

(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
2022年12月8日(08.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/254874 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 220/06 (2006.01) C08L 33/02 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/011302
- (22) 国際出願日: 2022年3月14日(14.03.2022)
- (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 2021-094679 2021年6月4日(04.06.2021) JP
- (71) 出願人: S D P グローバル株式会社 (SDP GLOBAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030023 東京都中央区日本橋本町一丁目5番6号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 森田 英二(MORITA, Eiji); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町一丁目5番6号 S D P グローバル株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 駿佑(SUZUKI, Shunsuke); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町一丁目5番6号 S D P

グローバル株式会社内 Tokyo (JP). 鈴木 一充(SUZUKI, Kazumitsu); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町一丁目5番6号 S D P グローバル株式会社内 Tokyo (JP).

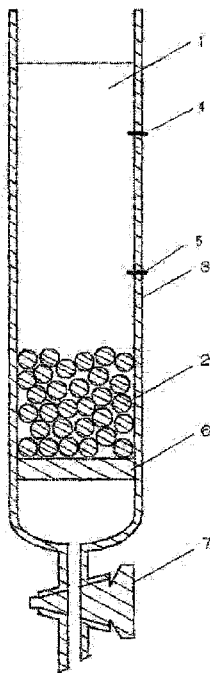
(74) 代理人: 特許業務法人 ユニウス国際特許事務所(UNIUS PATENT ATTORNEYS OFFICE); 〒5320011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目13-9 新大阪MTビル1号館2階 Osaka (JP).

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) Title: WATER-ABSORBENT RESIN COMPOSITION, ABSORBER AND ABSORBENT ARTICLE EMPLOYING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING WATER-ABSORBENT RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂組成物、並びにこれを用いた吸収体及び吸収性物品、並びに吸水性樹脂組成物の製造方法

[図1]



(57) Abstract: The present invention provides a water-absorbent resin composition that contains a cross-linked polymer (A) that has, as constituent units: at least one type of monomer (A1) selected from the group consisting of a water-soluble unsaturated monocarboxylic acid (a1), salts thereof, and so forth; at least one type of monomer (A2) selected from the group consisting of a water-soluble unsaturated dicarboxylic acid (a3), salts thereof, and so forth; and a cross-linking agent (b), wherein a surface of the cross-linked polymer (A) has a structure that is cross-linked by means of a surface cross-linking agent (d), and the $^{14}\text{C}/\text{C}$ of at least one of the monomer (A1) and the monomer (A2) is 1.2×10^{-12} to 1.0×10^{-16} . According to the present invention, it is possible to provide a water-absorbent resin composition: with which, while employing a plant-origin raw material that is useful in terms of environmental conservation from the viewpoint of carbon neutrality, it is not necessary to remove impurities contained in said raw material in the manufacturing processes; and that achieves absorption performance that is equivalent to 《MK1》 a polyacrylic acid-based absorbent resin composition 《/MK1》 in which a monomer serving as the principal component has a single composition.

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, WS, 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), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(57) 要約: 本発明は、水溶性不飽和モノカルボン酸 (a 1) 及びその塩等からなる群より選ばれる 1 種以上のモノマー (A 1) と、水溶性不飽和ジカルボン酸 (a 3) 及びその塩等からなる群より選ばれる 1 種以上のモノマー (A 2) と、架橋剤 (b) と、を構成単位として有する架橋重合体 (A) を含有し、架橋重合体 (A) の表面が表面架橋剤 (d) により架橋された構造を有し、モノマー (A 1) とモノマー (A 2) の少なくとも何れかが $^{14}\text{C}/\text{C}$ が $1.2 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-16}$ である、吸水性樹脂組成物である。本発明によれば、カーボンニュートラルの観点からの環境保全のために有用な植物由来の原料を用いながら、製造行程中で当該原料に含まれる不純物の除去を必要とせず、かつ、主成分のモノマーが単一組成であるポリアクリル酸系吸収性樹脂組成物と同程度の吸収性能を有する吸水性樹脂組成物を提供することができる。

明 細 書

発明の名称：

吸水性樹脂組成物、並びにこれを用いた吸収体及び吸収性物品、並びに吸水性樹脂組成物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は吸水性樹脂組成物、並びにこれを用いた吸収体及び吸収性物品、並びに吸水性樹脂組成物の製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂組成物は、自重の数十倍から数千倍の水を吸収できる樹脂であり、例えばポリアクリル酸系吸収性樹脂組成物等が知られている。これらの吸水性樹脂組成物は、その高い吸水性から広く使い捨て衛生用品に使用されている。しかし、これまでの吸水性樹脂組成物は、それを含む衛生用品の処理方法に環境負荷の観点から問題があり、焼却炉で処理する方法では、地球温暖化の原因となることが指摘されている。このような状況下、カーボンニュートラル等の観点から植物由来原料を用いた吸水性樹脂組成物が強く求められている。

[0003] 植物由来原料を用いた吸水性樹脂組成物としては、例えばカルボキシメチルセルロース架橋体（特許文献１）、アルギン酸架橋体、澱粉架橋体（特許文献２）、ポリアミノ酸架橋体（特許文献３～７）、ガラクトマンナンー金属イオン架橋体（特許文献８～１０）等が知られている。しかし、これらの植物由来原料を用いた吸水性樹脂組成物をポリアクリル酸系吸水性樹脂組成物と比較した場合、植物由来原料を用いた吸収性樹脂組成物の方が、生産性が悪い上、吸収性能が低い等の問題があり実用化には至っていない。

[0004] また、ポリアクリル酸系吸水性樹脂組成物の例として、例えば、マーセル化したセルロースを重合時に石化由来のアクリル酸水溶液に溶解あるいは分散させ、これを重合する例がある（特許文献１１）。しかし、当該特許文献１１に記載の例では、事前に水酸化ナトリウム等の強塩基物質を使用したマ

ーセル化処理を必須とするため、安全性や生産性効率の観点から好ましい形態ではない。

[0005] 更に、アクリル酸とメチレンコハク酸等を共重合させて得られる吸水性樹脂組成物も知られている（特許文献 1 2、1 3）。しかし、当該特許文献 1 2、1 3 に記載の吸水性樹脂組成物は荷重下での吸水性が十分でなく、実使用に耐えない。他の考え方として、アクリル酸を石化アクリル酸から植物由来のアクリル酸に変更することで、バイオマス比率を向上させることも考えられる。しかし、植物由来のアクリル酸は、例えば、プロピオン酸、3-ヒドロキシプロピオン酸、ヒドロキシプロピオン酸誘導体、ギ酸、酢酸、乳酸、乳酸誘導体、アセトアルデヒド、アクロレイン、フルフラール、またはこれらの混合物等の不純物が含まれており、これら不純物が含まれると、植物由来のアクリル酸を重合等の化学的処理後、吸水性樹脂組成物とし、紙おむつやナプキンなどの衛生用品とした際の吸収性能低下や臭気発生の原因につながるため、使用者にとって好ましいものではない。そのため、例えば、植物由来のアクリル酸を製造する際に、蒸留操作や再結晶をすることでアクリル酸中に含まれる不純物を減量したり、アクリル酸を重合した後にゲル状態時に乾燥処理をする際に揮発させる等の処理をしたりすることが考えられる（特許文献 1 4、1 5）。しかし、これらの方法では揮発した不純物を回収するための設備や加熱によってゲル状であってもポリマーが劣化する懸念があり、結果として吸水性樹脂組成物としての吸水性能の低下につながることもあるため、生産性の観点から好ましい方法ではない。

[0006] 特許文献 1 6、1 7 には、炭素安定同位体比 $\delta^{13}\text{C}$ を規定することで、トレーサビリティも可能であるとの報告もある。これらの特許文献では石化由来のアクリル酸と植物由来のアクリル酸の比率や架橋条件を種々検討している例がある。

[0007] しかしながら、前記特許文献 1 6、1 7 に記載の方法で得られる植物由来のアクリル酸にも多分の不純物が含まれることが想定されるため、先に例示した課題と同様のことがいえる。

先行技術文献

特許文献

- [0008] 特許文献1：特開2004-010634号公報
特許文献2：特開昭55-15634号公報
特許文献3：特開平7-224163号公報
特許文献4：特開平7-309943号公報
特許文献5：特開平8-59820号公報
特許文献6：特開平8-504219号公報
特許文献7：特開平9-169840号公報
特許文献8：特開平8-59891号公報
特許文献9：特公平3-66321号公報
特許文献10：特開昭56-97450号公報
特許文献11：特開2009-185216号公報
特許文献12：中国特許出願公開第103183764号公報
特許文献13：米国特許出願公開第9109059号公報
特許文献14：特願2010-549538号
特許文献15：特願2009-525070号
特許文献16：特願2012-512867号
特許文献17：特願2012-512868号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0009] 本発明の目的は、カーボンニュートラルの観点からの環境保全面にとって有用な植物由来の原料を用いながら、製造行程中で当該原料に含まれる不純物の除去を必要とせず、かつ、主成分のモノマーが単一組成であるポリアクリル酸系吸収性樹脂組成物と同程度の吸収性能を有する吸水性樹脂組成物、並びにこれを用いた吸収体及び吸収性物品、並びに吸水性樹脂組成物の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明は、

水溶性不飽和モノカルボン酸（a 1）及びその塩、並びに加水分解により前記水溶性不飽和モノカルボン酸（a 1）となるモノマー（a 2）からなる群より選ばれる1種以上のモノマー（A 1）と、水溶性不飽和ジカルボン酸（a 3）及びその塩、並びに加水分解により前記水溶性不飽和ジカルボン酸（a 3）となるモノマー（a 4）からなる群より選ばれる1種以上のモノマー（A 2）と、架橋剤（b）と、を構成単位として有する架橋重合体（A）を含有し、前記架橋重合体（A）の表面が表面架橋剤（d）により架橋された構造を有する吸水性樹脂組成物であって、

前記モノマー（A 1）と前記モノマー（A 2）の少なくとも何れかが、炭素の放射性炭素年代測定法によって測定される $^{14}\text{C}/\text{C}$ が $1.2 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-16}$ であり、

0.9重量%生理食塩水の保水量（g/g）が10～60、かつ0.9重量%生理食塩水の荷重下吸収量（g/g）が12～25である、吸水性樹脂組成物である。

発明の効果

[0011] 本発明によれば、カーボンニュートラルの観点からの環境保全面にとって有用な植物由来の原料を用いながら、製造行程中で当該原料に含まれる不純物の除去を必要とせず、かつ、主成分のモノマーが単一組成であるポリアクリル酸系吸収性樹脂組成物と同程度の吸収性能を有する吸水性樹脂組成物、並びにこれを用いた吸収体及び吸収性物品、並びに吸水性樹脂組成物の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]吸水性樹脂組成物の通液性を測定するための濾過円筒管の断面を模式的に表した図。

[図2]吸水性樹脂組成物の通液性を測定するための加圧軸及びおもりを模式的に表した斜視図。

発明を実施するための形態

[0013] <吸水性樹脂組成物>

本実施形態の吸水性樹脂組成物は、

水溶性不飽和モノカルボン酸（a 1）及びその塩、並びに加水分解により前記水溶性不飽和モノカルボン酸（a 1）となるモノマー（a 2）からなる群より選ばれる1種以上のモノマー（A 1）と、水溶性不飽和ジカルボン酸（a 3）及びその塩、並びに加水分解により前記水溶性不飽和ジカルボン酸（a 3）となるモノマー（a 4）からなる群より選ばれる1種以上のモノマー（A 2）と、架橋剤（b）と、を構成単位として有する架橋重合体（A）を含有し、前記架橋重合体（A）の表面が表面架橋剤（d）により架橋された構造を有する吸水性樹脂組成物であって、

前記モノマー（A 1）と前記モノマー（A 2）の少なくとも何れかが、炭素の放射性炭素年代測定法によって測定される $^{14}\text{C}/\text{C}$ が $1.2 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-16}$ であり、

0.9重量%生理食塩水の保水量（g/g）が10～60、かつ0.9重量%生理食塩水の荷重下吸収量（g/g）が12～25である。

[0014] 前記吸水性樹脂組成物は、カーボンニュートラルの観点からの環境保全面にとって有用な植物由来の原料を用いながら、製造行程中で当該原料に含まれる不純物の除去を必要とせず、かつ、主成分のモノマーが単一組成であるポリアクリル酸系吸収性樹脂組成物と同程度の吸収性能を有する。

[0015] [架橋重合体（A）]

[モノマー（A 1）]

（水溶性不飽和モノカルボン酸（a 1）及びその塩）

前記水溶性不飽和モノカルボン酸（a 1）は、水溶性を有する不飽和モノカルボン酸であれば特に限定されずに用いることができる。前記水溶性不飽和モノカルボン酸（a 1）は、架橋体にした際の吸水性能や入手の容易さの観点から、アクリル酸、メタクリル酸、及びクロトン酸からなる群より選ばれる少なくとも1種が好ましく、アクリル酸、メタクリル酸がより好ましい

。

[0016] 前記水溶性不飽和モノカルボン酸（a 1）の塩としては、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム及びカリウム等）塩、アルカリ土類金属（マグネシウム及びカルシウム等）塩及びアンモニウム（ NH_4 ）塩等が挙げられる。これらの塩の内、吸収性能等の観点から、アルカリ金属塩及びアンモニウム塩が好ましく、更に好ましいのはアルカリ金属塩、特に好ましいのはナトリウム塩である。

