

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4141829号
(P4141829)

(45) 発行日 平成20年8月27日(2008.8.27)

(24) 登録日 平成20年6月20日(2008.6.20)

(51) Int.Cl.		F I	
B 0 1 J	20/26	(2006.01)	B O 1 J 20/26 D
A 6 1 F	13/15	(2006.01)	B O 1 J 20/26 H
A 6 1 F	13/53	(2006.01)	A 6 1 F 13/18 3 O O
A 6 1 L	15/60	(2006.01)	A 6 1 F 13/18 3 O 7 A
A 6 1 F	13/49	(2006.01)	A 6 1 F 13/18 3 O 7 F

請求項の数 11 (全 23 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-511877 (P2002-511877)
 (86) (22) 出願日 平成13年7月13日(2001.7.13)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2001/006111
 (87) 国際公開番号 W02002/005949
 (87) 国際公開日 平成14年1月24日(2002.1.24)
 審査請求日 平成16年4月15日(2004.4.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2000-216785 (P2000-216785)
 (32) 優先日 平成12年7月18日(2000.7.18)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000002288
 三洋化成工業株式会社
 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
 (74) 代理人 100091683
 弁理士 ▲吉▼川 俊雄
 (72) 発明者 太田 義久
 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
 三洋化成工業株式会社内
 (72) 発明者 岩崎 義行
 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
 三洋化成工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸収剤及びその製造方法、吸収性構造物、吸収性物品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

吸水性樹脂(A)、及び平均粒子径が1~50nmの水不溶性非孔質球状単粒子(B)からなる吸収剤(C)であって、吸水性樹脂(A)が金属元素(d1)と陰イオンもしくは中性分子の配位子(d2)との錯化合物(d)の存在下、重合させて得られる吸水性樹脂であり、水不溶性非孔質球状単粒子(B)の水可溶化状態物を前記吸水性樹脂(A)の乾燥粉末粒子と混合して得られる吸水性樹脂である吸収剤(C)。

【請求項2】

前記水不溶性非孔質球状単粒子(B)の比表面積が50~400m²/gであることを請求項1に記載の吸収剤(C)。

【請求項3】

前記吸水性樹脂(A)が水溶性単量体と第一架橋剤とを水溶液重合して得られる吸水性樹脂である請求項1に記載の吸収剤(C)。

【請求項4】

前記金属元素(d1)が、5周期のV I I I族元素から選択され、且つ前記陰イオンもしくは中性分子の配位子(d2)がハロゲンイオン及び/又は第3級ホスフィン化合物である請求項1に記載の吸収剤(C)。

【請求項5】

前記吸水性樹脂(A)に対する前記水不溶性非孔質球状単粒子(B)の量が0.01~5質量%である請求項1に記載の吸収剤(C)。

【請求項 6】

前記吸水性樹脂 (A) が水溶性単量体と第一架橋剤とを水溶液重合して得られ、さらに第二架橋剤で表面架橋したものである請求項 3 に記載の吸収剤 (C)。

【請求項 7】

前記吸水性樹脂 (A) が前記金属元素 (d1) と前記陰イオンもしくは中性分子の配位子 (d2) との錯化合物 (d) の存在下、重合させて得られる吸水性樹脂であり、前記水不溶性非孔質球状単粒子 (B) が非結晶酸化ケイ素である請求項 6 に記載の吸収剤 (C)。

【請求項 8】

平均粒子径が 1 ~ 50 nm の前記水不溶性非孔質球状単粒子 (B) の水可溶化状態物を前記吸水性樹脂 (A) の乾燥粉末粒子と混合する請求項 1 に記載の吸収剤 (C) の製造法。

10

【請求項 9】

平均粒子径が 1 ~ 50 nm の前記水不溶性非孔質球状単粒子 (B) の水可溶化状態物、及び第二架橋剤を水溶性単量体と第一架橋剤とを水溶液重合して得られる前記吸水性樹脂 (A) の乾燥粉末粒子と同時に混合した後加熱乾燥するか、前記吸水性樹脂 (A) の乾燥粉末粒子と第二架橋剤を混合し加熱乾燥した後前記水不溶性非孔質球状単粒子 (B) の水可溶化状態物を混合する請求項 6 又は 7 に記載の吸収剤 (C) の製造法。

【請求項 10】

請求項 1、6 又は 7 に記載の吸収剤 (C) と繊維状物 (E) とのマトリックスから構成される吸収性構造物 (F) であって、該吸収剤 (C) の量が該吸収性構造物 (F) に対して 30 ~ 95 重量%である吸収性構造物 (F)。

20

【請求項 11】

請求項 10 に記載の吸収性構造物 (F)、液体透過性シート、通気性バックシートを備えた吸収性物品 (G)。

【発明の詳細な説明】

技術分野

本発明は吸収剤及びその製造方法、吸収性構造物、吸収性物品に関する。更に詳しくは、経血、大便等の水不溶分・水難溶分を含む被吸収液であっても、吸収性樹脂内部への被吸収液の拡散吸収速度及び吸収量に優れた吸収剤及びその製造方法、吸収性構造物、吸収性物品に関する。

背景技術

30

従来、紙おむつ等の吸収剤として用いられる吸水性樹脂の吸収速度を向上させるために種々の方法が提案されており、吸水性樹脂の表面積を広げて被吸収液との接触面積を大きくするコンセプトに基づく下記の方法がある。

a. 吸水性樹脂の製造プロセスにおいて重合原液中に低沸点の揮発性溶剤を添加し、重合熱によって揮発性溶剤を気化させることによって樹脂を多孔質化させる方法 (特開昭 59 - 18712 号公報) ;

b. カルボキシル基含有の吸水性樹脂とグリシジル基含有ポリオレフィン樹脂に架橋剤と熱分解型の発泡剤を混合した後、加熱発泡させ、フォーム状とする方法 (特開昭 63 - 251437 号公報) ;

c. 不飽和単量体と架橋剤とを含む水溶液にアミノ基含有アゾ化合物からなる発泡剤を分散させて重合し、多孔質の吸水性樹脂を得る方法 (再公表特許 WO 96 - 17884 公報) ;

40

d. 微粒子を水や熱溶解性樹脂バインダーを用いて造粒する方法 ;

e. 吸水性樹脂粒子と多孔性無機粒子との混合物からなり、その重量比が 10 / 90 ~ 90 / 10 の範囲内であるように吸水性樹脂表面を該無機粒子で覆う方法 (特開平 8 - 10616 号公報)。

しかし、これらの方法においては、性能面および製造方法の面において十分満足のいくものではなかった。

また、最近吸水性樹脂に微少フィラーを内蔵させて、表面積を 10 % 以上向上させる方法により吸収速度を向上させることが提案されている (国際公開 WO 99 / 03577 号)

50

。しかしながら、該方法では経血、大便等の水不溶分・水難溶分を含む被吸収液の吸収速度の向上は認められるものの、さらに市場の要求が高くなったため、さらなる液の吸収速度、吸収量の向上が望まれている。

本発明者らは上記問題点を鑑みて鋭意検討を重ねた結果、吸水性樹脂に特定の平均粒子径をもつ水不溶性非孔質球状単粒子を併用することで、被吸収液の拡散吸収速度及び吸収量が向上することを見出し本発明に到達した。

本発明は経血、大便等の水不溶分・水難溶分を含む被吸収液であって、吸水性樹脂内部への被吸収液の拡散吸収速度及び吸収量に優れた吸収剤及びその製造方法を提供することを目的とする。また、本発明の他の目的は、生理用ナプキン等の衛生用品に本発明の吸収剤を適用した場合、優れた吸収性能を示す吸収性構造物、吸収性物品を提供することにある。

10

発明の概要

即ち本発明は、下記(Ⅰ)～(Ⅳ)の発明である。

(Ⅰ) 吸水性樹脂(A)、及び平均粒子径が1～50nmの水不溶性非孔質球状単粒子(B)からなる吸収剤(C)であり、該(A)が金属元素(d1)と陰イオンもしくは中性分子の配位子(d2)との錯化合物(d)の存在下、重合させて得られる吸水性樹脂であり、(B)の水可溶化状態物を前記(A)の乾燥粉末粒子と混合して得られる吸水性樹脂である吸収剤(C)。

(ⅠⅠ) 該(B)の水可溶化状態物を該(A)の乾燥粉末粒子と混合する吸収剤(C)の製造法。

20

(ⅠⅠⅠ) 該吸収剤(C)と繊維状物(E)とのマトリックスから構成される吸収性構造物(F)であって、該吸収剤(C)の量が該吸収性構造物(F)に対して30～95重量%である吸収性構造物(F)。

(ⅠⅣ) 該吸収性構造物(F)、液体透過性シート、通気性バックシートを備えた吸収性物品(G)。

発明の詳細な開示

(吸収剤及びその製造方法)

本発明において吸水性樹脂(A)としては、例えば、デンブン-アクリル酸塩共重合体架橋物、デンブン-アクリロニトリル共重合体のケン化物、ポリアクリル酸塩架橋物、自己架橋したポリアクリル酸塩、(メタ)アクリル酸エステル-酢酸ビニル共重合体架橋物のケン化物、イソブチレン/無水マレイン酸共重合体の架橋物、ポリスルホン酸塩架橋物、ポリアクリル酸塩/ポリスルホン酸塩共重合体架橋物、ポリアクリル酸/ポリアクリルアミド共重合体架橋物、架橋ポリアクリルアミド及びその加水分解物、架橋ポリビニルピロリドン、セルロース誘導体架橋物等が挙げられる。

30

これらの中で好ましくは、イオン浸透圧により多量の液を吸収・保持することができ、荷重や外力が加わっても離水の少ないカルボン酸塩及び/又はカルボン酸を含有する重合性単量体を主構成成分とする吸水性樹脂であり、更に好ましくは、デンブン-アクリル酸塩共重合体架橋物及びポリアクリル酸塩架橋物である。

(A)が塩(中和塩)の形態の樹脂である場合の塩の種類及び中和度については特に限定はない。塩の種類としては例えば、通常アルカリ金属塩、好ましくはナトリウム塩およびカリウム塩であり、酸基に対する中和度は通常50～90モル%、好ましくは60～80モル%である。中和時期は重合前であっても重合後でもよい。

40

上記ポリアクリル酸塩架橋物の吸水性樹脂(A)は水溶性単量体(a-1)と第一架橋剤(a-2)とを重合して得られる吸水性樹脂である。

(A)の製造に使用される水溶性単量体(a-1)としては、例えばカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体及びそれらの塩が挙げられる。

カルボキシル基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば不飽和モノ又はポリカルボン酸[(メタ)アクリル酸(アクリル酸及び/又はメタクリル酸をいう。以下同

