

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年6月30日(30.06.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/104374 A1

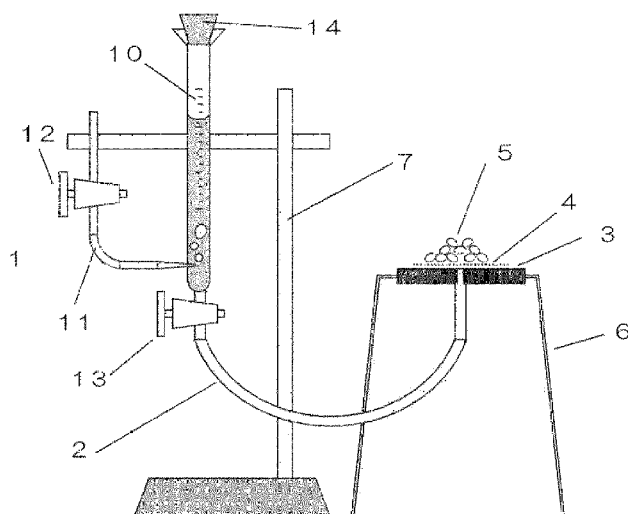
- (51) 国際特許分類:
C08L 101/14 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08F 2/32 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
C08F 4/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/085532
- (22) 国際出願日: 2015年12月18日(18.12.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-263245 2014年12月25日(25.12.2014) JP
- (71) 出願人: 住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP). ユニ・チャーム株式会社(UNICHARM CORPORATION) [JP/JP]; 〒7990111 愛媛県四国中央市金生町下分182番地 Ehime (JP).
- (72) 発明者: 横山 秀樹(YOKOYAMA, Hideki); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 鄙山 鉄博(HINAYAMA, Tetsuhiro); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 鮫島 睦, 外(SAMEJIMA, Mutsumi et al.); 〒5300017 大阪府大阪市北区角田町8番1号梅田阪急ビルオフィスタワー青山特許事務所 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロパ (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ユーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

(54) Title: WATER-ABSORBENT RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂組成物

[図1]



(57) Abstract: A water-absorbent resin composition having characteristics (A)-(D) and including: a water-absorbent resin obtained by polymerizing a water-soluble ethylenic unsaturated monomer in the presence of an azo polymerization initiator; and a moisture accelerant. (A) a physiological saline retention of 38-44 g/g; (B) a five-minute value under no pressure DW of at least 50 mL/g; (C) a 60-minute value under no pressure DW of at least 60 mL/g; and (D) a physiological saline passage speed of at least 5 g/min.

(57) 要約: 水溶性エチレン性不飽和単量体をアゾ系重合開始剤存在下で重合させることにより得られる吸水性樹脂と、湿潤促進剤を含む吸水性樹脂組成物であって、以下(A)～(D)の性能を満たす吸水性樹脂組成物。(A)生理食塩水保水能が、38～44 g/g (B)無加圧DWの5分値が、50 mL/g以上 (C)無加圧DWの60分値が、60 mL/g以上 (D)生理食塩水通液速度が、5 g/分以上

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂組成物に関する。更に詳しくは、優れた吸水性能、即ち高い保水性能、高い液体吸引性能を有し、かつ通液性にも優れる吸水性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッド等の衛生材料における吸収性物品は、身体に接触する側に配された液体透過性シートと、身体に接触する側の反対側に配された液体不透過性シートとの間に、吸収体が保持された構造を有している。また、吸収体は、体から排泄される尿や血液等の水性液体を吸収して保持する性質を有し、通常、吸水性樹脂と親水性繊維を主成分として構成されている。

[0003] 吸水性樹脂は、近年、紙おむつや生理用品等の衛生材料、保水剤や土壌改良剤等の農園芸材料、止水剤や結露防止剤等の工業資材等、種々の吸収性物品の分野で広く使用されている。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おり、例えば、アクリル酸部分中和物重合体の架橋物、デンプン-アクリル酸塩グラフト共重合体の架橋物、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体の架橋物、無水マレイン酸グラフトポリビニルアルコールの架橋物、架橋イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物又はこれらの架橋体、カルボキシメチルセルロース架橋体、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸の共重合架橋体、エチレンオキサイド重合架橋体、アリルアミン重合架橋体、エチレンイミン重合架橋体等が挙げられる。

[0004] 最近の衛生材料の分野の吸収性物品においては、使用時の快適性や携行時の利便性を高めるために、それに用いられる吸収体を薄型にする傾向にある

。吸収体を薄型にするには、吸収体中の嵩高いパルプの使用比率を減らし、代わりに吸水性樹脂の使用比率を増やす方法、吸水性樹脂の吸水性能（保水能や荷重下での吸水能）を高める方法等が挙げられる。

[0005] 一方、吸水性樹脂の中でもよく利用されている水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体からなる吸水性樹脂においては、高い吸水性能を達成するために、例えば、架橋密度を下げるという手段が採られる。水溶性エチレン性不飽和単量体を重合する際に添加される化合物として、重合反応の制御のしやすさ等の観点から、一般的には、過硫酸塩を用いて製造されることが多い。しかし同時に、過硫酸塩は重合反応時に自己架橋を促進するため、樹脂内部の架橋密度が高くなりやすく、高い吸水性能をもつ吸水性樹脂が得られにくい傾向にある。この改良のため、自己架橋を促進しやすい過硫酸塩に代えて、水溶性アゾ系ラジカル開始剤を用いる方法（特許文献 1 参照）が提案されている。

[0006] しかしながら、吸収体を薄型にするために、嵩高い親水性繊維を減らして、その分の吸収量を補うために吸水性樹脂の保水能等の吸水性能を高める必要がある。しかしながら、吸水性樹脂の保水能等の吸水性能を高めると、吸水後の膨潤ゲルがゲルブロッキングを起こしやすいために、吸収体や吸収性物品において液体がスムーズに吸収されにくくなったり、吸収後の尿や体液の戻り量が増加する問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開 2006-176570 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、従来になく薄型にされた吸収体に用いられた時にも、排尿時の液漏れ頻度や液の逆戻り量を著しく低減することができる吸水性樹脂組成物を提供することを課題とする。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、前記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、アゾ系重合開始剤を用いて重合した吸水性樹脂と湿潤促進剤とからなる吸水性樹脂組成物が、保水能、無加圧DW (Demand Wettability) 及び通液速度において極めて優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。なお、無加圧DWとは、吸水性樹脂組成物の静的な状態での液体の吸引性能を示す指標であり、後述する測定方法により測定される値である。

[0010] 即ち、本発明は下記に示す吸水性樹脂組成物を提供するものである。

〔1〕水溶性エチレン性不飽和単量体をアゾ系重合開始剤存在下で重合させることにより得られる吸水性樹脂と、湿潤促進剤とを含む吸水性樹脂組成物であって、以下(A)～(D)の性能を満たす吸水性樹脂組成物。

(A) 生理食塩水保水能が、38～44 g/g

(B) 無加圧DWの5分値が、50 mL/g以上

(C) 無加圧DWの60分値が、60 mL/g以上

(D) 生理食塩水通液速度が、5 g/分以上

〔2〕アゾ系開始剤が、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、及び2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物からなる群より選ばれる少なくとも1種である、〔1〕に記載の吸水性樹脂組成物。

〔3〕吸水性樹脂が逆相懸濁重合法により得られるものである、〔1〕または〔2〕に記載の吸水性樹脂組成物。

〔4〕湿潤促進剤が二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミ、カオリン、タルク、ベントナイト、及びゼオライトからなる群から選ばれる少なくとも1種である、〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の吸水性樹脂組成物。

〔5〕湿潤促進剤の含有量が、吸水性樹脂100質量部に対して、0.1～3質量部である、〔1〕～〔4〕のいずれかに記載の吸水性樹脂組成物。

〔６〕吸水性樹脂は疎水性物質を含有する、〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の吸水性樹脂組成物。

