

明 細 書

発明の名称：吸水性樹脂及び吸収性物品

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂及び吸収性物品に関し、より詳しくは、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁用パッド等の衛生材料に好適に用いられる吸収体を構成する吸水性樹脂及びそれを用いてなる吸収性物品に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂は、近年、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁用パッド等の衛生材料の分野に広く使用されている。

[0003] このような吸水性樹脂としては、アクリル酸部分中和塩重合体架橋物が、優れた吸水能を有するとともに、その原料であるアクリル酸の工業的な入手が容易であるため、品質が一定で且つ安価に製造でき、しかも腐敗や劣化がおこりにくい等の数々の利点を有することから、好ましい吸水性樹脂であるとされている。

[0004] 一方、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁用パッド等の吸収性物品は、主として中心部に配された、身体から排泄される尿、経血等の体液を吸収、保持する吸収体と、身体に接する側に配された液透過性の表面シート（トップシート）と、身体と接する反対側に配された液不透過性の裏面シート（バックシート）から構成されている。また、吸収体は、パルプ等の親水性繊維と吸水性樹脂とから構成されている。

[0005] 近年、デザイン性、携帯時における利便性、流通時における効率等の観点から、吸収性物品の薄型化、軽量化に対する要求は高まっている。さらに、環境保全の観点から、資源を有効に利用し、樹木のような成長に長期間を要する天然素材の使用を極力回避する、いわゆるエコ・フレンドリーな志向にニーズが集まっている。従来、吸収性物品において一般的に行われている薄型化のための方法としては、例えば、吸収体中の吸水性樹脂を固定する役割である木材の解砕パルプ等の親水性繊維を減らし、吸水性樹脂を増加させる

方法があった。

[0006] 親水性繊維の比率を低くし、吸水性樹脂を多量に使用した吸収体は、嵩高い親水性繊維を減らし、液体を保持するという観点からは薄型化に好ましい。しかしながら、例えば薄型化した吸収性物品を着用した乳児が座った状態のように、吸水性樹脂を含む吸収体に変形や圧力等により荷重がかかった場合では、被吸収液の逆戻り（液戻り）を十分に防ぐことができない場合がある。さらに、このような吸収性物品の場合では、複数回の排尿に耐えられるものではなく、着用者に対して不快感をもたらす場合もある。

[0007] また、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り、さらにこのゲルに荷重がかかった場合には、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、吸収体の液体の浸透速度が遅くなる場合がある。この「ゲルブロッキング現象」とは、特に吸水性樹脂が多く密集した吸収体が液体を吸収する際に、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でき、このゲルが密になることで、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よく液体を吸収できなくなる現象のことである。

[0008] そのため、これまでも親水性繊維を減らし、吸水性樹脂を多量に使用した際に発生する問題を防ぐ手段として、例えば、特定の食塩水流れ誘導性、圧力下性能等を有するヒドロゲル吸収性重合体を使用する方法（特許文献1参照）、特定の吸水性樹脂前駆体に特定の表面架橋剤を加熱処理した吸水性樹脂を用いる方法（特許文献2参照）等が提案されている。

[0009] しかしながら、これらの方法では、吸水性樹脂を多量に使用した吸収体としての吸収性能を必ずしも満足させるものではなく、また被吸収液を捕捉できずに液漏れが発生するといった問題も生じる傾向にある。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特表平09-510889号公報

特許文献2：特開平08-57311号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0011] 本発明は、上述したような実情に鑑みて提案されたものであり、吸収体を使用した際に、高い吸水能力を維持しながら、被吸収液に対する高い拡散性を有し、逆戻り量を低減させることができる吸水性樹脂及びその吸水性樹脂を含む吸収体を用いてなる吸収性物品を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0012] 本発明者らは、上述した課題を解決するために鋭意検討を重ねた。その結果、特定の液流れ試験を行って算出される液流れ量（g）と人工尿吸収倍率（g／g）との積で表される吸収体有効指数Kが所定の値以上である吸水性樹脂を用いた場合、吸収性物品の評価において、優れた吸収性能が得られることを見出した。すなわち、本発明は、以下のものを提供する。

- [0013] （１）本発明は、水溶性エチレン性不飽和単量体を内部架橋剤の存在下で重合させ、かつ後架橋剤で後架橋することにより得られる吸水性樹脂であって、当該吸水性樹脂を用いて下記の液流れ試験を行ったとき、式（１）で表される吸収体有効指数Kが250以上であることを特徴とする吸水性樹脂である。

$$\text{吸収体有効指数 } K = \text{液流れ量 (g)} \times \text{人工尿吸収倍率 (g / g)} \\ \dots (1)$$

〔液流れ試験〕

アクリル板上に不織布を置き、4.8gの吸水性樹脂を均一に散布したのちに上部から不織布を置いて挟んで測定サンプルとし、その上部に内径3cmのシリンダー状投入部を中央に有するアクリル板を、シリンダーの中央部が測定サンプルの中央部に一致するよう置き、液温25℃の人工尿120gをシリンダー状投入部から一度に投入して、アクリル板から流れ出た人工尿を計量して液流れ量（g）とする。

- [0014] （２）また本発明は、上記（１）に係る発明において、前記人工尿吸収倍率が30.0g／g以上である吸水性樹脂である。

[0015] (3) また本発明は、上記(1)又は(2)に係る発明において、前記液流れ量が5.0g以上である吸水性樹脂である。

[0016] (4) 本発明は、上記(1)乃至(3)のいずれかに記載の吸水性樹脂を含む吸収体を用いてなる吸収性物品である。

発明の効果

[0017] 本発明によれば、吸収体に使用した際に、高い吸水能力を維持しながら、被吸収液に対する高い拡散性を有し、逆戻り量を低減させることができる吸水性樹脂及びその吸水性樹脂を含む吸収体を用いてなる吸収性物品を提供できる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]吸水性樹脂の4.14kPa荷重下での生理食塩水の吸水能を測定するための装置の構成を示す概略構成図である。

[図2]吸水性樹脂の液流れ量を測定するための装置の構成を示す概略構成図である。

発明を実施するための形態

[0019] 以下、本発明について詳細に説明する。

[0020] ≪1. 吸水性樹脂≫

本発明に係る吸水性樹脂は、以下に述べる性質を有する。

[0021] 本発明に係る吸水性樹脂は、水溶性エチレン性不飽和単量体を内部架橋剤の存在下で重合させ、かつ後架橋剤で後架橋することにより得られる吸水性樹脂であって、式(1)で表される吸収体有効指数Kが250以上であることを特徴とする。

$$\text{吸収体有効指数 } K = \text{液流れ量 (g)} \times \text{人工尿吸収倍率 (g/g)} \quad \dots (1)$$

[0022] [液流れ試験]

