者は、本明細書中の記載を参酌して、本発明の範囲内で適宜改変を行うことができることは明らかである。また、本発明の以下の実施形態は単独でも使用されあるいはそれらを組み合わせて使用することができることが理解される。

30

【０２５７】

（６－１）本発明の吸水剤の製造方法の好ましい実施形態

本発明の１つの局面において、アクリル酸（塩）を含む単量体水溶液の重合工程、乾燥工程、および表面架橋工程を含む、遠心分離機保持容量（ＣＲＣ）が３０ｇ／ｇ以上である吸水剤の製造方法であって、該乾燥工程の前にα-ヒドロキシカルボン酸（塩）を添加する工程を含む、方法が提供される。理論に束縛されることを望まないが、高い吸水倍率を有する吸収剤の製造において、乾燥工程前の前にα-ヒドロキシカルボン酸（塩）を添加することにより、生成する重合体中の可溶分の分子量が低減し、吸液して膨潤した際に溶出する可溶分の分子量が低減することにより、粘度が低下し、その結果、衛生材料として使用する際のべたつき、不快感が軽減されるからである。

40

【０２５８】

前記乾燥工程の前に任意の添加剤を添加することを内添といい、前記乾燥工程の後に任意の添加剤を添加することを外添と称することもある。本発明は、高い吸水倍率を有する吸収剤の製造において、α-ヒドロキシカルボン酸（塩）を内添することにより、吸水剤が吸液して膨潤した際に溶出する可溶分の分子量を低減することができ、その結果、紙オムツ等実使用時の不快感につながるべたつきを低減できることを見いだした。

【０２５９】

本発明の吸水剤において、色調（着色防止）、劣化防止等の観点から、任意のキレート剤（例えば、ジエチレントリアミン五酢酸（ＤＴＰＡ）またはエチレンジアミンテトラ（メ

50

チレンホスホン酸) (EDTMP) など) を外添してもよい。さらに、本発明の吸水剤において、 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) を内添し、色調 (着色防止)、劣化防止等の観点から、任意のキレート剤 (例えば、ジエチレントリアミン五酢酸 (DTPA) もしくはその塩またはエチレンジアミンテトラ (メチレンホスホン酸) (EDTMP) もしくはその塩など) を外添してもよい。

【0260】

本発明において、吸収剤の遠心分離機保持容量 (CRC) としては、好ましくは、30 g/g 以上、31 g/g 以上、32 g/g 以上、33 g/g 以上、34 g/g 以上、35 g/g 以上、36 g/g 以上、37 g/g 以上、38 g/g 以上、39 g/g 以上、40 g/g 以上、41 g/g 以上、42 g/g 以上、43 g/g 以上、44 g/g 以上、45 g/g 以上が挙げられる。特に好ましい遠心分離機保持容量 (CRC) は、30 g/g 以上である。なお、前記条件において遠心分離機保持容量が30 g/g 未満の吸水剤に関しては、前記可溶分子量の低減は観測されず、したがって、本発明の課題にあたる吸水剤の吸液後のべたつきは発生しない。

10

【0261】

1つの好ましい実施形態では、前記吸水剤は吸液後のべたつきが低減したものである。吸水剤のべたつきの低減は、吸水剤の可溶分の分子量の低減率 (すなわち、可溶分子分子量低減率 (%)) を指標として規定することができる。吸水剤の可溶分子分子量低減率が、好ましくは8%以上、9%以上、10%以上、11%以上、12%以上、14%以上であり、最も好ましくは15%以上である場合、吸水剤のべたつきが低減したといえる。

20

【0262】

1つの好ましい実施形態では、前記 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) は、前記重合工程の前、間または後に添加される。より好ましくは、前記 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) は、前記重合工程の前または間に添加される。具体的には、好ましくは、前記 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) は、重合前の単量体水溶液に添加される。あるいは、好ましくは、前記 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) は重合開始後の単量体水溶液に添加され、具体的には、重合開始2分後の単量体水溶液に添加される。前記 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) は、重合開始後から単量体水溶液の重合が終了するまでの任意の時点 (例えば、重合開始1分後、2分後、3分後、5分後、10分後、または20分後など) に添加されてもよい。

【0263】

別の好ましい実施形態では、前記方法は、前記重合工程の後で前記乾燥工程の前に、ゲル粉碎工程をさらに含み、前記 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) は、前記ゲル粉碎工程の前または間に添加される。より好ましくは、前記 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) は、前記ゲル粉碎工程の間に添加される。具体的には、前記 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) は、重合後に得られる含水ゲルのゲル粉碎時に添加される。

30

【0264】

最も好ましい実施形態では、前記 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) は、前記重合工程の前または間に添加される。

【0265】

1つの好ましい実施形態では、添加される前記 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) の量は、アクリル酸 (塩) に対して、0.010~4.0モル%である。より好ましくは、添加される前記 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) の量は、アクリル酸 (塩) に対して、0.025~2.5モル%、0.05~1.0モル%であり、最も好ましくは0.1~1.0モル%である。理論に束縛されることを望まないが、この量は、吸水特性や可溶分の分子量低減の観点から、好ましいからである。添加される前記 α -ヒドロキシカルボン酸 (塩) の量は、下限値が好ましくは、0.005、0.006、0.007、0.008、0.009、0.010、0.011、0.012、0.015、0.02、0.025、0.03、0.035、0.040、0.05、0.055、0.06、0.065、0.07、0.075、0.08、0.085、0.09、0.1、0.11、0.12、0.15、または0.2モル%であり、上限値は、5.0、4.5、4.0、3.5、3.0

40

50

、2.5、2.0、1.5、1.0、または0.5モル%である。前記上限値および下限値の可能な組み合わせもまた、本発明の範囲に包含される。

【0266】

1つの好ましい実施形態では、前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）は、乳酸（塩）、グリコール酸（塩）、リンゴ酸（塩）、グリセリン酸（塩）、酒石酸（塩）、クエン酸（塩）、イソクエン酸（塩）、メバロン酸（塩）、キナ酸（塩）、シキミ酸（塩）、サリチル酸（塩）、クレオソート酸（塩）、バニリン酸（塩）、シリング酸（塩）、レソシル酸（塩）、ピロカテク酸（塩）、プロトカテク酸（塩）、ゲンチジン酸（塩）、オルセリン酸（塩）、マンデル酸（塩）、および没食子酸（塩）からなる群から1つ以上選択される。前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）として、これらの酸（塩）の1つ以上を併用してもよい。好ましくは、前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）は、リンゴ酸（塩）および乳酸（塩）からなる群から1つ以上選択される。前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）として、リンゴ酸（塩）および乳酸（塩）を併用してもよい。最も好ましくは、前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）は、リンゴ酸（塩）である。

10

【0267】

1つの好ましい実施形態では、吸収剤の表面架橋前の遠心分離機保持容量（CRC）は、好ましくは、34 g/gより大きい、36 g/gより大きい、38 g/gより大きい、40 g/gより大きい、42 g/gより大きい、44 g/gより大きい、46 g/gより大きい、48 g/gより大きい、50 g/gより大きい、52 g/gより大きい、54 g/gより大きい。特に好ましい吸収剤の表面架橋前の遠心分離機保持容量（CRC）は、34 g/gより大きい。なお、前記条件において遠心分離機保持容量が30 g/g未満の吸水剤に関しては、前記可溶分分子量の低減は観測されず、したがって、本発明の課題にあたる吸水剤の吸液後のべたつきは発生しない。

20

【0268】

1つの好ましい実施形態では、前記吸水剤の可溶分量が8重量%以上30重量%以下、10重量%以上30重量%以下、13重量%以上30重量%以下、15重量%以上30重量%以下、17重量%以上30重量%以下、10重量%以上35重量%以下、13重量%以上35重量%以下、15重量%以上35重量%以下、10重量%以上25重量%以下、13重量%以上25重量%以下、15重量%以上25重量%以下である。好ましくは、下限が10重量%以上、より好ましくは13重量%以上、更に好ましくは15重量%以上である。好ましくは、上限が30重量%以下である。より好ましくは、前記吸水剤の可溶分量が10重量%以上30重量%以下である。理論に束縛されることを望まないが、上記好ましい範囲の上限を超える場合、本発明の吸水剤を用いた吸水性物品の実使用時、吸液した吸水剤から溶出する可溶分により、使用者がべたつきによる不快感を覚える可能性があることから好ましくない。また、好ましい範囲の下限を下回る場合、内部架橋剤を多量に使用しなければならず、十分な吸水倍率を得ることができない可能性があるため、好ましくない。

30

【0269】

1つの好ましい実施形態では、前記吸水剤の可溶分分子量が50,000ダルトン以上1,000,000ダルトン以下の範囲内にあり、より好ましくは、100,000ダルトン以上800,000ダルトン以下、150,000ダルトン以上700,000ダルトン以下、200,000ダルトン以上700,000ダルトン以下、150,000ダルトン以上600,000ダルトン以下、200,000ダルトン以上600,000ダルトン以下、最も好ましくは200,000ダルトン以上550,000ダルトン以下である。理論に束縛されることを望まないが、この範囲内であると吸水剤において良好なべたつき低減効果が発揮できるからである。したがって、吸水剤のべたつきの低減は、吸水剤の可溶分分子量を指標として規定することができる。可溶分分子量が好ましくは200,000ダルトン以上700,000ダルトン以下、最も好ましくは、200,000ダルトン以上550,000ダルトン以下である場合、吸水剤のべたつきが低減したといえる。

40

【0270】

50

1つの好ましい実施形態では、前記表面架橋工程は、前記乾燥工程の後に行われる。好ましくは、表面架橋工程は、上記「(2-6) 表面架橋工程」に記載の工程の少なくとも1つを含む。

【0271】

1つの好ましい実施形態では、原料の苛性ソーダ(NaOH)中の鉄分の量を測定する工程を含む。下記鉄分の量はICP(高周波誘導結合プラズマ)発光分光分析法などの公知の方法により、測定される。原料NaOH中の鉄分の量は、酸化鉄(Fe_2O_3)として、好ましくは10ppm以下、さらに好ましくは5ppm以下、より好ましくは2ppm以下、最も好ましくは1ppm以下である。

【0272】

1つの好ましい実施形態では、前記方法は、分級工程、表面架橋工程、再加湿工程、造粒工程、整粒工程、微粉除去工程および微粉の再利用工程の少なくとも1つの工程をさらに含む。

【0273】

1つの好ましい実施形態では、前記方法は、前記吸水剤の製造時に生じる微粉の再利用工程をさらに含む。好ましくは、微粉は、重合工程の後のいずれかの工程において生じる。より好ましくは、微粉は、ゲル粉碎工程、乾燥工程、粉碎工程、分級工程、表面架橋工程、再加湿工程、造粒工程、整粒工程、および微粉除去工程からなる群から選択される工程の間または後に生じる。さらにより好ましくは、微粉は、主に粉碎工程の間または後に生じる。

【0274】

1つの好ましい実施形態では、前記乾燥工程は、好ましくは120~250℃、より好ましくは150~200℃で、好ましくは5~120分、より好ましくは10~90分、さらに好ましくは15~60分、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、流動層乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒との共沸脱水による乾燥、高温の水蒸気を利用した高湿乾燥からなる群より選択される少なくとも1つの乾燥手順を実施する工程を含む。中でも色調および乾燥効率の観点から、より好ましい乾燥手順は、エンドレスベルトを用いた熱風乾燥、またはドラムドライヤー乾燥である。

【0275】

1つの好ましい実施形態では、前記重合工程における前記単量体水溶液の重合反応時のピーク温度が85℃以上である。より好ましい実施形態では、前記重合工程における前記単量体水溶液の重合反応時のピーク温度が90℃以上である。具体的には、前記重合工程における前記単量体水溶液の重合反応時のピーク温度としては、85℃以上、86℃以上、87℃以上、88℃以上、89℃以上、または90℃以上が好ましい。上限値としては100℃以下、98℃以下、または95℃以下が好ましい。

【0276】

1つの好ましい実施形態では、前記方法は、前記乾燥工程の後に、キレート剤を添加する工程をさらに含む。キレート剤を添加することで、色調(着色防止)、劣化防止等の効果を吸水剤に与えることができるからである。

【0277】

1つの好ましい実施形態では、前記乾燥工程の後において添加されるキレート剤の量は、吸水剤100重量部に対して、0.001~5.0重量部、0.002~3.0重量部、0.003~1.0重量部、0.004~0.5重量部であり、特に好ましくは0.005~0.2重量部である。理論に束縛されることを望まないが、この量は、色調(着色防止)、劣化防止等の観点から、好ましいからである。添加されるキレート剤の量は、下限値が好ましくは、0.0005、0.001、0.0015、0.002、0.0025、0.003、0.0035、0.004、0.0045、0.005、0.0055、または0.006重量部であり、上限値が好ましくは、6.0、5.5、5.0、4.5、4.0、3.5、3.0、2.5、2.0、1.5、1.0、0.7、0.6、0.5、0.4、0.3、0.2、または0.1重量部である。前記上限値および下限値の可能

10

20

30

40

50

な組み合わせもまた、本発明の範囲に包含される。

【0278】

1つの好ましい実施形態では、前記キレート剤は、リン系キレート剤およびアミノカルボン酸系キレート剤を包含する。

【0279】

好ましいリン系キレート剤は、エチレンジアミン-N, N'-ジ（メチレンホスフィン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスフィン酸）、ニトリロ酢酸-ジ（メチレンホスフィン酸）、ニトリロ酢酸-（メチレンホスフィン酸）、ニトリロ酢酸-β-プロピオン酸-メチレンホスホン酸、ニトリロトリス（メチレンホスホン酸）、シクロヘキサンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸-N, N'-ジ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミン-N, N'-ジ（メチレンホスホン酸）、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）（EDTMP）、ポリメチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリレンジホスホン酸、およびその塩からなる群から選択される。好ましくは、前記リン系キレート剤は、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）およびその塩から選択される。より好ましくは、前記リン系キレート剤は、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）のナトリウム塩である。さらにより好ましくは、前記リン系キレート剤は、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）五ナトリウムである。

10

【0280】

好ましいアミノカルボン酸系キレート剤は、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）、トリエチレントトラミン六酢酸、trans-1, 2-ジアミノシクロヘキササン四酢酸、ビス（2-ヒドロキシエチル）グリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、エチレンジアミン-2-プロピオン酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ビス（2-ヒドロキシベンジル）エチレンジアミン二酢酸、3-ヒドロキシ-2, 2-イミノジコハク酸、イミノジコハク酸、メチルグリシン二酢酸、およびその塩からなる群から選択される。より好ましくは、前記アミノカルボン酸系キレート剤は、ジエチレントリアミン五酢酸のナトリウム塩である。さらにより好ましくは、前記アミノカルボン酸系キレート剤は、ジエチレントリアミン五酢酸三ナトリウムである。

20

【0281】

本発明における前記キレート剤は、最も好ましくは、ジエチレントリアミン五酢酸（DTPA）もしくはその塩、またはエチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）（EDTMP）もしくはその塩である。

【0282】

1つの好ましい実施形態では、前記方法は、前記乾燥工程の後に、吸湿流動性改善剤を添加する工程をさらに含む。これによりたとえば乾燥状態の流動性と通液性が顕著に改善することができ、吸湿時のブロッキングを抑制することができるからである。

【0283】

1つの好ましい実施形態では、前記吸湿流動性改善剤は、二酸化ケイ素（シリカ）、リン酸塩、またはハイドロタルサイトからなる群から選択される少なくとも1つを含む。

40

【0284】

本発明の1つの局面において、本明細書に記載の本発明の吸水剤の上記製造方法によって得られた吸水剤が提供される。

【0285】

本発明の1つの局面において、本明細書に記載の本発明の吸水剤の製造方法によって得られた吸水剤を含む吸収体が提供される。

【0286】

本発明の1つの局面において、本明細書に記載の本発明の吸水剤の製造方法によって得られた吸水剤を含む吸収体を含む衛生物品が提供される。理論に束縛されることを望まない

50

が、前記衛生物品は、吸水剤が吸液して膨潤した際に溶出する可溶分の分子量を低減することができ、その結果、紙オムツ等実使用時の不快感につながるべたつきを低減できるからである。

