

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、特に、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を用いて水に溶解した水溶性エチレン性不飽和単量体を含む重合性成分を重合することで吸水性樹脂を製造するための方法に関する。

背景技術

[0002] 紙おむつや生理用ナプキン等の衛生材料、ペットシート等の日用品およびケーブル用止水材等の工業材料において、吸水性樹脂が幅広く用いられている。吸水性樹脂は、その用途に応じた多くの種類のものが知られているが、紙おむつや生理用ナプキン等の衛生材料においては水溶性エチレン性不飽和単量体の重合物からなる吸水性樹脂が主に用いられている。衛生材料において用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体の重合物からなる吸水性樹脂は、一般に、人体に直接接触することから高い安全性が求められており、また、尿や血液等の体液に接した際に多量の体液を速やかに安定的に吸収して保持可能な吸収能が求められる。特に、最近の衛生材料は、装着時の快適性や携行の利便性の要請から薄型化の傾向にあり、その実現のためには吸水性樹脂の使用量を抑えて吸収能を高める必要があるため、吸水性樹脂そのものの高吸水量化が求められている。

[0003] 水溶性エチレン性不飽和単量体の重合物からなる吸水性樹脂は、一般に、架橋度を下げることで高吸水化を達成可能である。しかし、この種の吸水性樹脂は、重合開始剤として過硫酸塩を用いて水溶性エチレン性不飽和単量体を重合することで製造されることが多く、その場合は生成する吸水性樹脂において自己架橋が進行しやすくなるため、高吸水量の吸水性樹脂を得るのが困難である。この改良のため、特許文献1には、過硫酸塩に替えて、自己架橋を抑制可能なアゾ系化合物を重合開始剤として用いることが記載されている。しかし、アゾ系化合物を重合開始剤として用いた場合は、水溶性エチレ

ン性不飽和単量体の重合率が高まりにくいことから、生成した吸水性樹脂に未反応の単量体が多く残留してしまう。しかも、吸水性樹脂における未反応の単量体の量は、生成した吸水性樹脂を含む反応系から加熱により水を除去する脱水工程において吸水性樹脂の一部が分解することで増加する傾向にある。未反応の単量体および吸水性樹脂の一部の分解により生成した単量体（以下、これらを纏めて「残存モノマー」という場合がある。）を含む吸水性樹脂は、衛生材料に用いられると、使用者に対してかぶれや炎症などの皮膚障害を引き起こす可能性がある。

[0004] そこで、吸水性樹脂における残存モノマーの含有量を抑えるための方法が提案されている。例えば、特許文献2には、逆相懸濁重合法により水溶性エチレン性不飽和単量体を重合することで得られる吸水性樹脂を含むスラリーの乾燥前または乾燥中にラジカル重合開始剤を添加する方法が記載されている。また、特許文献3には、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合後に、亜硫酸塩等の還元性物質を添加する方法および還元性物質とともに所定のアゾ化合物を添加する方法が記載されている。

[0005] しかし、これらの方法により製造された吸水性樹脂は、残存モノマーの含有量が抑制されたものである一方、吸水性樹脂に対して求められる基本特性である吸水能に不具合がある。

先行技術文献

特許文献

- [0006] 特許文献1：特開2006-176570号公報
特許文献2：特開2002-105125号公報
特許文献3：特開昭64-62317号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0007] 本発明の目的は、残存モノマーの含有量を抑えながら、良好な吸水能を示す吸水性樹脂を製造することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明に係る吸水性樹脂の製造方法は、水に溶解した水溶性エチレン性不飽和単量体を含む重合性成分を水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を用いて重合し、吸水性樹脂前駆体を含む反応系を得る重合工程と、加熱により反応系から水を除去する脱水工程とを含んでいる。脱水工程では、下記の式（１）により算出される残水率が５０％以上の任意の第１脱水段階のときに反応系へ水溶性ラジカル重合開始剤を添加し、かつ、第１脱水段階のときよりも残水率が１０％以上低下した任意の第２脱水段階のときに反応系へ還元性物質を添加する。

[0009] [数１]

$$\text{残水率（％）} = \frac{\text{反応系に残存している水の質量}}{\text{重合工程で用いた水溶性エチレン性不飽和単量体の質量}} \times 100 \quad (1)$$

[0010] この製造方法の重合工程では、通常、重合性成分を逆相懸濁重合法により重合するのが好ましい。この重合法では、重合性成分の重合が進行することで得られるスラリーに重合性成分をさらに添加して重合することができる。この場合、スラリーへの重合性成分の添加と重合とを繰り返すことができる。

[0011] この製造方法の重合工程で用いられる水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤は、通常、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〕二塩酸塩および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〕四水和物からなる群から選ばれた少なくとも１つである。

[0012] この製造方法の脱水工程で用いられる水溶性ラジカル重合開始剤は、通常、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムおよび２，２′－アゾビス〔２－（Ｎ－フェニルアミジノ）プロパン〕二塩酸塩からなる群から選ばれた少なくとも

も1つであり、また、還元性物質は、通常、亜硫酸、亜硫酸塩、亜硫酸水素および亜硫酸水素塩からなる群から選ばれた少なくとも1つである。

[0013] 本発明の製造方法において、反応系への水溶性ラジカル重合開始剤の添加量は、通常、重合工程で用いた水溶性エチレン性不飽和単量体の総量の0.01～0.15モル%に設定するのが好ましい。また、反応系への還元性物質の添加量は、通常、重合工程で用いた水溶性エチレン性不飽和単量体の総量の0.0001～0.002モル%に設定するのが好ましい。

[0014] 本発明の製造方法の一形態では、脱水工程において、吸水性樹脂前駆体を後架橋処理する。

[0015] 本発明に係る吸水性樹脂の製造方法は、反応系の脱水工程において、水溶性ラジカル重合開始剤と還元性物質とをこの順で所定の時期に分けて添加しているため、残存モノマーの含有量を抑えながら、良好な吸水能を示す吸水性樹脂を製造することができる。

[0016] 他の観点に係る本発明は吸水性樹脂に関するものであり、この吸水性樹脂は、本発明の製造方法により得られるものである。この吸水性樹脂は、通常、残存モノマーの含有量が100ppm以下である。この吸水性樹脂の一形態は、質量平均粒子径が200～600 μ mの粉末状であり、生理食塩水保水能が40～60g/g、4.14kPaの荷重下の生理食塩水吸水能が20ml/g以上である。

[0017] 本発明の吸水性樹脂は、本発明の製造方法により製造されるものであるため、残存モノマーが少なく、吸水能も良好である。

[0018] さらに他の観点に係る本発明は、衛生材料に関するものである。この衛生材料は、液体透過性シートと、液体不透過性シートと、これらのシートの上に保持された吸収体とを備え、吸収体が本発明の吸水性樹脂を含む。吸収体は、例えば、本発明の吸水性樹脂と親水性繊維との複合体である。

