

(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
2015年9月24日(24.09.2015)

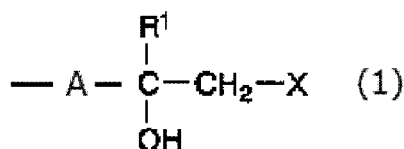


(10) 国際公開番号
WO 2015/141780 A1

- (51) 国際特許分類:
C08K 5/05 (2006.01) *C08L 101/08* (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01) *C08L 101/14* (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01) *C07C 43/13* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058257
- (22) 国際出願日: 2015年3月19日(19.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-055851 2014年3月19日(19.03.2014) JP
- (71) 出願人: ナガセケムテックス株式会社(NAGASE CHEMTEX CORPORATION) [JP/JP]; 〒5508668 大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 細見 哲也(HOSOMI Tetsuya); 〒6794124 兵庫県たつの市龍野町中井236番地 ナガセケムテックス株式会社内 Hyogo (JP). 伏木 将人(FUSHIKI Masato); 〒6794124 兵庫県たつの市龍野町中井236番地 ナガセケムテックス株式会社内 Hyogo (JP). 永野 豊浩(NAGANO Toyohiro); 〒6794124 兵庫県たつの市龍野町中井236番地 ナガセケムテックス株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (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))

(54) Title: WATER-ABSORBING RESIN CROSSLINKING AGENT

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂架橋剤



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a water-absorbing resin crosslinking agent that has excellent safety, efficiently crosslinks water-absorbing resins at low temperature, and enables a water-absorbing agent having a high water absorption capacity to be produced. In addition, the purpose of the present invention is to provide a water-absorbing agent obtained by crosslinking water-absorbing resins using the water-absorbing resin crosslinking agent, and to provide a method for producing said water-absorbing agent. An example of the invention is a water-absorbing resin crosslinking agent characterized by including a halohydrin compound having one halohydrin group represented by general formula (1) in a molecule. (In the formula, A represents a single bond or an alkylene group, R¹ represents a hydrogen atom or an alkyl group, and X represents a chlorine atom or a bromine atom.)

(57) 要約: 本発明は、安全性に優れ、低温において吸水性樹脂を効率的に架橋して、吸水能力の高い吸水剤を製造できる吸水性樹脂架橋剤を提供することを目的とする。更に、本発明は、この吸水性樹脂架橋剤で吸水性樹脂を架橋することにより得られる吸水剤及びその製造方法を提供することを目的とする。本発明として、次の一般式(1)で表されるハロヒドリン基を分子中に1つ有するハロヒドリン化合物を含むことを特徴とする吸水性樹脂架橋剤を挙げることができる。(式中、Aは単結合又はアルキレン基を表し、R¹は水素原子又はアルキル基を表し、Xは塩素原子又は臭素原子を表す。)



WO 2015/141780 A1

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂架橋剤

技術分野

[0001] 本発明は、安全性に優れ、低温において吸水性樹脂を効率的に架橋して、吸水能力の高い吸水剤を製造することができる新規な吸水性樹脂架橋剤及びその製造方法と、該架橋剤で吸水性樹脂を架橋することにより得られる吸水剤に関するものである。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂は、衛生用品、食品、農林業、土木等、様々な分野で広く用いられているが、特にその吸水力を活かし、紙オムツ、生理用ナプキン等衛生用品に汎用されている。かかる衛生用品に用いられる吸水性樹脂としては、一般にポリアクリル酸やポリメタクリル酸の部分中和塩を挙げることができる。

紙オムツ等の衛生用品で用いられる吸水性樹脂は、常圧下はもちろんのこと、体圧がかかった状態（圧力下）でも、高い吸水能力が求められる。

[0003] 前記課題を解決することができる技術的手段の一つとして、吸水性樹脂粒子の表面を架橋剤で架橋する方法が知られている。かかる表面架橋法は、架橋剤によって、カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂粒子の表面層を架橋し、一方、吸水能力を保つべく吸水性樹脂粒子の内部の架橋は抑えることにより、吸水速度の高い吸水剤を得るものである。