液流れ試験としては、アクリル板上に不織布を置き、4.8gの吸水性樹脂を均一に散布したのちに上部から不織布を置いて挟んで測定サンプルとし、その上部に内径3cmのシリンダー状投入部を中央に有するアクリル板を

、シリンダーの中央部が測定サンプルの中央部に一致するよう置き、液温 25℃の人工尿 120 g をシリンダー状投入部から一度に投入して、アクリル板から流れ出た人工尿を計量して液流れ量 (g) とする。

[0023] なお、吸水性樹脂の吸収体有効指数 K としては、300 以上であることが好ましく、350 以上であることがより好ましく、400 以上であることがさらに好ましい。また、吸収体有効指数 K の上限としては、1000 以下であることが好ましい。

[0024] 本発明に係る吸水性樹脂は、人工尿吸収倍率が 30.0 g/g 以上であることが好ましい。人工尿吸収倍率は、単位質量当りの吸水性樹脂が吸収し得る人工尿の質量を示し、吸水性樹脂の液体の吸収容量の度合いを表す。なお、人工尿吸収倍率は、32.0 g/g 以上であることがより好ましく、34.0 g/g 以上であることがさらに好ましく、36.0 g/g 以上であることがよりさらに好ましい。また、人工尿吸収倍率の上限値としては、60.0 g/g 以下であることが好ましい。

[0025] また、本発明に係る吸水性樹脂は、上述した「液流れ試験」により測定される液流れ量が 5.0 g 以上であることが好ましい。液流れ量は、上述したように、吸収体に投入した液の拡散性を示す尺度となるものである。なお、液流れ量は 6.0 g 以上であることがより好ましく、8.0 g 以上であることがさらに好ましく、10.0 g 以上であることがよりさらに好ましい。また、液流れ量の上限値としては、50.0 g/g 以下であることが好ましい。

[0026] また、本発明に係る吸水性樹脂では、4.14 kPa 荷重下での生理食塩水の吸水能が吸水開始から 60 分経過後において 16 ml/g 以上であることが好ましい。一般には、長時間をかけて緩やかに吸水する吸水性樹脂においては、例えばその吸水性樹脂からなる吸収体に圧力が加わった際（例えば、吸収体が採用されたオムツをした乳児が排尿直後に座ったとき）に被吸収液の逆戻り量が多くなる傾向となる。例えば 4.14 kPa 荷重下での生理食塩水の吸水能は、高いものの方が衛生材料として用いた場合に、衛生材料

に圧力がかかった場合における逆戻り量が少なくなる。

[0027] なお、4. 14 kPa 荷重下での生理食塩水の吸水能が吸水開始から60分経過後において、好ましくは16 ml/g以上であり、より好ましくは20 ml/g以上であり、さらに好ましくは24 ml/g以上である。また、4. 14 kPa 荷重下での生理食塩水の吸水能が吸水開始から60分経過後において、好ましくは50 ml/g以下、より好ましくは40 ml/g以下である。

[0028] また、本発明に係る吸水性樹脂は、中位粒子径が200～600 μmであることが好ましく、250～500 μmであることがより好ましく、300～450 μmであることがさらに好ましく、350～450 μmであることがよりさらに好ましい。

[0029] また、本発明に係る吸水性樹脂は、全体の割合に占める150～850 μmの粒子の質量割合が85質量%以上であることが好ましく、90質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることがさらに好ましい。また、全体の割合に占める300～400 μmの粒子の質量割合が20質量%以上であることが好ましく、25質量%以上であることがより好ましい。

[0030] なお、吸水性樹脂の粒子は、各々が単一の粒子からなる形態のほかに、微細な粒子（一次粒子）が凝集した形態（二次粒子）であってもよい。一次粒子の形状としては、略球状、不定形破碎状、板状等が挙げられる。逆相懸濁重合によって製造される一次粒子である場合には、真球状、楕円球状等のような円滑な表面形状を有する略球状の単粒子形状が挙げられるが、このような形状の一次粒子は、表面形状が円滑であることにより、粉体としての流動性が高くなるうえ、凝集した粒子が密に充填されやすいために衝撃を受けても破壊されにくく、粒子強度が高い吸水性樹脂となる。

[0031] 前述した吸水性樹脂の、液流れ量、人工尿吸収倍率、4. 14 kPa 荷重下での生理食塩水の吸水能及び中位粒子径は、いずれも、後述する実施例に記載の測定方法によって測定することができる。

[0032] なお、得られた吸水性樹脂に、諸性能を付与するために、目的に応じた添加剤を配合することができる。このような添加剤としては、無機粉末、界面活性剤、酸化剤、還元剤、金属キレート剤、ラジカル連鎖禁止剤、酸化防止剤、抗菌剤、消臭剤等が挙げられる。例えば、吸水性樹脂 100 質量部に対し、無機粉末として 0.05～5 質量部の非晶質シリカを添加することで、吸水性樹脂の流動性を向上させることができる。

[0033] ≪ 2. 吸水性樹脂の製造方法 ≫

本発明に係る吸水性樹脂は、水溶性エチレン性不飽和単量体を内部架橋剤の存在下で重合させることによって製造することができる。

[0034] 水溶性エチレン性不飽和単量体の重合方法は、代表的な重合法である水溶液重合法、乳化重合法、逆相懸濁重合法等が用いられる。水溶液重合法では、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を、必要に応じて攪拌しながら、加熱することにより重合が行われる。また、逆相懸濁重合法では、水溶性エチレン性不飽和単量体を、炭化水素分散媒中、攪拌下で加熱することにより重合が行われる。本発明においては、精密な重合反応制御と広範な粒子径の制御が可能な観点から逆相懸濁重合法が好ましい。

[0035] 本発明に係る吸水性樹脂に関して、その製造方法の一例を、以下に説明する。

[0036] 吸水性樹脂の製造方法の具体例としては、水溶性エチレン性不飽和単量体を炭化水素分散媒中で逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造する方法において、内部架橋剤の存在下、少なくともアゾ系化合物と過酸化物との存在下において重合を行う工程と、重合で得られた内部架橋構造を有する含水ゲル状物に後架橋剤の存在下に後架橋する工程とを有する製造方法が挙げられる。

[0037] <重合工程>

[水溶性エチレン性不飽和単量体]

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」及び「メタクリ」を合わせて「(メタ)アクリ」と表記する。以下同様)及びその塩；2-(メタ)アクリルアミドー

2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩；（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の非イオン性単量体；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及びその4級化物等が挙げられる。これらの水溶性エチレン性不飽和単量体の中でも、工業的に入手が容易であること等の観点から、（メタ）アクリル酸又はその塩、（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミドが好ましく、（メタ）アクリル酸及びその塩がより好ましい。なお、これらの水溶性エチレン性不飽和単量体は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0038] これらの中でも、アクリル酸及びその塩が吸水性樹脂の原材料として広く用いられており、これらアクリル酸部分中和塩に、前述の他の水溶性エチレン性不飽和単量体を共重合させて用いる場合もある。この場合、アクリル酸部分中和塩は、主となる水溶性エチレン性不飽和単量体として、総水溶性エチレン性不飽和単量体に対して70～100モル%用いられることが好ましい。