[0017] （モノマー（a 2））

加水分解により前記水溶性不飽和モノカルボン酸（a 1）となるモノマー（a 2）を前記水溶性不飽和モノカルボン酸（a 1）とともに、あるいはその代わりに使用することができる。前記モノマー（a 2）は特に限定はなく、加水分解によりカルボキシ基となる加水分解性置換基を1個有するモノマー等が例示できる。前記加水分解性置換基としては、酸無水物を含む基（1, 3-オキソ-1-オキサプロピレン基、 $-\text{COO}-\text{CO}-$ ）、エステル結合を含む基（アルキルオキシカルボニル、ビニルオキシカルボニル、アリルオキシカルボニル又はプロペニルオキシカルボニル、 $-\text{COOR}$ ）及びシアノ基等が挙げられる。なお、Rは炭素数1～3のアルキル基（メチル、エチル及びプロピル）、ビニル、アリル及びプロペニルである。

[0018] なお、本明細書において、水溶性とは、25℃の水100gに少なくとも100g溶解することを意味する。また、前記モノマー（a 2）における加水分解性とは、水及び必要により触媒（酸又は塩基等）の作用により加水分解され、水溶性になる性質を意味する。前記モノマー（a 2）の加水分解は、重合中、重合後及びこれらの両方のいずれで行っても良いが、得られる吸水性樹脂組成物の吸収性能の観点から、重合後が好ましい。

[0019] [モノマー（A 2）]

（水溶性不飽和ジカルボン酸（a 3）及びその塩）

前記水溶性不飽和ジカルボン酸（a 3）は、水溶性を有する不飽和ジカルボン酸であれば特に限定されずに用いることができる。前記水溶性不飽和ジ

カルボン酸（a 3）は、前記水溶性不飽和モノカルボン酸（a 1）との反応性や入手容易さの観点から、マレイン酸、フマル酸、メチレンコハク酸、及びシトラコン酸からなる群より選ばれる１種以上が好ましく、メチレンコハク酸がより好ましい。

[0020] 前記水溶性不飽和ジカルボン酸（a 3）の塩としては、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム及びカリウム等）塩、アルカリ土類金属（マグネシウム及びカルシウム等）塩及びアンモニウム（ NH_4 ）塩等が挙げられる。これらの塩の内、吸収性能等の観点から、アルカリ金属塩及びアンモニウム塩が好ましく、更に好ましいのはアルカリ金属塩、特に好ましいのはナトリウム塩である。

[0021] （モノマー（a 4））

加水分解により前記水溶性不飽和ジカルボン酸（a 3）となるモノマー（a 4）を前記水溶性不飽和ジカルボン酸（a 3）とともに、あるいはその代わりに使用することができる。前記モノマー（a 4）は特に限定はなく、前記加水分解性置換基を少なくとも１個有するモノマー等が例示できる。

[0022] 前記モノマー（a 4）の加水分解は、重合中、重合後及びこれらの両方のいずれで行っても良いが、得られる吸水性樹脂組成物の吸収性能の観点から、重合後が好ましい。

[0023] 前記モノマー（A 1）と前記モノマー（A 2）の少なくとも何れかは、炭素の放射性炭素年代測定法によって測定される $^{14}\text{C}/\text{C}$ が $1.2 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-16}$ 、好ましくは $1.5 \times 10^{-12} \sim 1.2 \times 10^{-14}$ である。炭素の放射性炭素年代は、具体的には実施例に記載の方法によって測定する。

[0024] 炭素の放射性炭素年代測定法では、大気中に二酸化炭素として存在していた炭素が、植物中に取り込まれ、その植物を原料として合成された植物由来原料に存在する炭素である放射性炭素（即ち、炭素14）を測定する。そして、石油等の化石原料中には炭素14原子が殆ど残っていないため、対象となる試料中における炭素14の濃度を測定し、大気中の炭素14の含有割合

(107 pMC (percent modern carbon)) を指標として逆算することで、試料中に含まれる炭素のうちのバイオマス由来炭素の割合を求めることができる。

[0025] また、炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) を測定することで、原料の由来を同定することも可能である。炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) とは、自然界に存在する炭素原子の3種類の同位体 (存在比 $^{12}\text{C} : ^{13}\text{C} : ^{14}\text{C} = 98.9 : 1.1 : 1.2 \times 10^{-12}$ 単位 ; %) のうち、 ^{12}C に対する ^{13}C の割合をいい、炭素安定同位体比は、標準物質に対する偏差で表され、以下の式で定義される値 (δ 値) をいう。

$$\delta^{13}\text{C} (\%) = [(\delta^{13}\text{C} / \delta^{12}\text{C})_{\text{sample}} / (^{13}\text{C} / ^{12}\text{C})_{\text{PDB}} - 1] \times 1000$$

[0026] ここで、 $[(^{13}\text{C} / ^{12}\text{C})_{\text{sample}}]$ は、測定サンプルの安定同位体比を表し、 $[(^{13}\text{C} / ^{12}\text{C})_{\text{PDB}}]$ は標準物質の安定同位体比を表す。PDBは、「Pee Dee Belemnite」の略称であり、炭酸カルシウムからなる矢石類の化石 (標準物質としては南カリフォルニア州のPee Dee層から出土した矢石類の化石) を意味し、 $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$ 比の標準体として用いられる。又、「炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$)」は、加速器質量分析法 (AMS法 ; Accelerator Mass Spectrometry) によって測定される。尚、標準物質は希少なため、標準物質に対する安定同位体比が既知であるワーキングスタンダードを利用することもできる。

[0027] 前記モノマー (A1) と前記モノマー (A2) の少なくとも何れかは、炭素安定同位体比 ($\delta^{13}\text{C}$) が -60% ~ -5% であることが環境保全面の観点から好ましく、さらに好ましくは -50% ~ -10% である。

[0028] 前記架橋重合体 (A) 中の前記モノマー (A1) の物質質量と前記モノマー (A2) の物質質量の比 (前記モノマー (A1) の物質質量 / 前記モノマー (A2) の物質質量) は、荷重下での吸水性能向上、環境保全面の観点から、好ましくは $99/1 \sim 1/99$ であり、より好ましくは $99/1 \sim 10/90$ 、更に好ましくは $90/10 \sim 10/90$ である。

[0029] 前記架橋重合体（A）の構成単位として、前記モノマー（A 1）及び前記モノマー（A 2）の他に、これらと共重合可能なその他のビニルモノマー（A 3）を構成単位とすることができる。前記ビニルモノマー（A 3）は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0030] 前記ビニルモノマー（A 3）としては特に限定はなく、公知（例えば、特許第3 6 4 8 5 5 3号公報の0 0 2 8～0 0 2 9段落に開示されている疎水性ビニルモノマー、特開2 0 0 3－1 6 5 8 8 3号公報の0 0 2 5段落及び特開2 0 0 5－7 5 9 8 2号公報の0 0 5 8段落に開示されているビニルモノマー等）の疎水性ビニルモノマー等が使用でき、具体的には例えば下記の（i）～（i i i）のビニルモノマー等が使用できる。

（i）炭素数8～3 0の芳香族エチレン性モノマー

スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン及びヒドロキシスチレン等のスチレン、並びにビニルナフタレン、並びにジクロルスチレン等のスチレンのハロゲン置換体等。

（i i）炭素数2～2 0の脂肪族エチレン性モノマー

アルケン（エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン及びオクタデセン等）；並びにアルカジエン（ブタジエン及びイソプレン等）等。

（i i i）炭素数5～1 5の脂環式エチレン性モノマー

モノエチレン性不飽和モノマー（ピネン、リモネン及びインデン等）；並びにポリエチレン性ビニルモノマー〔シクロペンタジエン、ビスシクロペンタジエン及びエチリデンノルボルネン等〕等。

[0031] 前記ビニルモノマー（A 3）単位の含有量（モル%）は、吸収性能等の観点から、前記モノマー（A 1）単位及び前記モノマー（A 2）単位の合計モル数に基づいて、0～5が好ましく、更に好ましくは0～3、特に好ましくは0～2、とりわけ好ましくは0～1. 5であり、吸収性能等の観点から、前記ビニルモノマー（A 3）単位の含有量が0モル%であることが最も好ましい。

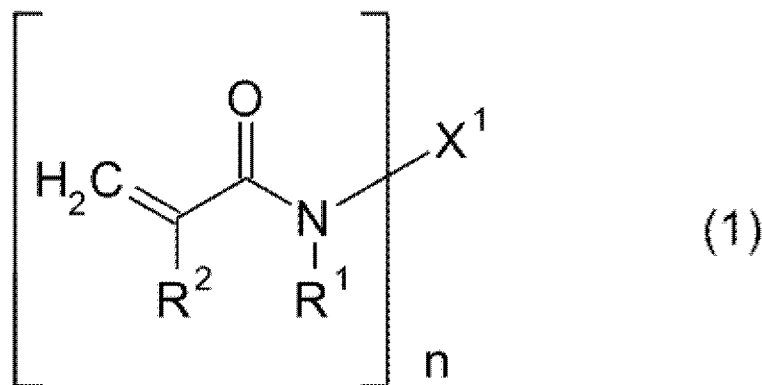
[0032] [架橋剤 (b)]

前記架橋剤 (b) としては特に限定はなく公知（例えば、特許第 3 6 4 8 5 5 3 号公報の 0 0 3 1 ~ 0 0 3 4 段落に開示されているエチレン性不飽和基を 2 個以上有する架橋剤、水溶性置換基と反応し得る官能基を少なくとも 1 個有してかつ少なくとも 1 個のエチレン性不飽和基を有する架橋剤及び水溶性置換基と反応し得る官能基を少なくとも 2 個有する架橋剤、特開 2 0 0 3 - 1 6 5 8 8 3 号公報の 0 0 2 8 ~ 0 0 3 1 段落に開示されているエチレン性不飽和基を 2 個以上有する架橋剤、エチレン性不飽和基と反応性官能基とを有する架橋剤及び反応性置換基を 2 個以上有する架橋剤、特開 2 0 0 5 - 7 5 9 8 2 号公報の 0 0 5 9 段落に開示されている架橋性ビニルモノマー並びに特開 2 0 0 5 - 9 5 7 5 9 号公報の 0 0 1 5 ~ 0 0 1 6 段落に開示されている架橋性ビニルモノマー）の架橋剤等が使用できる。

[0033] 前記架橋剤 (b) は、エチレン性不飽和基を 2 個以上有する架橋剤が好ましく、モノマーとの反応性および吸水特性の観点から、エチレン性不飽和基を 2 個以上有する多価（メタ）アリル化合物及びアクリルアミド化合物からなる群より選ばれる 1 種以上がより好ましく、アルキレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトール及びソルビトール等の多価アルコールのポリ（メタ）アリルエーテル、テトラアリロキシエタン並びにトリアリルイソシアヌレート等の多価（メタ）アリル化合物、並びに下記一般式（1）で表される化合物からなる群より選ばれる 1 種以上が更に好ましい。前記架橋剤 (b) は 1 種を単独で用いても、2 種以上を併用してもよい。反応性および、保水量および荷重下吸収量のバランスの観点から、多価アルコールのポリ（メタ）アリルエーテルと下記一般式（1）で表される化合物を併用して用いるのが更に好ましい。

[0034]

[化1]



[一般式(1)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基である。 X^1 は、炭素数2以上の脂肪族基を有し、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子を含んでもよい n 価の有機基であり、前記脂肪族基は直鎖であっても分岐を有していてもよい。 n は2から6の整数である。]

[0035] 前記一般式(1)中、 R^1 および R^2 はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基である。 R^1 および R^2 は、重合反応性が良好である観点から、水素原子が好ましい。

[0036] X^1 は、炭素数2以上の脂肪族基を有し、窒素原子、酸素原子、又は硫黄原子を含んでもよい n 価の有機基である。前記脂肪族基は直鎖であっても分岐を有していてもよい。

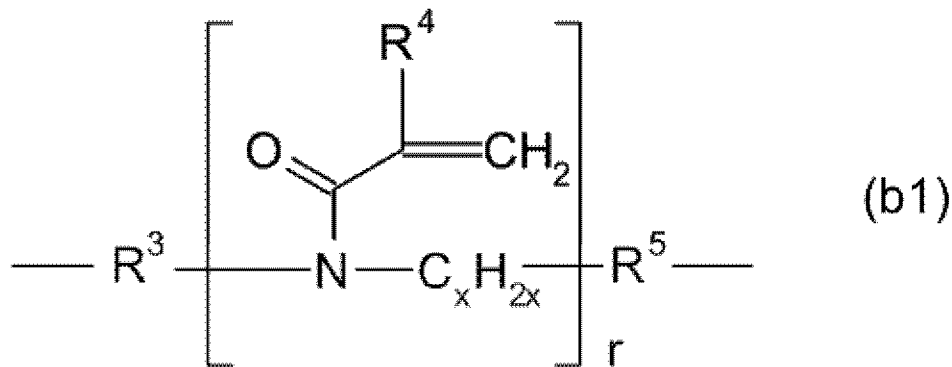
[0037] 前記脂肪族基の炭素数は、2以上であり、吸収性能等の観点から、30以下が好ましく、15以下がより好ましい。

[0038] 前記有機基において、前記脂肪族基は、吸収性能等の観点から、 $-\text{O}-$ 及び $-\text{NX}^2-$ (ただし、 X^2 は、水素原子、アルキル基、又は(メタ)アクリロイル基である。)から選ばれる少なくとも1種の2価の連結基を介して連結しているのが好ましい。当該連結基は、吸収性能等の観点から、 $-\text{O}-$ 及び $-\text{NX}^2-$ (ただし、 X^2 は、(メタ)アクリロイル基である。)から選ばれる1種以上が好ましい。当該連結基の数は、吸収性能等の観点から、1～4が好ましく、1～3がより好ましい。