該架橋剤として、従来、エポキシ基を有する化合物が使われていた。しかしながら、エポキシ基を有する化合物を含む架橋剤は皮膚刺激性への問題等が懸念された。そこで、エポキシ基を有する化合物を含まない架橋剤が提案された。そのような架橋剤として、例えば、分子中にハロヒドリン基を少なくとも2つ有する化合物や、分子中にハロヒドリン基及び第四級アンモニウム基を有する化合物を含む架橋剤を挙げることができる（特許文献1参照）。また、分子内に複数のアミド骨格又はオキサゾール骨格を持つ多価アルコー

ルを含む架橋剤も挙げることができる（特許文献2参照）。これら架橋剤でも、エポキシ基を有する化合物を含む架橋剤と同等の吸水能力を吸水性樹脂粒子に与えている。

[0004] 前記のように、吸水性樹脂粒子を架橋する様々な架橋剤が開発されているが、近年紙オムツ等衛生用品の薄型化等に伴い、より高い吸水能力を有する吸水剤の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2002-060544号公報

特許文献2：特開2003-020363号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 本発明の主な課題は、吸水能力の高い吸水剤を得るために用いられる新規な吸水性樹脂架橋剤を提供することにある。

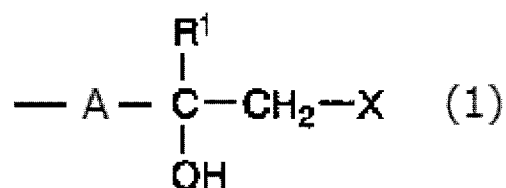
課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、分子中にハロヒドリン基を1つ有する化合物を含む吸水性樹脂架橋剤を用いることにより、吸水性の高い吸水剤が得られることを発見し、本発明を完成した。

[0008] 本発明の吸水性樹脂架橋剤として、例えば、下記を挙げることができる。

[1] 次の一般式(1)：

[0009] [化1]



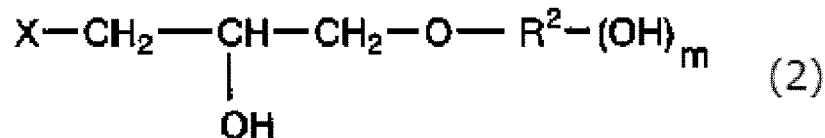
[0010] (式中、Aは単結合又はアルキレン基を表し、R¹は水素原子又はアルキル基を表し、Xは塩素原子又は臭素原子を表す。)

で表されるハロヒドリン基を分子中に 1 つ有するハロヒドリン化合物を含むことを特徴とする吸水性樹脂架橋剤。

[0011] [2] 前記 A がメチレン基である、前記 [1] に記載の吸水性樹脂架橋剤。

[0012] [3] 前記ハロヒドリン化合物が、次の一般式 (2) :

[0013] [化2]



[0014] (式中、 R^2 は炭素数 2 ～ 10 で $m+1$ 価の脂肪族炭化水素基を表し、X は塩素原子又は臭素原子を表し、 m は 0 ～ 4 の整数を表す。)

で表される化合物である、前記 [1] 又は [2] に記載の吸水性樹脂架橋剤。

[0015] [4] カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂に、前記 [1] ～ [3] のいずれか 1 に記載の吸水性樹脂架橋剤を少なくとも 1 種加え、加熱し、架橋して得られることを特徴とする吸水剤。

[0016] [5] カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂に、前記 [1] ～ [3] のいずれか 1 に記載の吸水性樹脂架橋剤を少なくとも 1 種加え、加熱することを特徴とする、吸水剤の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明の吸水性樹脂架橋剤は、エポキシ基等の皮膚刺激性のある官能基をもたないことから、安全性に優れていることはもとより、ハロヒドリン基を 1 つしか有しないハロヒドリン化合物を含むものであるが、かかる吸水性樹脂架橋剤であっても、低温において吸水性樹脂を効率的に架橋して、吸水能力の高い吸水剤を製造することができる。

