

(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  
2014年8月7日 (07.08.2014)

W I P O | P C T

(10) 国際公開番号  
W O 2014/119553 A 1

- (51) 国際特許分類 :  
C08J3/12 (2006.01) B01J 20/30 (2006.01)  
A61F 13/49 (2006.01) C08J3/24 (2006.01)  
A61F 13/53 (2006.01) C08L 101/08 (2006.01)  
B01J 20/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号 : PCT/JP20 14/05 1794
- (22) 国際出願日 : 2014年8月28日 (28.08.2014)
- (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 2013-014296 2013年1月29日 (29.01.2013) JP
- (71) 出願人 : 株式会社日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者 : 館 幸次 (TACHI, Koji); 〒671 1282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 佐藤 大典 (SATO, Hironori); 〒671 1282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 鳥井 一司 (ORII, Kazushi); 〒671 1282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人 : 特許業務法人 H A R A K E N Z O W O R L D P A T E N T & T R A D E M A

R K (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル 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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシア (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))



W O 2014/119553 1

(54) Title: WATER-ABSORBABLE RESIN MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称 : 吸水性樹脂材料及びその製造方法

(57) Abstract: The invention of the present application addresses the problem of providing a water-absorbable resin which can have a high level of liquid drainage efficiency and a high level of water absorption rate and has no concern about discoloration or odor generation. A water-absorbable resin characterized by comprising the components (A) to (D) mentioned below and having a fixed height absorption (FHA) value of 20 g/g or more at a height of 20 cm: (A) water-absorbable resin particles each having a carboxyl group; (B) a covalently-bondable surface cross-linking agent having 10 or less carbon atoms, (C) a water-soluble or water-dispersible polymer having a LogP value of 1.0 or more in an amount of 0.001 to 0.2 mass%; and (D) a water-soluble polyvalent cation in an amount of 0.001 to 1 mass%.

(57) 要約 : 本願発明の課題は、通液性と吸水速度とを高いレベルで達成し、かつ着色や臭気の懸念がない吸水性樹脂を提供することにある。以下の (A) ~ (D) を含有し、高さ 20 cm での固定された高さ吸収値 (FHA) が 20 g/g 以上であることを特徴とする吸水性樹脂 : (A) カルボキシル基を有する吸水性樹脂粒子、(B) 炭素数が 10 以下の共有結合性表面架橋剤、(C) LogP が 1.0 以上の水溶性または水に分散可能なポリマー 0.001 ~ 0.2 質量%、(D) 0.001 ~ 1 質量%の水溶性多価カチオン。

## 明 細 書

発明の名称 : 吸水性樹脂材料及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂材料およびその製造方法に関するものであり、特に、紙おむつ、生理用ナプキン、いわゆる失禁パッド等の衛生材料等に好適に用いることができる吸水性樹脂材料およびその製造方法に関するものである。

### 背景技術

[0002] 吸水性樹脂 (S A P / S u p e r A b s o r b e n t P o l y m e r ) は、水膨潤性水不溶性の高分子ゲル化剤であり、紙おむつ、生理用ナプキン等の吸収物品、さらには、農園芸用保水剤、工業用止水材等として、主に使い捨て用途に多用されている。また吸水性樹脂の原料として多くの単量体や親水性高分子が提案されているが、特に、アクリル酸及び/又はその塩を単量体として用いたポリアクリル酸 (塩) 系吸水性樹脂が、その吸水性能の高さから工業的に最も多く用いられている。

[0003] 近年、吸収物品中の吸水性樹脂の高濃度化が求められるようになり、吸水物性として通液性能が重要視されている。吸水性樹脂は水性液を吸収して膨潤するため、水性液に先に接触した吸水性樹脂が膨潤して水性液から離れた層の吸水性樹脂に水性液が流れない、いわゆるゲルプロッキングと呼ばれる状態が起こり、吸水性能を発揮できない吸水性樹脂層が発生することを抑制する必要が生じたためである。

[0004] しかし、単純に通液性を高めることは、水性液の吸収能力を低下させることになり、逆に吸収し切れなかった水性液が吸収物品から漏れ出す、液漏れ現象を起こしてしまい、結果として吸水性樹脂が十分な吸水性能を発揮できない状態となる。

[0005] そのため、当業者により、吸水性樹脂の性能を向上させるために、様々な添加物についての開発が進められている。例えば、特許文献 1 は、吸水性樹

脂を、ポリアミンに二酸化炭素を付加させて得られるポリアンモニウムカーボネートでコーティングすることにより、単にポリアミンでコーティングする場合の粘着性の発現が抑制され、通液性（GBP）に優れた吸水性樹脂を開示している。また、特許文献2は、水不溶性金属リン酸塩及びポリアミンを含み、更には他の疎水性ポリマーをも含む懸濁液を吸水性樹脂に添加し、120℃以上で加熱処理を行うことにより得られる、通液性（SFC）、吸水速度（FSR）、および固定された高さ吸収値（FHA）に優れた吸水性樹脂を開示している。更に、特許文献3は、10～1000ppmのポリアミンと疎水性ポリマーとを添加することにより得られる、通液性（SFC）と固定された高さ吸収値（FHA）に優れた吸水性樹脂を開示している。

[0006] また、特許文献4は、1級アミノ基及び/又は2級アミノ基を含む改質カチオン性高分子を添加することにより得られる、遠心分離機保持容量（CRC）と通液性（SFC）に優れた吸水性樹脂を開示している。

[0007] 更に、特許文献5は、水、水溶液、アルコールアミン、ポリマー及び/又はワックスで被覆することにより、特許文献6は、ポリマー及び/又はワックスで少なくとも表面を被覆することにより、耐摩耗性に優れた吸水性樹脂が得られることを開示し、特許文献7では、熱可塑性ポリマーによるコーティング技術が開示されている。

[0008] その他、特許文献8では、カルボキシル基と反応してイオン結合を形成する重量平均分子量2000以上のカチオン性高分子を添加することにより得られる、吸収物品中のセルロース繊維から脱落しにくい吸水性樹脂が開示されている。

[0009] また、特許文献9、10では、表面架橋された吸水性ポリマーの粒子表面に、水不溶性リン酸塩（実施例ではリン酸カルシウム）の粉末を dendrimer（ポリプロピレンイミン、ポリアミドアミン又はポリエステルアミド）で固着した吸水性ポリマーが開示されている。更にこれらの文献には、得られた吸水性ポリマーは高SFC、高AAPおよび高CRCであることも開示されている。

- [001 0] 特許文献 11, 12 では、表面架橋された吸水性ポリマーの粒子表面に、多価金属塩（実施例では硫酸アルミニウム）の粉末を液透過性調整剤（ポリエチレングリコールなど）で固着した吸水性ポリマーが開示されている（特に特許文献 11 の実施例 1-6 など）。
- [001 1] 特許文献 13, 14 では、表面架橋された吸水性ポリマーの粒子表面に、多価金属塩粉末（実施例では硫酸アルミニウム塩の粉末）を有機ポリマーである結合剤（ポリエチレングリコール、VORANOL 230-238 など）で固着した吸水性ポリマーが開示されている。
- [001 2] 特許文献 15 では、表面架橋された吸水性ポリマーの粒子表面に、多価金属化合物（シリカ、アルミナなど）の粉末をポリエチレングリコールで固着した吸水性ポリマーが開示されている。
- [001 3] 特許文献 16, 17 では、水不溶性無機金属化合物（好ましくは、金属リン酸塩、ホウ酸チタン、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸鉄、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸マンガン、およびホウ酸カルシウム）とポリマー被覆（好ましくは、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、直鎖低密度ポリエチレン、エチレンアクリル酸コポリマー、スチレンコポリマー、エチレンアルキルメタクリレートコポリマー、ポリプロピレン、マレイン酸変性ポリプロピレン、エチレンビニルアセテートコポリマー、並びにそれらのブレンドおよびコポリマーから選ばれるポリマー被覆）を含む高吸収性ポリマー組成物が開示されている。
- [0014] 特許文献 18 では、不溶性無機粉末と熱可塑性ポリマー（好ましくは、ポリオレフィン、ポリエチレン、ポリエステル、ポリウレタン、直鎖状低密度ポリエチレン（LLDPE）、エチレンアクリル酸コポリマー（EAA）、スチレンコポリマー、エチレンアルキルメタクリル酸コポリマー（EMA）、ポリプロピレン（PP）、エチレンビニルアセテートコポリマー（EVA）、並びにそれらのブレンド及びコポリマーからなる群より選択される熱可塑性ポリマー）で被覆された通液性の高い高吸水性ポリマーが開示されている。

- [001 5] 特許文献 19 では、弾性膜形成ポリマーとしてポリエーテルポリウレタンなどで被覆された水吸収材料が開示されている。
- [001 6] 特許文献 22, 23 や特許文献 24 ~ 28 には、表面架橋と同時にまたは別途、有機または無機の多価金属塩（例えば、乳酸アルミニウムや硫酸アルミニウム）を使用することで、通液性（例えば、SFC々GBP）を向上させた吸水性ポリマーが開示されている。
- [001 7] また、上記特許文献 1 ~ 19 に記載の、吸水性樹脂の表面を高分子化合物で被覆する技術以外にも、高分子架橋剤で吸水性樹脂を表面架橋する技術として、特許文献 20 ではオキサゾリン系ポリマー、特許文献 21 ではポリアミドポリアミン-エピハロヒドリン付加物が開示されている。
- [001 8] しかし、これらの技術は、得られる吸水性ポリマーの通液性や吸水速度が不十分であったり、吸水性樹脂の着色の原因となったり、臭気の原因になるなどの問題があるので、更なる改善が望まれている。
- [001 9] 以上、通液性（例えばSFC）を向上させるために、上記種々の添加剤が提案されているが、上記添加剤（特に高分子添加）による通液性の向上は一般に固定された高さ吸収値（FHA）や吸水速度（例えばFSR）の低下、特にFHAの低下を伴うものであり、添加剤（特に高分子添加）も効果を示すには比較的多量の添加剤（例えば%オーダー）が必要でコスト面や吸水倍率の面からも不利であるだけでなく、上記従来技術では通液性（例えばSFC）とFHA（やさらには吸水速度）の両立は困難であった。

## 先行技術文献

### 特許文献

- [0020] 特許文献 1 : 日本国公表特許公報 特表 2008-528751号」  
特許文献 2 : 日本国公表特許公報 特表 2010-534751号」  
特許文献 3 : 日本国公表特許公報 特表 2010-534752号」  
特許文献 4 : 日本国公表特許公報 特表 2010-540206号」  
特許文献 5 : 日本国公表特許公報 特表 2010-513632号」  
特許文献 6 : 日本国公表特許公報 特表 2010-513631号」

- 特許文献7：日本国公表特許公報 特表2010—533766号」
- 特許文献8：日本国公開特許公報 特開平05—031362号」
- 特許文献9：日本国公表特許公報 特表2007—530752号」
- 特許文献10：日本国公表特許公報 特表2007-529292号」
- 特許文献11：日本国公表特許公報 特表2006-526691号」
- 特許文献12：日本国公表特許公報 特表2006-524541号」
- 特許文献13：日本国公表特許公報 特表2001-523289号」
- 特許文献14：日本国公表特許公報 特表2009-534483号」
- 特許文献15：日本国公開特許公報 特開2005-095759号」
- 特許文献16：日本国公表特許公報 特表2010-522255号」
- 特許文献17：日本国公表特許公報 特表2010-522008号」
- 特許文献18：日本国公表特許公報 特表2007-510045号」
- 特許文献19：日本国公表特許公報 特表2008-538121号」
- 特許文献20：日本国公開特許公報 特開2000-197818号」
- 特許文献21：米国特許4824901号公報
- 特許文献22：国際公開WO2012/102406号パンフレット
- 特許文献23：国際公開WO2012/102407号パンフレット
- 特許文献24：国際公開WO2000/053664号パンフレット
- 特許文献25：国際公開WO2000/053644号パンフレット
- 特許文献26：国際公開WO2001/074913号パンフレット
- 特許文献27：国際公開WO2007/121937号パンフレット
- 特許文献28：国際公開WO2008/092843号パンフレット
- 特許文献29：国際公開WO2009/080611号パンフレット
- 特許文献30：国際公開WO2010/108875号パンフレット

## 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

- [0021] 本願発明の課題は、通液性（例えばSFC）、吸水速度（例えばFSR）、および固定された高さ吸収値（FHA）を高いレベルで達成し、かつ着色

および臭気の懸念がない吸水性樹脂材料およびその製造方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

[0022] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、特定の水溶性または水分散性ポリマーを極少量、水溶性多価カチオンを必須に含む表面架橋された吸水性樹脂に使用すること、具体的には、特定のポリマーとしてLog Pが1.0以上の水溶性または水に分散可能なポリマー0.001~0.2質量%を使用することで、着色および臭気もなく、通液性と吸水速度およびFHAとの両立できることを見出し、本発明を完成させた。

[0023] すなわち、本発明は、以下の(A)~(D)を含有し、高さ20cmでの固定された高さ吸収値(FHA)が20g/g以上である吸水性樹脂材料を提供する。

(A) カルポキシル基を有する吸水性樹脂粒子

(B) 炭素数が10以下の共有結合性表面架橋剤

(C) 下記式1に規定されるLog Pが1.0以上の水溶性または水に分散可能なポリマー0.001~0.2質量%

(D) 0.001~1質量%の水溶性多価カチオン

[0024] [数1]

(式1)

$$\text{Log P} = \sum_{i=1}^n \left( \text{VMLogF}(i) \times \text{MR}(i) \right)$$

[0025] (式1中、VMLogP(i)は、ポリマー繰り返し単位(i)の両端をメチル化した仮想モノマー単位(Virtual Monomer (VM))の25℃における"n-オクタノール-水分配係数"の計算値であり、MR(i)は、繰り返し単位(i)の"モル比率(Mol Ratio (MR))"である。)

### 発明の効果

[0026] 本発明の吸水性樹脂材料は、通液性、吸収倍率、および吸収速度に優れ、

着色も少ないので、液漏れや液戻りの少ない、優れた、オムツ等の衛生材を製造することが出来る。

### 発明を実施するための形態

[0027] 以下、本発明に係る吸水性樹脂材料及びその製造方法について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されるものではなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更実施し得る。また、本発明では、重量及び質量、重量%及び質量%、重量部及び質量部は同様の意味であり、本明細書中での使用は質量、質量%、質量部に統一する。

[0028] (1) 用語の定義

#### (1-1) 吸水性樹脂材料

本明細書において、「吸水性樹脂材料」とは、吸水性樹脂に表面架橋工程及び必要に応じて通液向上剤を添加する工程を施して得られた、水性液のゲル化剤であり、その他に、キレート剤、還元剤、酸化防止剤、着色防止剤等を、それぞれ0～10質量%、好ましくは0.1～1質量%で添加ないし含有してもよい。

[0029] (1-2) 表面架橋吸水性樹脂、吸水性樹脂粒子

本明細書において、「表面架橋吸水性樹脂」とは、吸水性樹脂に表面架橋工程を施して得られた、水性液のゲル化剤であり、表面架橋剤添加工程及び通液向上剤添加工程後に表面架橋工程を施して得られた場合も表面架橋吸水性樹脂と称する。

[0030] また、本明細書において、表面架橋吸水性樹脂を、吸水性樹脂粒子又は表面架橋吸水性樹脂粒子と称することがある。

[0031] (1-3) 吸水性樹脂

本明細書における吸水性樹脂とは、水膨潤性水不溶性の高分子ゲル化剤を意味する。尚、「水膨潤性」とは、ERT 44 1. 2 - 02で規定するCRC（無加圧下吸収倍率）が5 [g/g]以上であることをいい、また、「水不溶性」とは、ERT 47 0. 2 - 02で規定するExtractable



s (水可溶分、以下「E x t に」と略称する)が0～50質量%であることをいう。

[0032] また、吸水性樹脂は、全量(100質量%)が重合体からなるものに限定されず、上記性能を維持する範囲内において、添加剤等を含んでもよく、少量の添加剤を含有する吸水性樹脂組成物も本発明では吸水性樹脂と総称する。尚、吸水性樹脂の形状としてシート状、繊維状、フィルム状、ゲル状、粉末状等が挙げられるが、より好ましくは粉末状である。また、吸水性樹脂は、特に好ましくは後述の粒度および含水率を有する粉末状の吸水性樹脂である。

[0033] 本明細書における「ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂」とは、任意にグラフト成分を含み、繰り返し単位として、アクリル酸及び/又はその塩(以下、アクリル酸(塩)と称する)を主成分とする重合体を意味する。

[0034] より具体的には、「ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂」とは、重合に用いられる総単量体(架橋剤を除く)のうち、アクリル酸(塩)を50～100モル%含む重合体をいい、より好ましくは70～100モル%、さらに好ましくは90～100モル%、特に好ましくは実質100モル%を含む吸水性樹脂をいう。また、本発明では、ポリアクリル酸塩型(中和型)の重合体もポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂と総称する。

[0035] (1-4) 「EDANA」及び「ERT」

「EDANA」は、欧州不織布工業会(European Disposables and Nonwovens Associations)の略称であり、「ERT」は、欧州標準(ほぼ世界標準)である吸水性樹脂の測定方法(EDANA Recommended Test Methods)の略称である。尚、本発明では、特に断りのない限り、ERT原本(公知文献:2002年改定)に準拠して、吸水性樹脂の物性を測定する。

[0036] (a) 「CRC」(ERT441.2-02)

「CRC」は、Centrifuge Retention Capacity(遠心分離機保持容量)の略称であり、無加圧下吸収倍率(以下、「

吸収倍率」と称することもある)を意味する。具体的には、不織布中の吸水性樹脂0.200gを、大過剰の0.9質量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)に対して30分間自由膨潤させた後、更に遠心分離機で水切りした後の吸収倍率(単位:[g/g])である。

[0037] (b) 「AAP」(ERT442.2-02)

「AAP」は、Absorption Against Pressureの略称であり、加圧下吸収倍率を意味する。具体的には、吸水性樹脂0.900gを、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)に対して1時間、4.83kPa(0.7psi)での荷重下で膨潤させた後の吸収倍率(単位:[g/g])である。

[0038] (c) 「PSD」(ERT420.2-02)