50

様の記載を用いる)、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸]これらの塩等、及びそれらの無水物[無水マレイン酸等]等が挙げられる。

スルホン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば脂肪酸又は芳香族ビニルスルホン酸(ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸等)、(メタ)アクリルアルキルスルホン酸[(メタ)アクリル酸スルホエチル、(メタ)アクリル酸スルホプロピル等]、(メタ)アクリルアミドアルキルスルホン酸[2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等]及びこれらの塩等が挙げられる。

リン酸基を有するラジカル重合性水溶性単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸ヒドロキシアルキルリン酸モノエステル[2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルロキシエチルホスフェート等]等が挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。これらの内で好ましい水溶性単量体は、カルボキシル基を有するラジカル重合性水溶性単量体及びその塩であり、更に好ましくは不飽和モノ又はポリカルボン酸及びその塩、特に好ましくは(メタ)アクリル酸およびその塩である。

(A)の製造に使用される架橋剤としては、前記の単量体の重合時に併用される第一架橋剤(a-2)と、必要により重合後に乾燥粉砕して粒子としその粒子の表面を架橋する表面架橋剤(第二架橋剤;a-3)とがある。(a-2)としては、例えばエチレン性不飽和基を2個以上有する架橋剤、単量体の官能基と反応し得る官能基を少なくとも1個有し且つ少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを有する架橋剤、単量体の官能基と反応し得る官能基を少なくとも2個以上有する架橋剤等が挙げられる。

(i)エチレン性不飽和基を2個以上有する架橋剤としては、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセリン(ジ又はトリ)アクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリアリルアミン、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル等が挙げられる。

(ii)単量体の官能基(例えばカルボキシル基)と反応し得る官能基を少なくとも1個有し且つ少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを有する架橋剤としては、カルボン酸(塩)基、ヒドロキシル基、アミノ基等と反応し得る官能基を少なくとも1個有し且つ少なくとも1個のエチレン性不飽和基とを有する架橋剤等が挙げられ、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート等のエポキシ基を有するエチレン性不飽和基、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート等の水酸基を有するエチレン性不飽和基が挙げられる。

(iii)単量体の官能基と反応し得る官能基を少なくとも2個以上有する架橋剤としては、カルボン酸(塩)基、ヒドロキシル基、アミノ基等と反応し得る官能基を少なくとも2個以上有する架橋剤であり、例えば1分子中にエポキシ基を2~10個有するポリグリシジルエーテル化合物[エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリン-1,3-ジグリシジルエーテル、グリセリントリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール(重合度2~100)ジグリシジルエーテル、ポリグリセロール(重合度2~100)ポリグリシジルエーテル等];2価~20価のポリオール化合物[グリセリン、エチレングリコール、ポリエチレングリコール(重合度2~100)等];2価~20価のポリアミン化合物(エチレンジアミン、ジエチレントリアミン等);分子量200~500,000のポリアミン系樹脂(ポリアミドポリアミンエピクロルヒドリン樹脂、ポリアミンエピクロルヒドリン樹脂等)、アルキレンカーボネイト[エチレンカーボネイト等]、アジリジン化合物、ポリイミン化合物等が挙げられる。これらの架橋剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

第一架橋剤(a-2)の使用量は、単量体(a-1)と第一架橋剤(a-2)の合計質量に基づいて、0.001~5.0質量%が好ましく、さらに好ましくは0.002~2.0質量%であり、特に好ましくは0.003~1.6質量%である。(a-2)の量が0

10

20

30

40

50

． 0 0 1 質量%以上であると保水/保血/吸収能力が良好となり、5 . 0 質量%以下であると架橋が強くなりすぎず、保水/保血/吸収能力も低下しない。

本発明における吸水性樹脂(A)の製造方法は、従来から知られている方法でよく、例えば開始剤を使用した溶液重合法、乳化重合法、懸濁重合法、逆相懸濁重合法、薄膜重合法、噴霧重合法等が挙げられる。重合制御の方法では断熱重合法、温度制御重合法、等温重合法等が挙げられる。製造方法として懸濁重合法または逆相懸濁重合法をとる場合は、必要に応じて、従来公知の分散剤、保護コロイド、界面活性剤、あるいはこれらの1種又は2種以上の混合物の存在下に重合を行う。また、逆相懸濁重合法の場合、従来から公知のシクロヘキサン、ノルマルヘキサン、ノルマルヘプタン、キシレン等の溶媒を使用して重合を行う。好ましくは重合開始剤を使用した溶液重合法であり、特に好ましくは、有機溶媒等を使用する必要がなく、生産コスト面で有利なことから水溶液重合法である。

開始剤としては、アゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤及び有機ハロゲン化合物開始剤であれば特に限定はなく従来公知のものが使用できる。具体的には下記のもの挙げられる。

(i) アゾ系開始剤としては、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸及びその塩、2 , 2 ' - アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライド、2 , 2 ' - アゾビス(2 - アミジノプロパン) ハイドロクロライド、2 , 2 ' - アゾビス[2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル)] プロピオンアミド等；

(i i) 過酸化物系開始剤としては無機過酸化物[過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム等]、有機過酸化物[過酸化ベンゾイル、ジ - t - ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、コハク酸パーオキシド、ジ(2 - エトキシエチル) パーオキシジカーボネート等] ；

(i i i) レドックス系開始剤としては、アルカリ金属の亜硫酸塩若しくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、塩化第2鉄、硫酸第2鉄、アスコルビン酸等の還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化水素、有機過酸化物等酸化剤との組合せよりなるもの等が挙げられる。

(i v) 有機ハロゲン化合物開始剤のハロゲンとしては、弗素、塩素、臭素、沃素である。

有機ハロゲン化合物としては特に限定はないが、重合性の観点から好ましくはハロゲン化アルキル、ハロゲン化アルキルフェニルケトン、ハロゲン化アルキルカルボン酸、ハロゲン化アルキルカルボン酸アルキルエステルからなる群から選ばれるハロゲン数1 ~ 10又はそれ以上、炭素数1 ~ 15又はそれ以上の有機ハロゲン化合物である。さらに好ましくは、テトラクロロメタン、トリクロロプロモメタン、トリクロロヨードメタン、ジクロロメチルフェニルケトン、1 - プロモ - 1 - メチルエチルカルボン酸、アルキル基の炭素数1 ~ 8の1 - プロモ - 1 - メチルエチルカルボン酸アルキルエステル(例えば1 - プロモ - 1 - メチルエチルカルボン酸メチル、1 - プロモ - 1 - メチルエチルカルボン酸エチル、1 - プロモ - 1 - メチルエチルカルボン酸オクチル、1 - プロモ - 1 - メチルエチルカルボン酸ラウリル)である。特に好ましくは、ジクロロメチルフェニルケトン、アルキル基炭素数1 ~ 8の1 - プロモ - 1 - メチルエチルカルボン酸アルキルエステルである。

これらの開始剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。好ましくはアゾ系開始剤、レドックス系開始剤及びその併用である。

開始剤の使用量は、(a - 1) 及び(a - 2) の合計質量に基づいて、0 . 0 0 5 ~ 0 . 5 質量%が好ましく、さらに好ましくは0 . 0 0 7 ~ 0 . 4 質量%であり、特に好ましくは0 . 0 0 9 ~ 0 . 3 質量%である。

さらに本発明の吸水性樹脂(A)の吸収性能を上げるには該(A)を高分子量化するのが好ましく、そのために例えば該(A)は下記の 1 ~ 3 のいずれかの方法で得ることができる。

1 重合液中の(a - 1) 及び(a - 2) の合計量の濃度が20質量%以下で重合させる。

2 重合液中の重合性モノマー((a - 1) 及び(a - 2)) の70質量%以上を60

10

20

30

40

50

以下の重合温度で且つ好ましくは ± 5 、さらに好ましくは ± 2 の温度管理幅の一定の温度で重合させる。

3 金属元素(d1)と陰イオンもしくは中性分子の配位子(d2)との錯化合物(d)の存在下で重合させる。

本発明の吸水性樹脂(A)としては、3によるものが特に好ましい。

錯化合物(d)は、金属元素(d1)と陰イオン若しくは中性分子の配位子(d2)との錯化合物であり、(d1)が、陰イオンあるいは中性分子である配位子(d2)によって取り囲まれた構造を有する。

(d1)としては、金属元素であれば特に限定はないが、例えば主族元素金属であるI A族元素金属(リチウム、ナトリウム、カリウム、セシウム等)、I B族元素金属(銅、銀、金等)、I I A族元素金属(マグネシウム、カルシウム、バリウム等)、I I I A族元素金属(スカンジウム、イットリウム)、I I I B族元素金属(アルミニウム、ガリウム、インジウム、タリウム等)、I V A族元素金属(チタン、ジルコニウム、ハフニウム)、I V B族元素金属(錫、亜鉛等)、V A族元素金属(バナジウム、ニオブ、タンタル)、V B族元素金属(アンチモン、ビスマス等)、V I A族元素金属(クロム、モリブデン、タングステン)、V I B族元素金属(テルル、ポロニウム等)、V I I A族元素金属(マンガン、テクネチウム、レニウム)、V I I I族元素金属(鉄、コバルト、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金)、ランタノイド族元素金属(ランタン、セリウム等)、アクチノイド族元素金属(アクチニウム、トリウム等)等が挙げられる。ビニル重合性モノマーの重合性の観点から好ましくは、I B族、I I I A族、I V A族、V A族、V I A族、V I I A族、V I I I族、ランタノイド族元素金属であり、さらに好ましくは、I B族、V I I I族、ランタノイド族元素金属であり、特に好ましくは、I B族、4~6周期のV I I I族元素金属である。取り扱いやすさの作業性等の観点から最も好ましくは、5周期のV I I I族元素金属(ルテニウム、ロジウム、パラジウム)である。

該(d1)は、通常陽イオンとして存在するが、陽イオン以外、例えば、ペンタカルボニル鉄のように中性であっても構わない。

(d2)としては、陰イオンあるいは中性分子である配位子であれば、特に限定はないが、例えば 1 水素、ハロゲンから選ばれる原子の陰イオン、 2 窒素、酸素、燐、硫黄から選ばれる原子を1種又は2種以上有する化合物、 3 共役系化合物から選ばれる1種又は2種以上が挙げられる。

具体的には下記のもの挙げられる。

1 水素、ハロゲンから選ばれる原子の陰イオン；

水素、弗素、塩素、臭素、沃素の陰イオン；

2 窒素、酸素、燐、硫黄からなる群から選ばれる原子を1種又は2種以上有する化合物としては下記のもの挙げられる。好ましくは分子量1,000以下の化合物である(2種類以上配位の可能性のあるものはどちらか一方の配位可能基に分類した)。