発明を実施するための形態

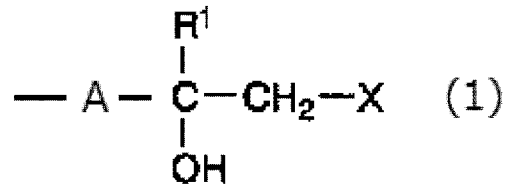
[0018] 1. 本発明の吸水性樹脂架橋剤について

まず、本発明の吸水性樹脂架橋剤（以下、「本発明架橋剤」という）について詳述する。

1-1. 本発明に係るハロヒドリン化合物

[0019] 本発明架橋剤は、次の一般式（1）：

[0020] [化3]



[0021] （式中、Aは単結合又はアルキレン基を表し、R¹は水素原子又はアルキル基を表し、Xは塩素原子又は臭素原子を表す。）

で表されるハロヒドリン基を分子中に1つ有するハロヒドリン化合物を含むものである。

[0022] R¹として、水素原子が特に好ましい。R¹がアルキル基である場合、かかる「アルキル基」としては、例えば、炭素数1～3のものを挙げることができ、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基等を挙げることができる。中でも、メチル基が好ましい。

[0023] Aに係る「アルキレン基」としては、例えば、炭素数1～4のものを挙げることができ、具体例としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等を挙げることができる。中でも、メチレン基が好ましい。

[0024] 本発明架橋剤は、本発明に係るハロヒドリン化合物を含んでいればよく、その他の化合物との混合物であっても良い。よって、本発明架橋剤中のハロヒドリン基を有する化合物は、「分子中にハロヒドリン基を1つ有する本発明に係るハロヒドリン化合物」のみであっても良く、「分子中にハロヒドリン基を2つ以上有する化合物」と併存していても良い。

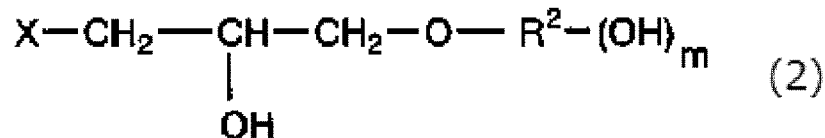
[0025] 本発明架橋剤中の本発明に係るハロヒドリン化合物の含有量は、本発明架橋剤中の全ハロヒドリン基を有する化合物中、20モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることがより好ましく、90モル%以上であることがさらに好ましい。本発明に係るハロヒドリン化合物が前記範囲内であると、本発明架橋剤を用いて製造される吸水剤の吸水能力を効果的に高める

ことができる。

[0026] 1-2. 本発明に係るハロヒドリン化合物の具体例とその製造方法

本発明に係るハロヒドリン化合物の好ましい具体例としては、次の一般式（2）：

[0027] [化4]



[0028] （式中、 R^2 は炭素数2～10で $m+1$ 価の脂肪族炭化水素基を表し、 X は塩素原子又は臭素原子を表し、 m は0～4の整数を表す。）

で表される化合物を挙げるることができる。

[0029] 前記ハロヒドリン化合物は、例えば $m+1$ 価の脂肪族アルコールとエピハロヒドリンとを反応させることにより製造することができる。

[0030] $m+1$ 価の脂肪族アルコールとしては、エピハロヒドリンと反応することができるが特に限定されないが、具体的には、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール等の2価の鎖状アルコール類；グリセリン、トリメチロールプロパン等の3価の鎖状アルコール類；ペンタエリスリトール等の4価の鎖状アルコール類；1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサンジオール等の環状アルコール類；ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のエタノールアミン類等を挙げるることができる。中でも、2～3価の鎖状アルコール類が好ましく、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールがより好ましく、特に好ましくはグリセリンである。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0031] エピハロヒドリンとしては、例えば、エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン等を挙げることができる。中でも、入手が容易なこと等から、エピクロロヒドリンが好ましい。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0032] $m + 1$ 価の脂肪族アルコールとエピハロヒドリンとの反応は、常法により行うことができる。通常、反応の制御や粘度の調節等のため、必要に応じて溶媒を用いても良い。かかる溶媒としては $m + 1$ 価の脂肪族アルコールとエピハロヒドリンとの反応において不活性であれば特に限定されないが、例えば、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類；ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類等を挙げることができる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0033] また、必要に応じて、ルイス酸触媒を添加することができる。かかるルイス酸触媒としては、反応が円滑に進むものであれば特に限定されないが、例えば、三フッ化ホウ素エーテル錯体、四塩化すず、ホウフッ化亜鉛、四塩化チタン、塩化亜鉛、シリカアルミナ、五塩化アンチモン等を挙げることができる。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