「PSD」とは、Particle Size Distributionの略称であり、ふるい分級により測定される粒度分布を意味する。尚、質量平均粒子径(D50)及び粒子径分布幅(すなわち、粒子径の対数標準偏差( $\sigma$ ))は欧州特許第EP1594556B1号の明細書20頁11〜30行に記載された「(3) Mass-average particle diameter (D50) and logarithmic standard deviation ( $\sigma$ ) of particle diameter distribution」と同様の方法で測定する。

[0039] (1-5) 「通液性」

荷重下又は無荷重下における膨潤した吸水性樹脂、言い換えれば膨潤ゲルの粒子間を流れる液の流れ性を「通液性」という。この「通液性」の代表的な測定方法として、SFC(Saline Flow Conductivity/食塩水流れ誘導性)や、GBP(Gel Bed Permeability/ゲル床透過性)がある。

[0040] 「SFC(食塩水流れ誘導性)」は、荷重2.07kPaにおける吸水性樹脂1.5gに対する0.69質量%塩化ナトリウム水溶液の通液性をいう。「SFC(食塩水流れ誘導性)」は、米国特許第5669894号明細書

に記載されたSFC試験方法に準じて測定される。また、「GBP」は、荷重下又は自由膨張における吸水性樹脂に対する0.90質量%塩化ナトリウム水溶液の通液性をいう。「GBP」は、国際公開第2005/016393号パンフレットに記載されたGBP試験方法に準じて測定される。

[0041] (1-6) Log P

本願におけるLog Pとは、n-オクタノール/水分配係数 (Log 10 Pow) を指し、OECD Test Guideline (OECD理事会決定「C(81)30最終別添1」) 107又は日本工業規格Z7260-107(2000) 分配係数 (1-オクタノール/水) の測定—フラスコ振とう法」によって求めてもよいが、本発明では原則下記の計算法で求める値を用いる。

[0042] 尚、下記VMLog P (i) 及びMSLog P (i) の値は、Advanced Chemistry Development製のACD/Log P DB Release 100 Product Version 10.01により温度25℃条件下で算出される値を用いる。また、特に断りがない限り、Log Pは10を底とする、いわゆる常用対数値である。

[0043] まず、各モノマー (i) (iは各モノマーを識別するための1から始まる連番) の重合反応部位に、メチル基を付与した仮想モノマー単位 (Virtual Monomer) のLog P (VMLog P (i) : iは前記と同じ) を算出する。

[0044] 仮想モノマー単位はポリマー中の繰返し構造を基準とするものであり、ポリマーの製造で実際に用いられたモノマーとは一致しない場合がある。具体的には以下の様にして定める。

[0045] モノマーが重合性不飽和単量体の場合、重合反応部位はC=Cであり、不飽和結合に2つのメチル基を導入する。

[0046] モノマーが開環重合性単量体の場合、環状構造の開環単位 (例えばエチレンオキサイドであれば、エポキシ基) に、2つのメチル基を導入する。

[0047] モノマーが縮重合性単量体の場合、縮重合単位 (例えばエステル、エーテ

ル、アミド)にメチル基を導入する。

[0048] なお、モノマーがセルロース骨格の繰り返し単位を有する場合、個々のポリエーテル単位を縮重合単位としてメチル基を導入すればよい。また、高分子不飽和単量体、例えば不飽和基を有するポリアルキレンオキサイド (例えば、メトキシポリエチレングリコールのモノアクリレート) の場合、不飽和結合 (例えばアクリル酸のC=C) に2つのメチル基を導入すると同時に、単量体中の高分子単位 (例えばポリエチレンオキサイド) も分解してメチル基を導入し、さらに縮重合単位 (例えばアクリル酸のCOOH) もメチル化すればよい。

[0049] 例えば、不飽和単量体の重合によるポリマーとして、ポリエチレンの場合には、モノマー (1) はエチレンとなり、 $VML \log P (1)$  は  $n$ -ブタンの  $L \log P$  となる。また、スチレン-ブタジエン共重合体の場合には、モノマー (1) をスチレン、モノマー (2) をブタジエンとし、 $VML \log P (1)$  は  $2$ -フェニルブタンの  $L \log P$  となり、 $VML \log P (2)$  は  $3$ -ヘキセンの  $L \log P$  となる。また、 $100\%$  鹼化ポリビニルアルコールの場合は、 $VML \log P (1)$  は  $3$ -ブタノールの  $L \log P$  となる。

[0050] また、開環重合性単量体の重合によるポリマーとして、ポリエチレングリコールの場合には、モノマー (1) をエチレンオキサイドとし、 $VML \log P (1)$  はメチル- $n$ -プロピルエーテルの  $L \log P$  となる。

[0051] また、縮重合性単量体の重合によるポリマーとして、ポリアスパラギン酸の場合、モノマー (2) をアスパラギン酸として、 $VML \log P (1)$  は  $N$ -メチル-メチルアスパラギン酸エステル の  $L \log P$  となる。

[0052] 次に、 $L \log P$  を求めるポリマーを構成する各モノマーのモル比率 ( $Mol \ Ratio$ ) ( $MR(i)$  :  $i$  は前記と同じ) で前記  $VML \log P (i)$  を補正する ( $VML \log P (i) \times MR(i)$ )。尚、該ポリマーを構成していないモノマー ( $j$ ) の  $MR(j)$  は  $0$  であり、ホモポリマーであれば  $MR(i)$  は  $1$  である。

[0053] 最後に、全モノマーの前記補正值を合計することで、 $L \log P$  が求まる (

下記式 1)。

[0054] [数2]

(式 1)

$$\text{Log P} = \sum_{i=1}^n \text{CVMLogP}(i) \times \text{MR}(i)$$

[0055] (式 1 中、 $\text{VMLogP}(i)$  は、各モノマー ( $i$ ) ( $i$  は各モノマーを識別するための 1 から始まる連番) の重合反応部位に、メチル基を付与した仮想モノマー単位 (Virtual Monomer) の 25℃ 条件での  $n$ -オクタノール/水分配係数の計算値であり、 $\text{MR}(i)$  は各モノマー ( $i$ ) のモル比率である。)

前記  $\text{Log P}$  の例としては、アクリル酸ホモポリマーは 1.12、スチレンホモポリマーは 4.09 となる。

[0056] (1-7) 表面疎水指数

前記  $\text{Log P}$  は添加するポリマー全体を一つとして考えたマクロ構造的な疎水性を表す値であるのに対して、表面疎水指数は吸水性樹脂表面の疎水性を表す指標である。

[0057] 具体的な算出方法は、以下の通りである。まず、ポリマーを構成する各モノマー ( $i$ ) (前記仮想モノマー単位 (Virtual Monomer)) を算出する際に設定した繰返し構造を基準としたモノマーである。つまり、反応部位にメチル基を付与しないモノマーである) の  $\text{Log P}(i)$  を前記  $\text{MR}(i)$  で補正した、 $\text{MSLogP}(i)$  (Monomer State  $\text{Log P}$ ) を算出する ( $\text{MSLogP}(i) = \text{Log P}(i) \times \text{MR}(i)$ )。

[0058] 次に、水溶性または水に分散可能なポリマーを構成する各モノマーの  $\text{MSLogP}(i)$  の合計値に、該水溶性または水に分散可能なポリマーの吸水性樹脂への添加量 (質量%) を掛けることで、表面疎水指数が求まる (下記式 2)。

[0059]

[数3]

(式2)

$$\text{表面疎水指数} = \sum_{i=1}^n (\text{M S LogP} (i)) \times \text{ポリマー (C) 添加量} \times 100$$

[0060] (式2中、ポリマー (C) 添加量は、添加前の吸水性樹脂に対する質量%)

前記表面疎水指数は、吸水性樹脂に添加したポリマーによってもたらされる吸水性樹脂粒子表面の疎水性増加度合いを示すものである。

[0061] (1-8) その他

本明細書において、範囲を示す「X～Y」は、X及びYを含む「X以上Y以下」であることを意味する。また、重量の単位である「t (トン)」は、「Metric ton (メトリック トン)」であることを意味し、更に、特に注釈のない限り、「ppm」は「質量ppm」を意味する。また、「(メタ)アクリル酸 (塩)」は「(メタ)アクリル酸及び/又はその塩」を意味し、「(メタ)アクリル」は「(メタ)アクリル及び/又はメタクリル」を意味する。また、物性等の測定に関しては、特に断りのない限り、室温 (23℃)、相対湿度50%RHで測定する。

[0062] ②) 吸水性樹脂材料の製造方法

本発明に係る吸水性樹脂材料の製造方法について、ポリアクリル酸 (塩) 系吸水性樹脂粒子を含有する吸水性樹脂材料の製造方法を例に挙げて説明する。

[0063] (2-1) アクリル酸 (塩) 系単量体水溶液の調製工程

本明細書において、「アクリル酸 (塩) 系単量体水溶液」とは、アクリル酸 (塩) を主成分とする単量体の水溶液であって、必要により架橋剤、グラフト成分、微量成分 (キレート剤、界面活性剤、分散剤等) 等の吸水性樹脂を構成する成分が調合されたものを指し、そのままの状態では重合開始剤を添加して重合に供されるものをいう。

[0064] 上記アクリル酸 (塩) としては、未中和でも、塩型 (完全中和型又は部分中和型) でもよく、また、単量体水溶液としては、飽和濃度を超えてもよく、アクリル酸 (塩) の過飽和水溶液やスラリー水溶液 (水分散液) であって

も、本発明のアクリル酸（塩）系単量体水溶液として扱う。尚、得られる吸水性樹脂粒子や吸水性樹脂材料の物性の観点から、飽和濃度以下のアクリル酸（塩）系単量体水溶液を用いることが好ましい。

[0065] また、単量体の溶媒、すなわちアクリル酸（塩）系単量体水溶液に使用される溶媒としては水が好ましく、水を用いる場合、アクリル酸（塩）系単量体は水溶液として扱われる。ここで、「水溶液」とは、溶媒の100質量%が水である場合に限定されず、水溶性有機溶剤（例えば、アルコール等）を0～30質量%、好ましくは0～5質量%併用してもよく、本発明ではこれらを水溶液として扱う。

[0066] 本明細書において、「調製中のアクリル酸（塩）系単量体水溶液」とは、上記アクリル酸（塩）を主成分とする単量体水溶液にすべての構成成分が混合される前のアクリル酸（塩）の水溶液をいい、具体的にはアクリル酸水溶液、完全中和又は部分中和のアクリル酸塩水溶液が該当する。

[0067] 調製中のアクリル酸（塩）系単量体水溶液を更に中和したり、溶媒である水を混合したり、上記微量成分等を混合したりすることで、最終的なアクリル酸（塩）系単量体水溶液とされる。尚、この最終的なアクリル酸（塩）系単量体水溶液について、重合装置に投入される前又は重合装置に投入された後重合が開始する前の状態を、「重合工程前の調製後のアクリル酸（塩）系単量体水溶液」という。

[0068] （単量体）

本発明のアクリル酸（塩）系単量体としては、重合により吸水性樹脂となるものであれば特に限定されず、例えば、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、ビニルスルホン酸、アリルトルエンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクロイルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクロイルフォスフェート等のアニオン性不飽和単量体（塩）；メルカプト基含有不飽和単量体；フェノール性水酸基含有不

飽和単量体；(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有不飽和単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体等が挙げられる。

[0069] 上記アクリル酸(塩)系単量体の含有量(使用量)としては、単量体(内部架橋剤を除く)全体に対して、通常50モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95モル%以上(上限は100モル%)である。尚、本発明においてポリアクリル酸(塩)は、未中和(中和率0モル%)に限定されず、部分中和あるいは完全中和(中和率100モル%)を含む概念である。

[0070] 本発明において、アクリル酸(塩)系単量体又は重合後の含水ゲル状架橋重合体の中和率については特に限定されないが、得られる吸水性樹脂粒子の物性や吸水性樹脂と表面架橋剤の反応性の観点から、40~90モル%が好ましく、50~80モル%がより好ましく、60~74モル%が更に好ましい。

[0071] ただし、上記中和率が低い場合は吸水速度(例えば、FSR)が低下する傾向にあり、逆に中和率が高い場合はポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂と表面架橋剤、特に後述の脱水反応性表面架橋剤、更にはアルキレンカーボネートとの反応性が低下し、生産性の低下や通液性(例えば、SFC)や加圧下吸収倍率(例えば、AAP)が低下する傾向にあるため、上記範囲内の中和率が好ましい。尚、紙オムツ等、人体に接触する可能性のある用途では、重合後の中和は必要とされない。

[0072] また、最終製品として得られる吸水性樹脂材料の無加圧下吸収倍率(CRC)や加圧下吸収倍率(AAP)の観点から、アクリル酸(塩)系単量体又は含水ゲル状架橋重合体は一部又は全部が塩型でもよく、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アミン類等の一価塩が好ましく、中でもアルカリ金属塩がより好ましく、更にナトリウム塩及び/又はカリウ



ム塩が好ましく、コストや物性の観点から特にナトリウム塩が好ましい。

[0073] (重合禁止剤)

本発明のアクリル酸(塩)系単量体は重合禁止剤を含有している。該重合禁止剤としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2008/096713号に開示されるN-オキシル化合物、マンガ化合物、置換フェノール化合物等が挙げられる。中でも、置換フェノール類がより好ましく、メトキシフェノール類が特に好ましい。

[0074] 上記メトキシフェノール類としては、例えば、o, m, p-メトキシフェノールや、メチル基、t-ブチル基、水酸基等の1又は2以上の置換基を有するメトキシフェノール類等が挙げられるが、本発明においてはp-メトキシフェノールが特に好ましい。

[0075] 尚、上記アクリル酸(塩)系単量体中の前記重合禁止剤の含有量は、5～200ppmが好ましく、以下順に、5～160ppm、10～160ppm、10～100ppm、10～80ppmが好ましく、10～70ppmが最も好ましい。上記含有量が200ppm以下である場合、得られる吸水性樹脂材料の色調が悪化(黄ばみや黄変といった着色)するおそれが少ないため、好ましい。また、上記含有量が5ppm未満の場合、即ち、蒸留等の精製によって前記重合禁止剤を除去しない場合、意図しない重合を引き起こす危険性が低くなり好ましい。

[0076] (内部架橋剤)

本発明では、上記重合に際して、必要に応じて内部架橋剤が用いられる。該内部架橋剤としては、公知のものが使用でき、例えば、N, N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリル

イソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,4-ブタンジオール、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル(メタ)アクリレート等を挙げることができる。これらの中から、反応性を考慮して、1種又は2種以上を使用することができ、中でも2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を使用することが好ましい。

[0077] また、内部架橋剤を2種以上併用する際には、その官能基の反応性を変えることで内部架橋構造を変化させることができるため、アミド化合物、(メタ)アクリレート化合物、アリル化合物、アミン化合物、イミン化合物、アルコール化合物、カーボネート化合物、グリシジル化合物といった上記例示の化合物から異なる官能基をもつ内部架橋剤を選択して併用することが好ましい。

[0078] 上記内部架橋剤の使用量は、所望する吸水性樹脂材料の物性により適宜決定できるが、上記アクリル酸(塩)系単量体全体に対して、0.001~5モル%であることが好ましく、0.005~2モル%であることがより好ましく、0.01~1モル%であることが更に好ましい。また、内部架橋剤を2種以上併用する場合には、それぞれの内部架橋剤の使用量が上記アクリル酸(塩)系単量体全体に対して、0.001~5モル%であることが好ましく、0.005~2モル%であることがより好ましく、0.01~1モル%であることが更に好ましい。

[0079] 該使用量(2種以上の併用の場合にはその総量)が0.001モル%以上の場合、得られる吸水性樹脂材料の水可溶分が小さくなり、加圧下での吸水量を十分に確保できる。一方、該使用量が5モル%以下である場合、得られる吸水性樹脂材料の架橋密度が高くなりすぎず、吸水量が充分となる。尚、内部架橋剤は、重合工程前の調製後のアクリル酸(塩)系単量体水溶液に全

量添加してもよく、一部を重合開始後に添加してもよい。

[0080] (分散剤)

本発明において、使用できる分散剤としては特に限定されず、吸水性高分子分散剤又は吸水性を示す親水性高分子分散剤が好ましく、水溶性高分子分散剤がより好ましい。また、その重量平均分子量は分散剤の種類によって適宜決定されるが、500～1000万であることが好ましく、5000～500万であることがより好ましく、1万～300万であることが特に好ましい。

[0081] 上記分散剤の種類については、特に限定されず、例えば、澱粉、澱粉誘導体、セルロース、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール (PVA)、カルボキシメチルセルロース (ナトリウム)、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸 (塩)、ポリアクリル酸 (塩) 架橋体等の親水性高分子が挙げられる。中でも本発明の効果の観点から、澱粉、セルロース、および PVA から選ばれる水溶性高分子分散剤が好ましい。

[0082] これらの分散剤の使用量は、アクリル酸 (塩) 系単量体 100 質量部に対して、0 質量部を超え 50 質量部以下であることが好ましく、0.01～20 質量部であることがより好ましく、0.05～10 質量部であることが更に好ましく、0.1～5 質量部であることが特に好ましい。

[0083] (2-2) 重合工程

(重合方法)

本発明の吸水性樹脂を得るための重合方法として、噴霧重合、液滴重合、バルク重合、沈殿重合、水溶液重合又は逆相懸濁重合等を挙げることができるが、本発明の課題解決には、単量体を水溶液とする水溶液重合や逆相懸濁重合がより好ましく、水溶液重合がさらに好ましい。

[0084] 尚、上記水溶液重合は、分散溶媒を用いずに単量体を単量体水溶液中で重合する方法であり、例えば、米国特許第 4 6 2 5 0 0 1 号、同第 4 8 7 3 2 9 9 号、同第 4 2 8 6 0 8 2 号、同第 4 9 7 3 6 3 2 号、同第 4 9 8 5 5 1 8 号、同第 5 1 2 4 4 1 6 号、同第 5 2 5 0 6 4 0 号、同第 5 2 6 4 4 9 5

号、同第5 1 4 5 9 0 6号、同第5 3 8 0 8 0 8号、欧州特許第0 8 1 1 6 3 6号、同第0 9 5 5 0 8 6号、同第0 9 2 2 7 1 7号等に掲載されている。

[0085] また、上記逆相懸濁重合は、単量体水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させて単量体を重合する方法であり、例えば、米国特許第4 0 9 3 7 7 6号、同第4 3 6 7 3 2 3号、同第4 4 4 6 2 6 1号、同第4 6 8 3 2 7 4号、同第5 2 4 4 7 3 5号等に掲載されている。これらの特許文献に掲載された単量体、重合開始剤等も本発明に適用することができる。