[0019] 本発明の衛生材料は、本発明の製造方法により製造される吸水性樹脂を用いているため、残存モノマーによる皮膚障害を引き起こしにくく、吸水能も良好である。

[0020] 本発明の他の目的および効果は、以下の詳細な説明において触れる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]実施例で用いた、荷重下吸水能の測定装置の概略図。

発明を実施するための形態

[0022] 本発明に係る吸水性樹脂の製造方法では、先ず、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む重合性成分を重合し、吸水性樹脂を調製する（重合工程）。なお、ここで調製される吸水性樹脂は、後記する脱水工程において化学的に処理されるため、便宜上、「吸水性樹脂前駆体」と称する。

[0023] ここで用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体は、吸水性樹脂の製造において利用可能なものであれば特に限定されるものではなく、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、ノニオン性水溶性エチレン性不飽和単量体並びにアミノ基含有水溶性エチレン性不飽和単量体およびその四級化物等が挙げられる。このうち、アルカリ金属塩としては、通常、リチウム塩、ナトリウム塩またはカリウム塩が用いられる。また、ノニオン性水溶性エチレン性不飽和単量体の例としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミドおよびN-メチロールメタクリルアミド等が挙げられる。さらに、アミノ基含有水溶性エチレン性不飽和単量体の例としては、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリレートおよびジエチルアミノプロピルメタクリレート等が挙げられる。

[0024] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、2種類以上のものを併用することができる。

[0025] 水溶性エチレン性不飽和単量体として好ましいものとしては、例えば、工業的に入手が容易であることから、アクリル酸およびそのアルカリ金属塩、メタクリル酸およびそのアルカリ金属塩、アクリルアミド、メタクリルアミ

ドおよびN，N－ジメチルアクリルアミドが挙げられる。特に好ましい水溶性エチレン性不飽和単量体の例は、吸水性樹脂を経済的に製造可能なことから、アクリル酸およびそのアルカリ金属塩並びにメタクリル酸およびそのアルカリ金属塩である。

[0026] 本発明において、水溶性エチレン性不飽和単量体は、水に溶解した水溶液として用いられる。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は、通常、15質量%以上飽和濃度以下に設定するのが好ましい。

[0027] 水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液は、水溶性エチレン性不飽和単量体が酸基を含む場合、その酸基をアルカリ金属化合物の添加により中和したものであってもよい。この目的で使用されるアルカリ金属化合物は、特に限定されるものではないが、通常は水酸化物である。アルカリ金属としては、通常、リチウム、ナトリウムまたはカリウムが用いられるが、ナトリウムまたはカリウムを用いるのが好ましく、ナトリウムを用いるのが特に好ましい。アルカリ金属化合物の添加による中和度は、得られる吸水性樹脂の浸透圧を高めるとともに吸水速度を高め、余剰のアルカリ金属化合物の存在により吸水性樹脂の安全性等に問題が生じないようにする観点から、中和前の水溶性エチレン性不飽和単量体の酸基の10～100モル%の範囲内に設定するのが好ましい。

[0028] 重合工程で用いられる重合性成分は、水溶性エチレン性不飽和単量体のみからなるものであってもよいし、内部架橋剤を含むものであってもよい。ここで用いられる内部架橋剤としては、例えば、エチレンジグリシジルエーテル、ポリエチレンジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロール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、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピ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、グリセリンジグリシジルエーテルおよびポリグリセリンジグリシジルエーテル等の多価グリシジル化合物が挙げられる。このうち、水可溶分の少ない吸水性樹脂であって、荷重下での高い吸水能と優れた吸水速度と

を示すものが得られやすいことから、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピ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、グリセリンジグリシジルエーテルまたはポリグリセリンジグリシジルエーテルを用いるのが好ましい。内部架橋剤は、2種以上のものを併用することもできる。

[0029] 内部架橋剤の使用量は、その種類により異なるため一概に定まるものではないが、通常、得られる吸水性樹脂において、十分な吸水能を維持しながら適度な架橋により水可溶分を抑制する観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体の1モル当たり、0.000001～0.001モルに設定するのが好ましく、0.00001～0.01モルに設定するのがより好ましい。

[0030] 内部架橋剤は、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液へ添加されてもよいし、水溶性エチレン性不飽和単量体とは別に反応系に対して添加されてもよい。

[0031] 水溶性エチレン性不飽和単量体を含む重合性成分の重合では、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を用いる。利用可能な水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤としては、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-フェニルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-[N-(4-クロロフェニル)アミジノ]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)アミジノ]プロパン]二塩酸塩、2,2'-アゾビス[2-(N-ベンジルアミジノ)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-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) 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) 二水塩、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、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] 四水和物および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] 等が挙げられる。このうち、水可溶分が少なく、高い保水能を示す吸水性樹脂が得られることから、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] 二塩酸塩または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] 四水和物を用いるのが特に好ましい。

[0032] 水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤は、2種以上のものが併用されてもよい。

[0033] 水溶性エチレン性不飽和単量体を含む重合性成分の重合方法は、水溶性エチレン性不飽和単量体を水溶液として重合可能な方法であれば特に限定されるものではなく、水溶液重合法、乳化重合法および逆相懸濁重合法等の代表的な重合法から選択することができる。

[0034] 水溶液重合法による場合は、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液、水

溶性アゾ系ラジカル重合開始剤および必要な場合は内部架橋剤を反応容器に投入し、必要に応じて攪拌しながら加熱することで重合を進行させることができる。また、逆相懸濁重合法による場合、炭化水素系溶媒中へ界面活性剤および高分子保護コロイドのうちの少なくとも1つ、水溶性エチレン性不飽和単体の水溶液、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤並びに必要な場合は内部架橋剤を投入し、攪拌しながら加熱することで重合を進行させることができる。

[0035] 重合工程において好ましい重合方法は、精密な重合反応制御が可能であり、また、得られる吸水性樹脂の粒子径を広範に制御可能なことから、逆相懸濁重合法である。以下、逆相懸濁重合法により重合工程を実施する場合について、より詳細に説明する。

[0036] 逆相懸濁重合法において用いる炭化水素系溶媒は、特に限定されるものではなく、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンおよびリグロイン等の脂肪族炭化水素溶媒、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサンおよびメチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素溶媒、並びに、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。このうち、工業的に入手が容易であり、しかも安価で品質が安定していることから、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンまたはシクロヘキサンを用いるのが好ましい。炭化水素系溶媒は、2種以上のものが併用されてもよい。

[0037] 炭化水素系溶媒の使用量は、重合熱の除去により重合温度を制御しやすいことから、通常、水溶性エチレン性不飽和単体100質量部に対して50～600質量部に設定するのが好ましく、80～550質量部に設定するのがより好ましい。

[0038] 逆相懸濁重合法において用いられる界面活性剤としては、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および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、並びに、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および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が挙げられる。このうち、ノニオン系界面活性剤、特に、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またはショ糖脂肪酸エステルを用いるのが好ましい。