[0034] $m + 1$ 価の脂肪族アルコール及びエピハロヒドリンの使用量としては、 $m + 1$ 価の脂肪族アルコール1当量に対し、通常0.7～1.3当量のエピハロヒドリンが適当であり、好ましくは0.9～1.1当量である。エピハロヒドリンの使用量が前記範囲内の場合、未反応の $m + 1$ 価の脂肪族アルコールが多く残存したりすることがなく、吸水性樹脂を架橋した際に、十分な吸水能力を持つ吸水剤を得ることができ好ましい。

また、エピハロヒドリンの使用量が前記範囲内の場合、未反応のエピハロヒドリンの残存量が少ないため、安全性に優れた吸水剤を得ることができる。反応温度は、原料である $m + 1$ 価の脂肪族アルコールやエピハロヒドリン、ルイス酸触媒等によって異なるが、30℃～95℃が適当である。反応時間

は、原料である $m + 1$ 価の脂肪族アルコールやエピハロヒドリン、ルイス酸触媒等によって異なるが、1 時間～8 時間が適当である。

[0035] 1-3. 本発明架橋剤

本発明架橋剤により、カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂（後述）の表面を効率的に架橋し、吸水能力の高い吸水剤を製造することができる。このため、吸水性樹脂の表面架橋剤として好適に使用できるものである。また、必要に応じて、本発明架橋剤により吸水性樹脂の内部を架橋することもできる。

[0036] 本発明架橋剤の中、カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂に対し2 重量%の架橋剤を加え架橋して得られる吸水剤が、 50 g/cm^2 の圧力下、20 倍以上の吸水倍率を示すものであって、そのような吸水剤を得ることができる本発明架橋剤が好ましい。

[0037] 「カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂に対し2 重量%の架橋剤を加え架橋して得られる吸水剤」とは、仕込み比が吸水性樹脂に対し2 重量%となるように架橋剤を加えて得られる吸水剤であればよく、吸水剤中の架橋剤の含有率が吸水性樹脂に対し2 重量%である必要はない。

[0038] 前記評価に用いる吸水剤は、架橋剤0.2 g（固形分換算）を水1.0 gで希釈して水溶液を調製し、その架橋剤水溶液をポリアクリル酸等のカルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂10 gに噴霧し、十分に混合後、150℃で60分間、加熱することにより得ることができる。

[0039] 前記吸水倍率は、以下の方法により測定する。

るつぼ型ガラスフィルター（内径40 mm、高さ70 mm）を鉛直に立て、この中に前記評価に用いる吸水剤1 gを均一に入れる。この吸水剤の上にPETフィルム（厚さ100 μm ）をのせ、初期重量を測定する。更にこの上に 50 g/cm^2 荷重となるように外径38 mmの分銅を載せる。次に、生理食塩水（濃度0.9%）約630 gを入れたバット（縦210 mm、横170 mm）の中に前記評価に用いる吸水剤を入れたるつぼ型ガラスフィルターを、底部を下側にして30分間浸漬した後、引き上げて、重量増加を測定する

。この重量増加を吸水倍率とする。

[0040] カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂に対し2重量%の架橋剤を加え架橋して吸水剤を得た場合、 50 g/cm^2 の圧力下での吸水倍率は、20倍以上が好ましく、25倍以上がより好ましい。

[0041] 11. 本発明の吸水剤について

次に、本発明架橋剤で得られる吸水剤（以下、「本発明吸水剤」という）について詳述する。

[0042] 本発明吸水剤は、カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂に、本発明架橋剤を加え、加熱し、架橋して得られるものである。

[0043] 本発明吸水剤は、通常本発明架橋剤を用いて、カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂の表面を架橋して得られるものであるが、場合により内部架橋されていても良い。本発明架橋剤によって内部架橋されている吸水剤も本発明に含まれる。

