

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 10 月 26 日(26.10.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/144564 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 20/06 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)
A61F 13/49 (2006.01) B32B 27/00 (2006.01)
A61F 13/53 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060627
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 19 日(19.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-095299 2011 年 4 月 21 日(21.04.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 近藤 公彦(KONDO, Kimihiko) [JP/JP]; 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 榎座 隆介(UMEZA, Ryusuke) [JP/JP]; 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 高松 嘉津義(TAKAMATSU, Kazuyoshi) [JP/JP]; 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 鷹取 潤一(TAKATORI, Junichi) [JP/JP]; 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所(Saegusa & Partners); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第 21 条(3))

(54) Title: WATER-ABSORBENT RESIN, ABSORBENT BODY AND ABSORBENT ARTICLE

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂、吸収体及び吸収性物品

(57) Abstract: The present invention provides a novel water-absorbent resin which maintains an excellent water-holding capacity at the same time as having a high gel strength, capable of suppressing gel blocking that occurs during water absorption and preventing a drop in liquid penetration speed, and is ideal for use in medical supplies; and further provides an absorbent body and an absorbent article using the same. This water-absorbent resin satisfies conditions (1) and (2) below: (1) the physiological saline retention is at least 40g/g; (2) the total gel strength, which is represented by the sum of the gel strength (a) when swollen by a factor of 30, the gel strength (b) when swollen by a factor of 40, and the gel strength (c) when swollen by a factor of 50, is at least 5500 Pa.

(57) 要約: 本発明は、吸水時に生じるゲルブロッキング現象を抑制して液浸透速度の低下を防ぐことができる高いゲル強度を有し、且つ優れた保水能を同時に保持した、衛生材料等に好適に使用できる新規な吸水性樹脂、並びにそれを用いた吸収体および吸収性物品を提供する。本発明の吸水性樹脂は、下記(1)及び(2)の条件を満足するものである: (1) 生理食塩水保水能が 40 g/g 以上であること、(2) 30 倍膨潤時のゲル強度 a、40 倍膨潤時のゲル強度 b、及び 50 倍膨潤時のゲル強度 c の総和で表される総ゲル強度が 5500 Pa 以上であること。



WO 2012/144564 A1

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂、吸収体及び吸収性物品

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂、並びにそれを用いた吸収体及び吸収性物品に関する。更に詳しくは、高い保水能と高いゲル強度特性を持ち、衛生材料等に好適に使用できる吸水性樹脂、並びにそれを用いた吸収体および吸収性物品に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂は、近年、紙おむつや生理用品等の衛生材料、保水剤や土壌改良剤等の農園芸材料、止水剤や結露防止剤等の工業資材等、種々の分野で広く使用されている。これらの分野の中でも、特に紙おむつや生理用品等の衛生材料に使用されることが多い。

[0003] このような吸水性樹脂としては、例えば、澱粉－アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、澱粉－アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリル酸部分中和物重合体の架橋物等が知られている。

[0004] 近年、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料においては、使用時の快適性を高めるために吸収体を薄型化する傾向にある。吸収体を薄型化するには、吸収体中の吸水性樹脂の比率を増やす方法、吸水性樹脂の保水能を高める方法等が挙げられる。

[0005] 吸収体中の吸水性樹脂の比率を増やす方法では、実際に吸収体に使用された際の液体の分配や拡散を考えた場合、多量の吸水性樹脂が液体の吸収によって柔らかいゲル状になると、表層付近に存在する吸水性樹脂が液体を吸収し、表層付近で柔らかいゲルがさらに密になることで、吸収体内部への液体の浸透が妨げられ、内部の吸水性樹脂が効率良く液体を吸収できなくなる、いわゆる「ゲルブロッキング現象」が発生し、液拡散性が格段に低下し、吸収体の液浸透速度が遅くなるという欠点がある。したがって、吸水性樹脂の

ゲルブロッキング現象を抑制するためには、吸水性樹脂のゲル強度が高いことが要求されている。しかしながら、吸水性樹脂のゲル強度を高くするためには、一般に吸水性樹脂の架橋密度を上げる必要があり、その結果、吸水性樹脂の保水能が低下する。

[0006] 一方、吸水性樹脂の保水能を高める方法としては、吸水性樹脂の架橋密度を下げる方法があるが、その結果吸水性樹脂のゲル強度が低下する。そのような吸水性樹脂を吸収体に使用した場合、吸水性樹脂のゲル強度の不足による体液の漏れが生じ、着用者の快適性が損なわれる。

[0007] この様な吸収体の課題を解決するために、吸水性樹脂の特性を改良する目的で、いくつかの製造方法が提案されている。例えば、特定の界面活性剤を特定量用いて逆相懸濁重合を行う方法（特許文献1参照）、逆相懸濁重合を2段以上の多段で行う方法（特許文献2参照）、 β -1, 3-グルカン類の共存下に、逆相懸濁重合して吸水性樹脂を得、さらに得られた吸水性樹脂に架橋剤を添加することにより架橋反応を行う方法（特許文献3参照）、重合開始剤の過硫酸塩を特定量用いて逆相懸濁重合を行う方法（特許文献4参照）、亜リン酸および／またはその塩の存在下で水溶液重合させて吸水性樹脂前駆体を得た後、該吸水性樹脂前駆体と表面架橋剤を混合して加熱する方法（特許文献5参照）等が知られている。

[0008] しかしながら、これらの方法で得られた吸水性樹脂については、高い保水能を得た場合には、ゲル強度が低下するなどの問題点があり、吸収体として要求される性能を十分に満足できるものではなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開平6-345819号公報
特許文献2：特開平3-227301号公報
特許文献3：特開平8-120013号公報
特許文献4：特開平6-287233号公報
特許文献5：特開平9-124710号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 本発明は、上記した従来技術の現状に鑑みてなされたものであり、その主な目的は、吸水時に生じるゲルブロッキング現象を抑制して液浸透速度の低下を防ぐことができる高いゲル強度を有し、且つ優れた保水能を同時に保持した、衛生材料等に好適に使用できる新規な吸水性樹脂、並びにそれを用いた吸収体および吸収性物品を提供することである。

課題を解決するための手段

[0011] 本発明者は、上記した目的を達成すべく鋭意研究を重ねてきた。その結果、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合して吸水性樹脂を製造する際に、製造条件を最適化することによって、高い保水能と高いゲル強度を兼ね備えた従来にはない新規な吸水性樹脂が得られることを見出し、ここに本発明を完成するに至った。

[0012] 即ち、本発明は、下記の吸水性樹脂、並びにそれを用いた吸収体および吸収性物品を提供するものである。

項 1. 下記（１）及び（２）の条件を満足する吸水性樹脂：

- （１）生理食塩水保水能が 40 g/g 以上であること、
- （２） 30 倍膨潤時のゲル強度 a 、 40 倍膨潤時のゲル強度 b 、及び 50 倍膨潤時のゲル強度 c の総和で表される総ゲル強度が 5500 Pa 以上であること、

