

明 細 書

発明の名称：吸水性樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂の製造方法、及びそれにより得られる吸水性樹脂に関する。更に詳しくは、逆相懸濁重合によって吸水性樹脂を製造する方法において、通液性能に優れる吸水性樹脂を得る方法、及びそれにより得られる吸水性樹脂並びに吸水性樹脂を用いた吸収体及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、及び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事が多い。このような吸水性樹脂としては、例えば、澱粉－アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、澱粉－アクリル酸グラフト共重合体の中和物、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体のけん化物、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。

[0003] 紙おむつ等に代表される吸収性物品は、体液等の液体を吸収する吸収体が、体に接する側に配された柔軟な液体透過性の表面シート（トップシート）と、体と接する反対側に配された液体不透過性の背面シート（バックシート）とにより挟持された構造を有する。通常、吸収体は、吸水性樹脂と親水性繊維の混合物からなる。

[0004] 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。吸収性物品において一般的に行われている薄型化のための方法としては、例えば、吸収体中の吸水性樹脂を固定する役割を有する木材の解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る。

[0005] 嵩高く吸水能力の低い親水性繊維の比率を低くし、嵩が小さく吸水能力の高い吸水性樹脂を多量に使用した吸収体は、吸収性物品の設計に見合う吸収

容量を確保しながら、嵩高い素材を減らすことにより薄型化を目指したもので、合理的な改良方法である。しかしながら、実際に紙おむつ等の吸収性物品に使用された際の液体の分配や拡散を考えた場合、多量の吸水性樹脂が液体の吸収によって柔らかいゲル状になると、いわゆる「ゲルブロッキング現象」が発生して通液性能が格段に低下し、吸収体の液浸透時間や液拡散性が悪くなるという欠点を有する。

[0006] 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、表層付近に存在する吸水性樹脂が液体を吸収し、表層付近で柔らかいゲルがさらに密になることで、吸収体内部への液体の浸透が妨げられ、内部の吸水性樹脂が効率良く液体を吸収できなくなる現象のことであり、吸水性樹脂中の微粉の割合が大きくなるほど、この現象が起きやすい傾向にある。このことより、ゲルブロッキング現象が起こりにくく、液体を吸収し膨潤した後の通液性能が高い吸水性樹脂が求められている。

[0007] 吸水性樹脂は主として、水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合や水溶液重合することによって製造されている。しかし、従来の逆相懸濁重合では、大きい粒子径の吸水性樹脂が製造しにくく、衛生材料に好適とされる適度な粒子径が得られにくい、という欠点があった。

[0008] そこで、大きい粒子径の吸水性樹脂を得るために、いくつかの製造方法が提案されている。例えば、逆相懸濁重合による製造方法において、第1段目モノマーの重合によって、吸水性樹脂を生成した後、冷却し、界面活性剤を析出させた状態で、第1段目のポリマー粒子が懸濁した重合反応液に、再度、モノマーを添加し、これを重合させることによって、大きな吸水性樹脂を得る方法（特許文献1参照）、第1段目モノマーの重合によって、吸水性樹脂を生成した後、ポリマー粒子が懸濁した重合反応液に、再度、モノマーを添加し、これを重合させることによって第1段目ポリマー粒子を凝集させる方法（特許文献2参照）、第1段目モノマーの重合によって、吸水性樹脂を生成した後、ポリマー粒子が懸濁した重合反応液に、HLB7以上の特定の界面活性剤を添加した後、再度、モノマーを添加し、これを重合させること

によって、大きな吸水性樹脂を得る方法（特許文献3参照）、第1段目モノマーの重合によって、吸水性樹脂を生成した後、ポリマー粒子が懸濁した重合反応液に、無機粉末存在下、再度、モノマーを添加し、これを重合させることによって、大きな吸水性樹脂を得る方法（特許文献4参照）等が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開平3-227301号公報

特許文献2：特開平5-017509号公報

特許文献3：特開平9-012613号公報

特許文献4：特開平9-077810号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献1～4に記載の方法で製造した吸水性樹脂は、大きな粒子径のものが得られるものの、通液性能を十分に満足するものではなかった。従って、本発明の目的は、通液性能に優れる吸水性樹脂を得る方法、及びそれにより得られる吸水性樹脂並びに吸水性樹脂を用いた吸収体及び吸収性物品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0011] すなわち、本発明の要旨は、

〔1〕 内部架橋剤が添加された水溶性エチレン性不飽和単量体を使用し、第1段目の逆相懸濁重合によって得られた1次粒子を第2段目の逆相懸濁重合によって凝集させる吸水性樹脂の製造方法であって、第1段目の内部架橋剤の添加量を第1段目に用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体100モルに対してAモル、及び第2段目の内部架橋剤の添加量を第2段目に用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体100モルに対してBモルとした場合、A及びBが、 $A \leq 5.0 \times 10^{-3}$ 、かつ $2 \leq B/A \leq 10$ の関係を満たすこと