[0039] また、高分子保護コロイドとしては、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、無水マレイン化ポリブタジエンおよび無水マレイン化EPDM（エチレン／プロピレン／ジエン／ターポリマー）等が挙げられる。

[0040] 逆相懸濁重合法においては、界面活性剤および高分子保護コロイドのうちの一方が用いられてもよく、また、両者を併用することもできる。界面活性剤や高分子保護コロイドの使用量は、逆相懸濁重合系の安定性の観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液100質量部に対して0.1～5質量部に設定するのが好ましく、0.2～3質量部に設定するのがより好ましい。

[0041] 水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤の使用量は、急激な重合反応を防ぎながら重合反応時間を短縮可能なことから、水溶性エチレン性不飽和単量体の1モル当たり、0.00005～0.001モルに設定するのが好ましく、0.0001～0.0008モルに設定するのがより好ましい。

[0042] 重合反応時の反応温度は、重合熱を容易に除去しながら円滑に反応させることができ、しかも、迅速な重合反応により重合時間を短縮することで経済性を高めることができることから、通常、20～110℃に設定するのが好ましく、40～90℃に設定するのがより好ましい。この場合、重合反応時間は、通常、0.5～4時間である。

[0043] 逆相懸濁重合法での重合は、重合性成分の重合が進行することで得られるスラリーに対して重合性成分を1回から数回に分けてさらに段階的に添加することで、多段階に実行することもできる。重合性成分の段階的添加時においてスラリーが高温の場合、スラリーを一旦室温まで冷却してから重合性成分を添加するのが好ましい。また、多段階での重合の回数（段階数）は、吸

水性樹脂の生産性を合理的に高めることができる２段階（重合性成分の追加添加回数は１回）または３段階（重合性成分の追加添加回数は２回）に設定するのが好ましい。

[0044] 次に、重合反応が終了した反応系、すなわち、吸水性樹脂前駆体を含む反応系を加熱することで、反応系から水を除去する（脱水工程）。反応系から水を除去するための具体的な方法としては、例えば、（ａ）吸水性樹脂前駆体が炭化水素系溶媒に分散した反応系を外部から加熱し、共沸蒸留により水を除去する方法、（ｂ）デカンテーションにより反応系から吸水性樹脂前駆体を分離し、分離された吸水性樹脂前駆体を含む反応系を加熱しながら減圧乾燥して水を除去する方法、（ｃ）フィルターを用いて吸水性樹脂前駆体をろ別し、分離された吸水性樹脂前駆体を含む反応系を加熱しながら減圧乾燥して水を除去する方法等が挙げられる。これらの方法のうち、反応系に炭化水素系溶媒等の有機溶媒を含むときは、操作が簡便であることから、（ａ）の方法が好適に用いられる。

[0045] 脱水工程では、反応系に対し、水溶性ラジカル重合開始剤を新たに添加し、また、還元性物質を添加する。水溶性ラジカル重合開始剤および還元性物質は、いずれも、水溶液として反応系へ添加するのが好ましい。水溶性ラジカル重合開始剤および還元性物質のそれぞれの添加時期は、反応系の残水率に基づいて定める。具体的には、水溶性ラジカル重合開始剤は、反応系の残水率が５０％以上、好ましくは５５％以上、より好ましくは６０％以上の任意の脱水段階（第１脱水段階）のときに反応系へ添加する。一方、還元性物質は、反応系の残水率が第１脱水段階のときよりも１０％以上、好ましくは１５％以上、より好ましくは２０％以上低下した任意の脱水段階（第２脱水段階）のときに反応系へ添加する。但し、第２脱水段階は、反応系に水が残留している段階において設定するのが好ましい。

[0046] ここで、反応系の残水率とは、重合工程で用いた水溶性エチレン性不飽和単量体の質量に対する、反応系に残存している水の質量の百分率をいい、下記の式（１）により算出される。式（１）において、「反応系に残存してい

る水の質量」は、残水率の算出時に反応系に存在する水の全量の質量を意味するものであり、重合工程において用いる材料の仕込み量並びに該当する場合は脱水工程において反応系へ添加する水溶性ラジカル重合開始剤の水溶液および還元性物質の水溶液などの水溶液の添加量から残水率の算出時までに反応系外に除去された水の質量を減じて算出されるものである。

[0047] [数2]

$$\text{残水率 (\%)} = \frac{\text{反応系に残存している水の質量}}{\text{重合工程で用いた水溶性エチレン性不飽和単量体の質量}} \times 100 \quad (1)$$

[0048] 脱水工程において、水溶性ラジカル重合開始剤と還元性物質とをこの順でそれぞれ上述の時期に添加すると、反応系において生成した吸水性樹脂前駆体と混在している残存モノマーの一部が水溶性ラジカル重合開始剤により重合し、また、残存モノマーの一部が還元性物質と反応することで別の化合物（残存モノマーの誘導体）へ変換され、結果的に残存モノマー量が大幅に減少した吸水性樹脂が得られる。ここで生成する残存モノマーの重合物および残存モノマーの誘導体は、安定な物質であり、残存モノマーに比べて人体などの生体への影響、特に皮膚への影響が少ない。

[0049] 因みに、水溶性ラジカル重合開始剤と還元性物質との添加順序を逆にした場合、すなわち、反応系に対し、還元性物質を添加した後に水溶性ラジカル重合開始剤を添加した場合は、先に添加した還元性物質のうち、残存モノマーとの反応に関与しなかった残余のものが後に添加する水溶性ラジカル重合開始剤の開裂（ラジカル発生）を促進することになる。このため、反応系において残存モノマーの重合が進行しにくくなり、結果的に吸水性樹脂における残存モノマーの含有量が低下しにくくなる。

[0050] また、反応系の残水率が50%を下回った後に水溶性ラジカル重合開始剤を添加すると、残存モノマーの重合が進行しにくくなり、吸水性樹脂における残存モノマーの含有量を十分に低減するのが困難になる。さらに、第1脱

水段階のときよりも残水率が10%未満にしか低下していないときに還元性物質を添加すると、先に添加した水溶性ラジカル重合開始剤の開裂反応（ラジカル発生）が極端に促進され、結果的に残存モノマーの重合が進行しにくくなるため、吸水性樹脂における残存モノマーの含有量を十分に低減するのが困難になる。

[0051] なお、反応系は、水溶性ラジカル重合開始剤または還元性物質を添加したとき、それぞれの添加剤と残存モノマーとの反応を迅速にかつ円滑に進行させる必要があるため、加熱が必要である。この観点で、脱水工程における反応系の加熱温度は、通常、40～110℃に設定するのが好ましく、50～90℃に設定するのがより好ましい。また、各添加剤の添加後に必要な反応時間は、通常、10分間～3時間程度である。なお、反応系は、水溶性ラジカル重合開始剤を添加後の反応時間内に第2脱水段階に到達した場合、当該反応時間内であっても還元性物質を添加することができる。