[0086] 上記重合時における単量体水溶液の濃度については、特に制限がないが、20質量%～飽和濃度以下が好ましく、25～80質量%がより好ましく、30～70質量%が更に好ましい。該濃度が20質量%以上の場合、生産性が高くなるため、好ましい。尚、単量体のスラリー（アクリル酸塩の水分散液）での重合は物性の低下が見られるため、飽和濃度以下で重合を行うことがより好ましい（参照：特開平1—3 1 8 0 2 1号公報）。

[0087] また、重合を促進し物性を向上させるため、重合時に必要に応じて溶存酸素の脱気工程（例えば、不活性ガスでの置換工程）を設けてもよい。その他、吸水速度アップや表面積アップや乾燥速度アップなどを目的として、重合時に気泡（特に不活性気体）や各種発泡剤（例えば有機又は無機炭酸塩、アゾ化合物、尿素化合物）を含有させて、重合時や乾燥時に例えば体積が1.001～10倍になるように発泡させてもよい。

[0088] 本発明における重合工程は、常圧、減圧、および加圧のいずれでも行うことができるが、好ましくは常圧（又はその近傍、通常± 10mmHg）で行われる。また、重合開始時の温度は、使用する重合開始剤の種類にもよるが、15～130℃であることが好ましく、20～120℃であることがより好ましい。

[0089] （重合開始剤）

本発明において使用される重合開始剤は、重合形態によって適宜決定され、特に限定されないが、例えば、光分解型重合開始剤、熱分解型重合開始剤

、レドックス系重合開始剤等が挙げられる。これらの重合開始剤によって、本発明の重合が開始される。

[0090] 上記光分解型重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾ化合物等が挙げられる。

[0091] また、上記熱分解型重合開始剤としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、*t*-ブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物；2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド等のアゾ化合物等が挙げられる。

[0092] 更に、上記レドックス系重合開始剤としては、例えば、上記過硫酸塩や過酸化物にL-アスコルビン酸や亜硫酸水素ナトリウム等の還元性化合物を併用した系が挙げられる。

[0093] また、上記光分解型重合開始剤と熱分解型重合開始剤とを併用することも、好ましい態様である。更に、紫外線、電子線、 $\gamma$ 線等の活性エネルギー線を単独で、あるいは上記重合開始剤と併用しても良い。

[0094] 上記重合開始剤の使用量は、上記単量体に対して、0.0001～1モル%であることが好ましく、0.0005～0.5モル%であることがより好ましい。該使用量が1モル%以下である場合、吸水性樹脂の色調悪化が生じないため、好ましい。また、該使用量が0.0001モル%以上である場合、残存モノマーが増加しにくいため、好ましい。

[0095] (更に好適な重合方法)

本発明において、アクリル酸(塩)系単量体水溶液を用いる重合方法として、吸水性樹脂粒子の物性(例えば、吸水速度や通液性)や吸水性樹脂の製造における重合制御の容易性等の観点から、逆相懸濁重合、噴霧重合、液滴重合および水溶液重合の少なくとも1種、特に水溶液重合が採用される。

[0096] 上記水溶液重合の好ましい態様の一例として、重合開始温度を好ましくは

40℃以上、より好ましくは50℃以上、更に好ましくは60℃以上、特に好ましくは70℃以上、最も好ましくは80℃以上（上限は沸点）とする高温開始水溶液重合、又は、単量体濃度を好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上、特に好ましくは45質量%以上（上限は90質量%以下、好ましくは80質量%以下、更に好ましくは70質量%以下）とする高濃度水溶液重合、更に、これらを組み合わせた高濃度・高温開始水溶液重合を挙げることができる。

[0097] 重合形態としては、ニーダー重合又はベルト重合が好ましく、上記水溶液重合の好ましい形態としては、連続ベルト重合（米国特許第4893999号、同第6241928号、米国特許出願公開第2005/215734号、国際公開第2008/114847号パンフレット等）に開示）、連続ニーダー重合、バッチニーダー重合（米国特許第6987151号、同第6710141号、国際公開第2008/114848号パンフレット等）に開示）等が挙げられる。

[0098] 更に、上記好ましい態様と好ましい重合形態とを組み合わせた、高温開始連続水溶液重合、高濃度連続水溶液重合、高濃度・高温開始連続水溶液重合を挙げることができる。

[0099] また、別の好ましい一例として、重合開始温度を好ましくは15℃以上、単量体濃度を30質量%以上とするバッチ若しくは連続ニーダー重合を挙げることができる。

[0100] また、上記重合に際して、重合開始時間（重合開始剤を添加した時点から重合が開始するまでの時間）は、0を超えて300秒以内が好ましく、1～240秒がより好ましい。

[0101] これらの水溶液重合では、高生産性で吸水性樹脂を生産することができる。尚、上記重合方法は、1ライン当りの生産量が多い巨大スケールでの製造装置において好ましく採用され、上記生産量としては、0.5 [t / hr] 以上が好ましく、1 [t / hr] 以上がより好ましく、5 [t / hr] 以上が更に好ましく、10 [t / hr] 以上が特に好ましい。

[01 02] (2 - 3) ゲル粉碎工程

本工程は、上記重合工程等（特に水溶液重合）を経て得られる、含水ゲル状架橋重合体（以下、「含水ゲル」と称する）をゲル粉碎し、粒子状の含水ゲル（以下、「粒子状含水ゲル」と称する）を得る任意の工程である。

[01 03] 水溶液重合において上記含水ゲルがゲル粉碎、特に混練によるゲル粉碎によって細粒化されることで、吸水速度と通液性との両立が図れ、更に耐衝撃性も向上する。即ち、本発明の課題を解決するためには、ゲル粉碎が不要な逆相懸濁重合を採用するよりも水溶液重合を採用する方がより好ましく、特に重合中（例えば、ニーダー重合）又は重合後（例えば、ベルト重合、更に必要によりニーダー重合）に、ゲル粉碎を行う水溶液重合を採用する方が好ましい。

[01 04] 本発明で使用できるゲル粉碎機は、特に限定されないが、例えば、バッチ式又は連続式的双腕型ニーダー等、複数の回転攪拌翼を備えたゲル粉碎機、1軸押出機、2軸押出機、ミートチョッパー等が挙げられる。中でも、先端に多孔板を有するスクリュウ型押出機がより好ましく、例えば、特開2000-063527号公報に開示されたスクリュウ型押出機が挙げられる。

[01 05] 本発明のゲル粉碎工程において、ゲル粉碎前の含水ゲルの温度（ゲル温度）は、粒度制御や物性の観点から、60～120℃であることが好ましく、65～110℃であることがより好ましい。上記ゲル温度が60℃以上の場合、含水ゲルの特性上、硬度が増すことがなく、ゲル粉碎時に粒子形状や粒度分布の制御が容易となる。また、上記ゲル温度が120℃以下である場合、含水ゲルの軟度が増すことがなく、粒子形状や粒度分布の制御が容易となる。尚、ゲル温度は、重合時の温度や重合後の加熱又は冷却等で制御することができる。

[01 06] また、ゲル粉碎後の粒子状含水ゲルの質量平均粒子径（D50）（篩分級で規定）は、0.5～3mmであることが好ましく、0.6～2mmであることがより好ましく、0.8～1.5mmであることが更に好ましい。また、粒子径5mm以上の粗大粒子状含水ゲルの割合は、粒子状含水ゲル全体の

0 - 10 質量%以下であることが好ましく、0 - 5 質量%以下であることがより好ましく、0 - 1 質量%以下であることが更に好ましい。

[01 07] 本発明において、重合工程及びゲル粉碎工程は、重合時に含水ゲル状架橋重合体がゲル粉碎されるニーダー重合方法、連続ベルト重合で得られた含水ゲル状架橋重合体をゲル粉碎工程に供する方法のいずれでも実施することが出来る。

[01 08] (2 - 4) 乾燥工程

本工程は、上記重合工程等を経て得られる含水ゲルを乾燥して乾燥重合体を得る工程である。尚、上記重合工程が水溶液重合である場合、含水ゲルの乾燥前及び/又は乾燥後に、ゲル粉碎(細粒化)が行われる。また、乾燥工程で得られる乾燥重合体(凝集物)はそのまま粉碎工程に供給されてもよい。

[01 09] 本発明における乾燥方法としては、特に限定されず、種々の方法を採用することができる。具体的には、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、疎水性有機溶媒での共沸脱水乾燥、高温の水蒸気を用いた高温乾燥等が挙げられ、これらの1種又は2種を併用することもできる。乾燥温度は100 - 300℃であることが好ましく、150 - 250℃であることがより好ましい。

[01 10] また、乾燥時間としては、含水ゲルの表面積や含水率、乾燥機の種類等に依存するため、例えば、1分間 - 5時間であることが好ましく、5分 - 1時間であることがより好ましい。更に、乾燥減量(粉末又は粒子1gを180℃で3時間乾燥したときの乾燥減量)から求められる樹脂固形分は、80質量%以上であることが好ましく、85 - 99質量%であることがより好ましく、90 - 98質量%であることが更に好ましい。

[01 11] (2 - 5) 粉碎・分級工程

本工程は、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体を、粉碎及び/又は分級して、好ましくは特定粒度の吸水性樹脂を得る工程である。尚、上記(2 - 3)ゲル粉碎工程とは、粉碎対象物が乾燥工程を経ている点で異なる。また、



粉碎工程後の吸水性樹脂を粉碎物と称することもある。

[01 12] (粒度分布)

表面架橋前の吸水性樹脂の質量平均粒子径 (D50) は、吸水速度、通液性、加圧下吸収倍率等の観点から、200～600  $\mu\text{m}$  の範囲であることが好ましく、200～550  $\mu\text{m}$  の範囲であることがより好ましく、250～500  $\mu\text{m}$  の範囲であることが更に好ましく、350～450  $\mu\text{m}$  の範囲であることが特に好ましい。また、標準篩分級で規定される粒子径 150  $\mu\text{m}$  未満の微粒子は少ない程よく、通液性等の観点から、該微粒子の含有量は 0～5 質量%であることが好ましく、0～3 質量%であることがより好ましく、0～1 質量%であることが更に好ましい。

[01 13] 更に、標準篩分級で規定される粒子径 850  $\mu\text{m}$  以上の、好ましくは 710  $\mu\text{m}$  以上の粗大粒子も少ない程よく、吸水速度等の観点から該粗大粒子の含有量は、0～5 質量%であることが好ましく、0～3 質量%であることがより好ましく、0～1 質量%であることが更に好ましい。また、粒子径の分布範囲としては、好ましくは 150  $\mu\text{m}$  以上 850  $\mu\text{m}$  未満、より好ましくは 150  $\mu\text{m}$  以上 710  $\mu\text{m}$  未満の範囲に、吸水速度、通液性、および加圧下吸収倍率等の面から、95 質量%以上の吸水性樹脂が含まれることが好ましく、98 質量%以上の吸水性樹脂が含まれることがより好ましく、99 質量%以上の吸水性樹脂が含まれることが更に好ましい (上限は 100 質量%)。

[01 14] 上記粒度の制御は、重合工程、ゲル粉碎工程、又は乾燥工程後の粉碎・分級工程で行うことができるが、特に乾燥後の分級工程で行うことが好ましい。また、上記粒度の測定は、JIS標準篩 (Z8801-1 (2000)) を用いて、国際公開第 2004/69915 号や EDANA-ERT420.2\_02 で規定される方法に準じて行われる。

[01 15] また、本発明において、吸水性樹脂の形状としては、球状又はその凝集物でも、含水ゲル又は乾燥重合体に対して粉碎工程を経て得られた不定形破砕状でもよいが、吸水速度の観点から、不定形破砕状又はその造粒物がより好

ましい。

[01 16] 本発明の課題をより好適に解決するためには、上記粒度は、好ましくは表面架橋後、更に好ましくは最終製品である吸水性樹脂材料にも適用される。

[01 17] (2 - 6) 微粉回収工程

本発明の製造方法は、乾燥工程後に分級工程（表面架橋工程後の第2分級工程を含む。以下同じ。）を含み、上記分級工程において、目開き150 $\mu$ mの標準篩通過物である吸水性樹脂の微粒子を分離した後、該吸水性樹脂の微粒子又はその水添加物を乾燥工程以前の工程に回収（再利用）することが好ましい。尚、上記分級工程で除去される粗大粒子は、必要に応じて再粉碎してもよい。また、上記分級工程で除去される微粒子は、廃棄しても、他の用途に使用しても、本微粉回収工程に供してもよい。

[01 18] 前記微粒子を除去することにより、通液性（例えばSFC）の向上が見出され、更に本工程により、吸水速度（例えばFSR）を更に向上させることができる。

[01 19] 即ち、本発明の製造方法において、微粉回収工程とは、乾燥工程及び必要により粉碎、分級工程で発生する吸水性樹脂の微粒子（特に粒子径150 $\mu$ m以下の粒子を70質量%以上含んだもの。以下、「微粉」と称することもある。）を分離した後、そのままの状態、あるいは水和又は造粒して、乾燥工程以前に回収、好ましくは、重合工程、ゲル粉碎工程又は乾燥工程に回収する工程を指す。

[01 20] 微粉を回収することで、吸水性樹脂、吸水性樹脂粒子及び吸水性樹脂材料の粒度を制御することができるとともに、本工程により吸水速度を更に向上することができる。

[01 21] 回収する微粉としては表面架橋前の吸水性樹脂の微粉でもよく、表面架橋後の吸水性樹脂粒子の微粉でもよい。微粉回収量は乾燥重合体の1～40質量%であることが好ましく、5～30質量%であることがより好ましい。

[01 22] 本発明に好適な微粉回収方法は、重合前の単量体水溶液や重合中の含水ゲルに吸水性樹脂又は吸水性樹脂粒子の微粒子又はその水和物若しくは造粒物

、必要により無機微粒子等を混合する方法である。尚、重合前の単量体水溶液への回収方法は国際公開第92/001008号、同第92/020723号に、重合中の含水ゲルへの回収方法は国際公開第2007/074167号、同第2009/109563号、同第2009/153196号、同第2010/006937号に、また、乾燥工程（乾燥機）への回収方法は米国特許第6228930号等に、それぞれ例示されており、これらの微粉回収方法が好ましく適用される。

[0123] (2-7) 表面架橋剤添加工程

本工程は、表面架橋工程に供する表面架橋剤を含有する吸水性樹脂を調製する工程である。一般に、表面架橋は、後述の有機表面架橋剤の添加及びその後の加熱処理、吸水性樹脂表面での単量体の重合、又は、過硫酸塩等のラジカル重合開始剤の添加及び加熱・紫外線照射等によって行われる。本発明においては、上記分級工程で得られる吸水性樹脂、更には微粉回収工程を含む本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂に有機表面架橋剤を添加するのが好ましい。

[0124] また、後述する通液向上剤添加工程を、本工程と同時に行ってもよい。ここで有機表面架橋剤は吸水性樹脂の官能基、特にカルボキシル基と共有結合し、さらに好ましくは脱水反応で共有結合を形成する架橋剤であり、高分子有機架橋剤又は非高分子有機架橋剤、より好ましくは非高分子有機架橋剤、さらに好ましくは分子量60～1000の非高分子有機架橋剤が使用され、好ましくは水溶性有機架橋剤（25℃の水100gに好ましくは1g以上、さらに好ましくは5g以上、特に好ましくは10g以上溶解する有機架橋剤）が使用される。ここで重量平均分子量が1000以下の低分子のポリエチレングリコール（例えば、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ペンタエチレングリコール等）は非高分子有機架橋剤に分類される。また、本発明で使用する表面架橋剤は、炭素数が10以下の共有結合性表面架橋剤であることも好ましい。

[0125] (有機表面架橋剤)

本発明で使用できる有機表面架橋剤としては、得られる吸水性樹脂粒子又は吸水性樹脂材料の物性の観点から、例えば、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物又はそのハロエポキシ化合物との縮合物、オキサゾリン化合物、(モノ、ジ、又はポリ)オキサゾリジノン化合物、オキセタン化合物、アルキレンカーボネート化合物等が挙げられ、特に脱水高温反応が必要となる、多価アルコール化合物、アルキレンカーボネート化合物、オキサゾリジノン化合物等からなる脱水反応性架橋剤が好ましい。

[01 26] ここで、脱水反応性表面架橋剤とは、ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂の官能基であるカルボキシル基と、表面架橋剤の官能基の水酸基又はアミノ基とが、脱水エステル化反応、又は脱水アミド化反応する表面架橋剤であり、アルキレンカーボネート化合物やオキサゾリジノン化合物のように環状架橋剤から水酸基やアミノ基を生成及び経由する表面架橋剤も脱水反応性表面架橋剤に分類される。

[01 27] また、高分子又は非高分子の多価アミンもアミノ基由来の脱水反応性架橋剤ではあるが、多価アミンポリマー中のアミノ基は一般に脱水反応に要する反応温度が過度に高く、また高温加熱で劣化や着色を伴いやすく、よって、通常使用される温度では多価アミンポリマーはイオン反応性架橋剤や通液向上剤に分類され、使用される。一方、多価アミンポリマーにエポキシ基を導入(エポキシ変性、特にグリシジル変性)した場合には、低温反応性の有機表面架橋剤となる。

[01 28] 前記有機表面架橋剤の具体例として、(ジ、トリ、テトラ、ポリ)エチレングリコール、(ジ、ポリ)プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、(ポリ)グリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-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、トリメチロールプロパン、ジ又はトリエタノールアミン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ジ、ポリ)グリセロールポリグリシジルエー

テル、グリシドール等のエポキシ化合物；2-オキサゾリドン、N-ヒドロキシエチル-2-オキサゾリドン、1,2-エチレンビスオキサゾリン等のオキサゾリン化合物；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、1,3-ジオキサパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリン、エピプロムヒドリン、 $\alpha$ -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物、及び、その多価アミン付加物（エポキシ変性多価アミンポリマー）； $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノール、3-クロロメチル-3-メチルオキセタン、3-クロロメチル-3-エチルオキセタン、多価オキセタン化合物などのオキセタン化合物、2-イミダゾリジノン等の環状尿素化合物等が挙げられる。

