

(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
2019年3月28日(28.03.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/059019 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 33/02 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01)
C08F 20/06 (2006.01) C08K 3/24 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)

D P グローバル株式会社内 Tokyo (JP). 王
艶ブン(WANG Yanwen); 〒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).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/033395

(74) 代理人: 古谷 信也 (FURUTANI Shinya);
〒5300003 大阪府大阪市北区堂島二丁目1番
27号古谷内外特許事務所 Osaka (JP).

(22) 国際出願日: 2018年9月10日(10.09.2018)

(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 2017-182150 2017年9月22日(22.09.2017) 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, 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,
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.

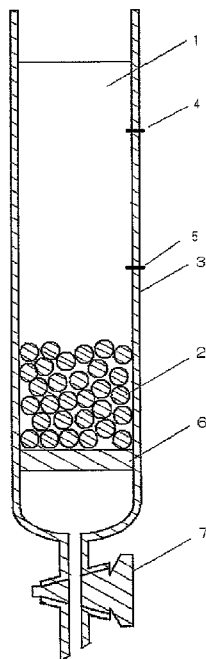
(71) 出願人: S D P グローバル株式会社 (SDP
GLOBAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030023 東京都
中央区日本橋本町一丁目5番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 宮島 徹(MIYAJIMA Toru); 〒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). 松
原 佑介(MATSUBARA Yusuke); 〒1030023 東
京都中央区日本橋本町一丁目5番6号 S

(54) Title: WATER-ABSORBING RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂組成物及びその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Provided is a water-absorbing resin which, in the initial stage of swelling, has excellent blocking resistance and which is excellent in terms of liquid passability through swollen gel particles and water absorption performance under load. The present invention relates to a water-absorbing resin composition which comprises: a crosslinked polymer (A) comprising a water-soluble vinyl monomer (a1) and/or a vinyl monomer (a2), which becomes the water-soluble vinyl monomer (a1) upon hydrolysis, and a crosslinking agent (b) as essential constituent units; water-insoluble alumina-containing fine particles (c); and a water-soluble aluminum salt (d). The crosslinked polymer (A) has a degree of surface coverage with aluminum of 60-100%.

(57) 要約: 初期膨潤時の耐ブロッキング性に優れ、膨潤したゲル間の通液性及び荷重下での吸水性能に優れた吸水性樹脂を提供する。本発明は、水溶性ビニルモノマー (a1) 及び/又は加水分解により水溶性ビニルモノマー (a1) となるビニルモノマー (a2)、並びに架橋剤 (b) を必須構成単位とする架橋重合体 (A) と、水不溶性アルミナ含有微粒子 (c) 及び水溶性アルミニウム塩 (d) を含み、架橋重合体 (A) の表面アルミニウム被覆率が60~100%である吸水性樹脂組成物である。

WO 2019/059019 A1

(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 :

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂組成物及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は吸水性樹脂組成物及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料には、パルプ等の親水性繊維とアクリル酸（塩）等とを主原料とする吸水性樹脂が吸収体として幅広く利用されている。近年のQOL（Quality Of Life）向上の観点からこれら衛生材料はより軽量かつ薄型のものへと需要が遷移しており、これに伴って親水性繊維の使用量低減が望まれるようになってきた。そのため、これまで親水性繊維が担ってきた吸収体中での液拡散性や初期吸収の役割を吸水性樹脂それ自体に求められるようになり、加重下での吸液性及び膨潤したゲル間の通液性の高い吸水性樹脂が必要とされるようになった。

[0003] 膨潤ゲル間の通液性を向上させる手法として、吸水性樹脂の表面を架橋することにより吸水性樹脂表面の架橋密度を高め、膨潤ゲル表面の変形を抑制し、ゲル間隙を効率的に形成する方法が既に知られている（例えば、特許文献1参照）。しかしながら表面架橋だけでは膨潤ゲル間の通液性は十分満足いくものではなかった。

[0004] 膨潤ゲル間の通液性を向上させる手法として（1）シリカ及びタルク等の無機化合物を添加することにより物理的なスペースを形成させる方法、（2）変性シリコン等の表面自由エネルギーの小さい疎水性高分子で表面処理することにより、膨潤ゲル同士の合着を抑制してゲル間隙を形成させる方法及び（3）硫酸アルミニウムや乳酸アルミニウム等を添加する方法が既に知られている（例えば、特許文献2、特許文献3及び特許文献4参照）。しかしながらこれらの方法では、初期膨潤時の耐ブロッキング性が不十分であるため、パルプ等の親水性繊維を減らした場合に、吸収体中で液拡散性が不足

する部位が生じ、吸収性能が安定しない問題があった。このため吸水性樹脂には更なるゲル間通液性の改善が求められていた。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：国際公開第00／053664号パンフレット
特許文献2：特開2012-161788号公報
特許文献3：特開2013-133399号公報
特許文献4：特開2014-512440号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明の目的は、初期膨潤時の耐ブロッキング性に優れ、膨潤したゲル間の通液性及び荷重下での吸水性能に優れた吸水性樹脂を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明は、水溶性ビニルモノマー（a1）及び／又は加水分解により水溶性ビニルモノマー（a1）となるビニルモノマー（a2）、並びに架橋剤（b）を必須構成単位とする架橋重合体（A）と、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）及び水溶性アルミニウム塩（d）とを含み、架橋重合体（A）の表面アルミニウム被覆率が60～100%である吸水性樹脂組成物、及び前記架橋重合体（A）に、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）を架橋重合体（A）の重量に基づいて0.01～1重量%含有する水性コロイド液、及び水溶性アルミニウム塩（d）を架橋重合体（A）の重量に基づいて0.05～5重量%含有する水溶液、を添加した後、架橋重合体（A）を表面架橋することを特徴とする、架橋重合体（A）の表面アルミニウム被覆率が60～100%である吸水性樹脂組成物の製造方法である。

発明の効果

- [0008] 本発明の吸水性樹脂組成物及び本発明の製造方法により得られる吸水性樹

脂組成物は、その表面の少なくとも一部が水不溶性アルミナ含有微粒子及び水溶性アルミニウム塩で被覆されていることにより、初期膨潤時の耐ブロッキング性が高く、膨潤ゲル間の通液性が非常に優れる。そのため、様々な使用状況においても安定して優れた吸収性能（例えば液拡散性、吸収速度及び吸収量等）を発揮する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]ゲル通液速度を測定するための濾過円筒管を模式的に表した断面図である。

[図2]ゲル通液速度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である。

発明を実施するための形態

[0010] 本発明の吸水性樹脂組成物は、水溶性ビニルモノマー（a 1）及び／又は加水分解により水溶性ビニルモノマー（a 1）となるビニルモノマー（a 2）、並びに架橋剤（b）を必須構成単位とする架橋重合体（A）と、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）及び水溶性アルミニウム塩（d）とを含む。

[0011] 本発明における水溶性ビニルモノマー（a 1）としては特に限定はなく、公知のモノマー、例えば、特許第3648553号公報の0007～0023段落に開示されている少なくとも1個の水溶性置換基とエチレン性不飽和基とを有するビニルモノマー（例えばアニオン性ビニルモノマー、非イオン性ビニルモノマー及びカチオン性ビニルモノマー）、特開2003-165883号公報の0009～0024段落に開示されているアニオン性ビニルモノマー、非イオン性ビニルモノマー及びカチオン性ビニルモノマー並びに特開2005-75982号公報の0041～0051段落に開示されているカルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、水酸基、カルバモイル基、アミノ基及びアンモニオ基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するビニルモノマーが使用できる。

[0012] 加水分解により水溶性ビニルモノマー（a 1）となるビニルモノマー（a 2）〔以下、加水分解性ビニルモノマー（a 2）ともいう。〕は特に限定は

なく、公知 {例えば、特許第3648553号公報の0024~0025段落に開示されている加水分解により水溶性置換基となる加水分解性置換基を少なくとも1個有するビニルモノマー、特開2005-75982号公報の0052~0055段落に開示されている少なくとも1個の加水分解性置換基 [1, 3-オキソ-2-オキサプロピレン (-CO-O-CO-) 基、アシル基及びシアノ基等] を有するビニルモノマー} のビニルモノマー等が使用できる。なお、水溶性ビニルモノマーとは、25℃の水100gに少なくとも100g溶解するビニルモノマーを意味する。また、加水分解性ビニルモノマー (a2) 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。加水分解性ビニルモノマー (a2) 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。

[0013] これらの内、吸収性能等の観点から好ましいのは水溶性ビニルモノマー (a1)、より好ましいのはアニオン性ビニルモノマー、カルボキシ (塩) 基、スルホ (塩) 基、アミノ基、カルバモイル基、アンモニオ基又はモノー、ジ-若しくはトリ-アルキルアンモニオ基を有するビニルモノマー、更に好ましいのはカルボキシ (塩) 基又はカルバモイル基を有するビニルモノマー、特に好ましいのは (メタ) アクリル酸 (塩) 及び (メタ) アクリルアミド、とりわけ好ましいのは (メタ) アクリル酸 (塩)、最も好ましいのはアクリル酸 (塩) である。