[0052] 脱水工程において反応系へ添加される水溶性ラジカル重合開始剤は、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムおよ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-*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および過酸化水素等の過酸化物類、並びに、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-イミダゾリル-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]および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。このうち、工業的に入手が容易であり、しかも品質が安定で安全性が高いことから、過硫酸カリウム、過硫酸

ナトリウムまたは2, 2'-アゾビス[2-(N-フェニルアミジノ)プロパン]二塩酸塩を用いるのが好ましい。

[0053] 水溶性ラジカル重合開始剤は、2種以上のものが併用されてもよい。

[0054] 反応系に対する水溶性ラジカル重合開始剤の添加量は、重合工程で用いた水溶性エチレン性不飽和単量体の総量の0.01~0.15モル%に設定するのが好ましい。この添加量が0.01モル%より少ない場合、残存モノマーの十分な低減効果が得られにくい可能性がある。逆に、この添加量が0.15モル%を超える場合、得られる吸水性樹脂の吸水特性が損なわれる可能性がある。

[0055] また、反応系へ添加する還元性物質は、例えば、亜硫酸およびその塩、亜硫酸水素およびその塩、亜リン酸およびその塩、次亜リン酸およびその塩並びにチオ硫酸およびその塩等を挙げることができる。このうち、工業的に入手が容易で安全性が高く、しかも取扱いが容易なことから、亜硫酸若しくはその塩または亜硫酸水素若しくはその塩が好ましい。

[0056] 還元性物質は、2種以上のものが併用されてもよい。

[0057] 反応系に対する還元性物質の添加量は、重合工程で用いる水溶性エチレン性不飽和単量体の総量の0.0001~0.002モル%に設定するのが好ましい。この添加量が0.0001モル%より少ない場合、残存モノマーの十分な低減効果が得られにくい可能性がある。逆に、この添加量が0.002モル%を超える場合、得られる吸水性樹脂の吸水特性が損なわれる可能性がある。

[0058] 本発明の製造方法では、重合工程において得られた吸水性樹脂前駆体を後架橋処理することができる。この後架橋処理をすることで得られる吸水性樹脂は、表面の架橋密度が高まるため、水可溶分が減少するとともに、荷重下での吸水能が高まる。

[0059] 後架橋処理は、通常、脱水工程中の適当な時期に実行することができるが、通常は脱水工程において還元性物質を添加しかつその反応を進行させた後に実行するのが好ましい。

[0060] 後架橋処理では、吸水性樹脂前駆体に後架橋剤を反応させる。利用可能な後架橋剤は、吸水性樹脂前駆体のカルボキシル基と反応可能な多官能性のものであり、例えば、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、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、グリセリンおよびポリグリセリン等のジオール、トリオールまたはポリオール類、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピ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、グリセリンジグリシジルエーテルおよ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および 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および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、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。

[0061] このうち、荷重下での高い吸水能と高い吸水速度とを示し、水可溶分の少ない吸水性樹脂が得られやすいことから、ジグリシジルエーテル化合物が好ましい。特に、水溶性が高く、架橋剤としてのハンドリング性が良好なことから、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテルまたはポリエチレングリコールジグリシジルエーテルが好ましい。このうち、エチレングリコールジグリシジルエーテルおよびプロピレングリコールジグリシジルエーテルは、得られる吸水性樹脂粒子の膨潤性能を高めることができることから、より好ましい。

[0062] 後架橋剤は、2種以上のものを併用することもできる。

[0063] 後架橋剤の使用量は、後架橋剤の種類により異なるが、通常、重合工程で用いる水溶性エチレン性不飽和単量体の総量の1モル当たりに対して、0.00001～0.01モルに設定するのが好ましく、0.00005～0.

0.05 モルに設定するのがより好ましく、0.0001～0.002 モルに設定するのが特に好ましい。この使用量が0.00001 モルより少ない場合、吸水性樹脂の架橋密度が高まりにくくなることから、吸水性樹脂の水可溶分を抑制したり、吸水性樹脂の荷重下での吸水能を高めたりするのが困難になる。逆に、後架橋剤の使用量が0.01 モルを超えると、架橋反応が著しく進行するために、吸水性樹脂の保水能が低下する可能性がある。

[0064] 吸水性樹脂前駆体と後架橋剤との反応は、水の存在下で行うことが好ましい。このため、反応系は、後架橋剤を添加するときに水が残留しているのが好ましく、また、後架橋剤は水溶液として反応系へ添加するのが好ましい。反応系へ後架橋剤を添加するときの反応系における水の量（後架橋剤を水溶液として添加する場合は、当該水溶液に由来の水の量を含む。）は、吸水性樹脂前駆体の種類、粒度および含水率等の要因により異なるが、通常、重合工程で用いる水溶性エチレン性不飽和単量体の総量の100質量部当たりに対し、5～300質量部に設定するのが好ましく、10～100質量部に設定するのがより好ましく、10～50質量部に設定するのが特に好ましい。この水の量が5質量部未満の場合、吸水性樹脂前駆体において架橋反応が進行しにくくなり、吸水性樹脂の荷重下での吸水能を高めるのが困難になる。逆に、この水の量が300質量部を超える場合、架橋反応が過度に促進され、吸水性樹脂の保水能が大きく低下する可能性がある。なお、反応系における水の量は、脱水中の反応系に残留している水と、後架橋のために必要に応じて反応系へ補給される水との合計量を意味する。

[0065] 目的の吸水性樹脂は、脱水工程での還元性物質による反応終了後または後架橋処理の終了後、残留している炭化水素系溶媒などの溶媒や水を除去することで得られる。例えば、重合工程において逆相懸濁重合法を採用した場合、炭化水素系溶媒や水を除去することで粉末状の吸水性樹脂が得られる。また、水溶液重合法を採用した場合、通常、塊状の吸水性樹脂が得られるが、この吸水性樹脂は、適宜粉碎することで粉末状にするのが好ましい。

[0066] 本発明の製造方法により得られた吸水性樹脂は、脱水工程において水溶性

ラジカル重合開始剤および還元性物質が特定順序で特定時期に添加されており、それによって残存モノマーの重合または誘導体化が進行しているため、通常、残存モノマーの含有量が100ppm以下、90ppm以下または80ppm以下の微量になり得る。

[0067] 本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂は、紙おむつや生理用品等の衛生材料、ペットシート等の日用品、保水材、土壌改良材等の農園芸材料、電力・通信用ケーブル用止水材および結露防止材等の工業資材等種々の分野で 사용할 ことができるが、残存モノマーの含有量が微量であるために人体、特に皮膚に対して安全なことから、衛生材料において特に好適に用いられる。

[0068] 本発明の製造方法により得られる粉末状の吸水性樹脂は、衛生材料での利用を予定したとき、質量平均粒子径を200～600 μ mに設定するのが好ましく、250～500 μ mに設定するのがより好ましく、300～400 μ mに設定するのが特に好ましい。質量平均粒子径は、逆相懸濁重合による場合はその重合条件の調整、粉碎条件の調整および分級等により好ましい範囲に調整することができる。

