

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7015341号  
(P7015341)

(45)発行日 令和4年2月2日(2022.2.2)

(24)登録日 令和4年1月25日(2022.1.25)

(51)国際特許分類	F I
C 0 8 L 101/12 (2006.01)	C 0 8 L 101/12
C 0 8 L 101/02 (2006.01)	C 0 8 L 101/02
C 0 8 K 3/00 (2018.01)	C 0 8 K 3/00
C 0 8 F 220/04 (2006.01)	C 0 8 F 220/04

請求項の数 5 (全34頁)

(21)出願番号	特願2020-108636(P2020-108636)	(73)特許権者	301023009 S D Pグローバル株式会社 東京都中央区日本橋本町一丁目5番6号
(22)出願日	令和2年6月24日(2020.6.24)	(74)代理人	100104813 弁理士 古谷 信也
(62)分割の表示	特願2017-543630(P2017-543630) )の分割	(72)発明者	宮島 徹 東京都中央区日本橋本町一丁目5番6号 S D Pグローバル株式会社内
原出願日	平成28年9月30日(2016.9.30)	(72)発明者	松原 佑介 東京都中央区日本橋本町一丁目5番6号 S D Pグローバル株式会社内
(65)公開番号	特開2020-152919(P2020-152919 A)	(72)発明者	松山 泰知 東京都中央区日本橋本町一丁目5番6号 S D Pグローバル株式会社内
(43)公開日	令和2年9月24日(2020.9.24)	(72)発明者	廣岡 祥一
審査請求日	令和2年6月25日(2020.6.25)		
(31)優先権主張番号	特願2015-196601(P2015-196601)		
(32)優先日	平成27年10月2日(2015.10.2)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		
(31)優先権主張番号	特願2015-237626(P2015-237626)		
(32)優先日	平成27年12月4日(2015.12.4)		

最終頁に続く

最終頁に続く

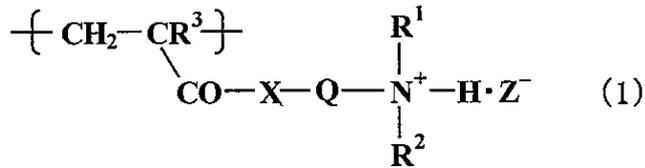
(54)【発明の名称】 吸水性樹脂組成物及びその製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

水溶性ビニルモノマー(a1)及び/又は加水分解により水溶性ビニルモノマー(a1)となるビニルモノマー(a2)並びに架橋剤(b)を必須構成単位とする架橋重合体(A)と、-NH<sub>2</sub>基、-NH<sub>2</sub>基のモノアルキル(炭素数1~4)置換基及び-NH<sub>2</sub>基のジアルキル(炭素数1~4)置換基からなる群から選ばれる少なくとも1種のアミノ基(am)の塩であるカチオン性基を有するカチオン性有機ポリマー(B)とを含む吸水性樹脂組成物であり、カチオン性有機ポリマー(B)が、前記アミノ基(am)を有するカチオン性単量体及び/または前記アミノ基(am)の塩を有するカチオン性単量体を必須成分とする単量体組成物の重合体又はその塩であり、前記単量体組成物に含まれる前記カチオン性単量体の割合が単量体組成物に含まれる単量体の合計モル数に基づいて50モル%以上である吸水性樹脂組成物であって、架橋重合体(A)の表面が表面架橋剤(d)により架橋された構造を有し、前記カチオン性有機ポリマー(B)が、下記一般式(1)で表される構造単位を有する、吸水性樹脂組成物であって、カチオン性有機ポリマー(B)の含有率が、架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(B)の合計重量に基づいて0.1~3重量%である、吸水性樹脂組成物。

【化 1】



[ 式中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、R<sup>3</sup> は水素原子またはメチル基であり、Q は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基であり、X は酸素原子またはイミノ基であり、Z<sup>-</sup> はブレンステッド酸の共役塩基を表す。 ]

10

【請求項 2】

前記アミノ基 ( a m ) の塩が、前記アミノ基 ( a m ) と分子量が 30 ~ 300 であり p K a が 1 以下である強酸との塩である請求項 1 に記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項 3】