を特徴とする、吸水性樹脂の製造方法；

〔２〕 前記〔１〕に記載の製造方法によって得られる吸水性樹脂；

〔３〕 前記〔２〕に記載の吸水性樹脂と親水性繊維とからなる吸収体；並びに

〔４〕 液体透過性シートと液体不透過性シートの間に、前記〔３〕に記載の吸収体が保持されてなる吸収性物品；に関するものである。

発明の効果

[0012] 本発明にかかる製造方法によって、通液性能に優れる吸水性樹脂、それを含む吸収体及び吸収性物品を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] 0.69質量％塩化ナトリウム水溶液の通液速度の測定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

[0014] 1. 第1段目の逆相懸濁重合

本発明にかかる製造方法は、2段階の逆相懸濁重合によって実施される。以下に第1段目の逆相懸濁重合について説明する。

[0015] 第1段目においては、まず分散安定剤の存在下に石油系炭化水素分散媒中、内部架橋剤を添加した水溶性エチレン性不飽和単量体について、ラジカル重合開始剤を用いて第1段目の逆相懸濁重合を行う。

[0016] 使用する水溶性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸及び／又はその塩（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）、2-（メタ）アクリルアミド、2-メチルプロパンスルホン酸及び／又はその塩；（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、及び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、及び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やその４級化物等を挙げることができる。これらの群から選ばれる少なくとも１種を用いることができる。これらの水溶性不飽和単量体のなかでも、（メタ）アクリル酸及びその塩、（メタ）アクリルアミド並びに、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並びにアクリルアミドがより好ましい。

[0017] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、通常、水溶液として用いることができる。単量体水溶液における単量体の濃度は、２０質量％以上飽和濃度以下であることが好ましく、２５～７０質量％であることがより好ましく、３０～５５質量％であることがさらに好ましい。

[0018] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、（メタ）アクリル酸、２－（メタ）アクリルアミドー２－メチルプロパンスルホン酸のようにそれが酸基を有する場合、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、及びアンモニア等の水溶液を挙げることができる。これらのアルカリ性中和剤は、単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0019] 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観点から、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。

[0020] 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が挙げられる。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。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*-ヘプタン及びシクロヘキサンが好適に用いられる。また、同観点から、上記石油系炭化水素分散媒の混合物の例として、市販されているエクソールヘプタン（エクソンモービル社製：ヘプタンおよび異性体の炭化水素75～85%含有）が好適に用いられる。

[0021] 石油系炭化水素分散媒の使用量は、水溶性エチレン性不飽和単量体を均一に分散させ、重合温度の制御を容易にする観点から、通常、第1段目の重合に用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、100～1200質量部が好ましく、200～1000質量部がより好ましい。

[0022] 分散安定剤としては、界面活性剤を用いればよく、例えば、シ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レンアルキルエーテル、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、及びポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルのリン酸エステル等が挙げられる。

[0023] 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。

[0024] 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、無水スレイン酸変性ポリエチレ

ン、無水スレイン酸変性ポリプロピレン、無水スレイン酸変性エチレン・プロ

ピレン共重合体、無水スレイン酸変性EPDM（エチレン・プロピレン・

ジエン・ターポリマー）、無水スレイン酸変性ポリブタジエン、無水スレイ

ン酸・エチレン共重合体、無水スレイン酸・プロピレン共重合体、無水スレ

イン酸・エチレン・プロピレン共重合体、無水スレイン酸・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、エチルセルローズ、エチルヒドロ

キシエチルセルローズ等が挙げられる。

[0025] これらの高分子系分散剤のなかでも、単量体の分散安定性の面から、無水

スレイン酸変性ポリエチレン、無水スレイン酸変性ポリプロピレン、無水ス

レイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水スレイン酸・エチレン共

重合体、無水スレイン酸・プロピレン共重合体、無水スレイン酸・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及び酸化型エチ

レン・プロピレン共重合体が好ましい。これらの高分子系分散剤は、単独で

使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0026] 分散安定剤の使用量は、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、第1段目の重

合に用いられる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0.1〜5質量部、より好ましくは0.2〜3質量部とされる。

[0027] 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、及び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-tert-ブチルパーオキシド

、tert-ブチルクミルパーオキシド、tert-ブチルパーオキシブタレート、tert-

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、及び

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 -アリエニルアミジノ）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-

イミダゾリノン-2-イル）プロパン〕二塩酸塩、2，2'-アゾビス〔2-

メチル- N -〔1，1-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチル

〕プロピオンアミド〕、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〕、及び4，4'-アゾビス（4-シア

ノ吉草酸）等のアゾ化合物等を挙げることができる。

[0028] これらのラジカル重合開始剤のなかでは、入手が容易で取り扱いやすいと

いう観点から、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム及

び2，2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩が好ましい。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。

[0029] ラジカル重合開始剤の使用量は、通常、第1段目の重合に用いられる水溶

性エチレン性不飽和単量体100モルに対して好ましくは0.005～1モ

ルである。使用量が0.005モルより少ない場合、重合反応に多大な時間

を要するおそれがある。使用量が1モルを超える場合、急激な重合反応が起

こるおそれがある。

[0030] 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、及びヒューアスコルビン酸等の還元剤を併用して、レドッ