[0069] 本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂は、質量平均粒子径を上記範囲に調整することで、生理食塩水の吸水速度が60秒以内、或いは、55秒以内若しくは50秒以内の高速になるため、衛生材料において用いられると、尿や血液の拡散性を高めて逆戻り量を抑えることができる。これに対し、吸水性樹脂の質量平均粒子径が200 μ m未満の場合、小粒子の存在割合が多くなるため、粉立ち等のために吸水性樹脂の取扱い性が悪化する可能性がある。また、衛生材料として使用した場合、吸水時にゲルブロッキングを起こしやすくなり、拡散性の低下や逆戻り量の増加を引き起こす可能性がある。逆に、質量平均粒子径が600 μ mを超える場合、吸水速度が遅くなるため、衛生材料において使用した場合は、尿や血液を速やかに吸収することができずに漏れを引き起こす可能性がある。

[0070] なお、上述の生理食塩水の吸水速度は、後記の実施例に記載の方法により

測定したときの値である。

[0071] また、質量平均粒子径が上記範囲に調整された吸水性樹脂は、衛生材料において求められる吸水特性を達成しやすい。具体的には、この吸水性樹脂は、 $40 \sim 60 \text{ g/g}$ の生理食塩水保水能、および、 20 ml/g 以上の 4.14 kPa の荷重下の生理食塩水吸水能を示すものとなる。なお、 4.14 kPa の荷重下の生理食塩水吸水能は、数値が大きいほど、衛生材料に圧力がかかった場合においても尿や血液の逆戻り量が少ないことを示す。生理食塩水保水能および 4.14 kPa の荷重下の生理食塩水吸水能は、後記する実施例に記載の方法により測定することができる。

[0072] 生理食塩水の吸水速度、生理食塩水保水能および 4.14 kPa の荷重下の生理食塩水吸水能の上述の数値は、水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を用いて水に溶解された水溶性エチレン性不飽和単量体を含む重合性成分を重合し、その反応系から加熱により水を除去する周知の製造方法において得られる吸水性樹脂の質量平均粒子径を既述の範囲に調整した場合、特に、上述の後架橋処理をした場合に一般的に達成される特性である。したがって、本発明の製造方法によれば、周知の製造方法により得られる吸水性樹脂に関し、吸水能（吸水特性）を損なわずに残存モノマーの含有量を低減させることができる。

[0073] 本発明の製造方法において、吸水性樹脂前駆体を後架橋処理した場合、得られる吸水性樹脂は、表面の架橋密度が高まることから水可溶分が少なくなるため、衛生材料に用いた場合は水可溶分の滲出による「かぶれ」や「ぬめり」を抑えることができる。なお、後架橋処理時に用いる後架橋剤の使用量を既述の範囲に設定した場合、吸水性樹脂の水可溶分は、通常、後架橋剤の使用量に応じて $20 \text{ 質量\%}$ 以下或いは $15 \text{ 質量\%}$ 以下になる。この水可溶分は、後記の実施例に記載の方法により測定した場合の値である。

[0074] 本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂を用いた衛生材料は、液体透過性シートと液体不透過性シートとの間に当該吸水性樹脂を含む吸収体を挟んで保持した形態のものが好ましい。

[0075] ここで用いられる液体透過性シートは、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂などからなる不織布や多孔質シートである。一方、液体不透過性シートは、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂およびポリ塩化ビニル樹脂などの合成樹脂からなるフィルムや当該合成樹脂と不織布との複合材料からなるフィルムである。

[0076] また、ここで用いられる吸収体は、実質的に吸水性樹脂からなるものでもよいが、通常は親水性繊維との複合体が好ましい。この複合体は、例えば、吸水性樹脂と親水性繊維と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の混合物をティッシュペーパーなどの通液性を有する包装シートで包んだ包装構造のものが好ましい。複合体において用いられる親水性繊維は、例えば、木材から得られる綿状パルプ、メカニカルパルプ、ケミカルパルプおよびセミケミカルパルプなどのセルロース繊維、レーヨンやアセテートなどの人工セルロース繊維などである。親水性繊維は、ポリアミド樹脂繊維、ポリエステル樹脂繊維およびポリオレフィン樹脂繊維などの合成繊維を含有していてもよい。

実施例

[0077] 以下に、実施例および比較例により本発明を具体的に説明するが、本発明がこれら実施例等により限定されるものではない。

[0078] 実施例 1

<重合工程>

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計および窒素ガス導入管を備えた 1000 mL 容の五つ口円筒型丸底フラスコに n-ヘプタン 340 g を仕込み、これに HLB が 3.0 のショ糖脂肪酸エステル（三菱化学株式会社の商品名「S-370」）0.83 g を加えて分散させながら昇温して溶解させた後、55℃まで冷却した。

[0079] これとは別に、500 mL 容の三角フラスコに 80.5 質量% アクリル酸

水溶液 92 g (1.03 モル) を仕込んだ。これに対し、外部から冷却しながら 20.9 質量%水酸化ナトリウム水溶液 147.6 g (0.77 モル) を滴下し、アクリル酸の 75 モル%を中和した。さらに、水溶性アゾ系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 0.0552 g (0.00020 モル) および内部架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.0102 g (0.000059 モル) を添加し、1 段目重合用の単量体水溶液を調製した。

[0080] また、別の 500 mL 容の三角フラスコに 80.5 質量%アクリル酸水溶液 128.8 g (1.44 モル) を仕込み、これに対し、外部から冷却しながら 26.9 質量%水酸化ナトリウム水溶液 160.56 g (1.08 モル) を滴下し、アクリル酸の 75 モル%を中和した。さらに、水溶性アゾ系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 0.0772 g (0.00028 モル) および内部架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.0116 g (0.000067 モル) を添加し、2 段目重合用の単量体水溶液を調製した。この 2 段目重合用の単量体水溶液は、氷水浴を用いて冷却した。

[0081] 五つ口円筒型丸底フラスコに対して 1 段目重合用の単量体水溶液を攪拌下で全量加えて分散させ、系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 70℃に保持して重合反応を 1 時間行った。そして、得られた重合スラリー液を室温まで冷却した後、この重合スラリー液に対して 2 段目重合用の単量体水溶液の全量を添加した。再び系内を窒素で十分に置換した後に昇温し、浴温を 70℃に保持して 2 段目の重合反応を 2 時間行った。

[0082] <脱水工程>

2 段目の重合終了後、五つ口円筒型丸底フラスコを 120℃の油浴で加熱し、反応系の水と n-ヘプタンとを共沸させることで n-ヘプタンを還流しながら、174.8 g の水を系外へ抜き出した(第 1 脱水段階であり、残水率は 62%である。)。ここで、過硫酸カリウム 0.3092 g (0.0011 モル) を水 15.0 g に溶解した水溶液を添加し、80℃で 20 分間保