【0287】

(6-2) 吸水剤の製造方法の最も好ましい実施形態

1つの局面において、本発明は、アクリル酸(塩)を主成分とする単量体水溶液を α -ヒドロキシカルボン酸(塩)の存在下に重合する工程を含む、ポリアクリル酸(塩)系吸水剤の製造方法であって、重合後工程の少なくとも1つは、キレート剤の存在下で行われる、方法が提供される。理論に束縛されることを望まないが、 α -ヒドロキシカルボン酸(塩)の存在下に重合し、重合後に行われる工程の少なくとも1つが、キレート剤の存在下で行われることにより、強耐尿性と耐経時着色性を両立した吸水剤を製造できるからである。

10

【0288】

1つの好ましい実施形態では、前記重合後工程は、乾燥工程、表面処理(架橋)剤混合工程、表面架橋(表面処理)工程、造粒工程および硬化工程からなる群から選択される。好ましくは、本発明の吸水剤を製造する方法において実施される工程は、乾燥工程、処理剤混合工程、表面架橋(表面処理)工程、造粒工程、硬化工程の順で行われる。

【0289】

1つの好ましい実施形態では、前記重合工程を前記キレート剤の存在下で行う。理論に束縛されることを望まないが、これにより得られる吸水剤の耐尿性がさらに向上するからである。

20

【0290】

1つの好ましい実施形態では、前記重合工程において添加されるキレート剤と前記重合後工程において添加されるキレート剤との比は、1:1~1:20、1:2~1:20、1:3~1:20、1:4~1:20、1:5~1:20、1:6~1:20、1:7~1:20、1:8~1:20、1:9~1:20、1:10~1:20、1:11~1:20、1:12~1:20、1:13~1:20、1:14~1:20、1:15~1:20、1:16~1:20、1:17~1:20、1:18~1:20、1:19~1:20、1:1~1:19、1:1~1:18、1:1~1:17、1:1~1:16、1:1~1:15、1:1~1:14、1:1~1:13、1:1~1:12、1:1~1:11、1:1~1:10、1:1~1:9、1:1~1:8、1:1~1:7、1:1~1:6、1:1~1:5、1:1~1:4、1:1~1:3または1:1~1:2である。

30

【0291】

1つの好ましい実施形態では、前記重合後工程において添加されるキレート剤の量は、吸水剤100重量部に対して、0.005~0.2重量部、0.006~0.2重量部、0.007~0.2重量部、0.008~0.2重量部、0.009~0.2重量部、0.01~0.2重量部、0.02~0.2重量部、0.03~0.2重量部、0.04~0.2重量部、0.05~0.2重量部、0.06~0.2重量部、0.07~0.2重量部、0.09~0.2重量部、0.005~0.09重量部、0.005~0.08重量部、0.005~0.07重量部、0.005~0.06重量部、0.005~0.05重量部、0.005~0.04重量部、0.005~0.03重量部、0.005~0.02重量部、0.005~0.01重量部、0.005~0.009重量部、0.005~0.008重量部、0.005~0.007重量部または0.005~0.006重量部である。

40

【0292】

1つの好ましい実施形態では、前記重合工程において添加される α -ヒドロキシカルボン酸(塩)の含有量は、アクリル酸(塩)100重量部に対して、0.02~1.5重量部、0.03~1.5重量部、0.04~1.5重量部、0.05~1.5重量部、0.06~1.5重量部、0.07~1.5重量部、0.08~1.5重量部、0.09~1.5重量部、0.1~1.5重量部、0.2~1.5重量部、0.3~1.5重量部、0.

50

4～1.5重量部、0.5～1.5重量部、0.6～1.5重量部、0.7～1.5重量部、0.8～1.5重量部、0.9～1.5重量部、1.0～1.5重量部、1.1～1.5重量部、1.2～1.5重量部、1.3～1.5重量部、1.4～1.5重量部、0.02～1.4重量部、0.02～1.3重量部、0.02～1.2重量部、0.02～1.1重量部、0.02～1.0重量部、0.02～0.9重量部、0.02～0.8重量部、0.02～0.7重量部、0.02～0.6重量部、0.02～0.5重量部、0.02～0.4重量部、0.02～0.3重量部、0.02～0.2重量部、0.02～0.1重量部、0.02～0.09重量部、0.02～0.08重量部、0.02～0.07重量部、0.02～0.06重量部、0.02～0.05重量部、0.02～0.04重量部または0.02～0.03重量部である。

10

【0293】

1つの好ましい実施形態では、表面架橋（表面処理）された吸水性樹脂を異なる複数の粒度に分級する工程、該異なる複数の粒度ごとにキレート剤を添加する工程、及び、該キレート剤添加後の複数の吸水性樹脂を再混合して、吸水剤を得る工程を含む。理論に束縛されることを望まないが、異なる複数の粒度ごとに、キレート剤の添加量を適切に変えることにより、ゲル安定性が高く、しかも粒度間のゲル安定性のばらつきが小さく、良好な吸水特性（例えば、加圧下吸水倍率、遠心分離機保持容量、通液性、耐吸湿ブロッキング性、低着色等）を有する吸水剤を得ることができるからである。

【0294】

（6-3）本発明の吸水剤の好ましい特性

20

本発明の1つの局面において、表面架橋されたポリアクリル酸（塩）系吸水剤であって、該吸水剤内部に α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を含み、遠心分離機保持容量（CRC）が30 g/g以上である、吸水剤が提供される。

【0295】

本発明において、前記吸水剤の前記遠心分離機保持容量（CRC）は、好ましくは、30 g/g以上、31 g/g以上、32 g/g以上、33 g/g以上、34 g/g以上、35 g/g以上、36 g/g以上、37 g/g以上、38 g/g以上、39 g/g以上、40 g/g以上、41 g/g以上、42 g/g以上、43 g/g以上、44 g/g以上、45 g/g以上である。特に好ましい所定の遠心分離機保持容量（CRC）は、30 g/g以上である。なお、前記条件において遠心分離機保持容量が30 g/g未満の吸水剤に関しては、前記可溶分子量の低減は観測されず、したがって、本発明の課題にあたる吸水剤の吸液後のべたつきは発生しない。また本発明の吸水剤は、（6-1）に記載の方法において記載される特徴を有する吸水剤を包含する。

30

【0296】

1つの好ましい実施形態では、前記吸水剤は吸液後のべたつきが低減したものである。吸水剤のべたつきの低減は、吸水剤の分子量の低減率（すなわち、可溶分子量低減率（%））を指標として規定することができる。吸水剤の可溶分子量低減率が、好ましくは8%以上、9%以上、10%以上、11%以上、12%以上、14%以上であり、最も好ましくは15%以上である場合、吸水剤のべたつきが低減したといえる。あるいは、吸水剤のべたつきの低減は、吸水剤の可溶分子量を指標として規定することができる。可溶分子量が好ましくは200,000ダルトン以上700,000ダルトン以下、最も好ましくは、200,000ダルトン以上550,000ダルトン以下である場合、吸水剤のべたつきが低減したといえる。

40

【0297】

本発明の1つの局面において、（6-1）に記載の方法で得られた吸水剤が提供される。

【0298】

本発明の1つの局面において、（6-1）に記載の方法で得られた吸水剤または（6-3）に記載の吸水剤を含む吸収体が提供される。

【0299】

本発明の1つの局面において、前記吸収体を含む衛生物品が提供される。理論に束縛され

50

ることを望まないが、前記衛生物品は、吸水剤が吸液して膨潤した際に溶出する可溶分の分子量を低減することができ、その結果、紙オムツ等実使用時の不快感につながるべたつきを低減できるからである。

【0300】

(6-4) 本発明の吸水剤の最も好ましい特性

1つの局面において、本発明は、ポリアクリル酸(塩)系で構成される吸水剤であって、該吸水剤1gはL-アスコルビン酸200ppmおよび2価の鉄イオン0.4ppmを含む生理食塩水(0.9%塩化ナトリウム水溶液)で構成される劣化液25mlに投入し、37℃16時間置いた後、生理食塩水を加えて液全量を200gとして10分攪拌した後、抽出されるFe/L-a-s劣化可溶分が35重量%以下、30重量%以下、25重量%以下、20重量%以下、15重量%以下、10重量%以下、5重量%以下または0重量%であり、さらに、着色促進試験後のYI値が26以下である、吸水剤を提供する。尿漏れ等で問題となるのはその中に含まれる鉄分に加え、アスコルビン酸が存在することで、相乗的に吸水剤が劣化し着色する等の悪影響が認められる。このような相乗的悪影響についてはこれまで評価できなかった。本発明では、この相乗的な悪影響についてL-アスコルビン酸および2価の鉄イオンを含む生理食塩水で構成される劣化液を用いることにより初めて評価することができる系を開発し、その影響に対する効果を評価することができるようになった。この評価系により、本発明において鋭意検討した結果、アクリル酸(塩)を主成分とする単量体水溶液をα-ヒドロキシカルボン酸(塩)の存在下に重合して得られるポリアクリル酸(塩)系吸水剤にキレート剤を添加する方法によって、強耐尿性と耐経時着色性を両立した吸水剤が、これらの相乗的な悪影響を改善する効果を見出した。

【0301】

α-ヒドロキシカルボン酸(塩)を重合時に添加することで、耐経時着色性が改善することが知られているものの、鉄存在時の耐尿性は望ましいものではないという問題がある。さらに、アスコルビン酸が存在すると、鉄分の悪影響がさらに悪化する。このような相乗的な悪影響について、α-ヒドロキシカルボン酸(塩)の添加のみでは解決することができないことが本発明において開発した評価系で判明し、本発明においてα-ヒドロキシカルボン酸(塩)とキレート剤とを併用することによって、改善しうることが見出された。このような改善は、特に、キレート剤を0.001~1.0重量%およびα-ヒドロキシカルボン酸(塩)を0.02~1.5重量%として組み合わせることで、効果がよいことが見出された。吸水剤中に存在するキレート剤の量は、吸水剤100重量部に対して、好ましくは(1A)0.001~1.0重量部、より好ましくは(1B)0.001~0.5重量部、さらに好ましくは(1C)0.001~0.25重量部、特に好ましくは、(1D)0.001~0.15重量部存在し、吸水剤中に存在するα-ヒドロキシカルボン酸(塩)の量は、吸水剤100重量部に対して、好ましくは(2A)0.02~1.5重量部、より好ましくは(2B)0.05~1.0重量部、さらに好ましくは(2C)0.1~1.0重量部存在する。吸水剤中に存在するキレート剤の量は上記(1A)、(1B)、(1C)および(1D)から任意に選択され、吸水剤中に存在するキレート剤の量は上記(2A)、(2B)および(2C)から任意に選択される。吸水剤中に存在するα-ヒドロキシカルボン酸(塩)の量と吸水剤に存在するキレート剤の量との組み合わせは上記選択されたものを任意に組み合わせたものである。α-ヒドロキシカルボン酸(塩)とキレート剤を併用することで、全く予期しなかったことではあるが、単体のみ添加した場合よりも耐経時着色性に優れることがわかった。

【0302】

また、亜硫酸水素ナトリウム(Sodium bisulfite: SBS)を添加することにより、耐経時着色性が改善する可能性があるものの、SBSを吸水性樹脂に添加する際には製造プロセスでの金属腐食リスクという問題がある。このような金属腐食リスクについても、α-ヒドロキシカルボン酸(塩)とキレート剤とを併用することによって、改善しうることが見出された。さらに、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)(EDTMP)を使用することで、耐経時着色性が改善することが知られているが、アル

ミニウム等の多価金属成分が存在する場合、耐経時着色性や耐尿性が悪化するという問題がある。上記多価金属共存時の問題は、リン酸造粒を行うことにより解決できるが、リン酸造粒を行う際にリン酸を1%と多量に添加するため、吸水性等が悪化するという問題が依然として存在している。これらの問題についても、キレート剤の添加のみで解決することができず、他のキレート剤への変更のみでは解決し得ないことが本発明において開発した評価系で判明し、本発明において α -ヒドロキシカルボン酸（塩）とキレート剤とを併用することによって、改善しうるが見出された。

【0303】

本発明の吸水剤は、鉄存在時の耐尿性について、本発明で新たに開発した指標である $F e / L - a s$ 劣化可溶分について、良好な値を示す。また本発明の吸水剤を製造する際に、硫酸水素ナトリウムを添加しないため、製造プロセスでの金属腐食リスクという問題は発生せず、リン酸を添加することもないので、吸水性等が悪化するという問題も発生しない。

【0304】

1つの好ましい実施形態では、本発明の吸水剤は、キレート剤を0.001~1.0重量%、0.002~1.0重量%、0.003~1.0重量%、0.004~1.0重量%、0.005~1.0重量%、0.010~1.0重量%、0.015~1.0重量%、0.020~1.0重量%、0.025~1.0重量%、0.030~1.0重量%、0.035~1.0重量%、0.040~1.0重量%、0.045~1.0重量%、0.050~1.0重量%、0.055~1.0重量%、0.060~1.0重量%、0.065~1.0重量%、0.070~1.0重量%、0.075~1.0重量%、0.080~1.0重量%、0.085~1.0重量%、0.090~1.0重量%、0.095~1.0重量%、0.1~1.0重量%、0.20~1.0重量%、0.3~1.0重量%、0.4~1.0重量%、0.5~1.0重量%、0.6~1.0重量%、0.7~1.0重量%、0.8~1.0重量%、0.9~1.0重量%、0.001~0.9重量%、0.001~0.8重量%、0.001~0.7重量%、0.001~0.6重量%、0.001~0.5重量%、0.001~0.4重量%、0.001~0.3重量%、0.001~0.2重量%、0.001~0.1重量%、0.001~0.095重量%、0.001~0.090重量%、0.001~0.085重量%、0.001~0.080重量%、0.001~0.075重量%、0.001~0.070重量%、0.001~0.065重量%、0.001~0.060重量%、0.001~0.055重量%、0.001~0.050重量%、0.001~0.045重量%、0.001~0.040重量%、0.001~0.035重量%、0.001~0.030重量%、0.001~0.025重量%、0.001~0.020重量%、0.001~0.015重量%または0.005~0.010重量%および α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を0.02~1.5重量%、0.03~1.5重量%、0.04~1.5重量%、0.05~1.5重量%、0.06~1.5重量%、0.07~1.5重量%、0.08~1.5重量%、0.09~1.5重量%、0.1~1.5重量%、0.2~1.5重量%、0.3~1.5重量%、0.4~1.5重量%、0.5~1.5重量%、0.6~1.5重量%、0.7~1.5重量%、0.8~1.5重量%、0.9~1.5重量%、1.0~1.5重量%、1.1~1.5重量%、1.2~1.5重量%、1.3~1.5重量%、1.4~1.5重量%、0.02~1.4重量%、0.02~1.3重量%、0.02~1.2重量%、0.02~1.1重量%、0.02~1.0重量%、0.02~0.9重量%、0.02~0.8重量%、0.02~0.7重量%、0.02~0.6重量%、0.02~0.5重量%、0.02~0.4重量%、0.02~0.3重量%、0.02~0.2重量%または0.02~0.1重量%含む。

【0305】

特に好ましい実施形態では、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）とキレート剤との組み合わせで好ましい濃度の組み合わせは、重合工程において添加されるキレート剤を0.02~0.005重量%、重合後工程において添加されるキレート剤を0.01~0.09重量

10

20

30

40

50

%および α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を0.02～1重量%である。

【0306】

特に、キレート剤については、製造時の添加にさらに工夫をすることでより効果を改善することができる。好ましい実施形態では、重合工程において添加するキレート剤は、DTPAであり、重合後工程において添加するキレート剤もDTPAである。重合工程において存在するキレート剤と重合後工程において存在するキレート剤との比は、1:1～1:18である。重合工程において添加するキレート剤の添加量は50～200 (mg/kg) が好ましく、重合後工程において添加するキレート剤の添加量は100～900 (mg/kg) が好ましい。

【0307】

1つの好ましい実施形態では、着色促進試験後のYI値が26.5以下、26以下、25.5以下、25以下、24.5以下、24以下、23.5以下、23以下、22.5以下、22以下、21.5以下、21以下、20.5以下、20以下、19.5以下、19以下、18.5以下、18以下、17.5以下、17以下、16.5以下、16以下、15.5以下、15以下、14.5以下、14以下、13.5以下、13以下、12.5以下、12以下、11.5以下、11以下、10.5以下、10以下、9.5以下、9以下、8.5以下、8以下、7.5以下、7以下、6.5以下、6以下、5.5以下、5以下、4.5以下、4以下、3.5以下、3以下、2.5以下、2以下、1.5以下、1以下、0.5以下、または0である。より好ましくは、着色促進試験後のYI値が26.5以下であり、特に好ましくは、26以下であり、最も好ましくは、25以下である。