[0039] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、水溶液の状態で炭化水素分散媒中に分散されて、逆相懸濁重合に供されるのが好ましい。水溶性エチレン性不飽和単量体は、水溶液とすることにより、炭化水素分散媒中での分散効率を上昇させることができる。この水溶液における水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度としては、20質量%～飽和濃度以下の範囲であることが好ましい。また、水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度としては、55質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることがさらに好ましく、45質量%以下であることがよりさらに好ましい。一方、水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度としては25質量%以上であることがより好ましく、28質量%以上であることがさらに好ましく、30質量%以上であることがよりさら

に好ましい。

[0040] 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、必要に応じてその酸基が予めアルカリ性中和剤により中和されたものを用いてもよい。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、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩；アンモニア等が挙げられる。また、これらのアルカリ性中和剤は、中和操作を簡便にするために水溶液の状態にして用いてもよい。なお、上述したアルカリ性中和剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0041] 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中和度としては、水溶性エチレン性不飽和単量体が有する全ての酸基に対する中和度として、10～100モル%であることが好ましく、30～90モル%であることがより好ましく、40～85モル%であることがさらに好ましく、50～80モル%であることがよりさらに好ましい。

[0042] [内部架橋剤]

内部架橋剤としては、使用する水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体を架橋できるものが挙げられ、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。以下同様〕、(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(メタ)アクリル酸エステル類又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類；トリレンジイソシアネート、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化合物、トリグリシジル化合物等のポリグリシジル化合物；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が挙げられる。これらの内部架橋剤の中でも、ポリグリシジル化合物を用いることが好ましく、ジグリシジルエーテル化合物を用いることがより好ましく、(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を用いることが好ましい。これらの内部架橋剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0043] 内部架橋剤の使用量としては、水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して、0.000001~0.02モルであることが好ましく、0.000001~0.01モルであることがより好ましく、0.000001~0.005モルであることがさらに好ましく、0.00005~0.002モルであることがよりさらに好ましい。

[0044] [炭化水素分散媒]

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-オクタン等の炭素数6~8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、t

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が挙げられる。これらの炭化水素分散媒の中でも、特に、工業的に入手が容易であり、品質が安定しており且つ安価である点で、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンが好適に用いられる。これらの炭化水素分散媒は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。なお、炭化水素分散媒の混合物の例としては、エクソールヘプタン（エクソンモービル社製：ヘプタン及び異性体の炭化水素75～85質量%含有）等の市販品を用いても好適な結果を得ることができる。

[0045] 炭化水素分散媒の使用量としては、水溶性エチレン性不飽和単量体を均一に分散し、重合温度の制御を容易にする観点から、第1段目の水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、100～1500質量部であることが好ましく、200～1400質量部であることがより好ましい。なお、後述するが、逆相懸濁重合は、1段（単段）もしくは2段以上の多段で行われ、上述した第1段目の重合とは、単段重合もしくは多段重合における1段目の重合反応を意味する（以下も同様）。

[0046] [分散安定剤]

（界面活性剤）

逆相懸濁重合では、水溶性エチレン性不飽和単量体の炭化水素分散媒中での分散安定性を向上させるために、分散安定剤を用いることもできる。その分散安定剤としては、界面活性剤を用いることができる。

[0047] 界面活性剤としては、例えば、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油

、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピルアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルキルグルコシド、N-アルキルグルコンアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルのリン酸エステル等を用いることができる。これらの界面活性剤の中でも、特に、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、ショ糖脂肪酸エステルを用いることが好ましい。これらの界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0048] 界面活性剤の使用量としては、第1段目の水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量部であることが好ましく、0.3～20質量部であることがより好ましい。

[0049] (高分子系分散剤)

また、逆相懸濁重合で用いられる分散安定剤としては、上述した界面活性剤と共に、高分子系分散剤を併せて用いてもよい。

[0050] 高分子系分散剤としては、例えば、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸変性EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー）、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・ブタジエン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、酸化型エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。これらの高分子系分散剤の中でも、特に、単量体の分散安定性の面から、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレ

イン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、酸化型エチレン・プロピレン共重合体を用いることが好ましい。これらの高分子系分散剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0051] 高分子系分散剤の使用量としては、第1段目の水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.1～30質量部であることが好ましく、0.3～20質量部であることがより好ましい。

[0052] [アゾ系化合物及び過酸化物]

当該重合工程において、「アゾ系化合物と過酸化物との存在下」とは、必ずしも重合反応開始時点において、アゾ系化合物と過酸化物とが共存している必要はなく、一方の化合物のラジカル開裂によるモノマー転化率が10%未満であるうちにもう一方の化合物が存在している状態を意味するが、重合反応の開始前にこれら両者が単量体を含む水溶液中に共存していることが好ましい。また、アゾ系化合物と過酸化物とが、別々の流路で重合反応系に添加されてもよいし、同流路で順次重合反応系に添加されてもよい。なお、用いられるアゾ系化合物及び過酸化物の形態は、粉体であってもよいし、水溶液であってもよい。

[0053] (アゾ系化合物)

アゾ系化合物としては、例えば、1-{(1-シアノ-1-メチルエチル)アゾ}ホルムアミド、2,2'-アゾビス[2-(N-フェニルアミノ)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-[N-(4-クロロフェニル)アミノ]プロパン}二塩酸塩、2,2'-アゾビス{2-[N-(4-ヒドロキシフェニル)アミノ]プロパン}二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(N-ベンジルアミノ)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(N-アリルアミノ)プロパン]二塩酸塩、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－（２－ヒドロキシエチル）アミジノ]プロパン} 二塩酸塩、２，２’－アゾビス [２－（５－メチル－２－イミダゾリン－２－イル）プロパン] 二塩酸塩、２，２’－アゾビス [２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン] 二塩酸塩、２，２’－アゾビス [２－（４，５，６，７－テトラヒドロ－１H－１，３－ジアゼピン－２－イル）プロパン] 二塩酸塩、２，２’－アゾビス [２－（５－ヒドロキシ－３，４，５，６－テトラヒドロピリミジン－２－イル）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 [２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン]、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－[１，１－ビス（ヒドロキシメチル）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]、２，２’－アゾビス（２－メチルプロピオンアミド）二塩酸塩、４，４’－アゾビス－４－シアノバレイン酸、２，２’－アゾビス [２－（ヒドロキシメチル）プロピオニトリル]、２，２’－アゾビス [２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン] 二硫酸塩二水和物、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－（２－ヒドロキシエチル）プロピオンアミド] 等のアゾ化合物が挙げられる。これらの中でも、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、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] 四水和物が好ましい。これらアゾ系化合物は、単独で用いてもよく、２種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0054] （過酸化物）