持した。さらに、水とn-ヘプタンとを共沸させることでn-ヘプタンを環流しながら、43.7gの水を系外へ抜き出した（第2脱水段階であり、残水率は49%である。）。ここで、亜硫酸ナトリウム0.2208g（0.00175モル）を水10.0gに溶解した水溶液を添加し、80℃で20分間保持した。続いて、水とn-ヘプタンとを共沸させることでn-ヘプタンを環流しながら、62.3gの水を系外へ抜き出した（残水率は25%である。）後、後架橋剤であるエチレングリコールジグリシジルエーテルの2%水溶液4.415g（0.0007モル）を添加し、80℃で2時間保持した。さらに、n-ヘプタンおよび水を蒸発させて乾燥することによって、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂228.2gを得た。

[0083] 実施例2

第1脱水段階で添加する過硫酸カリウムの量を0.3092gから0.2319g（0.0009モル）に変更した点を除いて実施例1と同様に操作し、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂228.5gを得た。

[0084] 実施例3

第2脱水段階で添加する亜硫酸ナトリウムの量を0.2208gから0.1105g（0.00088モル）に変更した点を除いて実施例1と同様に操作し、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂228.8gを得た。

[0085] 実施例4

第1脱水段階で添加する過硫酸カリウム0.3092gを過硫酸ナトリウム0.2724g（0.0011モル）に変更した点を除いて実施例1と同様に操作し、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂228.8gを得た。

[0086] 実施例5

第2脱水段階で添加する亜硫酸ナトリウム0.2208gを亜硫酸水素ナトリウム0.1823g（0.00175モル）に変更した点を除いて実施例1と同様に操作し、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂227.8gを得た。

[0087] 実施例6

1 段目重合用の単量体水溶液において、水溶性アゾ系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. 0552 g (0. 00020 モル) に替えて 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 0. 0829 g (0. 00020 モル) を用いた点、および、2 段目重合用の単量体水溶液において、水溶性アゾ系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. 0772 g (0. 00028 モル) に替えて 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 0. 1160 g (0. 00028 モル) を用いた点を除いて実施例 1 と同様に操作し、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 228. 4 g を得た。

[0088] 実施例 7

脱水工程の第 1 脱水段階での脱水量 (過硫酸カリウムを添加する前に抜き出す水の量) を 174. 8 g (残水率は 62%) から 196. 7 g (残水率は 52%) に変更した点、および、亜硫酸ナトリウムを添加して 80℃で 20 分間保持した後に系外に抜き出した水の量を 62. 3 g (残水率は 25%) から 40. 4 g (残水率は 25%) に変更した点を除いて実施例 1 と同様に操作し、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 228. 0 g を得た。この場合、第 2 脱水段階での残水率は 39% であった。

[0089] 比較例 1

実施例 1 と同様に重合工程を実行した。当該重合工程の 2 段目の重合終了後、五つ口円筒型丸底フラスコを 120℃の油浴で加熱し、反応系の水と n - ヘプタンとを共沸させることで n - ヘプタンを還流しながら、225. 8 g の水を系外へ抜き出した (残水率は 25% である。)。その後、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. 415 g (0. 0007 モル) を添加し、80℃で 2 時間保持した。さらに、n - ヘプタンを蒸発させて乾燥することによって、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 228. 2 g を得た。

[0090] 比較例 2

実施例 1 と同様に重合工程を実行した。当該重合工程の 2 段目の重合終了後、五つ口円筒型丸底フラスコを 120℃の油浴で加熱し、反応系の水と n-ヘプタンとを共沸させることで n-ヘプタンを還流しながら、218.5 g の水を系外へ抜き出した（残水率は 42%である。）。ここで、亜硫酸ナトリウム 0.2208 g（0.00175 モル）を水 10.0 g に溶解した水溶液を添加し、80℃で 20 分間保持した。続いて、水と n-ヘプタンとを共沸させることで n-ヘプタンを環流しながら、47.3 g の水を系外へ抜き出した（残水率は 25%である。）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 4.415 g（0.0007 モル）を添加し、80℃で 2 時間保持した。さらに、n-ヘプタンおよび水を蒸発させて乾燥することによって、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 227.8 g を得た。

[0091] 比較例 3

亜硫酸ナトリウムの量を 0.2208 g から 0.6624 g（0.00525 モル）に変更した点を除いて比較例 2 と同様に操作し、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 226.8 g を得た。

[0092] 比較例 4

実施例 1 と同様に重合工程を実行した。当該重合工程の 2 段目の重合終了後、五つ口円筒型丸底フラスコを 120℃の油浴で加熱し、反応系の水と n-ヘプタンとを共沸させることで n-ヘプタンを還流しながら、174.8 g の水を系外へ抜き出した（残水率は 62%である。）。ここで、過硫酸カリウム 0.3092 g（0.0011 モル）を水 15.0 g に溶解した水溶液を添加し、80℃で 20 分間保持した。続いて、水と n-ヘプタンとを共沸させることで n-ヘプタンを環流しながら、96.0 g の水を系外へ抜き出した（残水率は 25%である。）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 4.415 g（0.0007 モル）を添加し、80℃で 2 時間保持した。さらに、n-ヘプタンおよび水を蒸発させて乾燥することによって、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 228.3 g を得た。

[0093] 比較例 5

過硫酸カリウムの量を 0.3092 g から 1.1043 g (0.0041 モル) に変更した点を除いて比較例 4 と同様に操作し、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 225.9 g を得た。

[0094] 比較例 6

実施例 1 と同様に重合工程を実行した。当該重合工程の 2 段目の重合終了直後、反応系へ過硫酸カリウム 1.1043 g (0.0041 モル) を水 15.0 g に溶解した水溶液を添加した。そして、120℃の油浴で加熱し、水と n-ヘプタンとを共沸させることで n-ヘプタンを還流しながら、270.8 g の水を系外へ抜き出した(残水率は 25%である。)。ここで、エチレングリコールジグリシジルエーテルの 2%水溶液 4.415 g (0.0007 モル) を添加し、80℃で 2 時間保持した。さらに、n-ヘプタンおよび水を蒸発させて乾燥することによって、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 228.6 g を得た。

[0095] 比較例 7

実施例 1 と同様に重合工程を実行した。当該重合工程の 2 段目の重合終了後、五つ口円筒型丸底フラスコを 120℃の油浴で加熱し、反応系の水と n-ヘプタンを共沸させることで n-ヘプタンを還流しながら、174.8 g の水を系外へ抜き出した(残水率は 62%である。)。ここで、過硫酸カリウム 0.3092 g (0.0011 モル) を水 15.0 g に溶解した水溶液と、亜硫酸ナトリウム 0.2208 g (0.00175 モル) を水 10.0 g に溶解した水溶液とを同時に添加し、80℃で 20 分間保持した。そして、水と n-ヘプタンとを共沸させることで n-ヘプタンを還流しながら、106.0 g の水を系外へ抜き出した(残水率は 25%である。) 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 4.415 g (0.0007 モル) を添加し、80℃で 2 時間保持した。さらに、n-ヘプタンおよび水を蒸発させて乾燥することによって、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 227.0 g を得た。