発明の効果

[0011] 本発明の吸水性樹脂組成物を用いれば、吸収性物品に用いられる吸収体において、吸水性樹脂組成物及び親水性繊維の含有量を少なくしても十分な水性液体の吸液量を有するため、吸収体及びそれを用いた吸収性物品の薄型化が可能である。特に親水性繊維の使用比率が極めて少ない、いわゆるパルプレス吸収体に好適に用いることができ、それを用いた吸収性物品は、極めて薄いにもかかわらず、液漏れの頻度が少なく、かつ吸液後のドライ感が高いため、使用者にとって快適な環境を提供する。したがって、本発明の吸水性樹脂組成物は、薄型化が望まれる吸収性物品、例えば、紙おむつ、失禁パッド、生理用ナプキン、母乳パッド等の使い捨て衛生材料、特に紙おむつに好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]吸水性樹脂組成物の無加圧DWの測定に使用した測定装置の概略図である。

[図2]吸水性樹脂組成物の通液速度の測定に使用した測定装置の概略図である。

[図3]吸収体の浸透時間及び液戻り量の測定に使用した測定装置の概略図である。

発明を実施するための形態

[0013] 吸水性樹脂は、通常、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させた後、架橋することにより得られる。水溶性エチレン性不飽和単量体は、重合用として通常用いられているものであればよい。

[0014] 本発明において用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸(本明細書においては「アクリ」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。)、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸及びその塩；(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；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2－(メタ)アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸、2－(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸及びそれらの塩等のスルホン酸系単量体等が挙げられる。これらの水溶性エチレン性不飽和単量体は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0015] 前記水溶性エチレン性不飽和単量体のなかでも、工業的に入手が容易である点から、(メタ)アクリル酸及びその塩、(メタ)アクリルアミド、N，N－ジメチル(メタ)アクリルアミドが好適に用いられる。さらに、得られる吸水性樹脂の吸水性能が高いという観点から、(メタ)アクリル酸及びその塩がより好適に用いられる。前記(メタ)アクリル酸及びその塩に、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、前記(メタ)アクリル酸及びその塩は、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。

[0016] 前記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、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属塩；アンモニア等が挙げられる。特に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。前記のアルカリ性中和剤は単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。なお、酸基の中和は、原料である水溶性エチレン性不飽和単量体の重合前に行ってもよく、重合中

又は重合後に行ってもよい。

[0017] 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については、得られる吸水性樹脂の浸透圧を高めることで吸水性能を高め、かつ余剰のアルカリ性中和剤の存在に起因する安全性等に問題が生じないようにするために、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%が好ましく、30～90モル%がより好ましく、40～85モル%がさらに好ましい。

[0018] 前記水溶性エチレン性不飽和単量体は、通常、水溶液にして用いられる。このような水溶液（以下、単量体水溶液と表記する）中における前記水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度は、通常20質量%以上飽和濃度以下とすればよく、25～70質量%が好ましく、30～50質量%がより好ましい。

[0019] 水溶性エチレン性不飽和単量体の重合方法としては、逆相懸濁重合法、水溶液重合法、塊状重合法、沈殿重合法等が挙げられる。これらの重合方法の中では、得られる吸水性樹脂の吸水性能の高さ、及び重合の制御の容易さの観点から、逆相懸濁重合法及び水溶液重合法が好ましく、逆相懸濁重合がさらに好ましい。

[0020] 以下に、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させる方法として、逆相懸濁重合法を例として説明する。

[0021] 逆相懸濁重合法では、分散媒の疎水性有機溶媒中に単量体水溶液を、必要に応じ少なくとも1種の分散安定剤の存在下で分散させ、例えば、水溶性ラジカル重合開始剤等を用いることにより、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合が行われる。なお、逆相懸濁重合法においては、最初（1段目）の逆相懸濁重合によって得られた吸水性樹脂に、水溶性エチレン性不飽和単量体をさらに添加し、2段以上の多段で重合を行うこともできる。

[0022] 前記分散媒としては、前記単量体水溶液と相溶しない疎水性有機溶媒が用いられ、好ましくは炭化水素分散媒が用いられる。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、*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は、それぞれ単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。また、これらの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、かつ安価である点で、*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。さらに、前記炭化水素分散媒の混合物の例としては、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：ヘプタン及びその異性体の炭化水素75～85質量%含有)等を用いても好適な結果が得られる。

[0023] 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し、重合温度の制御を容易にする観点から、第1段目の重合時に使用する水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液100質量部に対して、50～1000質量部が好ましく、70～700質量部がより好ましい。なお、前記第1段目の重合とは、単段重合及び2段以上の多段重合における1段目の重合を意味する。

[0024] 前記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。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、ショ糖脂肪酸エステル等が好ましい。これらの界面活性剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせで用いてもよい。

[0025] 分散安定剤の使用量は、分散媒中において、単量体水溶液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段目の重合時に使用する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質量部が好ましく、0.5～20質量部がより好ましい。また、分散安定剤の添加時期は、重合開始前であればよい。

[0026] 本発明においては、水溶性ラジカル重合開始剤として、少なくともアゾ系重合開始剤を使用する。アゾ系重合開始剤としては、例えば、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)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-メチルプロピオ

ンアミド)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]等のアゾ化合物等を挙げることができる。本発明の吸水性能を有する吸水性樹脂組成物が得られやすいという観点から、2, 2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩及び2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物が好ましい。これらのアゾ系重合開始剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0027] アゾ系重合開始剤の使用量は、急激な重合反応を回避し、かつ重合反応時間を短縮可能な観点から、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0.005~1モルが好ましい。

[0028] なお、水溶性ラジカル重合開始剤として、アゾ系重合開始剤の他に、他のラジカル重合開始剤を組み合わせ用いてもよい。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；過酸化水素等が挙げられる。なお、併用時の使用量に関しては、アゾ系重合開始剤を用いたときに得られる吸水性樹脂の特性を十分に発現させるため、使用するアゾ系重合開始剤1.0モルに対し、0.5モル以下で用いることが好ましい。

また、前記水溶性ラジカル重合開始剤を、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、及びL-アスコルビン酸等の還元剤と組み合わせ用いて、レドックス重合開始剤として用いることもできる。

[0029] 重合反応の反応温度は、使用する水溶性ラジカル重合開始剤によって異なるので一概には決定することができないが、重合を迅速に進行させ、重合時間を短くすることにより生産性を高めるとともに、重合熱をより容易に除去して円滑に反応を行う観点から、20~110℃が好ましく、40~90℃

がより好ましい。重合反応の反応時間は、使用する重合開始剤の種類や量、反応温度等に応じて適宜設定されるが、5～200分が好ましく、10～100分がより好ましい。

[0030] 本発明に用いられる吸水性樹脂は、前記単量体水溶液に内部架橋剤を添加して、架橋されていてもよい。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；ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0031] また、内部架橋剤としては、前記重合性不飽和基を2個以上有する化合物に加えて、その他の反応性官能基を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、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの中では、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、及び（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル及びN，N′－メチレンビスアクリルアミドが好ましい。これら内部架橋剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0032] 内部架橋剤を使用する場合、その使用量は、得られる吸水性樹脂の吸水性能を十分に高めるために、水溶性エチレン性不飽和単量体100モルに対して、0.0001～2モルが好ましく、0.001～1モルがより好ましく、0.003～0.5モルがさらに好ましく、0.005～0.05モルがよりさらに好ましい。内部架橋剤の添加量を0.0001～2モルとすることで、保水能や通液速度等の吸水性能を高める観点から、本発明に記載の組成物の特性を有する吸水性樹脂が得られやすくなる。

[0033] 単量体水溶液には、必要に応じて、連鎖移動剤、増粘剤等が含まれていてもよい。連鎖移動剤としては、例えば、チオール類、チオール酸類、第2級アルコール類、次亜リン酸、亜リン酸等が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、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、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸中和物、ポリアクリルアミド等が挙げられる。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。従って増粘剤でこの単量体水溶液の粘度を調整することで、得られる吸水性樹脂の中位粒子径の制御を行うことも可能である。

[0034] 逆相懸濁重合法においては、1段目の逆相懸濁重合によって得られた含水ゲル（重合反応によって生成した重合物と水との複合物）に、水溶性エチレン性不飽和単量体をさらに添加し、2段以上の多段で重合を行うこともできる。2段以上の多段重合では、1段目の逆相懸濁重合で得られた含水ゲルの粒子を凝集させることで、得られる凝集粒子である吸水性樹脂の粒子径を大