但し、 30 倍膨潤時のゲル強度 a とは、ゲルと生理食塩水の合計質量がゲルの質量の 30 倍となるようにゲルに生理食塩水を加えて膨潤させた際のゲル強度であり、 40 倍膨潤時のゲル強度 b とは、ゲルと生理食塩水の合計質量がゲルの質量の 40 倍となるようにゲルに生理食塩水を加えて膨潤させた際のゲル強度であり、 50 倍膨潤時のゲル強度 c とは、ゲルと生理食塩水の合計質量が、ゲルの質量の 50 倍となるようにゲルに生理食塩水を加えて膨潤させた際のゲル強度である。

項 2. 上記項 1 記載の吸水性樹脂と親水性繊維を含む吸収体。

項 3. 上記項 2 記載の吸収体を、液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に保持してなる吸収性物品。

[0013] 以下、本発明の吸水性樹脂及びその製造方法について具体的に説明する。

[0014] 吸水性樹脂

本発明の吸水性樹脂は高い保水能を有するものであり、生理食塩水保水能が、 40 g/g 以上であり、好ましくは $40\sim60\text{ g/g}$ 、より好ましくは $43\sim55\text{ g/g}$ である。上記した範囲より生理食塩水保水能が低いと、吸収体や吸収性物品を作製したときに、吸収体の吸収容量が低くなるため、大量の液体を吸収しきれず、液モレや逆戻りなどが生じ、吸収性物品の装着感が悪くなる傾向がある。

[0015] なお、吸水性樹脂の生理食塩水保水能は、後述する「吸水性樹脂の生理食塩水保水能」に記載されている測定方法にしたがって測定したときの値である。

[0016] また、本発明の吸水性樹脂は、総ゲル強度が、 5500 Pa 以上であり、好ましくは $5500\sim10000\text{ Pa}$ 、より好ましくは $6000\sim9000\text{ Pa}$ である。総ゲル強度とは、後述する「吸水性樹脂のゲル強度」に記載されている測定方法にしたがって測定したときの 30 倍膨潤時のゲル強度を a 、40 倍膨潤時のゲル強度を b 、50 倍膨潤時のゲル強度を c とした場合に、 a 、 b 、 c の総和で表される値であり、総ゲル強度 (Pa) $= a + b + c$ となる。ここで、30 倍膨潤時のゲル強度 a とは、ゲルと生理食塩水の合計質量がゲルの質量の 30 倍となるようにゲルに生理食塩水を加えて膨潤させた際のゲル強度であり、40 倍膨潤時のゲル強度 b とは、ゲルと生理食塩水の合計質量がゲルの質量の 40 倍となるようにゲルに生理食塩水を加えて膨潤させた際のゲル強度であり、50 倍膨潤時のゲル強度 c とは、ゲルと生理食塩水の合計質量が、ゲルの質量の 50 倍となるようにゲルに生理食塩水を加えて膨潤させた際のゲル強度である。

[0017] 荷重下における吸収体の性能として、逆戻りや液モレの他に液浸透速度が重要となる。浸透速度を支配する因子として吸収体内での吸水性樹脂のゲル

ブロッキング現象が挙げられる。このゲルブロッキング現象はゲル強度と関係しており、ゲル強度が強いほどゲルブロッキングの程度が低く液浸透速度も良好である。したがって、ゲル強度の強い樹脂が好ましい。

[0018] 一般的にゲル強度は吸水性樹脂の膨潤倍率と相反関係にあり、膨潤倍率を高めるとゲル強度は低下する。吸収体内で液浸透速度に影響を及ぼす膨潤倍率は30～50倍であると考えられる。つまり30倍未満であると吸収量が少ないためゲルブロッキングが発生しない。また50倍を超えるとゲルブロッキングが発生しやすく通常の吸収体使用では現実的ではない。したがって、吸収体内で吸液し、膨潤する30～50倍の範囲におけるゲル強度の総和を求めることによって、吸収体としての性能を判断することが出来る。ここで、膨潤倍率とは、吸水性樹脂の質量に対する吸水性樹脂と吸収した液体の合計質量の比率である。

[0019] この様な方法で求めた吸水性樹脂の総ゲル強度が5500Pa未満の場合、ゲル強度が不十分なため吸収体および吸収性物品において、荷重下における吸液中、ゲルブロッキングによる通液阻害を起こし液浸透速度が悪化する。

[0020] 本発明の吸水性樹脂の中位粒子径としては、200～600 μm が好ましく、250～550 μm がより好ましく、300～500 μm が更に好ましい。吸水性樹脂の中位粒子径は、後述する「吸水性樹脂の中位粒子径」に記載されている測定方法にしたがって測定したときの値である。

[0021] 吸水性樹脂の製造方法

本発明の吸水性樹脂を得るための方法は特に限定されず、例えば、逆相懸濁重合法、水溶液重合法等によって製造することができる。

[0022] 以下に、本発明の吸水性樹脂を逆相懸濁重合法によって製造する方法についてより詳しく説明する。

[0023] 逆相懸濁重合法では、石油系炭化水素分散媒中において、分散安定剤の存在下、ラジカル重合開始剤、および必要に応じて架橋剤及び連鎖移動剤を添加混合し、水溶性エチレン性不飽和単量体を加熱することにより重合が行わ

れる。

[0024] (1) 原料化合物

(i) 水溶性エチレン性不飽和単量体

原料として用いる水溶性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸(本明細書においては「アクリル」及び「メタクリル」を合わせて「(メタ)アクリル」と表記する。以下同様)、その塩; 2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、その塩; (メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の非イオン性単量体; N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体、その4級化物等を用いることができる。水溶性エチレン性不飽和単量体としては、これらの化合物から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。

[0025] 特に、(メタ)アクリル酸、その塩、(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等が好ましく、(メタ)アクリル酸、その塩、アクリルアミド等がより好ましい。

[0026] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、逆相懸濁重合する際に、石油系炭化水素分散媒中での分散効率を上昇させるために水溶液にして用いてもよい。このような水溶液中における上記の単量体の濃度は特に限定はされないが、通常20質量%以上飽和濃度以下とすればよく、25~70質量%が好ましく、30~55質量%がさらに好ましい。

[0027] 水溶性エチレン性不飽和単量体が、(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のように酸基を有する場合、その酸基をアルカリ性中和剤によって中和しておいてもよい。このようなアルカリ性中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア等の水溶液を用いることができる。これらのアルカリ性中和剤は単独で用

いてもよいし、2種以上を組み合わせてもよい。

[0028] アルカリ性中和剤による水溶性エチレン性不飽和単量体の全酸基における中和度は、得られる吸水性樹脂の浸透圧を高めることで吸水能力を高め、かつ余剰のアルカリ性中和剤の存在により、安全性等に問題が生じないようにするために、10～100モル%の範囲が好ましく、30～80モル%の範囲がより好ましい。