[0044] 11-1. 表面架橋

カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂の表面を本発明架橋剤により架橋する場合について説明する。

[0045] カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂としては、カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有し、吸水し、膨潤して、ヒドロゲルを形成する吸水性樹脂であれば特に限定されず、例えば、公知の吸水性樹脂を挙げることができる。具体例としては、ポリアクリル酸部分中和物架橋物、自己架橋型ポリアクリル酸部分中和物、デンプン-アクリル酸塩グラフト共重合体架橋物、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体架橋物の加水分解物、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体架橋物、アクリル酸塩-アクリルアミド共重合体架橋物、アクリル酸塩-アクリロニトリル共重合体架橋物の加水分解物、アクリル酸塩と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸塩の共重合体架橋物等を挙げることができる。これらは、単独であっても、又は2種以上の併用であってもよい。

[0046] 前記に例示した吸水性樹脂の中では、吸水能力が高いことからカルボン酸基

及び／又はカルボン酸塩基を高密度にて有する吸水性樹脂が好ましい。そのような吸水性樹脂の具体例としては、ポリアクリル酸部分中和物架橋物や自己架橋型ポリアクリル酸部分中和物を挙げることができる。ここで、カルボン酸塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等を挙げることができるが、特に、ナトリウム塩が好ましい。

[0047] カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂の製造方法及び形状については特に限定されないが、例えば、逆相懸濁重合法、これにより得られるパール状の吸水性樹脂粒子、水溶液重合法、この重合後の乾燥物を粉砕して得られるリン片状、塊状、岩状、顆粒状、無定形状の吸水性樹脂等を挙げることができる。またこれらの吸水性樹脂粒子を造粒したものを挙げることができる。

[0048] 本発明架橋剤により表面架橋をする場合、本発明架橋剤は、吸水性樹脂の種類や架橋度、目的とする表面架橋の程度にもよるが、吸水性樹脂 100 重量部に対し、使用する本発明架橋剤中のハロヒドリン化合物が通常 0.01～20 重量部、好ましくは 0.05～10 重量部、より好ましくは 0.1～5 重量部となる量を用いることができる。吸水性樹脂 100 重量部に対し、使用する本発明架橋剤中のハロヒドリン化合物の含有量が前記範囲内であると、吸水性樹脂を有効に架橋できるだけでなく、架橋密度が高くなりすぎることにより、得られる吸水剤の吸水能力や吸水速度が低下することを防ぐことができる。

[0049] 本発明架橋剤により吸水性樹脂を表面架橋する際は、水、親水性有機溶剤又はこれらの混合物からなる溶剤に、本発明架橋剤を予め溶解させ、次いで得られた本発明架橋剤含有溶液と吸水性樹脂を混合させるのが好ましい。前記親水性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級脂肪族アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、メトキシ（ポリ）エチレングリコール等のエーテル類； ϵ -カプロラクタム、*N,N*-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキサイド等のスルホキサイド類；

エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン等の多価アルコール類等を挙げることができる。これらの親水性有機溶剤は1種類であっても、2種類以上の混合溶剤であってもよい。

[0050] 前記親水性有機溶剤の使用量は、吸水性樹脂の種類や粒径、含水率等により適宜調整すれば良いが、吸水性樹脂の固形分100重量部に対し、通常0.1～20重量部、好ましくは0.5～10重量部である。

[0051] 本発明架橋剤と吸水性樹脂との混合は、例えば、本発明架橋剤含有溶液を吸水性樹脂に噴霧した後、円筒型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリー型混合機、双腕型混合機、粉碎型ニーダー等による公知の方法で行うことができる。このとき、必要に応じて界面活性剤を添加することができる。

[0052] なお、本発明架橋剤による表面架橋の効果を妨げない範囲で、公知の表面架橋剤を併用することもできる。かかる公知の表面架橋剤としては、例えば、多価アルコール化合物、多価アミン化合物、ポリイソシアネート化合物、多価オキサゾリン化合物、アルキレンカーボネート化合物、シランカップリング剤、多価金属化合物を挙げることができる。更に、エポキシ化合物やハロエポキシ化合物を併用することもできる。