[01 29] 中でも、前記有機表面架橋剤は、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、およびアルキレンカーボネート化合物から選ばれることが好ましく、多価アルコール化合物から選ばれた化合物と、多価アルコール以外の有機表面架橋剤（エポキシ化合物、オキサゾリノン化合物、アルキレンカーボネート化合物）から選ばれた化合物が併用されることがさらに好ましい。

[01 30] より高物性という観点から、特に多価アルコールと多価アルコール以外（好ましくはエポキシ化合物又はアルキレンカーボネート、特にはアルキレンカーボネート）の併用が好適である。好適な表面架橋方法として、国際公開

WO 2012/102406号及び同WO 2012/102407号の方法が適用される。

[0131] 中でも、多価アルコール、アルキレンカーボネート、オキサゾリジノン化合物、オキセタン化合物、およびアミノアルコール化合物から複数が併用される。特に多価アルコールと、アルキレンカーボネート、オキサゾリジノン化合物、及びオキセタン化合物から選ばれる環状化合物との併用、さらには、多価アルコール及びアルキレンカーボネートが併用される。

[0132] 前記多価アルコールは、炭素数が2〜8であり、より好ましくは炭素数が3〜6であり、特に好ましくは炭素数が3〜4の多価アルコールである。更に、前記多価アルコールとしては、ジオールがより好ましく、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、1,4-ブタンジオールが例示される。

[0133] 脱水反応性表面架橋剤が複数併用される場合、特に多価アルコールと多価アルコール以外の表面架橋剤（中でもアルキレンカーボネート等の環状化合物）が併用される場合、その比率（重量比）は通常1:9〜9:1、好ましくは2:8〜8:2、より好ましくは3:3、特に好ましくは5:5〜7:3であり、この重量比で多価アルコール及び前記環状化合物が併用、更に好ましくは多価アルコール（更に好ましくは炭素数3〜炭素数6の多価アルコール）及びアルキレンカーボネート（更に好ましくはエチレンカーボネート）が併用される。

[0134] 本発明において、多価アルコール化合物としてはプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、また、エポキシ化合物としてはポリグリシジル化合物が好適に使用され、オキサゾリン化合物としては2-オキサゾリジノン、アルキレンカーボネート化合物として1,3-ジオキソラン-2-オンが好適に使用される。

[0135] これらが混合される溶媒の温度は適宜決定されるが、温度が低すぎると溶解度の低下や粘度の増加がおこる事があるため、特に、後述の固体の非高分子有機化合物を表面架橋剤に、特にエチレンカーボネートを表面架橋剤とし

て使用する場合、室温以上に加温（30～100℃が好ましく、35～70℃がより好ましく、40～65℃が更に好ましい）された水が溶媒に使用される。

[0136] すなわち、非高分子有機化合物（特に固体の表面架橋剤、さらには固体の多価アルコールやアルキレンカーボネート等の環状化合物）と混合する他の化合物は、特に加温されている水が好ましく、上述の温度範囲であるとより好ましい。

[0137] また、アルキレンカーボネート化合物又は前記多価アルコール化合物、特に固体のアルキレンカーボネート化合物は、水と混合前に予め加熱することが好ましい。加熱温度は、水添加後の表面架橋剤溶液、すなわち表面架橋剤水溶液の温度より高温に加熱することが好ましく、具体的には、固体のアルキレンカーボネート化合物の場合は、多価アルコール、特に固体の多価アルコールも加熱溶解するのが好ましく、その温度は、30～100℃が好ましく、35～70℃がより好ましく、40～65℃が更に好ましい。

[0138] （溶媒及び濃度）

前記有機表面架橋剤を用いる場合の量は、全添加処理での総量が、添加前の前記吸水性樹脂100質量部に対して、0.001～15質量部であることが好ましく、0.01～5質量部であることがさらに好ましい。

[0139] また、有機表面架橋剤として、多価アルコール化合物と多価アルコール以外の化合物とを併用する場合には、添加前の前記吸水性樹脂100質量部に対して、多価アルコール化合物の全添加処理での総量が0.001～10質量部であることが好ましく、0.01～5質量部であることがさらに好ましく、また、多価アルコール以外の化合物の全添加処理での総量が0.001～10質量部であることが好ましく、0.01～5質量部であることがさらに好ましい。

[0140] また、表面架橋剤溶液は、水を含むことが好ましい。該水の量は、添加処理前の前記吸水性樹脂100質量部に対する全添加処理の総量で、0.5～20質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましい。尚、表面架橋

剤の結晶水や水和水等も該水の量に含まれる。

[0141] 更に、表面架橋剤溶液には親水性有機溶媒を使用してもよく、該親水性有機溶媒の量は、添加処理前の吸水性樹脂 100 質量部に対して、0 質量部を超え 10 質量部以下であることが好ましく、0 質量部を超え 5 質量部以下であることがより好ましい。該親水性有機溶媒としては、炭素数 1~4、さらに好ましくは炭素数 2~3 の一級アルコール、その他、アセトン等の炭素数 4 以下の低級ケトン等が挙げられ、特に沸点が 150℃未満、より好ましくは 100℃未満の揮発性アルコール類は表面架橋処理時に揮発してしまうので残存物が残らないため、より好ましい。

[0142] 上記親水性有機溶媒としては、具体的には、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類；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；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体等の多価アルコール類等が挙げられる。

[0143] また、更に、吸水性樹脂への表面架橋剤溶液の混合に際し、水不溶性微粒子や界面活性剤を、本発明の効果を妨げない範囲内で、添加処理前の吸水性樹脂 100 質量部に対して、0 質量部を超え 10 質量部以下、好ましくは 0 質量部を超え 5 質量部以下、より好ましくは 0 質量部を超え 1 質量部以下で共存させることもできる。この際、用いられる界面活性剤等については、米国特許第 7473739 号等に関示されている面活性剤等を用いることができる。

[0144] 前記表面架橋剤溶液中の表面架橋剤濃度は適宜決定されるが、全ての添加処理に用いられるそれぞれの前記表面架橋剤溶液中の全表面架橋剤合計量で表すと、物性面から 1~80 質量%、より好ましくは 5~60 質量%、さらに好ましくは 10~40 質量%、特に好ましくは 15~30 質量%の水溶液



とされる。なお、前記表面架橋剤溶液は、残余として、前記親水性有機溶媒やその他の成分を含んでいる。

[0145] かかる表面架橋剤溶液の温度は用いる表面架橋剤の溶解度や該水溶液の粘度等から適宜決定されるが、 $-10 \sim 100^{\circ}\text{C}$ であることが好ましく、 $5 \sim 70^{\circ}\text{C}$ であることがより好ましく、 $10 \sim 65^{\circ}\text{C}$ であることが更に好ましく、 $25 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の範囲であると特に好ましい。温度が高くと、吸水性樹脂と混合又は反応する前に、環状表面架橋剤が加水分解（例えば、エチレンカーボネートからエチレングリコールへの分解、オキサゾリジノンからエタノールアミンへの分解）したり、水や親水性有機溶媒が揮発するなどして混合性が低下したりすることがあるので好ましくない。また、温度が低すぎると、該表面架橋剤溶液が凝固したり、表面架橋剤が析出したりする恐れがあるため好ましくない。

[0146] （界面活性剤）

さらに、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂吸水性樹脂、吸水性樹脂粒子、吸水性樹脂材料は、界面活性剤を含んでいてもよく、本発明の製造方法がいずれかの工程で界面活性剤を混合する工程を含むことが好ましい。

[0147] 本発明の吸水性樹脂、吸水性樹脂粒子、吸水性樹脂材料の表面を界面活性剤で被覆することにより、高吸水速度及び高通液性の吸水性樹脂粒子および吸水性樹脂材料が得られる。尚、界面活性剤としては特に限定されないが、国際公開第97/017397号や米国特許第6107358号に開示された界面活性剤、即ち、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。これらの界面活性剤はアクリル酸（塩）系単量体や吸水性樹脂との重合性又は反応性を有するものであってもよい。具体的な化合物としては、上記特許文献22、23の（2-1）に記載した化合物が適用される。

[0148] 使用する界面活性剤の種類や使用量は、好ましくは表面張力が、好ましくは $60 \text{ [mN/m]}$ 以上、より好ましくは $65 \text{ [mN/m]}$ 以上、さらに好ましくは $67 \text{ [mN/m]}$ 以上、特に好ましくは $70 \text{ [mN/m]}$ 以上、最

も好ましくは72 [mN/m] 以上、上限は通常75 [mN/m] の範囲になるように、適宜決定される。測定方法はWO2011078298に記載の方法で測定可能である。

[0149] 具体的には、吸水性樹脂に対して0～0.5質量部、さらに好ましくは0.00001～0.1質量部、特に好ましくは0.001～0.05質量部の範囲で使用される。これらの界面活性剤の中でも、効果の観点から、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、又はシリコーン系界面活性剤を用いることが好ましく、ノニオン性界面活性剤又はシリコーン系界面活性剤を用いることが更に好ましい。

[0150] (表面架橋剤溶液への酸又は塩基の併用)

前記表面架橋剤溶液は、表面架橋剤の反応及び均一な混合を促進するため、前記有機表面架橋剤、前記親水性有機溶媒、前記界面活性剤及び前記水不溶性微粒子以外に、酸又は塩基を含んでいてもよい。

[0151] 前記酸又は塩基としては、有機酸又はその塩、無機酸又はその塩、無機塩基が使用され、添加処理前の前記吸水性樹脂100質量部に対して0～10質量部、より好ましくは0.001～5質量部、更に好ましくは0.01～3質量部で適宜使用される。該有機酸としては、炭素数が1～6、より好ましくは2～4の水溶性有機酸、水溶性飽和有機酸、特にヒドロキシル基含有の飽和有機酸を挙げることができる。

[0152] その他としては、非架橋性の水溶性無機塩基類 (好ましくは、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルカリ金属水酸化物、及び、アンモニアあるいはその水酸化物) や、非還元性アルカリ金属塩pH緩衝剤 (好ましくは炭酸水素塩、リン酸二水素塩、リン酸水素塩等) などが挙げられる。

[0153] (表面架橋剤溶液の添加方法)

添加処理により、前記表面架橋剤は吸水性樹脂に添加される。該添加処理の方法は特に限定されず、例えば、吸水性樹脂を表面架橋剤を含有する親水性有機溶剤に浸漬し、添加架橋剤を吸着させる方法、吸水性樹脂に直接、表面架橋剤溶液を噴霧若しくは滴下して混合する方法等が例示でき、所定量を

均一に添加する観点から、後者がより好ましい。更に、表面架橋剤を均一に添加するために、該添加処理中は、吸水性樹脂を攪拌しながら添加処理を行うことが好ましく、表面架橋剤を噴霧するのが更に好ましい。

[01 54] 添加処理においては、組成の異なる2種類以上の表面架橋剤溶液を例えば異なる噴霧ノズルを用いて同時に添加しても良いし、1種類の表面架橋剤溶液のみを添加しても良い。ここで、組成の異なる2種類以上の表面架橋剤溶液とは、架橋剤の種類及び/又は架橋剤の量が異なる2種類以上の表面架橋剤溶液、架橋剤の種類は同じであるが溶液の組成が異なる2種類以上の表面架橋剤溶液等を含む趣旨である。均一性などの観点からは、1種類の表面架橋剤溶液、すなわち、単一組成の方が好ましい。また、単一組成の場合にも、添加処理装置の大きさ、添加処理装置の処理量及び噴霧ノズルの噴霧角等を勘案して、複数の噴霧ノズルを使っても良い。

[01 55] 前記添加処理に用いられる装置（以下、混合装置と称することがある）としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュー型混合機、流動型炉、ロータリーディスク混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュー型押出機、タービュラザー、プロシエアミキサー等が好適である。さらに、商業生産等の大規模生産においては、連続混合できる装置が好ましい。また、複数の添加処理工程がある場合には、同じ装置を用いても良く、異なる装置を用いても良い。

[01 56] 本工程に供される吸水性樹脂は、加熱・保温されていることが好ましく、該温度は、好ましくは30～100℃、より好ましくは35～80℃、更に好ましくは40～70℃の範囲である。温度が低い場合、表面架橋剤の析出や吸水性樹脂の吸湿などにより、表面架橋剤の添加が不十分あるいは不均一になるため好ましくない。また過度に温度が高い場合、特に水の沸点を超える場合、表面架橋剤水溶液から水が蒸発する等により、表面架橋剤の析出などが起こる恐れがある。

[01 57] (2 - 8) 表面架橋工程

本工程は、吸水性樹脂の加圧下吸収倍率及び通液性を向上させるために、吸水性樹脂の表面又は表面近傍を架橋処理するために加熱処理を行う工程である。本工程は、前記表面架橋剤添加工程と同時に、又は前記表面架橋剤添加工程の後に実施することができ、前記表面架橋剤添加工程の後に実施することがより好ましい。また本工程の実施は一回でもよいし、同じ条件又は別の条件で複数回行ってもよい。

[01 58] (加熱装置)

本発明で用いられる加熱装置としては、公知の乾燥機又は加熱炉に所定の雰囲気とするための気体排出機構及び/又は気体供給機構を具備せしめた連続式又は回分式(バッチ式)加熱装置、より好ましくは連続式加熱装置が好適である。

[01 59] 該加熱装置の加熱方式としては、伝導伝熱型、輻射伝熱型、熱風伝熱型、誘電加熱型が好適である。より好ましい加熱方式は、伝導伝熱型及び/又は熱風伝熱型の加熱方式であり、さらに好ましくは伝導伝熱型の加熱方式である。

[01 60] 該加熱装置のいわゆる制御温度は、吸水性樹脂を後述する温度に加熱することが出来る温度であればよく、表面架橋工程の最初から最後まで一定である必要はない。ただし、部分的な過熱などを防ぐため、表面架橋工程の最初から最後まで時間の70%以上、より好ましくは90%以上、特に好ましくは実質全区間が100～300℃の範囲であることが好ましく、120～280℃であることがより好ましく、150～250℃であることが更に好ましく、170～230℃であることが特に好ましい。

[01 61] また、加熱の効率を高め、均一な加熱処理を行うために、被加熱物を連続で攪拌及び/又は流動させる機構を備えている加熱装置がより好ましい。被加熱物を攪拌及び/又は流動させる方式としては、溝型攪拌式、スクリュウ型、回転型、円盤型、捏和型、流動槽式等が好ましく、攪拌翼(パドル)による攪拌方式や回転レトルト炉のような伝熱面自体の運動による攪拌方式が、より好ましい。尚、該攪拌及び/又は流動機構は、均一な加熱処理を行う

ことを目的としているため、処理量が少ない場合、例えば、被乾燥物の厚みが1cmに満たないような場合には用いなくても構わない。

[01 62] 該加熱装置は、被加熱物から発生する蒸気を排出するための気体排出機構を備えていてもよく、該気体排出機構の調整、例えば排出量の調整により加熱部（加熱装置内部）の雰囲気露点及び温度を制御することも出来る。尚、ここで、上記加熱部とは、ヒーターや誘電コイル等のいわゆる熱源ではなく、被加熱物を昇温させるための場所である。

[01 63] 前記加熱部内の気体圧力は常圧からわずかに減圧になっていることが好ましい。その範囲としては大気圧に対して差圧が0～-10kPaであることが好ましく、0～-5kPaであることがより好ましく、0～-2kPaであることがさらに好ましい。

[01 64] 工業的連続生産を行う際には、上記の機構を備えた回分処理方式や連続処理方式の加熱装置を用いることが出来る。

[01 65] 前記回分処理（バッチ）方式の場合には、被加熱物を実質的に均等に分配した1枚又は複数のトレー等に静置する方法や、単槽又は複数の槽に被加熱物を充填して攪拌翼等で攪拌しながら加熱する方法、流動槽等が用いられる。また前記連続処理方式の場合には、ベルトや複数のトレーに被加熱物を実質的に均等に分配して移送する方式や、攪拌翼やスクリュウ等で攪拌しながら移送する方式や、加熱面の傾斜により移送する方式などが用いられる。

[01 66] より具体的には、上記加熱装置は、攪拌機構を備えた加圧水蒸気（高圧スチーム）を熱源とする伝導伝熱式加熱装置であることが特に好ましい。さらに、連続生産を効率よく行うためには、被加熱物が排出口方向へ自然流下するような傾斜（水平面を基準とし下方に0度を超える傾斜）を有していることが好ましい。下向きの傾斜角が大きすぎると加熱時間にムラができる恐れがあるので、上記傾斜角は、水平面に対して0を超えて20度以下であることが好ましく、0を超えて10度以下であることがさらに好ましい。

[01 67] 尚、加熱処理の前後の両方で添加処理を行う場合には、前記添加処理と同一の装置を用いて、あるいは異なる装置を用いて添加処理を行っても良い。

特に連続式の生産装置を用いる場合には、加熱前の添加処理と加熱処理とを同じ装置を用いて行い、加熱後の添加処理は別装置を用いて行うことが、生産効率上、好ましい場合がある。

[01 68] 後述の雰囲気露点及び温度を制御するためには、加熱処理装置の壁面及び吸水性樹脂からの伝熱並びに、加熱処理装置中の吸水性樹脂から発生する水蒸気による露点の上昇を考慮して、前記の、気体の排出量や、供給気体の温度、流量、露点等を適宜、制御すればよい。

[01 69] (雰囲気露点及び温度)

本工程における雰囲気露点及び温度とは、前記加熱装置の加熱部中の被加熱物の上部空間に存在する気体の雰囲気露点及び温度を意味する。

[01 70] 前記露点を調整する方法としては、前記供給気体として蒸気、ドライエアー、窒素、ヘリウム、アルゴン、乾燥空気を利用する方法と、本工程の加熱により吸水性樹脂に含まれる水から発生する水蒸気を利用する方法とが挙げられる。具体的には、前記加熱装置に露点を測定する機器を設け、必要に応じて前記供給気体を投入し調整する方法や、前記排出気体の流量や圧力を変更すること等により前記露点を調整する方法が挙げられる。本発明では、必要に応じて複数の方法を適宜組み合わせてもよい。

[01 71] 前記雰囲気露点は、45～100℃の範囲に制御されることが好ましく、50～98℃に制御されることがより好ましく、55～95℃に制御されることがさらに好ましい。

[01 72] また、前記雰囲気温度は、前記加熱部での結露防止のため、上記露点以上の温度であることが好ましい。前記雰囲気温度は、具体的には100～300℃、より好ましくは100～250℃、更に好ましくは100～230℃の範囲である。尚、露点については前記の通りである。