[0039] 前記一般式（１）において、 n は２から６の整数であり吸収性能等の観点から、２から４の整数が好ましい。

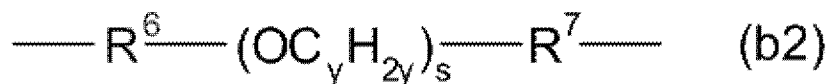
[0040] 前記一般式（１）において n が２の場合、前記 X^1 は、吸収性能等の観点から、下記一般式（b１）、又は下記一般式（b２）で表される有機基が好ましい。

[0041] [化2]



[一般式（b１）において、 R^3 は炭素数１～６のアルキレン基であり、 R^4 は水素原子又はメチル基であり、 x は２～４の整数であり、 r は１～６の整数であり、 R^5 は単結合または炭素数１～６のアルキレン基である。]

[0042] [化3]



[R^6 は炭素数１～３のアルキレン基であり、 y は２～４の整数であり、 s は１～６の整数であり、 R^7 は単結合または炭素数１～３のアルキレン基である。]

[0043] 前記一般式（b１）において、 R^3 は、原料の入手容易性の観点から、炭素数１～６のアルキレン基であり、炭素数１～３のアルキレン基が好ましく、エチレン基がより好ましい。

[0044] 前記一般式（b１）において、 R^4 は、重合反応性が良好である観点から、

水素原子又はメチル基であり、水素原子が好ましい。

[0045] 前記一般式 (b 1) において、 x は、原料の入手容易性の観点から、2～4 の整数であり、2 又は 3 が好ましく、2 がより好ましい。

[0046] 前記一般式 (b 1) において、 r は、原料の入手容易性の観点から、1～6 の整数であり、1 又は 2 が好ましい。

[0047] 前記一般式 (b 1) において、 R^5 は、原料の入手容易性の観点から、単結合または炭素数 1～6 のアルキレン基であり、単結合が好ましい。

[0048] 前記一般式 (b 2) において、 R^6 は、原料の入手容易性の観点から、炭素数 1～3 のアルキレン基であり、炭素数 2 又は 3 のアルキレン基が好ましく、プロピレン基がより好ましい。

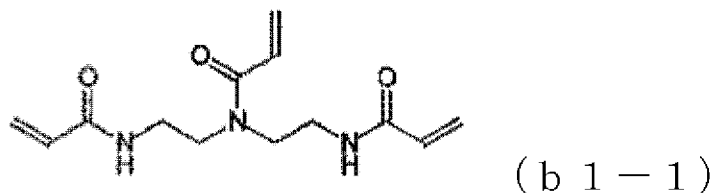
[0049] 前記一般式 (b 2) において、 y は、原料の入手容易性の観点から、2～4 の整数であり、2 が好ましい。

[0050] 前記一般式 (b 2) において、 s は、原料の入手容易性の観点から、1～6 の整数であり、2～5 が好ましく、3 又は 4 がより好ましい。

[0051] 前記一般式 (b 2) において、 R^7 は、原料の入手容易性の観点から、単結合または炭素数 1～3 のアルキレン基であり、メチレン基が好ましい。

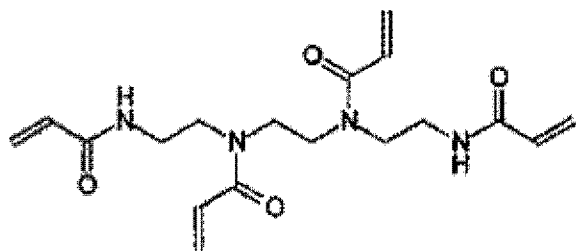
[0052] 前記一般式 (1) において、前記 X^1 が前記一般式 (b 1) で表される有機基である場合の架橋剤 (b) の具体例としては、下記一般式 (b 1-1) で示される架橋剤 (b 1-1)、及び下記一般式 (b 1-2) で示される架橋剤 (b 1-2) 等が挙げられる。

[0053] [化4]



[0054]

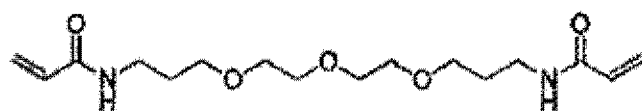
[化5]



(b 1 - 2)

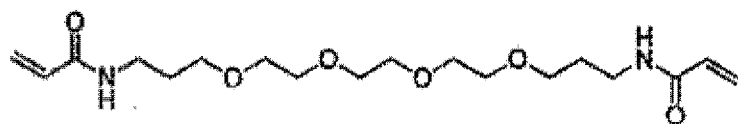
[0055] 前記一般式(1)において、前記X¹が前記一般式(b2)で表される有機基である場合の架橋剤(b)の具体例としては、下記一般式(b2-1)で示される架橋剤(b2-1)、及び下記一般式(b2-2)で示される架橋剤(b2-2)、下記一般式(b2-3)で示される架橋剤(b2-3)、及び下記一般式(b2-4)で示される架橋剤(b2-4)、下記一般式(b2-5)で示される架橋剤(b2-5)、及び下記一般式(b2-6)で示される架橋剤(b2-6)等が挙げられる。

[0056] [化6]



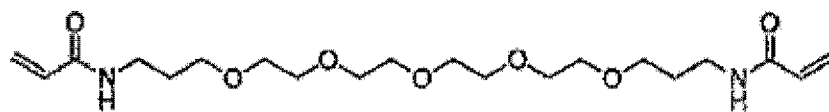
(b 2 - 1)

[0057] [化7]



(b 2 - 2)

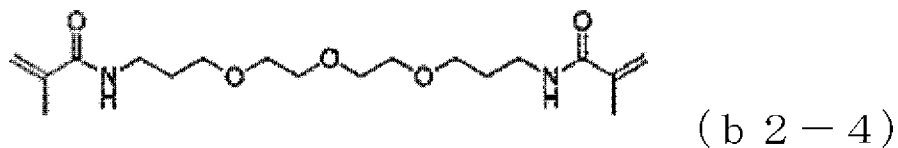
[0058] [化8]



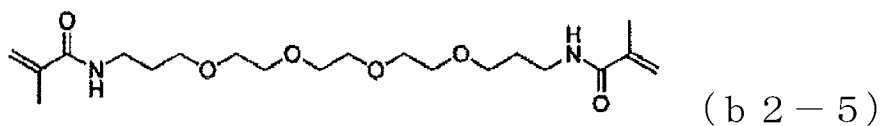
(b 2 - 3)

[0059]

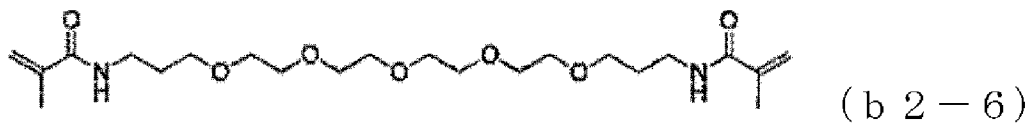
[化9]



[0060] [化10]

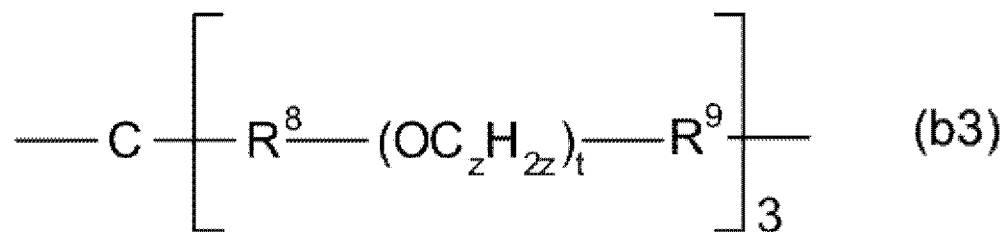


[0061] [化11]



[0062] 前記一般式（１）において n が 4 の場合、前記 X^1 は、吸収性能等の観点から、下記一般式（b 3）で表される有機基が好ましい。

[0063] [化12]



[0064] 前記一般式（b 3）において、 R^8 は、原料の入手容易性の観点から、単結合または炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基であり、炭素数 1 又は 2 のアルキレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。

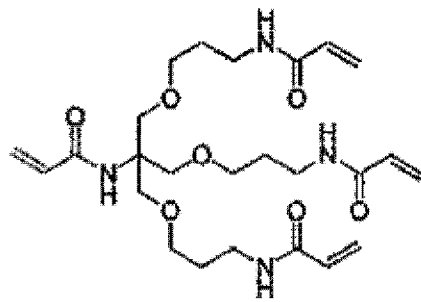
[0065] 前記一般式（b 3）において、 z は、原料の入手容易性の観点から、2 ～ 4 の整数であり、2 又は 3 が好ましく、2 がより好ましい。

[0066] 前記一般式（b 3）において、 t は、原料の入手容易性の観点から、1 ～ 6 の整数であり、1 ～ 4 の整数が好ましく、1 がより好ましい。

[0067] 前記一般式 (b 3) において、 R^9 は、原料の入手容易性の観点から、単結合または炭素数 1 ～ 3 のアルキレン基であり、炭素数 1 又は 2 のアルキレン基が好ましく、メチレン基がより好ましい。

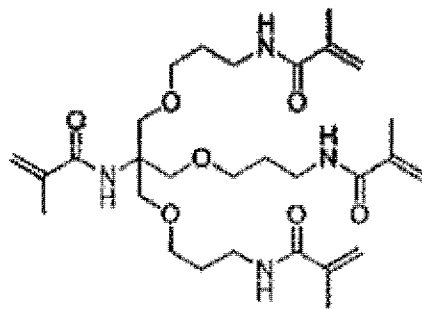
[0068] 前記一般式 (1) において、前記 X^1 が前記一般式 (b 3) で表される有機基である場合の架橋剤 (b) の具体例としては、下記一般式 (b 3-1) で示される架橋剤 (b 3-1)、及び下記一般式 (b 3-2) で示される架橋剤 (b 3-2) が挙げられる。

[0069] [化13]



(b 3-1)

[0070] [化14]



(b 3-2)

[0071] 前記架橋剤 (b) の市販品としては、FOM-03006、FOM-03007、FOM-03008、FOM-03009 (何れも富士フイルム株式会社製) が例示できる。

[0072] 前記架橋重合体 (A) における前記架橋剤 (b) の含有量 (モル%) は、吸収性能等の観点から、前記モノマー (A 1) 単位及び前記モノマー (A 2) 単位の合計モル数、その他のビニルモノマー (A 3) を用いる場合は (A 1) ～ (A 3) の、合計モル数に基づいて、0.001 ～ 5 が好ましく、更

に好ましくは0.005～3、特に好ましくは0.005～1である。

[0073] 前記架橋重合体(A)の0.9重量%生理食塩水の保水量は、好ましくは20g/g以上であり、より好ましくは25g/g以上である。

[0074] 前記吸水性樹脂組成物は、架橋重合体(A)の表面が表面架橋剤(d)により架橋された構造を有する。前記モノマー(A1)と前記モノマー(A2)を共重合させる場合、前記モノマー(A2)から誘導されるジカルボン酸部位が、前記モノマー(A1)から誘導されるモノカルボン酸単独重合体に比べて規則的に配列せず、共重合体が低分子量体となりやすく、架橋重合体のゲル弾性が低くなることが想定できる。架橋重合体(A)の表面を架橋することにより前記吸水性樹脂組成物のゲル強度を向上させることができ、前記吸水性樹脂組成物の望ましい保水量と荷重下における吸収量とを満足させることができる。表面架橋剤(d)は、無機物でも有機物でも用いることができる。表面架橋剤(d)としては、公知(特開昭59-189103号公報に記載の多価グリシジル化合物、多価アミン、多価アジリジン化合物及び多価イソシアネート化合物等、特開昭58-180233号公報及び特開昭61-16903号公報の多価アルコール、特開昭61-211305号公報及び特開昭61-252212号公報に記載のシランカップリング剤、特表平5-508425号公報に記載のアルキレンカーボネート、特開平11-240959号公報に記載の多価オキサゾリン化合物等)の有機表面架橋剤等が使用できる。これらの表面架橋剤のうち、経済性及び吸収特性の観点から、多価グリシジル化合物、多価アルコール及び多価アミンからなる群より選ばれる1種以上が好ましく、多価グリシジル化合物及び多価アルコールからなる群より選ばれる1種以上がより好ましく、多価グリシジル化合物が更に好ましく、エチレングリコールジグリシジルエーテルが更に好ましい。表面架橋剤(d)は1種を単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0075] 前記吸水性樹脂組成物は、その性能を損なわない範囲で残留溶媒や残存架橋成分等の他の成分を多少含んでも良い。

[0076] また、後述の吸水性樹脂組成物の製造方法が有する表面架橋工程で用いることができる有機溶媒が前記架橋重合体（A）中に含有されていることで、前記架橋重合体（A）の壊れ防止や経時変化に対する安定性にも寄与する利点がある。これは、溶媒中のジオールやトリオール部位が、架橋重合体（A）中のモノマー（A2）由来のジカルボン酸部位と表面架橋剤（d）とで形成したエステル部位、即ち、二重結合を形成する炭素－酸素における酸素部位に配位することによって求核的攻撃に対する安定性が向上すると推測する。

[0077] 前記吸水性樹脂組成物中の、有機溶媒の含有量は、前記架橋重合体（A）の壊れ防止や経時変化に対する安定性向上の観点から、好ましくは0.1重量%以上であり、吸水性能およびハンドリング性の観点から、好ましくは3.0重量%以下である。前記吸水性樹脂組成物の有機溶媒の含有量は後述の方法で測定することができる。