[0053] 前記多価アルコール化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサジオール、トリメチロー

ルプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレンーオキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等を挙げることができる。

[0054] 前記エポキシ化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等を挙げることができる。

[0055] 前記多価アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジイミン、これら多価アミン化合物の無機塩又は有機塩（アジチニウム塩等）等を挙げることができる。

[0056] 前記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、2，4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を、前記多価オキサゾリン化合物としては、例えば、1，2-エチレンビスオキサゾリン等を挙げることができる。

[0057] 前記アルキレンカーボネート化合物としては、例えば、1，3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1，3-ジオキサラン-2-オン、4，5-ジメチル-1，3-ジオキサラン-2-オン、4，4-ジメチル-1，3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-1，3-ジオキサラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1，3-ジオキサラン-2-オン、1，3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1，3-ジオキサラン-2-オン、4，6-ジメチル-1，3-ジオキサラン-2-オン等を挙げることができる。

[0058] 前記ハロエポキシ化合物としては、例えば、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリンやその多価アミン付加物（ハーキュレス社製カイメン（登録商標））等を挙げることができる。

[0059] その他公知の架橋剤として、例えば、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキ

シシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシシラン等のシランカップリング剤や、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物や塩化物等の多価金属化合物も挙げることができる。

これら公知の表面架橋剤は、1種であっても、2種以上の併用でもよい。

[0060] 表面架橋時の加熱温度は、本発明架橋剤や吸水性樹脂の種類等に応じて適宜変更すればよいが、通常、40℃～250℃である。加熱温度が前記範囲内の場合、吸水性樹脂粒子が劣化することなく、吸水性樹脂粒子の表面が均一に架橋され、常圧下での吸水倍率と加圧下での吸水倍率のバランスに優れ、吸水能力の高い吸水剤を得ることができる。

[0061] 但し、本発明架橋剤は、反応性が高いため、比較的低い加熱温度でも速やかに、かつ均一に表面架橋反応することができる。それ故、前記加熱温度は、60℃～200℃が好ましく、70℃～200℃がより好ましい。

[0062] 加熱時間も、本発明架橋剤や吸水性樹脂の種類等により適宜調整すればよいが、通常、0.2時間～3時間である。

[0063] 本発明吸水剤は、種々の機能を付与する目的で、消毒剤、消臭剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、肥料、酸化剤、還元剤、水、及び塩類等の他の添加剤を含有することができる。これら他の添加剤の添加量及び添加の時期は当業者により適切に選択される。

実施例

[0064] 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、%は重量%を示すものとする。

[0065] (吸水剤の加圧下の吸水倍率)

本発明架橋剤による吸水性樹脂の架橋によって製造した吸水剤（本発明吸水剤）の加圧下の吸水性能は以下のようにして評価した。

るつぼ型ガラスフィルター（内径40mm、高さ70mm）を鉛直に立て、この中に吸水剤1gを均一に入れた。この吸水剤の上にPETフィルム（厚さ100μm）をのせ、初期重量 W_a （g）を測定した。更にこの上に50

g / cm² 荷重となるように外径 38 mm の分銅をのせた。次に、生理食塩水（濃度 0.9 %）約 630 g を入れたバット（縦 210 mm、横 170 mm）の中に、前記吸水剤を入れたるつぼ型ガラスフィルターを底部を下側にし、30 分間浸漬した後、引き上げて吸水後の重量 W_b (g) を測定した。これら W_a 、 W_b から、次式に従って加圧下の吸水倍率を算出した。

加圧下の吸収倍率 = (W_b (g) - W_a (g)) / 吸水剤の重量 (g)