過酸化物としては、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が挙げられる。これらの過酸化物の中でも、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過酸化水素を用いることが好ましく、さらに、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムを用いることがより好ましい。これらの過酸化物は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0055] (アゾ系化合物及び過酸化物の使用量、使用割合)

アゾ系化合物及び過酸化物の使用量としては、水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して0.00005モル以上であることが好ましく、0.0001モル以上であることがより好ましい。また、水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して0.005モル以下であることが好ましく、0.001モル以下であることがより好ましい。

[0056] アゾ系化合物及び過酸化物の使用量割合としては、アゾ系化合物がアゾ系化合物及び過酸化物の使用量全量のうち40質量%以上である割合とすることが好ましく、50質量%以上である割合とすることがより好ましく、60質量%以上である割合とすることがさらに好ましく、70質量%以上である割合とすることがよりさらに好ましい。一方、アゾ系化合物がアゾ系化合物及び過酸化物の使用量全量のうち95質量%以下である割合とすることが好ましく、90質量%以下である割合とすることがより好ましく、85質量%以下である割合とすることがより好ましく、80質量%以下である割合とすることがよりさらに好ましい。また、質量比範囲（アゾ系化合物：過酸化物）としては、8：12～19：1であることが好ましい。

[0057] [その他の成分]

吸水性樹脂の製造方法において、所望によりその他の成分を、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液に添加して逆相懸濁重合を行うようにして

もよい。その他の成分としては、増粘剤、連鎖移動剤等の各種の添加剤を添加することができる。

[0058] (増粘剤)

一例として、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液に対して増粘剤を添加して逆相懸濁重合を行うことができる。このように増粘剤を添加して水溶液粘度を調整することによって、逆相懸濁重合において得られる中位粒子径を制御することが可能である。

[0059] 増粘剤としては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸（部分）中和物、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等を用いることができる。なお、重合時の攪拌速度が同じであれば、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の粘度が高いほど得られる粒子の中位粒子径は大きくなる傾向にある。

[0060] [逆相懸濁重合]

逆相懸濁重合を行うにあたっては、例えば、分散安定剤の存在下に、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む単量体水溶液を、炭化水素分散媒に分散させる。このとき、重合反応を開始する前であれば、分散安定剤（界面活性剤や高分子系分散剤）の添加時期は、単量体水溶液添加の前後どちらであってもよい。

[0061] その中でも、得られる吸水性樹脂に残存する炭化水素分散媒量を低減しやすいという観点から、高分子系分散剤を分散させた炭化水素分散媒に、単量体水溶液を分散させた後に、さらに界面活性剤を分散させてから重合を行うことが好ましい。

[0062] このような逆相懸濁重合を、1段もしくは2段以上の多段で行うことが可能である。また、生産性を高める観点から2～3段で行うことが好ましい。

[0063] 2段以上の多段で逆相懸濁重合を行う場合には、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て混合し、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、内部架橋剤と、上述したアゾ化合物と過酸化物とを、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、上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逆相懸濁重合を行うことが好ましい。なお、２段目以降の重合においても、アゾ系化合物及び過酸化物との存在下において重合をすることが好ましい。

[0064] 重合反応の反応温度としては、重合を迅速に進行させ、重合時間を短くすることにより、経済性を高めるとともに、容易に重合熱を除去して円滑に反応を行わせる観点から、 $20 \sim 110^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $40 \sim 90^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましい。また、反応時間としては、 $0.5 \sim 4$ 時間であることが好ましい。

[0065] <後架橋工程>

次に、本発明に係る吸水性樹脂は、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合して得られた内部架橋構造を有する含水ゲル状物に対して、後架橋剤で後架橋すること（後架橋反応）で得られる。この後架橋反応は、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合後以降に後架橋剤の存在下に行うことが好ましい。このように、重合後以降に、内部架橋構造を有する含水ゲル状物に対して後架橋反応を施すことによって、吸水性樹脂の表面近傍の架橋密度を高めて、荷重下吸水能、吸水速度等の諸性能を高めた吸水性樹脂を得ることができる。

[0066] 後架橋剤としては、反応性官能基を２個以上有する化合物を挙げることができる。例えば、エチレングリコール、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、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、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）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル

、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物；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ハロエポキシ化合物；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；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；1，2-エチレンビスオキサゾリン等のオキサゾリン化合物；エチレンカーボネート等のカーボネート化合物；ビス[N，N-ジ（ β -ヒドロキシエチル）]アジプアミド等のヒドロキシアルキルアミド化合物が挙げられる。これらの後架橋剤の中でも、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物が好ましい。これらの後架橋剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0067] 後架橋剤の使用量としては、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モルであることが好ましく、0.00005～0.005モルであることがより好ましく、0.0001～0.002モルであることがさらに好ましい。

[0068] 後架橋剤の添加方法としては、後架橋剤をそのまま添加しても、水溶液として添加してもよいが、必要に応じて、溶媒として親水性有機溶媒を用いた溶液として添加してもよい。親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、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、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ、又は水との混合溶媒として用いてもよい。

[0069] 後架橋剤の添加時期としては、水溶性エチレン精製不飽和単量体の重合反応がほぼすべて終了した後であればよく、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、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さらに好ましく、20～60質量部の範囲の水分存在下に添加することがよりさらに好ましい。なお、水分の量は、重合反応系に含まれる水分と後架橋剤を添加する際に必要に応じて用いられる水分との合計量を意味する。

[0070] 後架橋反応における反応温度としては、50～250℃であることが好ましく、60～180℃であることがより好ましく、60～140℃であることがさらに好ましく、70～120℃であることがよりさらに好ましい。また、後架橋反応の反応時間としては、1～300分間であることが好ましく、5～200分間であることがより好ましい。

[0071] <乾燥工程>

上述した逆相懸濁重合を行った後、熱等のエネルギーを外部から加えることで、水、炭化水素分散媒等を蒸留により除去する乾燥工程を含んでいてもよい。逆相懸濁重合後の含水ゲルから脱水を行う場合、炭化水素分散媒中に含水ゲルが分散している系を加熱することで、水と炭化水素分散媒を共沸蒸留により系外に一旦留去する。このとき、留去した炭化水素分散媒のみを系内へ返送すると、連続的な共沸蒸留が可能となる。その場合、乾燥中の系内の温度が、炭化水素分散媒との共沸温度以下に維持されるため、樹脂が劣化しにくい等の観点から好ましい。引き続き、水及び炭化水素分散媒を留去することにより、吸水性樹脂の粒子が得られる。この重合後における乾燥工程の処理条件を制御して脱水量を調整することにより、得られる吸水性樹脂の諸性能を制御することが可能である。