[0096] 比較例 8

実施例 1 と同様に重合工程を実行した。当該重合工程の 2 段目の重合終了後、五つ口円筒型丸底フラスコを 120℃ の油浴で加熱し、反応系の水と n-ヘプタンとを共沸させることで n-ヘプタンを還流しながら、174.8 g の水を系外へ抜き出した（第 1 脱水段階であり、残水率は 62% である。）。ここで、亜硫酸ナトリウム 0.2208 g（0.00175 モル）を水 10.0 g に溶解した水溶液を添加し、80℃ で 20 分間保持した。さらに、水と n-ヘプタンとを共沸させることで n-ヘプタンを環流しながら、43.7 g の水を系外へ抜き出した（第 2 脱水段階であり、残水率は 42% である。）。ここで、過硫酸カリウム 0.3092 g（0.0011 モル）を水 15.0 g に溶解した水溶液を添加し、80℃ で 20 分間保持した。続いて、水と n-ヘプタンとを共沸させることで n-ヘプタンを環流しながら、62.3 g の水を系外へ抜き出した（残水率は 25% である。）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 4.415 g（0.0007 モル）を添加し、80℃ で 2 時間保持した。さらに、n-ヘプタンおよび水を蒸発させて乾燥することによって、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 228.3 g を得た。

[0097] 評価

各実施例およ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、荷重下吸水能、残存モノマー含有量、生理食塩水吸水速度および水可溶分を次の方法により測定した。結果を表 1 に示す。

[0098] （生理食塩水保水能）

500 mL 容のビーカーに 0.9 質量% 食塩水（生理食塩水）500 g を量り取り、これを 600 r/min. 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。攪拌状態で 30 分間放置して吸水性樹脂を十分に膨潤させた後、ビーカーの内容物の全てを綿袋（メンブロード 60 番、横 100 mm × 縦 200 mm）の中に注ぎ込んだ。そして、上部を輪ゴムで縛ったこの綿袋を遠心力が 167 G となるよう設定した脱水機（

国産遠心機株式会社製の品番「H-122」を用いて1分間脱水した後、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。また、生理食塩水へ吸水性樹脂を添加せずに同じ操作をし、綿袋の湿潤時の空質量 W_b (g) を測定した。そして、次の式から生理食塩水保水能を算出した。

[数3]

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

[0100] (荷重下吸水能)

図1に概略を示した測定装置100を用いて測定した。図において、測定

装置100は、キュレット部1、導管2、測定台3、測定台3上に置かれた測定部4を備えている。キュレット部1はキュレット10を有している。こ

のキュレット10は、上部がゴム栓14で閉鎖可能であり、下部に空気導入管11とコック12とが連結されている。空気導入管11は、先端にコック

13を有している。導管2は、内径が6mmであり、キュレット部1のコック12と測定台3とを連結している。測定台3は、上下に高さ調整可能なも

のであって、中央部に直径2mmの穴(導管口)が設けられており、そこに導管2の一端が連結されている。測定部4は、ポリエチレン製の円筒40

、この円筒40の底部に接着されたポリプロピレン製の円筒40内で上下に移動可能な重り42を有している。円筒40は、測定台3上に配

置可能であり、内径は20mmである。ポリプロピレン製の円筒40の目開きは19.6gであり、後記するようにポリプロピレン製41上に均一に散布

した吸水性樹脂5に対して4.14kPaの荷重を加えるためのものである。

[0101] この測定装置100による荷重下吸水能の測定は、25℃の室内で行なっ

た。具体的な測定手順は、まず、キュレット部1のコック12およびコック13を閉め、25℃に調節された0.9質量%食塩水(生理食塩水)をキュ

レット10上部から入れた。次に、ゴム栓14でキュレット10の上部に栓

をした後、コック 1 2 およびコック 1 3 を開け、導管 2 を通じて測定台 3 の導管口から出てくる生理食塩水の水面と測定台 3 の上面とが同じ高さになるように測定台 3 を高さ調整した。一方、測定部 4 では、円筒 4 0 内のポリアミドメッシュ 4 1 上に 0. 1 0 g の吸水性樹脂 5 を均一に撒布し、この吸水性樹脂 5 上に重り 4 2 を配置した。そして、円筒 4 0 を、その軸線が測定台 3 の導管口と一致するよう測定台 3 上に配置した。

[0102] 吸水性樹脂 5 が導管 2 からの生理食塩水を吸水し始めた時から 6 0 分後のビュレット 1 0 内の生理食塩水の減少量（すなわち、吸水性樹脂 5 が吸水した生理食塩水量） W_c (m l) を読み取り、以下の式により吸水性樹脂 5 の荷重下吸水能を算出した。

[0103] [数4]

$$\text{荷重下吸水能 (m l / g)} = W_c \text{ (m l)} / \text{吸収性樹脂の質量 (g)}$$

[0104] (残存モノマー含有量)

5 0 0 m L 容のビーカーに 0. 9 質量%食塩水（生理食塩水）5 0 0 g を入れ、これに吸水性樹脂 2. 0 g を添加して 6 0 分間攪拌した。ビーカーの内容物を、目開き 7 5 μ m の J I S 標準ふるいに通過させた後、ろ紙（ADVANTEC 社製の No. 3）によりろ過し、吸水ゲルと抽出液（生理食塩水）とを分離した。そして、得られた抽出液中に溶解しているモノマーの量を高速液体クロマトグラフィーにより測定した。ここで測定対象としたモノマーは、アクリル酸およびそのアルカリ金属塩である。この測定値を、吸水性樹脂の質量当たりの値に換算し、残存モノマー含有量 (p p m) とした。

[0105] (生理食塩水吸水速度)

この測定は、2 5 $^{\circ}$ C $\pm$ 1 $^{\circ}$ C に調節された室内で行った。生理食塩水 5 0 $\pm$ 0. 1 g を量りとした 1 0 0 m L 容のビーカーにマグネチックスターラー（8 m m ϕ $\times$ 3 0 m m のリング無し）を投入し、このビーカーを恒温水槽に浸漬して液温を 2 5 $\pm$ 0. 2 $^{\circ}$ C に調節した。次に、マグネチックスターラー（イウチ (I u c h i) 社製の品番「H S - 3 0 D」）上にビーカーを置

いて 600 r/min の回転数で生理食塩水に渦を発生させた後、吸水性樹脂 $2.0 \pm 0.002 \text{ g}$ をビーカーに素早く添加した。ストップウォッチを用いて、吸水性樹脂の添加完了時から液面の渦が収束する時点までの時間（秒）を測定し、吸水性樹脂粒子の生理食塩水吸水速度とした。