クス重合開始剤として用いることもできる。

[0031] 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、通

常20～110℃が好ましく、より好ましくは40～90℃である。反応温

度が20℃より低い場合、重合速度が遅く、重合時間が長くなるので、経済

的に好ましくない。反応温度が110℃より高い場合、重合熱を除去するこ

とが難しくなるので、円滑に反応を行なうことが困難となるおそれがある。

反応時間は、0. 1 時間～4 時間が好ましい。

[0032] 前記単量体に添加される内部架橋剤としては、例えば重合性不飽和基を2個以上有する化合物が用いられる。例えば、(ポリ)エチレングリコール〔本明細書において、例えば、「ポリエチレングリコール」と「エチレングリコール」を合わせて「(ポリ)エチレングリコール」と表記する。以下同様〕、(ポリ)プロピレングリコール、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、及び(ポリ)グリセリン等のポリオール類のジ又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類；前記のポリオールとマレイン酸及びフマル酸等の不飽和酸類とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド等のビスアクリルアミド類；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又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類；トリレンジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと(メタ)アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ(メタ)アクリル酸カルバミルエステル類；アリル化澱粉、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、N, N', N''-トリアリルイソシアヌレート、並びにジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0033] また、内部架橋剤としては、重合性不飽和基を2個以上有する前記化合物の他に、反応性官能基を2個以上有する化合物を用いることができる。例えば、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、及び(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル等のグリシジル基含有化合物；(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンジイミン、並びに、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

[0034] これらの内部架橋剤は、単独で用いてもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0035] これらの内部架橋剤のなかでは、低温での反応性に優れている観点から、

(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及びN, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミドが好ましい。

[0036] 本発明においては、第1段目の逆相懸濁重合の際に使用される(100モルあたりの)単量体に添加される内部架橋剤の添加量Aモルは、第1段目の重合に用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体100モルに対して 5.0×10^{-3} モル以下であることに一つの特徴があり、 4.8×10^{-3} モル以下が好ましく、 4.7×10^{-3} モル以下がより好ましい。さらに、 0.9×10^{-3} モル以上が好ましく、 1.0×10^{-3} モル以上がより好ましく、 1.4×10^{-3} モル以上がさらに好ましく、 1.6×10^{-3} モル以上がよりさらに好ましい。よって、Aモルとしては、 $0.9 \sim 5.0 \times 10^{-3}$ モルの範囲が好ましく、 $1.0 \sim 5.0 \times 10^{-3}$ モルの範囲がより好ましく、 $1.4 \sim 4.8 \times 10^{-3}$ モルの範囲がさらに好ましく、 $1.6 \sim 4.7 \times 10^{-3}$ モルの範囲がよりさらに好ましい。

[0037] このような条件で製造することで通液性能に優れる吸水性樹脂が得られる理由は詳らかではないが、以下の理由に基づくものと推測される。

[0038] 第1段目の内部架橋剤の添加量Aモルが 5.0×10^{-3} モルを超える場合、第1段目の逆相懸濁重合により得られた重合体の1次粒子は、液吸収時の膨張が内部架橋によって阻害されるため、第2段目の重合時に添加される単量体を十分に吸収できない傾向を有する。その結果、吸収されなかった単量体は、第2段目の逆相懸濁重合によって、ゲルブロッキング現象を起こす微粉の吸水性樹脂となり、通液性能が低下する。

[0039] また、吸水性樹脂の吸水性能を制御するために、連鎖移動剤を添加してもよい。このような連鎖移動剤としては、次亜リン酸塩類、チオール類、チオール酸類、第2級アルコール類、アミン類等を例示することができる。

[0040] 2. 第2段目の逆相懸濁重合

次に、第2段目の逆相懸濁重合について説明する。第2段目の逆相懸濁重合では、第1段目の逆相懸濁重合にて得られる1次粒子が分散するスラリー

に、内部架橋剤が添加された水溶性エチレン性不飽和単量体を加えて単量体を重合反応させる。これによって、該スラリー中に分散する１次粒子を凝集させる。

[0041] 第２段目の逆相懸濁重合において、単量体の重合反応を行う前に、第１段目の逆相懸濁重合にて得られたスラリーを冷却して、該スラリー中に含まれる分散安定剤を析出させる工程が含まれていてもよい。冷却温度は、特に限定されず、通常は１０～５０℃程度とすればよい。分散安定剤の析出は、スラリー中の白濁によって確認すればよく、例えば、目視、濁度計等の手法によって確認すればよい。

[0042] 第２段目に用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体の種類、中和度、中和塩及び単量体水溶液濃度としては、第１段目の水溶性エチレン性不飽和単量体の説明で記載の種類、数値範囲等を採用することが好ましい。なおその際に、第１段目の重合に用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体は、第２段目の重合に用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体と読み替えることができる。また、このとき、第１段目の種類、数値と同じであってもよく、異なってもよい。