【0308】

1つの好ましい実施形態では、本発明の吸水剤は、パルプ等、親水性繊維への固定性等から、好ましくは不定形破砕状を有する。なお、不定形破砕状とは粉砕物を示し、好ましくは水溶液重合法における粉砕物である。

【0309】

1つの好ましい実施形態では、表面張力が65 [mN/m] 以上である。より好ましくは67 [mN/m] 以上、特に好ましくは70 [mN/m] 以上、最も好ましくは72 [mN/m] 以上であり、実質的な表面張力の低下もない。上限は通常75 [mN/m] で十分である。

【0310】

1つの好ましい実施形態では、中和率が均一である。理論に束縛されることを望まないが、これは、本発明の吸水性樹脂は、アクリル酸を重合した後に中和されるのではなく、アクリル酸の塩（たとえばアクリル酸ナトリウム）を重合することにより得られるからである。

【0311】

1つの局面において、本発明は、前記吸収体を含む衛生物品が提供される。理論に束縛されることを望まないが、前記衛生物品は、吸水剤が尿を吸収した後も、使用者が感じる不快感が減少し、衛生物品を長期間保管した後であっても、製造時と同様の見た目の衛生物品を使用することができるからである。

【0312】

(6-5) 本発明の組成物および作用物質の好ましい特性

本発明の1つの局面において、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を含む、吸水剤の可溶分子量を低減させるための組成物が提供される。

【0313】

本発明の別の局面において、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を含む、吸水剤の可溶分子量を低減させるための、作用物質 (agent)、重合調節剤、粘度調節剤または性能添加剤が提供される。

【0314】

本発明の前記組成物と同様の吸水剤の可溶分子量を低減させる機能を有し、それぞれ特有の機能をさらに有する、作用物質、重合調節剤、粘度調節剤、および性能添加剤も本発

10

20

30

40

50

明に包含され得る。理論に束縛されることを望まないが、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を含む組成物等を提供することにより、吸水剤の可溶分子量を低減させることができ、結果、衛生用品の実使用時の不快感につながるべたつきを低減できるからである。本明細書において、本発明の前記組成物、前記作用物質、前記重合調節剤、前記粘度調節剤、および前記性能添加剤は、「組成物等」とも総称される。

【0315】

本発明の1つの局面において、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を含む、吸液後の吸水剤のべたつきを低減させるための組成物等が提供される。

【0316】

本発明のさらなる別の局面において、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を含む、吸液膨潤時の吸水剤の可溶分の粘度を低減させるための組成物等が提供される。

10

【0317】

1つの好ましい実施形態では、前記組成物等における前記吸水剤の主成分となる吸水性樹脂としては、(1-3)に記載の吸水性樹脂が使用される。また前記組成物等における前記吸水剤は、(6-1)に記載の方法において記載される特徴を有する吸水剤を包含する。

【0318】

1つの好ましい実施形態では、前記組成物等における前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）は、(6-1)に記載のものが使用される。

【0319】

(6-6) 本発明の組成物および作用物質の最も好ましい特性

20

本発明の1つの局面において、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤を含む、吸水剤の強耐尿性を改善するための組成物が提供される。

【0320】

本発明の1つの局面において、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤を含む、吸水剤の耐経時着色性を改善するための組成物が提供される。

【0321】

本発明の1つの局面において、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤を含む、吸水剤の強耐尿性と耐経時着色性を改善するための組成物が提供される。

【0322】

本発明の前記組成物と同様の強耐尿性および／または耐経時着色性を改善する機能を有し、それぞれ特有の機能をさらに有する、作用物質または性能添加剤等も本発明に包含され得る。理論に束縛されることを望まないが、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤を含む組成物、作用物質または性能添加剤等を提供することにより、吸水剤の強耐尿性および／または耐経時着色性を改善することができ、結果、衛生用品の実使用時の尿等を吸収した後の不快感を低減でき、衛生物品を長期間保管した後であっても、製造時と同様の見た目の衛生物品を使用することができるからである。

30

【0323】

前記組成物等における前記吸水剤は、(6-2)に記載の方法において記載される特徴を有する吸水剤、または(6-4)の吸水剤を包含する。前記組成物における、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤はそれぞれ、(6-2)に記載の方法または(6-4)の吸水剤で使用される α -ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤を包含する。

40

【0324】

(6-7) 本発明の吸水剤の可溶分子量を低減させるための使用

本発明の1つの局面において、吸水剤の可溶分子量を低減させるための、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）の使用が提供される。

【0325】

本発明の別の局面において、吸液後の吸水剤のべたつきを低減させるための、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）の使用が提供される。

【0326】

50

本発明のさらなる別の局面において、吸液膨潤時の吸水剤の可溶分の粘度を低減させるための、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）の使用が提供される。

【0327】

1つの好ましい実施形態では、前記組成物等における前記吸水剤の主成分となる吸水性樹脂としては、（1-3）に記載の吸水性樹脂が使用される。

【0328】

1つの好ましい実施形態では、前記組成物等における前記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）は、（6-1）に記載のものが使用される。

【0329】

（6-8）本発明の吸水剤の強耐尿性および／または耐経時着色性を改善するための使用

【0330】

本発明の1つの局面において、吸水剤の強耐尿性を改善するための、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤の使用が提供される。

【0331】

本発明の1つの局面において、吸水剤の耐経時着色性を改善するための、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤の使用が提供される。

【0332】

本発明の1つの局面において、吸水剤の強耐尿性と耐経時着色性を改善するための、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤の使用が提供される。

【0333】

理論に束縛されることを望まないが、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）とキレート剤とを併用することによって、単体のみ添加した場合よりも耐経時着色性に優れ、耐尿性の悪化という問題を解決するからである。

【0334】

前記使用における前記吸水剤は、（6-2）に記載の方法において記載される特徴を有する吸水剤、または（6-4）の吸水剤を包含する。前記使用における、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤はそれぞれ、（6-2）に記載の方法または（6-4）の吸水剤で使用される α -ヒドロキシカルボン酸（塩）およびキレート剤を包含する。

【0335】

（6-9）本発明の吸水剤の可溶分分子量を低減させるための方法

本発明の1つの局面において、吸水剤の可溶分分子量を低減させる方法であって、該方法は重合により吸水剤を形成し得るアクリル酸（塩）を含む単量体水溶液の重合、重合により得られる含水ゲルの乾燥、および乾燥により得られる吸水性樹脂粉末の表面架橋により、遠心分離機保持容量（CRC）が30 g/g以上である吸水剤を製造する工程を含み、該方法は、該乾燥の前に α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を添加する工程を含む、方法が提供される。

【0336】

本発明の別の局面において、吸液後の吸水剤のべたつきを低減させる方法であって、該方法は重合により吸水剤を形成し得るアクリル酸（塩）を含む単量体水溶液の重合、重合により得られる含水ゲルの乾燥、および乾燥により得られる吸水性樹脂粉末の表面架橋により、遠心分離機保持容量（CRC）が30 g/g以上である吸水剤を製造する工程を含み、該方法は、該乾燥の前に α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を添加する工程を含む、方法が提供される。

【0337】

本発明のさらなる局面において、吸液膨潤時の吸水剤の可溶分の粘度を低減させる方法であって、該方法は重合により吸水剤を形成し得るアクリル酸（塩）を含む単量体水溶液の重合、重合により得られる含水ゲルの乾燥、および乾燥により得られる吸水性樹脂粉末の表面架橋により、遠心分離機保持容量（CRC）が30 g/g以上である吸水剤を製造する工程を含み、該方法は、該乾燥の前に α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を添加する工程を含む、方法が提供される。

【0338】

前記方法における前記吸水剤は、(6-1)に記載の方法において記載される特徴を有する吸水剤を包含する。

【0339】

1つの好ましい実施形態では、前記組成物等における前記 α -ヒドロキシカルボン酸(塩)は、(6-1)に記載のものが使用される。

【0340】

(6-10) 本発明の吸水剤の強耐尿性および／または耐経時着色性を改善するための方法
本発明の1つの局面において、吸水剤の強耐尿性を改善するための方法であって、該方法は重合により吸水剤を形成し得るアクリル酸(塩)を含む単量体水溶液の α -ヒドロキシカルボン酸(塩)の存在下での重合、重合により得られる含水ゲルの乾燥、および乾燥により得られる吸水性樹脂粉末の表面架橋により、吸水剤を製造する工程を含み、該方法は、該重合の後にキレート剤を添加する工程を含み、該吸水剤は、該吸水剤1gをL-アスコルビン酸200ppmおよび2価の鉄イオン0.4ppmを含む生理食塩水(0.9%塩化ナトリウム水溶液)で構成される劣化液25mlに投入し、37℃16時間置いた後、生理食塩水を加えて液全量を200gとして10分間攪拌した後に抽出されるFe/L-a-s劣化可溶分が35重量%以下であり、さらに、着色促進試験後のYI値が26以下であるという特徴を有する、方法が提供される。

10

【0341】

本発明の1つの局面において、吸水剤の耐経時着色性を改善するための方法であって、該方法は重合により吸水剤を形成し得るアクリル酸(塩)を含む単量体水溶液の α -ヒドロキシカルボン酸(塩)の存在下での重合、重合により得られる含水ゲルの乾燥、および乾燥により得られる吸水性樹脂粉末の表面架橋により、吸水剤を製造する工程を含み、該方法は、該重合の後にキレート剤を添加する工程を含み、該吸水剤は、該吸水剤1gをL-アスコルビン酸200ppmおよび2価の鉄イオン0.4ppmを含む生理食塩水(0.9%塩化ナトリウム水溶液)で構成される劣化液25mlに投入し、37℃16時間置いた後、生理食塩水を加えて液全量を200gとして10分間攪拌した後に抽出されるFe/L-a-s劣化可溶分が35重量%以下であり、さらに、着色促進試験後のYI値が26以下であるという特徴を有する、方法が提供される。

20

【0342】

本発明の1つの局面において、吸水剤の強耐尿性と耐経時着色性を改善するための方法であって、該方法は重合により吸水剤を形成し得るアクリル酸(塩)を含む単量体水溶液の α -ヒドロキシカルボン酸(塩)の存在下での重合、重合により得られる含水ゲルの乾燥、および乾燥により得られる吸水性樹脂粉末の表面架橋により、吸水剤を製造する工程を含み、該方法は、該重合の後にキレート剤を添加する工程を含み、該吸水剤は、該吸水剤1gをL-アスコルビン酸200ppmおよび2価の鉄イオン0.4ppmを含む生理食塩水(0.9%塩化ナトリウム水溶液)で構成される劣化液25mlに投入し、37℃16時間置いた後、生理食塩水を加えて液全量を200gとして10分間攪拌した後に抽出されるFe/L-a-s劣化可溶分が35重量%以下であり、さらに、着色促進試験後のYI値が26以下であるという特徴を有する、方法が提供される。

30

40

【0343】

理論に束縛されることを望まないが、上記方法における重合工程において α -ヒドロキシカルボン酸(塩)を添加し、重合後工程においてキレート剤を添加することによって、単体のみ添加した場合よりも耐経時着色性が改善され、さらに耐尿性への悪影響が改善されるからである。

【0344】

前記方法における前記吸水剤は、(6-2)に記載の方法において記載される特徴を有する吸水剤、または(6-4)の吸水剤を包含する。前記方法における、 α -ヒドロキシカルボン酸(塩)およびキレート剤はそれぞれ、(6-2)に記載の方法または(6-4)の吸水剤で使用される α -ヒドロキシカルボン酸(塩)およびキレート剤を包含する。

50

【0345】

本明細書において引用された、科学文献、特許、特許出願などの参考文献は、その全体が、各々具体的に記載されたのと同じ程度に本明細書において参考として援用される。

【0346】

以上、本発明を、理解の容易のために好ましい実施形態を示して説明してきた。以下に、実施例に基づいて本発明を説明するが、上述の説明および以下の実施例は、例示の目的のみに提供され、本発明を限定する目的で提供したものではない。したがって、本発明の範囲は、本明細書に具体的に記載された実施形態にも実施例にも限定されず、特許請求の範囲によってのみ限定される。

【実施例】

【0347】

以下の実施例・比較例に従って本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定解釈されるものではなく、各実施例に開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施例も、本発明の範囲に含まれるものとする。

【0348】

なお、実施例及び比較例で使用する電気機器（吸水剤の物性測定も含む）は、特に注釈のない限り、200V又は100Vの電源を使用した。また、本発明の吸水剤の諸物性は、特に注釈のない限り、室温（20～25℃）、相対湿度50%RHの条件下で測定した。

【0349】

また、「リットル」を「l」又は「L」、「重量%」を「wt%」と便宜上、表記する場合がある。更に微量成分の測定において、検出限界以下を「N.D」（Non Detected）と表記する。

【0350】

[吸水剤の物性測定]

(a) 遠心分離機保持容量（CRC）

本発明の吸水剤の遠心分離機保持容量（CRC）、すなわち無加圧下吸水倍率は、EDANA法（ERT441.2-02）に準拠して測定した。具体的には、吸水剤0.2gを不織布製の袋に入れた後、大過剰の0.9重量%塩化ナトリウム水溶液中に30分間浸漬して自由膨潤させ、その後、遠心分離機（250G）で水切りした後の吸水倍率（単位；g/g）として得た。

【0351】

(b) 水可溶性重合体量及び可溶分率

以下、水可溶性重合体量は、「水可溶分量」または「可溶分量」と略されることがある。また、水可溶性重合体は、「水可溶分」または「可溶分」とも称される。「可溶分率」は、吸水剤中における可溶分の割合（重量%）である。「可溶分率」はまた、重量%の単位を伴って「Ext」、「水可溶分」、「可溶分」、「水可溶分量」または「可溶分量」と記載されることもある。

【0352】

250ml容量の蓋付きプラスチック容器に、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液の184.3gを測り取り、該水溶液中に吸水性ポリマー1.00gを加え16時間攪拌することにより樹脂中の可溶分を抽出した。この抽出液を濾紙1枚（ADVANTEC東洋株式会社、品名：（JIS P 3801、No. 2）、厚さ0.26mm、保留粒子径5μm）を用いて濾過することにより得られた濾液の50.0gを測り取り、測定溶液とした。

【0353】

はじめに、184.3gの生理食塩水（0.90質量%塩化ナトリウム水溶液）だけに対して、まず、0.1NのNaOH水溶液でpH10まで滴定を行い、その後、0.1NのHCl水溶液でpH2.7まで滴定して空滴定量（[bNaOH]ml、[bHCl]ml）を得た。同様の滴定操作を上記測定溶液についても行うことにより滴定量（[NaOH]ml、[HCl]ml）を求めた。例えば既知量のアクリル酸とその塩とからなる粒子状吸水剤の場合、そのモノマーの平均分子量と、上記操作により得られた滴定量とに基

10

20

30

40

50

づき、吸水性ポリマー中の可溶分率は、下式（４）により算出することができる。なお、抽出された可溶分の主成分は、抽出された水溶性重合体である。モノマーの平均分子量が未知である場合は、滴定により求めた中和率を用いてモノマーの平均分子量が算出され得る。この中和率は、下記の式（５）により算出される。

式（４）：

$$\text{可溶分率（質量％）} = 0.1 \times (\text{モノマーの平均分子量}) \times 184.3 \times 100 \times ([\text{HCl}] - [\text{bHCl}]) / 1000 / 1.0 / 50.0$$

式（５）：

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

【０３５４】

なお、含水率の高い、例えば含水ゲル状架橋重合体の可溶分率を測定する場合、含水率から吸水性ポリマーの固形分量を計算し、所定の含水ゲル状架橋重合体の量を仕込むことで測定できる。

【０３５５】

（ｃ）吸湿ブロッキング率

吸水性樹脂粉末／吸水剤約２ｇを、直径５２mmのアルミカップに均一に散布した後、温度２５℃、相対湿度９０±５％RHに調整した恒温恒湿器（エスベック株式会社製；MODEL：SH-641）に１時間静置した。