(1) 燐数1~4又はそれ以上、炭素数3~42又はそれ以上の第3級ホスフィン化合物；

トリメチルホスフィン、トリエチルホスフィン、ジエチルフェニルホスフィン、トリフェニルホスフィン(以下 PPh_3)、オルト-フェニレンビス(ジフェニルホスフィン)、オルト-フェニレンビス(ジメチルホスフィン)、オルト-フェニレンビス(ジエチルホスフィン)、オルト-フェニレンビス(エチルフェニルホスフィン)、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン(以下dpp)、1,2-ビス(ジエチルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(エチルフェニルホスフィノ)エタン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)メタン(以下dppm)、1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)メタン、1,2-ビス(ジエチルホスフィノ)メタン、1,2-ビス(エチルフェニルホスフィノ)メタン、トリス(ジフェニルホスフィノエチル)ホスフィン、トリス(ジエチルホスフィノエチル)ホスフィン、トリス(ジメチルホスフィノエチル)ホスフィン、トリス(エチルフェニルホスフィノエチル)ホスフィン

10

20

30

40

50

等；

(2) アンモニア又は窒素数1~4又はそれ以上、炭素数0~4又はそれ以上のアミン類；

(2-1) 窒素数1；ピリジン（以下pyと記す）、ジエチルアミン、サリチルアミン、アミノエタンセレンオール、2-ヒドロキシ-6-メチルピリジン、2-ジエチルアミノエタノール、ビス（2-アミノエチル）アミド、エタノールアミン、2-アミノエタノール、-アラニン、2-ヒドロキシ-6-メチルピリジン、3-サリチリデンアミノ-1-プロパノール、2-ピロリドン、8-キノリノール、サリチルアルジミン、-ピコリン等；

(2-2) 窒素数2；エチレンジアミン（以下en）、プロプレンジアミン、トリメチレンジアミン、1,2-シクロヘキサンジアミン、N,N-ジエチルエチレンジアミン、N,N-ジメチルエチレンジアミン、サリチリデンエチレンジアミン、N-エチルサリチルアルジミン、ビス（ベンゾイルアセトン）エチレンジアミン1,2-ジアミノ-1,1'-ジメチルエタン、2,2'-ビピリジン（以下bpy）、2,2'-ビピリジン（以下bpy）、2,2'-ビピリジン-3-イン、2,2'-ビピリジン-N,N'ジオキシド、ジシアンジアミジン、（アミノイミノメチル）尿素、[（2-アミノエチル）アミノ]-1-プロパノール、2-[（3-アミノプロピル）アミノ]エタノール、N-2[2-（ジエチルアミノ）エチル]-3-アミノ-1-プロパノール、トリス[2-（メチルアミノ）エチル]アミン、イミダゾール、N,N'-ジサチリドントリメチレンジアミン、4,6,6'-トリメチル-3,7-ジアザノナ-3-エン-1,9-ジオール、N,N,N',N'-テトラメチルエチレンジアミン、1,8-ナフチリジン等；

(2-3) 窒素数3以上；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチルペンタミン、N,N'-ビス（2-アミノベンジリデン）エチレンジアミン、トリス[2-（メチルアミノ）エチル]アミンアミノピリジン、1,3-ビス[ビス（2-ピリジルエチル）アミノメチル]ベンゼン、4-ジメチルアミノ-2,3-ジメチル-1-フェニル-5-ピラゾラン、ピグアニド、イミドジカルボンイミドジアミド、ビウレット、カルバモイルグアニジン、フタロシアン、N,N,N',N'-テトラキス（2-アミノエチル）エチレンジアミン、1,2,3-トリアミノプロパン、トリス（2-ベンズイミダソリルメチル）アミン、テトラキス（2-ピリジルメチル）エチレンジアミン、2,2',2''-テルピリジン、1,4,7,10-テトラアザデカン、1,4,8,11-テトラアザウンデカン、1,5,8,12-テトラアザドデカン、1,4,8,11-テトラアザシクロテトラデカン、エチレンビス（ピグアニド）、テトラフェニルポルフィリン、トリス（2-ピリジルメチル）アミン、ヒスチジン等；

(3) カルボニル基数1~3又はそれ以上、炭素数3~40又はそれ以上のカルボニル基含有化合物（カルボン酸を除く）；

アセト酢酸エチル、アセチルアセトン（以下acac）、2,4-ペンタンジオン、ビス（アセチルアセトン）、3-メチルペンタン-2,4-ジオン、1-フェニル-1,3-ブタンジオン、3-フェニルペンタン-2,4-ジオン、1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン、1-フェニル-1,3,5-ヘキサントリオン、5,5'-(1,2-エタンジイルジニトリロ)ビス（1-フェニル-1,3-ヘキサントリオン）、トリフルオロアセチルアセトン、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ベンジル、ジベンゾイルメタン、アスパラギンベンゾイルアセトン、テノイルトリフルオロアセトン、4,4'-(1,2-エタンジイルジニトリロ)ビス（2-ペンタノン）、ジピバロイルメタン等；

(4) カルボン酸基数1~4又はそれ以上、炭素数2~20又はそれ以上のカルボン酸類；

シュウ酸、マロン酸、サリチル酸、フタル酸、ニコチン酸、ピコリン酸、アスパラギン酸、ベンゾイルピルピン酸、エチレンジアミン二酢酸、ニトリロ三酢酸、N'-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミン三酢酸、プロプレンジアミン四酢酸、エチレンジアミン四酢酸、トランス-1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、トランス-1,2-(シクロヘキサンジニトリロ)四酢酸、(1,2-エタンジイルジニトリロ)四酢酸、エチレン

10

20

30

40

50

ジアミン四プロピオン酸、グリシン、N - メチルグリシン、グリシルグリシン、グリシルグリシルグリシルグリシン、サリチリデングリシン、イミノ二酸、メチルイミノ二酢酸、N, N - ジエチルジセレノカルバミン酸、メチオニン、プロリン、サルコシン、キサントゲン酸等；

(5) オキシム基数 1 ~ 4 又はそれ以上、炭素数 2 ~ 20 又はそれ以上のオキシム類；ジメチルグリオキシム、3 - (2 - アミノエチルイミノ) - 2 - ブタノンオキシム、ベンジルメチルグリオキシム、2, 6 - ジアセチルピリジンジオキシム、2 - ピリジルアルドキシム、3 - フェニルイミノ - 2 - ブタノンオキシム、サリチルアルデヒドオキシム等；

(6) フェノール数 1 ~ 4 又はそれ以上、炭素数 6 ~ 30 又はそれ以上のフェノール類；カテコール、1, 2 - ベンゼンジオール、1, 3 - ビス[ビス(2 - ピリジルエチル)アミノメチル]フェノール、2, 6 - ビス[ビス(2 - ピリジルエチル)アミノメチル] - 4 - フェノール、1 - ニトロソ - 2 - ナフトール等；

(7) エーテル基数 1 ~ 8 又はそれ以上、炭素数 4 ~ 30 又はそれ以上のエーテル類；テトラヒドロフラン、1, 4 - ジオキサソ、テトラヒドロフラン、1, 4, 7, 10 - テトラオキサシクロテトラデカン、1, 4, 7, 10, 13 - ペンタオキサシクロペンタデカン、1, 4, 7, 10, 13, 16 - ヘキサオキサシクロオクタデカン、4, 7, 13, 16 - テトラオキサ - 1, 10 - ジアザシクロオクタデカン、4, 7, 13, 18 - テトラオキサ - 1, 10 - ジアザピシクロ[8, 5, 5]イコサン、2, 3 - ベンゾ - 1, 4, 7, 10, 13 - ペンタオキサシクロペンタデ - 2 - セン、4, 7, 13, 16, 21 - ペンタオキサ - 1, 10 - ジアザピシクロ[8, 5, 5]トリコサン、モネンシン、ニゲリジン等；

(8) 硫黄原子数 1 ~ 4 又はそれ以上、炭素数 2 ~ 40 又はそれ以上の硫黄化合物；ジエチルジチオカルバミン酸、エチルチオグリコール酸、エチレンビスチオグリコール酸、エチレンチオ尿素、フェニルジチオ酢酸、ジチオ安息香酸、1, 2 - アミノエタンチオール、ジフェニルチオカルバゾン、ジメチルスルホキシド、2, 4 - ペンタンジチオン、2, 2, 7, 7 - テトラメチル - 3, 6 - ジチアオクタン、2 - イミダゾリジンチオン、ジメチルジチオカルバミン酸、チオ尿素、システイン、マレオニトリルジチオール、1, 4, 8, 11 - テトラチアウンデカン等；

(9) アミド基数 1 ~ 3 又はそれ以上、炭素数 3 ~ 54 又はそれ以上のアミド化合物；ジアゾアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、ヘキサメチルリン酸トリアミド、ジフェニルホスフィン酸アミド、アミノエチルアミド、オキサミド、バリノマイシン、フタルイミド、スクシンイミド、バリノマイシン等；

(10) N - オキシド基数 1 ~ 3 又はそれ以上、炭素数 6 ~ 20 又はそれ以上の N - オキシド類；

- ピコリン - N - オキシド、 - ピコリン - N - オキシド、ピリジン - N - オキシド等；

(11) その他；

窒素分子、水、一酸化炭素、尿素、サリチルアルデヒド、N - ニトロソフェニルヒドロキシルアミン酸水素等；

3 不飽和基数 2 ~ 10 又はそれ以上、炭素数 4 ~ 14 又はそれ以上の共役系化合物としては下記のもの挙げられる。

1, 5 - シクロオクタンジエン(以下cod)、1, 3, 5, 7 - シクロオクタテトラエン、シクロペンタジエニル、ペンタメチルシクロペンタジエニル、トロポロン、1, 10 - フェナントロリン等；

ビニル重合性の観点から、好ましくはハロゲン(弗素、塩素、臭素、沃素)イオン及び燐原子含有化合物であり、特に好ましくは、塩素、臭素、沃素から選ばれる原子の陰イオン及び第3級ホスフィン化合物である。また、組み合わせとしては、好ましくは前記金属元素(d1)が、5周期のVIIII族元素から選ばれるものであり、且つ前記陰イオンもしくは中性分子の配位子(d2)がハロゲンイオン及び/又は第3級ホスフィン化合物が挙げられる。