多価金属塩 ( e ) を含む請求項 1 又は 2 に記載の吸水性樹脂組成物。

【請求項 4】

水不溶性無機粒子 ( f ) を含む請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の吸水性樹脂組成物。

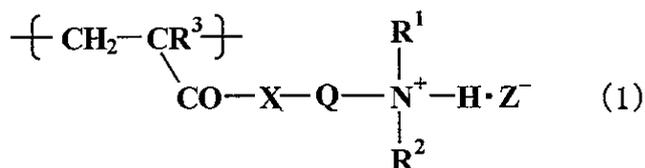
【請求項 5】

水溶性ビニルモノマー ( a 1 ) 及び / 又は加水分解により水溶性ビニルモノマー ( a 1 ) となるビニルモノマー ( a 2 ) 並びに架橋剤 ( b ) を必須構成単位とし、その表面が表面架橋剤 ( d ) により架橋された構造を有する架橋重合体 ( A ) と、カチオン性有機ポリマー ( B ) の水溶液とを混合することを特徴とする吸水性樹脂組成物の製造方法であって、カチオン性有機ポリマー ( B ) は、- NH<sub>2</sub> 基、- NH<sub>2</sub> 基のモノアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) 置換基及び - NH<sub>2</sub> 基のジアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) 置換基からなる群から選ばれる少なくとも 1 種のアミノ基 ( a m ) の塩であるカチオン性基を有し、前記カチオン性有機ポリマー ( B ) が前記アミノ基 ( a m ) を有するカチオン性単量体及び / または前記アミノ基 ( a m ) の塩を有するカチオン性単量体を必須成分とする単量体組成物を重合する工程を含む製造工程で製造してなり、前記単量体組成物に含まれる前記カチオン性単量体の割合が単量体組成物に含まれる単量体の合計モル数に基づいて 50 モル % 以上であって、前記カチオン性有機ポリマー ( B ) が、下記一般式 ( 1 ) で表される構造単位を有する、吸水性樹脂組成物である、製造方法であって、カチオン性有機ポリマー ( B ) の含有率が、架橋重合体 ( A ) とカチオン性有機ポリマー ( B ) の合計重量に基づいて 0 . 1 ~ 3 重量 % である、製造方法。

20

30

【化 1】



[ 式中、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> は水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基であり、R<sup>3</sup> は水素原子またはメチル基であり、Q は炭素数 1 ~ 4 のアルキレン基であり、X は酸素原子またはイミノ基であり、Z<sup>-</sup> はブレンステッド酸の共役塩基を表す。 ]。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は吸水性樹脂組成物及びその製造方法に関する。詳しくは、膨潤後のゲル間の通液性の高い吸水性樹脂組成物及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

50

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

#### 【0003】

膨潤したゲル間の通液性を向上させる手法として、吸水性樹脂表面に（１）シリカ及びタルク等の無機化合物を添加することにより物理的なスペースを形成させる方法、（２）変性シリコーン等の表面自由エネルギーの小さい疎水性高分子で表面処理することにより、膨潤したゲル同士の合着を抑制してゲル間隙を形成させる方法及び（３）硫酸アルミニウムや乳酸アルミニウム等を添加する方法が既に知られている（例えば、特許文献１、特許文献２及び特許文献３参照）。しかしながら、これらの手法では、膨潤したゲル間の通液性は十分満足のいくものではなかった。

10

#### 【0004】

膨潤したゲル間の通液性を向上させる別の手法として、吸水性樹脂粒子表面をポリエチレンジアミンやポリビニルアミン等の水溶性ポリアミン類でコーティングする手法が既に知られている（例えば、特許文献４参照）。しかしながら、特許文献４に記載の手法では、コーティングの際に樹脂粒子同士の合着が生じ、均一なコーティングを行うことができなかった。そのため、膨潤したゲル間の通液性を十分に向上させることができないだけでなく、保管時に吸湿によるブロッキングや変色が起こりやすく、不快な臭気が発生するといった問題があった。