きくすることができるため、例えば、紙おむつ等の吸収性物品に好適とされる適度な粒子径を得ることが、より容易となる。

なお、逆相懸濁重合を多段にて実施する場合、前記記載により得られた含水ゲルと分散媒とを含むスラリーを得るまでが、１段目の重合に相当する。

[0035] ２段目以降の逆相懸濁重合反応は、水溶性ラジカル重合開始剤、水溶性エチレン性不飽和単量体、及び必要に応じて内部架橋剤などの他の添加剤を含む単量体水溶液を、前段の逆相懸濁重合反応後の重合反応液に添加することにより行われる。また、必要に応じて、単量体水溶液以外に、前段の逆相懸濁重合反応後の重合反応液に他の添加剤を添加してもよい。

[0036] ２段目以降の逆相懸濁重合反応では、添加される単量体水溶液が、スラリー中で安定した液滴を形成しないよう、分散安定剤の作用を低下させることが望ましい。例えば、１段目の重合後に冷却することによって分散安定剤を析出させた後に、２段目以降の逆相懸濁重合反応を行うことが好ましい。

[0037] ２段目以降の水溶性エチレン性不飽和単量体の添加量は、適度な粒子径を有する吸水性樹脂が得られる観点から、１段目で添加された水溶性エチレン性不飽和単量体１００質量部に対して、５０～３００質量部が好ましく、８０～２２０質量部がより好ましく、１００～２００質量部がさらに好ましく、１２０～１８０質量部がよりさらに好ましい。

[0038] ２段目以降の単量体水溶液は、前記の１段目の単量体水溶液の重合に記載された範囲に準じて調製・使用できる。

[0039] 逆相懸濁重合の反応後、得られた含水ゲルまたは凝集粒子に、さらに水溶性エチレン性不飽和単量体由来の官能基と反応性を有する官能基を２個以上含有する架橋剤（後架橋剤と表記する）を添加することが好ましい。重合後に後架橋剤を添加し反応させること（後架橋反応と表記する）により、吸水性樹脂の表面近傍の架橋密度が高まるので、得られる吸水性樹脂が適度な保水能を有するとともに、通液速度等の諸性能が高まり、本発明の吸水性樹脂組成物が得られやすくなる。

[0040] 前記後架橋剤としては、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)エチレングリコールトリ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、(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等の反応性官能基を2個以上有する化合物；3-メチルー3-オキセタンメタノール、3-エチルー3-オキセタンメタノール、3-ブチルー3-オキセタンメタノール、3-メチルー3-オキセタンエタノール、3-エチルー3-オキセタンエタノール、3-ブチルー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ールキルアミド化合物等が挙げられる。これらの中でも、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールトリ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、(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、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0041] 後架橋剤の添加量は、吸水性樹脂の表面近傍の架橋密度を必要十分に高める観点から、通常、重合に使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総量100モルに対して、好ましくは0.001~1モル、より好ましくは0.005~0.5モル、さらに好ましくは0.01~0.2モルである。

[0042] 後架橋剤の添加方法は、後架橋剤を含水ゲルまたは凝集粒子に対して均一に分散する観点から、例えば、逆相懸濁重合で得られた含水ゲルまたは凝集粒子に、分散媒存在下において後架橋剤溶液を添加してもよいし、分散媒を除去した状態で、含水ゲルまたは凝集粒子に後架橋剤溶液を噴霧添加してもよい。後架橋剤の添加形態は、後架橋剤を均一に分散する観点から、後架橋剤を水等の親水性溶媒に溶解し、後架橋剤溶液として添加することが好ましい。また、後架橋反応は、1回又は2回以上の複数回に分割して実施してもよい。

[0043] 前記後架橋剤の添加時期は、水溶性エチレン性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、1～200質量部の範囲の水分存在下を実施されるのが好ましく、5～150質量部の範囲がより好ましく、10～100質量部の範囲がさらに好ましく、15～80質量部の範囲がよりさらに好ましい。なお、含水ゲルまたは凝集粒子中の吸水性樹脂の固形分は、重合反応に用いた水溶性エチレン性不飽和単量体の仕込量より算出できる。すなわち重合工程以降の各工程における含水ゲルまたは凝集粒子に含まれる水分量は、単量体水溶液に含まれる水分量から、重合後の含水ゲルまたは凝集粒子から除去した水分量を引き去ることで算出できる。このように、後架橋反応時の水分量を調整することによって、より好適に吸水性樹脂の粒子表面近傍における後架橋反応を施すことができる。

[0044] 含水ゲルまたは凝集粒子の水分量の調整方法としては、含水ゲルまたは凝集粒子から水分を除去できればよく、例えば、乾燥機等で分散媒と共に水を留去させてもよい。その際、乾燥を減圧下で行うこともできる。また、分散媒と一緒に加熱し、留去された水と分散媒のうち、分散媒のみを系内に還流させる方法で、水分のみを系外に除去する共沸脱水を用いてもよい。

[0045] 後架橋反応における反応温度としては、例えば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。また、後架橋反応における反応時間とし

て、例えば5～600分が好ましく、20～500分がより好ましく、30～400分がさらに好ましく、60～300分がよりさらに好ましい。

[0046] 本発明の吸水性樹脂組成物に用いられる吸水性樹脂は、前記含水ゲルまたは凝集粒子を乾燥することにより得られる。乾燥は常圧でも減圧でも行なってもよく、乾燥効率を高めるため、窒素等の気流下で行ってもよい。乾燥工程を常圧で行う場合、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、減圧で行う場合、乾燥温度は50～120℃が好ましく、60～110℃がより好ましい。

[0047] 本発明の吸水性樹脂組成物に用いられる吸水性樹脂は、疎水性物質を含有してもよい。本発明に用いられる疎水性物質としては、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・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、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等のポリオレフィン樹脂もしくはポリオレフィン樹脂誘導体；ラウリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、及びベヘニン酸等の炭素数12～25の長鎖脂肪酸；ラウリン酸メチル、ラウリン酸エチル、ステアリン酸メチル、ステアリン酸エチル、オレイン酸メチル、オレイン酸エチル、グリセリンラウリン酸モノエステル、グリセリンステアリン酸モノエステル、グリセリンオレイン酸モノエステル等の炭素数12～25の脂肪酸と炭素数1～5のアルコールとからなる長鎖脂肪酸エステル；蜜蝋、鯨蝋、パーム蝋、ハゼ蝋、サトウキビ蝋等の天然ワックスなどが挙げられる。なかでも、逆相懸濁重合に使用するのに好ましい分散媒に対する溶解性の観点から、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、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等が好ましい。これらの疎水性物質は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ

せて用いてもよい。

[0048] 疎水性物質の添加方法としては、疎水性物質を吸水性樹脂の表面近傍に均一に存在させるのがより好ましいという観点から、溶媒に溶解もしくは分散させるなどして吸水性樹脂に添加した後、乾燥させる方法が好ましい。また逆相懸濁重合においては分散媒に溶解もしくは分散させ、分散媒を留去させることで、表面近傍に均一に存在させることができる。

[0049] 疎水性物質の添加量は、吸水性樹脂の表面近傍を適度に疎水化して膨潤ゲルの通液性をさらに高める観点から、吸水性樹脂の固形分100質量部に対して、0.05～4質量部が好ましく、0.2～2質量部がより好ましい。

[0050] 疎水性物質の添加形態としては、液体の疎水性物質あるいは粉体の疎水性物質を溶媒等に溶解した溶液にして添加する方法、あるいは微粉末状の疎水性物質を粉末状態にて添加する方法が挙げられる。なかでも、吸水性樹脂の表面近傍に均一に存在できるように、溶液にして添加する形態が好ましい。また、疎水性物質が熱可塑性を有する場合、添加後に加熱しつつ混合することで、より均一に分散させることが可能となる。