【０３５６】

その後、上記アルミカップ中の吸水性樹脂粉末／吸水剤を目開き２０００μm（８．６メッシュ）のJIS標準篩（The IIDA TESTING SIEVE／内径８０mm）上に静かに移し、ロータップ型篩振とう機（株式会社飯田製作所製；ES-65型篩振とう機／回転数２３０rpm、衝撃数１３０rpm）を用いて、温度２０～２５℃、相対湿度５０％RHの条件下で５秒間分級した。

【０３５７】

次いで、上記JIS標準篩上に残存した吸水性樹脂粉末／吸水剤（質量W7[g]）及びJIS標準篩を通過した吸水性樹脂粉末／吸水剤（質量W8[g]）の質量を測定し、下式（６）に従って吸湿流動性（吸湿ブロッキング率）を算出した。吸湿ブロッキング率はその値が低い程、吸湿流動性に優れている。

$$\text{式（６）： 吸湿ブロッキング率〔質量％〕} = \{W7 / (W7 + W8)\} \times 100$$

【０３５８】

（ｄ）吸水剤の水可溶分の重量平均分子量（Mw）および極限粘度（IV）

<水可溶分の重量平均分子量（Mw）>

（試料調製）

上記水可溶分率の測定で得られた濾液を用いた。試料濃度が高い場合はポリマー成分の濃度が、０．５mg/mL程度となるように適宜GPC溶液を用いて希釈した。得られた溶液を以下に示す溶媒で４倍に希釈し、フィルター（ジエールサイエンス社製、GLクロマトディスク、水系２５A、孔径０．２μm）を通過させた。この溶液について以下の測定条件で測定を行った。

【０３５９】

（GPC測定条件）

ビスコテック社製TDA302（登録商標）を用いて、測定を行った。装置構成としては、サイズ排除クロマトグラフィー、屈折率検出器、光散乱検出器及びキャピラリー粘度計を搭載した装置である。

【０３６０】

測定装置及び測定条件は以下の通りとした。

ポンプ・オートサンプラー：ビスコテック社製GPCmax

ガードカラム：OHpak SB-G（昭和電工株式会社製）

カラム：OHpak SB-806MHQ（昭和電工株式会社製）を２本直列につないで

10

20

30

40

50

使用

検出器：ビスコテック社製 TDA 302（系内温度は 30℃で保持）

溶媒：リン酸 2 水素ナトリウム 2 水和物 60 mM・リン酸水素 2 ナトリウム 12 水和物 20 mM・アジ化ナトリウム 400 ppm 水溶液（pH 6.35～6.38）

流速：0.5 mL/min

注入量：100 μL

【0361】

本測定に使用する純水は、十分に不純物を取り除いたものが使用される。また、測定は十分な量の溶媒を装置に流し、検出値のベースラインが安定した状態で行う。特に、光散乱検出器でのノイズピークが無い状態で測定を行う。

【0362】

装置校正はポリオキシエチレングリコール（重量平均分子量（Mw）21966、分子量分布（Mw/Mn=1.0）、示差屈折率（dn/dc）=0.132、溶媒屈折率 1.33）を標準サンプルとして用いて行った。

【0363】

粒子状吸水剤がアクリル酸及び／又はその塩を 99 モル%以上含む単量体を重合して得られたものである場合には、分析対象となるポリマーの示差屈折率（dn/dc）は 0.12、溶媒屈折率は 1.33 として測定を行った。測定結果のチャートを確認し、光散乱強度測定結果のピークにノイズが多く含まれる場合には、再度測定を行った。

【0364】

屈折率、光散乱強度、粘度のデータ収集及び解析は、Viscotek Omni SEC 4.6.2（登録商標）ソフトウェアで行った。屈折率（RI）及び光散乱強度（角度 7°）LALS、粘度計（DP）から得られたデータより、重量平均分子量（Mw）および極限粘度（IV）を計算した。

【0365】

（e）可溶分分子量低減率（%）

α-ヒドロキシカルボン酸を加えた場合の水可溶分の重量平均分子量の、α-ヒドロキシカルボン酸を加えない場合の水可溶分の重量平均分子量に対する低減率を可溶分分子量低減率とした。可溶分分子量低減率（%）は、以下の式（7）にしたがって求めた。

【数 1】

式(7):可溶分分子量低減率(%)＝

$$\left(1 - \frac{\alpha\text{-ヒドロキシカルボン酸を加えた場合の水可溶分の重量平均分子量}}{\alpha\text{-ヒドロキシカルボン酸を加えない場合の水可溶分の重量平均分子量}}\right) \times 100(\%)$$

【0366】

（f）触感評価

木材粉碎パルプ 40 g と、吸水剤 60 g を、吸水紙を載せた 400 メッシュ（目開き 38 μm）のワイヤースクリーン上に、バッチ型空気抄造装置を用いて 120 mm×400 mm のウェブに空気抄造した。尚、坪量は、空気抄造時間によって調整した。ついで、該ウェブを圧力下でプレスすることにより、吸収体を得た。前記吸収体に液不透過性のバックシートおよびサイドギャザーとしてポリエチレン製シートを、液透過性のトップシートとして吸水紙を備え、紙おむつ型モデル吸収体とした。

【0367】

上記紙おむつ型モデル吸収体に 120 mm×400 mm の SUS 製のメッシュ（目開き 850 μm）を載せ、さらに中央部に直径 60 mm、高さ 8 cm の円筒を備えたアクリル板を載せ、モデル吸収体全体に均一に荷重がかかるよう、アクリル板の上から 20 kg の錘を載せた。円筒部より、吸水剤の遠心分離機保持容量と等量の 0.9 % 生理食塩水を投入し、生理食塩水の全量がモデル吸収体に取り込まれたことを確認した後、モデル吸収体をユニパック（サイズ L、480 mm×340 mm、生産日本社）に入れ、40℃で 6 時間

10

20

30

40

50

保持した。

【0368】

モデル吸収体を取り出し、トップシート側から触った際の触感を、下記の5段階で評価し、10人のパネラーの評価結果を平均して触感評価結果とした。このとき、評価の基準とする吸収体は、評価対象の α -ヒドロキシカルボン酸を含む吸水剤に対し、同じ方法で同等CRCとなるように作製した α -ヒドロキシカルボン酸を含まない吸水剤を用いて作製したモデル吸収体である。

【0369】

<触感評価>

5：かなりべたつきを感じる

4：ややべたつきを感じる

3：基準

2：べたつきが少なく感じる

1：べたつきが全くない

【0370】

(g) 吸水剤の α -ヒドロキシカルボン酸含有量の測定方法

吸水剤の α -ヒドロキシカルボン酸の定量方法は、特に限定されないが、例えば、吸水剤から可溶成分を抽出し、その溶液を高速液体クロマトグラフィーを用いて分析することにより定量することができる。具体的には、以下の方法により定量することができる。

【0371】

(可溶成分の抽出)

吸水性樹脂1.0gを0.9重量%塩化ナトリウム水溶液200mLに添加し、500rpmで1時間攪拌した溶液の上澄みをシリンジフィルター（GLサイエンス社製、水系<Aタイプ>、型式25A、孔径0.45 μ m）を用いてろ過し、抽出溶液とした。

【0372】

(高速液体クロマトグラフィーによる定量分析)

α -ヒドロキシカルボン酸を定量するための高速液体クロマトグラフィーの構成としては、例えば、以下のようなものを用いることができる。

ポンプ：L-7110（日立ハイテクサイエンス社製）、流量1.0mL/min

オートサンプラー：L-7200（日立ハイテクサイエンス社製）、注入量50 μ L

カラムオープン：L-7300（日立ハイテクサイエンス社製）、温度設定30 $^{\circ}$ C

示差屈折検出器：L-7490（日立ハイテクサイエンス社製）

カラム：Shim-pack SCR-101H（島津ジーエルシー社製）

ガードカラム：Shim-pack SCR(H)（島津ジーエルシー社製）

移動相：85%リン酸水溶液

【0373】

まず、定量する α -ヒドロキシカルボン酸を0.9重量%塩化ナトリウム水溶液に溶解させ、任意の濃度の α -ヒドロキシカルボン酸溶液を作製する。この溶液を、上記構成の高速液体クロマトグラフィーを用いて分析し、 α -ヒドロキシカルボン酸の濃度と得られたクロマトグラムのピーク面積の関係から、検量線を作製する。

【0374】

続いて、吸水性樹脂から抽出した溶液を高速液体クロマトグラフィーを用いて分析し、得られたクロマトグラムのピーク面積と検量線の関係から、 α -ヒドロキシカルボン酸の量を算出する。ただし、吸水性樹脂からの抽出効率は90%とする。

【0375】

定量結果は、以下の実施例中に記載した。

【0376】

(h) 加圧下吸水倍率(AAP)

本発明の吸水性樹脂の加圧下吸水倍率(AAP)は、EDANA法(ERT442.2-02)に準拠して測定した。

10

20

30

40

50

【0377】

(i) 吸水剤の着色評価（黄色度／ＹＩ値）

吸水剤の着色評価は、日本電色工業株式会社製の分光式色差計ＳＺ－Σ８０ＣＯＬＯＲ ＭＥＡＳＵＲＩＮＧ ＳＹＳＴＥＭを用いた。設定条件（反射測定／付属の粉末・ペースト試料台（内径３０mm、高さ１２mm／標準として粉末・ペースト用標準丸白板No. 2／３０φ投光パイプ））で、吸水剤を備え付けの試料台に５g充填し（備え付け試料台の６割程度の充填）、室温（２０～２５℃）、湿度５０ＲＨ％の条件下で上記分光式色差計にて表面色（ＹＩ値（Ｙｅｌｌｏｗ Ｉｎｄｅｘ））を測定した。また、同じ装置の同じ測定法によって、同時に他の尺度の物体色（Ｌ，ａ，ｂ）ないしＷＢ（ハンターカラー）も測定できる。Ｌ／ＷＢは大きいほど、ａ／ｂは小さいほど、低着色で実質白色に近づくことを示す。

10

【0378】

（着色促進試験）

続いて、上記ペースト試料台に５gの吸水剤を充填し、温度７０±１℃、相対湿度６５±１％の雰囲気調整した恒温恒湿機（エスパック株式会社製、品名：小型環境試験器、形式ＳＨ－６４１）中に吸水剤を充填したペースト試料台を７日間曝露した。曝露後、上記分光式色差計にて着色促進試験後の表面色（ＹＩ値（Ｙｅｌｌｏｗ Ｉｎｄｅｘ））を測定した。本願（例えば実施例）では、経時着色ＹＩと記載する場合がある。

【0379】

(j) Fe／L－a s 劣化可溶分量

本発明に係る吸水剤のFe／L－a s 劣化可溶分量は、以下の手法に従って、測定を行う。

20

【0380】

即ち、劣化試験液として、L－アスコルビン酸２００ppmおよび２価の鉄イオン０．４ppmを含む生理食塩水（０．９％塩化ナトリウム水溶液）で構成される溶液を作製する。具体的には例えば、硫酸鉄（II）七水和物２gを生理食塩水１０００gに溶解させ、４００ppmの鉄イオンを含む水溶液を作製する。４００ppmの鉄イオンを含む水溶液１gおよび、L－アスコルビン酸０．２gを生理食塩水に溶解させ、全量を１０００gとする。

【0381】

次に、容量１２０mLの蓋付きポリプロピレン製容器に上記劣化試験液２５mLを投入し、そこに吸水剤１gを添加して膨潤ゲルを２５倍膨潤させる。その際、当該容器に蓋をして密閉し、膨潤ゲルを３７℃の雰囲気下で１６時間静置する。その後、スターラーチップ（長さ３５mm×外径８mm）を投入し、１０分間攪拌させて、Fe／L－a s 劣化可溶分を抽出する。以降、可溶分量の測定方法（特開２００６－０５５８３３号の段落〔０１３４〕～〔０１４６〕又はEDANA法（ERT470. 2-02）に準拠）と同様の測定方法を行って、Fe／L－a s 劣化可溶分量（重量％）を求める。

30

【0382】

なお、Fe／L－a s 劣化可溶分量は含水率の影響を受けるため、本発明では含水率補正した値で評価する。

【0383】

(k) 表面張力の測定

十分に洗浄された１００mLのビーカーに２０℃に調整された生理食塩水５０mLを入れ、まず、生理食塩水の表面張力を、表面張力計（KRUS社製のK11自動表面張力計）を用いて測定した。この測定において表面張力の値が７１～７５[mN/m]の範囲でなくてはならない。

40

【0384】

次に、２０℃に調整した表面張力測定後の生理食塩水を含んだビーカーに、十分に洗浄された２５mm長のフッ素樹脂製回転子、および吸水剤０．５gを投入し、５００rpmの条件で４分間攪拌した。４分後、攪拌を止め、含水した吸水剤が沈降した後に、上澄み液の表面張力を再度同様の操作を行い測定した。なお、本発明では白金プレートを用いるプ

50

レート法を採用し、プレートは各測定前に十分脱イオン水にて洗浄し、かつガスバーナーで加熱洗浄して使用した。

【0385】

実施例および比較例で使用する原料化合物、反応試薬および溶媒は、特に注釈のない限り、市販のもの（例えば、日本触媒から販売されるものなど）を使用した。

【0386】

（比較例1）

シグマ型羽根を2本有する内容積10リットルのジャケット付きステンレス型双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で、アクリル酸425.2g、37質量%アクリル酸ナトリウム水溶液4499.5g、脱イオン水（イオン交換水）526.1g、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量523）7.41g（カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.06モル%）を溶解させて単量体水溶液（a）とした。次にこの単量体水溶液（a）を窒素ガス雰囲気下で、20分間脱気した。

【0387】

続いて、単量体水溶液（a）に20質量%過硫酸ナトリウム水溶液14.16gおよび0.1質量%L-アスコルビン酸水溶液23.6gを攪拌しながら添加したところ、およそ20秒後に重合が開始した。重合が開始した時点より2分後、1.0質量%ジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム塩水溶液5.19g（ジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム塩はカルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.01質量%に相当）を重合溶液に添加した。ジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム塩水溶液を添加した時点での重合溶液は重合が進んでいるものの液状物質が多く存在していた。そして、生成したゲルを粉砕しながら、25℃以上90℃以下で重合を行い、重合が開始して34分後に含水ゲル状架橋重合体（1）（以下、含水ゲルと表記）を取り出した。得られた含水ゲルは、その径が約5mm以下に細分化されていた。

【0388】

この細分化された含水ゲル状架橋重合体を50メッシュの金網上に広げ、185℃で45分間熱風乾燥を行い、乾燥物をロールミル（WML型ロール粉砕機／有限会社井ノ口技研社）を用いて粉砕し、さらに目開き850μm、600μm、500μm、300μm、150μmを有するJIS篩で篩い分けた後調合することにより、質量平均粒子径（D50）349μm、粒度分布の対数標準偏差（σ_z）0.35の不定形破碎状の比較吸水性樹脂（1）を得た。比較吸水性樹脂（1）の遠心分離機保持容量（CRC）は31.8（g/g）であった。

【0389】

比較吸水性樹脂（1）100重量部に対して、1,4-ブタンジオール0.4重量部、プロピレングリコール0.6重量部、脱イオン水（イオン交換水）3.0重量部からなる表面架橋剤溶液を添加して均一に混合した。その後、当該混合物を210℃で40分間、加熱処理することで表面架橋を行った。

【0390】

上記加熱処理後、目開き850μmのJIS標準篩を通過するまで解砕し、比較吸水性樹脂粒子（1）を得た。

【0391】

得られた比較吸水性樹脂粒子（1）に対し、ジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム（DTPA・3Na）0.03重量部、脱イオン水（イオン交換水）1.0重量部からなる水溶液を添加して均一に混合して造粒した。その後、無風条件下、60℃で45分間加熱処理した後、目開き850μmのJIS標準篩を通過するまで解砕し、造粒された比較吸水性樹脂粒子（1）を得た。

【0392】

上記造粒された比較吸水性樹脂粒子（1）100質量部にシリカ（製品名レオロシルQ S-20、株式会社トクヤマ製）0.3重量部を混合した。混合は比較吸水性樹脂粒子30gを容量225mLのマヨネーズ瓶にシリカと共に入れ、ペイントシェーカー（東洋精

10

20

30

40

50

機製)の振動によって3分間混合し、比較吸水剤(1)を得た。得られた比較吸水剤(1)のCRC、可溶分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。

【0393】

(比較例2)