[0029] (ii) 石油系炭化水素分散媒

石油系炭化水素分散媒としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2,3-ジメチルペンタン、3-エチルペンタン、*n*-オクタン等の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、*trans*-1,2-ジメチルシクロペンタン、*cis*-1,3-ジメチルシクロペンタン、*trans*-1,3-ジメチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等を用いることができる。これらの石油系炭化水素分散媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。2種以上の石油系炭化水素分散媒が混合された混合炭化水素分散媒としては、例えば、エクソールヘプタン（エクソンモービル社製、主成分として*n*-ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、メチルシクロヘキサンを含む混合炭化水素分散媒）が挙げられる。これらの石油系炭化水素分散媒のなかでも、工業的に入手が容易であり、品質が安定しており、かつ安価であるため、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン、エクソールヘプタン等が好適に用いられる。

[0030] 石油系炭化水素分散媒の量は、重合熱を除去し、重合温度を制御しやすくする観点から、通常、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、50～600質量部が好ましく、80～550質量部がより好ましい。

[0031] (iii) 分散安定剤

分散安定剤としては、界面活性剤を用いればよい。例えば、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソ

ルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のノニオン系界面活性剤；脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルメチルタウリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩等のアニオン系界面活性剤等を用いることができる。

[0032] 前記界面活性剤のなかでも、単量体の分散安定性の面から、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びショ糖脂肪酸エステルが好ましい。これらの界面活性剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0033] 界面活性剤の使用量は、石油系炭化水素分散媒中における、水溶性エチレン性不飽和単量体の分散状態を良好に保ち、かつ使用量に見合う分散効果を得るため、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.1～5質量部、好ましくは0.2～3質量部とされる。

[0034] また分散安定剤として、界面活性剤とともに高分子系分散剤を併用してもよい。使用される高分子系分散剤としては、例えば、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化EPDM（エチレン／プロピレン／ジエン／メチレン共重合体）等が挙げられる。

[0035] 高分子系分散剤の使用量は、石油系炭化水素分散媒中における単量体の分散状態を良好に保ち、かつ使用量に見合う分散効果を得るため、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して0.1～5質量部が好ましく、0.2～3質量部がより好ましい。

[0036] (iv) ラジカル重合開始剤

ラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類；メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチル

パーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、過酸化水素等の過酸化物類；2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(*N*-フェニルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(*N*-アリルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物、2, 2'-アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド]、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等のアゾ化合物等を用いることができる。

[0037] これらのラジカル重合開始剤の中では、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩及び2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物が、高い保水能を有し、かつゲル強度の高い吸水性樹脂が得られる観点から好ましい。これらのラジカル重合開始剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0038] ラジカル重合開始剤の使用量は、通常、水溶性エチレン性不飽和単量体1モルあたり、0.00005~0.0002モルが好ましく、0.00006~0.00019モルがより好ましい。使用量が少なすぎる場合、重合反応に多大な時間を要するので、好ましくない。一方、使用量が多すぎると、急激な重合反応が起こるので、好ましくない。

[0039] なお、前記ラジカル重合開始剤は、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、及びL-アスコルビン酸等の還元剤を併用して、レッドックス重合開始剤として用いることもできる。

[0040] (v) 架橋剤

本発明においては、重合反応を架橋剤（以下、「内部架橋剤」ということ

がある)の存在下に行うことが好ましい。内部架橋剤としては、例えば、(ポリ)エチレングリコール〔「(ポリ)」とは「ポリ」の接頭語がある場合とない場合を意味する。以下同じ〕、(ポリ)プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、(ポリ)グリセリン等のジオール、トリオール等のポリオール類と(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和酸とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；N,N-メチレンビスアクリルアミド等のビスアクリルアミド類；ポリエポキシドと(メタ)アクリル酸とを反応させて得られるジまたはトリ(メタ)アクリル酸エステル類；トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル類；アリル化澱粉、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、N,N',N''-トリアリルイソシアネート、ジビニルベンゼン等の重合性不飽和基を2個以上有する化合物；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル化合物；エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリン化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物等の反応性官能基を2個以上有する化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノール等のオキセタン化合物等を用いることができる。これらの内部架橋剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0041] 内部架橋剤の使用量は、得られる吸水性樹脂の保水能やゲル強度を十分に高める観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体1モルにあたり、0.0001~0.001モルとすることが好ましい。

[0042] (vi) 連鎖移動剤

本発明では、重合反応を連鎖移動剤の存在下に行うことが好ましい。連鎖移動剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、エタントール、プロパントール、ドデカントール等のチオール類；チオグリコール酸、チオリンゴ酸、ジメチルジチオカルバミン酸、ジエチルジチオカルバミン酸、それらの塩等のチオール酸類；イソプロパノール等の第2級アルコール類；リン化合物などを用いることができる。

[0043] これらの連鎖移動剤の中で、リン化合物としては、亜リン酸二ナトリウム、亜リン酸二カリウム、亜リン酸二アンモニウム等の亜リン酸の正塩；亜リン酸水素ナトリウム、亜リン酸水素カリウム、亜リン酸水素アンモニウム等の亜リン酸の酸性塩；亜リン酸等の亜リン酸化合物；リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム等のリン酸の正塩；リン酸二水素ナトリウム、リン酸二水素カリウム、リン酸二水素アンモニウム、リン酸水素二ナトリウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二アンモニウム等のリン酸の酸性塩；リン酸等のリン酸化合物；次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム、次亜リン酸アンモニウム等の次亜リン酸塩、次亜リン酸等の次亜リン酸化合物；ピロリン酸、トリポリリン酸、ポリリン酸、それらの塩；リン酸トリメチル、ニトリロトリメチレントリホスホン酸等が挙げられる。また、リン化合物は、その水和物を用いてもよい。

[0044] これらの連鎖移動剤は、それぞれ単独で用いてよく、或いは2種以上を混合して用いてもよい。

[0045] 連鎖移動剤の中では、添加することによって発現される効果が高く、高保水能かつゲル強度の高い吸水性樹脂が得られることから、チオリンゴ酸、イソプロパノール、亜リン酸化合物、リン酸化合物および次亜リン酸化合物が好ましく、とりわけ、亜リン酸二ナトリウム、リン酸二水素ナトリウムおよび次亜リン酸ナトリウムが好ましい。

[0046] 連鎖移動剤の使用量は、使用する水溶性エチレン性不飽和単量体1モルあたり、0.00001～0.0002モルが好ましく、0.00002～0

、 0.0019 モルがより好ましい。連鎖移動剤の使用量が少なすぎる場合には高保水能かつ高ゲル強度の吸水性樹脂が得られない傾向にあり、また、使用量が多すぎても添加量に見合う効果が得られない傾向にある。