[0014] なお、「カルボキシ (塩) 基」は「カルボキシ基」又は「カルボキシレート基」を意味し、「スルホ (塩) 基」は「スルホ基」又は「スルホネート基」を意味する。また、(メタ) アクリル酸 (塩) はアクリル酸、アクリル酸塩、メタクリル酸又はメタクリル酸塩を意味し、(メタ) アクリルアミドはアクリルアミド又はメタクリルアミドを意味する。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 (NH₄) 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。

[0015] 水溶性ビニルモノマー (a 1) 又は加水分解性ビニルモノマー (a 2) のいずれかを構成単位とする場合、それぞれ1種を単独で構成単位としてもよく、また、必要により2種以上を構成単位としても良い。また、水溶性ビニルモノマー (a 1) 及び加水分解性ビニルモノマー (a 2) を構成単位とする場合も同様である。また、水溶性ビニルモノマー (a 1) 及び加水分解性ビニルモノマー (a 2) を構成単位とする場合、これらの含有モル比 $[(a 1) / (a 2)]$ は、 $75 / 25 \sim 99 / 1$ が好ましく、更に好ましくは $85 / 15 \sim 95 / 5$ 、特に好ましくは $90 / 10 \sim 93 / 7$ 、最も好ましくは $91 / 9 \sim 92 / 8$ である。この範囲内であると、吸収性能が更に良好となる。

[0016] 架橋重合体 (A) の構成単位として、水溶性ビニルモノマー (a 1) 及び加水分解性ビニルモノマー (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。その他のビニルモノマー (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。

[0017] 共重合可能なその他のビニルモノマー (a 3) としては特に限定はなく、公知 (例えば、特許第3648553号公報の0028~0029段落に開示されている疎水性ビニルモノマー、特開2003-165883号公報の0025段落及び特開2005-75982号公報の0058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) ~ (iii) のビニルモノマー等が使用できる。

(i) 炭素数8~30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。

(ii) 炭素数2~20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 ～ 15 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。

[0018] その他のビニルモノマー（a 3）単位の含有量（モル％）は、吸収性能等の観点から、水溶性ビニルモノマー（a 1）単位及び加水分解性ビニルモノマー（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、その他のビニルモノマー（a 3）単位の含有量が0モル％であることが最も好ましい。

[0019] 架橋剤（b）としては特に限定はなく公知（例えば、特許第3648553号公報の0031～0034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2003-165883号公報の0028～0031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2005-75982号公報の0059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2005-95759号公報の0015～0016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。これらの内、吸収性能等の観点から、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、更に好ましいのは、炭素数2～40の多価アルコールのポリ（メタ）アリルエーテル、炭素数2～40の多価アルコールの（メタ）アクリレート、炭素数2～40の多価アルコールの（メタ）アクリルアミド、特に好ましいのは

炭素数2～40の多価アルコールのポリアリルエーテル、最も好ましいのはペンタエリスリトールトリアリルエーテルである。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。

[0020] 架橋剤（b）単位の含有量（モル%）は、水溶性ビニルモノマー（a1）単位及び加水分解性ビニルモノマー（a2）単位の、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0.01～1である。この範囲であると、吸収性能が更に良好となる。

[0021] 架橋重合体（A）の製造方法としては、公知の溶液重合（断熱重合、薄膜重合及び噴霧重合法等；特開昭55-133413号公報等）や、公知の懸濁重合法や逆相懸濁重合（特公昭54-30710号公報、特開昭56-26909号公報及び特開平1-5808号公報等）によって得られる含水ゲル重合体（架橋重合体と水とからなる。）を必要により加熱乾燥、粉碎することで得ることができる。架橋重合体（A）は、1種単独でも良いし、2種以上の混合物であっても良い。

[0022] 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なことから、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。

[0023] 水溶液重合を行う場合、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種以上の混合物を挙げられる。

水溶液重合を行う場合、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。

[0024] 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-tert-ブチルパーオキサイド、クメンヒドロパーオキサイド、コハク酸パーオキサイド及びジ(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。

ラジカル重合触媒の使用量(重量%)は、水溶性ビニルモノマー(a1)及び加水分解性ビニルモノマー(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。

[0025] 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。

重合コントロール剤の使用量(重量%)は、水溶性ビニルモノマー(a1)及び加水分解性ビニルモノマー(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。

[0026] 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。

[0027] 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。

[0028] 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。

[0029] 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。

[0030] 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、含水ゲルと略記する）を得ることができ、更に含水ゲルを乾燥することで架橋重合体（A）を得ることができる。

水溶性ビニルモノマー（a1）としてアクリル酸やメタクリル酸等の酸基含有モノマーを用いる場合、含水ゲルを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。

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。

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。

[0031] 重合によって得られる含水ゲルは、必要に応じて細断することができる。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 $100\mu\text{m}\sim 2\text{cm}$ 、特に好ましくは $1\text{mm}\sim 1\text{cm}$ 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。

[0032] 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、衝撃式粉砕機及びロール式粉砕機）等を使用して細断できる。

[0033] なお、有機溶媒の含有量及び水分は、赤外水分測定器〔例えば、(株) KETT社製JE400等： $120\pm 5^{\circ}\text{C}$ 、30分、加熱前の雰囲気湿度 $50\pm 10\%\text{RH}$ 、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。

[0034] 含水ゲル中の溶媒（水を含む）を留去する方法としては、 $80\sim 230^{\circ}\text{C}$ の温度の熱風で留去（乾燥）する方法、 $100\sim 230^{\circ}\text{C}$ 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。

[0035] 含水ゲルを乾燥して架橋重合体（A）を得た後、更に粉砕することができる。粉砕方法については、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は、必要によりふるい分け等により粒度調整できる。

[0036] 必要によりふるい分けされた架橋重合体（A）の重量平均粒子径（ μm ）は、 $100\sim 800$ が好ましく、更に好ましくは $200\sim 700$ 、次に好ましくは $250\sim 600$ 、特に好ましくは $300\sim 500$ 、最も好ましくは $350\sim 450$ である。この範囲であると、吸収性能が更に良好となる。

[0037] 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 Z8801-1:2006）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 $1000\mu\text{m}$ 、 $850\mu\text{m}$ 、 $710\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $425\mu\text{m}$ 、 $355\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $125\mu\text{m}$ 、 $75\mu\text{m}$ 及び4

5 μm 、並びに受け皿、の順に組み合わせる。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。

[0038] また、架橋重合体（A）に含まれる微粒子の含有量は少ない方が吸収性能が良好となるため、架橋重合体（A）の合計重量に占める106 μm 以下（好ましくは150 μm 以下）の微粒子の含有率（重量%）は3以下が好ましく、更に好ましくは1以下である。微粒子の含有量は、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。

[0039] 架橋重合体（A）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。

[0040] なお、架橋重合体（A）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。

[0041] 本発明の吸水性樹脂組成物は、架橋重合体（A）の表面が有機表面架橋剤（e）により架橋された構造を有することが好ましい。架橋重合体（A）の表面を架橋することにより吸水性樹脂組成物のゲル強度を向上させることができ、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より一層満足させることができる。有機表面架橋剤（e）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が好ましく、更に好ましいのは多価グリシジル化合物及び多価アルコール、特に好ましいのは多価グリシジル化合物、最も好ましいのはエチレングリコールジグリシジルエーテルである。有機表面架橋剤(e)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。

[0042] 表面架橋をする場合、有機表面架橋剤(e)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、吸水性樹脂組成物の重量に基づいて、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。

[0043] 架橋重合体(A)の表面架橋は、架橋重合体(A)と有機表面架橋剤(e)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)と有機表面架橋剤(e)との混合方法としては、円筒型混合機、スクリュウ型混合機、スクリュウ型押出機、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、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)と有機表面架橋剤(e)とを均一混合する方法が挙げられる。この際、有機表面架橋剤(e)は、水及び/又は任意の溶剤で希釈して使用しても良い。

[0044] 架橋重合体(A)と有機表面架橋剤(e)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。

[0045] 架橋重合体(A)と有機表面架橋剤(e)とを混合した後、通常、加熱処理を行う。加熱温度は、樹脂粒子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、最初に用いた有機表面架橋剤と同種又は異種の有機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。

[0046] 架橋重合体(A)の表面を有機表面架橋剤(e)により架橋した後、必要により篩別して粒度調整される。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 μm 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。

[0047] 本発明の吸水性樹脂組成物は、水不溶性アルミナ含有微粒子(c)を含む。水不溶性アルミナ含有微粒子(c)としては、アルミナ(酸化アルミニウム)微粒子、アルミナ変性シリカ微粒子、ベーマイト微粒子、水酸化アルミニウム微粒子、リン酸アルミニウム微粒子、ゼオライトやモンモリロナイト等のアルミノケイ酸塩微粒子等が挙げられ、入手の容易性や扱いやすさ、吸収性能の観点から、アルミナ微粒子及びアルミナ変性シリカ微粒子が好ましく、更に好ましいのはアルミナ変性シリカ微粒子である。(c)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。ここで、アルミナ変性シリカとは、一般にシリカ微粒子の表面の少なくとも一部がアルミナで被覆された構造を有する微粒子を指す。