比較例1において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量をカルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.093モル%とし、重合途中でジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム塩水溶液を加える際、同時に50%リンゴ酸水溶液(DL-リンゴ酸、50重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレード)10.75g(リンゴ酸はカルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.165モル%)を加える以外、比較例1と同様の処理を行い、比較吸水剤(2)を得た。比較吸水剤(2)のCRC、可溶分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。また、比較吸水剤(1)および(2)の可溶分子量低減率および触感評価結果を表2に示す。

【0394】

(比較例3)

容量2リットルのポリプロピレン製容器に、アクリル酸441.62g、内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート(分子量523)1.763g(カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.055モル%)、1.0重量%のジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム(DTPA・3Na)水溶液2.70g(カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.005重量%)、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液181.96g、及び脱イオン水(イオン交換水)363.9gを投入し混合させて、単量体水溶液(b')を作製した。

【0395】

次に、上記単量体水溶液(b')を攪拌しながら冷却した。液温が39.5℃となった時点で、40℃に調温した48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液187.01gを加え、混合することで単量体水溶液(b)を作製した。このとき、該単量体水溶液(b)の温度は、作製直後の2段階目の中和熱によって76.9℃まで上昇した。48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液を混合し始めた直後は、析出物が観察されたが、次第に溶解し透明な均一溶液となった。

【0396】

次に、攪拌状態の上記単量体水溶液(b)に3.5重量%の過硫酸ナトリウム水溶液21.01gを加えた後、直ちにステンレス製バット型容器(底面340×340mm、高さ25mm、内面;テフロン(登録商標)コーティング)に大気開放系で注いだ。なお、2段階目の中和開始からバット型容器に単量体水溶液(b)を注ぎ込むまでの時間は55秒間とし、該バット型容器はホットプレート(NEO HOTPLATE HI-1000/株式会社井内盛栄堂社)を用いて、表面温度が40℃となるまで加熱した。

【0397】

上記単量体水溶液(b)がバット型容器に注がれてから60秒経過後に重合反応が開始した。該重合反応は、水蒸気を発生しながら四方八方に膨脹発泡して進行した後、バット型容器よりも若干大きなサイズまで収縮した。重合反応の開始から3分経過後に、含水ゲル状架橋重合体(以下、「含水ゲル」と称する)(3)を取り出した。なお、これら一連の操作は、大気開放系で行った。

【0398】

上記重合反応で得られた含水ゲル(3)は、ミートチョッパー(HL-3225N、プレート孔径:10.0mm/レマコム株式会社)を用いてゲル粉碎され、粒子状の含水ゲル(3)とした。

【0399】

上記含水ゲル(3)の投入量は360g/minであり、該含水ゲル(3)の投入と並行して90℃に調温した脱イオン水を50g/minで添加しながらゲル粉碎を行った。

【0400】

この細分化された含水ゲル(3)を50メッシュの金網上に広げ、190℃で30分間熱

10

20

30

40

50

風乾燥を行い、乾燥物をロールミル（WML型ロール粉碎機／有限会社井ノ口技研社）を用いて粉碎し、さらに目開き $850\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ を有するJIS篩で篩い分けた後調合することにより、質量平均粒子径（ D_{50} ） $349\mu\text{m}$ 、粒度分布の対数標準偏差（ σ_z ） 0.35 の不定形破碎状の比較吸水性樹脂（3）を得た。比較吸水性樹脂（3）の遠心分離機保持容量（CRC）は 38.6 (g/g) であった。

【0401】

比較吸水性樹脂（3）100重量部に対して、炭酸エチレン 0.27 重量部、プロピレングリコール 0.45 重量部、脱イオン水（イオン交換水） 1.8 重量部からなる表面架橋剤溶液を添加して均一に混合した。その後、当該混合物を 200°C で40分間、加熱処理

10

【0402】

上記加熱処理後、目開き $850\mu\text{m}$ のJIS標準篩を通過するまで解砕し、比較吸水性樹脂粒子（3）を得た。

【0403】

得られた比較吸水性樹脂粒子（3）に対し、ジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム（DTPA・3Na） 0.03 重量部、脱イオン水（イオン交換水） 1.0 重量部からなる水溶液を添加して均一に混合して造粒した。その後、無風条件下、 60°C で45分間加熱処理した後、目開き $850\mu\text{m}$ のJIS標準篩を通過するまで解砕し、造粒された比較吸水性樹脂粒子（3）を得た。

20

【0404】

上記造粒された比較吸水性樹脂粒子（3）100質量部にシリカ（製品名レオロシルQS-20、株式会社トクヤマ製） 0.3 重量部を混合した。混合は比較吸水性樹脂粒子 30g を容量 225mL のマヨネーズ瓶にシリカと共に入れ、ペイントシェーカー（東洋精機製）の振動によって3分間混合し、比較吸水剤（3）を得た。比較吸水剤（3）のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。

【0405】

（実施例1）

比較例3において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を 2.404g （カルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.075 モル%）とし、単量体水溶液（b'）に 50% リンゴ酸水溶液（DL-リンゴ酸、 50 重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレード） 10.8g （リンゴ酸はカルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.658 モル%）を加えた以外、比較例3と同様の処理を行い、吸水剤（1）を得た。吸水剤（1）のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。また、吸水剤（1）の吸湿ブロッキング率は、 0% であった。

30

【0406】

（実施例2）

比較例3において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を 2.244g （カルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.070 モル%）とし、単量体水溶液（b'）に 50% 乳酸ナトリウム水溶液（乳酸ナトリウム、ピューラック社製） 5.4g （乳酸ナトリウムはカルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.394 モル%）を加えた以外、比較例3と同様の処理を行い、吸水剤（2）を得た。吸水剤（2）のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。

40

【0407】

（実施例3）

実施例1において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を 2.18g （カルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.068 モル%）、リンゴ酸の使用量をカルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.329 モル%とし、シリカをハイドロタルサイト（製品名DHT-6、協和化学工業株式会社製）に変更した以外、実施例1と同様の処理を行い、吸水剤（3）を得た。吸水剤（3）のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘

50

度を表 1 に示す。また、比較吸水剤 (3)、吸水剤 (1)、(2) および (3) の可溶分
分子量低減率および触感評価結果を表 3 に示す。

【0408】

(比較例 4)

比較例 3 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を 1.122 g (カルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.035 モル%) とし、表面架橋剤溶液をジエチレングリコールジグリシジルエーテル (商品名デナコール EX-810 ナガセケムテックス社製) 0.024 重量部、炭酸エチレン 0.31 重量部、プロピレングリコール 0.52 重量部、脱イオン水 (イオン交換水) 2.08 重量部とし、さらに加熱処理温度を 195℃ とした以外、比較例 3 と同等の処理を行い、比較吸水剤 (4) を得た。比較吸水剤 (4) の CRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表 1 に示す。

10

【0409】

(実施例 4)

比較例 4 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を 1.506 g (カルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.047 モル%) とし、単量体水溶液 (b') に 50% リンゴ酸水溶液 (DL-リンゴ酸、50 重量% 水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレード) 5.4 g (リンゴ酸はカルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.329 モル%) を加えた以外、比較例 4 と同様の処理を行い、吸水剤 (4) を得た。吸水剤 (4) の CRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表 1 に示す。

20

【0410】

(実施例 5)

比較例 4 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を 1.442 g (カルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.045 モル%) とし、単量体水溶液 (b') に 50% 乳酸ナトリウム水溶液 (乳酸ナトリウム、ピューラック社製) 4.32 g (乳酸ナトリウムはカルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.315 モル%) を加えた以外、比較例 4 と同様の処理を行い、吸水剤 (5) を得た。吸水剤 (5) の CRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表 1 に示す。

【0411】

(実施例 6)

比較例 4 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を 1.442 g (カルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.045 モル%) とし、ゲル粉碎時に投入する脱イオン水を 4.32% の乳酸ナトリウム水溶液 (50% 乳酸ナトリウム、ピューラック社製をイオン交換水により濃度を調整して使用した) に変更した (乳酸ナトリウムはカルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.473 モル%) 以外、比較例 4 と同様の処理を行い、吸水剤 (6) を得た。吸水剤 (6) の CRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表 1 に示す。

30

【0412】

(実施例 7)

実施例 4 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を 1.442 g (カルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.045 モル%) とし、シリカをリン酸 3 カルシウム (和光純薬工業株式会社製、CAS No. 7758-87-4) に変更した以外、実施例 4 と同様の処理を行い、吸水剤 (7) を得た。吸水剤 (7) の CRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表 1 に示す。また、比較吸水剤 (4)、吸水剤 (4) ~ (7) の可溶分分子量低減率および触感評価結果を表 4 に示す。

40

【0413】

(比較例 5)

比較例 3 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を 0.801 g (カルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.025 モル%) とし、表面架橋剤溶液をジエチレングリコールジグリシジルエーテル (商品名デナコール EX-810 ナガセケムテックス社製) 0.017 重量部、炭酸エチレン 0.22 重量部、プロピレングリコール 0.

50

36重量部、脱イオン水（イオン交換水）1.46重量部とし、さらに加熱処理温度を190℃とした以外、比較例3と同等の処理を行い、比較吸水剤（5）を得た。比較吸水剤（5）のCRC、可溶分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。

【0414】

（実施例8）

比較例5において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を1.026g（カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.032モル%）とし、単量体水溶液（b'）に50%リンゴ酸水溶液（DL-リンゴ酸、50重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレード）2.70g（リンゴ酸はカルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.165モル%）を加えた以外、比較例5と同様の処理を行い、吸水剤（8）を得た。吸水剤（8）のCRC、可溶分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。

【0415】

（実施例9）

比較例5において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を1.058g（カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.033モル%）とし、ゲル粉碎時に投入する脱イオン水を3.60%のリンゴ酸水溶液（DL-リンゴ酸、50重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した）に変更した（リンゴ酸はカルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.329モル%）以外、比較例5と同様の処理を行い、吸水剤（9）を得た。吸水剤（9）のCRC、可溶分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。また、比較吸水剤（5）、吸水剤（8）および（9）の可溶分子量低減率および触感評価結果を表5に示す。

【0416】

（比較例6）

シグマ型羽根を2本有する内容積10リットルのジャケット付きステンレス型双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で、アクリル酸436.4g、37質量%アクリル酸ナトリウム水溶液4617.9g、脱イオン水（イオン交換水）402.5g、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量523）4.43g（カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.035モル%）を溶解させて単量体水溶液（c）とした。次にこの単量体水溶液（c）を窒素ガス雰囲気下で、20分間脱気した。

【0417】

続いて、単量体水溶液（c）に20質量%過硫酸ナトリウム水溶液14.53gおよび0.1質量%L-アスコルビン酸水溶液24.22gを攪拌しながら添加したところ、およそ20秒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、25℃以上90℃以下で重合を行い、重合が開始して30分後に含水ゲル状架橋重合体（6）（以下、含水ゲルと表記）を取り出した。得られた含水ゲル（6）は、その径が約5mm以下に細分化されていた。

【0418】

この細分化された含水ゲル状架橋重合体（6）を50メッシュの金網上に広げ、185℃で45分間熱風乾燥を行い、乾燥物をロールミル（WML型ロール粉碎機／有限会社井ノ口技研社）を用いて粉碎し、さらに目開き850μm、600μm、500μm、300μm、150μmを有するJIS篩で篩い分けた後調合することにより、質量平均粒子径（D50）349μm、粒度分布の対数標準偏差（σ_z）0.35の不定形破砕状の比較吸水性樹脂（6）を得た。比較吸水性樹脂（6）の遠心分離機保持容量（CRC）は46.6（g/g）であった。

【0419】

比較吸水性樹脂（6）100重量部に対して、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名デナコールEX-810ナガセケムテックス社製）0.024重量部、炭酸エチレン0.31重量部、プロピレングリコール0.52重量部、脱イオン水（イオン交換水）2.08重量部からなる表面架橋剤溶液を添加して均一に混合した。その後、当該混合物を195℃で40分間、加熱処理することで表面架橋を行った。

【0420】

上記加熱処理後、目開き850 μ mのJIS標準篩を通過するまで解砕し、比較吸水性樹脂粒子(6)を得た。

【0421】

得られた比較吸水性樹脂粒子(6)に対し、ジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム(DTPA・3Na)0.03重量部、脱イオン水(イオン交換水)1.0重量部からなる水溶液を添加して均一に混合して造粒した。その後、無風条件下、60℃で45分間加熱処理した後、目開き850 μ mのJIS標準篩を通過するまで解砕し、造粒された比較吸水性樹脂粒子(6)を得た。

【0422】

上記造粒された比較吸水性樹脂粒子(6)100質量部にシリカ(製品名レオロシールQS-20、株式会社トクヤマ製)0.3重量部を混合した。混合は比較吸水性樹脂粒子30gを容量225mLのマヨネーズ瓶にシリカと共に入れ、ペイントシェーカー(東洋精機製)の振動によって3分間混合し、比較吸水剤(6)を得た。比較吸水剤(6)のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。

【0423】

(参考例10)

比較例6において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を5.19g(カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.041モル%)とし、重合開始2分後に50%リンゴ酸水溶液(DL-リンゴ酸、50重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレード)10.59g(リンゴ酸はカルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.165モル%)加えた以外、比較例6と同様の処理を行い、吸水剤(10)を得た。吸水剤(10)のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。

【0424】

(参考例11)

比較例6において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を5.07g(カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.04モル%)とし、重合開始20分後、重合機から含水ゲル(6)を取り出した。得られた含水ゲル(6)をミートチョッパー(HL-3225N、プレート孔径:12.0mm/レマコム株式会社)を用いてゲル粉碎し、粒子状の含水ゲルとした。このときの含水ゲル(6)の投入量は360g/minであり、含水ゲル(6)の投入と並行して3.6%のリンゴ酸水溶液(DL-リンゴ酸、50重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した)を50g/minで添加しながらゲル粉碎を行い、粒子状の含水ゲルを得た以外は、比較例6と同様の処理を行い、吸水剤(11)を得た。吸水剤(11)のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。また、比較吸水剤6、吸水剤10および11の可溶分分子量低減率および触感評価結果を表6に示す。

【0425】

(比較例7)

比較例6において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を2.53g(カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.020モル%)とした以外、比較例6と同様の処理を行い、比較吸水剤(7)を得た。比較吸水剤(7)のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。

【0426】

(参考例12)

比較例7において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を3.17g(カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.025モル%)とし、重合開始2分後に50%乳酸ナトリウム水溶液(乳酸ナトリウム、ピューラック社製)6.46g(乳酸ナトリウムはカルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.119モル%)加えた以外、比較例7と同様の処理を行い、吸水剤(12)を得た。吸水剤(12)のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。また、比較吸水剤7、吸水剤(12)の可溶分分子

量低減率および触感評価結果を表 7 に示す。

【0427】

(比較例 8)

容量 3 リットルのポリプロピレン製容器に、アクリル酸 174.57 g、37 質量%アクリル酸ナトリウム水溶液 1847.12 g、内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート (分子量 523) 2.38 g (カルボキシル基含有不飽和単量体に対して 0.047 モル%)、及び脱イオン水 (イオン交換水) 170.02 g を投入し混合させて、単量体水溶液 (d') を作製した。

【0428】

次に、温度計、窒素ガス導入管、および排気孔を備えた蓋と底面 300 mm×220 mm、深さ 60 mm のバットからなり、上部にブラックライト蛍光ランプを備えつけた反応容器に、上記単量体水溶液 (d') を供給混合し、40℃の水浴に底から 10 mm の高さまで浸した。この水溶液に窒素ガスを導入し 20 分間脱気した。この溶液が 40℃になったのを確認後、窒素気流雰囲気下 20 重量%過硫酸ナトリウム水溶液 5.81 g、およびジフェニル (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) ホスフィンオキシド 0.1 g を添加すると同時に光照射を開始し、溶液を攪拌混合した。単量体濃度は 40 重量%であった。重合開始後、重合系は攪拌せず、引き続き 40℃の水浴に反応容器を浸して冷却を行った。この後、水浴の温度を 80℃にして 20 分間重合反応を行い含水ゲルを得た。

【0429】

上記重合反応で得られた含水ゲル (8) は、ミートチョッパー (HL-3225N、プレート孔径: 10.0 mm/レマコム株式会社) を用いてゲル粉碎され、粒子状の含水ゲル (8) とした。

【0430】

上記含水ゲル (8) の投入量は 360 g/min であり、該含水ゲル (8) の投入と並行して 90℃に調温した脱イオン水を 50 g/min で添加しながらゲル粉碎を行った。