[0047] (2) 逆相懸濁重合方法

本発明では、上記した分散安定剤を含む石油系炭化水素分散媒中で、上記したラジカル重合開始剤を用いて逆相懸濁重合法によって水溶性エチレン系不飽和単量体を重合させればよい。この際、高いゲル強度と優れた保水能を兼ね備えた吸水性樹脂を得るためには、上記した条件に基づいて、内部架橋剤、連鎖移動剤などの存在下に重合反応を行うことが好ましい。

[0048] 本発明では、上記の石油系炭化水素溶媒 100 質量部に対して、10～200 質量部となる量の水を用いればよい。水の使用量は、水溶性エチレン性不飽和単量体の分散状態を良好にする観点から、10 質量部以上が好ましく、工業的な生産を良好にし、経済的に好ましい観点から、200 質量部以下が好ましい。

[0049] 重合反応の反応温度は使用するラジカル重合開始剤によって異なるが、反応温度が 20℃未満のように低すぎると重合時間が長くなるので好ましくない。一方、重合熱を除去し、円滑な重合反応を行うために、反応温度の上限は 110℃とすることが好ましい。このような観点から、反応温度は、通常、20～110℃とすればよく、40～80℃とすることが好ましい。反応時間は、通常、0.5～4 時間が好ましい。

[0050] 本発明では、逆相懸濁重合は、1 段で行ってもよく、或いは、2 段以上の多段で行っても良い。その段数は生産性を高める観点から、2～3 段であることが好ましい。

[0051] 2 段以上の逆相懸濁重合を行う場合には、上記した方法で 1 段目の逆相懸濁重合を行った後、1 段目の重合反応で得られた反応混合物に水溶性エチレン性不飽和単量体を添加し混合して、1 段目と同様の方法で 2 段目以降の逆相懸濁重合を行えばよい。2 段目以降の各段における逆相懸濁重合では、水溶性エチレン性不飽和単量体の他に、ラジカル重合開始剤、内部架橋剤、連鎖

移動剤などを、２段目以降の各段における逆相懸濁重合の際に添加する水溶性エチレン性不飽和単量体の量を基準として、前述した水溶性エチレン性不飽和単量体に対する各成分のモル比の範囲内で添加して、上記した方法と同様の条件で逆相懸濁重合を行えばよい。

[0052] (３) 後架橋

本発明においては、目的とする高いゲル強度と優れた保水能を有する吸水性樹脂を得るためには、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合後から乾燥までの工程において、後架橋剤を添加して、後架橋処理を施すことが好ましい。

[0053] 後架橋剤は、吸水性樹脂のカルボキシル基と反応し得るものであればよい。後架橋剤の代表例としては、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、トリメチロールプロパン、(ポリ)グリセリン等のポリオール類；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル等のジグリシジルエーテル化合物；エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、 α －メチルエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリン化合物；２，４－トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物等の反応性官能基を２個以上有する化合物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、２種以上を混合併用してもよい。また、後架橋剤を水や有機溶媒等に溶解して使用しても良い。

[0054] 後架橋剤の量は、後架橋剤の種類により異なるので一概には決定することができないが、後架橋剤の使用量が少なすぎると、吸水性樹脂の表面架橋密度が不十分となってゲル強度が低くなり、一方、後架橋剤の使用量が多すぎると、吸水性樹脂の保水能が低下する傾向がある。このため、後架橋剤の使用量は、通常、重合に使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総量１モルに対して、０．００００１～０．０１モル、好ましくは０．００００５～０．００５モル、さらに好ましくは、０．０００１～０．００２モルとすれば

よい。

[0055] 後架橋剤の添加時期は、重合終了後であればよく特に限定されないが、吸水性樹脂を得るために使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総量100質量部に対し、1～400質量部の範囲の水分存在下に添加することが好ましく、5～200質量部の範囲の水分存在下に添加することがより好ましく、10～100質量部の範囲の水分存在下に添加することが最も好ましい。

[0056] 後架橋剤を使用する際には、必要に応じて溶媒として水や親水性有機溶媒を用いてもよい。親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低级アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N，N-ジメチルホルムアミド等のアミド類、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これら親水性有機溶媒は、単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。また、これらの親水性有機溶媒は、水との混合溶媒として用いてもよい。

[0057] 後架橋反応における反応温度は、50～250℃が好ましく、60～180℃がより好ましく、60～140℃が更に好ましく、70～120℃が特に好ましい。また、後架橋の反応時間は、反応温度、後架橋剤の種類及び量等によって異なるので一概には決定することができないが、通常、1～300分間、好ましくは5～200分間である。

[0058] (4) 乾燥

本発明において、乾燥工程は常圧下で行ってもよく、減圧下で行ってもよい。また、乾燥効率を高めるため、窒素等の気流下で行ってもよい。乾燥工程が常圧の場合、乾燥温度は70～250℃が好ましく、80～180℃がより好ましく、80～140℃が更に好ましく、90～130℃が特に好ましい。また、減圧下の場合、乾燥温度は60～100℃が好ましく、70～90℃がより好ましい。

[0059] 吸収体及び吸収性物品

本発明の吸収体は、上記した本発明の吸水性樹脂と親水性繊維とから構成されるものである。該吸収体の構成としては、例えば、吸水性樹脂と親水性繊維を均一にブレンドしたミキシング構造、層状の親水性繊維の間に吸水性樹脂を保持したサンドイッチ構造、吸水性樹脂と親水性繊維とをティッシュで包んだ構造等が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0060] 親水性繊維としては、例えば、木材から得られる綿状パルプ、メカニカルパルプ、ケミカルパルプ、セミケミカルパルプ等のセルロース繊維、レーヨン、アセテート等の人工セルロース繊維、親水化处理されたポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン等の合成樹脂からなる繊維等が挙げられるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0061] 更に、本発明の吸収体には、他の成分、例えば、吸収体の形態保持性を高めるための熱融着性合成繊維、ホットメルト接着剤、接着性エマルジョン等の接着性バインダーが添加されていてもよい。

[0062] 本発明の吸収体における吸水性樹脂の含有量は、好ましくは5～80質量%であり、より好ましくは10～70質量%であり、さらに好ましくは15～60質量%である。吸水性樹脂の含有量が少なすぎる場合には、吸収体の吸収容量が低くなり、液モレおよび逆戻りの増加につながる傾向がある。また、吸水性樹脂の含有量が多すぎると、吸収体がコスト高になったり、吸収体の感触が硬くなる傾向がある。

[0063] 上記した本発明の吸収体を、液体が通過し得る液体透過性シート（トップシート）と、液体が通過し得ない液体不透過性シート（バックシート）との間に保持することによって、吸収性物品とすることができる。液体透過性シートは、身体と接触する側に配され、液体不透過性シートは、身体と接触することがない側に配される。