[0066] （本発明架橋剤の実施例）

実施例 1

300 mL 容量セパラブルフラスコにエチレングリコール 50 g（0.8 モル）、触媒として三フッ化ホウ素エーテル錯体 0.3 g を仕込み、加熱攪拌し、内温を 50 °C ~ 60 °C に保ちながら、これにエピクロロヒドリン 74.5 g（0.8 モル）を滴下した。滴下終了時、反応系は均一な溶液であった。滴下終了後、前記と同じ温度で攪拌し、滴定によるエポキシ基の定量に基づいてエピクロロヒドリンの消失を確認して、反応を終了させた。反応終了後、同温度範囲でイオン交換水 1.4 g を加え、一般式（2）において、X が塩素原子であり、R² がエチレン基であり、m = 1 であるハロヒドリン化合物を含む本発明架橋剤（A1）を得た。

[0067] 実施例 2

1 L 容量セパラブルフラスコにグリセリン 200 g（2.2 モル）、触媒として四塩化すず 0.9 g を仕込み、加熱攪拌し、内温を 70 °C ~ 75 °C に保ちながら、これにエピクロロヒドリン 221 g（2.4 モル）を滴下した。滴下終了時、反応系は均一な溶液であった。滴下終了後、内温を 90 °C ~ 95 °C に加温し、同温度範囲で攪拌を続け、滴定によるエポキシ基の定量に基づいてエピクロロヒドリンの消失を確認して、反応を終了させた。反応終了後、同温度範囲でイオン交換水 280 g、48.7 % 水酸化ナトリウム水溶液 0.3 g を加え、減圧濃縮により溶媒を留去した。濃縮残渣にイソプロピルアルコール 281 g を加え、ろ過を行い、一般式（2）において、X が塩素原子であり、R² がイソプロピレン基であり、m = 2 であるハロヒドリン化

合物を含む本発明架橋剤（A 2）を得た。

[0068] 参考例 1

300 mL 容量セパラブルフラスコにグリセリン 220 g（2.4 モル）、触媒として三フッ化ホウ素エーテル錯体 0.3 g を仕込み、加熱攪拌し、内温を 50℃～55℃に保ちながら、これにエピクロロヒドリン 486 g（5.3 モル）を滴下した。滴下終了時、反応系は均一な溶液であった。滴下終了後、前記と同じ温度で攪拌し、滴定によるエポキシ基の定量に基づいてエピクロロヒドリンの消失を確認して、反応を終了させた。反応終了後、同温度範囲でイオン交換水 235 g、48.7%水酸化ナトリウム水溶液 0.2 g を加え、減圧濃縮により溶媒を留去した。濃縮残渣にイソプロピルアルコール 471 g を加え、ろ過を行い、一般式（1）において、A がメチレン基であり、R¹ が水素原子であり、X が塩素原子であるハロヒドリン基を分子中に 2 つ有するハロヒドリン化合物を含む架橋剤（A 3）を得た。

[0069] （本発明吸水剤（吸水性樹脂粒子を表面架橋）の実施例）

実施例 3

実施例 1 で得られた本発明架橋剤（A 1）0.1 g（固形分換算）を水 0.5 g で希釈して水溶液を調製した（1%/吸水性樹脂粒子）。同様に、本発明架橋剤（A 1）0.2 g（固形分換算）を水 1.0 g で希釈して水溶液を調製した（2%/吸水性樹脂粒子）。

前記架橋剤水溶液をそれぞれポリアクリル酸塩系吸水性樹脂粒子 10 g に噴霧し、混合した。このように処理した吸水性樹脂粒子を 150℃で 60 分間加熱して、本発明吸水剤を得た。この本発明吸水剤の性能を表 1 に示す。

[0070] 実施例 4

本発明架橋剤（A 1）に代えて、実施例 2 で得られた本発明架橋剤（A 2）0.1 g（固形分換算）、0.2 g（固形分換算）をそれぞれ用いた以外は、実施例 3 と同様にして本発明吸水剤を得た。その性能を表 1 に示す。

[0071] 比較例 1

本発明架橋剤（A 1）に代えて、参考例 1 で得られた架橋剤（A 3）0.1

g（固形分換算）、0.2 g（固形分換算）をそれぞれ用いた以外は、実施例3と同様にして吸水剤を得た。その性能を表1に示す。

[0072] [表1]

	架橋剤	吸水倍率 (1%/吸水性樹脂粒子)	吸水倍率 (2%/吸水性樹脂粒子)
実施例3	A1	16.6	21.4
実施例4	A2	18.5	25.6
比較例1	A3	13.6	19.1