【0431】

その後、190℃、30 分間熱風乾燥機で乾燥し、その後ロールミル (有限会社井ノ口技研社製) で粉碎し、目開き 850 μm、600 μm、500 μm、300 μm、150 μm を有する篩で篩い分けた後調合することにより、質量平均粒子径 (D50) 349 μm、粒度分布の対数標準偏差 (σ_z) 0.35 の不定形破碎状の比較吸水性樹脂 (8) を得た。比較吸水性樹脂 (8) の遠心分離機保持容量 (CRC) は 48.0 (g/g) であった。

【0432】

比較吸水性樹脂 (8) 100 重量部に対して、1, 3-プロパンジオール 0.18 重量部、メタノール 4.0 重量部、脱イオン水 (イオン交換水) 3.2 重量部からなる表面架橋剤溶液を添加して均一に混合した。その後、当該混合物を 190℃で 40 分間、加熱処理することで表面架橋を行った。

【0433】

上記加熱処理後、目開き 850 μm の JIS 標準篩を通過するまで解砕し、比較吸水性樹脂粒子 (8) を得た。

【0434】

得られた比較吸水性樹脂粒子 (8) に対し、ジエチレントリアミン 5 酢酸・3 ナトリウム (DTPA・3Na) 0.03 重量部、脱イオン水 (イオン交換水) 1.0 重量部からなる水溶液を添加して均一に混合して造粒した。その後、無風条件下、60℃で 45 分間加熱処理した後、目開き 850 μm の JIS 標準篩を通過するまで解砕し、造粒された比較吸水性樹脂粒子 (8) を得た。

【0435】

上記造粒された比較吸水性樹脂粒子 (8) 100 質量部にシリカ (製品名レオロシール QS-20、株式会社トクヤマ製) 0.3 重量部を混合した。混合は比較吸水性樹脂粒子 30 g を容量 225 mL のマヨネーズ瓶にシリカと共に入れ、ペイントシェーカー (東洋精

10

20

30

40

50

機製)の振動によって3分間混合し、比較吸水剤(8)を得た。比較吸水剤(8)のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。

【0436】

(参考例13)

比較例8において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を3.29g(カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.065モル%)とし、単量体水溶液(d')に50%リンゴ酸水溶液(DL-リンゴ酸、50重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレード)8.58g(リンゴ酸はカルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.329モル%)を加えた以外、比較例8と同様の処理を行い、吸水剤(13)を得た。吸水剤(13)のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。

10

【0437】

(参考例14)

比較例8において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を3.29g(カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.065モル%)とし、ゲル粉碎時に投入する脱イオン水を7.20%のリンゴ酸水溶液(DL-リンゴ酸、50重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した)に変更した(リンゴ酸はカルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.658モル%)以外、比較例8と同様の処理を行い、吸水剤(14)を得た。吸水剤(14)のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。また、比較吸水剤(8)、吸水剤(13)および(14)の可溶分分子量低減率および触感評価結果を表8に示す。

20

【0438】

(比較例9)

比較例8において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を4.05g(カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.08モル%)とし、ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシド0.1gをイルガキュア819 0.1gとした以外、比較例8と同様の処理を行い、比較吸水剤(9)を得た。比較吸水剤(9)のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。

【0439】

(参考例15)

比較例9において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を5.07g(カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.1モル%)とし、単量体水溶液(d')に50%乳酸ナトリウム水溶液(乳酸ナトリウム、ピューラック社製)10.3g(乳酸ナトリウムはカルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.473モル%)を加えた以外、比較例8と同様の処理を行い、吸水剤(15)を得た。吸水剤(15)のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。また、比較吸水剤(9)および吸水剤(15)の可溶分分子量低減率および触感評価結果を表9に示す。

30

【0440】

(比較例10)

比較例4において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を0.930g(カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.029モル%)とし、加熱処理温度を180℃とし、さらに、造粒時にジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウムを吸水性樹脂粒子に加えない以外、比較例4と同等の処理を行い、比較吸水剤(10)を得た。比較吸水剤(10)のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。

40

【0441】

(参考例16)

比較例10において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を1.026g(カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.032モル%)とし、単量体水溶液(b')に50%リンゴ酸水溶液(DL-リンゴ酸、50重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレード)1.08g(リンゴ酸はカルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.066モル%)を加えた以外、比較例10と同様の処理を行い、吸水剤(16)を

50

得た。吸水剤（１６）のＣＲＣ、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表１に示す。また、比較吸水剤（１０）および吸水剤（１６）の可溶分分子量低減率および触感評価結果を表１０に示す。さらに、吸水剤（１６）のＹＩ値、Ｆｅ／Ｌ－ａｓ劣化可溶分、ＣＲＣ、およびＡＡＰを表１４に示す。

【０４４２】

（参考例１７）

比較例４において、単量体水溶液（ｂ'）に５０％リンゴ酸水溶液（ＤＬ－リンゴ酸、５０重量％水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレード）０．０５ｇ（リンゴ酸はカルボキシル基含有不飽和単量体に対して０．００３モル％）を加え、加熱処理温度を１８０℃とした以外、比較例４と同等の処理を行い、吸水剤（１７）を得た。吸水剤（１７）のＣＲＣ、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表１に示す。さらに、吸水剤（１７）のＹＩ値、Ｆｅ／Ｌ－ａｓ劣化可溶分、ＣＲＣ、およびＡＡＰを表１４に示す。

【０４４３】

（参考例１８）

比較例４において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を２．５６４ｇ（カルボキシル基含有不飽和単量体に対して０．０８０モル％）とし、単量体水溶液（ｂ'）に対してジエチレントリアミン５酢酸・３ナトリウム（ＤＴＰＡ・３Ｎａ）水溶液を加えず、５０％リンゴ酸水溶液（ＤＬ－リンゴ酸、５０重量％水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレード）１０．８ｇ（リンゴ酸はカルボキシル基含有不飽和単量体に対して０．６５８モル％）を加え、加熱処理温度を１８０℃とし、さらに、ジエチレントリアミン５酢酸・３ナトリウムを吸水性樹脂粒子に加えない以外、比較例４と同等の処理を行い、吸水剤（１８）を得た。吸水剤（１８）のＣＲＣ、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表１に示す。また、吸水剤（１８）のリンゴ酸含有量は、吸水剤に対して０．９８重量％であった。さらに、吸水剤（１８）のＹＩ値、Ｆｅ／Ｌ－ａｓ劣化可溶分、ＣＲＣ、およびＡＡＰを表１４に示す。

【０４４４】

（比較例１１）

アクリル酸３００重量部、４８重量％水酸化ナトリウム水溶液１００重量部、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均ｎ数９、平均分子量５２３）０．６１重量部、０．１重量％ジエチレントリアミン５酢酸・３ナトリウム水溶液１８．４重量部、脱イオン水３３６．５重量部からなる単量体水溶液（ｅ'）を作製した。

【０４４５】

次に、３８℃に調温した上記単量体水溶液（ｅ'）を定量ポンプで連続供給した後、更に４８重量％水酸化ナトリウム水溶液１５０．６重量部を連続的にラインミキシングし、単量体水溶液（ｅ）とした。尚、この時、中和熱によって単量体水溶液（ｅ）の液温は８３℃まで上昇した。

【０４４６】

更に、４重量％過硫酸ナトリウム水溶液１４．６重量部を連続的にラインミキシングした後、両端に堰を備えた平面状の重合ベルトを有する連続重合機に、厚みが１０ｍｍとなるように連続的に供給した。その後、重合（重合時間３分間）が連続的に行われ、帯状の含水ゲル（１１）を得た。得られた帯状の含水ゲル（１１）を重合ベルトの進行方向に対して幅方向に、切断長が３００ｍｍとなるように等間隔に連続して切断することで、含水ゲル（１１）を得た。含水ゲル（１１）は、ＣＲＣ３６．０〔ｇ／ｇ〕、樹脂固形分４８．１重量％であった。

【０４４７】

上記で得られた含水ゲル（１１）を、スクリー押出機に供給しゲル粉碎した。該スクリー押出機としては、先端部に直径１００ｍｍ、孔径８ｍｍ、孔数５４個、開孔率３６．１％、厚さ１０ｍｍの多孔板が備えられた、スクリー軸の外径が８６ｍｍのミートチョッパーを使用した。該ミートチョッパーのスクリー軸回転数を１３０ｒｐｍとした状態で、含水ゲル（１１）を４６４０〔ｇ／ｍｉｎ〕、同時に、水蒸気を８３〔ｇ／ｍｉｎ〕

でそれぞれ供給した。尚、ゲル粉碎前の含水ゲル（１１）の温度は８０℃であり、ゲル粉碎後の粉碎ゲル、即ち粒子状含水ゲル（１１）の温度は８４℃に上昇していた。

【０４４８】

上記ゲル粉碎工程で得られた粒子状含水ゲル（１１）は、樹脂固形分４７．５重量％、重量平均粒子径（ D_{50} ）８２０ μm 、粒度分布の対数標準偏差（ σ_z ）０．９４であった。

【０４４９】

次に、上記粒子状含水ゲル（１１）をゲル粉碎終了後１分以内に通気板上に散布（この時の粒子状含水ゲル（１１）の温度は８０℃）し、１８５℃で３０分間乾燥を行い、乾燥重合体（１１）を得た。熱風の平均風速は通気ベルトの進行方向に対して垂直方向に１．０[m/s]であった。尚、熱風の風速は、日本カノマックス株式会社製温度熱式風速計アネモマスター６１６２で測定した。

【０４５０】

次いで、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体（１１）全量を３段ロールミルに供給して粉碎（粉碎工程）し、その後更に、目開き７１０ μm 及び１７５ μm のＪＩＳ標準篩で分級することで、不定形破砕状の比較吸水性樹脂（１１）を得た。比較吸水性樹脂（１１）は、重量平均粒子径（ D_{50} ）３５５ μm 、粒度分布の対数標準偏差（ σ_z ）０．３２であり、 CRC ４８．３[g/g]、１５０ μm 通過粒子（目開き１５０ μm の篩を通過する粒子の割合）０．４重量％であった。

【０４５１】

次に、上記比較吸水性樹脂（１１）１００重量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル０．０２５重量部、１，４－ブタンジオール０．４重量部、プロピレングリコール０．６重量部及び脱イオン水３．０重量部からなる（共有結合性）表面架橋剤溶液を均一に混合し、１９０℃で３０分間程度、得られる比較吸水性樹脂粒子（１１）の CRC が３８～３９g/gとなるように加熱処理した。その後冷却を行い、上記ペイントシェーカーテストを実施し、製造プロセス相当のダメージを付与した後に、比較吸水性樹脂粒子（１１）１００重量部に対して、水１重量部、ジエチレントリアミン５酢酸・３ナトリウム０．０１重量部からなる水溶液を均一に混合した。６０℃で１時間乾燥した後、目開き７１０ μm のＪＩＳ標準篩を通過させ、二酸化ケイ素（商品名：アエロジル２００、日本アエロジル製）０．４重量部を均一に添加した。こうして、比較吸水剤（１１）を得た。比較吸水剤（１１）の CRC 、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表１に示す。

【０４５２】

（実施例１９）

比較例１１において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を０．７８重量部とし、単量体水溶液（ e' ）に液体リンゴ酸（ DL －リンゴ酸、５０重量％水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレード）２．２重量部を加えた以外、比較例１１と同等の処理を行い、吸水剤（１９）を得た。吸水剤（１９）の CRC 、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表１に示す。また、吸水剤（１９）のリンゴ酸含有量は、吸水剤に対して０．２９重量％であった。

【０４５３】

（比較例１２）

アクリル酸３００重量部、４８重量％水酸化ナトリウム水溶液１００重量部、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均 n 数９、平均分子量５２３）０．６１重量部、０．１重量％ジエチレントリアミン５酢酸・３ナトリウム水溶液１８．４重量部、脱イオン水３６０．２重量部からなる単量体水溶液（ f' ）を作製した。

【０４５４】

次に、３８℃に調温した上記単量体水溶液（ f' ）を定量ポンプで連続供給した後、更に４８重量％水酸化ナトリウム水溶液１５０．６重量部を連続的にラインミキシングし、単量体水溶液（ f ）とした。尚、この時、中和熱によって単量体水溶液（ f ）の液温は８１℃まで上昇した。

【０４５５】

更に、4重量%過硫酸ナトリウム水溶液14.6重量部を連続的にラインミキシングした後、両端に堰を備えた平面状の重合ベルトを有する連続重合機に、厚みが10mmとなるように連続的に供給した。その後、重合（重合時間3分間）が連続的に行われ、帯状の含水ゲル（12）を得た。得られた帯状の含水ゲル（12）を重合ベルトの進行方向に対して幅方向に、切断長が300mmとなるように等間隔に連続して切断することで、含水ゲル（12）を得た。含水ゲル（12）は、CRC36.7[g/g]、樹脂固形分47.2重量%であった。

【0456】

上記で得られた含水ゲル（12）を、スクリュウ押出機に供給しゲル粉碎した。該スクリュウ押出機としては、先端部に直径100mm、孔径6.4mm、孔数83個、厚さ10mmの多孔板が備えられた、スクリュウ軸の外径が86mmのミートチョッパーを使用した。該ミートチョッパーのスクリュウ軸回転数を130rpmとした状態で、含水ゲル（12）を4640[g/min]、同時に、水蒸気を83[g/min]でそれぞれ供給した。尚、ゲル粉碎前の含水ゲル（12）の温度は80℃であり、ゲル粉碎後の粉碎ゲル、即ち粒子状含水ゲル（12）の温度は84℃に上昇していた。

10

【0457】

上記ゲル粉碎工程で得られた粒子状含水ゲル（12）は、樹脂固形分47.5重量%、重量平均粒子径（D50）820μm、粒度分布の対数標準偏差（σ_z）0.94であった。

【0458】

次に、上記粒子状含水ゲル（12）をゲル粉碎終了後1分以内に通気板上に散布（この時の粒子状含水ゲル（12）の温度は80℃）し、185℃で30分間乾燥を行い、乾燥重合体（12）を得た。熱風の平均風速は通気ベルトの進行方向に対して垂直方向に1.0[m/s]であった。尚、熱風の風速は、日本カノマックス株式会社製定温度熱式風速計アネモマスター6162で測定した。

20

【0459】

次いで、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体（12）全量を3段ロールミルに供給して粉碎（粉碎工程）し、その後更に、目開き710μm及び175μmのJIS標準篩で分級することで、不定形破碎状の比較吸水性樹脂（12）を得た。比較吸水性樹脂（12）は、重量平均粒子径（D50）366μm、粒度分布の対数標準偏差（σ_z）0.32であり、CRC49.4[g/g]、150μm通過粒子（目開き150μmの篩を通過する粒子の割合）0.4重量%であった。

30

【0460】

次に、上記比較吸水性樹脂（12）100重量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.025重量部、1,4-ブタンジオール0.4重量部、プロピレングリコール0.6重量部及び脱イオン水3.0重量部からなる（共有結合性）表面架橋剤溶液を均一に混合し、190℃で30分間程度、得られる比較吸水性樹脂粒子（12）のCRCが38~39g/gとなるように加熱処理した。その後冷却を行い、上記ペイントシェーカーテストを実施し、製造プロセス相当のダメージを付与した後に、比較吸水性樹脂粒子（12）100重量部に対して、水1重量部、ジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム0.01重量部からなる水溶液を均一に混合した。60℃で1時間乾燥した後、目開き710μmのJIS標準篩を通過させ、二酸化ケイ素（商品名：アエロジル200、日本アエロジル製）0.4重量部を均一に添加した。こうして、比較吸水剤（12）を得た。比較吸水剤（12）のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。

40

【0461】

（実施例20）

比較例12において、単量体水溶液（e'）にDL-リンゴ酸（粉末、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレード）1.8量部を加えた以外、比較例12と同等の処理を行い、吸水剤（20）を得た。吸水剤（20）のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。また、吸水剤（20）のリンゴ酸含有量は、吸水剤に対して0.49重量%であった。

50

【0462】

(比較例13)

比較例3において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を2.56g(カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.08モル%)、及び脱イオン水の量を1511gとした以外、比較例3と同様の処理を行い、比較吸水剤(13)を得た。吸水剤(13)のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。

【0463】

(参考例21)