[0078] 前記吸水性樹脂組成物は、吸水時のゲル強度、荷重下吸収量及びゲル通液速度を向上させる観点から、前記他の成分として、好ましくはヨウ素、テルル、アンチモン及びビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種の典型元素を含む。前記吸水性樹脂組成物が当該典型元素を含む場合、前記吸水性樹脂組成物中の当該典型元素の含有量は、吸水時のゲル強度、荷重下吸収量及びゲル通液速度を向上させる観点から、0.0005～0.1重量%が好ましく、0.001～0.05重量%がより好ましい。当該典型元素を含む前記吸水性樹脂組成物は、前記モノマー（A1）及びモノマー（A2）並びに前記架橋剤（b）を含む単量体組成物を、後述の前記有機典型元素化合物の存在下で重合し、得られた含水ゲルを乾燥させることにより得ることができる。

[0079] 前記他の成分のその他の例としては、防腐剤、防かび剤、抗菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、芳香剤、消臭剤、通液性向上剤、無機質粉末及び有機質繊維状物等が挙げられる。その量は前記吸水性樹脂組成物の重量に基づいて、通常、5重量%以下である。

[0080] 前記吸水性樹脂組成物の形状は特に限定されないが、吸収性能を向上させる観点から、粒子状が好ましい。粒子状の前記吸水性樹脂組成物（以下、吸水性樹脂粒子ともいう）重量平均粒子径（ μm ）は、250～600であり、好ましくは300～500、より好ましくは340～460である。重量平均粒子径が250 μm を下回ると通液性能が悪化し、600 μm を上回ると吸収速度が悪化するため、この範囲であると、吸収性能がさらに良好となる。

[0081] なお、重量平均粒子径は、ロータップ試験篩振とう機及び標準ふるい（JIS Z 8801-1:2006）を用いて、ペリーズ・ケミカル・エンジニアーズ・ハンドブック第6版（マックグローヒル・ブック・カンパニー、1984、21頁）に記載の方法で測定される。すなわち、JIS標準ふるいを、上から1000 μm 、850 μm 、710 μm 、500 μm 、425 μm 、355 μm 、250 μm 、150 μm 、125 μm 、75 μm 及び45 μm 、並びに受け皿、の順等に組み合わせる。最上段のふるいに測定粒子の約50gを入れ、ロータップ試験篩振とう機で5分間振とうさせる。各ふるい及び受け皿上の測定粒子の重量を秤量し、その合計を100重量%として各ふるい上の粒子の重量分率を求め、この値を対数確率紙〔横軸がふるいの目開き（粒子径）、縦軸が重量分率〕にプロットした後、各点を結ぶ線を引き、重量分率が50重量%に対応する粒子径を求め、これを重量平均粒子径とする。

[0082] 前記吸水性樹脂粒子に含まれる微粉の含有量は少ないほど通液性能が良好となるため、全吸水性樹脂粒子の合計重量に占める150 μm 未満の粒子径を有する吸水性樹脂粒子の重量割合（重量%）は3以下であり、好ましくは1以下である。150 μm 未満の粒子径を有する吸水性樹脂粒子の重量割合は、上記の重量平均粒子径を求める際に作成するグラフを用いて求めることができる。

[0083] 吸水性樹脂粒子の形状については特に限定はなく、不定形破碎状、リン片状、パール状及び米粒状等が挙げられる。これらのうち、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観点から、不定形破碎状が好ましい。

[0084] <吸水性樹脂組成物の製造方法>

本実施形態の吸水性樹脂組成物の製造方法は、前記吸水性樹脂組成物の製造方法であって、

前記架橋重合体（A）を含む含水ゲルを得る重合工程と、

前記含水ゲルを乾燥する乾燥工程と、

前記乾燥工程後の前記架橋重合体（A）の表面を表面架橋剤（d）によって架橋する表面架橋工程と、を有する。

[0085] [重合工程]

前記重合工程は、前記モノマー（A 1）及び前記モノマー（A 2）並びに前記架橋剤（b）を含む単量体組成物を重合して前記架橋重合体（A）を含む含水ゲルを得る工程である。前記単量体組成物の重合方法としては、公知の溶液重合や、公知の逆相懸濁重合が挙げられる。

[0086] 前記単量体組成物の重合方法の内、好ましいのは溶液重合法であり、有機溶媒等を使用する必要がなく生産コスト面で有利であり、また荷重下での吸水性能の観点から、特に好ましいのは水溶液重合法であり、保水量が大きく、且つ水可溶性成分量の少ない吸水性樹脂組成物が得られ、重合時の温度コントロールが不要である点から、水溶液断熱重合法が最も好ましい。

[0087] 前記単量体組成物を水溶液重合で重合する場合、水と有機溶媒とを含む混合溶媒を使用することができ、有機溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、N，N－ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。前記単量体組成物を水溶液重合で重合する場合、有機溶媒の使用量（重量％）は、水の重量を基準として40以下が好ましく、更に好ましくは30以下である。

[0088] 重合に触媒を用いる場合、従来公知のラジカル重合用触媒が使用可能であり、例えば、アゾ化合物〔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2，2’－アゾビス（2－アミジノプロパン）ハイドロクロライド

等]、無機過酸化物（過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム及び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及びジ（2-エトキシエチル）パーオキシジカーボネート等〕及びレドックス触媒（アルカリ金属の亜硫酸塩又は重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム及び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、過酸化水素及び有機過酸化物等の酸化剤との組み合わせよりなるもの）等が挙げられる。これらの触媒は、単独で使用してもよく、これらの2種以上を併用しても良い。

[0089] ラジカル重合触媒の使用量（重量%）は、モノマー（A1）及びモノマー（A2）の、その他のビニルモノマー（A3）を用いる場合は（A1）～（A3）の、合計重量に基づいて、0.0005～5が好ましく、更に好ましくは0.001～2である。

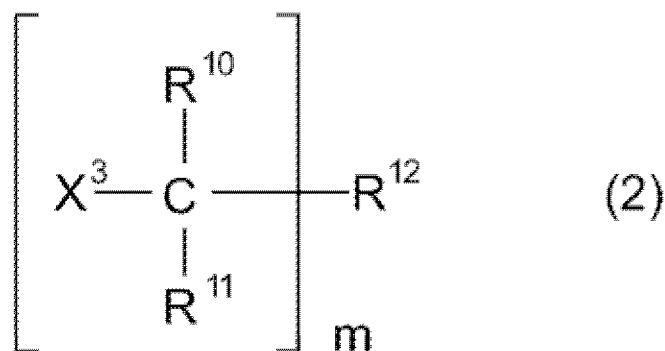
[0090] 重合時には、必要に応じて連鎖移動剤等の重合コントロール剤を併用しても良く、これらの具体例としては、次亜リン酸ナトリウム、亜リン酸ナトリウム、アルキルメルカプタン、ハロゲン化アルキル、チオカルボニル化合物等が挙げられる。これらの重合コントロール剤は、単独で使用してもよく、これらの2種以上を併用しても良い。

[0091] 重合コントロール剤の使用量（重量%）は、モノマー（A1）及びモノマー（A2）の、その他のビニルモノマー（A3）を用いる場合は（A1）～（A3）の、合計重量に基づいて、0.0005～5が好ましく、更に好ましくは0.001～2である。

[0092] 前記架橋重合体（A）は、前記モノマー（A1）及び前記モノマー（A2）並びに前記架橋剤（b）を含む単量体組成物を、有機ヨウ素化合物、有機テルル化合物、有機アンチモン化合物及び有機ビスマス化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機典型元素化合物の存在下で重合することにより、吸水時のゲル強度、荷重下吸収量及びゲル通液速度を向上させることができる。

[0093] 前記有機ヨウ素化合物、前記有機テルル化合物、前記有機アンチモン化合物、及び前記有機ビスマス化合物としては、ラジカル重合のドーマント種として働く有機典型元素化合物であれば制限はなく、WO 2011/016166にドーマント種として記載の有機ヨウ素化合物、WO 2004/014848に記載の有機テルル化合物、WO 2006/001496に記載の有機アンチモン化合物及びWO 2006/062255に記載の有機ビスマス化合物等を用いることができる。なかでも反応性の観点から、下記一般式（2）で表される有機典型元素化合物が好ましい。これら有機典型元素化合物は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0094] [化15]



[0095] 前記一般式（2）中、 R^{10} 及び R^{11} はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～7の飽和炭化水素基又は少なくとも1つの非付加重合性二重結合若しくは少なくとも1つの非付加重合性三重結合を有する、炭素数1～7である1価の基であり、 R^{12} は炭素数1～6のm価の飽和炭化水素基又は少なくとも1つの非付加重合性二重結合若しくは少なくとも1つの非付加重合性三重結合を有する炭素数2～12であるm価の基であり、ただし、1分子中、 $R^{10} \sim R^{12}$ のうち少なくとも一つは、前記の、対応する、非付加重合性二重結合又は少なくとも1つの非付加重合性三重結合を有する基であり、mは1～3の整数であり、mが1である場合に R^{10} 及び R^{11} は互いに結合していてもよく、 X^3 はテルル元素、アンチモン元素若しくはビスマス元素を有する1価の有機典型元素基又はヨード基である。本明細書中、非付加重合性二重結合（以

下、単に非重合性二重結合ともいう）及び非付加重合性三重結合（以下、単に非重合性三重結合ともいう）とは、不飽和結合のうち、付加重合性不飽和結合（それぞれ、付加重合性炭素－炭素二重結合及び付加重合性炭素－炭素三重結合）を除いた結合であり、非付加重合性二重結合及び非付加重合性三重結合としては、カルボニル基に含まれる炭素－酸素二重結合、ニトリル基に含まれる炭素－窒素三重結合、芳香族炭化水素を構成する炭素－炭素二重結合及び複素芳香族化合物を構成する酸素－窒素二重結合並びに炭素－窒素二重結合等が挙げられ、なかでもカルボニル基に含まれる炭素－酸素二重結合、ニトリル基に含まれる炭素－窒素三重結合及び芳香族炭化水素を構成する炭素－炭素二重結合が好ましい。

[0096] R^{10} 及び R^{11} が炭素数1～7の飽和炭化水素基である場合、炭素数1～7の飽和炭化水素基としては、炭素数1～7の直鎖飽和炭化水素基（メチル基、エチル基、*n*－プロピル基、*n*－ブチル基、*n*－ペンチル基及び*n*－ヘキシル基等）及び炭素数1～7の分岐飽和炭化水素基（*i*－プロピル基、イソブチル基、*s*－ブチル基、*t*－ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、*t*－ペンチル基、1－メチルブチル基、イソヘキシル基、*s*－ヘキシル基、*t*－ヘキシル基、ネオヘキシル基、ヘプチル基等）が挙げられる。なかでも溶解性と重合性の観点等から好ましくは炭素数1～5の直鎖飽和炭化水素基であり、更に好ましくは炭素数1～3の直鎖飽和炭化水素基である。

[0097] R^{10} 及び R^{11} が少なくとも1つの非重合性二重結合又は少なくとも1つの非重合性三重結合を有する炭素数1～7である1価の基である場合、好ましい基としてはカルボキシ（塩）基（炭素数1、炭素－酸素二重結合）、フェニル基（炭素数6、非重合性炭素－炭素二重結合）、シアノ基（炭素数1、炭素－窒素三重結合）、シアノメチル基（炭素数2、炭素－窒素三重結合）、シアノエチル基（炭素数3、炭素－窒素三重結合）、シアノプロピル基（炭素数4、炭素－窒素三重結合）、シアノブチル基（炭素数5、炭素－窒素三重結合）、シアノペンチル基（炭素数6、炭素－窒素三重結合）、シアノヘキシル基（炭素数7、炭素－窒素三重結合）、カルボキシメチル基（炭素

数2、炭素-酸素二重結合)、カルボキシエチル基(炭素数3、炭素-酸素二重結合)、カルボキシプロピル基(炭素数4、炭素-酸素二重結合)、カルボキシブチル基(炭素数5、炭素-酸素二重結合)、カルボキシペンチル基(炭素数6、炭素-酸素二重結合)、カルボキシヘキシル基(炭素数7、炭素-酸素二重結合)、ベンジル基(炭素数7、非重合性炭素-炭素二重結合)、メトキシカルボニル基(炭素数2、炭素-酸素二重結合)、エトキシカルボニル基(炭素数3、炭素-酸素二重結合)、プロピルオキシカルボニル基(炭素数4、炭素-酸素二重結合)、ブチルオキシカルボニル基(炭素数5、炭素-酸素二重結合)、ペンチルオキシカルボニル基(炭素数6、炭素-酸素二重結合)、ヘキシルオキシカルボニル基(炭素数7、炭素-酸素二重結合)、ヒドロキシエトキシカルボニル基(炭素数3、炭素-酸素二重結合)、ヒドロキシプロピルオキシカルボニル基(炭素数4、炭素-酸素二重結合)、ヒドロキシブチルオキシカルボニル基(炭素数5、炭素-酸素二重結合)、ヒドロキシペンチルオキシカルボニル基(炭素数6、炭素-酸素二重結合)及びヒドロキシヘキシルオキシカルボニル基(炭素数7、炭素-酸素二重結合)等が挙げられ、さらに好ましくは、カルボキシ(塩)基、シアノ基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基が挙げられる。また、塩としては、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム及びカリウム等)塩、アルカリ土類金属(マグネシウム及びカルシウム等)塩及びアンモニウム(NH_4)塩等が挙げられる。これらの塩の内、吸収性能等の観点から、アルカリ金属塩及びアンモニウム塩が好ましく、更に好ましいのはアルカリ金属塩、特に好ましいのはナトリウム塩である。

[0098] $\text{R}^{1,2}$ は炭素数1～7のm価の飽和炭化水素基又は少なくとも1つの非重合性二重結合若しくは少なくとも1つの非重合性三重結合を有する炭素数2～12であるm価の基であり、mは1～3の整数である。

[0099] $\text{R}^{1,2}$ で表される炭素数1～7のm価の飽和炭化水素基のうち、炭素数1～7の1価の飽和炭化水素基としては、炭素数1～7の直鎖飽和炭化水素基(メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n