10

20

30

40

50

錯化合物 (d) の合成法としては、通常 (d1) の塩 (例えば金属のハロゲン化物等) 及び (d2) を室温で混合することによって得られる。また、別の中間の錯化合物を形成した後目的の錯化合物を作る場合もある。(d1) の塩及び (d2) はそのまま又は水溶液 / 溶剤溶液に溶解した後混合してもよいし、水溶液 / 溶剤溶液中で混合してもよい。必要であれば 30 ~ 200 に加熱してもよい。取り除くべき物質が生成する場合には減圧下で除去してもよい。生成した (d) はそのまま又は結晶として取り出し、精製して使用してもよい。ここで用いられる溶剤としては例えば、アルコール系溶媒 (メタノール、エタノール等)、ケトン系溶媒 (アセトン、メチルエチルケトン等)、アミド系溶媒 (N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルピロリドン等)、スルホキシド系溶媒 (ジメチルスルホキシド等)、及びこれらの2種以上の混合物をあげることができる。

10

(d) は非常に多くの化合物があるが、個別の合成法は例えば、Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 12, 57 (1973); J. Chem. Educ., 50, 343 (1973); Acc. Chem. Res., 3, 105 (1970); Chem. Rev., 73, 487 (1973); Interscience - Wiley (1968); Chem. Soc. Rev., 4, 27 (1975); 基礎無機化学 (F. A. コットン、G. ウリルキンソン共著、培風館); 無機化合物・錯体辞典 (中原勝よし、講談社) 等に記載されている方法で合成できる。

配位の形態は、特に限定なく、端座配位 (配位子として例えばトリフェニルホスフィン)、2座配位 (配位子として例えばエチレンジアミン)、3 ~ 6座である多座配位 (配位子として例えばテルピリジン) があるが、通常はこれらが複合した配位の形態をとる。また、(d) としては通常、電荷を持たない非電解質型錯化合物であるが、電荷をもつ錯陽イオン、錯陰イオン等の電解質型錯化合物であってもよい。

20

(d) としては、具体的には下記のもの挙げられる。

具体例としては、

(1) (d1) が I B 族金属元素の場合

$[Cu(CH_3)(PPh_3)]$ 、 $[Cu_2Cl(cod)_2]$ 、 $[Ag(py)_2]Cl$ 、 $[Ag(py)_4]Cl$ 、 $[Ag(py)_4]Cl_2$ 、 $[AuCl(PPh_3)]$ 、 $[AuCl_3(PPh_3)]$ 、 $[Au(dppe)]Cl$ 等;

(2) (d1) が 4 周期の V I I I 族金属元素の場合

$[FeCl_2(bpy)_2]$ 、 $[FeCl_2(bpy)_2]Cl$ 、 $[FeCl(H)(CO)(PPh_3)_3]$ 、 $[FeCl(H)(dppe)_2]$ 、 $[FeCl_3(NO)(PPh_3)_2]$ 、 $[FeCl_2(PPh_3)_3]$ 、 $[FeCl_2(PPh_3)_4]$ 、 $[Fe(CN)_2(bpy)_2]$ 、 $[Fe(CO)_2(PPh_3)_3]$ 、 $[Fe(H)_2(N_2)(PPh_3)_3]$ 、 $[Co_2Cl_2(cod)_2]$ 、 $[CoCl(CO)(PPh_3)_2]$ 、 $[CoCl(PPh_3)_3]$ 、 $[CoCl(O_2)(PPh_3)_3]$ 、 $[CoCl_3(py)_3]$ 、 $[Co(cod)_2]Cl$ 、 $[Co(H)(CO)(PPh_3)_3]$ 、 $[Ni(acac)Cl(PPh_3)]$ 、 $[NiBr(CH_3)\{P(C_2H_5)_3\}_2]$ 、 $[NiBr(NH_3)_3]$ 、 $[Ni(CH_3)Cl(cod)]$ 、 $[Ni(C_2H_5)(cod)]Cl$ 、 $[Ni(CH_3)(PPh_3)]$ 、 $[Ni_2Cl_2(acac)_2]$ 、 $[NiCl_2(bpy)]$ 、 $[NiCl_2(cod)]$ 、 $[Ni_2Cl_2(dppm)]$ 、 $[NiCl_2(en)]$ 、 $[NiCl_2(NH_3)(PPh_3)]$ 、 $[NiCl_2(PPh_3)]$ 、 $[Ni_2Cl_4(PPh_3)_2]$ 、 $[Ni(PPh_3)_4]$ 、 $[Ni(py)_4]Cl_2$ 、 $[Ni(SO_3)(H_2O)_3]$ 、 $[Ni(SO_3)]$ 、 $NH_3)_3]$ 等;

30

40

(3) (d1) が 5 周期の V I I I 族金属元素の場合

$[Rh_2Cl_2(cod)_2]$ 、 $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$ 、 $[RhCl(PPh_3)_3]$ 、 $[RhCl(O_2)(PPh_3)_3]$ 、 $[RhCl_3(py)_3]$ 、 $[Rh(cod)_2]Cl$ 、 $[Rh(H)(CO)(PPh_3)_3]$ 、 $[RuCl_2(bpy)_2]$ 、 $[RuCl_2(bpy)_2]Cl$ 、 $[RuCl(H)(CO)(PPh_3)_3]$ 、 $[RuCl(H)(dppe)_2]$ 、 $[RuCl_3(NO)(PPh_3)_2]$ 、 $[Ru$

50

$Cl_2(PPh_3)_3]$ 、 $[RuCl_2(PPh_3)_4]$ 、 $[Ru(CN)_2(bpy)_2]$ 、 $[Ru(CO)_2(PPh_3)_3]$ 、 $[Ru(H)_2(N_2)(PPh_3)_3]$ 、
 $[Pd(acac)Cl(PPh_3)]$ 、 $[PdBr(CH_3)\{P(C_2H_5)_3\}_2]$ 、 $[PdBr(NH_3)_3]$ 、 $[Pd(CH_3)Cl(cod)]$ 、 $[Pd(C_2H_5)(cod)]Cl$ 、
 $[Pd(CH_3)(PPh_3)]$ 、 $[Pd_2Cl_2(acac)_2]$ 、 $[PdCl_2(bpy)]$ 、 $[PdCl_2(cod)]$ 、 $[Pd_2Cl_2(dppm)]$ 、
 $[PdCl_2(en)]$ 、 $[PdCl_2(NH_3)(PPh_3)]$ 、 $[PdCl_2(PPh_3)]$ 、 $[Pd_2Cl_4(PPh_3)_2]$ 、 $[Pd(PPh_3)_4]$ 、 $[Pd(py)_4]Cl_2$ 、
 $[Pd(SO_3)(H_2O)_3]$ 、 $[Pd(SO_3)(NH_3)_3]$ 等；

10

(4)(d1)が6周期のVII族金属元素の場合

$[OsCl_2(bpy)_2]$ 、 $[OsCl_2(bpy)_2]Cl$ 、 $[OsCl(H)(CO)(PPh_3)_3]$ 、 $[OsCl(H)(dppe)_2]$ 、 $[OsCl_3(NO)(PPh_3)_2]$ 、
 $[OsCl_2(PPh_3)_3]$ 、 $[OsCl)_2(PPh_3)_4]$ 、 $[Os(CN)_2(bpy)_2]$ 、 $[Os(CO)_2(PPh_3)_3]$ 、 $[Os(H)_2(N_2)(PPh_3)_3]$ 、
 $[Ir_2Cl_2(cod)_2]$ 、 $[IrCl(CO)(PPh_3)_2]$ 、 $[IrCl(PPh_3)_3]$ 、 $[IrCl(O_2)(PPh_3)_3]$ 、 $[IrCl_3(py)_3]$ 、
 $[Ir(cod)_2]Cl$ 、 $[Ir(H)(CO)(PPh_3)_3]$ 、 $[Pt(acac)Cl(PPh_3)]$ 、 $[PtBr(CH_3)\{P(C_2H_5)_3\}_2]$ 、
 $[PtBr(NH_3)_3]$ 、 $[Pt(CH_3)Cl(cod)]$ 、 $[Pt(C_2H_5)(cod)]Cl$ 、 $[Pt(CH_3)(PPh_3)]$ 、 $[Pt_2Cl_2(acac)_2]$ 、
 $[PtCl_2(bpy)]$ 、 $[PtCl_2(cod)]$ 、 $[Pt_2Cl_2(dppm)]$ 、 $[PtCl_2(en)]$ 、 $[PtCl_2(NH_3)(PPh_3)]$ 、 $[PtCl_2(PPh_3)]$ 、
 $[Pt_2Cl_4(PPh_3)_2]$ 、 $[Pt(PPh_3)_4]$ 、 $[Pt(py)_4]Cl_2$ 、 $[Pt(SO_3)(H_2O)_3]$ 、 $[Pt(SO_3)(NH_3)_3]$ 等；

20

等が挙げられるが、特にこだわらず、前記の範囲の化合物が適用できる。

好ましくは、 $[RuCl_2(PPh_3)_3]$ 、 $[RuCl_2(PPh_3)_4]$ 、 $[Pd_2Cl_2(dppm)]$ 、 $[RhCl(CO)(PPh_3)_2]$ 、 $[RhCl(PPh_3)_3]$ 等の、5周期のVII族の金属元素(ルテニウム、ロジウム、パラジウム)と、塩素、臭素、沃素から選ばれる原子の陰イオン、第3級ホスフィン化合物からなる群より選ばれる配位子とを有する錯化合物である。

30

さらに重合性、操作性の観点から(d)は、水又は水溶性有機溶媒に溶解する錯化合物であることが好ましい。水溶性有機溶媒としては、前記の(d)を合成する際に用いられるものと同じものが挙げられる。

(d)及び(d1)の質量又は、単量体及び第一架橋剤の合計質量に基づいて、好ましくは(d)の量は0.005ppm~2.0質量%、(d1)の量が0.001ppm~1.0質量%であり、さらに好ましくは(d)の量が、0.01ppm~1.0質量%、(d1)の量が0.005ppm~0.5質量%、特に好ましくは(d)の量が、0.02ppm~0.6質量%、(d1)の量が0.01ppm~0.3質量%である。

40

(d)の量は0.005ppm~2質量%、(d1)の量が0.001ppm~1質量%であると、吸収性物品としての性能を発揮すると共に、該重合性モノマーの重合速度、重合率も十分となり、生産性が良好である。

(d)の水性重合液に対する溶解性が低い場合は、水溶性有機溶媒、界面活性剤等を併用して前記単量体の水性重合液に溶解又は分散させて重合を行うこともできる。

前記の方法で得られる吸水性樹脂(A)を、必要により含水ゲルの状態で前記の架橋剤(a-2)やイオン架橋を形成しうる多価金属化合物類(塩化カルシウム、硫酸マグネシウム、硫酸アルミニウム等)等と混練して更に架橋せしめることもできる。これにより比較的均一な架橋になり、高いゲル強度と、水可溶性成分量の少ない吸水性樹脂が製造できる。