[0064] 液体透過性シートとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド等からなる不織布、多孔質の合成樹脂シート等を用いることができ、液体不透過性シートとしては、例えば、ポリエチレン、ポ

リプロピレン、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂からなるフィルム、これらの合成樹脂と不織布との複合材料からなるフィルム等を用いることができるが、本発明は、かかる例示のみに限定されるものではない。

[0065] 吸収性物品の種類については特に限定されないが、その代表例としては、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パッド等の衛生材料、ペット用の尿吸収材料等をはじめ、パッキング材等の土木建築用資材、ドリップ吸収剤、保冷剤等の食品鮮度保持用材料、土壌用保水材等の農園芸用物品等が挙げられる。

発明の効果

[0066] 本発明の吸水性樹脂は、高い保水能と高いゲル強度特性を兼ね備えたものである。従って、本発明の吸水性樹脂を用いることによって、液浸透速度などの性能に優れた吸収体や、これを用いた各種の吸収性物品を得ることができる。特に本発明の吸収性樹脂は、紙おむつ等の衛生材料に好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0067] [図1]吸収性樹脂のゲル強度を測定する装置の概略構成を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0068] 以下に、本発明を実施例及び比較例に基づいて更に詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0069] 尚、各実施例及び比較例で得られた吸水性樹脂について、生理食塩水保水能、中位粒子径、及びゲル強度を以下に示す方法により評価した。

[0070] <吸水性樹脂の生理食塩水保水能>

500 mL 容のビーカーに、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）500 g を量り取り、600回転/分で攪拌しながら、吸水性樹脂2.0 g を、ママコが発生しないように分散させた。攪拌した状態で30分間放置し、吸水性樹脂を十分に膨潤させた。その後、綿袋（メンブロード60番、横100 mm×縦200 mm）中に注ぎ込み、綿袋の上部を輪ゴムで縛り、遠心力が167 Gとなるよう設定した脱水機（国産遠心機株式会社製、品番：g-122）を用いて綿袋を1分間脱水し、脱水後の膨潤ゲルを含んだ綿

袋の質量 W_a (g) を測定した。吸水性樹脂を添加せずに同様の操作を行ない、綿袋の湿潤時の空質量 W_b (g) を測定し、以下の式から保水能を算出した。

[0071] 生理食塩水保水能 (g / g) = $[W_a - W_b]$ (g) / 吸水性樹脂の質量 (g)

<吸水性樹脂の中位粒子径>

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

[0072] JIS標準篩を用い、上から目開き850 μ mの篩、目開き600 μ mの篩、目開き500 μ mの篩、目開き425 μ mの篩、目開き300 μ mの篩、目開き250 μ mの篩、目開き150 μ mの篩及び受け皿の順に組み合わせ、組み合わせた最上の篩に、前記吸水性樹脂を入れ、ロータップ式振とう器を用いて20分間振とうさせて分級した。

[0073] 分級後、各篩上に残った吸水性樹脂の質量を全量に対する質量百分率として計算し、粒子径の大きい方から順に積算することにより、篩の目開きと篩上に残った吸水性樹脂の質量百分率の積算値との関係に対数確率紙にプロットした。確率紙上のプロットを直線で結ぶことにより、積算質量百分率50質量%に相当する粒子径を中位粒子径とした。

[0074] <吸水性樹脂のゲル強度>

本発明の吸水性樹脂のゲル強度は、下記の条件で、図1に示すような測定原理を有する装置Y（例えば、飯尾電気社製ネオカードメーター、品番：M-303）を用いて測定した値である。

[0075] 装置Yは、支持部1、測定試料（ゲル）6を搭載するための可動台板2、可動台板2を駆動するための駆動部3および測定部4から構成される。

[0076] 支持部1において、支持台10に立てられた支柱11の上部に架台12が固定されている。支柱11には、上下に移動するように可動台板2が取り付けられている。架台12上にはパルスモーター30が搭載され、プーリー31を回転させることによって、ワイヤー32を介して可動台板2を上下に移

動する。

[0077] また、測定部4において、変形により生ずる歪みを計測するためのロードセル40に、精密スプリング41および連継軸42を介してディスク付き感圧軸43が取り付けられている。測定条件により、ディスクの直径は変更することができる。ディスク付き感圧軸43の上部には重り5を搭載することができる。

[0078] 装置Yの作動原理は、以下の通りである。

精密スプリング41を、上方のロードセル40（応力検出器）に固定し、下方にはディスク付き感圧軸43を連結して所定の重り5を乗せて垂直に懸吊してある。測定試料6を乗せた可動台板2は、パルスモーター30の回転により一定速度で上昇する。スプリング41を介して試料6に定速荷重を加え、変形により生ずる歪みをロードセル40で計測し、硬さを測定演算するものである。

[0079] 100mL容のビーカーに、生理食塩水29.0g（30倍膨潤）を量り取り、マグネチックスターラーバー（8mmφ×30mmのリング無し）を投入し、マグネチックスターラー（iuchi社製：HS-30D）の上に配置した。引き続きマグネチックスターラーバーを600回転／分で回転するように調整した。

[0080] 次に、吸水性樹脂1.0gを攪拌中のビーカー内に投入し、回転渦が消えて液面が水平になるまで攪拌を続け、測定試料6となるゲルを調製した。

[0081] 1時間後、装置Y（飯尾電気社製ネオカードメーター、品番：M-303、感圧軸のディスク16mmφ、荷重100g、スピード7秒／インチ、粘稠モード設定）を用いてゲルの硬さ値を測定した。得られた硬さ値（dyne/cm²）から、以下の式によってゲル強度aを算出した（0.1：単位補正係数（dyne/cm²→Pa））。

[0082] ゲル強度a（Pa）＝[硬さ値]×0.1

次に、それぞれ生理食塩水39.0g（40倍膨潤）、49.0g（50倍膨潤）に変更した以外は同様の操作を行い、ゲル強度b及びゲル強度cを

測定した。

[0083] また、各ゲル強度 a 、 b 、 c の総和で表される指数を、総ゲル強度とした。

[0084] 総ゲル強度 (P_a) = ゲル強度 a + ゲル強度 b + ゲル強度 c

[実施例 1]

ドラフトチャンバー内に、攪拌機、2 段パドル翼、還流冷却器、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えた内径 110 mm、2 L 容の丸底円筒型セパブルフラスコを準備した。

[0085] このフラスコに n -ヘプタン 290 g をとり、ショ糖ステアリン酸エステル (三菱化学フーズ(株)、リョートーシュガーエステル S-370) 0.74 g、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体 (三井化学(株)、ハイワックス 1105 A) 0.74 g を添加し、攪拌しつつ 80℃ まで昇温して界面活性剤を溶解した後、50℃ まで冷却した。