[0043] 第２段目の水溶性エチレン性不飽和単量体の添加量は、通液性能に優れた吸水性樹脂を得る観点から、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、８０～２００質量部が好ましく、１００～１６０質量部がより好ましい。

[0044] 第２段目の水溶性エチレン性不飽和単量体に添加されるラジカル重合開始剤及びその使用量についても、第１段目の重合に用いられるラジカル重合開始剤及びその使用量として例示したものから適宜選択して使用することができる。なおその際に、第１段目の重合に用いられるラジカル重合開始剤は、第２段目の重合に用いられるラジカル重合開始剤と読み替えることができる。また、このとき、第１段目の種類、数値と同じであってもよく、異なってもよい。

[0045] 第２段目の逆相懸濁重合における反応温度についても、使用するラジカル

重合開始剤によって異なるが、通常20～110℃が好ましく、より好ましくは40～90℃である。

[0046] また、第2段目の水溶性エチレン性不飽和単量体に添加される内部架橋剤についても、第1段目の重合の際に例示したものから選択して使用することができる。なおその際に、第1段目の重合に用いられる内部架橋剤は、第2段目の重合に用いられる内部架橋剤と読み替えることができる。また、このとき、第1段目の種類と同じであってもよく、異なってもよい。また連鎖移動剤を添加してもよい。

[0047] 本発明においては、第2段目に使用される（100モルあたりの）単量体に添加される第2段目の内部架橋剤の添加量Bモルが、上記Aモルに対して、 $2 \leq B/A \leq 10$ の関係を満たすことに一つの特徴がある。B/Aの範囲としては、 $3 \leq B/A \leq 9$ が好ましく、 $3 \leq B/A \leq 8$ がより好ましい。

[0048] このような製造方法を行うことで、通液性能に優れる吸水性樹脂が得られる理由は、詳らかではないが、以下の理由に基づくものと推測される。

[0049] 本発明にかかる逆相懸濁重合により得られる吸水性樹脂は、1次粒子が凝集して得られるものである。第2段目の内部架橋剤量Bモルと第1段目の内部架橋剤量Aモルとの関係B/Aが2未満の場合、粒子の膨張を防ぐ力が弱く、吸水時に、粒子の膨張により容易に粒子間の隙間がふさがれ、通液性能が低下する傾向となる。また、B/Aが10を超える場合、凝集力が強すぎるために粒子間の隙間が粒子同士の結合により小さくなり、吸水時の粒子の膨張により容易に隙間がふさがれ、通液性能が低下する傾向となる。

[0050] 本発明においては、水溶性エチレン性不飽和単量体の第2段目の重合後から乾燥までの間において、後架橋剤を添加して、後架橋処理を施すことが好ましい。かかる処理により、吸水性樹脂の表面近傍の架橋密度が高まり、荷重下吸水能、吸水速度、ゲル強度等の諸性能を高めた衛生材料用途に好適な吸水性樹脂を得ることができる。

[0051] このような後架橋剤としては、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。その例としては、（ポリ）エチレングリコールジグリシ

ジルエーテル、（ポリ）グリセロール（ポリ）グリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、及び（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル等のジグリシジル基含有化合物；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、及びポリエチレンイミン等が挙げられる。これらの後架橋剤のなかでも、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、及び（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテルが好ましい。これらの後架橋剤は、単独で使用してもよいし、２種類以上を併用してもよい。

[0052] 後架橋剤の添加量は、得られる吸水性樹脂の吸水能を低下させず、かつ吸水性樹脂の表面近傍の架橋密度を強めて、諸性能を高める観点から、重合に使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総量１００モルに対して０．００５～１モルの範囲とすることが好ましく、０．０１～０．５モルの範囲とすることがより好ましい。

[0053] 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されるのが好ましく、５～２００質量部の範囲の水分存在下に添加されるのがより好ましく、１０～１００質量部の範囲の水分存在下に添加されるのがさらに好ましい。このように、後架橋剤添加時の水分量をコントロールすることによって、より好適に、吸水性樹脂の表面近傍における架橋を施すことができ、結果として優れた吸水性能を達成することができる。

[0054] 後架橋剤を添加する際には、後架橋剤をそのまま添加しても水溶液として添加してもよいが、必要に応じて溶媒として親水性有機溶媒を用いてもよい。この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、及び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、及び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、それぞれ単独で使用してもよく、2種類以上を併用、あるいは水との混合溶媒として使用してもよい。

[0055] 後架橋反応における温度は、50～250℃が好ましく、60～180℃がより好ましく、60～140℃がさらに好ましく、70～120℃がよりさらに好ましい。

[0056] 本発明において、乾燥工程は、常圧下でも減圧下で行ってもよく、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℃がさらに好ましく、90～130℃がよりさらに好ましい。また、乾燥工程が減圧下の場合、乾燥温度は60～100℃が好ましく、70～90℃がより好ましい。