[0106] （水可溶分）

生理食塩水 $500 \pm 0.1 \text{ g}$ を量りとした 500 mL 容のビーカーにマグネチックスターラーバー（ $8 \text{ mm } \phi \times 30 \text{ mm}$ のリングなし）を投入し、このビーカーをマグネチックスターラー（イウチ（Iuchi）社製の品番「HS-30D」）の上に配置した。マグネチックスターラーバーの回転数が 600 r/min になるよう調整するとともに、マグネチックスターラーバーの回転により生ずる渦の底部がマグネチックスターラーバーの上部近くになるように調整した。

[0107] 次に、JIS-Z8801-1982 対応の2種類の標準ふるい（目開きが $500 \mu\text{m}$ のものと $300 \mu\text{m}$ のもの）を用いて吸水性樹脂を分級し、吸水性樹脂の粒度が $500 \mu\text{m}$ 以下で $300 \mu\text{m}$ 以上になるよう調整した。この吸水性樹脂 $2.0 \pm 0.002 \text{ g}$ をビーカー中の渦中央とビーカー側面の間に素早く流し込んで分散させ、3時間攪拌した。そして、3時間攪拌後の吸水性樹脂分散水を標準ふるい（目開き $75 \mu\text{m}$ ）で濾過し、得られた濾液をさらに桐山式ロート（濾紙 No. 6）を用い吸引濾過した。得られた濾液を恒量化した 100 mL 容のビーカーに $80 \pm 0.1 \text{ g}$ 量りとり、 140°C の熱風乾燥機（ADVANTEC社製）により恒量になるまで乾燥させて濾液固形分の質量 $W_d \text{ (g)}$ を測定した。一方、吸水性樹脂を用いずに上記操作を同様に行ない、濾液固形分の質量 $W_e \text{ (g)}$ 測定した。吸水性樹脂の水可溶分は、下記式に基づいて算出した。

[0108] [数5]

$$\text{水可溶分（質量\%）} = \{ [(W_d - W_e) \times (500 / 80)] / 2 \} \times 100$$

[0109]

[表1]

表 1

	生理食塩水 保水能 (g / g)	荷重下 吸水能 (ml / g)	残存モノマー 含有量 (ppm)	生理食塩水 吸水速度 (秒)	水可溶分 (質量%)
実施例 1	4 2	2 0	3 2	3 9	1 2
実施例 2	4 5	2 1	7 0	4 1	1 4
実施例 3	4 1	2 3	7 5	4 0	1 2
実施例 4	4 4	2 0	4 0	4 1	1 3
実施例 5	4 1	2 3	4 6	3 9	1 1
実施例 6	4 2	2 4	5 0	4 0	1 2
実施例 7	4 0	2 0	6 0	4 0	1 1
比較例 1	4 2	2 4	1 4 4 8	4 1	1 2
比較例 2	4 2	2 2	3 3 7	4 1	1 1
比較例 3	4 3	1 3	9 4	4 0	1 3
比較例 4	4 4	1 6	4 0 0	3 9	1 2
比較例 5	4 3	1 6	1 8 5	4 0	1 1
比較例 6	4 2	1 8	1 1 8	4 0	1 2
比較例 7	4 3	1 7	2 2 0	4 2	1 3
比較例 8	4 2	2 2	3 0 8	4 0	1 2

[0110] 表 1 によると、実施例 1～7 で得られた吸水性樹脂は、いずれも良好な吸水能を示しながら残存モノマー含有量が低減されている。一方、比較例 1～8 で得られた吸水性樹脂は、良好な吸水能と残存モノマー含有量の低減とが両立していない。

[0111] 本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、上述の実施の形態若しくは実施例はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。本発明の範囲は、請求の範囲によって示すものであって、明細書本文にはなんら拘束されない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

請求の範囲

[請求項1] 水に溶解した水溶性エチレン性不飽和単量体を含む重合性成分を水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤を用いて重合し、吸水性樹脂前駆体を含む反応系を得る重合工程と、

加熱により前記反応系から水を除去する脱水工程とを含み、

前記脱水工程では、下記の式（１）により算出される残水率が５０％以上の任意の第１脱水段階のときに前記反応系へ水溶性ラジカル重合開始剤を添加し、かつ、第１脱水段階のときよりも前記残水率が１０％以上低下した任意の第２脱水段階のときに前記反応系へ還元性物質を添加する、

吸水性樹脂の製造方法。

[数１]

$$\text{残水率（％）} = \frac{\text{反応系に残存している水の質量}}{\text{重合工程で用いた水溶性エチレン性不飽和単量体の質量}} \times 100$$

（１）

[請求項2] 重合工程において前記重合性成分を逆相懸濁重合法により重合する、請求項１に記載の吸水性樹脂の製造方法。

[請求項3] 前記重合性成分の重合が進行することで得られるスラリーに前記重合性成分をさらに添加して重合する、請求項２に記載の吸水性樹脂の製造方法。

[請求項4] 前記スラリーへの前記重合性成分の添加と重合とを繰り返す、請求項３に記載の吸水性樹脂の製造方法。

[請求項5] 前記水溶性アゾ系ラジカル重合開始剤が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〕二塩酸塩および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〕四水和物からなる群から選ばれた少なくとも１つである、請求項１から４のいずれかに記載の吸水性樹脂

の製造方法。

- [請求項6] 前記水溶性ラジカル重合開始剤が過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムおよび2, 2'-アゾビス[2-(N-フェニルアミジノ)プロパン]二塩酸塩からなる群から選ばれた少なくとも1つである、請求項1から4のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項7] 前記還元性物質が亜硫酸、亜硫酸塩、亜硫酸水素および亜硫酸水素塩からなる群から選ばれた少なくとも1つである、請求項1から4のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項8] 前記反応系への前記水溶性ラジカル重合開始剤の添加量が、重合工程で用いた水溶性エチレン性不飽和単量体の総量の0.01~0.15モル%である、請求項1から4のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項9] 前記反応系への前記還元性物質の添加量が、重合工程で用いた水溶性エチレン性不飽和単量体の総量の0.0001~0.002モル%である、請求項1から4のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項10] 脱水工程において前記吸水性樹脂前駆体を後架橋処理する、請求項1から4のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項11] 請求項1から4のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法により得られる吸水性樹脂。
- [請求項12] 残存モノマーの含有量が100ppm以下である、請求項11に記載の吸水性樹脂。
- [請求項13] 質量平均粒子径が200~600 μ mの粉末状であり、かつ、生理食塩水保水能が40~60g/g、4.14kPaの荷重下の生理食塩水吸水能が20ml/g以上である、請求項12に記載の吸水性樹脂。
- [請求項14] 液体透過性シートと、液体不透過性シートと、これらのシートの間に保持された吸収体とを備え、
前記吸収体が請求項11に記載の吸水性樹脂を含む、

衛生材料。

[請求項15] 前記吸収体が前記吸水性樹脂と親水性繊維との複合体である、請求項14に記載の衛生材料。