[0086] 一方、500 mL 容の三角フラスコに 80 質量% のアクリル酸水溶液 92 g (1.02 モル) をとり、外部より冷却しつつ、21 質量% の水酸化ナトリウム水溶液 146.0 g を滴下して 75 モル% の中和を行った後、ラジカル重合開始剤として 2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 0.030 g (0.111 ミリモル)、内部架橋剤として N, N'-メチレンビスアクリルアミド 0.010 g (0.0649 ミリモル)、連鎖移動剤として次亜リン酸ナトリウム一水和物 5.4 mg (0.0509 ミリモル) を加えて溶解し、第 1 段目の単量体水溶液を調製した。

[0087] 前記の第 1 段目の単量体水溶液の全量を、前記セパブルフラスコに添加して、系内を窒素で十分に置換した後、フラスコを 70℃ の水浴に浸漬して昇温し、第 1 段目の重合を 30 分間行い、第 1 段目の反応混合物を得た。

[0088] 一方、別の 500 mL 容の三角フラスコに 80 質量% のアクリル酸水溶液 128.8 g (1.43 モル) をとり、外部より冷却しつつ、27 質量% の水酸化ナトリウム水溶液 159.0 g を滴下して 75 モル% の中和を行った後、ラジカル重合開始剤として 2, 2'-アゾビス (2-アミジノプロパン)

）二塩酸塩 0.042 g（0.155 ミリモル）、内部架橋剤として N, N'-メチレンビスアクリルアミド 0.012 g（0.0778 ミリモル）、次亜リン酸化合物として次亜リン酸ナトリウム一水和物 7.6 mg（0.0717 ミリモル）を加えて溶解して、第 2 段目の単量体水溶液を調製した。

[0089] 前記第 1 段目の反応混合物を 28℃に冷却し、同温度の前記第 2 段目の単量体水溶液を系内に添加し、30 分間吸収させると同時に系内を窒素で十分に置換した後、再度、フラスコを 70℃の水浴に浸漬して昇温し、第 2 段目の重合を 30 分間行った。

[0090] 第 2 段目の重合後、125℃の油浴で反応混合物を昇温し、n-ヘプタンと水との共沸蒸留により n-ヘプタンを還流しながら 240 g の水を系外へ抜き出した後、エチレングリコールジグリシジルエーテルの 2%水溶液 4.42 g（0.51 ミリモル）を添加し、80℃で 2 時間、後架橋反応を行った。その後、125℃の油浴で反応混合物を昇温し、n-ヘプタンを蒸発させて乾燥することによって、吸水性樹脂 230.3 g を得た。各性能の測定結果を表 1 に示す。

[0091] [実施例 2]

実施例 1 において、第 2 段目の重合後系外へ抜き出した水の量を 245 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 228.7 g を得た。各性能の測定結果を表 1 に示す。

[0092] [実施例 3]

実施例 1 において、第 2 段目の重合後系外へ抜き出した水の量を 250 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 226.9 g を得た。各性能の測定結果を表 1 に示す。

[0093] [実施例 4]

実施例 2 において、ラジカル重合開始剤である 2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩の第 1 段目の使用量を 0.018 g（0.0664 ミリモル）、第 2 段目の使用量を 0.025 g（0.0922 ミリモル）に変更し、連鎖移動剤である次亜リン酸ナトリウム一水和物の第 1 段目の使

用量を3.8 mg (0.0359ミリモル)、第2段目の使用量を5.3 mg (0.0500ミリモル)に変更した以外は、実施例2と同様の操作を行い、吸水性樹脂230.7 gを得た。各性能の測定結果を表1に示す。

[0094] [実施例5]

実施例2において、ラジカル重合開始剤である2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の第1段目の使用量を0.051 g (0.188ミリモル)、第2段目の使用量を0.072 g (0.265ミリモル)に変更した以外は、実施例2と同様の操作を行い、吸水性樹脂229.1 gを得た。各性能の測定結果を表1に示す。

[0095] [実施例6]

実施例2において、ラジカル重合開始剤である2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の第1段目の使用量を0.044 g (0.162ミリモル)、第2段目の使用量を0.061 g (0.225ミリモル)に変更し、連鎖移動剤である次亜リン酸ナトリウム一水和物の第1段目の使用量を0.015 g (0.142ミリモル)、第2段目の使用量を0.021 g (0.198ミリモル)に変更した以外は、実施例2と同様の操作を行い、吸水性樹脂228.2 gを得た。各性能の測定結果を表1に示す。

[0096] [実施例7]

実施例1において、ラジカル重合開始剤である2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の第1段目の使用量を0.044 g (0.162ミリモル)、第2段目の使用量を0.061 g (0.225ミリモル)に変更し、連鎖移動剤である次亜リン酸ナトリウム一水和物の第1段目の使用量を0.020 g (0.189ミリモル)、第2段目の使用量を0.028 g (0.264ミリモル)に変更した以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂230.2 gを得た。各性能の測定結果を表1に示す。

[0097] [比較例1]

ドラフトチャンバー内に、攪拌機、2段パドル翼、還流冷却器、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えた内径110 mm、2 L容の丸底円筒型セパラブ

ルフラスコを準備した。

- [0098] このフラスコに *n*-ヘプタン 290 g をとり、ショ糖ステアリン酸エステル（三菱化学フーズ(株)、リョートーシュガーエステル S-370）0.74 g、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学(株)、ハイワックス 1105 A）0.74 g を添加し、攪拌しつつ 80℃ まで昇温して界面活性剤を溶解した後、50℃ まで冷却した。
- [0099] 一方、500 mL 容の三角フラスコに 80 質量%のアクリル酸水溶液 92 g（1.02 モル）をとり、外部より冷却しつつ、21 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 146.0 g を滴下して 75 モル%の中和を行った後、ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム 0.11 g（0.41 ミリモル）、内部架橋剤として *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド 0.010 g（0.0649 ミリモル）を加えて溶解し、第 1 段目の単量体水溶液を調製した。
- [0100] 前記の第 1 段目の単量体水溶液の全量を、前記セパブルフラスコに添加して、系内を窒素で十分に置換した後、フラスコを 70℃ の水浴に浸漬して昇温し、第 1 段目の重合を 30 分間行い、第 1 段目の反応混合物を得た。
- [0101] 一方、別の 500 mL 容の三角フラスコに 80 質量%のアクリル酸水溶液 128.8 g（1.43 モル）をとり、外部より冷却しつつ、27 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 159.0 g を滴下して 75 モル%の中和を行った後、ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム 0.039 g（0.144 ミリモル）、内部架橋剤として *N,N'*-メチレンビスアクリルアミド 0.012 g（0.0778 ミリモル）を加えて溶解して、第 2 段目の単量体水溶液を調製した。
- [0102] 前記第 1 段目の反応混合物を 28℃ に冷却し、同温度の前記第 2 段目の単量体水溶液を系内に添加し、30 分間吸収させると同時に系内を窒素で十分に置換した後、再度、フラスコを 70℃ の水浴に浸漬して昇温し、第 2 段目の重合を 30 分間行った。
- [0103] 第 2 段目の重合後、125℃ の油浴で反応混合物を昇温し、*n*-ヘプタンと水との共沸蒸留により *n*-ヘプタンを還流しながら 240 g の水を系外へ