[0057] このようにして得られた本発明にかかる吸水性樹脂は、通液性能に優れるため、吸収体やそれを用いた吸収性物品に好適に使用される。

[0058] 3. 吸水性樹脂

吸水性樹脂の水分率は、流動性を持たせる観点から20質量%以下であることが好ましく、10質量%以下であることがより好ましい。また、流動性を向上させるために、吸水性樹脂に非晶質シリカ粉末を添加してもよい。

[0059] 吸水性樹脂の生理食塩水保水能は、液体を吸収し膨潤した後の通液性能に優れ、かつ吸収容量も高い吸水性樹脂を得る観点から、32 g/g以下が好ましく、27～31 g/gがより好ましい。吸水性樹脂の生理食塩水保水能は、後述の実施例に記載の測定方法により得られる値である。

[0060] 本明細書において、吸水性樹脂の通液性能は、0.69質量%塩化ナトリウム水溶液の通液速度で表される。吸水性樹脂の0.69質量%塩化ナトリウム水溶液の通液速度は、吸水性樹脂を使用した吸収体における浸透時間や液拡散性等の性能を高める観点から、100 [g/10分]以上であることが好ましく、120 [g/10分]以上であることがより好ましい。吸水性樹脂の0.69質量%塩化ナトリウム水溶液の通液速度は、後述の実施例に

記載の測定方法により得られる値である。

[0061] 吸水性樹脂の中位粒子径としては、200～600 μm が好ましく、250～500 μm がより好ましく、300～450 μm がさらに好ましい。かかる中位粒子径を有する吸水性樹脂は、吸収体やそれを用いた吸収性物品に好適である。吸水性樹脂の中位粒子径は、後述の実施例に記載の測定方法により得られる値である。

[0062] 4. 吸収体及び吸収性物品

本発明にかかる吸水性樹脂を用いた吸収体は、吸水性樹脂と親水性繊維より構成されている。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が、本発明はかかる例示に限定されるものではない。

[0063] 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。

[0064] 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。

[0065] 本発明にかかる吸水性樹脂を用いた吸収性物品は、前記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た構造を有する。

[0066] 液体透過性シートとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の繊維からなる、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が挙げられる。

[0067] 液体不透過性シートとしては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の樹脂からなる合成樹脂フィルム等が挙げられる。

[0068] 吸収性物品の種類は、特に限定されない。その代表例としては、紙オムツ

、生理用ナプキン、失禁パッド等の衛生材料、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。

実施例

[0069] 以下に、本発明を実施例及び比較例に基づいてさら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。

[0070] 各実施例及び比較例で得られた吸水性樹脂の、水分率、生理食塩水保水能、中位粒子径及び0.69質量%塩化ナトリウム水溶液の通液速度を、以下に示す方法により評価した。

[0071] <水分率>

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

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

[0072] <生理食塩水保水能>

500mL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)500gを量り取り、600r/minで攪拌させながら、吸水性樹脂2.0gを、ママコが発生しないように分散させた。攪拌させた状態で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100mm×縦200mm)中に注ぎ込み、綿袋の上部を輪ゴムで縛り、遠心力が167G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Wc(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Wd(g)を測定し、以下の式から保水能を算出した。

$$\text{生理食塩水保水能}(g/g) = [W_c - W_d](g) / \text{吸水性樹脂の質量}(g)$$

g)

[0073] <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）、S i p e r n a t 200）を混合し、測定用の吸水性樹脂とした。

[0074] J I S 標準篩を上から、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、前記測定用の吸水性樹脂を入れ、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。

[0075] 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を対数確率紙にプロットした。確率紙上のプロットを直線で結ぶことにより、積算質量百分率 50 質量％に相当する粒子径を中位粒子径とした。

[0076] <0.69 質量％塩化ナトリウム水溶液の通液速度>

(a) 合成尿の調製

1 L 容の容器に、塩化カリウム 2 g、無水硫酸ナトリウム 2 g、塩化カルシウム 0.19 g、塩化マグネシウム 0.23 g、リン酸二水素アンモニウム 0.85 g、リン酸一水素アンモニウム 0.15 g 及び適量の蒸留水を入れ、完全に溶解した。更に蒸留水を追加して、水溶液全体の体積を 1 L に調整した。

[0077] (b) 測定装置の設置

測定装置として、図 1 に概略構成を示したものをを用いた。装置としては、タンク 11 には、静圧調整用ガラス管 12 が具備されており、ガラス管 12 の下端は、0.69 質量％塩化ナトリウム水溶液 13 のシリンダー 22 内の液面の高さが膨潤ゲル 25 の底部から、5 cm 上の高さに維持できるように配置した。タンク 11 中の 0.69 質量％塩化ナトリウム水溶液 13 は、コ

ック付L字管14を通じてシリンダー22内へ供給された。シリンダー22の下には、通過した液を捕集する容器33が配置されており、捕集容器33は上皿天秤34の上に配置されていた。シリンダー22の内径は6cmであり、下部の底面にはNo. 400ステンレス製金網（目開き38 μ m）26が設置されていた。ピストン型重り21の下部には液が通過するのに十分な穴23があり、底部には吸水性樹脂あるいはそれらの膨潤ゲルが、穴23へ入り込まないように透過性の良いガラスフィルター24が取り付けられてあった。