比較例3において、ポリエチレングリコールジアクリレートの使用量を3.85g(カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.12モル%)、及び脱イオン水の量を1510gとし、単量体水溶液(b')に液体リンゴ酸(DL-リンゴ酸、50重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレード)10.81g(リンゴ酸はカルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.658モル%)を加えた以外、比較例3と同様の処理を行い、吸水剤(21)を得た。吸水剤(21)のCRC、可溶分分子量および可溶分の極限粘度を表1に示す。また、比較吸水剤(13)および吸水剤(21)の可溶分分子量低減率および触感評価結果を表13に示す。

10

20

30

40

50

【表 1】

表 1	重合				ゲル粉砕			吸水剤評価結果		
	単量体濃度 (wt%)	内部架橋剤 添加量 (mol%)	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	添加剤	添加量 (wt%)	CRC (g/g)	可溶分子量 (Daltons)	極限粘度 (dl/g)
比較例 1	38	0.06	-	0	0	DTPA・3Na	0.01	27.2	196329	1.42
比較例 2	38	0.093	リンゴ酸	0.25	0.165	DTPA・3Na	0.01	26.6	147432	1.12
比較例 3	45	0.055	-	0	0	DTPA・3Na	0.005	31.1	420247	2.85
比較例 4	45	0.035	-	0	0	DTPA・3Na	0.005	38	559057	3.71
比較例 5	45	0.025	-	0	0	DTPA・3Na	0.005	41.6	649366	4.41
比較例 6	39	0.035	-	0	0	-	0	37.4	453614	3.06
比較例 7	39	0.02	-	0	0	-	-	48.6	664786	4.45
比較例 8	40	0.047	-	0	0	-	-	38.5	451746	3.01
比較例 9	40	0.08	-	0	0	-	-	31.5	303703	2.31
実施例 1	45	0.075	リンゴ酸	1	0.658	DTPA・3Na	0.005	31.8	358722	2.46
実施例 2	45	0.07	乳酸Na	0.5	0.394	DTPA・3Na	0.005	31	377956	2.60
実施例 3	45	0.068	リンゴ酸	0.5	0.329	DTPA・3Na	0.005	30.90	379246	2.56
実施例 4	45	0.047	リンゴ酸	0.5	0.329	DTPA・3Na	0.005	38.2	479613	3.23
実施例 5	45	0.045	乳酸Na	0.4	0.315	DTPA・3Na	0.005	38.5	488454	3.29
実施例 6	45	0.045	-	0	0	DTPA・3Na	0.005	37.9	494544	3.31
実施例 7	45	0.045	リンゴ酸	0.5	0.329	DTPA・3Na	0.005	38.4	492392	3.31
実施例 8	45	0.032	リンゴ酸	0.25	0.165	DTPA・3Na	0.005	41.4	578294	3.87
実施例 9	45	0.033	-	0	0	DTPA・3Na	0.005	42	567749	3.80
参考例 10	39	0.041	リンゴ酸	0.25	0.165	-	-	38	407150	2.75
参考例 11	39	0.04	-	-	-	-	-	37.6	414075	2.79
参考例 12	39	0.025	乳酸Na	0.15	0.119	-	-	49.1	570811	3.78
参考例 13	40	0.065	リンゴ酸	0.5	0.329	-	-	37.4	372389	2.52
参考例 14	40	0.065	-	-	-	-	-	38.8	344806	2.38
参考例 15	40	0.1	乳酸Na	0.6	0.473	-	-	32.4	218974	1.52
比較例 10	45	0.029	-	-	-	DTPA・3Na	0.005	39.7	611247	3.84
参考例 16	45	0.032	リンゴ酸	0.1	0.066	DTPA・3Na	0.005	39.2	564235	3.55
参考例 17	45	0.035	リンゴ酸	0.005	0.003	DTPA・3Na	0.005	37.2	547877	3.46
参考例 18	45	0.08	リンゴ酸	1	0.658	-	-	31.2	349632	2.27
比較例 11	40	0.028	-	-	-	DTPA・3Na	0.005	38.6	454889	2.90
実施例 19	40	0.036	リンゴ酸	0.3	0.197	DTPA・3Na	0.005	38.5	408268	2.62
比較例 12	39	0.028	-	-	-	DTPA・3Na	0.005	39.5	526394	3.33
実施例 20	39	0.04	リンゴ酸	0.5	0.329	DTPA・3Na	0.005	39.4	456253	2.91
比較例 13	23	0.08	-	-	-	DTPA・3Na	0.005	37.3	262384	1.74
参考例 21	23	0.12	リンゴ酸	1	0.658	DTPA・3Na	0.005	38.1	203860	1.33

【表 2】

表 2	重合		吸水剤評価結果			
	添加剤	添加量 (mol%)	CRC (g/g)	可溶分 分子量 (Daltons)	可溶分分子 量低減率 (%)	触感評価
比較例 1	-	0	27.2	196329	-	3
比較例 2	リンゴ酸	0.165	26.6	187432	4.5	2.9

10

20

30

40

50

【表 3】

表3	重合			吸水剤評価結果			
	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	CRC (g/g)	可溶分 分子量 (Daltons)	可溶分分子 量低減率 (%)	触感 評価
比較例3	DTPA・3Na	0.005		31.1	420247	—	3.0
実施例1	リンゴ酸 DTPA・3Na	1 0.005	0.658 0.001	31.8	358722	14.6	1.9
実施例2	乳酸ナトリウム DTPA・3Na	0.5 0.005	0.394 0.001	31	377956	10.1	2.2
実施例3	リンゴ酸 DTPA・3Na	0.5 0.005	0.329 0.001	30.9	379246	9.8	2.4
参考例18	リンゴ酸	1	0.079	31.2	349632	16.8	1.6

【表 4】

表4	重合			ゲル粉砕			吸水剤評価結果			
	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	CRC (g/g)	可溶分 分子量 (Daltons)	可溶分分子 量低減率 (%)	触感 評価
比較例4	DTPA・3Na	0.005		—	—	—	38	559057	—	3.0
実施例4	リンゴ酸 DTPA・3Na	0.5 0.005	0.329 0.001	—	—	—	38.2	479613	14.2	1.4
実施例5	乳酸Na DTPA・3Na	0.4 0.005	0.315 0.001	—	—	—	38.5	488454	12.6	1.7
実施例6	DTPA・3Na	0.005	0.001	乳酸Na	0.6	0.473	37.9	494544	11.5	2.0
実施例7	リンゴ酸 DTPA・3Na	0.5 0.005	0.329 0.001	—	—	—	38.4	492392	11.9	2.1
参考例17	リンゴ酸 DTPA・3Na	0.005 0.005	0.003 0.001	—	—	—	37.2	547877	2.0	2.6

【表 5】

表5	重合			ゲル粉砕			吸水剤評価結果			
	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	CRC (g/g)	可溶分 分子量 (Daltons)	可溶分分子 量低減率 (%)	触感 評価
比較例5	DTPA・3Na	0.005	—	—	—	—	41.6	649366	—	3.0
実施例8	リンゴ酸 DTPA・3Na	0.25 0.005	0.165 0.001	—	—	—	41.4	578296	10.9	2.1
実施例9	DTPA・3Na	0.005	0.001	リンゴ酸	0.5	0.329	42.0	567749	12.6	1.9

【表 6】

表6	重合			ゲル粉砕			吸水剤評価結果			
	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	CRC (g/g)	可溶分 分子量 (Daltons)	可溶分分子 量低減率 (%)	触感 評価
比較例6	—	—	—	—	—	—	37.4	453614	—	3.0
参考例10	リンゴ酸	0.25	0.165	—	—	—	38	407150	10.2	2.2
参考例11	—	—	—	リンゴ酸	0.5	0.329	37.6	414075	8.7	2.3

10

20

30

40

50

【表 7】

表 7	重合			吸水剤評価結果			
	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	CRC (g/g)	可溶分 分子量 (Daltons)	可溶分分子 量低減率 (%)	触感 評価
比較例 7	—	—	—	48.6	664786	—	3
参考例 12	乳酸ナトリウム	0.15	0.119	49.1	570811	14.1	1.5

10

【表 8】

表 8	重合			ゲル粉砕			吸水剤評価結果			
	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	CRC (g/g)	可溶分 分子量 (Daltons)	可溶分分子 量低減率 (%)	触感 評価
比較例 8	—	—	—	—	—	—	38.5	451746	—	3.0
参考例 13	リンゴ酸	0.5	0.329	—	—	—	37.4	372389	17.6	1.2
参考例 14	—	—	—	リンゴ酸	1	0.658	38.8	344806	23.7	1.0

【表 9】

表 9	重合			ゲル粉砕			吸水剤評価結果			
	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	CRC (g/g)	可溶分 分子量 (Daltons)	可溶分分子 量低減率 (%)	触感 評価
比較例 9	—	—	—	—	—	—	31.5	303703	—	3.0
参考例 15	乳酸Na	0.6	0.473	—	—	—	32.4	218974	27.9	1.0

20

【表 10】

表 10	重合			吸水剤評価結果			
	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	CRC (g/g)	可溶分 分子量 (Daltons)	可溶分分子 量低減率 (%)	触感 評価
比較例 10	DTPA・3Na	0.005	0.001	39.7	611247	—	3.0
参考例 16	リンゴ酸 DTPA・3Na	0.1 0.005	0.066 0.001	39.2	564235	7.7	2.4

30

【表 11】

表 11	重合			吸水剤評価結果			
	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	CRC (g/g)	可溶分 分子量 (Daltons)	可溶分分子 量低減率 (%)	触感 評価
比較例 11	DTPA・3Na	0.005	0.001	38.6	454689	—	3.0
実施例 19	リンゴ酸 DTPA・3Na	0.3 0.005	0.197 0.001	38.5	408268	10.2	2.1

40

50

【表 1 2】

表12	重合			吸水剤評価結果			
	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	CRC (g/g)	可溶分 分子量 (Daltons)	可溶分分子 量低減率 (%)	触感 評価
比較例12	DTPA・3Na	0.005	0.001	39.5	526394	—	3.0
実施例20	リンゴ酸	0.5	0.329	39.4	456253	13.3	1.5
	DTPA・3Na	0.005	0.001				

【表 1 3】

表13	重合			吸水剤評価結果			
	添加剤	添加量 (wt%)	添加量 (mol%)	CRC (g/g)	可溶分 分子量 (Daltons)	可溶分分子 量低減率 (%)	触感 評価
比較例13	DTPA・3Na	0.005	0.001	37.3	262384	—	3.0
参考例21	リンゴ酸	1.0	0.658	38.1	203860	22.3	1.2
	DTPA・3Na	0.005	0.001				

【0 4 6 4】

上記実施例および比較例の吸水剤において、種々の添加量の α -ヒドロキシカルボン酸（0モル%、0.165モル%、0.329モル%、0.658モル%（それぞれ、比較例3～5、実施例8、実施例3、4、7、実施例1））について、遠心分離機保持容量（CRC）と可溶分分子量の関係をプロットした（図1）。 α -ヒドロキシカルボン酸を添加しない場合（ α -ヒドロキシカルボン酸0%）と比較すると、 α -ヒドロキシカルボン酸添加時に可溶分分子量が低減する傾向があることが確認できた。 α -ヒドロキシカルボン酸を添加した場合、 α -ヒドロキシカルボン酸を添加しない場合と比較して、可溶分分子量が低減する傾向があることが確認された。また、可溶分分子量は、可溶分の極限粘度と直線関係にあるため（図2）、 α -ヒドロキシカルボン酸を加えることにより可溶分分子量が低減することにより極限粘度が低下し、触感評価においてべたつきが低減されることが説明できる。

【0 4 6 5】

【製造例1】

容量2リットルのポリプロピレン製容器に、アクリル酸404.82g、内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート（分子量523）0.881g（カルボキシル基含有不飽和単量体に対して0.03モル%）、1.0重量%のジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム（DTPA・3Na）水溶液2.48g、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液166.8g、及び脱イオン水（イオン交換水）332.73gを投入し混合させて、単量体水溶液（f'）を作製した。

【0 4 6 6】

次に、上記単量体水溶液（f'）を攪拌しながら冷却した。液温が39.5℃となった時点で、40℃に調温した48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液166.80gを加え、混合することで単量体水溶液（f）を作製した。このとき、該単量体水溶液（f）の温度は、作製直後の2段階目の中和熱によって76.9℃まで上昇した。48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液を混合し始めた直後は、析出物が観察されたが、次第に溶解し透明な均一溶液となった。

【0 4 6 7】

次に、攪拌状態の上記単量体水溶液（f）に3.5重量%の過硫酸ナトリウム水溶液20.87gを加えた後、直ちにステンレス製バット型容器（底面340×340mm、高さ25mm、内面；テフロン（登録商標）コーティング）に大気開放系で注いだ。なお、2段階目の中和開始からバット型容器に単量体水溶液（f）を注ぎ込むまでの時間は55秒間とし、該バット型容器はホットプレート（NEO HOT PLATE HI-1000／株

式会社井内盛栄堂社)を用いて、表面温度が40℃となるまで加熱した。

【0468】

上記単量体水溶液(f)がバット型容器に注がれてから60秒経過後に重合反応が開始した。該重合反応は、水蒸気を発生しながら四方八方に膨脹発泡して進行した後、バット型容器よりも若干大きなサイズまで収縮した。重合反応の開始から3分経過後に、含水ゲル状架橋重合体(以下、「含水ゲル」と称する)(14)を取り出した。なお、これら一連の操作は、大気開放系で行った。

【0469】

上記重合反応で得られた含水ゲル(14)は、ミートチョッパー(HL-3225N、プレート孔径:10.0mm/レマコム株式会社)を用いてゲル粉碎され、粒子状の含水ゲル(14)とした。

【0470】

上記含水ゲル(14)の投入量は230g/minであり、該含水ゲル(14)の投入と並行して90℃に調温した脱イオン水を50g/minで添加しながらゲル粉碎を行った。

【0471】

上記操作で得られた粒子状の含水ゲル(14)は、目開き850μmのステンレス製の金網上に広げて載せ、180℃で30分間、熱風を通気させることで乾燥した。続いて、該乾燥操作で得られた乾燥重合体(14)をロールミル(WML型ロール粉碎機/有限会社井ノ口技研社)を用いて粉碎した後、目開き710μm及び45μmのJIS標準篩を用いて分級した。

【0472】

吸水性樹脂粉末(14)100重量部に対して、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名デナコールEX-810ナガセケムテックス社製)0.024重量部、炭酸エチレン0.308重量部、プロピレングリコール0.515重量部、脱イオン水(イオン交換水)2.08重量部からなる表面架橋剤溶液(14)を添加して均一に混合した。その後、当該混合物を180℃で40分間、加熱処理することで表面架橋を行った。

【0473】

上記加熱処理後、得られた吸水性樹脂粒子(14)を目開き850μmのJIS標準篩を通過するまで解砕した。

【0474】

得られた吸水剤に対し、DTPA・3Na0.01重量部、脱イオン水(イオン交換水)1.0重量部からなる水溶液を添加して均一に混合して造粒した。その後、無風条件下、60℃で45分間加熱処理した後、目開き850μmのJIS標準篩を通過するまで解砕し、造粒された吸水性樹脂粒子(14)を得た。

【0475】

上記造粒された吸水性樹脂粒子(14)100質量部にシリカ(製品名レオロシールQS-20、株式会社トクヤマ製)0.3重量部を混合した。混合は吸水性樹脂30gを容量225mLのマヨネーズ瓶にシリカと共に入れ、ペイントシェーカー(東洋精機製)の振動によって3分間混合し、吸水剤(14)を得た。

【0476】

〔製造例2〕

製造例1において、表面架橋を下記にしたがって行い、シリカの混合を行わないことにより、吸水性樹脂粒子(15)を得た。

【0477】

表面架橋は、吸水性樹脂粉末(15)100重量部に対して、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名デナコールEX-810ナガセケムテックス社製)0.025重量部、プロピレングリコール1.5重量部、脱イオン水(イオン交換水)3.5重量部からなる表面架橋剤溶液(2)を添加して均一に混合した。その後、当該混合物を100℃で40分間、加熱処理することにより行った。

【0478】

(比較例 14)

製造例 1 の方法により比較吸水剤 (14) を得た。比較吸水剤 (14) の性能を表 14 に示す。

【0479】

(比較例 15)