ーヘキシル基、ヘプチル基等) 及び炭素数 1~7 の分岐飽和炭化水素基 (i-プロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、s-ヘキシル基、t-ヘキシル基、ネオヘキシル基、イソヘプチル基等) が挙げられる。R¹²で表される炭素数 1~7 の m 価の飽和炭化水素基のうち、炭素数 1~7 の 2 価の飽和炭化水素基としては、炭素数 1~7 の 2 価の直鎖飽和炭化水素基 (メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンテン基、ヘキセン基、ヘプテン基等) 及び炭素数 1~7 の 2 価の分岐飽和炭化水素基 (イソプロピレン基、イソブチレン基、s-ブチレン基、t-ブチレン基、イソペンチレン基、ネオペンチレン基、t-ペンチレン基、1-メチルブチレン基、イソヘキシレン基、s-ヘキシレン基、t-ヘキシレン基、ネオヘキシレン基、イソヘプチレン基等) が挙げられる。R¹²で表される炭素数 1~7 の m 価の飽和炭化水素基のうち、炭素数 1~7 の 3 価の飽和炭化水素基としては、メチン基等が挙げられる。R¹²で表される炭素数 1~7 の m 価の飽和炭化水素基のうち、メチル基、メチレン基、メチン基が好ましく、更に好ましくはメチル基、メチレン基である。

[0100] R¹²が少なくとも 1 つの非重合性二重結合又は少なくとも 1 つの非重合性三重結合を有する炭素数 2~12 である m 価の基のうち、1 価の基としては、R¹⁰及び R¹¹で例示した基と同じ基が挙げられ、好ましいものも同じである。R¹²が少なくとも 1 つの非重合性二重結合又は少なくとも 1 つの非重合性三重結合を有する炭素数 2~12 である 2 価の基である場合、好ましい基としては、ベンゼンジイル基 (炭素数 6、非重合性炭素-炭素二重結合)、1-メトキシカルボニル-カルボニルオキシエチレンオキシカルボニル基 (炭素数 6、酸素-酸素二重結合) 及びカルボニルオキシエチレンカルボニル基 (炭素数 4、酸素-酸素二重結合) 等が挙げられる。R¹²が少なくとも 1 つの非重合性二重結合又は少なくとも 1 つの非重合性三重結合を有する炭素数 2~12 である 3 価の基である場合、好ましいものとしては、ベンゼントリイル基 (炭素数 6、非重合性炭素-炭素二重結合) 及び 2-カルボニルオ

キシールカルボニルオキシプロピレンカルボニル基（炭素数5、酸素－酸素二重結合）等が挙げられる。

[0101] m が1である場合に R^{10} 及び R^{11} は互いに結合していてもよく、 R^{10} 及び R^{11} が互いに結合して形成される環構造を有する基として好ましいものとしては、 γ -ブチロラクトニル基及びフルオレニル基等が挙げられる。なお、 R^{10} 及び R^{11} が互いに結合して環構造を形成する基は、 R^{10} 及び R^{11} が結合した炭素原子を環構造中に含む。

[0102] X^3 はテルル元素、アンチモン元素若しくはビスマス元素を有する1価の有機典型元素基又はヨード基であり、好ましいものとしてはメチルテラニル基、ジメチルスチバニル基、ジメチルビスムタニル基及びヨード基が挙げられる。なかでもメチルテラニル基及びヨード基が更に好ましく、最も好ましくはヨード基である。

[0103] 前記一般式(2)で表される有機典型元素化合物としては、2-ヨードプロピオニトリル、2-メチル-2-ヨードプロピオニトリル、 α -ヨードベンジルシアニド、2-ヨードプロピオン酸アミド、エチル-2-メチル-2-ヨードプロピネート、2-メチル-ヨードプロピオン酸メチル、2-メチル-ヨードプロピオン酸プロピル、2-メチル-ヨードプロピオン酸ブチル、2-メチル-ヨードプロピオン酸ペンチル、2-メチル-ヨードプロピオン酸ヒドロキシエチル、2-メチル-2-ヨードプロピオン酸(塩)、2-ヨードプロピオン酸(塩)、2-ヨード酢酸(塩)、2-ヨード酢酸メチル、2-ヨード酢酸エチル、2-ヨードペンタン酸エチル、2-ヨードペンタン酸メチル、2-ヨードペンタン酸(塩)、2-ヨードヘキサン酸(塩)、2-ヨードヘプタン酸(塩)、2,5-ジヨードアジピン酸ジエチル、2,5-ジヨードアジピン酸(塩)、2,6-ジヨードヘプタン二酸ジメチル、2,6-ジヨードヘプタン二酸(塩)、 α -ヨード- γ -ブチロラクトン、2-ヨードアセトフェノン、ベンジルヨード、2-ヨード-2-フェニル酢酸(塩)、2-ヨード-2-フェニル酢酸メチル、2-ヨード-2-フェニル酢酸エチル、1,4-ビス(1'-ヨードエチル)ベンゼン、

エチレングリコールビス（２－メチル－２－ヨード－プロピネート）、トリス（２－メチル－ヨードプロピオン酸）グリセロール、１，３，５－トリス（１’－ヨードエチルベンゼン）、エチレングリコールビス（２－ヨード－２フェニルアセテート）等が挙げられ、なかでも好ましいものとしては、２－メチル－２－ヨードプロピオニトリル、エチル－２－メチル－２－ヨード－プロピネート、２－メチル－２－ヨード－プロピオン酸（塩）、２－ヨード酢酸（塩）、２－ヨード酢酸メチル、２，５－ジヨードアジピン酸ジエチル、２，５－ジヨードアジピン酸、エチレングリコールビス（２－メチル－２－ヨード－プロピネート）、エチレングリコールビス（２－ヨード－２フェニルアセテート）が挙げられる。

[0104] 前記有機典型元素化合物の使用量は、吸水時のゲル強度、荷重下吸収量及びゲル通液速度を向上させる観点から、前記モノマー（Ａ１）及び前記モノマー（Ａ２）の重量に基づいて、好ましくは０．０００５～０．１重量％、更に好ましくは０．００５～０．０５重量％である。

[0105] 重合方法として懸濁重合法又は逆相懸濁重合法をとる場合は、必要に応じて、従来公知の分散剤又は界面活性剤の存在下に重合を行っても良い。また、逆相懸濁重合法の場合、従来公知のキシレン、ノルマルヘキサン及びノルマルヘプタン等の炭化水素系溶媒を使用して重合を行うことができる。

[0106] 重合開始温度は、使用する触媒の種類によって適宜調整することができるが、０～１００℃が好ましく、更に好ましくは２～８０℃である。

[0107] 重合に溶媒（有機溶媒及び水等）を使用する場合、重合後に溶媒を留去することが好ましい。溶媒に有機溶媒を含む場合、留去後の有機溶媒の含有量（重量％）は、架橋重合体（Ａ）の重量に基づいて、０～１０が好ましく、更に好ましくは０～５、特に好ましくは０～３、最も好ましくは０～１である。この範囲であると、吸水性樹脂組成物の吸収性能が更に良好となる。

[0108] 溶媒に水を含む場合、留去後の水分（重量％）は、架橋重合体（Ａ）の重量に基づいて、０～２０が好ましく、更に好ましくは１～１０、特に好ましくは２～９、最も好ましくは３～８である。この範囲であると、吸収性能が

更に良好となる。

[0109] 前記の重合方法により架橋重合体（A）が水を含んだ含水ゲル状物（以下、含水ゲルともいう）を得ることができる。

[0110] 前記含水ゲルは塩基で中和しても良い。酸基の中和度は、50～80モル％であることが好ましい。中和度が50モル％未満の場合、得られる含水ゲル重合体の粘着性が高くなり、製造時及び使用時の作業性が悪化する場合がある。更に得られる吸水性樹脂組成物の保水量が低下する場合がある。一方、中和度が80％を超える場合、得られた樹脂のpHが高くなり人体の皮膚に対する安全性が懸念される場合がある。

[0111] なお、中和は、吸水性樹脂組成物の製造において、架橋重合体（A）の重合以降のいずれの段階で行ってもよく、例えば、含水ゲルの状態で中和する等の方法が好ましい例として例示される。

[0112] 中和する塩基としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物や、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属炭酸塩を通常使用できる。

[0113] なお、有機溶媒の含有量及び水分は、赤外水分測定器〔（株）KETT社製JE400等：120±5℃、30分、加熱前の雰囲気湿度50±10％RH、ランプ仕様100V、40W〕により加熱したときの測定試料の重量減量から求められる。

[0114] 〔細断工程〕

本実施形態の吸水性樹脂組成物の製造方法は、必要に応じて、前記含水ゲルを細断する細断工程を有してもよい。細断後のゲルの大きさ（最長径）は50μm～10cmが好ましく、更に好ましくは100μm～2cm、特に好ましくは1mm～1cmである。この範囲であると、乾燥工程での乾燥性が更に良好となる。

[0115] 細断は、公知の方法で行うことができ、細断装置（例えば、ベックスミル、ラバーチョッパ、ファーマミル、ミンチ機、衝撃式粉碎機及びロール式粉碎機）等を使用して細断できる。

[0116] 〔乾燥工程〕

本実施形態の吸水性樹脂組成物の製造方法は、前記含水ゲルを乾燥し、含水ゲル中の溶媒（水を含む）を留去し、前記架橋重合体（A）を得る乾燥工程を有する。

[0117] 前記乾燥工程において、含水ゲル中の溶媒を留去する方法としては、80～230℃の温度の熱風で留去（乾燥）する方法、100～230℃に加熱されたドラムドライヤー等による薄膜乾燥法、（加熱）減圧乾燥法、凍結乾燥法、赤外線による乾燥法、デカンテーション及び濾過等が適用できる。

[0118] 〔粉砕工程〕

本実施形態の吸水性樹脂組成物の製造方法は、前記乾燥工程で得られた前記架橋重合体（A）を粉砕し、粒子状の前記架橋重合体（A）を得る粉砕工程を有していてもよい。

[0119] 前記粉砕工程において、前記架橋重合体（A）を粉砕する方法については、特に限定はなく、粉砕装置（例えば、ハンマー式粉砕機、衝撃式粉砕機、ロール式粉砕機及びジェット気流式粉砕機）等が使用できる。粉砕された架橋重合体（A）は、必要によりふるい分け等により粒度調整できる。

[0120] 〔表面架橋工程〕

本実施形態の吸水性樹脂組成物の製造方法は、前記乾燥工程で得られた前記架橋重合体（A）の表面を前記表面架橋剤（d）によって架橋する表面架橋工程を有する。

[0121] 前記表面架橋剤（d）の使用量（重量％）は、表面架橋剤の種類、架橋させる条件、目標とする性能等により種々変化させることができるため特に限定はないが、吸収特性の観点等から、架橋重合体（A）の重量に基づいて、0.001～3が好ましく、更に好ましくは0.005～2、特に好ましくは0.01～1.5である。

[0122] 架橋重合体（A）の表面架橋は、架橋重合体（A）と表面架橋剤（d）とを混合し、加熱することで行うことができる。架橋重合体（A）と表面架橋剤（d）との混合方法としては、円筒型混合機、スクルー型混合機、スク

リユー型押出機、タービュライザー、ナウター型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、V型混合機、ミンチ混合機、リボン型混合機、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、コニカルブレンダー及びロールミキサー等の混合装置を用いて架橋重合体（A）と表面架橋剤（d）とを均一混合する方法が挙げられる。

[0123] 前記架橋重合体（A）と前記表面架橋剤（d）を混合する際、前記架橋重合体（A）と前記表面架橋剤（d）を均一に混合する観点から、前記表面架橋剤（d）は、水及び／又は任意の溶媒で希釈して使用するのが好ましい。

[0124] 前記架橋重合体（A）と前記表面架橋剤（d）を混合する際に使用する溶媒とは、表面架橋時に化学反応しない液体物質を指す。当該溶媒としては、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、1, 2-ペンタンジオール、1, 2-ヘキサンジオール、グリセリン等の有機溶媒が挙げられる。当該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。当該溶媒は、前記表面架橋剤（d）の反応性、吸収性能向上の観点から好ましくは、沸点が100℃以上の有機溶媒であり、ジエチレングリコールであることが更に好ましい。沸点が100℃以上の溶媒を用いることで、前記架橋重合体（A）と前記表面架橋剤（d）を加熱下で反応させる際の揮発を抑制して架橋の均一性を向上させ、吸収性能の品質をより安定させることができる。また、溶媒の原料をカーボンニュートラルなものにすることで、吸水性樹脂組成物自体のカーボンニュートラル性を向上させることもできる。

[0125] 前記架橋重合体（A）と前記表面架橋剤（d）を混合する際に溶媒として極性溶媒を使用することで、前記架橋重合体（A）が有する前記モノマー（A1）及び／または前記モノマー（A2）由来のカルボキシル基と前記表面架橋剤（d）が反応する際に、極性溶媒が前記表面架橋剤（d）に一時的に配位することで、反応が促進されると想定される。特に、極性溶媒の構造中にジオールやトリオールなどを有する極性溶媒は、前記モノマー（A2）の未中和カルボキシ基部位に配位し電子供与することで、カルボキシ基からプロトンを放出しやすくなり、このプロトンが前記表面架橋剤（d）中のグリ

シジル基等の反応基に配位することで反応を促進することとなる。その結果、均一な表面架橋を実現でき、アクリル酸単独重合体に比べてゲル強度の劣るジカルボン酸を有する架橋共重合体であっても優れた吸収性能を実現することができる。と推察できる。