50

このようにして得られる吸収性樹脂の含水ゲル状重合体を、乾燥後、粉碎し、さらに必要により粒度調整して得られる架橋重合体の表面近傍を架橋剤（第二架橋剤）で表面架橋した吸収性樹脂（A）とすることにより本発明の効果を更に向上させることができる。

乾燥する方法は、80～230の温度の熱風で乾燥する方法、100～230に加熱されたドラムドライヤー等の使用による薄膜乾燥法、（加熱）減圧乾燥法、凍結乾燥法、赤外線による乾燥法等、通常の方法でよい。粉碎方法についても特に限定はなく、ハンマー式粉碎機、衝撃式粉碎機、ロール式粉碎機、ジェット気流式粉碎機など通常の装置が使用できる。得られた粉碎物は、必要により篩別して粒度調整される。粉碎後の架橋重合体の形状については特に限定はなく、不定形破砕状、リン片状、パール状、米粒状、造粒状等が挙げられる。紙おむつ用途等での繊維状物とのからみが良く、繊維状物からの脱落の心配がないという点で、不定形破砕状が好ましい。

10

得られる粒子状の吸水性樹脂（A）は、必要により篩別して粒度調整される。得られた（A）の質量平均粒径は、好ましくは100～800 μm 、さらに好ましくは200～500 μm であり、100～850 μm の範囲の粒子が95質量%以上となるように粉碎したものをを用いることができる。微粒子の含有量は少ない方が好ましく、100 μm 以下の粒子の含有量が好ましくは3%以下、さらに好ましくは、150 μm 以下の粒子の含有量が3%以下である。質量平均粒子径は、吸水性樹脂の各粒度分布を横軸が粒子径、縦軸が質量基準の含有量の対数確率紙にプロットし、全体の質量の50%を占めるところの粒子径を求める方法による。

この吸水性樹脂（A）を表面架橋する方法としては、従来公知の方法、例えば、第二架橋剤（a-3）、水、有機溶媒の混合溶液を（A）と混合し、加熱反応させる方法が挙げられる。

20

（a-3）としては前記の（a-2）と同一であっても異なってもよいが、好ましくは（iii）のカルボキシル基等の酸基及び/又はその塩基と反応しうる官能基を少なくとも2個有する架橋剤であり、特に好ましくは比較的低い温度で表面架橋を行わせることができるという点で、エチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル化合物、ポリアミン系樹脂及びアジリジン化合物である。

（a-3）の使用量は、（a-1）（a-2）及び（a-3）の合計質量に基づいて、0.001～7.0質量%が好ましく、さらに好ましくは0.002～5.0質量%であり、特に好ましくは0.003～4.0質量%である。（a-3）の使用量が0.001質量%以上の場合は、表面架橋度も充分であり、荷重下における吸収量の向上効果も充分となる。一方、（a-3）の使用量が7.0質量%以下の場合は、表面の架橋度が過度とならず保水/保血量も低下しない。

30

表面架橋時の水の使用量は、吸水性樹脂（A）の質量に基づいて、好ましくは1～10%、さらに好ましくは2～7%である。水の使用量が1%以上の場合、（a-3）の吸水性樹脂（A）の粒子内部への浸透が充分となり、荷重下における吸収量、特に高い荷重下（例えば、60g/cm²）における吸収量の向上効果が良好となる。一方、水の使用量が10%以下の場合は、（a-3）の（A）の内部への浸透が過度とならず、荷重下における吸収量の向上は認められ、保水/保血量が大きく低下するという問題が生じない。

本発明において、水と併用して使用される有機溶媒の種類としては従来公知の親水性溶媒が使用可能であり、（a-3）の（A）の内部への浸透度合い、（a-3）の反応性等を考慮し、適宜選択することができる。好ましくは、メタノール、ジエチレングリコール等の水に溶解しうる親水性有機溶媒である。このような溶媒は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

40

溶媒の使用量は、溶媒の種類により種々変化させることができるが、（A）の質量に基づいて、好ましくは1～10%である。また、水に対する溶媒の比率についても任意に変化させることができ、好ましくは質量基準で20～80%、さらに好ましくは30～70%である。

（a-3）と水と溶媒との混合溶液を従来公知の方法で（a2）に添加混合し、加熱反応を行う。反応温度は、好ましくは80～200、さらに好ましくは、100～160

50

である。反応時間は、反応温度により変化させることができるが、好ましくは3～60分、さらに好ましくは5～40分である。

この様に表面架橋して得られる粒子状の吸水性樹脂(A)を更に同種の(a-3)あるいは異種の(a-3)で追加の表面架橋を施すことも可能である。

この様にして得られる粒子状の吸水性樹脂(A)は、必要により篩別して粒度調整される。得られた(A)の質量平均粒径は表面架橋前と殆ど変わらず、好ましくは100～800 μm 、さらに好ましくは200～500 μm であり、100～850 μm の範囲の粒子が95質量%以上となるように粉碎したものをを用いることができる。微粒子の含有量は少ない方が好ましく、100 μm 以下の粒子の含有量が好ましくは3%以下、さらに好ましくは、150 μm 以下の粒子の含有量が3%以下である。

このような表面架橋型の架橋共重合体は、常圧下だけでなく荷重下においても吸収性能に優れ、かつゲル強度も大きくなり好ましい。

本発明で用いられる平均粒子径が1～50nmの水不溶性非孔質球状単粒子(B)の平均粒子径は、好ましくは3～40nmであり、さらに好ましくは5～35nmであり、特に好ましくは10～30nmである。

平均粒子径が1nm未満では、得られる吸収剤の樹脂内部への液の拡散吸収速度が不良となる。また、50nmを超えても、得られる吸収剤の樹脂内部への液の拡散吸収速度が不良となる。平均粒子径は通常の方法、例えばBET法から得られる値からの計算、シアーズ法、レーザー法等で測定できる。

(B)は非孔質球状単粒子である。多孔質粒子では、拡散吸収速度が不良となる。また、形状は球状である。球状以外の形、例えば中空状、多孔質状、花弁状、凝集状、造粒状ではハンドリング面で問題が生じる。該(B)が球状であることは、例えば透過型電子顕微鏡(例えば日立社製H-7100FA型)を使用し、加速電圧100KVの条件で分散状態の粒子を観察することで判る。また、(B)は拡散吸収速度の向上の観点から好ましい比表面積があり、50～400 m^2/g である。さらに好ましくは75～350 m^2/g であり、特に好ましくは100～300 m^2/g である。比表面積はBET法、ブレン法等で測定できる。球状については、例えばBET法以外の測定法で求めた平均粒子径から単粒子球状であると仮定して比表面積を求め、この値とBET法で測定した比表面積を比較すると球状度がわかる。本願発明の粒子の平均粒子径から算出される比表面積(i)はBET法での比表面積(i_i)の測定値に近い。(i)の値は(i_i)の90～110%であるのが好ましい。

単粒子が凝集すると、凝集粒子の間に空間が生じ多孔質と同じ状態になり、平均粒子径が大きくなり、比表面積が小さくなる。従って、単粒子(一次粒子)と凝集粒子(二次粒子)の存在割合は平均粒子径と比表面積で管理できる。アエロジル200(日本アエロジル社製シリカ)は一次粒子は60nm以下であるが凝集して水に分散ないし可溶化しても一次粒子に分散せず、平均粒子径が通常100nm以上となるので本願では用いられない。このことは推察するに、粒子の製造法において乾燥工程で凝集した一次粒子は水に分散しても元の一次粒子に戻りにくいと思われる。一次粒子を使用前に乾燥しないことが重要である。

(B)の材質の種類は、平均粒子径が1～50nmであり、水に不溶性で且つ非孔質であれば特に限定はなく、有機系、無機系のいずれであってもよい。

有機系非孔質球状単粒子の例としては、例えば

(i)炭素原子のみからなる有機系非孔質球状単粒子；ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ-p-キシリレン、ポリブタジエン等、

(ii)炭素及び酸素原子からなる有機系非孔質球状単粒子；ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルエーテル、熱可塑性ポリエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンオキシド、ポリエポキシ、ポリアセタール、セルロース誘導体等、

(iii)窒素原子を含有する有機系非孔質球状単粒子；ポリアクリロニトリル、ポリアミド、熱可塑性ポリウレタン等、

10

20

30

40

50

(i v) その他の有機系非孔質球状単粒子 ; ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、フッ素樹脂、ポリスルホン等及びこれらの樹脂を構成する単量体を2種以上共重合して得られるものが挙げられる。好ましくは(i)である。また、含水ゲルを乾燥する際に有機系非孔質球状単粒子が溶融しないために乾燥温度以上の溶融温度をもつ必要がある。乾燥温度とのバランスであるが、有機系非孔質球状単粒子の溶融温度は通常130 以上であり、好ましくは150 以上である。

無機系非孔質球状単粒子としては、天然無機物及び合成無機物のいずれであってもよく、例えば酸化ケイ素、酸化アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウムなどの酸化物が挙げられる。また、これらは2種以上併用してもよく、あるいは2種以上が複合化されたものであってもよい。

10

これらのうちで好ましいものは、無機系非孔質球状単粒子であり、さらに好ましくは酸化ケイ素であり、特に好ましくは非結晶の酸化ケイ素である。

(B) を10質量%の水分散液又は水可溶化液として用いる場合におけるpHは、特に限定はないが、一次粒子のまま安定に存在させ、さらに二次凝集物を作らないと言う観点から、通常2 ~ 11であり、好ましくは2 . 5 ~ 10である。

吸水性樹脂(A) に対する非孔質球状単粒子(B) の量は、好ましくは0 . 01 ~ 5 . 0質量%であり、さらに好ましくは0 . 02 ~ 3 . 0質量%、特に好ましくは0 . 04 ~ 2 . 5質量%である。(B) の添加量が0 . 01%質量以上であると、樹脂内部への拡散吸収速度の向上効果がみられる。一方5 . 0%質量以下であると、拡散吸収速度の向上が図れると同時に、得られる吸収剤粒子の機械的強度が強い。更に得られる吸収剤の吸収倍率、保水/保血量及び加圧吸収量も低下しない。

20

(B) は(A) に混合される。(A) を製造する際の重合から乾燥前後いずれかの段階において配合されても良い。

(i) 乾燥前に配合する場合は、重合液に添加して重合させ、(A) の含水ゲル状重合体に(B) が配合された混合物としてもよく、重合後の含水ゲル状重合体に(B) を添加して混合物としてもよい。混合は後記の通常の混合装置でよく、混合温度は重合温度ないし室温であれば問題はない。混合時間は好ましくは30分ないし5時間である。

この場合、含水ゲル状態で非孔質球状単粒子が配合されるため、その後含水ゲル中の水分を蒸発させることにより、非孔質球状単粒子を樹脂内部に含有させる(内蔵させる)ことにより、樹脂内部への液の拡散吸収速度が向上する。