20

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0005】

【文献】特開 2012 - 161788 号公報

特開 2013 - 133399 号公報

特開 2014 - 512440 号公報

特表 2010 - 501698 号公報

30

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明の目的は、十分な保水量を持ち、荷重下での吸液性と膨潤したゲル間の通液性の両方を改善することができ、保管時のブロッキングや変色、臭気の原因がない吸水性樹脂組成物を提供することである。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

すなわち、第一の本発明は、水溶性ビニルモノマー（a1）及び／又は加水分解により水溶性ビニルモノマー（a1）となるビニルモノマー（a2）並びに架橋剤（b）を必須構成単位とする架橋重合体（A）と数平均分子量が100万以上であるカチオン性有機ポリマー（c）とを含む吸水性樹脂組成物；及び

40

水溶性ビニルモノマー（a1）及び／又は加水分解により水溶性ビニルモノマー（a1）となるビニルモノマー（a2）並びに架橋剤（b）を必須構成単位とする架橋重合体（A）と数平均分子量が100万以上であるカチオン性有機ポリマー（c）の油中分散体とを混合する工程を含むことを特徴とする吸水性樹脂組成物の製造方法である。

第二の本発明は、水溶性ビニルモノマー（a1）及び／又は加水分解により水溶性ビニルモノマー（a1）となるビニルモノマー（a2）並びに架橋剤（b）を必須構成単位とする架橋重合体（A）と、-NH<sub>2</sub>基、-NH<sub>2</sub>基のモノアルキル（炭素数1～4）置換基及び-NH<sub>2</sub>基のジアルキル（炭素数1～4）置換基からなる群から選ばれる少なくとも

50

1種のアミノ基（am）の塩であるカチオン性基を有するカチオン性有機ポリマー（B）とを含む吸水性樹脂組成物であり、カチオン性有機ポリマー（B）が、前記アミノ基（am）を有するカチオン性単量体及び/または前記アミノ基（am）の塩を有するカチオン性単量体を必須成分とする単量体組成物の重合体又はその塩であり、前記単量体組成物に含まれる前記カチオン性単量体の割合が単量体組成物に含まれる単量体の合計モル数に基づいて50モル%以上である吸水性樹脂組成物；及び前記架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（B）の水溶液とを混合する工程を含むことを特徴とする吸水性樹脂組成物の製造方法である。

【発明の効果】

【0008】

本発明（以下、第一の本発明と第二の本発明とを区別せずに本発明ともいう）の吸水性樹脂組成物及び本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂組成物は、十分な保水量を持ち、荷重下での吸液性と膨潤したゲル間の通液性に優れる。かつ製造時のハンドリング性にも優れる。更に保管時に吸湿によるブロッキング、変色及び臭気の発生がない。そのため、様々の使用状況においても安定して優れた吸収性能（例えば液拡散性、吸収速度及び吸収量等）を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【0009】

【図1】ゲル通液速度を測定するための濾過円筒管の断面図を模式的に表した図である。

【図2】ゲル通液速度を測定するための加圧軸及びおもりを模式的に表した斜視図である。

【発明を実施するための形態】

【0010】

以下、本発明というときは、第一の本発明と第二の本発明とに共通する事項について説明する。一方、第一の本発明に独自の事項、第二の本発明に独自の事項は、それぞれ、その旨を明示して説明する。

本発明の吸水性樹脂組成物は、水溶性ビニルモノマー（a1）及び/又は加水分解により水溶性ビニルモノマー（a1）となるビニルモノマー（a2）並びに架橋剤（b）を必須構成単位とする架橋重合体（A）と、カチオン性有機ポリマーとを含む吸水性樹脂組成物である。

【0011】

本発明における水溶性ビニルモノマー（a1）としては特に限定はなく、公知のモノマー、例えば、特許第3648553号公報の0007～0023段落に開示されている少なくとも1個の水溶性置換基とエチレン性不飽和基とを有するビニルモノマー（例えばアニオン性ビニルモノマー、非イオン性ビニルモノマー及びカチオン性ビニルモノマー）、特開2003-165883号公報の0009～0024段落に開示されているアニオン性ビニルモノマー、非イオン性ビニルモノマー及びカチオン性ビニルモノマー並びに特開2005-75982号公報の0041～0051段落に開示されているカルボキシ基、スルホ基、ホスホノ基、水酸基、カルバモイル基、アミノ基及びアンモニオ基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するビニルモノマーが使用できる。