[0048] 本発明における水不溶性アルミナ含有微粒子(c)は、平均一次粒子径1～100nmの球状又は不定形の粒子であることが好ましい。球状又は不定形の粒子であると、吸水性樹脂組成物の粉体流動性が良好となる。水不溶性アルミナ含有微粒子(c)の平均一次粒子径は、好ましくは2～80nmであり、更に好ましくは3～60nm、特に好ましくは5～50nm、最も好ましくは5～20nmである。平均一次粒子径が1nmより小さいと吸水性

樹脂組成物の荷重下での吸収特性が悪化する場合がある。また100nmより大きいと吸水性樹脂組成物の通液性が悪化する場合がある。

なお、水不溶性アルミナ含有微粒子(c)の平均一次粒子径の測定は従来公知の方法で行えばよく、例えば、透過型電子顕微鏡での5万倍の画像から100個以上の粒子について個々の粒子の最長径と最短径との平均から粒子径を実測してその平均値を求める方法や、動的光散乱やレーザー回折法を用いた散乱式粒度分布測定装置を用いる方法、球状粒子である場合BET法による比表面積から算出する方法等が挙げられる。市販品を使用する場合には、そのカタログ値で代用できる。なお、測定により求める場合に測定方法により有意な相違がある場合は、上述の透過型電子顕微鏡を用いる方法による。この方法では粒子数をカウントして、個数基準平均粒子径が得られる。

[0049] 本発明の吸水性樹脂組成物は、架橋重合体(A)と水不溶性アルミナ含有微粒子(c)とを混合することで得ることができる。混合方法としては、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、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公知の混合装置を用いて均一混合する方法が挙げられる。

[0050] 架橋重合体(A)と水不溶性アルミナ含有微粒子(c)との混合は、架橋重合体(A)の攪拌下に水不溶性アルミナ含有微粒子(c)を加えることが好ましい。加えられる水不溶性アルミナ含有微粒子(c)は、水及び/又は溶剤と同時に添加しても良い。水不溶性アルミナ含有微粒子(c)を水及び/又は溶剤と同時に添加する場合、水不溶性アルミナ含有微粒子(c)を水及び/又は溶剤に分散した分散液を添加することができ、作業性等の観点から分散液を添加することが好ましく、水分散液を添加することが更に好ましい。分散液を添加する場合、噴霧又は滴下して添加することが好ましい。

[0051] 水不溶性アルミナ含有微粒子(c)の分散液を用いる場合、分散液に含まれる水不溶性アルミナ含有微粒子(c)の含有量は、分散液の合計重量に対

して5～70%重量%が好ましく、更に好ましくは10～60重量%である。

[0052] 水不溶性アルミナ含有微粒子(c)の分散液は、従来公知の方法により水及び／又は溶剤中で素原料を反応させ直接造粒して得られる分散液を用いてもよいし、微粒子を水及び／又は溶剤中に機械的に分散して得られる分散液を用いてもよい。

分散液の安定性の観点から、水及び／又は溶剤中で素原料を反応させ直接造粒して得られる分散液を用いることが好ましい。水不溶性アルミナ含有微粒子(c)の分散液は、水性コロイド液(ゾル)として市販品を入手することができる。

なお分散液には、必要に応じて任意の安定化剤等の添加剤が含まれていても良い。安定化剤としては、例えば、市販の界面活性剤や分散剤、市販の酸化合物[リン酸(塩)、ホウ酸(塩)、アルカリ金属(塩)及びアルカリ土類金属(塩)、ヒドロキシカルボン酸(塩)、脂肪酸(塩)等]が挙げられる。

[0053] 架橋重合体(A)と水不溶性アルミナ含有微粒子(c)を混合する際の温度は、吸収性能の観点から、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。

[0054] 架橋重合体(A)と水不溶性アルミナ含有微粒子(c)を混合した後、更に加熱処理を行ってもよい。加熱温度は、樹脂粒子の耐壊れ性の観点から好ましくは25～180℃、更に好ましくは30～175℃、特に好ましくは35～170℃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る。また、加熱を行わない場合、併用する水及び溶剤が吸水性樹脂中に過剰に残存することとなり、吸収性能が悪くなる場合がある。吸水性樹脂中に残存する水、溶剤の量としては、吸水性樹脂100重量部あたり、1～10重量部が好ましい。吸水性樹脂中に残存する水、溶剤の量は、JISK0067-1992(化学製品の減量及び残分試験法)に準拠し、加熱減量法により得ることができる。

架橋重合体（A）と水不溶性アルミナ含有微粒子（c）との混合後に加熱する場合、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。架橋重合体（A）と水不溶性アルミナ含有微粒子（c）とを混合して得られる吸水性樹脂を、最初に用いた水不溶性アルミナ含有微粒子と同種又は異種の水不溶性アルミナ含有微粒子を用いて、更に表面処理することも可能である。

[0055] 本発明の吸水性樹脂組成物は、架橋重合体（A）と水不溶性アルミナ含有微粒子（c）との混合後に、篩別して粒度調整して用いても良い。粒度調整して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 μm 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。

[0056] 本発明の吸水性樹脂組成物において、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）の含有量は、吸水性樹脂組成物の用途に応じて調整することができるが、架橋重合体（A）の重量に基づいて、0.01～1重量%が好ましく、更に好ましくは0.02～0.8重量%、特に好ましくは0.05～0.5重量%である。この範囲にあると吸水性樹脂組成物の通液性が良好となり更に好ましい。

[0057] 本発明の吸水性樹脂組成物は、水溶性アルミニウム塩（d）を含む。水溶性アルミニウム塩（d）としては、アルミン酸塩〔アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カリウム、及びこれらの水和物等〕、アルミニウムの硫酸塩及びその複塩〔硫酸アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム、硫酸ナトリウムアルミニウム及びこれらの水和物等〕、アルミニウムの塩化物〔塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、及びこれらの水和物等〕、及びアルミニウムの有機酸塩〔乳酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、及びこれらの水和物等〕等が挙げられる。（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。

[0058] 本発明における水溶性アルミニウム塩（d）は、20℃で10g/100g H₂O以上の水溶解度を持つ結晶性の塩であることが好ましい。

水溶性アルミニウム塩（d）の水溶解度は、より好ましくは20g/100g H₂O以上であり、更に好ましくは25g/100g H₂O以上である。水溶解度が10g/100g H₂Oより小さいと、架橋重合体（A）との均一混合が難しくなり吸水性樹脂組成物の通液性が悪化する。

[0059] （d）が非結晶性であると、吸水性樹脂の膨潤時にアルミニウム水溶性塩の溶出が起こりやすく吸収性能が悪化するため、（d）は結晶性であることが好ましい。（d）が水高溶解性の結晶性の塩であれば、吸水性樹脂の表面がアルミニウム水溶性塩の微結晶で被覆されやすくなり、通液性に特に優れる。

[0060] 水溶性アルミニウム塩（d）のうち、結晶性で水溶解度が高く、かつ入手が容易である観点から、アルミニウムの硫酸塩及びその複塩が好ましく、硫酸アルミニウム14～18水和物及び硫酸アルミニウムナトリウム12水和物が更に好ましい。

[0061] 本発明の吸水性樹脂組成物は、架橋重合体（A）と水溶性アルミニウム塩（d）とを混合することで得ることができる。混合方法としては、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、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公知の混合装置を用いて均一混合する方法が挙げられる。

[0062] 架橋重合体（A）と水溶性アルミニウム塩（d）との混合は、架橋重合体（A）の攪拌下に水溶性アルミニウム塩（d）を加えることが好ましい。加えられる水溶性アルミニウム塩（d）は、水及び／又は溶剤と同時に添加しても良い。水溶性アルミニウム塩（d）を水及び／又は溶剤と同時に添加する場合、作業性及び通液性等の観点から水溶性アルミニウム塩（d）を水及び／又は溶剤に溶解した溶液を添加することができ、水を含有する溶媒に溶

解した水溶液を添加することが更に好ましい。溶液を添加する場合、噴霧又は滴下して添加することが好ましい。

[0063] 水溶性アルミニウム塩（d）の溶液を用いる場合、溶液に含まれる水溶性アルミニウム塩（d）の含有量は、溶液の合計重量に対して5～70重量%が好ましく、更に好ましくは10～60重量%である。

[0064] 架橋重合体（A）と水溶性アルミニウム塩（d）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。