[01 73] 前記雰囲気露点及び温度は、加熱部内の位置や処理時間の経過に伴い変化するが、装置内において一定範囲（それぞれ前記範囲を超えず、変化の幅（露点の上下限の差）が20℃以内であることが好ましく、10℃以内であることがより好ましく、5℃以内であることが更に好ましく、2℃以内であ

ることが特に好ましい)に制御されていると特に好ましい。

[01 74] 前記表面架橋工程の加熱処理は、該工程における被加熱物である吸水性樹脂の最高温度が雰囲気気体の露点よりも高くなればよく、該温度が100℃～300℃であることが好ましく、150℃～250℃であることがより好ましく、170℃～230℃であることが特に好ましい。該温度が100℃以上では、表面架橋のための共有結合の形成が十分であり、300℃以下であると吸水性樹脂が劣化する恐れがないため好ましい。また、前記加熱処理の時間は、前記温度の条件を満たせば良く、通常1～120分間であり、5～60分間であることがより好ましい。

[01 75] また表面架橋前後の固形分の変化(質量%) (表面架橋剤添加工程前の吸水性樹脂の固形分(乾燥後の上記固形分) - 表面架橋後の固形分)は、増加させてもよく、減少させてもよいが、本発明の効果を最大に発揮させるためには、該固形分の変化が-2質量%以下及び/又は表面架橋後の固形分が2質量%未満であることが好ましい。

[01 76] また、必要に応じて、加熱装置から取り出した吸水性樹脂は、過度の架橋反応の抑制や後工程での取扱い性向上を目的として、好ましくは100℃未満、より好ましくは0～95℃、更に好ましくは40～90℃に冷却してもよい。

[01 77] (2-9) 水溶性または水に分散可能なポリマー添加工程

本工程は、水溶性または水に分散可能なポリマーを添加する工程であり、前記乾燥工程後に行われることが好ましく、前記表面架橋剤添加工程と同時に行ってもよい。また、水に分散可能なポリマーを用いる場合には、本工程以後に吸水性樹脂を100℃以上に加熱する加熱工程を行うことが好ましく、150℃以上に加熱する工程を行うことがより好ましい。尚、該加熱工程は前記表面架橋工程で代用することが出来る。具体的には、A) 前記乾燥工程後に、本添加工程、前記表面架橋剤添加工程、表面架橋工程の順、B) 前記乾燥工程後に、前記表面架橋剤添加工程、本添加工程、表面架橋工程の順、C) 前記乾燥工程後に、前記表面架橋剤添加工程と本添加工程、表面架橋

工程の順、D) 前記乾燥工程後に、前記表面架橋剤添加工程、表面架橋工程、本添加工程、加熱工程の順、E) 前記乾燥工程後に、本添加工程、加熱工程、前記表面架橋剤添加工程、表面架橋工程の順、などが挙げられ、A)、B) 又はC) がより好ましく、製造工程の簡便さ及び本発明の効果を十分に得るためには、前記表面架橋剤添加工程と同時に本添加工程を行い、その後、加熱工程の兼用になる前記表面架橋工程を行う、C) が特に好ましい。

[0178] (水溶性または水に分散可能なポリマー)

本発明に用いられる水溶性または水に分散可能なポリマー (以下、ポリマー (C) と称することがある) は、前記  $\text{Log P}$  が 1.0 ~ 5.0 の範囲にあるとより好ましく、1.0 ~ 1.5 又は 3.0 ~ 3.5 の範囲にあると更に好ましい。

[0179] 前記  $\text{Log P}$  は、前記ポリマー (C) を構成するモノマーの種類及びモル比により調整することができる。より好ましくは、前記ポリマー (C) がアルキルエステル基、アルキルエーテル基、及びベンゼン環から選ばれる少なくとも1つの基を有することが好ましい。尚、前記の選択された基の種類数は、前記  $\text{Log P}$  を満足する範囲において制限は無い。

[0180] 更に、前記ポリマー (C) は、カチオン価が 0 ~ 0.5 mmol/kg であることが好ましく、0 ~ 0.2 mmol/kg であることがより好ましく、さらには 0 ~ 0.1 mmol/kg (特に 0) であることがさらに好ましい。カチオン価が、0.5 mmol/kg 以下である場合、加熱による吸水性樹脂の着色 (黄変) や、粒子同士の凝集による流動性の悪化などが起こりにくいため好ましい。該カチオン価とは、酸と反応しうるポリマー中の N 分 (例えばアミン構造) に由来する性質であり、中和滴定で求めることができる。

[0181] 更に、前記ポリマー (C) は、カルボシル基との反応性官能基を有し、該反応性官能基を形成するモノマーを 5 mol% 以上用いて得られたポリマーであることがより好ましく、前記  $\text{Log P}$  及び前記表面疎水指数を満たせば、該反応性官能基を形成するモノマーの量に、特に制限は無い。前記反応性



官能基としては水酸基、エポキシ基、オキサゾリン基、カーボネート基、アミノ基等が挙げられ、水酸基、オキサゾリン基、及びカーボネート基から選ばれる1種以上であることがより好ましく、得られる吸水性樹脂材料及び該吸水性樹脂材料を用いた吸収性物品の安全性を考慮すると、水酸基及びカーボネート基から選ばれる1種以上であることが特に好ましい。

[01 82] 該反応性官能基が存在することで、前記ポリマー (C) と前記吸水性樹脂粒子表面に存在するカルボキシル基との相互作用が生じて、前記ポリマー (C) が前記吸水性樹脂粒子表面に固定されることが考えられる。また、該反応性官能基は親水性が高い傾向にあるので、前記ポリマー (C) の疎水性部位が存在しても吸水性樹脂の表面の親水性と疎水性のバランスが適度に保たれ、吸水性能を損なわないことが考えられる。

[01 83] また、前記ポリマー (C) の重量平均分子量は5000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましい。上限は適宜決定されるが、通常、1000万以下であり、100万以下であることが好ましい。

[01 84] また、前記ポリマー (C) として水分散可能なポリマーを用いる場合には、該分散液中のポリマー (C) の平均粒子径は300 nm以下であることが好ましく、100 nm以下であることがより好ましい。更に、該ポリマー (C) の融点は150℃以下であることが好ましく、100℃以下であることがより好ましい。平均粒子径が300 nm以下、あるいは融点が150℃以下であると、吸水性樹脂材料表面への均一な分散が起こりやすくなるため好ましい。該平均粒子径の下限は、前記ポリマー (C) の製造コストを著しく増加させない範囲であればよく、通常は1 nm以上であることが好ましく、10 nm以上であることがより好ましく、30 nm以上であることが更に好ましい。

[01 85] 前記分散液中のポリマーの平均粒子径の測定方法としては、動的散乱法、レーザー回折法、コールター法、画像解析法等があり、本発明においては、動的散乱法で測定することが好ましい。

[01 86] 更に、前記表面疎水指数は10.0以下であることが好ましい。また、前

記表面疎水指数は、8.0以下であることがより好ましく、5.0以下であることが更に好ましく、3.0以下であることがより更に好ましく、2.0以下であることが特に好ましい。該表面疎水指数は、前記ポリマー (C) とその添加量を適宜調整することで設定することが出来る。また、前記表面疎水指数は0以上であることが好ましく、0.1以上であることがより好ましい。

[0187] 前記ポリマー (C) の添加量は、該ポリマーのLog P及び表面疎水指数との兼ね合いとなるが、通常、吸水性樹脂粒子に対して、0.001~0.2質量%であることが好ましく、0.002~0.2質量%であることがより好ましく、0.002~0.1質量%であることが更に好ましい。

[0188] 前記Log Pは、水溶性または水に分散可能なポリマーの疎水性を表し、前記吸水性樹脂材料に与えるマクロ構造での疎水性度合いに相当する。一方、表面疎水指数は、吸水性樹脂表面の疎水性を表す指標である。

[0189] 前記Log Pが高ければ、前記吸水性樹脂材料と水滴のようなマクロ構造での接触における撥水性を高めるので、通液性が向上する。しかし、単純に撥水性が向上しただけでは吸水性能の低下を引き起こすことになる。

[0190] ところが、ポリマー全体としては撥水性が高くとも、部分的な構造において親水性があれば、該部位では水が吸水性樹脂材料内部へ浸透できるため、吸水性能を大きく損なうことが無いと考えられる。

[0191] 前記ポリマー (C) の具体例としては、ビニルエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、及びスチレンから選択される1種類以上を含有する共重合体であり、特に、水酸基、オキサゾリン基、カーボネート基、アミノ基等の親水基を有する共重合性モノマー、アクリル酸、メタクリル酸、及びビニルスルホン酸から選ばれる1種以上のモノマーを5mol%以上、さらには10mol%以上、特に15mol%以上含有する前記共重合体が好ましい。

[0192] 本願規定の前記ポリマー (C) と異なり、前記特許文献1~19に記載されている高分子化合物は、ポリビニルアミン (Log P = 0.78) やポリ

エチレンイミン（同 0.63）や、ポリエチレングリコール（同 0.98）などのように  $\text{Log P}$  が低過ぎるか、ポリエチレン（同 2.88）のように  $\text{Log P}$  が高い場合であっても添加量が不適切で、SFC や FHA 等の吸水性能を損なう事があった。つまり、従来技術で用いられている高分子化合物は、該高分子化合物自体の疎水性と添加後の吸水性樹脂の疎水性とを勘案されることなく添加されているため、特定の水溶性多価カチオン存在下での十分な性能を得ることが出来ずにいた。また、ポリアミンやポリアミドは窒素原子（N）を多く含有し、着色の問題も解決できずにいた。

[01 93] その他、前記ポリマー（C）は、水溶液及び/又は水分散液として添加されることが好ましく、該水溶液及び/又は水分散液は、界面活性剤を含んでいることがより好ましく、その添加量は、添加される吸水性樹脂に対して 0.0001～0.02 質量%であることが好ましく、0.0003～0.01 質量%であることがより好ましく、0.0005～0.005 質量%であることが特に好ましい。界面活性剤の添加量が、0.0001 質量%以上では滑剤としての効果が大きいため好ましく、0.02 質量%以下では表面張力の低下によるおむつ性能の低化が起こりにくいため好ましい。

[01 94] 前記界面活性剤の種類は特に限定されないが、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤が好ましく、ノニオン性界面活性剤がより好ましい。

[01 95] (2-10) 水溶性多価カチオン添加工程

本発明では、水溶性多価カチオンを添加するために、該水溶性多価カチオンを含有する水溶性多価カチオン含有化合物を添加することが必要である。該水溶性多価カチオン含有化合物の添加工程は、前記表面架橋剤添加工程と同時に実施してもよく、前記表面架橋剤工程後に実施してもよい。

[01 96] 前記表面架橋剤添加工程と同時に実施するとは、前記水溶性多価カチオン含有化合物を前記表面架橋剤又は前記表面架橋剤溶液に混合してから添加する場合、前記水溶性多価カチオン含有化合物を前記表面架橋剤又は前記表面架橋剤溶液とは混合せずに同時に添加する場合、前記水溶性多価カチオン含

有化合物を前記表面架橋剤添加工程の前段階で添加する場合、のいずれかであり、これらの複数の組合せでも該当する。

[01 97] 前記表面架橋剤添加工程及び水溶性多価カチオン添加工程をそれぞれ複数回実施する場合には、最後の表面架橋剤添加工程が最後の水溶性多価カチオン添加工程よりも後でなければより好ましく、最初の水溶性多価カチオン添加工程が最初の表面架橋剤添加工程の前に実施されなければより好ましい。尚、水溶性多価カチオン含有化合物を1回しか添加しない場合には、最後の表面架橋剤添加工程が水溶性多価カチオン添加工程よりも後でなければより好ましく、水溶性多価カチオン添加工程が最初の表面架橋剤添加工程の前に実施されなければより好ましい。

[01 98] 例えば、表面架橋剤添加工程後に該カチオン添加工程を実施する、表面架橋剤添加工程と該カチオン添加工程を同時に実施する、両工程を同時に実施した後に更に該カチオン添加工程を実施する、等の形態が例示される。

[01 99] 前記表面架橋工程は、最初表面架橋剤添加工程よりも前に実施されなければよく、表面架橋剤添加工程を少なくとも1回実施した後に少なくとも1回実施することが好ましく、全ての表面架橋剤添加工程後に1回実施することがより好ましい。

[0200] (水溶性多価カチオン含有化合物)

前記水溶性多価カチオンは、2価以上、より好ましくは3価以上の水溶性多価金属カチオンであることが好ましく、3価以上の水溶性多価金属カチオンであることがより好ましい。該3価以上の水溶性多価金属カチオンとしては、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウムのカチオンが例示され、アルミニウムカチオン ( $Al^{3+}$ ) がより好ましい。

[0201] 前記水溶性多価カチオン含有化合物とは、前記水溶性多価カチオンを含有する化合物であり、カウンターとなる無機アニオン及び/又は有機アニオン及び/又は水酸イオン ( $OH^-$ ) とのイオン性化合物である。前記無機アニオンとのイオン性化合物としては、硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカ

リウム、硫酸ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、硝酸ジルコニウムなどが例示され、前記有機アニオンとのイオン性化合物としては、酢酸アルミニウム、ヒドロキシ酢酸アルミニウム（モノ酢酸アルミニウム）、乳酸アルミニウム、酢酸ジルコニウム、チタントリエタノールアミネート、チタンラクテートなどが例示される。中でも、多価金属カチオンは、アルミニウムを含有する化合物であることがより好ましい。

[0202] 尚、水溶性多価カチオン含有化合物は塩基性塩でもよく、酸性塩でもよく、中性塩でもよい。

[0203] これらは吸水性樹脂に粉体として直接混合してもよいし、溶液、特に水溶液として混合してもよく、表面架橋剤またはその水溶液に溶解させて混合してもよい。また水溶性多価カチオン含有化合物には各種多価アルコールやホウ酸や酒石酸などの安定化剤を併用してもよい。

[0204] 水溶性多価カチオンの添加量としては、吸水性樹脂 100 質量部に対して 0.001～1 質量部であることが好ましく、0.005～0.7 質量部であることがより好ましく、0.01～0.5 質量部であることがさらに好ましい。

[0205] 水不溶性微粒子及び多価カチオン性化合物から選ばれる添加剤ないし通液向上剤の量としては、添加される吸水性樹脂 100 質量部に対して 0.001～5 質量部であることが好ましく、0.01～2 質量部であることがより好ましく、0.01～1 質量部であることがさらに好ましい。尚、水溶性多価金属カチオン含有化合物の場合には、カウンターアニオンや結晶水等を除いた多価金属カチオン量に換算した値である（例えば、硫酸アルミニウムの場合は  $Al^{3+}$  の量で規定）。

[0206] また、水溶性多価カチオン含有化合物は、複数回添加してもよく、例えば 2 回添加する場合、その比率としては  $1/99 \sim 99/1$ 、より好ましくは  $10/90 \sim 90/10$  の範囲に規定される。これらの範囲を超えると、極めて 1 回での添加と同じ状況に近くなり複数回添加の効果が乏しくなるため好ましくない。

[0207] 上記混合に溶媒を使用する場合、水または架橋剤水溶液が好ましく、必要により親水性有機溶媒（アルコールまたはポリグリコール）または界面活性剤を併用して分散性、溶解性、または混合性を向上させてもよい。使用する水の量は添加剤の種類や添加方法に応じて適宜決定されるが、例えば、吸水性樹脂 100 質量部に対して 0 質量部（乾式混合）～50 質量部、より好ましくは 0.1～10 質量部、さらに好ましくは 0.5～5 質量部である。

[0208] (2-11) 機能付与のための添加剤添加工程

(その他の添加剤添加工程)

本工程は表面架橋吸水性樹脂に種々の機能を付与するために、その他の添加剤を添加する工程であり、一つ又は複数の工程から構成される。上記添加剤としては、通液向上剤、消臭剤、香料、抗菌剤、発泡剤、キレート剤、界面活性剤、着色防止剤、顔料、染料、肥料、酸化剤、還元剤等の添加剤を含有し、機能を付与あるいは高めるものであってもよい。本工程では、また造粒するために水を添加してもよく、上記添加剤の溶媒として水を添加してもよく、さらに添加剤を添加した後に乾燥してもよい。

[0209] これら添加剤の使用割合は表面架橋吸水性樹脂、すなわち、吸水性樹脂粒子に対して 10 質量%未満、好ましくは 5 質量%未満、より好ましくは 1 質量%未満である。また、これらの添加剤は、上記表面架橋工程と同時に添加しても別途添加してもよい。

[0210] (通液向上剤)

通液向上剤とは、水不溶性微粒子化合物、及び前記水溶性多価カチオン含有化合物を除く多価カチオン性化合物から選ばれる添加剤であり、未使用の場合に比べて SFC または自由膨潤 GBP を向上（好ましくは下記範囲での SFC 向上）させる添加剤をさす。なお、GBP は国際公開第 2005/016393 号で規定されている。

[0211] 前記通液向上剤は、吸水性樹脂の表面で立体的スペーサーまたは静電的スペーサーとして作用し、得られる吸水性樹脂材料に対して "通液向上（例えば、未使用の場合に比べて後述の SFC で  $1 (X 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec Z g})$

以上、さらに好ましくは  $10 \text{ (} \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g} \text{)}$  以上の向上)、  
 "Anti\_Caking 性向上 (例えば後述の吸湿時のブロッキング性が 1% 以上、さらに好ましくは 5% 以上の向上)"、"ゲル強度向上"、  
 "自由膨潤倍率 FSC 向上 (例えば ERT 440.2\_02 規定で「30 が 0.5 g Zg、さらに好ましくは 1 g / g 以上向上)」"、その他、添加剤によつては、  
 "消臭・抗菌"、"残存表面架橋剤の低減"などの作用をなすことができるが、本発明において、その効果や使用目的は特に問わない。

[021 2] 前記通液向上剤における、水溶性とは 25℃ の水 100 g に対して 1 g 以上、さらに好ましくは 5 g 以上溶解することをいい、水不溶性とは 25℃ の水 100 g に対して 1 g 未満、さらに好ましくは 0.5 g 未満、特に好ましくは 0.1 g 未満しか溶解しない化合物をさす。

[021 3] (水不溶性微粒子)