[0072] 乾燥工程では、蒸留による乾燥処理を常圧下で行ってもよく、減圧下で行ってもよい。また、乾燥効率を高める観点から、窒素等の気流下で行ってもよい。乾燥処理を常圧下で行う場合においては、乾燥温度としては、70～250℃であることが好ましく、80～180℃であることがより好ましく、80～140℃であることがさらに好ましく、90～130℃であることがよりさらに好ましい。また、乾燥処理を減圧下で行う場合においては、乾燥温度としては、40～160℃であることが好ましく、50～110℃であることがより好ましい。

[0073] なお、逆相懸濁重合により単量体の重合を行った後に後架橋剤による後架橋工程を行った場合には、その後架橋工程の終了後に、上述した蒸留による乾燥工程を行うようにする。または、後架橋工程と乾燥工程とを同時に行うようにしてもよい。

[0074] また、必要に応じて、吸水性樹脂に対し、重合後、乾燥中又は乾燥後に、キレート剤、還元剤、酸化剤、抗菌剤、消臭剤のような種々の添加剤を添加してもよい。

[0075] ≪3. 吸収体、吸収性物品≫

本発明に係る吸水性樹脂は、例えば、生理用品、紙オムツ等の衛生材料に用いられる吸収体を構成するものであり、前記吸収体を含む吸収性物品に好適に用いられる。

[0076] ここで、吸水性樹脂を用いた吸収体は、例えば、吸水性樹脂と親水性繊維とより構成される。吸収体の構成としては、吸水性樹脂と親水性繊維とを均一な組成となるように混合することによって得られた混合分散体、層状の親水性繊維の間に吸水性樹脂が挟まれたサンドイッチ構造体、吸水性樹脂と親水性繊維とをティッシュで包んだ構造体等が挙げられる。なお、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配合されていてもよい。

[0077] 吸収体における吸水性樹脂の含有量としては、5～95質量%であること

が好ましく、20～90質量%であることがより好ましく、30～80質量%であることがさらに好ましい。

[0078] 親水性繊維としては、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。

[0079] また、吸水性樹脂を用いた吸収体を、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、身体と接する反対側に配される。

[0080] 液体透過性シートとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の繊維からなる、エアスルー型、スパンボンド型、ケミカルボンド型、ニードルパンチ型等の不織布及び多孔質の合成樹脂シート等が挙げられる。また、液体不透過性シートとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の樹脂からなる合成樹脂フィルム等が挙げられる。

実施例

[0081] ≪4. 実施例≫

以下、実施例及び比較例を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明は以下の実施例等により何ら限定されるものではない。

[0082] <4-1. 評価試験方法について>

[吸水性樹脂の評価試験]

下記の実施例1～4、及び、比較例1～6にて得られる吸水性樹脂について、下記に示す各種の試験に供して評価した。以下、各評価試験方法について説明する。

[0083] (1) 4. 14 kPa 荷重下での生理食塩水の吸水能

図1に概略構成を示した測定装置Xを用いて、吸水性樹脂の4. 14 kPa 荷重下での生理食塩水の吸水能を測定した。

[0084] 図 1 に示した測定装置 X は、ビュレット部 1、導管 2、測定台 3、測定台 3 上に置かれた測定部 4 からなっている。ビュレット部 1 は、ビュレット 10 の上部にゴム栓 14、下部に空気導入管 11 とコック 12 が連結されており、さらに、空気導入管 11 の上部はコック 13 が取り付けられている。ビュレット部 1 から測定台 3 までは、導管 2 が取り付けられており、導管 2 の直径は 6 mm である。測定台 3 の中央部には、直径 2 mm の穴が開いており、導管 2 が連結されている。測定部 4 は、円筒 40 と、この円筒 40 の底部に貼着されたナイロンメッシュ 41 と、重り 42 とを備えている。円筒 40 の内径は、2.0 cm である。ナイロンメッシュ 41 は、200 メッシュ（目開き $75\ \mu\text{m}$ ）に形成されている。そして、ナイロンメッシュ 41 上に所定量の吸水性樹脂 5 が均一に散布されるようになっている。重り 42 は、直径 1.9 cm、質量 119.6 g である。この重り 42 は、吸水性樹脂 5 上に置かれ、吸水性樹脂 5 に対して 4.14 kPa の荷重を均一に加えることができるようになっている。

[0085] このような構成の測定装置 X を用いて、先ず、ビュレット部 1 のコック 12 とコック 13 を閉め、25℃に調節された生理食塩水をビュレット 10 上部から入れ、ゴム栓 14 でビュレット上部の栓をした後、ビュレット部 1 のコック 12、コック 13 を開けた。次に、測定台 3 中心部における導管 2 の先端と空気導入管 11 の空気導入口とが同じ高さになるように測定台 3 の高さの調整を行った。

[0086] 一方、円筒 40 のナイロンメッシュ 41 上に 0.10 g の吸水性樹脂 5 を均一に撒布して、この吸水性樹脂 5 上に重り 42 を置いた。測定部 4 は、その中心部が測定台 3 の中心部の導管口に一致するようにして置いた。

[0087] 吸水性樹脂 5 が吸水し始めた時点から継続的に、ビュレット 10 内の生理食塩水の減少量（吸水性樹脂 5 が吸水した生理食塩水量） W_a (mL) を読み取った。吸水開始から、60 分間経過後における吸水性樹脂の 4.14 kPa 荷重下での生理食塩水の吸水能を、次式により求めた。

[0088] $4.14\ \text{kPa}$ 荷重下での生理食塩水の吸水能 (mL/g) = $W_a \div 0.$

10 (g)

[0089] (2) 生理食塩水吸水速度

生理食塩水吸水速度は、 $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ に調節した室内で行った。恒温水槽にて $25 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ の温度に調整した生理食塩水 $50 \pm 0.1\text{ g}$ をマグネチックスターラーバー（ $8\text{ mm } \phi \times 30\text{ mm}$ のリング無し）で 600 rpm に攪拌して渦を発生させた。得られた吸水性樹脂 $2.0 \pm 0.002\text{ g}$ を、その生理食塩水中に一度に添加し、吸水性樹脂の添加後から渦が消失し、液面が平坦になるまでの時間（秒）を測定し、当該時間を吸水性樹脂の吸水速度とした。

[0090] (3) 中位粒子径（粒度分布）

JIS標準篩を上から、目開き $850\text{ }\mu\text{m}$ の篩、目開き $600\text{ }\mu\text{m}$ の篩、目開き $500\text{ }\mu\text{m}$ の篩、目開き $400\text{ }\mu\text{m}$ の篩、目開き $300\text{ }\mu\text{m}$ の篩、目開き $250\text{ }\mu\text{m}$ の篩、目開き $150\text{ }\mu\text{m}$ の篩、及び受け皿の順に組み合わせた。