[0078] (c) 通液速度の測定

円筒状容器20に0.9gの吸水性樹脂を均一に入れ、吸水性樹脂を合成尿中で、ピストン型重り21を用いて2.07kPaの荷重下で60分間膨潤させ、膨潤ゲル25を形成した。

[0079] 次に、2.07kPaの荷重下の状態で、0.69質量%塩化ナトリウム水溶液13を、水溶液13のシリンダー22内の液面の高さが膨潤ゲル25の底部から5cm上の高さに維持できる一定の静水圧で、タンク11から膨潤ゲル25に供給した。

[0080] 水溶液13の供給開始から10分間のうちに、膨潤ゲル25を通過し、捕集容器33に入った水溶液13の質量を測定し、通液速度（[g/10分]）とした。この測定は室温（20～25℃）で行った。

[0081] [実施例1]

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2L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n-ヘプタン340gをとり、分散安定剤として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）0.92g及び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1105A）0.92g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。

[0082] 一方、500mL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)、内部架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル1.6 mg (0.9×10^{-1} ミリモル、第1段目の単量体100 モルに対して 0.9×10^{-3} 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。

[0083] 前記の第1段目の単量体水溶液の全量を、前記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、第1段目の重合を30分間行い、第1段目の重合の反応混合物を得た。

[0084] 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0.16 g (0.59 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0.02 g (1.15×10^{-1} ミリモル、第2段目の単量体100 モルに対して 8.0×10^{-3} 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。

[0085] 前記第1段目の反応混合物を22℃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。

[0086] 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220 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8.17 g (0.94 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(A) 228.2 gを得た。吸水性

樹脂の中位粒子径は $380\mu\text{m}$ 、水分率は 7.1% であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0087] [実施例2]

実施例1において、内部架橋剤の第1段目の添加量を 2.8mg (0.16×10^{-1} ミリモル、第1段目の単量体100モルに対して 1.6×10^{-3} モル)、第2段目の添加量を 0.03g (1.72×10^{-1} ミリモル、第2段目の単量体100モルに対して 12.0×10^{-3} 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(B) 230.1g を得た。吸水性樹脂の中位粒子径は $370\mu\text{m}$ 、水分率は 7.6% であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0088] [実施例3]

実施例1において、内部架橋剤をN, N'-メチレンビスアクリルアミドに、第1段目の添加量を 4.6mg (0.30×10^{-1} ミリモル、第1段目の単量体100モルに対して 2.9×10^{-3} モル)、第2段目の添加量を 0.03g (1.95×10^{-1} ミリモル、第2段目の単量体100モルに対して 13.6×10^{-3} 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(C) 229.5g を得た。吸水性樹脂の中位粒子径は $350\mu\text{m}$ 、水分率は 7.5% であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0089] [実施例4]

実施例2において、内部架橋剤の第1段目の添加量を 8.3mg (0.48×10^{-1} ミリモル、第1段目の単量体100モルに対して 4.7×10^{-3} 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(D) 227.9g を得た。吸水性樹脂の中位粒子径は $330\mu\text{m}$ 、水分率は 7.3% であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0090] [実施例5]

実施例4において、内部架橋剤の第2段目の添加量を 0.07g (4.02×10^{-1} ミリモル、第2段目の単量体100モルに対して 28.1×10^{-3} モル)に変更した以外は、実施例4と同様の操作を行い、吸水性樹脂(E)

229.9 gを得た。吸水性樹脂の中位粒子径は $320\ \mu\text{m}$ 、水分率は7.5%であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0091] [比較例1]

実施例5において、内部架橋剤の第1段目の添加量を0.01 g (0.57×10^{-1} ミリモル、第1段目の単量体100モルに対して 5.6×10^{-3} モル)に変更した以外は、実施例5と同様の操作を行い、吸水性樹脂(F)230.4 gを得た。吸水性樹脂の中位粒子径は $280\ \mu\text{m}$ 、水分率は7.7%であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0092] [比較例2]

実施例2において、内部架橋剤の第2段目の添加量を4.0 mg (0.23×10^{-1} ミリモル、第2段目の単量体100モルに対して 1.6×10^{-3} 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(G)225.8 gを得た。吸水性樹脂の中位粒子径は $380\ \mu\text{m}$ 、水分率は7.0%であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0093] [比較例3]

実施例4において、内部架橋剤の第2段目の添加量を0.01 g (0.57×10^{-1} ミリモル、第2段目の単量体100モルに対して 4.0×10^{-3} モル)に変更した以外は、実施例4と同様の操作を行い、吸水性樹脂(H)227.4 gを得た。吸水性樹脂の中位粒子径は $310\ \mu\text{m}$ 、水分率は7.2%であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0094] [比較例4]