[0051] 疎水性物質の添加時期としては、吸水性樹脂の製造段階であればよく、単量体の重合工程中、重合工程後、含水ゲルまたは凝集粒子の乾燥工程中、乾燥工程後のいずれでもよい。なかでも、疎水性物質が吸水性樹脂の表面近傍に均一に存在させやすい観点から、含水ゲルまたは凝集粒子の乾燥工程よりも前に添加することが好ましい。

[0052] 含水ゲルまたは凝集粒子は、通常、湿量基準の含水率として15%以下、好ましくは10%以下まで乾燥され、吸水性樹脂として得られる。前記のごとくして得られた吸水性樹脂に、湿潤促進剤を混合することで、本発明の吸水性樹脂組成物が得られる。なお、吸水性樹脂は、必要に応じて篩等で分級して粗粒子と微粒子の部分を取り除いて用いてもよい。

[0053] 本発明に用いられる湿潤促進剤としては、例えば、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミ、カオリン、タルク、ベントナイト及びゼオライト等の親水性の無機微粉末；グリセリン、ペンタエリスリトール、ソルビトール、及

びマンニトール等の多価アルコール化合物；ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びポリアクリル酸塩等の粘度平均分子量が1万以下の親水性高分子微粉末が挙げられる。なかでも、高い液体吸収性能及び高い通液性を両立させる観点から親水性の無機微粉末が好ましく、二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミ及びゼオライトがより好ましい。これらの湿潤促進剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0054] 湿潤促進剤の添加量としては、濡れ性を発現させる観点から、吸水性樹脂100質量部に対し、0.1質量部以上3質量部以下が好ましく、0.2質量部以上2質量部以下がより好ましく、0.4質量部以上1質量部以下がさらに好ましい。

[0055] 湿潤促進剤の添加方法としては、液体又は粉体の湿潤促進剤を溶媒等に溶解した溶液にして添加する方法、あるいは微粉末状の湿潤促進剤を粉末状態にて添加する方法が挙げられる。なかでも、プロセス上の利便性から、微粉末状の湿潤促進剤と吸水性樹脂とを粉体混合する方法が好ましい。湿潤促進剤と吸水性樹脂との混合は、一般的な混合機を用いることができる。例えば、円筒型混合機、リボン型混合機、円錐形スクルー型混合機、V型混合機、ダブルコーン型混合機、流動化型混合機、重力式混合機等を用いることができる。

[0056] 本発明の吸水性樹脂組成物には、その他の機能付与を目的として、さらに他の添加剤を加えてもよい。このような添加剤としては、例えば抗菌剤、消臭剤、安定剤、着色防止剤等が挙げられる。

[0057] このようにして、水溶性エチレン性不飽和単量体をアゾ系重合開始剤存在下で重合させることにより得られる吸水性樹脂に、湿潤促進剤を添加することで、以下(A)～(D)の性能を満たす吸水性樹脂組成物が得られる。

(A) 生理食塩水保水能が、38～44 g/g

(B) 無加圧DWの5分値が、50 mL/g以上

(C) 無加圧DWの60分値が、60 mL/g以上

(D) 生理食塩水通液速度が、5 g／分以上

[0058] 本発明の吸水性樹脂組成物の生理食塩水保水能 (A) は、吸収性物品の吸収容量を高める観点から 38 g／g 以上であり、39 g／g 以上が好ましく、40 g／g 以上がより好ましい。一方、ゲルブロッキングを防止する観点から 44 g／g 以下であり、43 g／g 以下が好ましく、42 g／g 以下がより好ましい。なお、吸水性樹脂の生理食塩水保水能 (A) は、後述する「(1) 生理食塩水保水能」に記載されている測定方法により測定した値である。

[0059] 本発明の吸水性樹脂組成物の無加圧 DW の 5 分値 (B) は、本発明の吸水性樹脂組成物が用いられた吸収体の初期吸収速度を高める観点から 50 mL／g 以上であり、53 mL／g 以上が好ましく、55 mL／g 以上がより好ましく、56 mL／g 以上がさらに好ましい。一方、液漏れが発生しにくくなることで、使用者の快適性を保つ観点から、100 mL／g 以下が好ましく、90 mL／g 以下がより好ましく、80 mL／g 以下がさらに好ましい。また、無加圧 DW の 60 分値 (C) は、前記 (B) と同様な観点から 60 mL／g 以上であり、63 mL／g 以上が好ましく、65 mL／g 以上がより好ましく、66 mL／g 以上がさらに好ましい。110 mL／g 以下が好ましく、100 mL／g 以下がより好ましく、90 mL／g 以下がさらに好ましい。なお、吸水性樹脂の無加圧 DW の 5 分値 (B) 及び無加圧 DW の 60 分値 (C) は、後述する「(2) 無加圧 DW」に記載されている測定方法により測定した値である。

[0060] 本発明の吸水性樹脂組成物の生理食塩水通液速度 (D) は、本発明の吸水性樹脂組成物が用いられた吸収性物品における液体拡散性を高める観点から 5 g／分以上であり、6 g／分以上が好ましく、7 g／分以上がより好ましく、8 g／分以上がさらに好ましい。一方、液体の漏れが発生しにくくなることで、使用者の快適性を保つ観点から、20 g／分以下が好ましく、15 g／分以下がより好ましく、13 g／分以下がさらに好ましい。なお、吸水性樹脂組成物の生理食塩水通液速度 (D) は、後述する「(3) 生理食塩水

通液速度」に記載されている測定方法により測定した値である。

- [0061] 本発明の吸水性樹脂組成物の中位粒子径は、 $200 \sim 600 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $250 \sim 550 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $280 \sim 500 \mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $300 \sim 450 \mu\text{m}$ であることがよりさらに好ましい。中位粒子径を前記範囲とすることで、微粒子による吸液時のゲルブロッキングと、粗粒子による吸収性物品の触感の悪化とを回避することができる。なお、吸水性樹脂組成物の中位粒子径は、後述する「(4) 中位粒子径」に記載されている測定方法により測定した値である。

実施例

- [0062] 次に、本発明を実施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。

- [0063] 各実施例及び比較例で得られた吸水性樹脂組成物について、生理食塩水保水能、無加圧DW、生理食塩水通液速度及び中位粒子径を、以下に示す方法により測定した。また、吸水性樹脂組成物を用いて後述のように作製した試験用吸収体について、浸透時間及び戻り量を、以下に示す方法により評価した。なお、吸水性樹脂組成物に用いられる吸水性樹脂の性能も、同様な方法により評価することができる。

- [0064] (1) 生理食塩水保水能

500 mL容のビーカーに、生理食塩水(0.9質量%塩化ナトリウム水溶液)500 gを量り取り、600 rpmで攪拌させながら、吸水性樹脂組成物2.00 g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、吸水性樹脂組成物を十分に膨潤させた。その後、綿袋(メンブロード6060番、横100 mm×縦200 mm)中にビーカーの中身(膨潤ゲルと生理食塩水)を全て注ぎ込み、綿袋の上部を輪ゴムで縛り、遠心力が167 Gとなるよう設定した脱水機(国産遠心機株式会社製、品番: 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 W_a (g)を測定した。吸水性樹脂組成物を添加せずに同様の操作を行ない、綿袋の湿潤時の空質量 W_b (g)を測定し、以下の式から保水能

を算出した。

$$\text{生理食塩水保水能 (g/g)} = [W_a - W_b] \text{ (g)} / 2.00 \text{ (g)}$$

[0065] (2) 無加圧DW

吸水性樹脂組成物の無加圧DWは、図1に示す測定装置を用いて測定した。なお、測定は1種類の吸水性樹脂組成物に対して5回実施し、最低値と最高値とを除いた3点の平均値を用いた。

当該測定装置は、ビュレット部1と導管2、測定台3、ナイロンメッシュシート4、架台6、クランプ7からなる。ビュレット部1は、上側から0～100mLまで0.2mL単位で目盛が記載されたビュレット10の上部にゴム栓14、下部に空気導入管11とコック12とが連結され、さらに、ビュレット10の下部の先端にコック13を有する。ビュレット部1はクランプ7で固定した。ビュレット部1と測定台3との間に、内径6mmの導管2を取り付けた。測定台3の中央部には、直径2mmの穴があいており、導管2を連結した。測定台3は架台6によって支持した。