[0065] 架橋重合体（A）と水溶性アルミニウム塩（d）を混合した後、更に加熱処理を行ってもよい。加熱温度は、樹脂粒子の耐壊れ性の観点から好ましくは25～180℃、更に好ましくは30～175℃、特に好ましくは35～170℃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る。また、加熱を行わない場合、併用する水及び溶剤が吸水性樹脂中に過剰に残存することとなり、吸収性能が悪くなる場合がある。吸水性樹脂中に残存する水、溶剤の量としては、吸水性樹脂100重量部あたり、1～10重量部が好ましい。吸水性樹脂中に残存する水、溶剤の量は、JISK0067-1992（化学製品の減量及び残分試験法）に準拠し、加熱減量法により得ることができる。

架橋重合体（A）と水溶性アルミニウム塩（d）との混合後に加熱する場合、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。架橋重合体（A）と水溶性アルミニウム塩（d）とを混合して得られる吸水性樹脂を、最初に用いた水溶性アルミニウム塩と同種又は異種の水溶性アルミニウム塩を用いて、更に表面処理することも可能である。

[0066] 本発明の吸水性樹脂組成物は、架橋重合体（A）と水溶性アルミニウム塩（d）との混合後に、篩別して粒度調整して用いても良い。粒度調整して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。

[0067] 本発明の吸水性樹脂組成物において、水溶性アルミニウム塩（d）の含有量は、吸水性樹脂組成物の用途に応じて調整することができるが、架橋重合体（A）の重量に基づいて、0.05～5重量%が好ましく、更に好ましくは0.1～4重量%、特に好ましくは0.2～3重量%である。この範囲にあると吸水性樹脂組成物の通液性が良好となり更に好ましい。ここで、水溶性アルミニウム塩（d）が、水和物である場合、水和水を除く質量を基準とする。

[0068] 本発明の吸水性樹脂組成物は、架橋重合体（A）と、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）及び水溶性アルミニウム塩（d）を混合することにより得ることができるが、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）及び水溶性アルミニウム塩（d）は、架橋重合体（A）に同時に添加してもよいし、別々に添加してもよい。被覆均一性及び通液性の観点から、同時に添加されることが好ましい。同時に添加とは、上述の乾燥、粉碎、表面架橋等の各工程において一度に又は別々に添加されることを意味する。

架橋重合体（A）の表面が有機表面架橋剤（e）により架橋された構造を有する場合、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）及び水溶性アルミニウム塩（d）は、前記の有機表面架橋剤（e）での表面架橋の前、後のいずれの段階で行ってもよいが、吸水性樹脂組成物の加圧下での吸収性能の観点から、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）及び水溶性アルミニウム塩（d）の少なくとも一方は有機表面架橋剤（e）の添加と同時又は以前に添加することが好ましく、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）及び水溶性アルミニウム塩（d）の少なくとも一方を有機表面架橋剤（e）の添加と同時に添加することが更に好ましく、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）、水溶性アルミニウム塩（d）及び有機表面架橋剤（e）を同時に添加することが特に好ましい。これら3成分を表面架橋前に添加、特に同時に添加することで、驚くべきことに表面架橋層に水不溶性アルミナ含有微粒子（c）及び水溶性アルミニウム

ム塩（d）の複合被膜が形成され、初期膨潤における耐ブロッキング性や通液性及びゲル強度を更に高めることができることを見出した。

[0069] 本発明の吸水性樹脂組成物は、架橋重合体（A）の表面アルミニウム被覆率が60～100%である。表面アルミニウム被覆率は、初期膨潤における耐ブロッキング性や通液性及びゲル強度の観点から65～100%であることが好ましく、更に好ましくは70～100%、特に好ましくは75～100%である。表面アルミニウム被覆率を60～100%とするには、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）及び水溶性アルミニウム塩（d）の添加量を上述の範囲に調節することにより行うことができる。表面アルミニウム被覆率は水不溶性アルミナ含有微粒子（c）及び水溶性アルミニウム塩（d）による被覆状態を示す指標で、後述のエネルギー分散型X線分析法を用いたアルミニウム元素マッピングにより測定することができる。

[0070] 本発明の吸水性樹脂組成物は、更に炭素数4以下の多価アルコール（f）を含んでもよい。炭素数4以下の多価アルコール（f）としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセリン、1,4-ブタンジオール等が挙げられる。これらの内、安全性や入手の容易さの観点から、プロピレングリコール及びグリセリンが好ましく、更に好ましいのはプロピレングリコールである。（f）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。

[0071] 炭素数4以下の多価アルコール（f）の使用量（重量%）は、吸収性能及び通液性の観点から架橋重合体（A）の重量に基づいて、0.05～5が好ましく、更に好ましくは0.1～3、特に好ましくは0.2～2である。

[0072] 炭素数4以下の多価アルコール（f）を含む場合、任意の工程で添加してもよいが、通液性の観点から水溶性アルミニウム塩（d）と同時に添加することが更に好ましく、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）、水溶性アルミニウム塩（d）及び有機表面架橋剤（e）を同時に添加することが特に好ましい。（f）を用いることにより、水溶性アルミニウム塩（d）の吸水性樹脂表面への析出速度を制御でき、被覆率及び通液性が向上する。

- [0073] 本発明の吸水性樹脂組成物は、更に疎水性物質（g）を含有してもよい。疎水性物質（g）としては、炭化水素基を含有する疎水性物質（g1）、フッ素原子をもつ炭化水素基を含有する疎水性物質（g2）及びポリシロキサン構造をもつ疎水性物質（g3）等が含まれる。
- [0074] 炭化水素基を含有する疎水性物質（g1）としては、ポリオレフィン樹脂、ポリオレフィン樹脂誘導体、ポリスチレン樹脂、ポリスチレン樹脂誘導体、ワックス、長鎖脂肪酸エステル、長鎖脂肪酸及びその塩、長鎖脂肪族アルコール、長鎖脂肪族アミド及びこれらの2種以上の混合物等が含まれる。
- [0075] ポリオレフィン樹脂としては、炭素数2～4のオレフィン {エチレン、プロピレン、イソブチレン及びイソプレン等} を必須構成単量体（オレフィンの含有量はポリオレフィン樹脂の重量に基づいて、少なくとも50重量%）としてなる重量平均分子量1000～100万の重合体 {たとえば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリ（エチレン-イソブチレン）及びイソプレン等} が挙げられる。
- [0076] ポリオレフィン樹脂誘導体としては、ポリオレフィン樹脂にカルボキシ基（-COOH）や1,3-オキソ-2-オキサプロピレン（-COOC-）等を導入した重量平均分子量1000～100万の重合体 {たとえば、ポリエチレン熱減成体、ポリプロピレン熱減成体、マレイン酸変性ポリエチレン、塩素化ポリエチレン、マレイン酸変性ポリプロピレン、エチレン-アクリル酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、マレイン化ポリブタジエン、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びエチレン-酢酸ビニル共重合体のマレイン化物等} が挙げられる。
- [0077] ポリスチレン樹脂としては、重量平均分子量1000～100万の重合体等が使用できる。
- [0078] ポリスチレン樹脂誘導体としては、スチレンを必須構成単量体（スチレンの含有量は、ポリスチレン誘導体の重量に基づいて、少なくとも50重量%）としてなる重量平均分子量1000～100万の重合体 {たとえば、スチレ

ン-無水マレイン酸共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体及びスチレン-イソブチレン共重合体等} が挙げられる。

[0079] ワックスとしては、融点50～200℃のワックス {たとえば、パラフィンワックス、ミツロウ、カルバナワックス及び牛脂等} が挙げられる。

[0080] 長鎖脂肪酸エステルとしては、炭素数8～30の脂肪酸と炭素数1～12のアルコールとのエステル {たとえば、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、ペンタエリスリットラウリン酸モノエステル、ペンタエリスリットステアリン酸モノエステル、ペンタエリスリットオレイン酸モノエステル、ソルビットラウリン酸モノエステル、ソルビットステアリン酸モノエステル、ソルビットオレイン酸モノエステル、ショ糖パルミチン酸モノエステル、ショ糖パルミチン酸ジエステル、ショ糖パルミチン酸トリエステル、ショ糖ステアリン酸モノエステル、ショ糖ステアリン酸ジエステル、ショ糖ステアリン酸トリエステル及び牛脂等} が挙げられる。

[0081] 長鎖脂肪酸及びその塩としては、炭素数8～30の脂肪酸 {たとえば、ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ダイマー酸及びベヘニン酸等} が挙げられ、その塩としては亜鉛、カルシウム、マグネシウム又はアルミニウム (以下、それぞれZn、Ca、Mg、Alと略す) との塩 {たとえば、パルミチン酸Ca、パルミチン酸Al、ステアリン酸Ca、ステアリン酸Mg、ステアリン酸Al等} が挙げられる。

[0082] 長鎖脂肪族アルコールとしては、炭素数8～30の脂肪族アルコール {たとえば、ラウリルアルコール、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコール等} が挙げられる。吸収性物品の耐モレ性の観点等から、パルミチルアルコール、ステアリルアルコール、オレイルアルコールが好ましく、さらに好ましくはステアリルアルコールである。