[0091] 組み合わせた最上の篩に、吸水性樹脂 50 g 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。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算出し、粒度分布を求めた。この粒度分布に関して粒子径の大きい方から順に篩上を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。

[0092] なお、吸水性樹脂全体の割合に占める $300 \sim 400\text{ }\mu\text{m}$ の粒子の質量割合は、前述の測定において、全体に対する $300\text{ }\mu\text{m}$ 目開きの篩上に残った吸水性樹脂の質量割合である。同様に、吸水性樹脂全体の割合に占める $150 \sim 850\text{ }\mu\text{m}$ の粒子の質量割合は、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 、 $400\text{ }\mu\text{m}$ 、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、 $600\text{ }\mu\text{m}$ の各目開きの篩上に残った吸水性樹脂の質量割合を合算したものである。

[0093] (4) 人工尿の調製

イオン交換水に、下記の通りに無機塩が存在するように配合して溶解させたものに、さらに少量の青色 1 号を配合して人工尿を調製した。

＜人工尿組成＞

NaCl : 0.780 質量%

CaCl_2 : 0.022 質量%

MgSO_4 : 0.038 質量%

[0094] (5) 人工尿吸収倍率

吸水性樹脂 2.0 g を量り取った綿袋（メンブロード 60 番、横 100 mm × 縦 200 mm）を 500 mL 容のビーカー内に設置した。吸水性樹脂の入った綿袋中に上述の人工尿 500 g を注ぎ込み、ママコができないように軽く内部を攪拌した後、綿袋の上部を輪ゴムで縛り、30 分間静置させることで吸水性樹脂を自由膨潤させた。30 分経過後、上記の吸水性樹脂入りの綿袋を、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：H-122）を用いて 1 分間脱水して余剰液を取り去った後、脱水後の膨潤ゲルを含んだ綿袋の質量 W_b (g) を測定した。測定後、中の膨潤ゲルを除去したあと、風袋として空の綿袋のみで同様の作業を行い、湿潤時の空質量 W_c (g) を測定し、以下の式から人工尿吸収倍率を小数点第一位まで算出した。

[0095] 人工尿吸収倍率 (g/g) = $[W_b - W_c]$ (g) / 吸水性樹脂の質量 (g)

[0096] (6) 液流れ量

液流れ試験は、図 2 に示す装置 Y を用いて行った。装置 Y は、“液流れ量”となる液回収用のトレイ 21、支持台 22、サンプルを保持するアクリル板 23、上下から不織布 24 A, 24 B に挟まれた吸水性樹脂 5 からなる測定サンプル 30、及び中央にシリンダー状の投入口が付いたアクリル板 25 から構成されている。

[0097] 先ず、30 × 23 cm で深さ 5 cm の金属トレイ 21 の上に、高さ 10 cm の SUS 製の支持台 22 を置いた。その上に、16 cm × 12 cm のアク

リル板 23（厚さ：5 mm）を置き、水平器でアクリル板 23 上部の水平を確認した。その上に、アクリル板 23 と同じ大きさの不織布 24 B（坪量 22 g/m^2 のポリエチレンーポリプロピレン製エアスルー型多孔質液体透過性シート）を置いた。不織布 24 B の四端から 2 cm の空白部を設けて、その内側部分（ $12 \text{ cm} \times 8 \text{ cm}$ ）に 4.8 g の吸水性樹脂 5 を均一に散布した後、上部から同じ大きさの不織布 24 A を置いて挟み、測定サンプル 30 を調製した。その上部に、内径 3 cm、高さ 16.5 cm のシリンダー状投入部 25 a を中央に有する $48 \text{ cm} \times 28 \text{ cm}$ のアクリル板 25（質量：840 g）を、シリンダーの中央部が、測定サンプル 30 の中央部に一致するよう置いた。

[0098] 液温を 25°C に調整した 120 g の人工尿を、シリンダー状投入部 25 a から一度に投入した。次に、浸透終了後、人工尿の流れが止まっていることを確認し、アクリル板 23 からトレイ 21 内に流れ出た人工尿を計量して、その質量を液流れ量（g）として小数点第一位まで求めた。

[0099] [吸水性樹脂を使用した吸収体及び吸収性物品の評価試験]

（1）吸収体及び吸収性物品の作製

吸水性樹脂 12 g と解砕パルプ（レオニア社製，レイフロック）12 g を用い、空気抄造によって均一混合することにより、 $40 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$ 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/m^2 の 2 枚のティッシュペーパーで挟んだ状態で、全体に 196 kPa の荷重を 30 秒間加えてプレスすることにより、吸収体を作製した。さらに、吸収体の上面に、吸収体と同じ大きさで、坪量 22 g/m^2 のポリエチレンーポリプロピ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。

[0100] （2）吸収性物品の浸透時間

水平の台上に吸収性物品を置き、その吸収性物品の中心部に、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、80 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、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。

[0101] (3) 逆戻り量

上述した浸透時間の測定における1回目の試験液投入開始から120分後、吸収性物品上の人工尿投入位置付近に、予め質量（ W_d （g）、約50 g）を測定しておいた10 cm四方とした濾紙を置き、その上に底面が10 cm×10 cmの質量5 kgの重りを載せた。5分間の荷重後、濾紙の質量（ W_e （g））を測定し、増加した質量を逆戻り量（g）とした。なお、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。

[0102] 逆戻り量（g）= $W_e - W_d$

[0103] (4) 拡散長

上述した逆戻り量の測定後5分以内に、人工尿が浸透した吸収性物品の長手方向の拡がり寸法（cm）を測定した。なお、小数点以下の数値は四捨五入した。

[0104] <4-2. 実施例及び比較例について>

[実施例1]

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、並びに、攪拌機として、翼径50 mmの4枚傾斜パドル翼を2段で有する攪拌翼を備えた内径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。このフラスコに、炭化水素分散媒としてn-ヘプタン300 gをとり、界面活性剤としてHLB 3のショ糖ステアリン酸エステル（三菱化学フーズ株式会社、リョートーシュガーエステルS-370）0.74 g、高分子系分散剤として無水マレイ

ン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、ハイワックス 1105A）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。

[0105] 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、増粘剤としてヒドロキシルエチルセルロース0.092 g（住友精化株式会社、HEC AW-15F）、アゾ系化合物として2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.092 g（0.339ミリモル）、過酸化物として過硫酸カリウム0.037 g（0.136ミリモル）、内部架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル0.0101 g（0.058ミリモル）を加えて溶解し、モノマー水溶液を調製した。

[0106] そして、攪拌機の回転数を500 rpmとして、上述のように調製したモノマー水溶液をセパラ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、重合を60分間行うことで第1段目の重合スラリー液を得た。