このような測定装置を用いて、無加圧DWの測定は以下の手順によって実施した。測定は温度 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $60 \pm 10\%$ の室内にて、 $25 \pm 1^\circ\text{C}$ に調節された生理食塩水を用いて行なった。生理食塩水をゴム栓14をはずして供給し、導管2を液封状態にし、かつビュレット部1の導管2との接続部からビュレット部1の目盛の上部まで、気泡を含まないように生理食塩水を満たした。この時、空気導入管に前記生理食塩水が入り込まないようにした。ゴム栓14で封した後、コック13及びコック12を開放し、測定台3中心部の導管口から出てくる前記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の高さの調整を行った。調整後、ビュレット10の目盛を読んで、ゼロ点を確認した。（このとき水面の目盛の指示値は0～20mLの範囲であることを確認した。）

別途、ナイロンメッシュシート4（100mm×100mm、250メッシュ、厚さ約 $50\mu\text{m}$ ）を用意し、中央部に内径30mmのシリンダーを載置した。吸水性樹脂組成物5を1.00g量りとり、前記シリンダー内部に

全量を均一に投入した後、シリンダーを注意深く取り除いた。このようにして、中央部に吸水性樹脂組成物 5 が散布されたナイロンシート 4 を、前記測定台 3 の導管口上に、吸水性樹脂組成物 5 が散逸しない程度にすばやく移動させ、測定を開始した。なお、空気導入管 11 からビュレット 10 への最初の気泡発生が見られた時点を吸水開始とした。

ビュレット 10 内の生理食塩水の減少量（即ち、吸水性樹脂組成物 5 が吸水した生理食塩水量）を順次読み取り、吸水性樹脂組成物 5 の吸水開始から起算して 5 分後の生理食塩水の減量分 W_c (mL) を吸水性樹脂組成物 1.00 g あたりの無加圧 DW として読み取り、5 分間の無加圧 DW を、以下の式により求めた。

$$5 \text{ 分間の無加圧 DW (mL/g)} = W_c / 1.00$$

なお、同様にして、吸水性樹脂組成物 5 の吸水開始から起算して 60 分後における生理食塩水の減量分 W_d (mL) を吸水性樹脂組成物 1.00 g あたりの無加圧 DW として読み取り、60 分間の無加圧 DW を、以下の式により求めた。

$$60 \text{ 分間の無加圧 DW (mL/g)} = W_d / 1.00$$

[0066] (3) 生理食塩水通液速度

図 2 に概略構成を示す測定装置を用いて測定した。測定部は、ナイロンメッシュシート（250メッシュ）が接着された、内径 19 mm、外径 25 mm、高さ 120 mm で、約 30 g の重さを有するプレキシグラス製の円筒状容器（A）21 と、同様のナイロンメッシュシートが接着された、内径 26 mm、外径 40 mm、高さ 80 mm のプレキシグラス製円筒状容器（B）22 と膨潤ゲル 23 とから成る。測定部が載置されている金網 24 は、100 mm × 100 mm のサイズで、2 mm 四方の格子状開口部を有する。シャーレ 25 の内径は約 90 mm である。

測定は、約 25℃ の室温で行った。円筒状容器（B）22 に、あらかじめ 250 ~ 500 μm のサイズに分級した吸水性樹脂組成物 0.20 g を均一に入れ、上部から円筒状容器（A）21 を挿入し、測定部とした。生理食塩

水を適量入れたシャーレに、測定部のメッシュ側を浸漬して30分間膨潤させ、膨潤ゲル23を形成した。

次に、測定部全体を空のシャーレ上に移動させ、200gの重りを円筒状容器（A）21の上部にゆっくりと載置し、膨潤ゲル23を3分間荷重した。

あらかじめ空の質量を測定したシャーレ（We）25上に、目開き2mmの金網24を載置し、さらに膨潤ゲル23を含む測定部を載置した。次いで、円筒状容器（A）21の上部から生理食塩水を添加すると同時にストップウォッチをスタートさせた。以降、測定終了まで、液面の高さが円筒状容器（A）の下端から6～7cmを保つように、生理食塩水を適宜追加した。投入から30秒間（0.5分間）が経過するまでに、膨潤ゲル23を通過して流出した生理食塩水を含むシャーレ質量（Wf）を測定し、通液速度（g／分）を、以下の式により求めた。

$$\text{通液速度 (g／分)} = (Wf - We) / 0.5$$

[0067] （4）中位粒子径

吸水性樹脂組成物50gを、JIS標準篩の目開き250μmの篩を用いて通過させ、その50質量%以上が通過する場合には（A）の篩の組み合わせを、その50質量%より多い量が篩上に残る場合には（B）の篩の組み合わせを用いて中位粒子径を測定した。

（A）JIS標準篩を上から、目開き425μmの篩、目開き250μmの篩、目開き180μmの篩、目開き150μmの篩、目開き106μmの篩、目開き75μmの篩、目開き45μmの篩及び受け皿の順に組み合わせた。

（B）JIS標準篩を上から、目開き850μmの篩、目開き600μmの篩、目開き500μmの篩、目開き425μmの篩、目開き300μmの篩、目開き250μmの篩、目開き150μmの篩及び受け皿の順に組み合わせた。

組み合わせた最上の篩に、前記吸水性樹脂組成物約50g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組成物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組成物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。

[0068] (5) 吸収体の評価

(a) 試験用吸収体の作製

16cm×12cmの大きさの不織布（坪量21g/m²のポリエチレンーポリプロピレン製エアスルー型液体透過シート）41を実験台上に置き、中心に12cm×8cmの開口部を有する型紙を開口部と不織布の中心部が合わさるように重ねた。開口部に対して接着剤（住友スリーエム社製 スプレーのり77）を均一に噴霧した後に、吸水性樹脂組成物2.4gを均一に散布し、型紙を取り除いた。これとは別に、前記と同様にして接着剤を均一に噴霧した不織布43を用意し、接着剤の散布面が下になるように、吸水性樹脂組成物を散布した不織布の上から重ね、手で軽く押さえて接着した。さらに、外周の各辺を端から0.5cm内側においてヒートシーラーにて熱融着させて、試験用吸収体40を作製した。

[0069] (b) 浸透時間と戻り量

図3に概略構成を示す測定装置を用いて測定した。先ず、水平な実験台の上に16cm×12cmのアクリル板31（厚さ：5mm）を置き、その上に、前記の試験用吸収体の中心を合わせて載置し、その上部に、内径3cm、高さ16.5cmのシリンダー状投入部32aを中央に有する20cm×12cmのアクリル板32（質量：250g）を、シリンダーの中央部が、試験用吸収体40の中央部に一致するよう載置した。

[0070] 液温を25℃に調整した、青色一号で着色した生理食塩水50gを、シリンダー状投入部32aから一気に投入するとともに、ストップウォッチをスタート（経過時間t=0[秒]とする）させて、生理食塩水がシリンダー内

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。経過時間 $t = 150$ [秒] に、シリンダー付きアクリル板 32 をはずし、代わりに内径 3 cm、高さ 16.5 cm のアクリル製シリンダー（重りとして SUS 製リングを最下部にとりつけ、総質量 115 g）を吸収体の中心に載置し、試験用吸収体と前記シリンダー下端との間に隙間が生じないように軽く押さえながら、経過時間 $t = 180$ [秒] に生理食塩水を 50 g を再度投入し、生理食塩水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、2回目の浸透時間（秒）とした。2回目の浸透時間の測定後、前記シリンダーを取り除いた。

[0071] その後、経過時間 $t = 420$ [秒] に、10 cm $\times$ 10 cm の正方形に裁断した濾紙（ADVANTEC No. 51A）10枚を重ねたものを、前記の試験用吸収体の中心と合わせるように載置し、その上から、10 cm $\times$ 10 cm の底面を有する 5 kg のおもりを更に載せた。 $t = 600$ [秒] におもりを外し、前記の濾紙 10枚の濡れ質量を測定し、事前測定しておいた同濾紙の乾き質量との差を求め、その数値を液戻り量とした。