実施例2において、内部架橋剤の第2段目の添加量を0.05 g (2.87×10^{-1} ミリモル、第2段目の単量体100モルに対して 20.1×10^{-3} 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(I)229.1 gを得た。吸水性樹脂の中位粒子径は $370\ \mu\text{m}$ 、水分率は7.6%であった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0095] [比較例5]

実施例4において、内部架橋剤の第2段目の添加量を0.13 g (7.4

6 × 10⁻¹ ミリモル、第 2 段目の単量体 100 モルに対して 52.2 × 10⁻³ モル) に変更した以外は、実施例 4 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 (J) 228.5 g を得た。吸水性樹脂の中位粒子径は 310 μm、水分率は 7.5 % であった。各性能の測定結果を表 1 に示す。

[0096] [表1]

表 1

	A × 10 ⁻³ [モル ^{a)}]	B/A	生理食塩水 保水能 [g/g]	0.69質量%塩化ナトリウム 水溶液の通液速度 [g/10分]
実施例1	0.9	9	32.2	95
実施例2	1.6	8	29.6	147
実施例3	2.9	5	28.8	178
実施例4	4.7	3	27.9	287
実施例5	4.7	6	27.1	211
比較例1	5.6	5	26.5	73
比較例2	1.6	1	33.4	34
比較例3	4.7	1	31.8	51
比較例4	1.6	13	28.8	65
比較例5	4.7	11	25.8	80

[0097] a) 水溶性エチレン性不飽和単量体 100 モルに対しての添加量

[0098] 表 1 から明らかなように、実施例 1 ～ 5 の製造方法では、通液性能に優れる吸水性樹脂が得られた。

[0099] 一方、比較例においては、第 1 段目の内部架橋剤が多い製造方法の場合 (比較例 1)、微粉の粒子が多く、通液速度が遅い吸水性樹脂が得られた。第 2 段目の内部架橋剤の割合が少ない場合 (比較例 2、3)、粒子の膨張により粒子間の隙間が塞がれ、通液速度が遅い吸水性樹脂が得られた。第 2 段目の内部架橋剤の割合が多い場合 (比較例 4、5)、粒子間の隙間が狭く、通液速度が遅い吸水性樹脂が得られた。

[0100] 次に実施例 1 ～ 5 及び比較例 1 ～ 5 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た。

[0101] [実施例 6]

実施例 1 で得られた吸水性樹脂 (A) 10 g と粉砕パルプ 10 g をミキサ

ーを用いて乾式混合したものを、大きさが40cm×12cmで重さが1gのティッシュに吹き付けた後に、同じ大きさ及び重さのティッシュを上部から重ねてシート状にし、これの全体に196kPaの荷重を30秒間加えてプレスすることにより、吸収体を得た。得られた吸収体を大きさ40cm×12cm、坪量20g/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と、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で挟みつけることにより吸収体を用いた吸収性物品を得た。

[0102] [実施例7]

実施例6において、実施例2で得られた吸水性樹脂(B)を用いた以外は、実施例6と同様にして、吸収体及びそれを用いた吸収性物品を得た。

[0103] [実施例8]

実施例6において、実施例3で得られた吸水性樹脂(C)を用いた以外は、実施例6と同様にして、吸収体及びそれを用いた吸収性物品を得た。

[0104] [実施例9]

実施例6において、実施例4で得られた吸水性樹脂(D)を用いた以外は、実施例6と同様にして、吸収体及びそれを用いた吸収性物品を得た。

[0105] [実施例10]

実施例6において、実施例5で得られた吸水性樹脂(E)を用いた以外は、実施例6と同様にして、吸収体及びそれを用いた吸収性物品を得た。

[0106] [比較例6]

実施例6において、比較例1で得られた吸水性樹脂(F)を用いた以外は、実施例6と同様にして、吸収体及びそれを用いた吸収性物品を得た。

[0107] [比較例7]

実施例6において、比較例2で得られた吸水性樹脂(G)を用いた以外は、実施例6と同様にして、吸収体及びそれを用いた吸収性物品を得た。

[0108] [比較例8]

実施例6において、比較例3で得られた吸水性樹脂(H)を用いた以外は、実施例6と同様にして、吸収体及びそれを用いた吸収性物品を得た。

[0109] [比較例 9]

実施例 6 において、比較例 4 で得られた吸水性樹脂 (I) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、吸収体及びそれを用いた吸収性物品を得た。

[0110] [比較例 10]

実施例 6 において、比較例 5 で得られた吸水性樹脂 (J) を用いた以外は、実施例 6 と同様にして、吸収体及びそれを用いた吸収性物品を得た。

[0111] 得られた吸収性物品を、以下の方法に従って評価した。結果を表 2 に示す。

[0112] <吸収性物品の評価>

(a) 試験液の調製

5 L 容の容器に、塩化ナトリウム 30 g、塩化カルシウム二水和物 0.9 g、塩化マグネシウム六水和物 1.8 g 及び適量の蒸留水を入れ、完全に溶解させた。次に、1 質量%ポリ(オキシエチレン)イソオクチルフェニルエーテル水溶液 7.5 g を添加し、さらに蒸留水を添加して、水溶液全体の質量を 3000 g に調整した後、少量の青色 1 号で着色して、試験液を調製した。