[0083] 長鎖脂肪族アミドとしては、炭素数8～30の長鎖脂肪族一級アミンと炭

素数 1～30 の炭化水素基を有するカルボン酸とのアミド化物、アンモニア又は炭素数 1～7 の 1 級アミンと炭素数 8～30 の長鎖脂肪酸とのアミド化物、炭素数 8～30 の脂肪族鎖を少なくとも 1 つ有する長鎖脂肪族二級アミンと炭素数 1～30 のカルボン酸とのアミド化物及び炭素数 1～7 の脂肪族炭化水素基を 2 個有する二級アミンと炭素数 8～30 の長鎖脂肪酸とのアミド化物が挙げられる。

[0084] 炭素数 8～30 の長鎖脂肪族一級アミンと炭素数 1～30 の炭化水素基を有するカルボン酸とのアミド化物としては、1 級アミンとカルボン酸とが 1 : 1 で反応した物と 1 : 2 で反応した物に分けられる。1 : 1 で反応した物としては、酢酸 N-オクチルアミド、酢酸 N-ヘキサコシルアミド、ヘプタコサン酸 N-オクチルアミド及びヘプタコサン酸 N-ヘキサコシルアミド等が挙げられる。1 : 2 で反応したものとしては、二酢酸 N-オクチルアミド、二酢酸 N-ヘキサコシルアミド、ジヘプタコサン酸 N-オクチルアミド及びジヘプタコサン酸 N-ヘキサコシルアミド等が挙げられる。なお、1 級アミンとカルボン酸とが 1 : 2 で反応した物の場合、使用するカルボン酸は、同一でも異なってもよい。

[0085] アンモニア又は炭素数 1～7 の 1 級アミンと炭素数 8～30 の長鎖脂肪酸とのアミド化物としては、アンモニア又は 1 級アミンとカルボン酸とが 1 : 1 で反応した物と 1 : 2 で反応した物に分けられる。1 : 1 で反応した物としては、ノナン酸アミド、ノナン酸メチルアミド、ノナン酸 N-ヘプチルアミド、ヘプタコサン酸アミド、ヘプタコサン酸 N-メチルアミド、ヘプタコサン酸 N-ヘプチルアミド及びヘプタコサン酸 N-ヘキサコシルアミド等が挙げられる。1 : 2 で反応したものとしては、ジノナン酸アミド、ジノナン酸 N-メチルアミド、ジノナン酸 N-ヘプチルアミド、ジオクタデカン酸アミド、ジオクタデカン酸 N-エチルアミド、ジオクタデカン酸 N-ヘプチルアミド、ジヘプタコサン酸アミド、ジヘプタコサン酸 N-メチルアミド、ジヘプタコサン酸 N-ヘプチルアミド及びジヘプタコサン酸 N-ヘキサコシルアミド等が挙げられる。なお、アンモニア又は 1 級アミンとカルボン酸とが

1 : 2で反応した物としては、使用するカルボン酸は、同一でも異なってもよい。

[0086] 炭素数8～30の脂肪族鎖を少なくとも1つ有する長鎖脂肪族二級アミンと炭素数1～30のカルボン酸とのアミド化物としては、酢酸N-メチルオクチルアミド、酢酸N-メチルヘキサコシルアミド、酢酸N-オクチルヘキサコシルアミド、酢酸N-ジヘキサコシルアミド、ヘプタコサン酸N-メチルオクチルアミド、ヘプタコサン酸N-メチルヘキサコシルアミド、ヘプタコサン酸N-オクチルヘキサコシルアミド及びヘプタコサン酸N-ジヘキサコシルアミド等が挙げられる。

[0087] 炭素数1～7の脂肪族炭化水素基を2個有する二級アミンと炭素数8～30の長鎖脂肪酸とのアミド化物としては、ノナン酸N-ジメチルアミド、ノナン酸N-メチルヘプチルアミド、ノナン酸N-ジヘプチルアミド、ヘプタコサン酸N-ジメチルアミド、ヘプタコサン酸N-メチルヘプチルアミド及びヘプタコサン酸N-ジヘプチルアミド等が挙げられる。

[0088] フッ素原子をもつ炭化水素基を含有する疎水性物質（g2）としては、パーフルオロアルカン、パーフルオロアルケン、パーフルオロアリアル、パーフルオロアルキルエーテル、パーフルオロアルキルカルボン酸、パーフルオロアルキルアルコール及びこれらの2種以上の混合物等が含まれる。

[0089] ポリシロキサン構造をもつ疎水性物質（g3）としては、ポリジメチルシロキサン、ポリエーテル変性ポリシロキサン {ポリオキシエチレン変性ポリシロキサン及びポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）変性ポリシロキサン等}、カルボキシ変性ポリシロキサン、エポキシ変性ポリシロキサン、アミノ変性ポリシロキサン、アルコキシ変性ポリシロキサン等及びこれらの混合物等が含まれる。

[0090] 疎水性物質（g）のHLB値は、1～10が好ましく、さらに好ましくは2～8、特に好ましくは3～7である。この範囲であると、初期膨潤時の耐ブロッキング性がさらに良好となる。なお、HLB値は、親水性-疎水性バランス（HLB）値を意味し、小田法（新・界面活性剤入門、197頁、藤

本武彦、三洋化成工業株式会社発行、1981年発行)により求められる。

[0091] 疎水性物質 (g) のうち、初期膨潤時の耐ブロッキング性の観点から、炭化水素基を含有する疎水性物質 (g1) が好ましく、より好ましくは長鎖脂肪酸エステル、長鎖脂肪酸及びその塩、長鎖脂肪族アルコール並びに長鎖脂肪族アミドであり、さらに好ましくはソルビットステアリン酸エステル、シヨ糖ステアリン酸エステル、ステアリン酸、ステアリン酸Mg、ステアリン酸Ca、ステアリン酸Zn及びステアリン酸Al、特に好ましくはシヨ糖ステアリン酸エステル及びステアリン酸Mgであり、最も好ましくはシヨ糖ステアリン酸エステルである。

[0092] 疎水性物質 (g) の使用量 (重量%) は、吸収性能及び初期膨潤時の耐ブロッキング性の観点から架橋重合体 (A) の重量に基づいて、0.001~1が好ましく、更に好ましくは0.005~0.5、特に好ましくは0.01~0.3である。

[0093] 疎水性物質 (g) を含む場合、任意の工程で添加してもよいが、吸収性能の観点から水不溶性アルミナ含有微粒子 (c) 及び水溶性アルミニウム塩 (d) の添加より前に添加されることが好ましく、架橋重合体 (A) の表面が有機表面架橋剤 (e) により架橋された構造を有する場合、疎水性物質 (g) は前記の有機表面架橋剤 (e) での表面架橋の前に添加されることが更に好ましい。

[0094] 本発明の吸水性樹脂組成物は、必要に応じて、添加剤 (例えば、公知 (特開2003-225565号及び特開2006-131767号等に記載) の防腐剤、防かび剤、抗菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、芳香剤、消臭剤、通液性向上剤及び有機質繊維状物等) を含むこともできる。これらの添加剤を含有させる場合、添加剤の含有量 (重量%) は、架橋重合体 (A) の重量に基づいて、0.001~10が好ましく、更に好ましくは0.01~5、特に好ましくは0.05~1、最も好ましくは0.1~0.5である。

[0095] 本発明の製造方法は、前記架橋重合体 (A) を、水不溶性アルミナ含有微

粒子（c）の水性コロイド液及び水溶性アルミニウム塩（d）の水溶液を用いて表面処理した後、表面架橋する。水不溶性アルミナ含有微粒子（c）の水性コロイド液及び水溶性アルミニウム塩（d）の具体例は前述の通りである。それらの添加量や添加方法等についても前述の通りであるが、通液性の観点から、架橋重合体（A）に水不溶性アルミナ含有微粒子（c）の水性コロイド液、水溶性アルミニウム塩（d）の水溶液、有機表面架橋剤（e）、炭素数4以下の多価アルコールを同時に添加した後、加熱処理を行うことが更に好ましい。

[0096] 本発明の吸水性樹脂組成物及び本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂組成物（以下、これらを区別せず本発明の吸水性樹脂組成物と称す）の保水量（g/g）は、後述する方法で測定することができ、オムツの吸収量の観点から好ましくは28以上であり、33以上が更に好ましく、35以上がより更に好ましい。また、上限値は、荷重下での吸収量の観点から、60以下が好ましく、55以下がさらに好ましく、50以下がより更に好ましい。保水量は、架橋剤（b）、有機表面架橋剤（e）の使用量（重量%）で適宜調整することができる。

[0097] 本発明の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5～300であり、10～280が更に好ましく、特に好ましくは、15～250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。

[0098] 本発明の吸水性樹脂組成物の見掛け密度（g/ml）は、0.50～0.80が好ましく、更に好ましくは0.52～0.75、特に好ましくは0.54～0.70である。この範囲であると、吸収性物品の耐カブレ性が更に良好となる。吸水性樹脂組成物の見掛け密度は、JIS K7365:1999に準拠して、25℃で測定される。