[0107] 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、アゾ系化合物として2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.129 g（0.475ミリモル）、過酸化物として過硫酸カリウム0.052 g（0.191ミリモル）、内部架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル0.0116 g（0.067ミリモル）を加えて溶解し、第2段目のモノマー水溶液を調製した。

[0108] 前記重合後スラリーの攪拌回転数を1000 rpmに変更した後、上述のセパラブルフラスコ系内を25℃に冷却した後、第2段目のモノマー水溶液の全量を、第1段目の重合スラリー液に添加して、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。

[0109] 第2段目の重合後、125℃の油浴で反応液を昇温し、*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239gの水を系外へ抜き出した後、後架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルの2質量%水溶液4.42g(0.51ミリモル)を添加し、80℃で2時間保持した。その後、*n*-ヘプタンを蒸発させて乾燥することによって、乾燥品を得た。この乾燥品に対して0.3質量%の非晶質シリカ(エボニックデグサジャパン株式会社製、カープレックス#80)を混合し、それを目開き1000μmのふるいを通過させ、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂234.0gを得た。この吸水性樹脂を、前述の各種試験方法に従って評価した。

[0110] なお、得られた吸水性樹脂は、その全体の割合に占める150~850μmの粒子の質量割合が95.5質量%であり、300~400μmの粒子の質量割合が25.0質量%であった。また、得られた吸水性樹脂の生理食塩水吸水速度は、60秒であった。

[0111] [実施例2]

実施例2では、第2段目の重合後、*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242gの水を系外へ抜き出したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、球状の一次粒子が凝集した二次粒子の形態を有する吸水性樹脂231.8gを得た。これにより、実施例1にて得られた吸水性樹脂とは保水能が異なる吸水性樹脂を得た。この吸水性樹脂を、前述の各種試験方法に従って評価した。

[0112] なお、得られた吸水性樹脂は、その全体の割合に占める150~850μmの粒子の質量割合が96.6質量%であり、300~400μmの粒子の質量割合が27.6質量%であった。また、得られた吸水性樹脂の生理食塩水吸水速度は、66秒であった。

[0113] [実施例3]

実施例3では、第2段目の重合後、*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236gの水を系外へ抜き出したこと以外は、

実施例 1 と同様の操作を行い、球状の一次粒子が凝集した二次粒子の形態を有する吸水性樹脂 230.7 g を得た。これにより、実施例 1 にて得られた吸水性樹脂とは保水能が異なる吸水性樹脂を得た。この吸水性樹脂を、前述の各種試験方法に従って評価した。

[0114] なお、得られた吸水性樹脂は、その全体の割合に占める 150～850 μ m の粒子の質量割合が 96.3 質量%であり、300～400 μ m の粒子の質量割合が 25.3 質量%であった。また、得られた吸水性樹脂の生理食塩水吸水速度は、78 秒であった。

[0115] [実施例 4]

実施例 4 では、第一段目の重合時の攪拌回転数を 550 rpm に変更し、後架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルの 2 質量%水溶液を 6.62 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、球状の一次粒子が凝集した二次粒子の形態を有する吸水性樹脂 231.4 g を得た。この吸水性樹脂を、前述の各種試験方法に従って評価した。

[0116] なお、得られた吸水性樹脂は、その全体の割合に占める 150～850 μ m の粒子の質量割合が 97.4 質量%であり、300～400 μ m の粒子の質量割合が 42.1 質量%であった。また、得られた吸水性樹脂の生理食塩水吸水速度は、63 秒であった。

[0117] [比較例 1]

比較例 1 では、過酸化物のみを単独で用いて逆相懸濁重合を行い、吸水性樹脂を作製した。

[0118] 還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、並びに、攪拌機として、翼径 50 mm の 4 枚傾斜パドル翼を 2 段で有する攪拌翼を備えた内径 110 mm、2 L 容の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備し、このフラスコに、炭化水素分散媒として n-ヘプタン 300 g をとり、界面活性剤として HLB 3 のショ糖ステアリン酸エステル（三菱化学フーズ株式会社、リョートーシュガーエステル S-370）0.74 g、高分子系分散剤として無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、ハイワックス 1

105A) 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。

[0119] 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、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース0.092 g (住友精化株式会社、HEC AW-15F)、過硫酸カリウム0.074 g (0.274ミリモル)、内部架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル0.0184 g (0.1056ミリモル)を加えて溶解し、モノマー水溶液を調製した。

[0120] そして、攪拌機の回転数を500 rpmとして上述のように調製したモノマー水溶液をセパラ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、重合を60分間行うことで第1段目の重合スラリー液を得た。

[0121] 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、過硫酸カリウム0.104 g (0.382ミリモル)、内部架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル0.0386 g (0.2218ミリモル)を加えて溶解し、第2段目のモノマー水溶液を調製した。

[0122] 前記重合後スラリーの攪拌回転数を1000 rpmに変更した後、上述のセパラブルフラスコ系内を25℃に冷却した後、第2段目の単量体水溶液の全量を、第1段目の重合スラリー液に添加して、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。

[0123] 第2段目の重合後、125℃の油浴で反応液を昇温し、*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273 gの水を系外へ抜き出した後、後架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルの2質

量%水溶液 6.62 g (0.76 ミリモル) を添加し、80℃で2時間保持した。その後、*n*-ヘプタンを蒸発させて乾燥することによって、乾燥品を得た。この乾燥品に対して0.3質量%の非晶質シリカ（エボニックデグサジャパン株式会社製、カープレックス#80）を混合し、それを目開き1000 μ m の篩を通過させ、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 231.2 g を得た。この吸水性樹脂を、前述の各種試験方法に従って評価した。

[0124] なお、得られた吸水性樹脂は、その全体の割合に占める150～850 μ m の粒子の質量割合が97.0質量%であり、300～400 μ m の粒子の質量割合が36.9質量%であった。また、得られた吸水性樹脂の生理食塩水吸水速度は、41秒であった。

[0125] [比較例2]

比較例2では、第2段目の単量体に添加するエチレングリコールジグリシジルエーテルを0.0129 g に変更し、後架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルの2質量%水溶液を4.42 g に変更した以外は、比較例1と同様の操作を行い、球状の一次粒子が凝集した二次粒子の形態を有する吸水性樹脂 232.9 g を得た。この吸水性樹脂を、前述の各種試験方法に従って評価した。

[0126] なお、得られた吸水性樹脂は、その全体の割合に占める150～850 μ m の粒子の質量割合が96.4質量%であり、300～400 μ m の粒子の質量割合が35.7質量%であった。また、得られた吸水性樹脂の生理食塩水吸水速度は、39秒であった。

[0127] [比較例3]