製造例 2 の方法により得られた吸水性樹脂粒子 (15) を比較吸水剤 (15) とする。比較吸水剤 (15) の性能を表 14 に示す。

【0480】

(比較例 16)

製造例 1 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの添加量を 0.03 モル% から 0.04 モル% に変更し、造粒時のジエチレントリアミン 5 酢酸・3 ナトリウム (DTPA・3 Na) の添加量を 0.01 から 0.1 重量部に変更し、シリカの混合を行わない以外は、製造例 1 と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を比較吸水剤 (16) とする。比較吸水剤 (16) の性能を表 14 に示す。

【0481】

(参考例 22)

製造例 1 において、単量体水溶液 (f') に 30 重量% の D, L-リンゴ酸水溶液 (D L-リンゴ酸、50 重量% 水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した) 0.33 g を加え、造粒時のジエチレントリアミン 5 酢酸・3 ナトリウム (DTPA・3 Na) の添加量を 0.01 から 0.03 重量部に変更し、シリカの混合を行わない以外は、製造例 1 と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤 (22) とする。吸水剤 (22) の性能を表 14 に示す。

【0482】

(参考例 23)

製造例 1 において、単量体水溶液 (f') のジエチレントリアミン 5 酢酸・3 ナトリウム (DTPA・3 Na) の添加量を 2.48 から 9.90 g に変更し、単量体水溶液 (f') に 30 重量% の D, L-リンゴ酸水溶液 (D L-リンゴ酸、50 重量% 水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した) 0.83 g を加え、造粒時のジエチレントリアミン 5 酢酸・3 ナトリウム (DTPA・3 Na) の添加量を 0.01 から 0.03 重量部に変更し、シリカの混合を行わない以外は、製造例 1 と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤 (23) とする。吸水剤 (23) の性能を表 14 に示す。

【0483】

(参考例 24)

製造例 1 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの添加量を 0.03 モル% から 0.032 モル% に変更し、単量体水溶液 (f') のジエチレントリアミン 5 酢酸・3 ナトリウム (DTPA・3 Na) の添加量を 2.48 から 9.90 g に変更し、単量体水溶液 (f') に 30 重量% の D, L-リンゴ酸水溶液 (D L-リンゴ酸、50 重量% 水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した) 1.65 g を加え、造粒時のジエチレントリアミン 5 酢酸・3 ナトリウム (DTPA・3 Na) の添加量を 0.01 から 0.02 重量部に変更し、シリカの混合を行わない以外は、製造例 1 と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤 (24) とする。吸水剤 (24) の性能を表 14 に示す。

【0484】

(参考例 25)

製造例 1 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの添加量を 0.03 モル% から 0.032 モル% に変更し、単量体水溶液 (f') に 30 重量% の D, L-リンゴ酸水溶液 (D L-リンゴ酸、50 重量% 水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した) 1.65 g を加え、造粒時のジエチレントリアミン 5 酢酸・3 ナトリウム (DTPA・3 Na) の添加量を 0.01 から 0.09

重量部に変更し、シリカの混合を行わない以外は、製造例 1 と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤 (25) とする。吸水剤 (25) の性能を表 14 に示す。

【0485】

(参考例 26)

製造例 2 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの添加量を 0.03 モル% から 0.032 モル% に変更し、単量体水溶液 (f') に 30 重量% の D, L-リンゴ酸水溶液 (D, L-リンゴ酸、50 重量% 水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した) 1.65 g を加え、造粒時のジエチレントリアミン 5 酢酸・3 ナトリウム (DTPA・3Na) の添加量を 0.01 から 0.03 重量部に変更した以外は、製造例 2 と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤 (26) とする。吸水剤 (26) の性能を表 14 に示す。

10

【0486】

(参考例 27)

製造例 1 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの添加量を 0.03 モル% から 0.045 モル% に変更し、単量体水溶液 (f') に 30 重量% の D, L-リンゴ酸水溶液 (D, L-リンゴ酸、50 重量% 水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した) 1.65 g を加えた以外は、製造例 1 と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤 (27) とする。吸水剤 (27) の性能を表 14 に示す。

20

【0487】

(参考例 28)

製造例 1 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの添加量を 0.03 モル% から 0.035 モル% に変更し、単量体水溶液 (f') に 30 重量% の D, L-リンゴ酸水溶液 (D, L-リンゴ酸、50 重量% 水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した) 3.3 g を加え、造粒時のジエチレントリアミン 5 酢酸・3 ナトリウム (DTPA・3Na) を 0.01 から 0.03 重量部に変更し、シリカの混合を行わない以外は、製造例 1 と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤 (28) とする。吸水剤 (28) の性能を表 14 に示す。

【0488】

(参考例 29)

製造例 2 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの添加量を 0.03 モル% から 0.035 モル% に変更し、単量体水溶液 (f') のジエチレントリアミン 5 酢酸・3 ナトリウム (DTPA・3Na) の添加量を 2.48 から 9.90 g に変更し、単量体水溶液 (f') に 30 重量% の D, L-リンゴ酸水溶液 (D, L-リンゴ酸、50 重量% 水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した) 3.3 g を加え、造粒時のジエチレントリアミン 5 酢酸・3 ナトリウム (DTPA・3Na) の添加量を 0.01 から 0.03 重量部に変更し、リン酸三カルシウムを混合した以外は、製造例 2 と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤 (29) とする。吸水剤 (29) の性能を表 14 に示す。

30

【0489】

(参考例 30)

製造例 2 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの添加量を 0.03 モル% から 0.045 モル% に変更し、単量体水溶液 (f') に 30 重量% の D, L-リンゴ酸水溶液 (D, L-リンゴ酸、50 重量% 水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した) 8.25 g を加え、造粒時のジエチレントリアミン 5 酢酸・3 ナトリウム (DTPA・3Na) の添加量を 0.01 から 0.03 重量部に変更し、ハイドロタルサイト (製品名 DHT-6、協和化学工業株式会社製、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ [一般式 (1) の $x=0.25$ 、 $m=0.50$])、体積平均粒子径 0.5 μm) を混合した以外は、製造例 2 と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤 (30) とする。吸水剤 (30) の性能を表 14 に示す。

40

50

【0490】

(参考例31)

参考例28において、シリカ混合を行う以外は、参考例28と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤(31)とする。吸水剤(31)の性能を表14に示す。

【0491】

(参考例32)

製造例1において、ポリエチレングリコールジアクリレートの添加量を0.03モル%から0.045モル%に変更し、単量体水溶液(f')のジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム(DTPA・3Na)の添加量を2.48から9.90gに変更し、単量体水溶液(f')に30重量%のD, L-リンゴ酸水溶液(DL-リンゴ酸、50重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した)8.25gを加え、造粒時のジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム(DTPA・3Na)の添加量を0.01から0.03重量部に変更し、シリカの混合を行わない以外は、製造例1と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤(32)とする。吸水剤(32)の性能を表14に示す。

【0492】

(参考例33)

製造例1において、ポリエチレングリコールジアクリレートの添加量を0.03モル%から0.045モル%に変更し、単量体水溶液(f')に30重量%のD, L-リンゴ酸水溶液(DL-リンゴ酸、50重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した)8.25gを加え、造粒時のジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム(DTPA・3Na)の添加量を0.01から0.09重量部に変更し、シリカの混合を行わない以外は、製造例1と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤(33)とする。吸水剤(33)の性能を表14に示す。

【0493】

(参考例34)

製造例1において、ポリエチレングリコールジアクリレートの添加量を0.03モル%から0.055モル%に変更し、単量体水溶液(f')のジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム(DTPA・3Na)の添加量を2.48から9.90gに変更し、単量体水溶液(f')に30重量%のD, L-リンゴ酸水溶液(DL-リンゴ酸、50重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した)12.38gを加え、造粒時のジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム(DTPA・3Na)を0.01から0.03重量部に変更し、シリカの混合を行わない以外は、製造例1と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤(34)とする。吸水剤(34)の性能を表14に示す。

【0494】

(参考例35)

製造例1において、ポリエチレングリコールジアクリレートの添加量を0.03モル%から0.06モル%に変更し、単量体水溶液(f')に30重量%のD, L-リンゴ酸水溶液(DL-リンゴ酸、50重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した)16.5gを加え、造粒時のジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム(DTPA・3Na)の添加量を0.01から0.03重量部に変更し、シリカの混合を行わない以外は、製造例1と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤(35)とする。吸水剤(35)の性能を表14に示す。

【0495】

(参考例36)

製造例1において、ポリエチレングリコールジアクリレートの添加量を0.03モル%から0.08モル%に変更し、単量体水溶液(f')にジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム(DTPA・3Na)を加えず、単量体水溶液(f')に30重量%のD, L-リンゴ酸水溶液(DL-リンゴ酸、50重量%水溶液、扶桑化学工業株式会社製、食品添加物

10

20

30

40

50

グレードをイオン交換水により濃度を調整して使用した) 33.0 g を加え、造粒時のジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム (DTPA・3Na) の添加量を 0.01 から 0.03 重量部に変更し、シリカの混合を行わない以外は、製造例 1 と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤 (36) とする。吸水剤 (36) の性能を表 14 に示す。

【0496】

(参考例 37)

製造例 1 において、ポリエチレングリコールジアクリレートの添加量を 0.03 モル% から 0.035 モル% に変更し、単量体水溶液 (f') に 30 重量% の乳酸水溶液 1.65 g を加え、造粒時のジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム (DTPA・3Na) の添加量を 0.01 から 0.05 重量部に変更し、シリカの混合を行わない以外は、製造例 1 と同様の操作を行った。得られた吸水性樹脂粒子を吸水剤 (37) とする。吸水剤 (37) の性能を表 14 に示す。

【0497】

10

20

30

40

50

【表 14】

表 14		重合						造粒		後添加剤		性能			
		架橋剤	添加剤①		添加剤②			添加剤③		添加剤④		経時着色	耐尿性	吸水性能	
			添加量 mol%	種類	添加量 wt%	種類	添加量 mol%	添加量 wt%	種類	添加量 wt%	種類			添加量 wt%	Fe/ L-as 劣化 可溶分 wt%
製造例1	比較例14	0.03	DTPA	0.005	-	-	-	DTPA	0.01	シリカ	0.3	27.5	49	38.5	28
	比較例15	0.03	DTPA	0.005	-	-	-	DTPA	0.01	-	-	27.8	45	38	32.1
	比較例16	0.04	DTPA	0.005	-	-	-	DTPA	0.1	-	-	26.5	16	34.8	33.1
	参考例16	0.032	DTPA	0.005	リンゴ酸	0.066	0.1	-	-	-	-	26.5	57	39.2	32.8
	参考例17	0.035	DTPA	0.005	リンゴ酸	0.003	0.005	DTPA	0.03	-	-	27	22	37.2	32.8
	参考例18	0.08	-	-	リンゴ酸	0.658	1	-	-	-	-	20	65	31.2	31
	参考例22	0.03	DTPA	0.005	リンゴ酸	0.013	0.02	DTPA	0.03	-	-	25.6	32	38.3	32.9
	参考例23	0.03	DTPA	0.02	リンゴ酸	0.033	0.05	DTPA	0.03	-	-	25.1	31	37.5	33.4
	参考例24	0.032	DTPA	0.02	リンゴ酸	0.066	0.1	DTPA	0.02	-	-	24.4	29	38	32.8
	参考例25	0.032	DTPA	0.005	リンゴ酸	0.066	0.1	DTPA	0.09	-	-	20.2	15	37.2	32.8
	参考例26	0.032	DTPA	0.005	リンゴ酸	0.066	0.1	DTPA	0.03	-	-	24	28	38.8	32.2
	参考例27	0.045	DTPA	0.005	リンゴ酸	0.066	0.1	DTPA	0.01	シリカ	0.3	24	29	32.3	29.4
	参考例28	0.035	DTPA	0.005	リンゴ酸	0.132	0.2	DTPA	0.03	-	-	23	22	38.2	33.1
	参考例29	0.035	DTPA	0.02	リンゴ酸	0.132	0.2	DTPA	0.03	リン酸30a	0.5	23	22	38.1	32.4
	参考例30	0.045	DTPA	0.005	リンゴ酸	0.329	0.5	DTPA	0.03	DHT-6	0.4	23.3	22	38	31.3
	参考例31	0.035	DTPA	0.005	リンゴ酸	0.132	0.2	DTPA	0.03	シリカ	0.3	23	22	37.7	28.1
参考例32	0.045	DTPA	0.02	リンゴ酸	0.329	0.5	DTPA	0.03	-	-	18.8	17	38.4	32.6	
参考例33	0.045	DTPA	0.005	リンゴ酸	0.329	0.5	DTPA	0.09	-	-	18.5	15	37.9	33.2	
参考例34	0.055	DTPA	0.02	リンゴ酸	0.494	0.75	DTPA	0.03	-	-	17.8	25	37.5	32.6	
参考例35	0.06	DTPA	0.005	リンゴ酸	0.658	1.0	DTPA	0.03	-	-	17.6	24	37.4	32.5	
参考例36	0.08	-	-	リンゴ酸	1.32	2.0	DTPA	0.03	-	-	17	32	37.8	29.8	
参考例37	0.035	DTPA	0.005	乳酸	0.079	0.1	DTPA	0.05	-	-	21.9	19	38.2	32.8	

【0498】

以上のように、本発明の好ましい実施形態を用いて本発明を例示してきたが、本発明は、特許請求の範囲によってのみその範囲が解釈されるべきであることが理解される。本明細書において引用した特許、特許出願および他の文献は、その内容自体が具体的に本明細書に記載されているのと同様にその内容が本明細書に対する参考として援用されるべきであることが理解される。本願は日本国特許出願特願2016-063762（2016年3月28日出願）および特願2016-194920（2016年9月30日）に対して優先権主張を行うものであり、それらの内容全体が本明細書において参照として援用される。

【産業上の利用可能性】

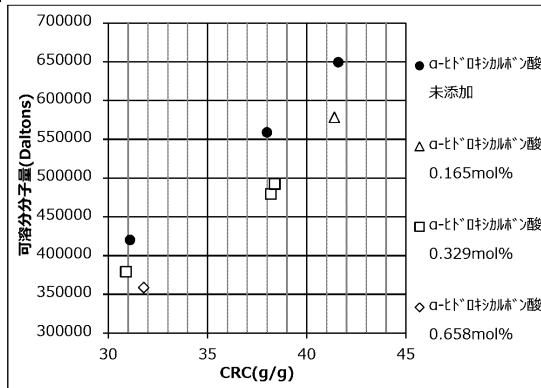
【 0 4 9 9 】

本発明によれば、衛生材料として使用する際の吸液後のべたつきを低減できる、または強耐尿性と耐経時着色性の両方を改善する、高い吸水倍率を有する吸水剤を提供することができ、本発明は、紙おむつ、生理用ナプキンなどの衛生物品、さらには、ペット用シート、止水材など種々の分野において利用されることが可能である。

【図面】

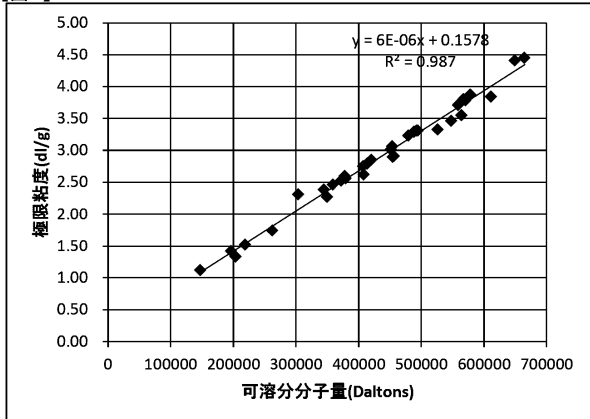
【図 1】

【図1】



【図 2】

【図2】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

C 0 8 J	3/24 (2006.01)	C 0 8 J	3/24	Z C E Y
C 0 8 K	3/26 (2006.01)	C 0 8 K	3/26	
C 0 8 K	3/32 (2006.01)	C 0 8 K	3/32	
C 0 8 K	3/36 (2006.01)	C 0 8 K	3/36	
C 0 8 L	33/02 (2006.01)	C 0 8 L	33/02	

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

弁護士 山本 健策

(72)発明者 玉置 まり子

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 鳥井 一司

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 池内 博之

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

合議体

審判長 門前 浩一

審判官 木村 敏康

蔵野 雅昭

(56)参考文献 特表2010-502768(JP, A)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

B01J 20/26