[0126] 前記架橋重合体（A）を前記表面架橋剤（d）で表面架橋する際には水と併用して溶媒を使用する場合、当該溶媒の使用量は、溶媒の種類により適宜調整できるが、吸収性能の観点から表面架橋前の前記架橋重合体（A）に基づいて、好ましくは0.1～10重量%である。また、水に対する溶媒の比率についても任意に調整することができるが、好ましくは重量基準で1～70重量%、更に好ましくは2～60重量%である。溶媒の使用量を上記下限値以上にすることにより、表面架橋剤（d）を架橋重合体（A）に均一的に添加することができ、保水量と荷重下吸収量のバランスがより向上する。

[0127] 架橋重合体（A）と表面架橋剤（d）とを混合する際の温度は特に限定されないが、10～150℃が好ましく、更に好ましくは20～100℃、特に好ましくは25～80℃である。

[0128] 架橋重合体（A）と表面架橋剤（d）とを混合した後、通常、加熱処理を行う。加熱温度は、吸水性樹脂の耐壊れ性の観点から好ましくは100～180℃、更に好ましくは110～175℃、特に好ましくは120～170℃である。180℃以下の加熱であれば蒸気を利用した間接加熱が可能であり設備上有利であり、100℃未満の加熱温度では吸収性能が悪くなる場合がある。また、加熱時間は加熱温度により適宜設定することができるが、吸収性能の観点から、好ましくは5～60分、更に好ましくは10～40分である。表面架橋して得られる吸水性樹脂を、最初に用いた表面架橋剤と同種又は異種の表面架橋剤を用いて、更に表面架橋することも可能である。

[0129] 架橋重合体（A）の表面を表面架橋剤（d）により架橋した後、必要により篩別して粒度調整する。得られた粒子の平均粒径は、好ましくは100～600 μm 、更に好ましくは200～500 μm である。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は3重量%以下である。

ことが好ましく、 $150\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有量が3重量%以下であることが更に好ましい。

[0130] 本実施形態の吸水性樹脂組成物の製造方法においては、植物由来原料を前記重合工程より後に添加してもよい。植物由来原料の添加方法としては特に限定はなく、前記含水ゲルと混練する方法、細断工程で、植物由来原料を添加して含水ゲルを細断する方法、乾燥工程で得られた吸水性樹脂と植物由来原料を混練する方法、表面架橋工程で架橋重合体（A）と表面架橋剤（d）と植物由来原料とを混合する方法等が例示できる。吸収性能、生産性の観点から、細断工程及び／又はゲル細断工程で得られた含水ゲル粒子を乾燥する乾燥工程中に添加することが好ましい。

[0131] 植物由来原料としては、前記水溶性不飽和ジカルボン酸（a3）及びその塩の他、油脂、タンパク質、繊維質、エキス類、糖類、等が挙げられる。これらのうち、吸水性能の観点から好ましくは、油脂、繊維質、糖類、更に好ましくは、繊維質、糖類であって、炭素安定同位体比（ $\delta^{13}\text{C}$ ）が -60‰ ～ -5‰ 、かつ炭素の放射性炭素年代測定法によって測定される $^{14}\text{C}/\text{C}$ が $1.2 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-16}$ を満たすならば、その一部、あるいはその全部を化学的に変性処理してもよく、それらの混合物であってもよい。

[0132] 油脂としては、大豆油、ヤシ油、パーム油、パーム核油、トウモロコシ油、オリーブ油、サフラワー油、紅花油、綿実油、ナタネ油、ヒマシ油、ゴマ油、等が挙げられる。

[0133] 繊維質としては、植物性繊維が挙げられ、植物性繊維としては、ケナフ、ジュート麻、マニラ麻、サイザル麻、雁皮、楮、バナナ、パイナップル、ココヤシ、トウモロコシ、サトウキビ、バガス、ヤシ、パピルス、葦、エスパルト、サバイグラス、麦、稲、竹、スギ及びヒノキ等の針葉樹、広葉樹及び綿花などの各種の植物が有する繊維が挙げられる。

[0134] 糖類としては、フルクトース、グルコース、乳糖、マルトース、ガラクトース、スクロース、デンプン、セルロース、セルロース誘導体等が挙げられる。

- [0135] 前記含水ゲル又は吸水性樹脂組成物と植物由来原料とを混練する方法としては、円筒型混合機、スクリー型混合機、スクリー型押出機、タービュライザー、ナウター型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、V型混合機、ミンチ混合機、リボン型混合機、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、コニカルブレンダー及びロールミキサー等の混合装置を用いて均一混合する方法が挙げられる。
- [0136] さらに、任意の段階で、水、防腐剤、防かび剤、抗菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、芳香剤、消臭剤、通液性向上剤、無機質粉末及び有機質繊維状物等を添加することができ、その量は吸水性樹脂組成物の重量に基づいて、通常、5重量%以下である。また、必要により発泡構造を有してもよいし、造粒や成型を行うこともできる。
- [0137] 前記吸水性樹脂組成物中の架橋重合体（A）の含有量は、50～99.5重量%であることが好ましく、60～99重量%がより好ましい。架橋重合体の含有量が50%以上であることで十分な保水能を有する吸水性樹脂組成物を得ることができる。
- [0138] 前記吸水性樹脂組成物の0.9重量%生理食塩水の保水量（g/g）は、10～60である。前記吸水性樹脂組成物の保水量（g/g）は、後述する方法で測定することができ、吸収量の観点から15以上であることが好ましく、18以上が更に好ましく、20以上が特に好ましい。また、上限値は、べとつきの観点から、55以下が好ましく、50以下がさらに好ましく、45以下が特に好ましい。保水量は、架橋剤（b）、表面架橋剤（d）の使用量（重量%）で適宜調整することができる。
- [0139] 前記吸水性樹脂組成物のゲル通液速度（ml/分）は、後述する方法で測定することができ、オムツの吸収速度の観点から好ましくは3～300であり、5～200が更に好ましく、特に好ましくは、10～180である。ゲル通液速度は保水量と相反することが経験的に知られており、オムツの構成により高保水量が求められる場合と高ゲル通液速度が求められる場合とがある。

[0140] 前記吸水性樹脂組成物の0.9重量%生理食塩水の荷重下吸収量（g/g）は、後述する方法で測定することができ、荷重下でのオムツの吸収量の観点から好ましくは12～25であり、15～25が更に好ましく、特に好ましくは、18～23である。荷重下吸収量は保水量と相反することが経験的に知られており、オムツの構成により高保水量が求められる場合と高ゲル通液速度が求められる場合とがある。

[0141] <吸収体>

前記吸水性樹脂組成物を用いて吸収体を得ることができる。吸収体としては、前記吸水性樹脂組成物を単独で用いても良く、他の材料と共に用いて吸収体としても良い。当該他の材料としては繊維状物等が挙げられる。繊維状物と共に用いた場合の吸収体の構造及び製造方法等は、公知のもの（特開2003-225565号公報、特開2006-131767号公報及び特開2005-097569号公報等）と同様である。

[0142] 上記繊維状物として好ましいのは、セルロース系繊維、有機系合成繊維及びセルロース系繊維と有機系合成繊維との混合物である。

[0143] セルロース系繊維としては、例えばフラッフパルプ等の天然繊維、ビコーレーヨン、アセテート及びキュプラ等のセルロース系化学繊維が挙げられる。このセルロース系天然繊維の原料（針葉樹及び広葉樹等）、製造方法（ケミカルパルプ、セミケミカルパルプ、メカニカルパルプ及びCTMP等）及び漂白方法等は特に限定されない。

[0144] 有機系合成繊維としては、例えばポリプロピレン系繊維、ポリエチレン系繊維、ポリアミド系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリエステル系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリウレタン系繊維及び熱融着性複合繊維（融点の異なる上記繊維の少なくとも2種を鞘芯型、偏芯型、並列型等に複合化された繊維、上記繊維の少なくとも2種をブレンドした繊維及び上記繊維の表層を改質した繊維等）が挙げられる。

[0145] これらの繊維状物の内で好ましいのは、セルロース系天然繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリエチレン系繊維、ポリエステル系繊維、熱融着性複合繊維

維及びこれらの混合繊維であり、更に好ましいのは、得られた吸水剤の吸水後の形状保持性に優れるという点で、フラッフパルプ、熱融着性複合繊維及びこれらの混合繊維である。

[0146] 上記繊維状物の長さ、太さについては特に限定されず、長さは1～200 mm、太さは0.1～100デニールの範囲であれば好適に使用することができる。形状についても繊維状であれば特に限定されず、細い円筒状、スプリットヤーン状、ステープル状、フィラメント状及びウェブ状等が例示される。

[0147] 前記吸水性樹脂粒子を、繊維状物と共に吸収体とする場合、前記吸水性樹脂粒子と繊維の重量比率（吸水性樹脂粒子の重量／繊維状物の重量）は40／60～90／10が好ましく、更に好ましくは70／30～80／20である。

[0148] <吸収性物品>

前記吸水性樹脂組成物を用いて吸収性物品を得ることができる。具体的には、上記吸収体を用いる。吸収性物品としては、紙おむつや生理用ナプキン等の衛生用品のみならず、結露防止剤、農業・園芸用保水剤、残土固化材、災害土嚢、廃血液固化剤、使い捨てカイロ、保冷剤、アルカリ電池用、化粧品、ペットシート、猫砂等の各種産業分野用における各種水性液体の吸収や保持剤用途、ゲル化剤用途等の各種用途に使用されるものとして適用可能である。吸収性物品の製造方法等は、公知のもの（特開2003-225565号公報、特開2006-131767号公報及び特開2005-097569号公報等に記載のもの）と同様である。

実施例

[0149] 以下、実施例及び比較例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、部は重量部、％は重量％を示す。なお、吸水性樹脂の生理食塩水に対する保水量、荷重下吸収量、通液性、放射性炭素年代測定法（ $^{14}\text{C}/\text{C}$ ）は以下の方法により測定した。

[0150] <保水量の測定方法>

目開き $63\mu\text{m}$ (JIS Z8801-1:2006) のナイロン網で作製したティーバッグ (縦 20cm 、横 10cm) に測定試料 1.00g を入れ、生理食塩水 (食塩濃度 0.9%) $1,000\text{ml}$ 中に無攪拌下、1時間浸漬した後引き上げて、15分間吊るして水切りした。その後、ティーバッグごと、遠心分離器にいれ、 150G で90秒間遠心脱水して余剰の生理食塩水を取り除き、ティーバックを含めた重量 ($h1$) を測定し次式から保水量を求めた。なお、使用した生理食塩水及び測定雰囲気温度は $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ であった。

$$\text{保水量 (g/g)} = (h1) - (h2)$$

なお、($h2$) は、測定試料の無い場合について上記と同様の操作により計測したティーバックの重量である。

[0151] <荷重下吸収量の測定方法>

目開き $63\mu\text{m}$ (JIS Z8801-1:2006) 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: 25mm 、高さ: 34mm) 内に、30メッシュふるいと60メッシュふるいを用いて $250 \sim 500\mu\text{m}$ の範囲にふるい分けした測定試料 0.16g を秤量し、円筒型プラスチックチューブを垂直にしてナイロン網上に測定試料がほぼ均一厚さになるように整えた後、この測定試料の上に分銅 (重量: 306.2g 、外径: 24.5mm 、) を乗せた。この円筒型プラスチックチューブ全体の重量 ($M1$) を計量した後、生理食塩水 (食塩濃度 0.9%) 60ml の入ったシャーレ (直径: 12cm) の中に測定試料及び分銅の入った円筒型プラスチックチューブを垂直に立ててナイロン網側を下面にして浸し、60分静置した。60分後に、円筒型プラスチックチューブをシャーレから引き上げ、これを斜めに傾けて底部に付着した水を一箇所に集めて水滴として垂らすことで余分な水を除去した後、測定試料及び分銅の入った円筒型プラスチックチューブ全体の重量 ($M2$) を計量し、次式から荷重下吸収量を求めた。なお、使用した生理食塩水及び測定雰囲気温度は $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ であった。

$$\text{荷重下吸収量 (g/g)} = \{ (M2) - (M1) \} / 0.16$$

[0152] <通液性の測定方法>

図1及び図2で示される器具を用いて以下の操作により測定した。

測定試料0.32gを150ml生理食塩水1（食塩濃度0.9%）に30分間浸漬して膨潤ゲル粒子2を調製した。そして、垂直に立てた円筒3 {直径（内径）25.4mm、長さ40cm、底部から60mlの位置及び40mlの位置にそれぞれ目盛り線4及び目盛り線5が設けてある。}の底部に、金網6（目開き106 μ m、JIS Z8801-1:2006）と、開閉自在のコック7（通液部の内径5mm）とを有する濾過円筒管内に、コック7を閉鎖した状態で、調製した膨潤ゲル粒子2を生理食塩水と共に移した後、この膨潤ゲル粒子2の上に円形金網8（目開き150 μ m、直径25mm）が金網面に対して垂直に結合する加圧軸9（重さ22g、長さ47cm）を金網と膨潤ゲル粒子とが接触するように載せ、更に加圧軸9におもり10（88.5g）を載せ、1分間静置した。引き続き、コック7を開き、濾過円筒管内の液面が60ml目盛り線4から40ml目盛り線5になるのに要する時間（T1；秒）を計測し、次式よりゲル通液速度（ml/分）を求めて通液性を評価した。

$$\text{ゲル通液速度 (ml/分)} = 20\text{ml} \times 60 / (T1 - T2)$$

なお、使用する生理食塩水及び測定雰囲気温度は25 $\pm$ 2 $^{\circ}$ Cで行い、T2は測定試料の無い場合について上記と同様の操作により計測した時間である。