前記水不溶性微粒子としては、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、タルク、金属リン酸塩 (例えばリン酸カルシウム、リン酸バリウム、リン酸アルミニウム)、金属硼酸塩 (例えばホウ酸チタン、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸鉄、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸マンガン、ホウ酸カルシウム)、珪酸又はその塩、粘土、珪藻土、ゼオライト、ベントナイト、カオリン、ハイドロタルサイト、活性白土等の水不溶性微粒子状無機粉体、乳酸カルシウム、金属石鹼 (長鎖脂肪酸の多価金属塩) 等の有機微粉末が挙げられ、その体積平均粒子径は  $10 \mu\text{m}$  以下であることが好ましく、 $1 \mu\text{m}$  以下であることがより好ましい。

[0214] これらは粉体で吸水性樹脂に混合してもよいし、水分散体 (スラリー、例えばコロイダルシリカ) で混合してもよく、表面架橋剤やその水溶液に分散させて混合してもよい。

[021 5] 6) 吸水性樹脂粒子および吸水性樹脂材料の物性

本発明で用いられる、例えば、ポリアクリル酸 (塩) 系吸水性樹脂粒子等の吸水性樹脂粒子および本発明に係る吸水性樹脂材料の物性について以下に説明する。

## [021 6] (3 - 1) A A P (加圧下吸収倍率)

上記重合後の表面架橋を達成手段の一例として、本発明で用いられる吸水性樹脂粒子の4.83 kPaの加圧下での0.9質量%の塩化ナトリウム水溶液に対する吸収倍率(A A P)は、20 (g/g)以上であることが好ましく、22 (g/g)以上であることがより好ましく、23 (g/g)以上であることが更に好ましく、23.5以上であることが特に好ましい。なお、本発明で用いられる吸水性樹脂粒子のA A Pは高いほど好ましいが、他の物性(例えばS F C)とのバランスから、好ましくは40 (g/g)以下、より好ましくは35 (g/g)以下、さらに好ましくは30 (g/g)以下とされる。なお、A A Pは表面架橋、C R C及び通液向上剤で制御できる。

[021 7] また、本発明に係る吸水性樹脂材料の4.83 kPaの加圧下での0.9質量%の塩化ナトリウム水溶液に対する吸収倍率(A A P)は、20 (g/g)以上であることが好ましく、22 (g/g)以上であることがより好ましく、23 (g/g)以上であることが更に好ましく、23.5以上であることが特に好ましい。なお、本発明に係る吸水性樹脂材料のA A Pは高いほど好ましいが、他の物性(例えばS F C)とのバランスから、好ましくは40 (g/g)以下、より好ましくは35 (g/g)以下、さらに好ましくは30 (g/g)以下とされる。なお、A A Pは表面架橋、C R C及び通液向上剤で制御できる。

## [021 8] (3 - 2) C R C (無加圧下吸収倍率)

本発明で用いられる吸水性樹脂粒子の無加圧下吸収倍率(C R C)は20 (g/g)以上を示し、23 (g/g)以上を示す物が好ましく、25 (g/g)以上を示す物がさらに好ましく、28 (g/g)以上を示す物がさらにより好ましい。無加圧下吸収倍率が低いとおむつ等の衛生材料に使用する場合の効率が悪くなる。なお、本発明で用いられる吸水性樹脂粒子のC R Cは高いほど好ましいが、他の物性(例えばS F C)とのバランスから、好ましくは60 (g/g)以下、より好ましくは50 (g/g)以下、さらに好ましくは35 (g/g)以下とされる。C R Cは重合工程及び/又は表面架



橋工程での架橋密度で制御できる。

[021 9] また、本発明に係る吸水性樹脂材料の無加圧下吸収倍率 (C R C) は 2 0 (g / g) 以上を示し、2 3 (g / g) 以上を示す物が好ましく、2 5 (g / g) 以上を示す物がさらに好ましく、2 8 (g / g) 以上を示す物がさらに好ましい。無加圧下吸収倍率が低いとおむつ等の衛生材料に使用する場合の効率が悪くなる。なお、本発明に係る吸水性樹脂材料の C R C は高いほど好ましいが、他の物性 (例えば S F C) とのバランスから、好ましくは 6 0 (g / g) 以下、より好ましくは 5 0 (g / g) 以下、さらに好ましくは 3 5 (g / g) 以下とされる。C R C は重合工程及び / 又は表面架橋工程での架橋密度で制御できる。

[0220] (3 - 3) S F C (食塩水流れ誘導性)

食塩水流れ誘導性 (S F C) は衛生材料中の吸水性樹脂組成物の含有率 (質量%) にもよるが、高含有率になる程より高い食塩水流れ誘導性 (S F C) が必要となる。なお、S F C も他の物性 (例えば C R C) とのバランスから、好ましくは、 $1000 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以下程度とされる。S F C は前記粒度と C R C や重合時ないし表面架橋での架橋密度 (特に表面架橋) で制御できる。

[0221] 上記重合及びその粒度制御した表面架橋を達成手段の一例として、本発明で用いられる吸水性樹脂粒子の加圧下での液の通液特性である 0.69 質量%食塩水流れ誘導性 (S F C) は  $40 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以上であることが好ましく、 $80 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以上であることがより好ましく、 $100 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以上であることがさらに好ましく、 $110 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以上であることが特に好ましい。本発明で用いられる吸水性樹脂粒子の S F C が  $40 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以上ではおむつとして使用した際の尿の拡散性が良く、吸水性樹脂材料の利用効率が良いため好ましい。本発明で用いられる吸水性樹脂粒子の S F C の上限値については特に限定されないが、他の物性 (例えば C R C) との関係から  $200 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以下であることが

好ましく、 $160 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以下であることがより好ましく、 $130 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以下であることがさらに好ましい。

[0222] また、本発明に係る吸水性樹脂材料の加圧下での液の通液特性である  $0.69$  質量%食塩水流れ誘導性 (SFC) は  $40 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以上であることが好ましく、 $80 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以上であることがより好ましく、 $100 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以上であることがさらに好ましく、 $110 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以上であることが特に好ましい。本発明に係る吸水性樹脂材料の SFC が  $40 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以上ではおむつとして使用した際の尿の拡散性が良く、吸水性樹脂材料の利用効率が良いため好ましい。本発明に係る吸水性樹脂材料の SFC の上限値については特に限定されないが、他の物性 (例えば CRC) との関係から  $200 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以下であることが好ましく、 $160 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以下であることがより好ましく、 $130 (X 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$  以下であることがさらに好ましい。

[0223] (3-4) Ext に

本発明で用いられる吸水性樹脂粒子の Ext r. (水可溶分) は、 $5 \sim 20$  質量%であることが好ましく、 $5 \sim 18$  質量%であることがより好ましく、 $5 \sim 15$  質量%であることがさらに好ましい。上記 Ext r. が  $20$  質量%以下である場合、得られる吸水性樹脂粒子がゲル強度に優れ、液透過性に優れたものとなる。

[0224] なお、本発明で用いられる吸水性樹脂粒子の Ext r. は、上述した内部架橋剤等で適宜制御することができる。また、Ext r. が  $5$  質量%以上の吸水性樹脂粒子を得るためであれば、過度に多量の内部架橋剤を使用する必要がなく、コストアップや (検出限界を超える) 残存架橋剤の発生が抑えられ、上記 CRC が著しく低下しないため、好ましい。

[0225] 本発明に係る吸水性樹脂材料の Ext r. (水可溶分) は、 $5 \sim 20$  質量%であることが好ましく、 $5 \sim 18$  質量%であることがより好ましく、 $5 \sim$

15質量%であることがさらに好ましい。上記Extにが20質量%以下である場合、得られる吸水性樹脂材料がゲル強度に優れ、液透過性に優れたものとなる。また、吸水性樹脂材料をおむつなどの吸水体に使用すると、吸水体に圧力が加わった際の液の戻り（リウエツト）が少ない吸水性樹脂材料を得ることができるため、好ましい。

[0226] なお、本発明に係る吸水性樹脂材料のExt r. は、上述した内部架橋剤等で適宜制御することができる。また、Ext r. が5質量%以上の吸水性樹脂材料を得るためであれば、過度に多量の内部架橋剤を使用する必要がなく、コストアップや（検出限界を超える）残存架橋剤の発生が抑えられ、上記CRCが著しく低下しないため、好ましい。

[0227] (3 - 5) FSR（自由膨潤速度）

「FSR」とは、Free Swell Rateの略称であり、吸水速度（自由膨潤速度）を意味する。具体的には、吸水性樹脂1gが0.90質量%塩化ナトリウム水溶液20gを吸水する際の速度（単位；[g/g/s]）である。

[0228] 本発明で用いられる吸水性樹脂粒子の該値は0.15gZgZs以上であることが好ましく、0.20~0.4g/g/sであることがより好ましく、0.25~0.35g/g/sであることがさらに好ましい。本発明で用いられる吸水性樹脂粒子のFSRが0.15gZgZs以上であれば、おむつなどの吸水体として使用した際の吸水速度が十分であり、液の戻り（リウエツト）が少ないため好ましい。また、FSRが0.4g/g/s以下であれば、他の物性（たとえばSFC）が低下しないため好ましい。

[0229] また、本発明に係る吸水性樹脂材料のFSRは0.15gZgZs以上であることが好ましく、0.20~0.4g/g/sであることがより好ましく、0.25~0.35g/g/sであることがさらに好ましい。本発明に係る吸水性樹脂材料のFSRが0.15gZgZs以上であれば、おむつなどの吸水体として使用した際の吸水速度が十分であり、液の戻り（リウエツト）が少ないため好ましい。また、FSRが0.4g/g/s以下であれば

、他の物性（たとえばSFC）が低下しないため好ましい。

[0230] （3 - 6）高さ20cmでの固定された高さ吸収値（FHA）

高さ20cmでの固定された高さ吸収値（FHA）は、US2005/0003191号明細書に記載の方法により得られる値であり、本発明で用いられる吸水性樹脂粒子のFHAは、20g/g以上であることが好ましく、22g/g以上であることがより好ましく、24g/g以上であることが更に好ましい。なお、FHAは高いほど好ましいが、他の物性（例えばSFC）とのバランスから、好ましくは40（g/g）以下、より好ましくは35（g/g）以下、さらに好ましくは30（g/g）以下とされる。FHAが20g/g以上では、おむつとして使用した際の尿の吸収性に優れるため好ましい。

[0231] また、本発明に係る吸水性樹脂材料のFHAは、20g/g以上であることが好ましく、22g/g以上であることがより好ましく、24g/g以上であることが更に好ましい。なお、FHAは高いほど好ましいが、他の物性（例えばSFC）とのバランスから、好ましくは40（g/g）以下、より好ましくは35（g/g）以下、さらに好ましくは30（g/g）以下とされる。FHAが20g/g以上では、おむつとして使用した際の尿の吸収性に優れるため好ましい。

[0232] （3 - 7）吸水性樹脂材料の粒度分布及び機能付与のための添加剤など

本発明で得られる吸水性樹脂粒子および吸水性樹脂材料の粒径および粒度分布に特に制限は無いが、最後の添加剤を添加・混合した後に整粒し、1mm未満の粒子、さらに好ましくは下記粒径として吸水性樹脂および吸水性樹脂材料を得ることが好ましい。1mm以下の粒子、特に850 $\mu$ m以下の粒子とすることにより、粗大粒子が特に薄型の衛生材料・吸収性物品に用いる際に、装着者への不快感をもたらすという問題がなく、吸収性物品を構成する水不透過性材料、いわゆるバックシートを擦過傷により破損し、実使用において、尿などの漏洩を招く恐れがあるという問題がないため好ましい。よって、850 $\mu$ m以上の粒子は少ない方が好ましく、0～5質量%以下であ

ることが好ましく、0～3質量%以下であることがより好ましく、0～1質量%以下であることが更に好ましく、実質的に含まないことが更に好ましい。

[0233] 一方、微粒子側は、粒子径150 $\mu\text{m}$ 未満の粒子の割合は0～3.0質量%であることが好ましく、0～2.0質量%であることがより好ましく、0～1.5質量%であることがさらに好ましい。

[0234] 更に、上記の範囲を維持しながら、前記粒径分布は150 $\mu\text{m}$ ～850 $\mu\text{m}$ の範囲内に、95質量%以上(上限100質量%)含まれることが好ましく、98質量%以上含まれることがより好ましく、99質量%以上含まれることが更に好ましく、実質的に全量が該範囲内に含まれることが最も好ましい。

[0235] また、本発明で上記工程を経て最終製品として得られる吸水性樹脂材料は、吸水性樹脂粒子の標準篩分級で規定される重量平均粒子径が600 $\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、性能を向上させるために200～550 $\mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましく、250～500 $\mu\text{m}$ の範囲であることがさらに好ましく、350～450 $\mu\text{m}$ の範囲であることが最も好ましい。

[0236] また、本発明で用いられる吸水性樹脂粒子は、粒径が300 $\mu\text{m}$ 未満の粒子の比率が10質量%以上であることが好ましく、10～50質量%の範囲であることがより好ましく、10～30質量%の範囲であることがさらに好ましい。尚、前記粒度は粉碎や分級(表面架橋前、および/または表面架橋後)、造粒などで適宜制御できる。

[0237] また、本発明に係る吸水性樹脂材料は、粒径が300 $\mu\text{m}$ 未満の粒子の比率が10質量%以上であることが好ましく、10～50質量%の範囲であることがより好ましく、10～30質量%の範囲であることがさらに好ましい。尚、前記粒度は粉碎や分級(表面架橋前、および/または表面架橋後)、造粒などで適宜制御できる。

[0238] 前記機能付与のための添加剤としては、通液向上剤、消臭剤、香料、抗菌剤、発泡剤、キレート剤、界面活性剤、着色防止剤、顔料、染料、肥料、酸

化剤、還元剤等が挙げられる。これら添加剤の使用割合は表面架橋吸水性樹脂粒子に対して10質量%未満、好ましくは5質量%未満、より好ましくは1質量%未満である。

[0239] また、吸水性樹脂材料は少量の水を含んでいてもよく、その含水率（180℃で3時間乾燥後の重量減少率）は0～15質量%であることが好ましく、0.1～10質量%であることがより好ましく、0.5～8質量%であることがさらに好ましい。

[0240] 4) 粒子状吸水性樹脂材料の用途等

本発明の範囲内である場合には、所望の吸収倍率を維持した上で優れた通液性を有するバランスの良い吸水性樹脂材料を得ることができる。特に、粒子径150μm未満の粒子は、通液性を低下させるだけでなく、吸水性樹脂材料を原料として用いる吸収性物品の製造作業環境において、発塵などによる悪影響を及ぼす恐れがあるため、できるだけ少ない方が好ましい。

[0241] また、本発明の吸水性樹脂材料は、表面架橋吸水性樹脂粒子の他に、好ましくは、通液性向上剤ないし水不溶性微粒子化合物及びカチオン性化合物から選ばれる添加剤を含み、その他、消臭剤、香料、抗菌剤、発泡剤、キレート剤、界面活性剤、着色防止剤、顔料、染料、肥料、酸化剤、還元剤、等の添加剤を含有し、機能を付与あるいは高めたものであってもよい。これら添加剤の使用割合は吸水性樹脂粒子及び水溶性多価金属塩粒子の合計量に対して10質量%未満、好ましくは5質量%未満、より好ましくは1質量%未満である。

[0242] 本発明の吸水性樹脂材料は従来になく、通液性とFHA（やさらには吸水速度）を高く維持するため、紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッド、医療用パッド等の衛生材料、特に紙おむつに使用される。特に本発明の吸水性樹脂材料は通液性とFHAを高く維持するため、衛生材料吸水性樹脂材料として使用され、衛生材料としての液拡散性や吸上げに優れた高吸収性能の衛生材料を提供する。すなわち、本発明は本発明の吸水性樹脂材料を含む衛生材料も提供する。また、本発明の吸水性樹脂材料の衛生材料での使用も提供す

る。

[0243] その場合、着用者の体に隣接して配置される液体透過性のトップシート、着用者の身体から遠くに、着用者の衣類に隣接して配置される液体に対して不透過性のバックシート、及びトップシートとバックシートの間に配置された吸水体を含んでなる構成で使用されることが好ましい。吸水体は二層以上であっても良いし、パルプ層などとともに用いても良い。

[0244] 本発明の吸水性樹脂材料が衛生材料に用いられた場合、吸液したゲルがいわゆるゲルブロッキングを起こし難く、ゲル粒子間の空隙がゲル同士の密着によって塞がることもないので、オムツなどの吸収体中に高濃度で使用した場合においても、2度目以降の尿や体液が吸収体表面で行き場を失うことなく吸収体の内部に拡散することが出来、内部の吸水性樹脂に尿や体液を分配することができる。

[0245] すなわち、本願には以下の発明が含まれる。

[0246] 本発明者らは、上記課題に鑑み鋭意検討を行った結果、以下の (A) ~ (D) を含有し、高さ20cmでの固定された高さ吸収値 (FHA) が20g/g以上であることを特徴とする吸水性樹脂材料が好適であることを見出した。

(A) カルボキシル基を有する吸水性樹脂粒子

(B) 炭素数が10以下の共有結合性表面架橋剤

(C) 下記式1に規定されるLogPが1.0以上の水溶性または水に分散可能なポリマー0.001~0.2質量%

(D) 0.001~1質量%の水溶性多価カチオン

[0247] [数4]

(式1)

$$\text{LogP} = \sum_{i=1}^n \text{VMLogP}(i) \times \text{扁}(i)$$

[0248] (式1中、VMLogP(i)は、ポリマー繰り返し単位(i)の両端をメチル化した仮想モノマー単位 (Virtual Monomer (VM))

の 25℃における "n-オクタノール-水分配係数" の計算値であり、MR (i) は、繰り返し単位 (i) の "モル比率 (M o l R a t i o (M R))" である。)

また、前記 (A) ~ (D) を含有し、4.83 kPa 下での加圧下吸収倍率が 20 g/g 以上である吸水性樹脂材料であっても、上記課題を解決することが出来る。

[0249] 前記 (A) としては、(メタ)アクリル酸及び/又はその塩を主成分とするポリアクリル酸系吸水性樹脂粒子が好適である。

[0250] なお、(B) ~ (D) は、(A) と一部または全部が反応してもよく、分離できる混合物でもよく、さらに、(A) の表面に存在することが好ましい。(B) ~ (D) が (A) の表面に存在することは、吸水性樹脂粒子や吸水性樹脂材料を、直接に各種方法で表面分析することや、表面研磨して得られたなどの粉体を分析すること等で判別できる。