30

(i i) 乾燥後に(B) を配合すると、非孔質球状単粒子が(A) の粒子表面を覆うか、単なる両者の混合物として(A) と非孔質球状単粒子が離れて混在することとなる。この場合、(A) 同士が水を介して会合する現象を防ぐばかりか、水不溶分・水難溶分を含む被吸収液において、これらが(A) 表面を被覆し性能低下を起こす現象を防止する効果がある。これは、フィルターを用いる過する際、目詰まり防止のため、ろ過助剤を使用する原理と同様と考える。

(i) (i i) の方法を併用してもよい。これらの方法の内好ましくは(i i) の方法である。

(B) は単粒子の状態、すなわち非凝集の状態であり、(B) の水分散液、乳化物若しくは水可溶化状態物を(A) に混合するのが好ましい。特に好ましくは(B) の水可溶化状態物を(A) に混合する方法である。水可溶化は二次粒子を一次粒子に分散しやすいからである。可溶化状態とは、溶媒に不溶の物質が見かけ上溶けたように見える現象のことを指し、肉眼にて判断が可能である。可溶化状態にはコロイド状態も含まれる。可溶化状態は透過率で測定でき、透過率が80%以上が好ましく、90%以上がさらに好ましい。透過率は分光光度計で測定できる。水分散液又は水可溶化状態物は通常の混合装置で混合できるが、粒子が製造された時点から使用時まで乾燥状態にしないことが重要である。一旦乾燥した粒子は凝集粒子となり水にも再分散しにくいからである。固形分濃度は好ましくは1 ~ 50質量%であり、さらに好ましくは5 ~ 35質量%である。分散媒は水が好ましいが、必要に応じて水溶性溶媒(メタノール、エタノール等のアルコール、アセトン等のケトン、酢酸エチル等のエステル等)を水に対して70質量%以下で併用して用いてもよ

40

50

い。混合する方法としては、(B)の水可溶化状態物を(A)の乾燥粉末粒子と混合するか、(A)を重合後乾燥前に(B)の水可溶化状態物を添加し混合した後加熱乾燥する方法があげられるが、好ましくは前者である。第二架橋剤を用いて混合する場合は、水溶性単量体と第一架橋剤とを水溶液重合して得られる前記(A)の乾燥粉末粒子と(B)の水可溶化状態物及び第二架橋剤を同時に混合した後加熱乾燥するか、前記(A)の乾燥粉末粒子と第二架橋剤を混合し加熱乾燥した後(B)の水可溶化状態物を混合する方法があげられるが、好ましくは後者である。

また、前記(i)の方法である(A)の含水ゲルと(B)の混合物における含水率については特に限定されないが、好ましくは(A)の固形分に対し、2~10倍である。2倍以上であると混練時における均一性が大きく、得られる吸収剤の拡散吸収速度の向上効果も

10

良好である。10倍以下であると乾燥時間も短くてすみ経済的である。含水ゲル状態の(A)に(B)を配合し、均一混合させるための混合装置としては、従来から公知の装置を使用することが出来る。具体的な装置の例として、双腕型ニーダー、インターナルミキサー(パンバリーミキサー)、セルフクリーニング型ミキサー、ギアコンパウンダー、スクリュウ型押し出し機、スクリュウ型ニーダー、ミンチ機などが挙げられる。これらは複数個を組み合わせて使用することもできる。

(B)を添加した含水ゲル状混合物の乾燥温度は、通常60~230、好ましくは100~200、特に好ましくは105~180である。乾燥温度が60以上であると、乾燥時間が短く経済的であり、一方、230以下であると、副反応や樹脂の分解等も

20

生ぜず、吸収性能と拡散吸収速度の低下もない。含水ゲル状態の(A)と(B)との混合物を乾燥する装置は通常の装置でよく、例えば、ドラムドライヤー、平行流バンド乾燥機(トンネル乾燥機)、通気バンド乾燥機、噴出流(ノズルジェット)乾燥機、箱型熱風乾燥機、赤外線乾燥機などが挙げられる。特に熱源は限定されない。これらの乾燥機は複数個を組み合わせて使用することもできる。

本発明の(A)と(B)の混合物中に、必要により添加剤や増量剤として、残存モノマー低減剤(例えば、亜硫酸ナトリウム、過酸化水素など)、界面活性剤、抗菌剤(例えば、第4級アンモニウム塩化合物、クロルヘキシジン化合物、金属塩系抗菌剤など)、防腐剤、芳香剤、消臭剤、着色剤、酸化防止剤、及び(B)以外の微少フィルター等を添加することが出来る。添加量は(A)+(B)に対して好ましくは0.1~50質量%である。これらの添加剤は含水ゲル状混合物の乾燥中または乾燥後に添加することもできる。

30

界面活性剤としてはアニオン活性剤、非イオン活性剤、カチオン活性剤、両性活性剤、例えばUSP4331447号明細書に記載のものが挙げられ、これらの1種又は2種以上を併用してもよい。

アニオン性界面活性剤としては、炭素数8~24の炭化水素系エーテルカルボン酸またはその塩[オキシエチレン(重合度=1~100)ラウリルエーテル酢酸ナトリウム、オキシエチレン(重合度=1~100)ラウリルスルホコハク酸2ナトリウム等]、炭素数8~24の炭化水素系硫酸エステル塩[ラウリル硫酸ナトリウム、オキシエチレン(重合度=1~100)ラウリル硫酸ナトリウム、オキシエチレン(重合度=1~100)ラウリル硫酸トリエタノールアミン、オキシエチレン(重合度=1~100)ヤシ油脂肪酸モノエタノールアミド硫酸ナトリウム]、炭素数8~24の炭化水素系スルホン酸塩[ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等]及び炭素数8~24の炭化水素系リン酸エステル塩[ラウリルリン酸ナトリウム、オキシエチレン(重合度=1~100)ラウリルエーテルリン酸ナトリウム等]、脂肪酸塩[ラウリン酸ナトリウム、ラウリン酸トリエタノールアミン等]、アシル化アミノ酸塩[ヤシ油脂肪酸メチルタウリンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシンナトリウム、ヤシ油脂肪酸サルコシントリエタノールアミン、N-ヤシ油脂肪酸アシル-L-グルタミン酸ナトリウム、ラウロイルメチル-L-アラニンナトリウム等]、その他[スルホコハク酸オキシエチレン(重合度=1~100)ラウロイルエタノールアミド2ナトリウム等]等が挙げられる。

40

ノニオン性界面活性剤としては、具体的には例えば脂肪族系アルコール(炭素数8~24

50

) アルキレンオキサイド (炭素数 2 ~ 8) 付加物 (重合度 = 1 ~ 100) [ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加 (重合度 = 20) 物、オレイルアルコールエチレンオキサイド付加 (重合度 = 10) 物、マッコールアルコールエチレンオキサイド付加 (重合度 = 35) 物等]、オキシアルキレン (炭素数 2 ~ 8、重合度 = 1 ~ 100) 高級脂肪酸 (炭素数 8 ~ 24) エステル [モノステアリン酸ポリエチレングリコール (重合度 = 20)、ジステアリン酸ポリエチレングリコール (重合度 = 30) 等]、多価 (2 価 ~ 10 価またはそれ以上) アルコール脂肪酸 (炭素数 8 ~ 24) エステル [モノステアリン酸グリセリン、モノステアリン酸エチレングリコール、ソルビタンラウリン酸 (モノ/ジ) エステル、ソルビタンパルミチン酸 (モノ/ジ) エステル、ソルビタンステアリン酸 (モノ/ジ) エステル、ソルビタンオレイン酸 (モノ/ジ) エステル、ソルビタンヤシ油 (モノ/ジ) エステル等]、ポリオキシアルキレン (炭素数 2 ~ 8、重合度 = 1 ~ 100) 多価 (2 価 ~ 10 価またはそれ以上) アルコール高級脂肪酸 (炭素数 8 ~ 24) エステル [ポリオキシエチレン (重合度 = 10) ソルビタンラウリン酸 (モノ/ジ) エステル、ポリオキシエチレン (重合度 = 20) ソルビタンパルミチン酸 (モノ/ジ) エステル、ポリオキシエチレン (重合度 = 15) ソルビタンステアリン酸 (モノ/ジ) エステル、ポリオキシエチレン (重合度 = 10) ソルビタンオレイン酸 (モノ/ジ) エステル、ポリオキシエチレン (重合度 = 25) ラウリン酸 (モノ/ジ) エステル、ポリオキシエチレン (重合度 = 50) ステアリン酸 (モノ/ジ) エステル、ポリオキシエチレン (重合度 = 18) オレイン酸 (モノ/ジ) エステル、ソルビタン、ポリオキシエチレン (重合度 = 50) ジオレイン酸メチルグルコシド等]、脂肪酸アルカノールアミド [1 : 1 型ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、1 : 1 型ラウリン酸ジエタノールアミド等]、ポリオキシアルキレン (炭素数 2 ~ 8、重合度 = 1 ~ 100) アルキル (炭素数 1 ~ 22) フェニルエーテル (ポリオキシエチレン (重合度 = 20) ノニルフェニルエーテル等)、ポリオキシアルキレン (炭素数 2 ~ 8、重合度 = 1 ~ 100) アルキル (炭素数 8 ~ 24) アミノエーテルおよびアルキル (炭素数 8 ~ 24) ジアルキル (炭素数 1 ~ 6) アミノオキシド [ラウリルジメチルアミノオキシド等]、ポリジメチルシロキサンエチレンオキサイド付加物、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックポリマー (重量平均分子量 = 150 ~ 10000) 等が挙げられる。

10

20

カチオン性界面活性剤としては、第 4 級アンモニウム塩型 [塩化ステアリルトリメチルアンモニウム、塩化ベヘニルトリメチルアンモニウム、塩化ジステアリルジメチルアンモニウム、エチル硫酸ラノリン脂肪酸アミノプロピルエチルジメチルアンモニウム等]、アミン塩型 [ステアリン酸ジエチルアミノエチルアミド乳酸塩、ジラウリルアミン塩酸塩、オレイルアミン乳酸塩等] 等が挙げられる。

30

両性界面活性剤としては、ベタイン型両性界面活性剤 [ヤシ油脂肪酸アミドプロピルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、2 - アルキル - N - カルボキシメチル - N - ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、ラウリルヒドロキシルホベタイン、ラウロイルアミドエチルヒドロキシエチルカルボキシメチルベタインヒドロキシプロピルリン酸ナトリウム等]、アミノ酸型両性界面活性剤 [- ラウリルアミノプロピオン酸ナトリウム等] が挙げられる。