[0072] 実施例 1

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、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 100 mm 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 340 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（三菱化学フーズ社製、リョートーシュガーエステル S-370）0.8 g を添加し、60℃まで昇温して界面活性剤を溶解したのち、50℃まで冷却した。

[0073] 別途、500 mL の三角フラスコに 80 質量% のアクリル酸水溶液 92 g をとり、外部より冷却しつつ、イオン交換水 6.8 g を加え、更に 30 質量% の水酸化ナトリウム水溶液 102.0 g を滴下して 75 モル% の中和を行ったのち、室温にて攪拌して完全に溶解させた。さらに、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩 0.11 g、エチレングリコールジグリシジルエーテル 20.2 mg をイオン交換水 36.9 g に溶解し加えて、

第1段目の単量体水溶液を調製した。

[0074] 攪拌機の回転数を450rpmとして、前記単量体水溶液を前記セパラブルフラスコに添加して、系内を窒素で置換しながら、35℃で30分間保持した後、70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合を行うことにより、第1段目の重合後スラリーを得た。

[0075] また、別途、別の500mLの三角フラスコに80質量%のアクリル酸水溶液128.8gをとり、外部より冷却しつつ、イオン交換水9.7gを加え、更に30質量%の水酸化ナトリウム水溶液143.0gを滴下して75mol%の中和を行なったのち、溶解させた。さらに、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩0.15g、エチレングリコールジグリシジルエーテル11.6mgをイオン交換水6.45gに溶解して加え、第2段目の単量体水溶液を調製した。

[0076] 前記重合後スラリーの攪拌回転数を1000rpmに変更した後、22℃に冷却し、前記第2段目の単量体水溶液を系内に添加し、窒素で置換しながら30分間保持したのち、再度、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合を行うことにより、第2段目の重合後スラリーを得た。

[0077] 次に、125℃の油浴を使用して昇温し、水とn-ヘプタンとを共沸することにより、n-ヘプタンを還流しながら、分留管に溜まった水の抜き出し量が計245gになった時点で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を添加し、内温80℃で2時間保持し反応させた。その後、更に加熱してn-ヘプタンと水とを留去させて乾燥させたものを、850μmの篩を通過させ、球状の1次粒子が凝集した粒子の形態を有する吸水性樹脂220gを得た。この吸水性樹脂100gを分取し、親水性シリカ（エボニックデグサジャパン社：カープレックス#80）を1.00g（吸水性樹脂に対して1.0質量%）添加し、卓上クロスロータリー混合機で30分混合して、実施例1の吸水性樹脂組成物とした。得られた吸水性樹脂組成物の中位粒子径は460μmであった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0078] 実施例 2

実施例 1 において、疎水性物質の無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学社製、ハイワックス 1105A）3.4 g を n-ヘプタン 30.6 g に事前に熱溶解し保温した溶液を、2 時間の後架橋反応後に系内に加え、10 分間 81℃ で攪拌混合した後、更に加熱して n-ヘプタンと水とを留去させて乾燥させたものを、850 μm の篩を通過させ、球状の 1 次粒子が凝集した粒子の形態を有する吸水性樹脂 224 g を得た。この吸水性樹脂 100 g を分取し、親水性シリカ（エボニックデグサジャパン社：カープレックス #80）を 0.60 g（吸水性樹脂に対して 0.6 質量%）添加し、卓上クロスロータリー混合機で 30 分混合して、実施例 2 の吸水性樹脂組成物とした。得られた吸水性樹脂組成物の中位粒子径は 450 μm であった。各性能の測定結果を表 1 に示す。

[0079] 実施例 3

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、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 100 mm 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 340 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（三菱化学フーズ社製、リョートーシュガーエステル S-370）0.8 g と疎水性物質の無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学社製、ハイワックス 1105A）0.8 g を添加し、80℃ まで昇温して界面活性剤を溶解したのち、50℃ まで冷却した。

[0080] 別途、500 mL の三角フラスコに 80 質量% のアクリル酸水溶液 92 g をとり、外部より冷却しつつ、イオン交換水 6.8 g を加え、更に 30 質量% の水酸化ナトリウム水溶液 102.0 g を滴下して 75 モル% の中和を行ったのち、室温にて攪拌して完全に溶解させた。さらに、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩 0.11 g、エチレングリコールジグリシジルエーテル 20.2 mg をイオン交換水 36.9 g に溶解し加えて、第 1 段目の単量体水溶液を調製した。

- [0081] 攪拌機の回転数を450rpmとして、前記単量体水溶液を前記セパラブルフラスコに添加して、系内を窒素で置換しながら、35℃で30分間保持した後、70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合を行うことにより、第1段目の重合後スラリーを得た。
- [0082] また、別途、別の500mLの三角フラスコに80質量%のアクリル酸水溶液128.8gをとり、外部より冷却しつつ、イオン交換水9.7gを加え、更に30質量%の水酸化ナトリウム水溶液143.0gを滴下して75mol%の中和を行なったのち、溶解させた。さらに、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩0.15g、エチレングリコールジグリシジルエーテル11.6mgをイオン交換水6.45gに溶解して加え、第2段目の単量体水溶液を調製した。
- [0083] 前記重合後スラリーの攪拌回転数を1000rpmに変更した後、23℃に冷却し、前記第2段目の単量体水溶液を系内に添加し、窒素で置換しながら30分間保持したのち、再度、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合を行うことにより、第2段目の重合後スラリーを得た。
- [0084] 次いで、125℃の油浴を使用して昇温し、水とn-ヘプタンとを共沸することにより、n-ヘプタンを還流しながら、分留管に溜まった水の抜き出し量が計245gになった時点で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を添加し、内温80℃で2時間保持し反応させた。その後、更に加熱してn-ヘプタンと水とを留去させて乾燥させたものを、850μmの篩を通過させ、球状の1次粒子が凝集した粒子の形態を有する吸水性樹脂231gを得た。この吸水性樹脂100gを分取し、親水性シリカ（エボニックデグサジャパン社：カープレックス#80）を0.4g（吸水性樹脂に対して0.4質量%）添加し、卓上クロスロータリー混合機で30分混合して、実施例3の吸水性樹脂組成物とした。得られた吸水性樹脂組成物の中位粒子径は390μmであった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0085] 実施例4

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、攪拌機として、翼径50mm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100mm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を取り、界面活性剤としてHLB3のショ糖ステアリン酸エステル（三菱化学フーズ社製、リョートーシュガーエステルS-370）0.8gと、疎水性物質として酸化型エチレン・プロピレン共重合体（三井化学社製、ハイワックス220MP）0.8gを添加し、90℃まで昇温して界面活性剤を溶解したのち、50℃まで冷却した。

[0086] 別途、500mLの三角フラスコに80質量%のアクリル酸水溶液92gを取り、外部より冷却しつつ、イオン交換水6.8gを加え、更に30質量%の水酸化ナトリウム水溶液102.0gを滴下して75モル%の中和を行ったのち、室温にて攪拌して完全に溶解させた。さらに、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0.13g、エチレングリコールジグリシジルエーテル20.2mgをイオン交換水36.9gに溶解し加えて、第1段目の単量体水溶液を調製した。

[0087] 攪拌機の回転数を450rpmとして、前記単量体水溶液を前記セパラブルフラスコに添加して、系内を窒素で置換しながら、35℃で30分間保持した後、70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合を行うことにより、第1段目の重合後スラリーを得た。

[0088] また、別途、別の500mLの三角フラスコに80質量%のアクリル酸水溶液128.8gを取り、外部より冷却しつつ、イオン交換水9.7gを加え、更に30質量%の水酸化ナトリウム水溶液143.0gを滴下して75モル%の中和を行なったのち、溶解させた。さらに、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0.18g、エチレングリコールジグリシジルエーテル11.6mgをイオン交換水6.45gに溶解して加え、第2段目の単量体水溶液を調製した。

[0089] 前記重合後スラリーの攪拌回転数を1000rpmに変更した後、25℃

に冷却し、前記第2段目の単量体水溶液を系内に添加し、窒素で置換しながら30分間保持したのち、再度、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合を行うことにより、第2段目の重合後スラリーを得た。