【0012】

加水分解により水溶性ビニルモノマー（a1）となるビニルモノマー（a2）[以下、加水分解性ビニルモノマー（a2）ともいう。]は特に限定はなく、公知{例えば、特許第3648553号公報の0024～0025段落に開示されている加水分解により水溶性置換基となる加水分解性置換基を少なくとも1個有するビニルモノマー、特開2005-75982号公報の0052～0055段落に開示されている少なくとも1個の加水分解性置換基[1,3-オキソ-2-オキサプロピレン(-CO-O-CO-)基、アシル基及びシアノ基等]を有するビニルモノマー}のビニルモノマー等が使用できる。なお、水溶性ビニルモノマーとは、当業者に周知の概念であるが、数量を用いて表すなら、例えば、25の水100gに少なくとも100g溶解するビニルモノマーを意味する。また、加水分解性ビニルモノマー（a2）における加水分解性とは、当業者に周知の概念である

10

20

30

40

50

が、より具体的に表すなら、例えば、水及び必要により触媒（酸又は塩基等）の作用により加水分解され、水溶性になる性質を意味する。加水分解性ビニルモノマー（a 2）の加水分解は、重合中、重合後及びこれらの両方のいずれで行っても良いが、得られる吸水性樹脂組成物の吸収性能の観点から、重合後が好ましい。

【0013】

これらのうち、吸収性能等の観点から好ましいのは水溶性ビニルモノマー（a 1）、より好ましいのは上述のアニオン性ビニルモノマー、カルボキシ（塩）基、スルホ（塩）基、アミノ基、カルバモイル基、アンモニオ基又はモノ -、ジ - 若しくはトリ - アルキルアンモニオ基を有するビニルモノマー、更に好ましいのはカルボキシ（塩）基又はカルバモイル基を有するビニルモノマー、特に好ましいのは（メタ）アクリル酸（塩）及び（メタ）アクリルアミド、とりわけ好ましいのは（メタ）アクリル酸（塩）、最も好ましいのはアクリル酸（塩）である。

10

【0014】

なお、「カルボキシ（塩）基」は「カルボキシ基」又は「カルボキシレート基」を意味し、「スルホ（塩）基」は「スルホ基」又は「スルホネート基」を意味する。また、（メタ）アクリル酸（塩）はアクリル酸、アクリル酸塩、メタクリル酸又はメタクリル酸塩を意味し、（メタ）アクリルアミドはアクリルアミド又はメタクリルアミドを意味する。また、塩としては、アルカリ金属（リチウム、ナトリウム及びカリウム等）塩、アルカリ土類金属（マグネシウム及びカルシウム等）塩及びアンモニウム（NH<sub>4</sub>）塩等が挙げられる。これらの塩のうち、吸収性能等の観点から、アルカリ金属塩及びアンモニウム塩が好ましく、更に好ましいのはアルカリ金属塩、特に好ましいのはナトリウム塩である。

20

【0015】

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

30

【0016】

架橋重合体（A）の構成単位として、水溶性ビニルモノマー（a 1）及び加水分解性ビニルモノマー（a 2）の他に、これらと共重合可能なその他のビニルモノマー（a 3）を構成単位とすることができる。その他のビニルモノマー（a 3）は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0017】

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

40

（i）炭素数8~30の芳香族エチレン性モノマー

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

（ii）炭素数2~20の脂肪族エチレン性モノマー

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

（iii）炭素数5~15の脂環式エチレン性モノマー

50

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

【0018】

その他のビニルモノマー（a3）単位の含有量（モル％）は、吸収性能等の観点から、水溶性ビニルモノマー（a1）単位及び加水分解性ビニルモノマー（a2）単位の合計モル数に基づいて、0～5が好ましく、更に好ましくは0～3、特に好ましくは0～2、とりわけ好ましくは0～1.5であり、吸収性能等の観点から、その他のビニルモノマー（a3）単位の含有量が0モル％であることが最も好ましい。