40

酸化防止剤としては、トリエチレングリコール - ビス - [3 - (3 - t - ブチル - 5 - メチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、1, 6 - ヘキサンジオール - ビス [3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート]、オクタデシル - 3 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシフェニル) プロピオネート、3, 5 - ジ - t - ブチル - 4 - ヒドロキシベンジルフォスフォネート - ジエチルエステル等のヒンダードフェノール系酸化防止剤; n - ブチルアミン、トリエチルアミン、ジエチルアミノメチルメタクリレート等のアミン系酸化防止剤等が挙げられる。

紫外線吸収剤としては、2 - (5 - メチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - ブチル - 2 - ヒドロキシフェニル) - 5 - クロロベンゾトリアゾール、2 - (3, 5 - ジ - t - アミル - 2 - ヒドロキシフェニル) ベンゾトリアゾール等の

50

ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤；2-(4,6-ジフェニル-1,3,5-トリアジン-2-イル)-5-[(ヘキシル)オキシ]-フェノール等のトリアジン系紫外線吸収剤；2-ヒドロキシ-4-n-オクチルオキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系紫外線吸収剤；2-エトキシ-2'-エチルオキサリク酸ビスアニリド等の蓚酸アニリド系紫外線吸収剤等、及びこれらの2種以上の併用が挙げられる。

無機質粉末としては、炭酸カルシウム、カオリン、タルク、マイカ、ベントナイト、クレー、セリサイト、アスベスト、ガラス繊維、炭素繊維、ガラス粉、ガラスバルーン、シラスバルーン、石炭粉、金属粉末、セラミック粉末、シリカ、ゼオライト、スレート粉等が挙げられる。形態は任意でよく、平均粒子径は好ましくは0.1ミクロンから1mmである。

10

顔料としては、例えばカーボンブラック、酸化チタン、赤色酸化鉄、鉛丹、パラレッド、紺青等が挙げられる。

有機質繊維状物としては、天然繊維〔セルロース系のもの(木綿、オガクズ、ワラ等)及びその他、草炭、羊毛、マイクロフィブリル、バクテリアセルロース等〕、人造繊維(レーヨン、アセテート等のセルロース系等)、合成繊維(ポリアミド、ポリエステル、アクリル等)、パルプ〔メカニカルパルプ(丸太からの碎木パルプ、アスブルンド法碎木パルプ等)、ケミカルパルプ(亜硫酸パルプ、ソーダパルプ、硫酸塩パルプ、硝酸パルプ、塩素パルプ等)、セミケミカルパルプ、再生パルプ(たとえばパルプを一旦製紙して作った紙の機械的破碎又は粉砕物、又は故紙の機械的破碎または粉砕物である再生故紙パルプ等)〕等が挙げられる。

20

本発明の吸収剤は、牛血(クエン酸3.8%含有:ヘマト値=20容量%)に対する拡散吸収速度を25~65ml/g、好ましくは28~60ml/gとすることにより、紙おむつ、ナプキン等の衛生用品に使用した場合、ドライ感の向上や漏れの低減に効果的である。また、表面架橋して得られる本発明の吸収剤は初期加圧吸収量が向上し、牛血に対する拡散吸収速度を25~65ml/g、好ましくは28~60ml/g、且つ牛血に対する初期加圧吸収量を18~40g/g、好ましくは25~40g/gとすることにより、紙おむつ、ナプキンなどの衛生用品に使用した場合、ドライ感が更に向上し、漏れも更に減少できてより効果的である。また、生理食塩水については、拡散吸収速度、初期加圧吸収量、保水量にも優れる。尚、使用する牛血のヘマト値は生理食塩水又は血漿をもちいて合わせる事ができる。又、使用する牛血によっては、数値が多少異なる場合があるが、吸収剤の優劣の判断は可能である。

30

(吸収性構造物、吸収性物品)

本発明の吸収剤(C)は拡散吸収速度及び吸収量等の吸収特性が格段に優れ、各種の吸収性構造物(F)や吸収性物品に適用することにより、吸収性能に優れた物品が得られる。吸収性構造物(F)に本発明の吸水剤(C)を適用する方法としては、例えば(C)と繊維状物(E)とのマトリックスから構成されたものであり、例えば、

(1)層状に配置されたパルプ、熱融着性繊維等からなる繊維状物の層の間に(C)を散粒する；

(2)パルプ、熱融着性繊維等からなる繊維状物と(C)を混合する；

(3)二枚以上の吸水紙や不織布で、必要により繊維状物と共に(C)をサンドイッチする等の方法で作られる吸収性構造物が挙げられる。

40

(E)としては、例えば各種フラッフパルプや綿状パルプ等、従来から吸収性物品に使用されている繊維状物が挙げられ、原料(針葉樹、広葉樹等)、製造方法〔ケミカルパルプ、セミケミカルパルプ、ケミサーモメカニカルパルプ(CTMP)等〕、漂白方法等については特に限定されない。

また、繊維状物としては前記の有機質繊維状物の他に、必要により水に膨潤しない合成繊維も単独あるいは上記のフラッフパルプや綿状パルプ等と併用して使用できる。合成繊維の例としては、ポリオレフィン系繊維(例えば、ポリエチレン系繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリエステル系繊維(例えば、ポリエチレンテレフタレート繊維)、ポリオレフィン・ポリエステル複合繊維、ポリアミド系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維等が挙げら

50

れる。

(E)の長さ、太さについては特に限定されず通常、長さは1～200mm、太さは0.1～100デニールの範囲が好適である。形状についても繊維状であれば特に限定されず、ウェブ状、細い円筒状、裁断されたスプリットヤーン状、ステープル状、フィラメント状等が例示される。

吸収性構造物(F)に対する本発明の吸収剤(C)の添加量は吸収性構造物の種類やサイズ、目標とする吸収性能に応じて種々変化させることができるが、好ましくは(C)の量が(F)の質量に対して好ましくは30～95重量%であり、さらに好ましくは40～95重量%である。

本発明の吸収性物品として好ましくは吸収性構造物(F)、液体透過性シート、通気性バックシートを備える吸収性物品であり、さらに好ましくは衛生用品としての吸収性物品である。衛生用品としては、例えば、紙おむつ(子供用紙おむつ、大人用紙おむつ等)、ナプキン(生理用ナプキン等)、紙タオル、パッド(失禁者用パッド、手術用アンダーパッド等)、ペットシート(ペット尿吸収シート)等が挙げられる。好ましくは、ナプキン、紙おむつである。

実施例

以下、実施例と比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、得られた吸収剤の拡散吸収速度、初期加圧吸収量、加圧吸収量および保水量は下記の方法で測定した。以下、特に定めない限り、%は質量%を示す。

[拡散吸収速度の測定法]

JIS標準フルイで30～60メッシュの粒度に調整した吸収剤0.10gを試料として用意する。

図1に示す装置を水平な台上にセットする。なお、空気の流入口である細管5の位置と平板6の上部面とが水平であることを確認する。

ビュレット最下部のコック1と横穴のコック2を閉じ、牛血(3.8%クエン酸含有:ヘマト値=20容量%:東和純薬製)をビュレット上部からビュレット4の中に入れる。次にビュレット最上部をゴム栓3で閉じ、最下部のコック1および横穴のコック2を開く前に、ビュレット中の牛血の容量を示す目盛りを読んでおく。3mmの穴のあいた平板6の穴の上に63 μ mの目開きの平織りナイロンメッシュ(5cm \times 5cm)7を敷き、その上に試料8を0.10gのせる。試料をのせると吸収が始まるが、この時点から計測を開始し、2分後の吸収量をビュレットの目盛りを読みとることによって測定する。吸血されて減量したビュレット内の牛血の容量の10倍値を拡散吸収量とする。

[初期加圧吸収量及び加圧吸収量の測定法]

250メッシュのナイロン網を底面に貼った円筒型プラスチックチューブ(内径30mm、高さ60mm)内に、JIS標準フルイで30～60メッシュの粒度に調整した吸収剤試料0.10g入れて平坦に均す。この吸収剤の上に20g/cm²の荷重となる外径30mmの分銅を乗せる。牛血60mlの入ったシャーレ(直径12cm)の中央に、吸収剤の入ったプラスチックチューブをナイロン網側を下面にして静置する。吸収剤が牛血を吸収して増加した質量を10分後および60分後に測定する。5分後の増加重量の10倍値を牛血に対する初期加圧吸収量、60分後の増加重量の10倍値を牛血に対する加圧吸収量とする

[保血量の測定法]

250メッシュのナイロン網で作成したティーバッグ(縦20cm、横10cm)に、JIS標準フルイで30～60メッシュの粒度に調整した吸収剤試料1.00gを入れ、牛血500ml中に60分間浸漬して吸収させた後、15分間吊して水切りしてから、さらに遠心脱水機にて150Gの遠心力で90秒間遠心脱水し、増加質量を測定して牛血に対する保血量とする。

実施例1

容量1リットルのガラス製反応容器にアクリル酸ナトリウム77g、アクリル酸22.8g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.2g、脱イオン水395g及びジクロロ

トリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウム0.001gを仕込み、攪拌、混合しながら内容物の温度を3に保った。

内容物に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素の1%水溶液1g、アスコルビン酸の0.2%水溶液1.2gおよび2,2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドの2%水溶液2.8gを添加・混合して重合を開始させ、約5時間重合することにより含水ゲル状吸水性樹脂(A1)を得た。(A1)をインターナルミキサーで2~5mmの大きさに細断後、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.1gと非孔質球状の非結晶酸化ケイ素のコロイド水溶液であるクラリアントジャパン株式会社製クレボゾール30H25(10%水分散液のpH=2.5、平均粒子径=25nm、比表面積=120m²/g、固形分30%) (B1)を1g添加し、さらにインターナルミキサーで均一に混合した後、150、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機(井上金属工業製)で乾燥した。

得られた乾燥物を粉碎し、20~100メッシュの粒度に調整して吸収剤(1)を得た。この吸収剤(1)の性能評価結果を表1に示す。

実施例2

実施例1で得た含水ゲル状吸水性樹脂(A1)をインターナルミキサーで2~5mmの大きさに細断後、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.1gを添加し、さらにインターナルミキサーで均一に混合した後、150、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機(井上金属工業製)で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、20~100メッシュの粒度に調整した。次に(B1)を1g添加し、さらにインターナルミキサーで均一に混合した後、20~100メッシュの粒度に調整して吸収剤(2)を得た。この吸収剤(2)の性能評価結果を表1に示す。

実施例3、4

実施例2において、(B1)の添加量1gに替えて0.5g又は3gを用いる以外は実施例1と同様にして表面架橋型の吸収剤(3)および吸収剤(4)を得た。これらの性能評価結果を表1に示す。