[0090] 次いで、125℃の油浴を使用して昇温し、水とn-ヘプタンとを共沸することにより、n-ヘプタンを還流しながら、分留管に溜まった水の抜き出し量が計240gになった時点で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を添加し、内温80℃で2時間保持した後、更に加熱してn-ヘプタンを留去させて乾燥させたものを、850μmの篩を通過させて、球状の1次粒子が凝集した粒子の形態を有する吸水性樹脂229gを得た。

[0091] 得られた吸水性樹脂100gを分取し、酸化チタン微粉末（テイカ株式会社：MT-100AQ）を0.8g（吸水性樹脂に対して0.8質量%）混合して実施例4の吸水性樹脂組成物とした。得られた吸水性樹脂組成物の中位粒子径は365μmであった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0092] 比較例1

実施例2において、得られた吸水性樹脂に湿潤促進剤を添加しなかったものを比較例1の吸水性樹脂とした。

[0093] 比較例2

実施例3において、1段目及び2段目開始剤の2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩の代わりに過硫酸カリウムを使用した以外は同様の操作を行い、吸水性樹脂230gを得た。この吸水性樹脂80gを分取し、親水性シリカ（エボニックデグサジャパン社：カープレックス#80）を0.80g（吸水性樹脂に対して1.0質量%）添加し、卓上クロスロータリー混合機で30分混合して、比較例2の吸水性樹脂組成物とした。得られた吸水性樹脂組成物の中位粒子径は390μmであった。各性能の測定結果を表1に示す。

[0094] 比較例3（特開2006-176570号 実施例1）

攪拌機、還流冷却器、滴下ロート、温度計及び窒素ガス導入管を備えた1

000 mL容の五つ口円筒型丸底フラスコにn-ヘプタン340 g、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）0.92 gを加え、分散、昇温して溶解後、55℃まで冷却した。

[0095] これとは別に、500 mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液92 g（1.02モル）を仕込み、これを外部から冷却しつつ、30質量%水酸化ナトリウム水溶液102.2 g（0.77モル）を滴下して、アクリル酸の75モル%を中和した。さらに、水36.9 g、水溶性アゾ系重合開始剤の2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.11 g（0.00041モル）及び内部架橋剤のエチレングリコールジグリシジルエーテル8.3 mg（0.000048モル）を添加し、1段目重合用の単量体水溶液を調製した。

[0096] この1段目重合用の単量体水溶液を、前記の五つ口円筒型丸底フラスコに、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時間行った後、重合スラリー液を室温まで冷却した。

[0097] 別の500 mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液119.1 g（1.32モル）を仕込み、これを冷却しつつ30質量%水酸化ナトリウム水溶液132.2 g（0.99モル）を滴下して、アクリル酸の75モル%を中和し、さらに水5.8 g、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.14 g（0.00052モル）及びエチレングリコールジグリシジルエーテル10.7 mg（0.000061モル）を添加し、2段目重合用の単量体水溶液を調製し、氷水浴を用いて冷却した。

[0098] この2段目重合用の単量体水溶液を、前記重合スラリー液に全量添加した後、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。重合後、120℃の油浴で加熱し、共沸蒸留により水のみを系外に除去し、ゲル状物を得た。次いで、後架橋剤として2質量%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液7.81 g（0.00089モル）を添加、混合して後架橋反応を行い、さらに水分及び

n-ヘプタンを留去させて乾燥し、質量平均粒子径が $384\ \mu\text{m}$ の吸水性樹脂 $214\ \text{g}$ を得た。これを比較例3の吸水性樹脂として各性能の測定結果を表1に示す。

[0099] [表1]

	生理食塩水 保水能 [g/g]	無加圧DW 5分値 [ml/g]	無加圧DW 60分値 [ml/g]	生理食塩水 通液速度 [g/分]
実施例1	42	61	70	7
実施例2	42	58	71	10
実施例3	41	57	66	12
実施例4	40	55	65	11
比較例1	42	33	69	9
比較例2	35	44	58	15
比較例3	47	30	64	5

[0100] 実施例及び比較例で作製した吸水性樹脂組成物を用いて前記の吸収体評価に従い、試験用吸収体を作製し、浸透時間と液戻り量を測定した。

[0101]

[表2]

	浸透時間 [秒]			液戻り量 [g]
	1回目	2回目	合計	
実施例 1	3 2	5 9	9 1	1 6. 5
実施例 2	3 0	4 2	7 2	1 2. 8
実施例 3	3 3	4 3	7 6	1 4. 2
実施例 4	3 7	4 7	8 4	1 5. 3
比較例 1	5 3	6 5	1 1 8	1 6. 1
比較例 2	3 4	4 7	8 1	2 6. 1
比較例 3	6 1	7 1	1 3 2	1 6. 4

[0102] 表 2 に示した結果より、実施例で得られた吸水性樹脂組成物によれば、浸透時間が速くかつ液戻り量が少ない吸収体を得られることが分かる。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明により、従来になく薄型化されつつも、排尿時の液漏れ頻度や液の逆戻り量が著しく低減された吸収体、及びそれを用いた吸収性物品が提供される。よって、そのような吸収性物品は、衛生材料用途に好適に使用される。

符号の説明

[0104] 1 ビュレット部
1 0 ビュレット
1 1 空気導入管
1 2 コック
1 3 コック
1 4 ゴム栓
2 導管
3 測定台

- 4 ナイロンメッシュシート
- 5 吸水性樹脂
- 6 架台
- 7 クランプ
- 2 1 円筒状容器（A）
- 2 2 円筒状容器（B）
- 2 3 膨潤ゲル
- 2 4 金網
- 2 5 シャーレ
- 3 1 アクリル板
- 3 2 アクリル板
- 3 2 a シリンダー状投入部
- 4 0 試験用吸収体
- 4 1 不織布
- 4 2 吸水性樹脂組成物
- 4 3 不織布

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性エチレン性不飽和単量体をアゾ系重合開始剤存在下で重合させることにより得られる吸水性樹脂と、湿潤促進剤を含む吸水性樹脂組成物であって、以下（A）～（D）の性能を満たす吸水性樹脂組成物。
- （A）生理食塩水保水能が、 $38 \sim 44 \text{ g/g}$
 - （B）無加圧DWの5分値が、 50 mL/g 以上
 - （C）無加圧DWの60分値が、 60 mL/g 以上
 - （D）生理食塩水通液速度が、 5 g/分 以上
- [請求項2] アゾ系開始剤が、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、及び2, 2'-アゾビス [N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン] 四水和物からなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1に記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項3] 吸水性樹脂が逆相懸濁重合法により得られるものである、請求項1または2に記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項4] 湿潤促進剤が二酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミ、カオリン、タルク、ベントナイト、及びゼオライトからなる群から選ばれる少なくとも1種である、請求項1～3のいずれかに記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項5] 湿潤促進剤の含有量が、吸水性樹脂100質量部に対して、0.1～3質量部である、請求項1～4のいずれかに記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項6] 吸水性樹脂は疎水性物質を含有する、請求項1～5のいずれかに記載の吸水性樹脂組成物。

[図1]