抜き出した後、エチレングリコールジグリシジルエーテルの2%水溶液4.42 g (0.51ミリモル)を添加し、80℃で2時間、後架橋反応を行った。その後、125℃の油浴で反応混合物を昇温し、n-ヘプタンを蒸発させて乾燥することによって、吸水性樹脂229.3 gを得た。各性能の測定結果を表1に示す。

[0104] [比較例2]

比較例1において、第2段目の重合後系外へ抜き出した水の量を250 gに変更した以外は、比較例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂227.7 gを得た。各性能の測定結果を表1に示す。

[0105] [比較例3]

比較例1において、第2段目の重合後系外へ抜き出した水の量を258 gに変更した以外は、比較例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂227.5 gを得た。各性能の測定結果を表1に示す。

[0106] [比較例4]

実施例2において、ラジカル重合開始剤である2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の第1段目の使用量を0.012 g (0.0442ミリモル)、第2段目の使用量を0.017 g (0.0627ミリモル)に変更した以外は、実施例2と同様の操作を行い、吸水性樹脂229.5 gを得た。各性能の測定結果を表1に示す。

[0107] [比較例5]

実施例3において、連鎖移動剤である次亜リン酸ナトリウム一水和物の第1段目の使用量を1.0 mg (0.00943ミリモル)、第2段目の使用量を1.4 mg (0.0132ミリモル)に変更した以外は、実施例3と同様の操作を行い、吸水性樹脂225.2 gを得た。各性能の測定結果を表1に示す。

[0108] [比較例6]

実施例3において、ラジカル重合開始剤である2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の第1段目の使用量を0.060 g (0.221

ミリモル)、第2段目の使用量を0.084 g (0.310ミリモル)に変更し、連鎖移動剤である次亜リン酸ナトリウム一水和物を使用しないこと以外は、実施例3と同様の操作を行い、吸水性樹脂226.4 gを得た。各性能の測定結果を表1に示す。

[0109] 各実施例および各比較例で得られた吸水性樹脂を用いて、吸収体及び吸収性物品を作成し、以下の方法に基づいて評価した。その結果を表1に示す。

[0110] <吸収性物品性能>

(a) 人工尿の調製

10 L容の容器に適量の蒸留水を入れ、塩化ナトリウム60 g、塩化カルシウム・二水和物1.8 gおよび塩化マグネシウム・六水和物3.6 gを添加し、溶解した。次いで、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル0.02 gを添加し、さらに蒸留水を追加して、全体の質量を6000 gとした。さらに、少量の青色1号で着色して、人工尿を調製した。

[0111] (b) 吸収性物品の作製

吸水性樹脂10 gと粉砕パルプ(レオニア社製レイフロック)10 gを用い、空気抄造によって均一混合することにより、42 cm×12 cmの大きさのシート状の吸収体コアを作製した。次に、吸収体コアの上下を、吸収体コアと同じ大きさで、坪量16 g/m²の2枚のティッシュペーパーではさんだ状態で、ロールプレスを用いて圧縮し吸収体を作製した。さらに吸収体の上面に、吸収体と同じ大きさで、坪量22 g/m²のポリエチレン製エアスルー型多孔質液体透過性シートを配置し、同じ大きさ、同じ坪量のポリエチレン製液体不透過性シートを吸収体の下面に配置して、吸収体を挟みつけることにより、吸収性物品とした。

[0112] (c) 浸透時間

液浸透速度を評価するために、以下の方法で浸透時間を測定した。浸透時間が短い程、液浸透速度が速いといえる。

[0113] まず、水平の台上に吸収性物品を置いた。吸収性物品の中心部に、10 cm×10 cm、2 kgの重りの中心に内径3 cmの液投入用シリンダーを具

備した測定器具を置き、50 mLの人工尿をそのシリンダー内に一度に投入するとともに、ストップウォッチを用いて、人工尿がシリンダー内から完全に消失するまでの時間を測定し、1回目の浸透時間（秒）とした。次に、前記シリンダーをはずし、吸収性物品をそのままの状態に保存し、1回目の人工尿投入開始から30分後及び60分後にも、1回目と同じ位置に測定器具を用いて同様の操作を行い、2回目及び3回目の浸透時間（秒）を測定した。1回目～3回目の合計時間を合計浸透時間とした。浸透時間が短いほど、吸収性物品として好ましいと言える。例えば、合計浸透時間としては300秒以下が好ましい。

[0114] (d) 逆戻り量

前記浸透時間の測定終了から60分経過後、吸収性物品上の人工尿投入位置付近に、あらかじめ質量（ W_c （g）、約50 g）を測定しておいた10 cm四方の濾紙を置き、その上に底面が10 cm×10 cmの5 kgの重りを載せた。5分間の荷重後、濾紙の質量（ W_d （g））を測定し、増加した質量を逆戻り量（g）とした。逆戻り量が小さいほど、吸収性物品として好ましいと言える。例えば、逆戻り量として8 g以下が好ましい。

[0115] 逆戻り量（g）= $W_d - W_c$

[0116]

[表1]

	中位 粒子径	生理食塩水 保水能	ゲル強度[Pa]				吸収性物品性能	
			a	b	c	総ゲル強 度	逆戻り 量	合計 浸透時間
	[μ m]	[g/g]					[g]	[sec]
実施例 1	430	41	3800	2200	1590	7590	6.3	173
実施例 2	420	45	3200	2000	1350	6550	2.0	256
実施例 3	430	51	3300	1970	1480	6750	1.0	281
実施例 4	420	43	3320	2010	1360	6690	3.7	253
実施例 5	410	44	3510	2060	1400	6970	2.5	232
実施例 6	420	48	3240	1910	1430	6580	1.3	276
実施例 7	440	49	3100	1870	1400	6370	1.5	292
比較例 1	410	30	2800	2060	1240	6100	19.1	209
比較例 2	420	40	1900	1400	980	4280	15.6	337
比較例 3	410	51	1970	1350	1160	4480	5.9	358
比較例 4	420	46	2480	1420	1000	4900	10.7	324
比較例 5	440	48	2500	1590	1190	5280	5.3	331
比較例 6	430	45	2520	1450	1120	5090	9.1	315

[0117] 表 1 から明らかなように、実施例 1～7 で得られた吸水性樹脂は高い生理食塩水保水能の領域において総ゲル強度が高いことが分かる。また各実施例で得られた吸収性物品は、逆戻り量、合計浸透時間ともに優れた性能を発揮することが分かる。