[0073] 表1に示す通り、本発明架橋剤を用いて得られた本発明吸水剤は、高い吸水倍率を示すことが明らかである。

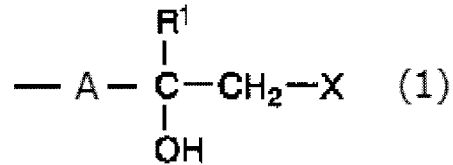
産業上の利用可能性

[0074] 本発明架橋剤は、安全性に優れ、低温において吸水性樹脂を効率的に架橋することができる。そのため、本発明架橋剤を用いて得られる吸水剤（本発明吸水剤）は、高い吸水能力を有することから、紙オムツ等の衛生用品分野で有用である。

請求の範囲

[請求項1] 次の一般式（1）：

[化1]



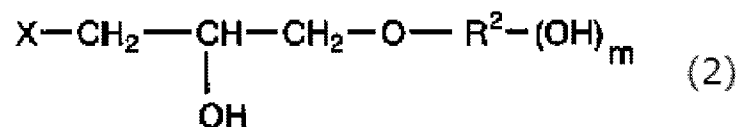
（式中、Aは単結合又はアルキレン基を表し、R¹は水素原子又はアルキル基を表し、Xは塩素原子又は臭素原子を表す。）

で表されるハロヒドリン基を分子中に1つ有するハロヒドリン化合物を含むことを特徴とする吸水性樹脂架橋剤。

[請求項2] 前記Aがメチレン基である、請求項1に記載の吸水性樹脂架橋剤。

[請求項3] 前記ハロヒドリン化合物が、次の一般式（2）：

[化2]



（式中、R²は炭素数2～10でm+1価の脂肪族炭化水素基を表し、Xは塩素原子又は臭素原子を表し、mは0～4の整数を表す。）

で表される化合物である、請求項1又は2に記載の吸水性樹脂架橋剤。

[請求項4] カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂に、請求項1～3のいずれか一項に記載の吸水性樹脂架橋剤を少なくとも1種加え、加熱し、架橋して得られることを特徴とする吸水剤。

[請求項5] カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂に、請求項1～3のいずれか一項に記載の吸水性樹脂架橋剤を少なくとも1種加え、加熱することを特徴とする、吸水剤の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058257

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08K5/05(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08L101/08(2006.01)i, C08L101/14(2006.01)i, C07C43/13(2006.01)n

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)

C08K5/05, C08J3/24, C08K5/06, C08L101/08, C08L101/14, C07C43/13

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2015
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2015	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2015

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.
A	JP 2002-060544 A (Nagase Chemtex Corp.), 26 February 2002 (26.02.2002), entire text & US 2002/0185629 A1 & WO 2001/094459 A1 & EP 1298162 A1 & TW 520384 B & CN 1386126 A	1-5
A	JP 2002-363340 A (Nagase Chemtex Corp.), 18 December 2002 (18.12.2002), entire text (Family: none)	1-5
A	JP 02-248404 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 04 October 1990 (04.10.1990), entire text (Family: none)	1-5

☐ 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
15 June 2015 (15.06.15)

Date of mailing of the international search report
23 June 2015 (23.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08K5/05(2006.01)i, C08J3/24(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08L101/08(2006.01)i,
C08L101/14(2006.01)i, C07C43/13(2006.01)n

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（I P C））

Int.Cl. C08K5/05, C08J3/24, C08K5/06, C08L101/08, C08L101/14, C07C43/13

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 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
A	JP 2002-060544 A（ナガセケムテックス株式会社）2002.02.26, 全文 & US 2002/0185629 A1 & WO 2001/094459 A1 & EP 1298162 A1 & TW 520384 B & CN 1386126 A	1-5
A	JP 2002-363340 A（ナガセケムテックス株式会社）2002.12.18, 全文（ファミリーなし）	1-5
A	JP 02-248404 A（積水化成品工業株式会社）1990.10.04, 全文（ファミリーなし）	1-5

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

1 5 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

2 3 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

新留 豊

4 J

9 6 3 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7