[0251] 前記吸水性樹脂材料の下式 2 で表される表面疎水指数が、0 ~ 10 の範囲にあることが好ましく、0.1 ~ 10 の範囲にあることが更に好ましい。ただし、MSLogP (i) は前記ポリマー (C) を構成する各モノマーの LogP に該モノマーのモル分率を掛けた値の積算値である (MSLogP (i) = LogP (i) X MR (i)) 。

[0252] [数 5]

(式 2)

$$\text{表面疎水指数} = \sum_{i=1}^n (\text{MSLogP (i)}) \times \text{ポリマー (C) 添加量} \times 100$$

[0253] 前記ポリマー (C) は、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、及びベンゼン環から選ばれる少なくとも 1 つを有することが好ましく、前記 LogP 及び前記表面疎水指数を満たす限り、その個数に制限は無い。前記ポリマー (C) は、ビニルエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、及びスチレンから選ばれる少なくとも 1 種を構成モノマーとして含むことがより好ましい。また、前記ポリマー (C) は、該構成モノマーを、10



m o l % 以上含むことがより好ましい。

- [0254] 前記ポリマー (C) は、カチオン価が  $0 \sim 0.5 \text{ mmol/kg}$  であることが好ましく、 $0 \sim 0.2 \text{ mmol/kg}$  であることがより好ましい。前記ポリマー (C) のカチオン価が  $0.5 \text{ mmol/kg}$  以下であると、加熱による吸水性樹脂の着色 (黄変) や、粒子同士の凝集による流動性の悪化などが起こりにくいため好ましい。
- [0255] 前記ポリマー (C) は、重量平均分子量が  $5000$  以上であることが好ましく、 $10000$  以上であることが更に好ましい。
- [0256] 前記ポリマー (C) は、カルボシル基との反応性官能基を有し、該反応性官能基を形成するモノマーを  $5 \text{ mol}\%$  以上用いて得られたポリマーであることがより好ましく、前記  $\text{Log P}$  及び前記表面疎水指数を満たせば、特に制限は無い。
- [0257] また、前記吸水性樹脂材料は、 $0.0001 \sim 0.02$  質量%の界面活性剤を含んでいることが好ましく、 $0.0003 \sim 0.01$  質量%の界面活性剤を含んでいることがより好ましく、 $0.0005 \sim 0.005$  質量%の界面活性剤を含んでいることが特に好ましい。前記吸水性樹脂材料に含まれる界面活性剤が  $0.0001$  質量%以上であると、滑剤としての効果が大きいいため好ましく、 $0.02$  質量%以下であると表面張力の低下によるおむつ性能の低化が起こらないため好ましくない。
- [0258] 前記界面活性剤の種類は特に限定されないが、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等であることが好ましく、ノニオン性界面活性剤であることがより好ましい。
- [0259] 本発明の吸水性樹脂材料の製造方法は、前記 (A) の表面に、少なくとも前記 (B) 及び前記 (C) が共存する状態で、前記 (A) を  $100^\circ\text{C}$  以上に加熱する工程を含むことが好ましく、 $150^\circ\text{C}$  以上に加熱する工程を含むことがより好ましい。高すぎると熱劣化の恐れがあるため、 $250^\circ\text{C}$  以下であると好ましい。
- [0260] また、前記製造方法において、前記水溶性多価カチオン (D) の添加工程

の温度が、90℃以下であることが好ましい。水溶液等で添加する場合には、凝固物や沈殿物が生成しなければ良く、通常は0℃以上、好ましくは20℃以上である。

[0261] 更に、前記製造方法において、前記表面架橋剤 (B) 及び前記ポリマー (C) の添加が、該両成分を含む混合溶液を添加する工程によって行われることが好ましい。

[0262] そして、前記製造方法において、前記ポリマー (C) の添加が、0.0001～0.02質量%の界面活性剤を含む水溶液を添加する工程によって行われることがより好ましい。

[0263] (実施例)

以下に、実施例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下では、便宜上、「質量部」を単に「部」と、「リットル」を単に「l」と、「ミリリットル」を単に「ml」と記すことがある。また、「質量%」を「wt%」と記すことがある。

[0264] 吸水性樹脂粒子又は吸水性樹脂材料の諸性能は、以下の方法で測定した。特に記載が無い限り下記の測定は室温(23℃)、相対湿度50RH%の条件下で行われたものとする。

[0265] なお、衛生材料等の最終製品として使用された吸水性樹脂材料の場合は、吸水性樹脂材料は吸湿しているので、適宜、吸水性樹脂材料を最終製品から分離して減圧低温乾燥後(例えば、1mmHg(1.33hPa)以下、60℃で12時間)に測定すればよい。また、本実施例及び比較例において使用された吸水性樹脂材料の固形分はすべて94質量%以上であつた。また、以下の測定方法の記載は吸水性樹脂の測定を例に挙げているが、同様の方法で吸水性樹脂粒子及び吸水性樹脂材料の物性も測定することができる。

[0266] また、本発明の特許請求の範囲や実施例に記載の諸物性はEDANA法および以下の測定法に従って求めた。

[0267] 「EDANA」及び「ERT」

「EDANA」は、欧州不織布工業会(European Dispos

ables and Nonwovens Associations) の略称であり、「ERT」は、欧州標準 (ほぼ世界標準) である吸水性樹脂の測定方法 (EDANA Recommended Test Methods) の略称である。尚、本発明においては、以下の測定について特に断りのない限り、ERT原本 (公知文献 : 2002年改定) に準拠して測定を行う。

[0268] (a) 「CRC」 (ERT 44 1. 2 - 02)

「CRC」は、Centrifuge Retention Capacity (遠心分離機保持容量) の略称であり、無加圧下吸水倍率 (以下、「吸水倍率」と称することもある) を意味する。具体的には、不織布袋中の 0.200 g の吸水性樹脂を、大過剰の 0.9 質量%塩化ナトリウム水溶液に対して 30 分間自由膨潤させた後、更に遠心分離機で水切りした後の吸水倍率 (単位 ; [g/g]) である。

[0269] (b) 「AAP」 (ERT 44 2. 2 - 02)

「AAP」は、Absorption Against Pressure の略称であり、加圧下吸水倍率を意味する。具体的には、0.900 g の吸水性樹脂を、0.9 質量%塩化ナトリウム水溶液に対して 1 時間、2.06 kPa (0.3 psi、21 [g/cm<sup>2</sup>]) での荷重下で膨潤させた後の吸水倍率 (単位 ; [g/g]) である。尚、ERT 44 2. 2 - 02 では、Absorption Under Pressure と表記されているが、実質的に同一内容である。また、本発明及び実施例では、荷重条件を 4.83 kPa (0.7 psi、49 [g/cm<sup>2</sup>]) に変更して測定を行った。

[0270] (c) 「Ext」 (ERT 47 0. 2 - 02)

「Ext」は、Extractables の略称であり、水可溶分 (水可溶成分量) を意味する。具体的には、吸水性樹脂 1.000 g を 0.9 質量%塩化ナトリウム水溶液 200 ml に添加し、16 時間攪拌した後の溶解ポリマー量 (単位 ; 質量%) である。溶解ポリマー量の測定は pH 滴定を用いて行う。

[0271] (d) 「PSD」 (ERT 42 0. 2 - 02)

「PSD」は、Particle Size Distributionの略称であり、篩分級により測定される粒度分布を意味する。尚、重量平均粒子径 (D50) 及び粒子径の対数標準偏差 ( $\sigma$ ) は欧州特許第EP 1594556 B1号、明細書20頁11～30行に記載された「(3) Mass-average particle diameter (D50) and logarithmic standard deviation ( $\sigma$ ) of particle diameter distribution」と同様の方法で測定する。

[0272] (e) 「Residual Monomers」 (ERT410.2-02)

「Residual Monomers」は、吸水性樹脂中に残存する単量体 (モノマー) 量 (以下、残存モノマー」と称する) を意味する。具体的には、吸水性樹脂1.0gを0.9質量%塩化ナトリウム水溶液200mlに添加し、500rpmで1時間攪拌した後の溶解したモノマー量 (単位 ;ppm) をいう。溶解モノマー量の測定はHPLC (高速液体クロマトグラフィー) を用いて行う。尚、含水ゲル状架橋重合体の残存モノマーは、試料を2g、攪拌時間を3時間にそれぞれ変更して測定した。

[0273] (f) 「Moisture Content」 (ERT430.2-02)

「Moisture Content」は、吸水性樹脂の含水率を意味する。具体的には、吸水性樹脂1gを105℃で3時間乾燥した際の乾燥減量から算出した値 (単位 ;質量%) である。尚、本発明では乾燥温度を180℃に変更し、測定は1サンプルにつき5回行い、その平均値を採用した。更に、100—含水率 (質量%) で算出される値を、本発明では「樹脂固形分」とした。

[0274] (g) 「Density」 (ERT460.2-02)

「Density」は、吸水性樹脂の嵩比重を意味する。具体的には、吸水性樹脂100gをEDANA規定の装置に投入し、100ml容器に、該

吸水性樹脂を自由落下させて充填させた時の、吸水性樹脂の重量 (単位 ; [ g / m l ] ) である。

[0275] (h) 「Flow Rate」 (ERT450.2-02)

「Flow Rate」は、吸水性樹脂の流下速度を意味する。具体的には、吸水性樹脂100gをEDANA規定の装置に投入した後、該装置最下部の排出口から吸水性樹脂を排出する際、その排出に要した時間 (単位 ; s e c ) である。

[0276] (i) 「通液性」

本発明における「通液性」とは、荷重下又は無荷重下での膨潤ゲルの粒子間を通過する液の流れ性のことをいい、代表的な測定方法として、SFC (Saline Flow Conductivity / 食塩水流れ誘導性)、および、GBP (Gel Bed Permeability / ゲル床透過性) がある。

[0277] (i-1) 「食塩水流れ誘導性 (SFC)」

食塩水流れ誘導性 (Saline Flow Conductivity) とは、荷重2.07kPaでの吸水性樹脂に対する0.69質量%塩化ナトリウム水溶液の通液性をいい、米国特許第5669894号に開示されたSFC試験方法に準じて測定される。

[0278] 尚、本明細書において、特に断りが無い限り、SFCの単位は、 $10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ である。

[0279] (i-2) 「GBP」

「GBP」 (Gel Bed Permeability) とは、荷重下又は自由膨張での吸水性樹脂に対する0.90質量%塩化ナトリウム水溶液の通液性をいい、国際公開第2005/016393号に開示されたGBP試験方法に準じて測定される。

[0280] (j) 「FSR」

US2011/0313113号明細書に記載の方法により測定を行った。

- [0281] (k) 高さ20cmでの固定された高さ吸収値 (FHA)  
US 2005/0003191号明細書記載の測定方法に準じて行った。
- [0282] (参考例1)  
(重合)  
容量2リットルのポリプロピレン製容器に、アクリル酸421.7g、内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート(分子量523)2.75g、キレート剤として2質量%のエチレンジアミンテトラメチレンホスホン酸5ナトリウム塩(EDTMP・5Na)水溶液11.60g、48.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液140.4g、脱イオン水(イオン交換水)394.2gを投入し、混合することで単量体水溶液(1)を調製した。この際の単量体水溶液のピーク温度は62℃であった。
- [0283] この単量体水溶液(1)を冷却し、液温が33℃になった時点で、40℃に調温した48.5質量%の水酸化ナトリウム水溶液211.9gを加え、混合することで単量体水溶液(2)を作製した。この際、単量体水溶液(2)の温度は2段目の中和熱により78℃に上昇していた。
- [0284] (重合工程)  
上記単量体水溶液(2)(モノマー温度78℃)に、4質量%の過硫酸ナトリウム水溶液17.55gを攪拌しながら添加した後、すぐにステンレス製バット型容器(底面340×340mm、高さ25mm、内面 ;テフロン(登録商標)を貼り付け)に大気開放系で注いだ。なお、該バット型容器は、ホットプレート(株式会社井内盛栄堂社製 ;NEO HOTPLATE HI-1000)を用いて、表面温度が80℃となるまで加熱した。
- [0285] 上記単量体水溶液は、過硫酸ナトリウム水溶液の投入後40秒で白濁し始め、水蒸気を発生しながら重合容器より上方及び前後左右に膨張発泡して重合反応が進行した。その後、重合容器よりも若干大きなサイズまで収縮した。なお、これら一連の操作は、大気開放系で行い、重合時のピーク温度は110℃であった。
- [0286] (ゲル粉碎工程)

上記重合反応で得られた含水ゲル状架橋重合体 (1) (含水ゲル) を 16 等分した後、さらにミートチヨッパー (飯塚工業株式会社製、MEAT—C HOPPER TYPE : 12VR\_400KS OX、ダイス孔径 : 9.5 mm) で解砕して、細分化された含水ゲル (1) を得た。このときの含水ゲルの投入量は、420 g/min であり、含水ゲルの投入に並行して 90℃ に調温した脱イオン水を 50 g/min で添加しながら行った。

[0287] (乾燥・粉碎・分級工程)

得られた細分化された含水ゲル (1) を 180℃ で 40 分間熱風乾燥を行った。この操作で得られた乾燥物をロールミル (有限会社井ノ口技研社製、WML 型ロール粉碎機) で粉碎した後、目開き 710  $\mu\text{m}$  の JIS 標準篩を用いて分級した。この操作において、目開き 710  $\mu\text{m}$  の篩を通過した粒子を、さらに 150  $\mu\text{m}$  の JIS 標準篩を用いて分級し、目開き 150  $\mu\text{m}$  の篩を通過した粒子を除去することで、吸水性樹脂 (a) を得た。上記一連の操作により得られた吸水性樹脂 (a) の重量平均粒子径 ( $D_{50}$ ) は 431  $\mu\text{m}$  であり、粒度分布の対数標準偏差 ( $\sigma$ ) は 0.36 であった。

[0288] (実施例 1)

参考例 1 で得られた吸水性樹脂 (a) 100 質量部に対して、エチレンカーボネート 0.4 質量部、プロピレングリコール 0.6 質量部、ポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノステアレート (花王株式会社製) 0.001 質量部、脱イオン水 3 質量部、水溶性ポリマー A (2—イソプロペニル—2—オキサゾリン/アクリル酸エチル/メタクリル酸メチル/メトキシポリエチレングリコールアクリレート ( $n = 9$ ) = 50/22/3/25 質量%、重量平均分子量 約 4 万、カチオン価 0) 0.05 質量部からなる表面架橋剤溶液を均一にスプレーして混合した。この表面架橋剤を混合した吸水性樹脂 (a) を、攪拌翼を備えたジャケット付き加熱装置 (ジャケット温度 : 210℃) で任意の時間加熱処理した。加熱処理後、得られた吸水性樹脂を目開き 850  $\mu\text{m}$  の JIS 標準網に通過させて、表面が架橋された吸水性樹脂粒子 (1a) を得た。

[0289] 得られた表面が架橋された吸水性樹脂粒子 (1 a) 100 質量部に対して、硫酸アルミニウム 27 質量%水溶液 (酸化アルミニウム換算で 8 質量%) 0.8 質量部、乳酸ナトリウム 60 質量%水溶液 0.134 質量部、及びプロピレングリコール 0.016 質量部からなる混合液を添加した。添加後、無風条件下、60℃で30分間乾燥した。得られた粒子を目開き 850 μm の JIS 標準網に通過させて、吸水性樹脂材料 (1) を得た。本実施例における物性を表 1 に示した。なお、表 1 の SFC、AAP 等の物性は、CRC = 27 g/g での値を記載している。

[0290] (実施例 2)

本実施例 2 では、実施例 1 における水溶性ポリマー A の添加量を 0.1 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、吸水性樹脂材料 (2) を得た。本実施例における物性を表 1 に示した。

[0291] (実施例 3)

本実施例 3 では、実施例 1 における水溶性ポリマー A の添加量を 0.15 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、吸水性樹脂材料 (3) を得た。本実施例における物性を表 1 に示した。

[0292] (実施例 4)

本実施例 4 では、実施例 1 における水溶性ポリマー A 0.05 質量部を水溶性ポリマー B (2-イソプロペニル-2-オキサゾリン/メタクリル酸メチル/アクリル酸エチル = 85/10/5 質量%、重量平均分子量 約 12 万、カチオン価 0) 0.05 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、吸水性樹脂材料 (4) を得た。本実施例における物性を表 1 に示した。

[0293] (実施例 5)

本実施例 5 では、実施例 4 における水溶性ポリマー B の添加量を 0.1 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、吸水性樹脂材料 (5) を得た。本実施例における物性を表 1 に示した。

[0294] (実施例 6)



本実施例 6 では、実施例 1 における水溶性ポリマー A 0.05 質量部を 40 質量%の水分散性エマルジョン C (スチレン/ アクリル酸 プチル / 2-イソプロペニル-2-オキサゾリン/ジビニルベンゼン= 58.1/ 21.8/ 20.0/ 0.1 質量部、カチオン価 0) を固形分換算で 0.0025 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、吸水性樹脂材料 (6) を得た。本実施例における物性を表 1 に示した。

[0295] (実施例 7)

本実施例 7 では、実施例 6 におけるエマルジョン C の添加量を固形分換算で 0.005 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、吸水性樹脂材料 (7) を得た。本実施例における物性を表 1 に示した。

[0296] (実施例 8)

本実施例 8 では、実施例 6 におけるエマルジョン C の添加量を固形分換算で 0.01 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、吸水性樹脂材料 (8) を得た。本実施例における物性を表 1 に示した。

[0297] (実施例 9)

本実施例 9 では、実施例 1 における水溶性ポリマー A 0.05 質量部を 43 質量%の水分散性エマルジョン D (スチレン/ メタクリル酸 / メタクリル酸 プチル / アクリル酸 プチル = 52.0/ 14.3/ 17.7/ 16.0 質量%) を固形分換算で 0.01 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、吸水性樹脂材料 (9) を得た。本実施例における物性を表 1 に示した。

[0298] (実施例 10)

本実施例 10 では、実施例 9 における水分散性エマルジョン D の添加量を固形分換算で 0.02 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、吸水性樹脂材料 (10) を得た。本実施例における物性を表 1 に示した。

[0299] (比較例 1)

本比較例 1 では、実施例 1 において水溶性ポリマー A を添加しなかつた以外は同様の方法で表面架橋を行い、比較吸水性樹脂材料 (1) を得た。本比

較例における物性を表 1 に示した。

[0300] (比較例 2)