[0153] <残留溶媒の測定方法>

前記吸水性樹脂組成物を5.0gとり、液体窒素にて十分に冷却し、冷凍粉砕機（日本分析工業（株）製、型番：JFL-300型）で粉砕した。このうち、粉砕した吸水性樹脂組成物2.000gを50mlスクリー管に入れ、更に80%メタノール水溶液を20ml、攪拌子を入れたのち、蓋をした。密閉下で1時間半、400rpmで攪拌後に10分間静置した。次いで、スクリー管の上澄み液5mlを回収し、メンブレンフィルター（サン

プル前処理フィルター GLクロマトディスク 孔径：0.2 μm 、ジーエルサイエンス株式会社製）にてろ過し、ろ過液をガスクロマトグラフにてシリンジで注入し、測定を行った。この測定値を検量線と比較することで、吸水性樹脂組成物中の有機溶媒量を求めた。

〔測定条件〕

(1) 装置：ガスクロマトグラフ Nexis GC-2030、島津製作所社製

(2) カラム：「ZB-WAX 30m $\times$ 0.25mm ϕ $\times$ 0.25 μm 」

(3) 溶離液：メタノール／水＝80／20（容量比）

(4) 注入条件：キャリアガス：窒素、カラム流量：1.47ml/min、カラム温度80℃

(5) 検量線：20mlメスフラスコに測定対象の有機溶媒0.600gを入れ、60%メタノール水溶液でメスアップし、3重量%溶液となるようにサンプルを作成した。

次いで、3%重量溶液を使用し、0.3重量%、0.2重量%、0.1重量%の濃度検量線用サンプルを作成した。

[0154] <放射性炭素年代測定法 ($^{14}\text{C}/\text{C}$) >

試料中における炭素14の濃度を測定し、大気中の炭素14の含有割合（107 pMC (percent modern carbon)）を指標として逆算することで、試料中に含まれる炭素のうちの炭素14の割合を求めた。試料（吸水性樹脂）は、構成する炭素を CO_2 化、或いは得られた CO_2 を更にグラファイト（C）としたのち、加速機質量分光計（AMS）にかけて、標準物質（例えば、米国NISTシュウ酸）に対する炭素14の含有量を比較測定することにより求め、下記判定基準で評価した。

〔判定基準〕

○： $^{14}\text{C}/\text{C}$ が $1.2 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-16}$

×： $^{14}\text{C}/\text{C}$ が 1.0×10^{-16} 未満

[0155] <実施例1 >

アクリル酸（a 1 - 1）（三菱化学製）279部、メチレンコハク酸（扶桑化学工業製）31部、内部架橋剤（b - 1）N, N' - {（2 - アクリルアミド - 2 - [（3 - アクリルアミドプロポキシ）メチル]プロパン - 1, 3 - ジイル）ビス（プロパン - 1, 3 - ジイル）} ジアクリルアミド（和光純薬製、製品名FOM - 03006）0.3部及び脱イオン水680部を攪拌・混合しながら3℃に保った。この混合物中に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、2%の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]水溶液4.6部、1%過酸化水素水溶液1.2部、2%アスコルビン酸水溶液2.3部及び0.03%硫酸鉄7水和物水溶液1.6部を添加・混合して重合を開始させた。混合物の温度が80℃に達した後、80±2℃で約12時間重合することにより含水ゲルを得た。

[0156] 次にこの含水ゲル500部をミンチ機（ROYAL社製12VR - 400K）で細断しながら、48.5%水酸化ナトリウム水溶液129部を添加して混合・中和し、中和ゲル（中和度：72%）を得た。更に、中和した含水ゲルを通気型乾燥機{150℃、風速2m/秒}で50分間乾燥し、乾燥体を得た。乾燥体をジューサーミキサー（Oster社製OSTERIZER BLENDER）にて粉碎した後、ふるい分けして、目開き710～150μmの粒子径範囲に調整して、架橋重合体（A - 1）を得た。

[0157] ついで、得られた架橋重合体（A - 1）100部を高速攪拌（細川ミクロン製高速攪拌タービュライザー：回転数2000rpm）しながら、有機表面架橋剤（d）としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル0.08部、プロピレングリコール0.8部、及び水1.5部を混合した混合液を添加し、均一混合した後、140℃で40分間加熱して、本発明の吸水性樹脂粒子（P - 1）を得た。

[0158] <実施例2>

実施例1において、アクリル酸（a 1 - 1）279部、メチレンコハク酸（扶桑化学工業製）31部をアクリル酸（a 1 - 1）（三菱化学製）248

部、メチレンコハク酸（扶桑化学工業製）62部に変更した以外、実施例1と同様にして本発明の吸水性樹脂粒子（P-2）を得た。

[0159] <実施例3>

実施例1において、アクリル酸（a1-1）279部、メチレンコハク酸31部をアクリル酸（a1-1）124部、メチレンコハク酸186部に、48.5%水酸化ナトリウム水溶液129部を133部に変更した以外、実施例1と同様にして本発明の吸水性樹脂粒子（P-3）を得た。

[0160] <実施例4>

実施例1において、アクリル酸（a1-1）279部、メチレンコハク酸31部をアクリル酸（a1-1）31部、メチレンコハク酸279部に変更し、混合物の温度が80℃になるように加熱処理し、48.5%水酸化ナトリウム水溶液129部を140部に変更した以外は、実施例1と同様にして本発明の吸水性樹脂粒子（P-4）を得た。

[0161] <実施例5>

実施例1において、内部架橋剤（b-1）N，N'-{（2-アクリルアミド-2-[(3-アクリルアミドプロポキシ)メチル]プロパン-1,3-ジイル)ビス(プロパン-1,3-ジイル)}ジアクリルアミド（和光純薬製、製品名FOM-03006）0.3部を内部架橋剤（b-1）N，N'，N'-トリアクリロイルジエチレントリアミン（和光純薬製、製品名FOM-03007）0.3部に変更した以外同様にして本発明の吸水性樹脂粒子（P-5）を得た。

[0162] <実施例6>

実施例1において内部架橋剤（b-1）N，N'-{（2-アクリルアミド-2-[(3-アクリルアミドプロポキシ)メチル]プロパン-1,3-ジイル)ビス(プロパン-1,3-ジイル)}ジアクリルアミド（和光純薬製、製品名FOM-03006）0.3部を内部架橋剤（b-1）N，N'-ジアクリロイル-4,7,10-トリオキサー-1,13-トリデカンジアミン（和光純薬製、製品名FOM-03008）0.3部に変更した以外同

様にして本発明の吸水性樹脂粒子（P-6）を得た。

[0163] <実施例7>

実施例1において内部架橋剤（b-1）N, N' - {（2-アクリルアミド-2-[(3-アクリルアミドプロポキシ)メチル]プロパン-1, 3-ジイル)ビス(プロパン-1, 3-ジイル)}ジアクリルアミド（和光純薬製、製品名FOM-03006）0.3部を内部架橋剤（b-2）N, N', N'', N'''-テトラアクリロイルエチレンテトラミン（和光純薬製、製品名FOM-03009）0.3部に変更した以外同様にして本発明の吸水性樹脂粒子（P-7）を得た。

[0164] <実施例8>

実施例1において内部架橋剤（b-1）N, N' - {（2-アクリルアミド-2-[(3-アクリルアミドプロポキシ)メチル]プロパン-1, 3-ジイル)ビス(プロパン-1, 3-ジイル)}ジアクリルアミド（和光純薬製、製品名FOM-03006）0.3部を内部架橋剤（b-2）トリアリルペンタエリスリトール（TCI製）0.7部に変更した以外同様にして本発明の吸水性樹脂粒子（P-8）を得た。

[0165] <製造例1>

特開2018-52955にある段落0041~0043において、石化エチレンオキシドを植物由来のエチレンオキシドに変更した以外は、同様の操作を行い、植物由来のアクリル酸を得た。植物由来のエチレンオキシドは、例えば、発酵等により得たエタノールを酵素によってエチレンへと変換後に酸化することで得ることができる。

[0166] <実施例9>

実施例1において、アクリル酸（a1-1）（三菱化学製）310部を、製造例1のアクリル酸（a1-2）に変更した以外同様にして本発明の吸水性樹脂粒子（P-9）を得た。

[0167] <実施例10>

実施例1において、内部架橋剤（b-1）N, N' - {（2-アクリルア

ミドー２－〔（３－アクリルアミドプロポキシ）メチル〕プロパン－１，３－ジイル）ビス（プロパン－１，３－ジイル）} ジアクリルアミド（和光純薬製、製品名ＦＯＭ－０３００６）０．３部をポリエチレングリコールジアクリレート０．７４部（東京化成工業社製）に変更した以外同様にして本発明の吸水性樹脂粒子（Ｐ－１０）を得た。

[0168] <実施例１１>

アクリル酸（ａ１－１）（三菱化学製）２７９部、メチレンコハク酸（扶桑化学工業製）３１部、内部架橋剤（ｂ－１） N,N' －〔（２－アクリルアミドー２－〔（３－アクリルアミドプロポキシ）メチル〕プロパン－１，３－ジイル）ビス（プロパン－１，３－ジイル）} ジアクリルアミド（和光純薬製、製品名ＦＯＭ－０３００６）０．３部及び脱イオン水６８０部を攪拌・混合しながら３℃に保った。この混合物中に窒素を流入して溶存酸素量を１ｐｐｍ以下とした後、２％の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〕水溶液４．６部、１％過酸化水素水溶液１．２部、２％アスコルビン酸水溶液２．３部及び０．０３％硫酸鉄７水和物水溶液１．６部を添加・混合して重合を開始させた。混合物の温度が８０℃に達した後、 80 ± 2 ℃で約１２時間重合することにより含水ゲルを得た。

[0169] 次にこの含水ゲルをミンチ機（ＲＯＹＡＬ社製１２ＶＲ－４００Ｋ）で細断しながら、４８．５％水酸化ナトリウム水溶液２５８部を添加し、更にトウモロコシ由来でんぷん（富士フィルム和光純薬株式会社製）３１部を混合・中和し、中和ゲル（中和度：７２％）を得た。更に、中和した含水ゲルを通気型乾燥機〔１５０℃、風速２ｍ／秒〕で５０分間乾燥し、乾燥体を得た。乾燥体をジューサーミキサー（Ｏｓｔｅｒ社製ＯＳＴＥＲＩＺＥＲ ＢＬＥＮＤＥＲ）にて粉碎した後、ふるい分けして、目開き７１０～１５０μｍの粒子径範囲に調整して、架橋重合体（Ａ－２）を得た。

[0170] ついで、得られた架橋重合体（Ａ－２）１００部を高速攪拌（細川ミクロン製高速攪拌タービュライザー：回転数２０００ｒｐｍ）しながら、有機表

面架橋剤（d）としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル0.08部、プロピレングリコール0.8部、及び水0.1部を混合した混合液を添加し、均一混合した後、140℃で40分間加熱して、本発明の吸水性樹脂粒子（P-11）を得た。

[0171] <実施例12>

実施例1において、チレングリコールジグリシジルエーテル0.08部、プロピレングリコール0.8部、及び水1.5部をエチレングリコールジグリシジルエーテル0.15部、プロピレングリコール1.5部、及び水1.5部に変更した以外同様にして本発明の吸水性樹脂粒子（P-12）を得た。

[0172] <実施例13>

実施例1において、プロピレングリコール0.1部を使用しなかった以外同様にして本発明の吸水性樹脂粒子（P-13）を得た。

[0173] <比較例1>

アクリル酸（a1-1）（三菱化学製）310部、架内部架橋剤（b-2）トリアリルペンタエリスリトール（TCI製）1.0部及び脱イオン水679部を攪拌・混合しながら3℃に保った。この混合物中に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、2%の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]水溶液4.6部、1%過酸化水素水溶液1.2部、2%アスコルビン酸水溶液2.3部及び0.03%硫酸鉄7水和物水溶液1.6部を添加・混合して重合を開始させた。混合物の温度が90℃に達した後、90±2℃で約12時間重合することにより含水ゲルを得た。

[0174] 次にこの含水ゲルをミンチ機（ROYAL社製12VR-400K）で細断しながら、48.5%水酸化ナトリウム水溶液261部を添加して混合・中和し、中和ゲル（中和度：72%）を得た。更に、中和した含水ゲルを通気型乾燥機{150℃、風速2m/秒}で50分間乾燥し、乾燥体を得た。乾燥体をジューサーミキサー（Oster社製OSTERIZER BLE

N D E R) にて粉碎した後、ふるい分けして、目開き 710 ~ 150 μ m の粒子径範囲に調整して、架橋重合体 (A-3) を得た。

[0175] ついで、得られた架橋重合体 (A-3) 100部を高速攪拌 (細川ミクロン製高速攪拌タービュライザー : 回転数 2000 rpm) しながら、有機表面架橋剤 (d) としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.08部、プロピレングリコール 0.8部、及び水 1.5部を混合した混合液を添加し、均一混合した後、140℃で40分間加熱して、比較用の吸水性樹脂粒子 (R-1) を得た。

[0176] <比較例 2>

窒素雰囲気下、2口1000mlフラスコにメチレンコハク酸90.0部、48.5%水酸化ナトリウム水溶液247部、アクリル酸120部、脱イオン水572部を攪拌・混合し、更に、N、N-メチレンビスアクリルアミド1.5部、エチレングリコール2.1部、4,4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸)4部を入れ、シリコン湯浴中で80℃、5時間加熱した。次いで、145℃まで昇温し、2時間後に含水ゲルをこのフラスコから取り出した。水で洗浄後に、SUS製バットに移し、85℃に設定した順風乾燥機で48時間乾燥させた。次いで、この乾燥体をジューサーミキサー (Oster社製 OSTERIZER BLENDER) にて粉碎した後、ふるい分けして、目開き 710 ~ 150 μ m の粒子径範囲に調整して、比較用の吸水性樹脂粒子 (R-2) を得た。

[0177] 評価結果を表1に示す。

[0178]