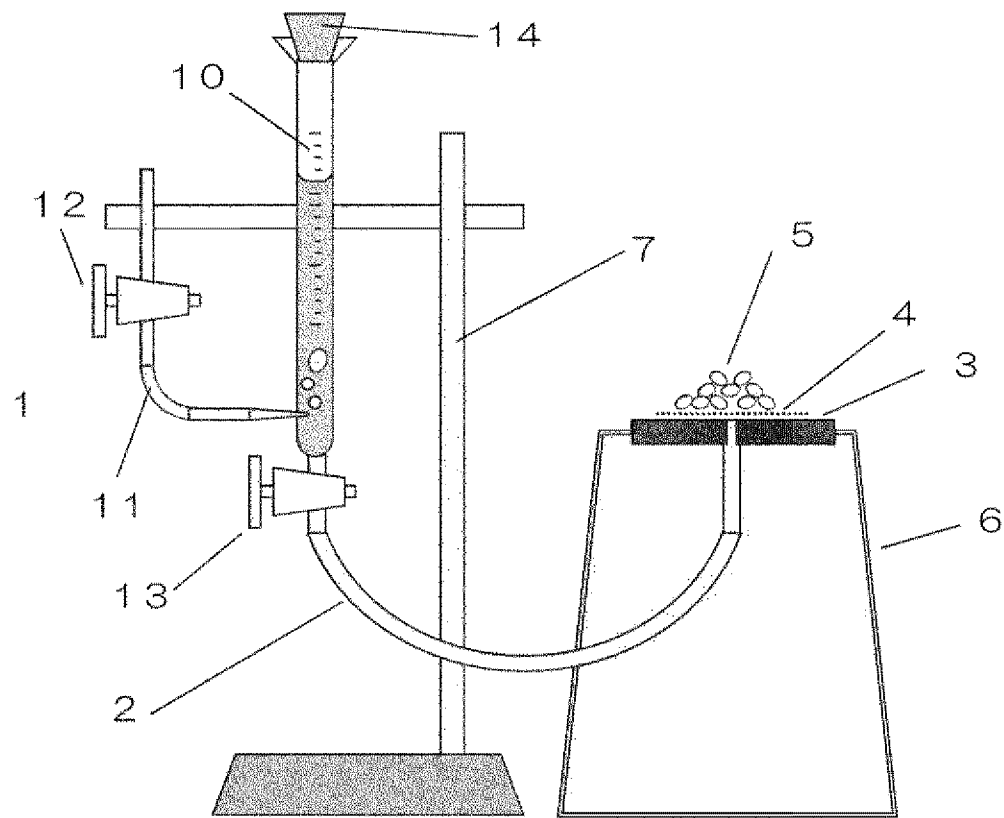


図 1

[図2]

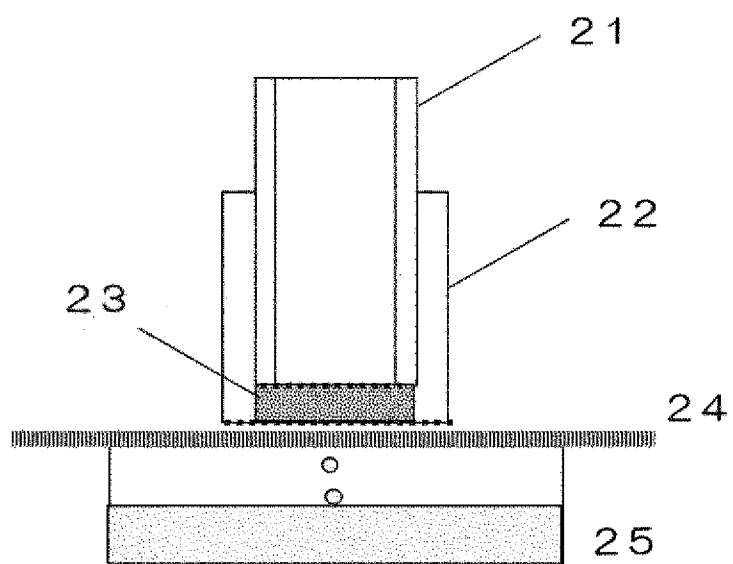
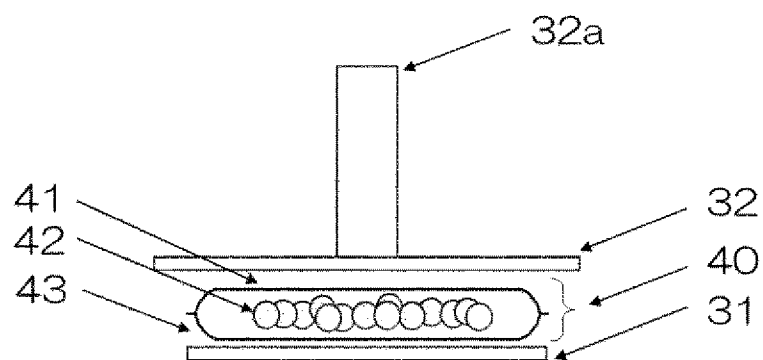


図 2

[図3]



[図3]

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085532

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/14(2006.01)i, C08F2/32(2006.01)i, C08F4/04(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L101/14, C08F2/32, C08F4/04, C08K3/22, C08K3/34

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-176421 A (San-Dia Polymers, Inc.), 24 June 2003 (24.06.2003), claims; paragraphs [0005] to [0008], [0030] to [0031], [0037] to [0041]; examples 1 to 5; table 1 (Family: none)	1-6 1-6
X Y	JP 2000-109714 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 18 April 2000 (18.04.2000), claims; paragraphs [0005], [0007] to [0012], [0016] to [0018], [0045]; examples 1 to 8; table 1 & CN 1261008 A	1-5 1-6

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

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
14 March 2016 (14.03.16)

Date of mailing of the international search report
22 March 2016 (22.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/085532

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2004-261797 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 September 2004 (24.09.2004), claims; paragraphs [0015], [0021] to [0026], [0028], [0047] to [0051]; examples 1 to 29; tables 1 to 3 & US 2006/0073969 A1 & US 2006/0204755 A1 claims; paragraphs [0062], [0129] to [0142], [0191] to [0196]; examples 1 to 29: tables 1 to 3 & WO 2004/069293 A1 & WO 2004/069915 A2 & EP 1594556 A2 & EP 1594557 A1 & DE 602004005830 D & PL 376637 A & KR 10-2005-0107415 A & CN 1747751 A & CN 1747752 A & RU 2005128302 A & BR PI0407342 A & TW 200427714 A	1-6
Y	JP 2006-176570 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 06 July 2006 (06.07.2006), claims; paragraphs [0007] to [0015], [0020] to [0022]; examples 1 to 7; tables 1, 2 (Family: none)	1-6
A	US 4500670 B1 (The Dow Chemical Co.), 19 February 1985 (19.02.1985), & JP 62-500033 A & JP 63-500966 A & WO 1986/004910 A1 & EP 211828 A1 & AU 3996585 A & BR 8507179 A & CA 1214451 A & IT 1185510 B & AU 566617 B & IT 8519549 D0	1-6

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/14(2006.01)i, C08F2/32(2006.01)i, C08F4/04(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/34(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L101/14, C08F2/32, C08F4/04, C08K3/22, C08K3/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2003-176421 A（サンダイヤポリマー株式会社）2003.06.24, 特許請求の範囲、段落 0005～0008、0030～0031、0037～0041、実施例 1～5、表 1（ファミリーなし）	1-6 1-6
X Y	JP 2000-109714 A（三洋化成工業株式会社）2000.04.18, 特許請求の範囲、段落 0005、0007～0012、0016～0018、0045、実施例 1～8、表 1 & CN 1261008 A	1-5 1-6

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

14.03.2016

国際調査報告の発送日

22.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

新留 豊

4 J

9639

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2004-261797 A (株式会社日本触媒) 2004. 09. 24, 特許請求の範囲、段落 0015、0021～0026、0028、0047～0051、実施例 1～29、表 1～3 & US 2006/0073969 A1 & US 2006/0204755 A1, Claims, [0062], [0129]‑[0142], [0191]‑[0196], examples 1‑29, and tables 1‑3 & WO 2004/069293 A1 & WO 2004/069915 A2 & EP 1594556 A2 & EP 1594557 A1 & DE 602004005830 D & PL 376637 A & KR 10-2005-0107415 A & CN 1747751 A & CN 1747752 A & RU 2005128302 A & BR PI0407342 A & TW 200427714 A	1-6
Y	JP 2006-176570 A (住友精化株式会社) 2006. 07. 06, 特許請求の範囲、段落 0007～0015、0020～0022、実施例 1～7、表 1, 2 (ファミリーなし)	1-6
A	US 4500670 B1 (The Dow Chemical Company) 1985. 02. 19, & JP 62-500033 A & JP 63-500966 A & WO 1986/004910 A1 & EP 211828 A1 & AU 3996585 A & BR 8507179 A & CA 1214451 A & IT 1185510 B & AU 566617 B & IT 8519549 D0	1-6