[0113] (b) 浸透時間

水平の台上に吸収性物品を置いた。吸収性物品の中心付近に、内径 3 cm の円筒型シリンダーを置き、50 mL の試験液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、試験液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で保存し、1 回目の試験液投入開始から 30 分後及び 60 分後にも、1 回目と同じ位置に前記円筒型シリンダーを置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 回目の秒数の合計を合計浸透時間とした。合計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 70 秒以下が好ましく、65 秒以下がより好ましい。

[0114] (c) 逆戻り量

前記浸透時間の測定終了から60分経過後、吸収性物品上の試験液投入位置付近に、あらかじめ質量（ W_e （g）、約70g）を測定しておいた10cm四方の濾紙（約80枚）を置き、その上に底面が10cm×10cmの5kgの重りを載せた。5分間の荷重後、濾紙の質量（ W_f （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30g以下が好ましく、28g以下がより好ましい。

$$\text{液体逆戻り量（g）} = W_f - W_e$$

[0115] （d）拡散長

前記逆戻り量の測定後5分以内に、試験液が浸透したそれぞれの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。拡散長の数値が大きいほど試験液の拡散性が良好なため、好ましいと言える。

[0116] [表2]

表 2

	使用樹脂	浸透時間[秒]				逆戻り量 [g]	拡散長 [cm]
		1	2	3	合計		
実施例6	A	21	19	28	68	28.2	17
実施例7	B	22	18	25	65	27.1	19
実施例8	C	21	17	24	62	27.5	19
実施例9	D	20	17	20	57	25.8	21
実施例10	E	20	18	21	59	26.8	20
比較例6	F	22	20	29	71	33.1	16
比較例7	G	23	22	36	81	32.6	14
比較例8	H	22	20	33	75	31.8	15
比較例9	I	21	20	31	72	32.4	15
比較例10	J	21	19	29	69	33.5	16

[0117] 表2から明らかなように、通液速度に優れた吸水性樹脂（A）～（E）を用いた実施例6～10の吸水性物品は浸透時間が短く、逆戻りの少ないものであることがわかる。

[0118] 一方、比較例においては、第1段目の内部架橋剤が多く、通液速度の性能が劣るもの（比較例6）、第2段目の内部架橋剤の割合が少なく、通液速

度の性能が劣るもの（比較例 7、8）、第 2 段目の内部架橋剤の割合が多く、通液速度の性能が劣るもの（比較例 9、10）のいずれもが、吸収性物品の浸透時間や拡散長といった性能が劣ったものであった。また、生理食塩水保水能が低いもの（比較例 6、10）は、逆戻り量が多くなる傾向であった。

産業上の利用可能性

[0119] 本発明にかかる製造方法で得られた吸水性樹脂は、通液性能に優れているので、特に薄型化された生理用品や紙おむつ等の衛生材料に好適に使用することができる。

符号の説明

- [0120] 1 1 タンク
1 2 静圧調整用ガラス管
1 3 0.69 質量%塩化ナトリウム水溶液
1 4 コック付 L 字管
1 5 コック
2 0 円筒状容器
2 1 ピストン型重り
2 2 シリンダー
2 3 穴
2 4 ガラスフィルター
2 5 膨潤ゲル
2 6 ステンレス金網
3 1 漏斗
3 2 支持台
3 3 捕集容器
3 4 上皿天秤

請求の範囲

- [請求項1] 内部架橋剤が添加された水溶性エチレン性不飽和単量体を使用し、第1段目の逆相懸濁重合によって得られた1次粒子を第2段目の逆相懸濁重合によって凝集させる吸水性樹脂の製造方法であって、
- 第1段目の内部架橋剤の添加量を第1段目に用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体100モルに対してAモル、及び第2段目の内部架橋剤の添加量を第2段目に用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体100モルに対してBモルとした場合、A及びBが
- $$A \leq 5.0 \times 10^{-3}、かつ 2 \leq B/A \leq 10$$
- の関係を満たすことを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項2] 内部架橋剤が、（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及びN，N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミドからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項3] 水溶性エチレン性不飽和単量体の第2段目の逆相懸濁重合終了後、後架橋剤を添加して後架橋を行う請求項1または2に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項4] 水溶性エチレン性不飽和単量体が、（メタ）アクリル酸又はその塩、（メタ）アクリルアミド、並びに、N，N-ジメチルアクリルアミドからなる群より選ばれた少なくとも1種である請求項1～3のいずれか1項に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法によって得られる吸水性樹脂。
- [請求項6] 請求項5に記載の吸水性樹脂と親水性繊維とからなる吸収体。
- [請求項7] 液体透過性シートと液体不透過性シートの間に、請求項6に記載の吸収体が保持されてなる吸収性物品。