実施例5、6

実施例2において、(B1)に代えて、下記の非孔質球状単粒子(B2)又は(B3)を同量使用する以外は実施例2と同様にして吸収剤(5)及び吸収剤(6)を得た。これらの吸収剤の性能評価結果を表1に示す。

(B2): クラリアントジャパン株式会社製クレボゾール30CAL25

(10%水分散液のpH=4.0、平均粒子径=25nm、
比表面積=200m²/g、固形分30%)

(B3): クラリアントジャパン株式会社製クレボゾール30R9

(10%水分散液のpH=10.7、平均粒子径=9nm、
比表面積=300m²/g、固形分30%)

実施例7、8

実施例2において、ジクロロトリス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムに代えて、クロロトリス(トリフェニルホスフィン)ロジウム又はジクロロテトラキス(トリフェニルホスフィン)ルテニウムを同量使用する以外は実施例2と同様にして吸収剤(7)及び吸収剤(8)を得た。これらの吸収剤の性能評価結果を表1に示す。

実施例9

容量1リットルのガラス製反応容器にアクリル酸81.75g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.25g及び脱イオン水341gを仕込み、攪拌、混合しながら内容物の温度を3に保った。

内容物に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素の1%水溶液1g、アスコルビン酸の0.2%水溶液1.2gおよび2,2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドの2%水溶液2.8gを添加・混合して重合を開始させ、約5時間重合することにより酸型の含水ゲル状重合体を得た。

この含水ゲル状重合体をインターナルミキサーで2~5mmの大きさに細断しながら、3

10

20

30

40

50

0%水酸化ナトリウム水溶液109.1gを添加して混練することによりカルボン酸基の72モル%が中和された含水ゲル状吸水性樹脂(A2)を得た。

実施例1と同量の(B1)を含水ゲル状吸水性樹脂(A2)に添加して均一に混合した後、150、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。

得られた乾燥物を粉碎して20~100メッシュの粒度に調整して吸収剤を得た。この吸収剤100gを高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの1%水/メタノール混合溶液(水/メタノール=30/70)を2g加えて混合し、140で30分間加熱架橋することにより吸収剤(9)を得た。吸収剤(9)の性能評価結果を表1に示す。

比較例1

実施例1で得た含水ゲル状吸水性樹脂(A1)をインターナルミキサーで2~5mmの大きさに細断後、実施例1と同量の(B1)を添加して混合し、次いで実施例1と同様に20~100メッシュの粒度の吸収剤を得た。この吸収剤100gを高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの1%水/メタノール混合溶液(水/メタノール=30/70)を2g加えて混合した後、140で30分間加熱架橋することにより表面架橋型の吸収剤(a)を得た。この吸収剤(a)の性能評価結果を表1に示す。

比較例2

容量1リットルのガラス製反応容器にアクリル酸ナトリウム77g、アクリル酸22.75g、N,N'-メチレンビスアクリルアミド0.25g、脱イオン水329.3g及びジクロロ(トリストリフェニルホスフィン)ルテニウムを仕込み、攪拌、混合しながら(B1)を1g添加して内容物の温度を3に保った。

内容物に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、過酸化水素の1%水溶液1g、アスコルビン酸の0.2%水溶液1.2gおよび2,2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライドの2%水溶液2.8gを添加・混合して重合を開始させ、約5時間重合することにより(B1)を含有した含水ゲル状吸水性樹脂(AB1)を得た。

(AB1)をインターナルミキサーで2~5mmの大きさに細断した後、150、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、20~100メッシュの粒度に調整して吸収剤を得た。この吸収剤100gを高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの1%水/メタノール混合溶液(水/メタノール=30/70)を2g加えて混合し、140で30分間加熱架橋することにより吸収剤(b)を得た。吸収剤(b)の性能評価結果を表1に示す。

比較例3

実施例1で得られた含水ゲル状吸水性樹脂(A1)をインターナルミキサーで2~5mmの大きさに細断後、エチレングリコールジグリシジルエーテルを0.1g添加し、さらにインターナルミキサーで均一に混合した後、150、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。

得られた乾燥物を粉碎し、20~100メッシュの粒度に調整することにより比較の吸収剤(c)を得た。この比較の吸収剤(c)の評価結果を表1に示す。

比較例4

実施例1で得られた含水ゲル状吸水性樹脂(A1)をインターナルミキサーで2~5mmの大きさに細断後、150、風速2.0m/秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、20~100メッシュの粒度に調整して吸収剤を得た。この吸収剤100gを高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの10%水/メタノール混合溶液(水/メタノール=30/70)を2g加えて混合した後、140で30分間加熱架橋することで表面架橋型の比較の吸収剤(d)を得た。この比較の吸収剤(d)の性能評価結果を表1に示す。

比較例5

実施例1で得られた含水ゲル状吸水性樹脂(A1)をインターナルミキサーで2~5mmの大きさに細断後、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.1gと日本アエロジル株式会社製AEROSIL200(平均粒子径220nm一次粒子径12nm非表面積2

10

20

30

40

50

0.0 m² / g) (比較 B 1) の 3% 水分散液を 10 g 添加し、さらにインターナルミキサーで均一に混合した後、150、風速 2.0 m / 秒の条件の通気型バンド乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉砕し、20 ~ 100 メッシュの粒度に調整して吸収剤を得た。この吸収剤 100 g を高速攪拌しながらエチレングリコールジグリシジルエーテルの 1% 水 / メタノール混合溶液 (水 / メタノール = 30 / 70) を 2 g 加えて混合した後、140 で 30 分間加熱架橋することにより表面架橋型の吸収剤 (e) を得た。この吸収剤 (e) の性能評価結果を表 1 に示す。

比較例 6

実施例 1 で得た含水ゲル状吸水性樹脂 (A 1) をインターナルミキサーで 2 ~ 5 mm の大きさに細断後、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.1 g を添加し、さらにインターナルミキサーで均一に混合した後、150、風速 2.0 m / 秒の条件の通気型バンド乾燥機 (井上金属工業社製) で乾燥した。次に (比較 B 1) を 0.3 g 添加し、さらにインターナルミキサーで均一に混合した後、20 ~ 100 メッシュの粒度に調整して吸収剤 (f) を得た。この吸収剤 (f) の性能評価結果を表 1 に示す。

結果を表 1 に示す。

表 1

	吸収剤	拡散 吸収速度 (ml / g)	初期 加圧吸収量 (g / g)	加圧 吸収量 (g / g)	保血量 (g / g)
実施例 1	1	29	24	32	44
実施例 2	2	31	26	34	46
実施例 3	3	30	25	33	45
実施例 4	4	32	27	35	47
実施例 5	5	32	26	34	47
実施例 6	6	30	26	33	45
実施例 7	7	29	24	33	42
実施例 8	8	29	24	32	41
実施例 9	9	29	24	32	40
比較例 1	a	29	24	32	40
比較例 2	b	29	23	32	40
比較例 3	c	24	17	27	30
比較例 4	d	22	17	29	34
比較例 5	e	25	20	30	36
比較例 6	f	23	17	28	36

10

20

30

産業上の利用可能性

本発明の吸収剤は、経血、大便等の水不溶分・水難溶分を含む被吸収液においても以下の効果を奏する。

40

1 拡散吸収速度が速く、初期加圧吸収量（加圧下における吸収速度を表す）にも優れることから、例えば衛生用品の吸収剤として使用した際、初期ドライ感の向上やモレの減少といった効果を発揮する。

2 保水 / 保血量及び加圧吸収量にも優れる。

3 平均粒子径が 1 ~ 50 nm の水不溶性非孔質球状単粒子であることから、粉体のハンドリング性に優れる。且つ微粒子の造粒物のように、機械的剪断力や摩擦によって粒子が壊れて微粒子を発生することがほとんどない。

4 平均粒子径が 1 ~ 50 nm の水不溶性非孔質球状単粒子であることから、パルプ等の繊維状物と混合して吸収体とした場合、振動等の外力が加わっても繊維状物からの脱離がほとんどない。

50

5 熱分解型の発泡剤による改善とは異なり、加熱乾燥時にラジカル等の生成がないことから、製造工程中に性能劣化を生じることがなく、拡散吸収速度と吸収性能に優れるだけでなく、水可溶性成分量の少ない吸収剤が得られる。

6 吸水性樹脂の重合中、あるいは重合後から乾燥後までのいずれかの段階で非孔質球状単粒子を混合するという簡単な方法で、拡散吸収速度の改善を計ることができる。本発明の吸収性物品の用途は好ましくは前記の衛生用品である。また、衛生用品のみならず、携帯トイレの尿ゲル化剤、青果物等の鮮度保持剤、肉類、魚介類のドリップ吸収剤、保冷剤、使い捨てカイロ、電池用ゲル化剤、植物や土壌等の保水剤、結露防止剤、止水剤やパッキング材、人口雪等、種々の用途にも有用である。

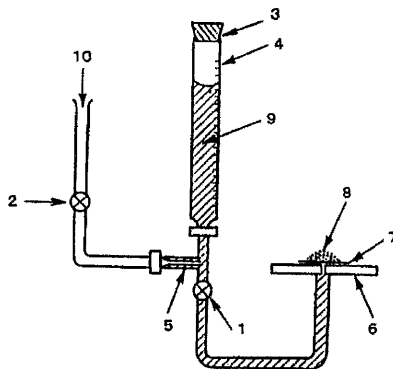
【図面の簡単な説明】

図1は、本発明の拡散吸収速度測定機器を表した図である。
符号の説明は下記のとおりである。

- 1 . コック
- 2 . コック
- 3 . ゴム栓
- 4 . ビュレット
- 5 . 細管
- 6 . 穴のあいた平板
- 7 . ナイロンメッシュ
- 8 . 試料
- 9 . 牛血
- 10 . 大気圧

【図1】

図 1



フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
B 0 1 D	15/08	(2006.01)	A 4 1 B	13/02	D
A 6 1 F	5/44	(2006.01)	B 0 1 D	15/08	
G 0 1 N	33/543	(2006.01)	A 6 1 F	5/44	H
G 0 1 N	33/545	(2006.01)	G 0 1 N	33/543	5 2 1
			G 0 1 N	33/545	A
			G 0 1 N	33/545	B

審査官 澤田 浩平

- (56)参考文献 特開平04 - 256435 (JP, A)
 特開2001 - 098008 (JP, A)
 特開平10 - 251308 (JP, A)
 国際公開第96 / 017884 (WO, A1)
 特開平11 - 286611 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 20/26
 A61F 13/15
 A61F 13/49
 A61F 13/53
 A61L 15/60
 B01D 15/08
 A61F 5/44
 G01N 33/543
 G01N 33/545