[0118] 一方、比較例 1 で得られた吸水性樹脂の場合、吸水性樹脂の総ゲル強度は高いものの生理食塩水保水能が低いため、吸収性物品の逆戻り量が多かった。また比較例 2～6 で得られた吸水性樹脂については、吸水性樹脂の生理食塩水保水能は高いものの総ゲル強度が低いためにゲルブロッキング現象が生じ、合計浸透時間が長く、吸収性物品の液浸透速度が遅くなった。

符号の説明

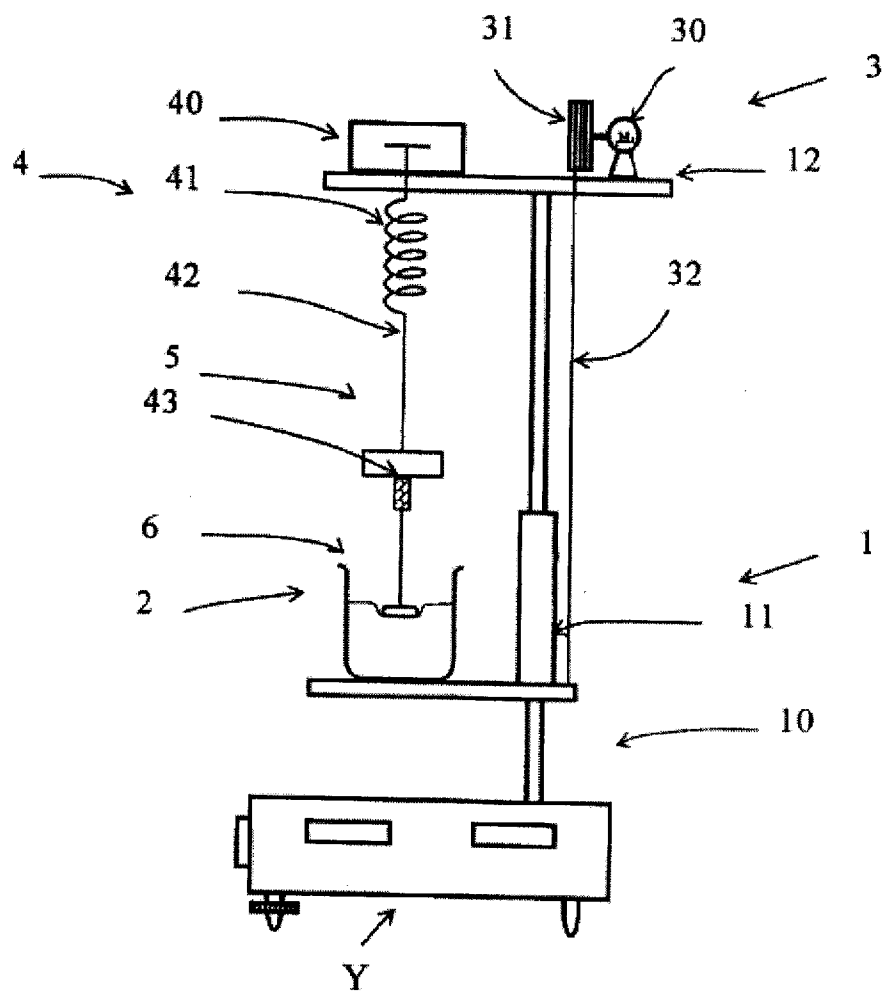
[0119] Y ゲル強度測定装置
1 支持部

1 0	支持台
1 1	支柱
1 2	架台
2	可動台板
3	可動台板駆動部
3 0	パルスモーター
3 1	プーリー
3 2	ワイヤー
4	測定部
4 0	ロードセル
4 1	精密スプリング
4 2	連継軸
4 3	感圧軸
5	重り
6	測定試料（ゲル）

請求の範囲

- [請求項1] 下記（１）及び（２）の条件を満足する吸水性樹脂：
- （１）生理食塩水保水能が40 g / g 以上であること、
 - （２）30倍膨潤時のゲル強度 a、40倍膨潤時のゲル強度 b、及び50倍膨潤時のゲル強度 c の総和で表される総ゲル強度が5500 Pa 以上であること、
- 但し、30倍膨潤時のゲル強度 a とは、ゲルと生理食塩水の合計質量がゲルの質量の30倍となるようにゲルに生理食塩水を加えて膨潤させた際のゲル強度であり、40倍膨潤時のゲル強度 b とは、ゲルと生理食塩水の合計質量がゲルの質量の40倍となるようにゲルに生理食塩水を加えて膨潤させた際のゲル強度であり、50倍膨潤時のゲル強度 c とは、ゲルと生理食塩水の合計質量が、ゲルの質量の50倍となるようにゲルに生理食塩水を加えて膨潤させた際のゲル強度である。
- [請求項2] 請求項1記載の吸水性樹脂と親水性繊維を含む吸収体。
- [請求項3] 請求項2記載の吸収体を、液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に保持してなる吸収性物品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/06(2006.01)i, A61F13/49(2006.01)i, A61F13/53(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F20/06, A61F13/49, A61F13/53, B01J20/26, B32B27/00, C08F2/00-2/60

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2006/123561 A1 (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 23 November 2006 (23.11.2006), claims; paragraphs [0037], [0038]; examples & US 2008/0280154 A1 & EP 1882701 A1	1-3
A	JP 2005-111474 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 28 April 2005 (28.04.2005), claims; examples & JP 2011-218357 A & US 2007/0123658 A1 & US 2010/0308263 A1 & EP 1677845 A1 & WO 2005/027986 A1 & KR 10-2006-0072148 A & CN 1856331 A	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
16 May, 2012 (16.05.12)

Date of mailing of the international search report
29 May, 2012 (29.05.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060627

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, A	WO 2012/023433 A1 (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 23 February 2012 (23.02.2012), claims; paragraph [0025]; examples (Family: none)	1-3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F20/06(2006.01)i, A61F13/49(2006.01)i, A61F13/53(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B32B27/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F20/06, A61F13/49, A61F13/53, B01J20/26, B32B27/00, C08F2/00-2/60

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2006/123561 A1 (住友精化株式会社) 2006.11.23, 請求の範囲, 段落[0037], [0038], 実施例 & US 2008/0280154 A1 & EP 1882701 A1	1-3
A	JP 2005-111474 A (株式会社日本触媒) 2005.04.28, 特許請求の範囲, 実施例 & JP 2011-218357 A & US 2007/0123658 A1 & US 2010/0308263 A1 & EP 1677845 A1 & WO 2005/027986 A1 & KR 10-2006-0072148 A & CN 1856331 A	1-3

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 6 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

2 9 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

松元 洋

4 J

4 1 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
P, A	WO 2012/023433 A1 (住友精化株式会社) 2012. 02. 23, 請求の範囲, 段落[0025], 実施例 (ファミリーなし)	1-3