本比較例 2 では、実施例 1 における水溶性ポリマー A の添加量を 0.3 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、比較吸水性樹脂材料 (2) を得た。本比較例における物性を表 1 に示した。

[0301] (比較例 3)

本比較例 3 では、実施例 6 における水分散性エマルジョン C の添加量を固形分換算で 0.05 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、比較吸水性樹脂材料 (3) を得た。本比較例における物性を表 1 に示した。

[0302] (比較例 4)

本比較例 4 では、実施例 1 における水溶性ポリマー A 0.05 質量部を水溶性ポリマー E (ポリエチレングリコールジプロピルアミン、重量平均分子量 約 1 万、和光純薬工業製) 0.1 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、比較吸水性樹脂材料 (4) を得た。本比較例における物性を表 1 に示した。

[0303] (比較例 5)

本比較例 5 では、実施例 1 における水溶性ポリマー A 0.05 質量部を水溶性ポリマー F (ポリエチレングリコールアクリレート (n = 9) / アクリル酸 = 60Z40 質量%、重量平均分子量 約 5 万) 0.1 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、比較吸水性樹脂材料 (5) を得た。本比較例における物性を表 1 に示した。

[0304] (比較例 6)

本比較例 6 では、実施例 1 における水溶性ポリマー A 0.05 質量部をクラレポバール PVA 613 (ポリビニルアルコール、けん化率 92.5 ~ 94.5%) 0.1 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、比較吸水性樹脂材料 (6) を得た。本比較例における物性を表 1 に示した。なお、表面疎水指数計算時はけん化率を 93.5% として計算した。

[0305] (比較例 7)

本比較例 7 では、実施例 1 における水溶性ポリマー A 0.05 質量部を C a t i o f a s t V F H (ポリビニルアミン、B A S F 製) 0.1 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、比較吸水性樹脂材料 (7) を得た。本比較例における物性を表 1 に示した。

[0306] (比較例 8)

本比較例 8 では、実施例 1 における水溶性ポリマー A 0.05 質量部をエポミン P\_1000 (ポリエチレンイミン、重量平均分子量 約 7 万、日本触媒製) 0.1 質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、比較吸水性樹脂材料 (8) を得た。本比較例における物性を表 1 に示した。

[0307] (比較例 9)

本比較例 9 では、実施例 1 における表面架橋剤中のエチレンカーボネート 0.4 質量部及びプロピレングリコール 0.6 質量部を使用しないで、水溶性ポリマー A のみで表面架橋を行い、さらに実施例 1 と同様に硫酸アルミニウムを添加することで、比較吸水性樹脂材料 (9) を得た。本比較例 9 は本願必須の (B) 炭素数が 10 以下の共有結合性表面架橋剤を省略 (0%) する比較例であるが、C R C の低下が極めて小さく、表 1 に記載の 27 g/g まで低下させることはできなかった。

[0308] (比較例 10)

本比較例 10 では、実施例 1 の表面架橋で得られた吸水性樹脂粒子 (1 a) に硫酸アルミニウムを添加することなく、そのまま比較吸水性樹脂材料 (10) を得た。本比較例 10 は本願必須の (D) 多価金属カチオンを省略 (0%) する比較例である。本比較例 10 における物性を表 1 に示した。

[0309] (比較例 11)

本比較例 11 では、特許文献 20 に順じた比較例として、オキサゾリン系ポリマー単独で表面架橋を行った。すなわち、上記比較例 9 の水溶性ポリマー - A 0.2 w t % と水 3 w t % からなる表面架橋剤で表面架橋を行って得られた吸水性樹脂粒子 (硫酸アルミニウム添加前) を比較吸水性樹脂材料 (11) とした。しかし、本願の条件では、オキサゾリン系ポリマーを増量して

もC R Cの低下が極めて小さく、表1に記載の27g/gまで低下させることはできなかった。

[031 0] (比較例12)

本比較例12では、実施例1における水溶性ポリマーA 0.05質量部をポリエチレングリコール(分子量600) 0.1質量部に変更した以外は同様の方法で表面架橋を行い、比較吸水性樹脂材料(12)を得た。本比較例12は特許文献12～15に準じた比較例であり、結果を表1に示した。

[031 1] [表1]

	添加剤	添加量 /wt%	LogP	表面疎水 指数	SFC	AAP	FSR	FHA	着色
実施例1	水溶性ポリマーA	0.05	1.07	2.25	110	23.8	0.28	22.0	なし
実施例2	水溶性ポリマーA	0.1	1.07	4.50	116	23.8	0.29	21.6	なし
実施例3	水溶性ポリマーA	0.15	1.07	6.75	115	23.7	0.28	21.1	なし
実施例4	水溶性ポリマーB	0.05	1.08	2.31	111	23.9	0.28	22.0	なし
実施例5	水溶性ポリマーB	0.1	1.08	4.60	114	23.8	0.27	21.8	なし
実施例6	水分散エマルジョンC	0.0025	3.29	0.54	113	23.8	0.28	22.1	なし
実施例7	水分散エマルジョンC	0.005	3.29	1.08	114	23.7	0.27	22.0	なし
実施例8	水分散エマルジョンC	0.01	3.29	2.16	115	23.7	0.27	21.8	なし
実施例9	水分散エマルジョンD	0.01	3.41	2.36	114	23.8	0.27	21.7	なし
実施例10	水分散エマルジョンD	0.02	3.41	4.72	115	23.7	0.26	21.3	なし
比較例1	(control)	-	0	0.00	103	23.8	0.28	22.3	なし
比較例2	水溶性ポリマーA	0.3	1.07	13.00	109	23.5	0.26	19.5	なし
比較例3	水分散エマルジョンC	0.05	3.29	10.80	103	23.4	0.24	19.9	なし
比較例4	水溶性ポリマーE	0.1	0.98	-19.00	104	23.7	0.28	22.1	なし
比較例5	水溶性ポリマーF	0.1	0.61	-2.00	99	23.7	0.29	21.8	なし
比較例6	ポリビニルアルコール	0.1	0.73	2.80	103	23.8	0.28	22.3	なし
比較例7	ポリビニルアミン	0.1	0.78	-2.00	106	23.7	0.28	22.1	黄変あり
比較例8	ポリエチレンイミン	0.1	0.63	-8.00	105	23.7	0.27	22.0	黄変あり
比較例9	水溶性ポリマーA (共有結合性表面架橋剤を未 使用)	0.05	1.07	2.25	-	-	-	-	なし
比較例10	水溶性ポリマーA (硫酸アルミニウムを未使用)	0.05	1.07	2.25	70	24.8	0.26	23.2	なし
比較例11	水溶性ポリマーA単独	0.2	1.07	9.00	-	-	-	-	なし
比較例12	ポリエチレングリコール	0.1	0.98	-0.30	102	23.7	0.28	22.0	なし

[031 2] 尚、表1はC R Cが27g/gでの性能を記載しているが、比較例9及び11は、C R C = 27g/gの物性にするのができなかったため、他の物性は未記入とした。

[031 3] (まとめ)

表1に示すように、ポリマーの構造(LogP  $\geq$  1.0)及びその添加量(0.001～0.2wt%)を特定の範囲に調節することで、通液性(SFC)の向上と高FHAの両立が可能であることを見出した。

- [0314] ポリマーが未使用の比較例 1 (SFC = 103) に対して、実施例 1～10 (SFC = 110～115) と比較例 4～6 (SFC = 99～104) の比較から明らかなように、ポリマーの Log P が 1 未満のポリマーでは、表面疎水指数が 0 以上であっても、通液性向上効果 (特に SFC で約 10 ポイントの向上) が得られないことがわかる。
- [0315] 実施例 1～8 (SFC = 110～115, FSR = 0.27～0.29, FHA = 21.1～22.0) と比較例 2～3 (SFC = 109～103, FSR = 0.24～0.26, FHA = 19.5～19.9) の比較から明らかなように、ポリマーの Log P が 1 以上であっても、表面疎水指数が 10 以上の条件 (比較例 2～3) においては、通液性の向上効果が小さくなるばかりか、ポリマー未使用の比較例 1 (SFC = 103, FSR = 0.28, FHA = 22.3) や実施例 1～8 に比べても、FSR や FHA といった他の吸水性能の低下を引き起こし、本願の好ましい特性である  $FHA \geq 20$  の吸水性樹脂材料が得られないことがわかる。
- [0316] 実施例 1～10 と比較例 7～8 の比較からも明らかなように、従来、特許文献 1～4 など通液性向上効果が報告されているカチオンポリマーは、今回の使用量の範囲 (0.001～0.2 wt %) では通液性の向上効果が得られないばかりか、吸水性樹脂の黄変という問題を抱えていることがわかる。
- [0317] 以上、特定の水溶性または水分散性ポリマーを極少量、水溶性多価カチオンを必須に含む表面架橋された吸水性樹脂に対して使用すること、すなわち、Log P が 1.0 以上の水溶性または水に分散可能なポリマー 0.001～0.2 質量% を使用することで、着色および臭気もなく、通液性と吸水速度および FHA との両立できること分かる。
- [0318] 従来技術として、水溶性多価カチオンを必須に含む表面架橋された吸水性樹脂は上記刊行物 11～14 や刊行物 22～30 に記載されているが、先行文献は、特定の水溶性または水分散性ポリマーを水溶性多価カチオンを必須に含む表面架橋された吸水性樹脂に対して極少量使用することやその本願効

果（通液性向上と吸水速度およびFHAの両立）をなんら示唆しない。

[0319] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

#### 産業上の利用可能性

[0320] 本発明に係る吸水性樹脂材料は、通液性、吸収倍率、および吸収速度に優れ、着色も少ないので、液漏れや液戻りの少ない、優れた、オムツ等の衛生材を製造することが出来る。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記 (A) ~ (D) を含有し、高さ20cmでの固定された高さ吸収値 (FHA) が20g/g以上であることを特徴とする吸水性樹脂材料。

(A) カルポキシ基を有する吸水性樹脂粒子

(B) 炭素数が10以下の共有結合性表面架橋剤

(C) 下記式1に規定されるLogPが1.0以上の水溶性または水に分散可能なポリマー0.001~0.2質量%

(D) 0.001~1質量%の水溶性多価カチオン

[数1]

(式1)

$$\text{LogP} = \sum_{i=1}^n (\text{VMLogP}(i) \times \text{MR}(i))$$

(式1中、VMLogP(i)は、ポリマー繰り返し単位(i)の両端をメチル化した仮想モノマー単位(Virtual Monomer (VM))の25℃での"n-オクタノール-水分配係数"の計算値であり、MR(i)は、繰り返し単位(i)の"モル比率(Molar Ratio (MR))"である。)

[請求項2] 4.83kPa下での加圧下吸水倍率が20g/g以上であることを特徴とする請求項1に記載の吸水性樹脂材料。

[請求項3] さらに、0.0001~0.02質量%の界面活性剤を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の吸水性樹脂材料。

[請求項4] 前記水溶性または水に分散可能なポリマーのカチオン価が0.5mmol以下であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の吸水性樹脂材料。

[請求項5] 前記吸水性樹脂材料の、下記式2に規定される表面疎水指数が、0~10の範囲にあることを特徴とする請求項1~4のいずれか1項に記載の吸水性樹脂材料。

[数2]

(式2)

$$\text{表面疎水指数} = \sum_{i=1}^n (\text{MSLogP}(i)) \times \text{ポリマー(C)添加量} \times 100$$

(式2中、MSLogP(i)は、前記水溶性または水に分散可能なポリマーを構成する各モノマーのLogPに該モノマーのモル分率を掛けた値の積算値である。(MSLogP(i) = LogP(i) × MR(i))

[請求項6] 前記表面疎水指数が、0.1以上であることを特徴とする請求項5に記載の吸水性樹脂材料。

[請求項7] 前記水溶性または水に分散可能なポリマーは、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、及びベンゼン環から選ばれる少なくとも1つを有することを特徴とする請求項1～6のいずれか1項に記載の吸水性樹脂材料。

[請求項8] 前記水溶性または水に分散可能なポリマーの重量平均分子量が、5000以上であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載の吸水性樹脂材料。

[請求項9] 前記水溶性または水に分散可能なポリマーは、カルボシル基との反応性官能基を形成するモノマーを5mol%以上含有するポリマーであることを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の吸水性樹脂材料。

[請求項10] 前記水溶性または水に分散可能なポリマーを構成するモノマーが、ビニルエステル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、及びスチレンから選ばれる少なくとも1種を含むことを特徴とする、請求項1～9のいずれか1項に記載の吸水性樹脂材料。

[請求項11] 下記(A)～(D)を含有する吸水性樹脂材料の製造方法であって、

(A)の表面に、少なくとも(B)及び(C)が共存する状態で、(A)を100℃以上に加熱する工程を含むことを特徴とする請求項1



～ 10 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂材料の製造方法。

(A) カルボキシル基を有する吸水性樹脂粒子

(B) 炭素数が 10 以下の共有結合性表面架橋剤

(C)  $\text{Log P}$  が 1.0 以上の水溶性または水に分散可能なポリマー  
0.001～0.2 質量%

(D) 0.001～1 質量%の水溶性多価カチオン

[請求項12] 前記水溶性多価カチオンの添加工程の温度が、90℃以下であることを特徴とする請求項 11 に記載の吸水性樹脂材料の製造方法。

[請求項13] 前記共有結合性表面架橋剤及び前記水溶性または水に分散可能なポリマーの添加が、該両成分を含む混合溶液を添加する工程によって行われることを特徴とする請求項 11 又は 12 に記載の吸水性樹脂材料の製造方法。

[請求項14] 前記水溶性または水に分散可能なポリマーの添加が、0.0001～0.02 質量%の界面活性剤を含む水溶液を添加する工程によって行われることを特徴とする請求項 11～13 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂材料の製造方法。

[請求項15] 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂材料を含む衛生材料。

[請求項16] 請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂材料の衛生材料での使用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 014 / 051794

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/1 2 (2006.01)i, A61F13/49 (2006.01)i, A61F13/53 (2006.01)i, B01J2/02 6 (2006.01)i, B01J2/03 0 (2006.01)i, C08J3/2 4 (2006.01)i, C08L 101/08 (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)

C08J3/00-3/28, A61F13/00-13/84, B01J20/00-20/34, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16

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	1996-2014
Kokai	Jitsuyo	Shinan	1971-2014	Toroku	Jitsuyo	Shinan	Koho	1994-2014

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.
Y	WO 2008/108343 AI (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 12 September 2008 (12.09.2008), claims 1, 18; paragraphs [0001], [0041], [0044], [0055], [0061], [0081] to [0083], [0092], [0096] to [0103], [0109] to [0116], [0125] to [0131], [0137], [0152], [0153], [0158], [0166], [0170] & US 2008/0221229 AI & EP 2127741 AI & CN 101678315 A	1-16
Y	WO 2009/113671 AI (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), paragraphs [0059] to [0062], [0070], [0071], [0079] & US 2011/0011491 AI & EP 2263939 AI & CN 101970299 A	1-16

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

"G" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 March, 2014 (19.03.14)

Date of mailing of the international search report

01 April, 2014 (01.04.14)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT / JP2 014 / 051794

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005- 097604 A (Nippon Sho kubai Co . , Ltd . ) , 14 April 2005 (14.04.2005) , paragraph [0075] & US 2011/0011491 A1 & EP 2263939 A1 & CN 101970299 A	1~16
Y	JP 2004- 315613 A (Fuji Photo Film Co . , Ltd . ) , 11 November 2004 (11.11.2004) , paragraph [0029] (Family : none )	1~16
Y	JP 2006- 089734 A (Toray Industries , Inc . ) , 06 April 2006 (06.04.2006) , paragraph [0093] (Family : none )	8
A	JP 2000- 509081 A (The Dow Chemical Co . ) , 18 July 2000 (18.07.2000) , entire text & US 5728742 A & EP 891194 A & KR 10-2000-0005217 A & CN 1216927 A & WO 1997/037695 A1	1~16
A	JP 2002- 226599 A (Sanyo Chemical Industries , Ltd . ) , 14 August 2002 (14.08.2002) , entire text (Family : none )	1- 16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J3/12 (2006.01)i, A61F13/49 (2006.01)i, A61F13/53 (2006.01)i, B01J20/26 (2006.01)i, B01J20/30 (2006.01)i, C08J3/24 (2006.01)i, C08L101/08 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J3/00-3/28, A61F13/00-13/84, B01J20/00-20/34, C08K3/00-13/08, C08L1/00-101/16

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2014年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2014年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2014年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー水	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	Wo 2008/108343 A1 (株式会社 日本触媒) 2008.09.12 請求の範囲 1, 18, [0001], [0041], [0044], [0055], [0061], [0081] - [0083], [0092], [0096] - [0103], [0109] - [0116], [0125] - [0131], [0137], [0152], [0153], [0158], [0166], [0170] & US 2008/0221229 AI & EP 2127741 AI & CN 101678315 A	1-16
Y	wo 2009/113671 AI (株式会社 日本触媒) 2009.09.17 [0059] - [0062], [0070], [0071], [0079] & US 2011/0011491 AI & EP 2263939 AI & CN 101970299 A	1-16

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	の日の後に公表された文献
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」	F 「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」
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」	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」
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)」	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」
O 「口頭による開示、使用、展示等に言及する文献」	Z 「同一パテントファミリー文献」
P 「国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願」	

国際調査を完了した日 19.03.2014	国際調査報告の発送日 01.04.2014
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA / JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 岸 進 電話番号 03-3581-1101 内線 3474

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2005-097604 A (株式会社 日本触媒) 2005. 04. 14 [0075] & US 2011/0011491 AI & EP 2263939 AI & CN 101970299 A	1-16
Y	JP 2004-315613 A (富士写真フイルム株式会社) 2004. 11. 11 [0029] (ファミリーなし)	1-16
Y	JP 2006-089734 A (東レ株式会社) 2006. 04. 06 [0093] (ファミリーなし)	8
A	JP 2000-509081 A (ザ・ダウ・ケミカル・カンパニー) 2000. 07. 18 全文 & US 5728742 A & EP 891194 A & KR 10-2000-0005217 A & CN 1216927 A & wo 1997/037695 AI	1-16
A	JP 2002-226599 A (三洋化成工業株式会社) 2002. 08. 14 全文 (ファミリーなし)	1-16