[表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7
吸水性樹脂粒子	(P-1)	(P-2)	(P-3)	(P-4)	(P-5)	(P-6)	(P-7)
モマー(A1)の ¹⁴ C/C評価	×	×	×	×	×	×	×
モマー(A2)の ¹⁴ C/C評価	○	○	○	○	○	○	○
保水量(g/g)	41	41	41	41	41	41	41
荷重下吸収量(g/g)	19	19	18	17	19	19	19
通液性(ml/分)	7	6	6	5	5	5	5
残留溶媒(%)	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	比較例1
吸水性樹脂粒子	(P-8)	(P-9)	(P-10)	(P-11)	(P-12)	(P-13)	(R-1)
モマー(A1)の ¹⁴ C/C評価	×	○	×	×	×	×	×
モマー(A2)の ¹⁴ C/C評価	○	○	○	○	○	○	○
保水量(g/g)	41	41	41	40	30	41	41
荷重下吸収量(g/g)	18	19	19	17	24	15	19
通液性(ml/分)	7	6	6	6	12	3	10
残留溶媒(%)	0.4	0.3	0.3	0.3	0.6	0.0	0.3
							比較例2
							(R-2)
							×
							○
							41
							10
							1
							0.0
							0.3
							0.0

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性不飽和モノカルボン酸（a 1）及びその塩、並びに加水分解により前記水溶性不飽和モノカルボン酸（a 1）となるモノマー（a 2）からなる群より選ばれる1種以上のモノマー（A 1）と、水溶性不飽和ジカルボン酸（a 3）及びその塩、並びに加水分解により前記水溶性不飽和ジカルボン酸（a 3）となるモノマー（a 4）からなる群より選ばれる1種以上のモノマー（A 2）と、架橋剤（b）と、を構成単位として有する架橋重合体（A）を含有し、前記架橋重合体（A）の表面が表面架橋剤（d）により架橋された構造を有する吸水性樹脂組成物であって、
- 前記モノマー（A 1）と前記モノマー（A 2）の少なくとも何れかが、炭素の放射性炭素年代測定法によって測定される $^{14}\text{C}/\text{C}$ が $1.2 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-16}$ であり、
- 0.9重量%生理食塩水の保水量（g/g）が10～60、かつ0.9重量%生理食塩水の荷重下吸収量（g/g）が12～25である、吸水性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記架橋重合体（A）中の前記モノマー（A 1）の物質質量と前記モノマー（A 2）の物質質量の比（前記モノマー（A 1）の物質質量/前記モノマー（A 2）の物質質量）が、99/1～10/90である、請求項1に記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記水溶性不飽和ジカルボン酸（a 3）が、マレイン酸、フマル酸、メチレンコハク酸及びシトラコン酸からなる群より選ばれる1種以上である、請求項1又は2に記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記架橋剤（b）がエチレン性不飽和基を2個以上有する多価（メタ）アリル化合物及びアクリルアミド化合物からなる群より選ばれる1種以上である、請求項1～3の何れか1項に記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記吸水性樹脂組成物中の、有機溶媒の含有量が、0.1～3.0

重量％である、請求項 1 ～ 4 の何れか 1 項に記載の吸水性樹脂組成物。
。

[請求項6] 前記吸水性樹脂組成物が、粒子状である、請求項 1 ～ 5 の何れか 1 項に記載の吸水性樹脂組成物。

[請求項7] 請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の吸水性樹脂組成物を含む吸収体。
。

[請求項8] 請求項 7 に記載の吸収体を含む吸収性物品。

[請求項9] 請求項 1 ～ 6 の何れか 1 項に記載の吸水性樹脂組成物の製造方法であって、

前記架橋重合体（A）を含む含水ゲルを得る重合工程と、

前記含水ゲルを乾燥する乾燥工程と、

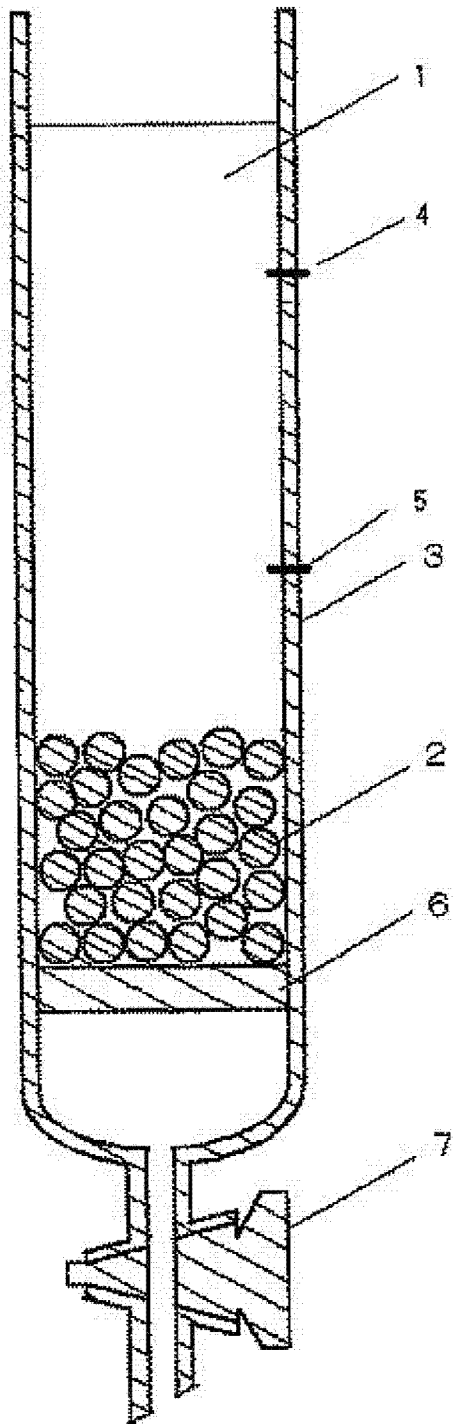
前記乾燥工程後の前記架橋重合体（A）の表面を前記表面架橋剤（d）によって架橋する表面架橋工程と、を有する、吸水性樹脂組成物の製造方法。

[請求項10] 前記重合工程で得られた含水ゲルを細断して含水ゲル粒子を得るゲル細断工程を有する、請求項 9 に記載の吸水性樹脂組成物の製造方法。
。

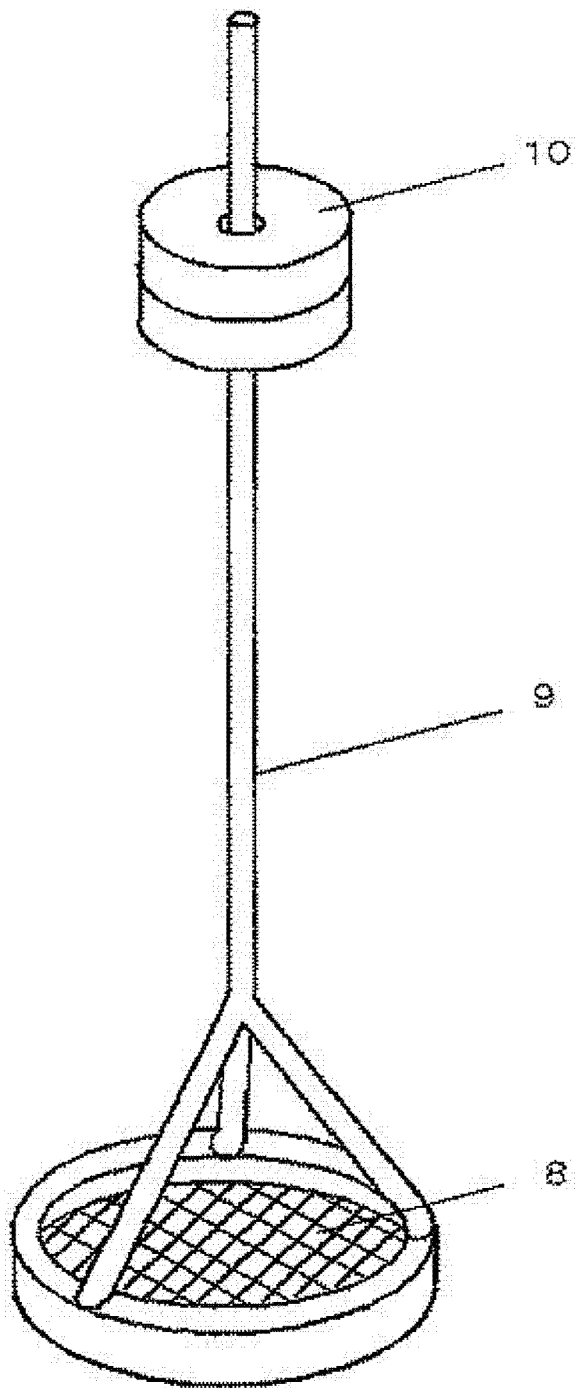
[請求項11] 前記ゲル細断工程で、前記含水ゲルに炭素の放射性炭素年代測定法によって測定される $^{14}\text{C}/\text{C}$ が $1.2 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-16}$ である植物由来原料を添加する、請求項 10 に記載の吸水性樹脂組成物の製造方法。

[請求項12] 前記乾燥工程で、前記含水ゲルに炭素の放射性炭素年代測定法によって測定される $^{14}\text{C}/\text{C}$ が $1.2 \times 10^{-12} \sim 1.0 \times 10^{-16}$ である植物由来原料を添加する、請求項 10 又は 11 に記載の吸水性樹脂組成物の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/011302

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08F 220/06**(2006.01)i; **C08L 33/02**(2006.01)i

FI: C08F220/06; C08L33/02

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)

C08F220/06; C08L33/02

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 103374094 A (LIAN, Zongxu) 30 October 2013 (2013-10-30) claims, paragraph [0016], examples	1-12
Y	JP 2011-231188 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 17 November 2011 (2011-11-17) claims, paragraphs [0002]-[0004], [0010]-[0013], [0046]-[0051], [0066]-[0106], examples	1-12
A	JP 2018-203997 A (SDP GLOBAL CO LTD) 27 December 2018 (2018-12-27) entire text	1-12
A	JP 2019-141754 A (SDP GLOBAL CO LTD) 29 August 2019 (2019-08-29) entire text	1-12
A	JP 2006-068731 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 16 March 2006 (2006-03-16) entire text	1-12
A	CN 104479074 A (SUZHOU WEIERDE COMMERCIAL AND TRADE CO., LTD.) 01 April 2015 (2015-04-01) entire text	1-12

☒ 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

11 May 2022

Date of mailing of the international search report

24 May 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/011302**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2018-083866 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 31 May 2018 (2018-05-31) entire text	1-12
P, A	CN 113817185 A (GUANGDONG WEIQUIAN TECH CO., LTD.) 21 December 2021 (2021-12-21) entire text	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/011302

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	103374094	A	30 October 2013	(Family: none)	
JP	2011-231188	A	17 November 2011	(Family: none)	
JP	2018-203997	A	27 December 2018	(Family: none)	
JP	2019-141754	A	29 August 2019	(Family: none)	
JP	2006-068731	A	16 March 2006	US 2009/0036855 A1 entire text WO 2006/014031 A1 EP 1796831 A1 CN 1993176 A CN 103272571 A	
CN	104479074	A	01 April 2015	(Family: none)	
JP	2018-083866	A	31 May 2018	(Family: none)	
CN	113817185	A	21 December 2021	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 220/06(2006.01)i; C08L 33/02(2006.01)i FI: C08F220/06; C08L33/02														
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）） C08F220/06; C08L33/02														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022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） CAplus/REGISTRY (STN)														
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												
Y	CN 103374094 A (LIAN ZONGXU) 30.10.2013 (2013 - 10 - 30) 特許請求の範囲, [0016], 実施例	1-12												
Y	JP 2011-231188 A (株式会社日本触媒) 17.11.2011 (2011 - 11 - 17) 特許請求の範囲, [0002]-[0004], [0010]-[0013], [0046]-[0051], [0066]-[0106], 実施例	1-12												
A	JP 2018-203997 A (SDPグローバル株式会社) 27.12.2018 (2018 - 12 - 27) 全文	1-12												
A	JP 2019-141754 A (SDPグローバル株式会社) 29.08.2019 (2019 - 08 - 29) 全文	1-12												
A	JP 2006-068731 A (株式会社日本触媒) 16.03.2006 (2006 - 03 - 16) 全文	1-12												
A	CN 104479074 A (SUZHOU WEIERDE COMMERCIAL AND TRADE CO., LTD.) 01.04.2015 (2015 - 04 - 01) 全文	1-12												
☒ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"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														
国際調査を完了した日 11.05.2022		国際調査報告の発送日 24.05.2022												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 工藤 友紀 4J 1153 電話番号 03-3581-1101 内線 3457												

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
A	JP 2018-083866 A (株式会社日本触媒) 31.05.2018 (2018 - 05 - 31) 全文	1-12
P, A	CN 113817185 A (GUANGDONG WEIQUIAN TECH CO. LTD.) 21.12.2021 (2021 - 12 - 21) 全文	1-12

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/011302

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
CN	103374094	A	30.10.2013	(ファミリーなし)	
JP	2011-231188	A	17.11.2011	(ファミリーなし)	
JP	2018-203997	A	27.12.2018	(ファミリーなし)	
JP	2019-141754	A	29.08.2019	(ファミリーなし)	
JP	2006-068731	A	16.03.2006	US 2009/0036855 A1	
				全文	
				WO 2006/014031 A1	
				EP 1796831 A1	
				CN 1993176 A	
				CN 103272571 A	
CN	104479074	A	01.04.2015	(ファミリーなし)	
JP	2018-083866	A	31.05.2018	(ファミリーなし)	
CN	113817185	A	21.12.2021	(ファミリーなし)	