[0099] 本発明の吸水性樹脂組成物の初期膨潤時のブロッキング率は、0～50%

が好ましく、更に好ましくは0～40%、特に好ましくは0～30%である。この範囲であると、吸収体中で液拡散性が十分確保され、吸収性能が安定する。

[0100] 本発明の吸水性樹脂組成物のゲル強度 (kN/m^2) は、2.5以上が好ましく、更に好ましくは2.7以上である。この範囲であると、荷重下での通液性が十分確保され、吸収性能が安定する。

[0101] 本発明の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、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。

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。

[0102] 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。

[0103] 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、ビスコースレーヨン、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。

[0104] 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。

[0105] 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、熱融着性複合織

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。

[0106] 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。

[0107] 吸水性樹脂組成物を、繊維状物と共に吸収体とする場合、吸水性樹脂組成物と繊維の重量比率（吸水性樹脂組成物の重量／繊維の重量）は40／60～90／10が好ましく、更に好ましくは70／30～80／20である。

[0108] 本発明の吸水性樹脂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、後述す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

[0109] 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、吸水性樹脂組成物の生理食塩水に対する保水量、荷重下吸収量及びゲル通液速度、表面アルミニウム被覆率、初期膨潤時のブロッキング率、ゲル強度は以下の方法により測定した。

[0110] <保水量の測定方法>

目開き63 μ 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％）1,000ml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、ティーバッグを含めた重量（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℃±2℃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グの重量である。

[0111] <荷重下吸収量の測定方法>

目開き63μm（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250～500μm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：210.6g、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℃±2℃であった。

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

[0112] <ゲル通液速度の測定方法>

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3

0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。

[0113] <表面アルミニウム被覆率の測定方法>

カーボンテープを貼った試料台に30メッシュふるいと60メッシュふるいを用いて250~500 μ mの範囲にふるい分けした測定試料を10粒以上、粒子同士が重ならないように固定し、Oxford社製エネルギー分散型X線分析(EDS分析)装置を付属した、JEOL社製電界放出型走査電子顕微鏡「JSM-7000」にセットした。倍率を150倍にし、粒子1粒を画面に表示し、元素マッピングモードでEDS分析を行った。対象元素であるアルミニウムの検出面積をS1、吸水性樹脂組成物の特徴元素(吸水性樹脂組成物の主成分がポリアクリル酸ナトリウム塩である場合は、ナトリウム)の検出面積をS0とし、次式から表面アルミニウム被覆率を求めた。

$$\text{表面アルミニウム被覆率 (\%)} = (S1 / S0) \times 100$$

1種類の測定試料につき無作為に5粒の測定を行い、算術平均値を測定試料の被覆率とした。なお、検出面積S0及びS1として、それぞれの検出強度の頻度分布をヒストグラムとして出力した値を用いた。

[0114] <初期膨潤時のブロッキング率 (%) >

吸水性樹脂のうち、目開き4.0mm、直径8cmの金属ふるいを5回タッピングしてパスする粒子を測定試料とした。この測定試料1.5gを、直径5cm、高さ7cmのPP（ポリプロピレン）製ディスポカップに均一になるように入れて、生理食塩水0.14gを均一にスプレー添加し1分間静置した。4.0mmの金属ふるいで5回タッピングして、金属ふるいに残った測定試料の重量（OW）を計測し、金属ふるいに残った測定試料と通過した測定試料の合計重量（TW）を計測し、次式から初期膨潤時のブロッキング率（%）を算出した。

$$(\text{初期膨潤時のブロッキング率}(\%)) = (\text{OW}) \times 100 / (\text{TW})$$

1種類の測定試料につき3回の測定を行い、算術平均値を測定試料のブロッキング率とした。

[0115] <ゲル強度の測定方法>

人工尿〔尿素200重量部、塩化ナトリウム80重量部、硫酸マグネシウム7水和物8重量部、塩化カルシウム2水和物3重量部、硫酸第二鉄7水和物2重量部、イオン交換水9704重量部〕60.0gを100mlビーカー（内径5cm）に量り取り、JIS K7224-1996に記載された操作と同様にして、測定試料2.0gを精秤して上記ビーカーに投入し、30倍膨潤ゲルを作成した。この膨潤ゲルが乾燥しないように30倍膨潤ゲルの入ったビーカーにラップをし、このビーカーを40±2℃の雰囲気下で3時間、さらに25±2℃の雰囲気下で0.5時間静置した後、ラップを取り外し、30倍膨潤ゲルのゲル強度をカードメーター（たとえば、株式会社アイテックテクノエンジニアリング製カードメーター・マックスME-500）を用いて測定した。なおカードメーターの条件は以下の通りである。

・感圧軸：8mm

- ・ スプリング：100g用
- ・ 荷重：100g
- ・ 上昇速度：1インチ／7秒
- ・ 試験性質：破断
- ・ 測定時間：6秒
- ・ 測定雰囲気温度：25±2℃

[0116] <実施例1>

アクリル酸（a1-1）{三菱化学株式会社製、純度100%} 131部、架橋剤（b-1）{ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ダイソー株式会社製} 0.44部及び脱イオン水362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、1%過酸化水素水溶液0.5部、2%アスコルビン酸水溶液1部及び2%の2,2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライド水溶液1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5時間重合することにより含水ゲルを得た。

[0117] 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108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{200℃、風速2m/秒}で乾燥し、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。

[0118] 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、これに水不溶性アルミナ含有微粒子（c）としてのLUDOX CL（シグマアルドリッチジャパン株式会社製）1.0部、有機表面架橋剤（e）としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル0.1部、炭素数4以下の多価アルコール（f）としてのプロピレングリコール1.0部、及び水1.6部を混

合した混合液と、水溶性アルミニウム塩（d）としての硫酸ナトリウムアルミニウム12水和物0.6部、炭素数4以下の多価アルコール（f）としてのプロピレングリコール0.5部及び水1.4部を混合した混合液を同時に添加し、均一混合した後、130℃で30分間加熱して、本発明の吸水性樹脂組成物（P-1）を得た。

<LUDOX CLの性状>

アルミナ変性シリカの水分散コロイド液

固形分濃度30%

個数基準平均一次粒子径12nm

[0119] <実施例2>

実施例1と同様にして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、これに水不溶性アルミナ含有微粒子（c）としてのバイラールA1-L7（多木化学株式会社製）4.0部、有機表面架橋剤（e）としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル0.1部、炭素数4以下の多価アルコール（f）としてのプロピレングリコール0.5部、及び水1.1部を混合した混合液と、水溶性アルミニウム塩（d）としての硫酸ナトリウムアルミニウム12水和物0.6部、炭素数4以下の多価アルコール（f）としてのプロピレングリコール0.5部及び水1.4部を混合した混合液を同時に添加し、均一混合した後、130℃で30分間加熱して、本発明の吸水性樹脂組成物（P-2）を得た。

<バイラールA1-L7の性状>

アルミナの水分散コロイド液

固形分濃度7%

個数基準平均一次粒子径5-10nm範囲内

[0120] <実施例3>

実施例1と同様にして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、これに水不溶性アルミナ含有微粒子（c）としてのバイラールA1-C20（多木化学株式会社製）1.5部、有機表面架橋剤（e）としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル0.1部、炭素数4以下の多価アルコール（f）としてのプロピレングリコール0.8部、及び水1.3部を混合した混合液と、水溶性アルミニウム塩（d）としての硫酸ナトリウムアルミニウム12水和物0.6部、炭素数4以下の多価アルコール（f）としてのプロピレングリコール0.5部及び水1.4部を混合した混合液を同時に添加し、均一混合した後、130℃で30分間加熱して、本発明の吸水性樹脂組成物（P-3）を得た。

<バイラールA1-C20の性状>

アルミナの水分散コロイド液

固形分濃度20%

個数基準平均一次粒子径15-20nm範囲内

[0121] <実施例4>

実施例1と同様にして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、これに水不溶性アルミナ含有微粒子（c）としてのバイラールAS-L10（多木化学株式会社製）3.0部、有機表面架橋剤（e）としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル0.1部、炭素数4以下の多価アルコール（f）としてのプロピレングリコール0.5部、及び水1.1部を混合した混合液と、水溶性アルミニウム塩（d）としての硫酸ナトリウムアルミニウム12水和物0.6部、炭素数4以下の多価アルコール（f）としてのプロピレングリコール0.5部及び水1.4部を混合した混合液を同時に添加し、均一混合した後、130℃で30分間加熱して、本発明の吸水性樹脂組成物（P-4）を得た。