比較例3では、第1段目の単量体に添加するエチレングリコールジグリシジルエーテルを0.0101 g に変更し、第一段目の重合時の攪拌回転数を550 rpm に変更して第一段目の重合を行った。そして、第2段目の単量体に添加するエチレングリコールジグリシジルエーテルを0.0116 g に変更し、後架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルの2質量%水溶液を4.42 g に変更した以外は、比較例1と同様の操作を行い、球

状の一次粒子が凝集した二次粒子の形態を有する吸水性樹脂 231.8 g を得た。この吸水性樹脂を、前述の各種試験方法に従って評価した。

[0128] なお、得られた吸水性樹脂は、その全体の割合に占める 150～850 μ m の粒子の質量割合が 94.6 質量%であり、300～400 μ m の粒子の質量割合が 34.0 質量%であった。また、得られた吸水性樹脂の生理食塩水吸水速度は、35 秒であった。

[0129] [比較例 4]

比較例 4 では、第 1 段目の単量体に添加するエチレングリコールジグリシジルエーテルを 0.0156 g に変更し、第 2 段目の単量体に添加するエチレングリコールジグリシジルエーテルを 0.0155 g に変更し、後架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルの 2 質量%水溶液を 6.62 g に変更した以外は、比較例 1 と同様の操作を行い、球状の一次粒子が凝集した二次粒子の形態を有する吸水性樹脂 231.4 g を得た。この吸水性樹脂を、前述の各種試験方法に従って評価した。

[0130] なお、得られた吸水性樹脂は、その全体の割合に占める 150～850 μ m の粒子の質量割合が 97.1 質量%であり、300～400 μ m の粒子の質量割合が 35.9 質量%であった。また、得られた吸水性樹脂の生理食塩水吸水速度は、40 秒であった。

[0131] [比較例 5]

比較例 5 では、第 2 段目のモノマー水溶液を投入する前のセパラルフラスコ内の温度を 23℃に変更したこと以外は、比較例 4 と同様の操作を行い、球状の一次粒子が凝集した二次粒子の形態を有する吸水性樹脂 230.8 g を得た。これにより、比較例 4 にて得られた吸水性樹脂とは二次粒子径の異なる吸水性樹脂を得た。この吸水性樹脂を、前述の各種試験方法に従って評価した。

[0132] なお、得られた吸水性樹脂は、その全体の割合に占める 150～850 μ m の粒子の質量割合が 96.4 質量%であり、300～400 μ m の粒子の質量割合が 23.2 質量%であった。また、得られた吸水性樹脂の生理食塩

水吸水速度は、51秒であった。

[0133] [比較例6]

比較例6では、第1段目の単量体に添加するエチレングリコールジグリシジルエーテルを0.0092gに変更し、第2段目の単量体に添加するエチレングリコールジグリシジルエーテルを0.0386gに変更し、後架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルの2質量%水溶液を11.04gに変更した以外は、比較例1と同様の操作を行い、球状の一次粒子が凝集した二次粒子の形態を有する吸水性樹脂231.0gを得た。この吸水性樹脂を、前述の各種試験方法に従って評価した。

[0134] なお、得られた吸水性樹脂は、その全体の割合に占める150～850 μ mの粒子の質量割合が92.9質量%であり、300～400 μ mの粒子の質量割合が36.6質量%であった。また、得られた吸水性樹脂の生理食塩水吸水速度は、48秒であった。

[0135] <4-3. 評価結果について>

 [吸水性樹脂の評価結果]

下記表1に、吸水性樹脂及びその吸水性樹脂を用いて形成した吸収体の評価結果を示す。なお、この表1には、下記式(1)で表される吸収体有効指数Kも併せて示す。

$$\text{吸収体有効指数 } K = \text{液流れ量 (g)} \times \text{人工尿吸収倍率 (g/g)} \quad \dots (1)$$

[0136]

[表1]

	4. 14kPa 荷重下吸水能 (ml/g)	中位粒子径 (μ m)	人工尿吸収倍率 (g/g)	液流れ量 (g)	吸収体有効 指数K
実施例1	27	440	39.4	12.9	508
実施例2	23	430	43.7	8.0	347
実施例3	26	430	36.3	26.0	944
実施例4	24	360	39.8	12.1	481
比較例1	26	360	29.4	4.1	121
比較例2	25	350	33.3	2.2	73
比較例3	15	360	37.8	0.0	0
比較例4	21	335	39.1	0.0	0
比較例5	18	450	39.9	0.0	0
比較例6	26	360	25.4	7.1	180

[0137] [吸収性物品の評価結果]

次に、下記表2に、上述した実施例1、2、3、及び比較例1、2、3にて得られた吸水性樹脂を用いて作製した吸収性物品に関して、その吸収性物品の人工尿の浸透時間、逆戻り量、拡散長の測定結果を示す。

[0138] [表2]

	浸透時間(秒)				逆戻り (g)	拡散長 (cm)
	1	2	3	Total		
実施例1	23	24	27	74	4.5	25
実施例2	25	27	32	84	6.1	22
実施例3	23	24	32	79	4.1	25
比較例1	22	26	29	77	34.8	23
比較例2	23	29	35	87	30.2	22
比較例3	24	33	53	110	29.8	21

符号の説明

- [0139] X (4. 14kPa荷重下での生理食塩水の吸水能) 測定装置
Y (液流れ試験) 測定装置
1 ビュレット部

- 2 導管
- 3 測定台
- 4 測定部
- 5 吸水性樹脂

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性エチレン性不飽和単量体を内部架橋剤の存在下で重合させ、かつ後架橋剤で後架橋することにより得られる吸水性樹脂であって、当該吸水性樹脂を用いて下記の液流れ試験を行ったとき、式（1）で表される吸収体有効指数Kが250以上であることを特徴とする吸水性樹脂。

$$\text{吸収体有効指数 } K = \text{液流れ量 (g)} \times \text{人工尿吸収倍率 (g/g)} \quad \dots (1)$$

[液流れ試験]

アクリル板上に不織布を置き、4.8 gの吸水性樹脂を均一に散布したのちに上部から不織布を置いて挟んで測定サンプルとし、その上部に内径3 cmのシリンダー状投入部を中央に有するアクリル板を、シリンダーの中央部が測定サンプルの中央部に一致するよう置き、液温25℃の人工尿120 gをシリンダー状投入部から一度に投入して、アクリル板から流れ出た人工尿を計量して液流れ量(g)とする。

- [請求項2] 前記人工尿吸収倍率が30.0 g/g以上である請求項1に記載の吸水性樹脂。
- [請求項3] 前記液流れ量が5.0 g以上である請求項1又は2に記載の吸水性樹脂。
- [請求項4] 請求項1乃至3のいずれかに記載の吸水性樹脂を含む吸収体を用いてなる吸収性物品。