<バイラールAS-L10の性状>

ムライトの水分散コロイド液

固形分濃度10%

個数基準平均一次粒子径 5 – 50 nm 範囲内

[0122] <実施例 5>

実施例 1 と同様にして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 2000 rpm) しながら、これに水不溶性アルミナ含有微粒子 (c) としての LUDOX CL (シグマアルドリッチジャパン株式会社製) 1.0 部、有機表面架橋剤 (e) としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.1 部、炭素数 4 以下の多価アルコール (f) としてのプロピレングリコール 1.0 部、及び水 1.6 部を混合した混合液を添加し、均一混合した後、130℃で 30 分間加熱し、室温まで冷却した後、更に高速攪拌 (細川ミクロン製高速攪拌タービュライザー : 回転数 2000 rpm) しながら水溶性アルミニウム塩 (d) としての硫酸ナトリウムアルミニウム 12 水和物 0.6 部、炭素数 4 以下の多価アルコール (f) としてのプロピレングリコール 0.5 部及び水 1.4 部を混合した混合液を同時に添加し、均一混合した後、130℃で 30 分間加熱して、本発明の吸水性樹脂組成物 (P-5) を得た。

[0123] <実施例 6>

実施例 1 と同様にして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 2000 rpm) しながら、これに水不溶性アルミナ含有微粒子 (c) としての LUDOX CL-P (グレース社製) 0.75 部、有機表面架橋剤 (e) としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.1 部、炭素数 4 以下の多価アルコール (f) としてのプロピレングリコール 1.0 部、及び水 1.6 部を混合した混合液と、水溶性アルミニウム塩 (d) としての硫酸ナトリウムアルミニウム 12 水和物 0.6 部、炭素数 4 以下の多価アルコール (f) としてのプロピレングリコール 0.5 部及び水 1.4 部を混合した混合液を同時に添加し、均一混合した後、130℃で 30 分間加熱して、本発明の吸水性樹脂組成物 (P-6) を得た。

<LUDOX CL-P の性状>

アルミナ変性シリカの水分散コロイド液

固形分濃度 40%

個数基準平均一次粒子径 22 nm

[0124] <比較例 1>

実施例 1 と同様にして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 2000 rpm) しながら、これに、水溶性アルミニウム塩 (d) としての硫酸ナトリウムアルミニウム 12 水和物 1.2 部、有機表面架橋剤 (e) としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.1 部、炭素数 4 以下の多価アルコール (f) としてのプロピレングリコール 0.5 部、及び水 1.1 部を混合した混合液を添加し、均一混合した後、130°C で 30 分間加熱して、比較用の吸水性樹脂組成物 (R-1) を得た。

[0125] <比較例 2>

実施例 1 と同様にして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 2000 rpm) しながら、これに、水不溶性アルミナ含有微粒子 (c) としての LUDOX CL (シグマアルドリッチジャパン株式会社製) 1.0 部、有機表面架橋剤 (e) としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.1 部、炭素数 4 以下の多価アルコール (f) としてのプロピレングリコール 1.0 部、及び水 1.6 部を混合した混合液を添加し、均一混合した後、130°C で 30 分間加熱して、比較用の吸水性樹脂組成物 (R-2) を得た。

[0126] <比較例 3>

実施例 1 において、水不溶性アルミナ含有微粒子 (c) としての LUDOX CL (シグマアルドリッチジャパン株式会社製) 1.0 部を LUDOX HS-30 (シグマアルドリッチジャパン株式会社製) 1.0 部に変更する以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、比較用の吸水性樹脂組成物 (R-3) を得た。

<LUDOX HS-30 の性状>

シリカの水分散コロイド液

固形分濃度 30%

個数基準平均一次粒子径 12 nm

[0127] 実施例 1～6 の吸水性樹脂組成物 (P-1)～(P-6) 及び比較例 1～3 の吸水性樹脂組成物 (R-1)～(R-3) についての性能 (保水量、荷重下吸収量及びゲル通液速度)、表面アルミニウム被覆率、初期膨潤時のブロッキング率、ゲル強度の評価結果を表 1 に示す。

[0128]

[表1]

	実施例						比較例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
保水量(g/g)	39.2	39.7	39.8	40.4	39.0	39.3	41.4	38.1	39.5
荷重下吸収量(g/g)	23.4	24.9	23.7	23.4	23.6	24.1	20.8	23.1	22.3
ゲル通液速度(ml/min)	42.3	40.1	30.5	33.4	34.8	34.5	23.1	22.7	27.5
表面アルミニウム被覆率(%)	67	71	64	70	64	66	61	43	55
初期膨潤時のブロッキング率(%)	34	24	41	27	37	35	68	62	54
ゲル強度(kN/m ²)	3.0	2.9	2.8	2.9	3.0	2.9	2.6	2.1	2.3

[0129] 表1の結果から、実施例、比較例を通して保水量は良好であり有意な差は見られないが、実施例は荷重下吸収量とゲル通液性がともに良好であった。また、実施例は表面アルミニウム被覆率が高く、初期膨潤時のブロッキング

率は有意に低い値を示した。更に、実施例はゲル強度が特に良好であった。一方、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）及び水溶性アルミニウム塩（d）を併用しない態様である比較例は、いずれも、初期膨潤時のブロッキング率は有意に高い値を示した。また、たとえ表面アルミニウム被覆率が高くても（比較例1）、荷重下吸収量とゲル通液性がともに低い値であった。

産業上の利用可能性

[0130] 本発明の吸水性樹脂組成物は、初期膨潤における耐ブロッキング性や通液性及びゲル強度が高いため、各種の吸収体に適用することにより、吸収量が多く、逆戻り性や表面ドライ感に優れた吸収性物品にすることができることから、紙おむつ（子供用紙おむつ及び大人用紙おむつ等）、ナプキン（生理用ナプキン等）、紙タオル、パッド（失禁者用パッド及び手術用アンダーパッド等）及びペットシート（ペット尿吸収シート）等の衛生用品に好適に用いられ、特に紙おむつに最適である。なお、本発明の吸水性樹脂組成物は衛生用品のみならず、ペット尿吸収剤、携帯トイレの尿ゲル化剤、青果物等の鮮度保持剤、肉類及び魚介類のドリップ吸収剤、保冷剤、使い捨てカイロ、電池用ゲル化剤、植物及び土壌等の保水剤、結露防止剤、止水材やパッキング材並びに人工雪等、種々の用途にも有用である。

符号の説明

- [0131] 1 生理食塩水
2 含水ゲル粒子
3 円筒
4 底部から60mlの位置の目盛り線
5 底部から40mlの位置の目盛り線
6 金網
7 コック
8 円形金網
9 加圧軸
10 おもり

請求の範囲

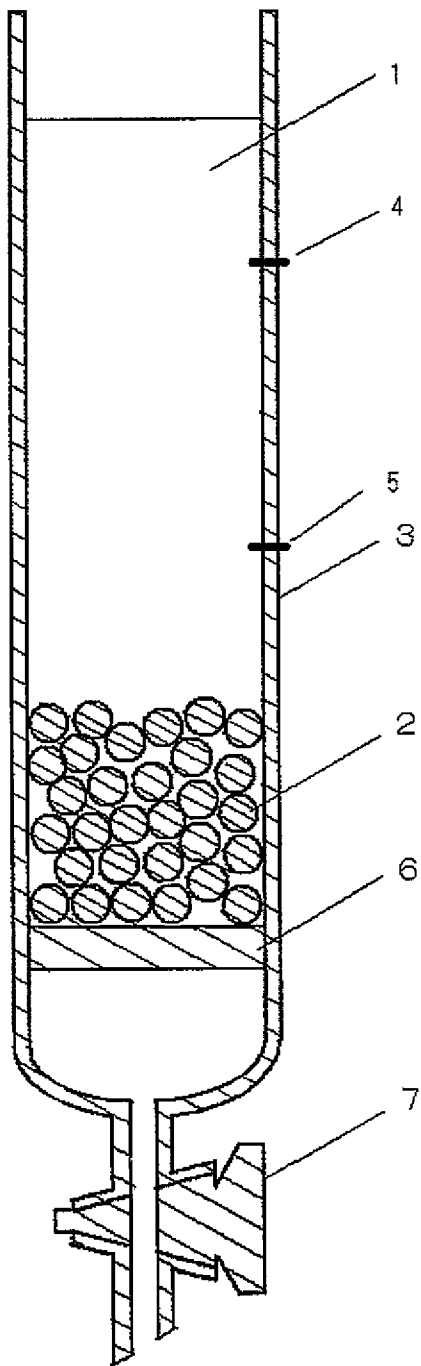
- [請求項1] 水溶性ビニルモノマー（a1）及び／又は加水分解により水溶性ビニルモノマー（a1）となるビニルモノマー（a2）、並びに架橋剤（b）を必須構成単位とする架橋重合体（A）と、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）及び水溶性アルミニウム塩（d）とを含み、架橋重合体（A）の表面アルミニウム被覆率が60～100%である吸水性樹脂組成物。
- [請求項2] 水不溶性アルミナ含有微粒子（c）が平均一次粒子径1～100nmの球状又は不定形の粒子である請求項1記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項3] 水不溶性アルミナ含有微粒子（c）がアルミナ変性シリカである請求項1又は2記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項4] 水溶性アルミニウム塩（d）が20℃で10g／100g H₂O以上の水溶解度を持つ結晶性の塩である請求項1～3のいずれか記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項5] 水溶性アルミニウム塩（d）が硫酸イオンを有する請求項1～4のいずれか記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項6] 架橋重合体（A）の重量に基づいて、水不溶性アルミナ含有微粒子（c）の含有量が0.01～1重量%、水溶性アルミニウム塩（d）の含有量が0.05～5重量%である請求項1～5のいずれか記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項7] 架橋重合体（A）の表面が有機表面架橋剤（e）により架橋された構造を有する請求項1～6のいずれかに記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項8] 更に炭素数4以下の多価アルコール（f）を含有する請求項1～7のいずれか記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項9] 更に疎水性物質（g）を含有する請求項1～8のいずれか記載の吸水性樹脂組成物。
- [請求項10] 水溶性ビニルモノマー（a1）及び／又は加水分解により水溶性ビニルモノマー（a1）となるビニルモノマー（a2）、並びに架橋剤

(b) を必須構成単位とする架橋重合体 (A) に、水不溶性アルミナ含有微粒子 (c) を架橋重合体 (A) の重量に基づいて 0.01~1 重量%含有する水性コロイド液、及び水溶性アルミニウム塩 (d) を架橋重合体 (A) の重量に基づいて 0.05~5 重量%含有する水溶液、を添加した後、架橋重合体 (A) を表面架橋することを特徴とする、架橋重合体 (A) の表面アルミニウム被覆率が 60~100%である吸水性樹脂組成物の製造方法。

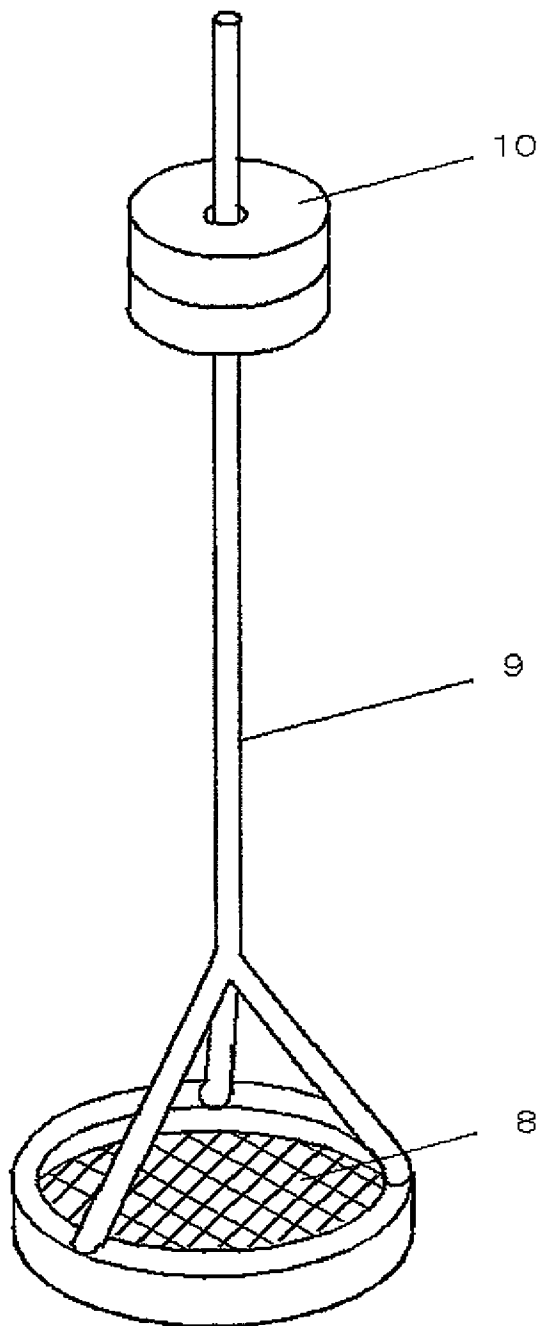
[請求項11] 架橋重合体 (A) に水不溶性アルミナ含有微粒子 (c) の水性コロイド液、水溶性アルミニウム塩 (d) 及び有機表面架橋剤 (e) を同時に添加した後、表面架橋する請求項 10 記載の製造方法。

[請求項12] 架橋重合体 (A) に水不溶性アルミナ含有微粒子 (c) の水性コロイド液、水溶性アルミニウム塩 (d) の水溶液、有機表面架橋剤 (e) 及び炭素数 4 以下の多価アルコール (f) を同時に添加した後、表面架橋する請求項 10 又は 11 に記載の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/JP2018/033395

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int.Cl. C08L33/02 (2006.01) i, C08F20/06 (2006.01) i, C08J3/24 (2006.01) i, C08K3/22 (2006.01) i, C08K3/24 (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)
 Int.Cl. C08L33/00-33/26, C08F20/00-20/70, C08K3/00-13/08, C08J3/00-3/28

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 1971-2018
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2018
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2018

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 A	JP 2009-510177 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 12 March 2009, claims 1, 4, 5, 10, examples 2, 8 & US 2009/0215617 A1 & WO 2007/037522 A1, claims 1, 4, 5, 10, examples 2, 8 & CN 101278006 A & TW 200720347 A	1-9 10-12
P, A	JP 2018-23972 A (JCAM AGRI CO., LTD.) 15 February 2018, paragraph [0069] (Family: none)	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 02.11.2018	Date of mailing of the international search report 13.11.2018
-------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------

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/JP2018/033395

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/136301 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 03 November 2011, claims, examples & US 2013/0102750 A1 & EP 2565219 A1, claims, examples	1-12
A	JP 2011-517703 A (BASF SE) 16 June 2011, claims, examples & US 2010/0261604 A1 & WO 2009/080611 A2, claims, examples & CN 101903441 A	1-12
A	JP 2001-137704 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 22 May 2001, claims, examples (Family: none)	1-12
A	JP 4-120176 A (NIPPON KAYAKU CO., LTD.) 21 April 1992, claims, examples (Family: none)	1-12

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08L33/02(2006.01)i, C08F20/06(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08K3/22(2006.01)i, C08K3/24(2006.01)i</p>												
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. C08L33/00-33/26, C08F20/00-20/70, C08K3/00-13/08, C08J3/00-3/28</p>												
<p>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</p> <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>1971-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2018年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2018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	1971-2018年	日本国実用新案登録公報	1996-2018年	日本国登録実用新案公報	1994-2018年	
日本国実用新案公報	1922-1996年											
日本国公開実用新案公報	1971-2018年											
日本国実用新案登録公報	1996-2018年											
日本国登録実用新案公報	1994-2018年											
<p>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）</p>												
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2009-510177 A（株式会社日本触媒）2009.03.12, 請求項 1, 4, 5, 10, 実施例 2, 8 & US 2009/0215617 A1 & WO 2007/037522 A1 請求項 1, 4, 5, 10, 実施例 2, 8 & CN 101278006 A & TW 200720347 A</td> <td>1-9 10-12</td> </tr> <tr> <td>P, A</td> <td>JP 2018-23972 A（ジェイカムアグリ株式会社）2018.02.15, [0069]（ファミリーなし）</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>				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 A	JP 2009-510177 A（株式会社日本触媒）2009.03.12, 請求項 1, 4, 5, 10, 実施例 2, 8 & US 2009/0215617 A1 & WO 2007/037522 A1 請求項 1, 4, 5, 10, 実施例 2, 8 & CN 101278006 A & TW 200720347 A	1-9 10-12	P, A	JP 2018-23972 A（ジェイカムアグリ株式会社）2018.02.15, [0069]（ファミリーなし）	1-12
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 A	JP 2009-510177 A（株式会社日本触媒）2009.03.12, 請求項 1, 4, 5, 10, 実施例 2, 8 & US 2009/0215617 A1 & WO 2007/037522 A1 請求項 1, 4, 5, 10, 実施例 2, 8 & CN 101278006 A & TW 200720347 A	1-9 10-12										
P, A	JP 2018-23972 A（ジェイカムアグリ株式会社）2018.02.15, [0069]（ファミリーなし）	1-12										
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p>		<p><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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）</p> <p>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</p> <p>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>		<p>の日の後に公表された文献</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「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</p> <p>「&」同一パテントファミリー文献</p>										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>02.11.2018</p>		<p>国際調査報告の発送日</p> <p>13.11.2018</p>										
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁（ISA/J P）</p> <p>郵便番号100-8915</p> <p>東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>		<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>今井 督</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>										

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
A	WO 2011/136301 A1 (株式会社日本触媒) 2011. 11. 03, 請求の範囲, 実施例 & US 2013/0102750 A1 & EP 2565219 A1 特許請求の範囲, 実施例	1-12
A	JP 2011-517703 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ) 2011. 06. 16, 特許請求の範囲, 実施例 & US 2010/0261604 A1 & WO 2009/080611 A2 特許請求の範囲, 実施例 & CN 101903441 A	1-12
A	JP 2001-137704 A (東亜合成株式会社) 2001. 05. 22, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 4-120176 A (日本化薬株式会社) 1992. 04. 21, 特許請求の範囲, 実施例 (ファミリーなし)	1-12