【0019】

架橋剤（b）としては特に限定はなく公知（例えば、特許第3648553号公報の0031～0034段落に開示されているエチレン性不飽和基を2個以上有する架橋剤、水溶性置換基と反応し得る官能基を少なくとも1個有してかつ少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する架橋剤及び水溶性置換基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する架橋剤、特開2003-165883号公報の0028～0031段落に開示されているエチレン性不飽和基を2個以上有する架橋剤、エチレン性不飽和基と反応性官能基とを有する架橋剤及び反応性置換基を2個以上有する架橋剤、特開2005-75982号公報の0059段落に開示されている架橋性ビニルモノマー並びに特開2005-95759号公報の0015～0016段落に開示されている架橋性ビニルモノマー）の架橋剤等が使用できる。これらのうち、吸収性能等の観点から、エチレン性不飽和基を2個以上有する架橋剤が好ましく、更に好ましいのはトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及び炭素数2～40のポリオールのパリ（メタ）アリルエーテル、特に好ましいのはトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン、ポリエチレングリコールジアリルエーテル及びペンタエリスリトールトリアリルエーテル、最も好ましいのはペンタエリスリトールトリアリルエーテルである。架橋剤（b）は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

【0020】

架橋剤（b）単位の含有量（モル％）は、水溶性ビニルモノマー（a1）単位及び加水分解性ビニルモノマー（a2）単位の、その他のビニルモノマー（a3）も使用する場合は（a1）～（a3）の、合計モル数に基づいて、0.001～5が好ましく、更に好ましくは0.005～3、特に好ましくは0.01～1である。この範囲であると、吸収性能が更に良好となる。

【0021】

架橋重合体（A）の重合方法としては、公知の溶液重合（断熱重合、薄膜重合及び噴霧重合法等；特開昭55-133413号公報等）や、公知の逆相懸濁重合（特公昭54-30710号公報、特開昭56-26909号公報及び特開平1-5808号公報等）が挙げられる。

【0022】

架橋重合体（A）は、水溶性ビニルモノマー（a1）及び/又は加水分解性ビニルモノマー（a2）並びに架橋剤（b）を必須構成成分とする単量体組成物を重合することにより得ることができるが、重合方法として好ましいのは溶液重合法であり、有機溶媒等を使用する必要がなく生産コスト面で有利なことから、特に好ましいのは水溶液重合法であり、保水量が大きく、且つ水可溶性成分量の少ない吸水性樹脂組成物が得られ、重合時の温度コントロールが不要である点から、水溶液断熱重合法が最も好ましい。

【0023】

水溶液重合を行う場合、水と有機溶媒とを含む混合溶媒を使用することができ、有機溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びこれらの2種以上の混合物を挙げられる。

水溶液重合を行う場合、有機溶媒の使用量（重量％）は、水の重量を基準として40以下が好ましく、更に好ましくは30以下である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 2 4 】

重合に開始剤を用いる場合、従来公知のラジカル重合開始剤が使用可能であり、例えば、アゾ化合物〔アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸及び2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ヒドロクロライド等〕、無機過酸化物(過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム及び過硫酸ナトリウム等)、有機過酸化物〔過酸化ベンゾイル、ジ-t-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、コハク酸パーオキシド及びジ(2-エトキシエチル)パーオキシジカーボネート等〕及びレドックス触媒(アルカリ金属の亜硫酸塩又は重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム及びアスコルビン酸等の還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化水素及び有機過酸化物等の酸化剤との組み合わせよりなるもの)等が挙げられる。これらの触媒は、単独で使用してもよく、これらの2種以上を併用しても良い。

10

ラジカル重合開始剤の使用量(重量%)は、水溶性ビニルモノマー(a1)及び加水分解性ビニルモノマー(a2)の合計重量に基づいて、0.0005~5が好ましく、更に好ましくは0.001~2である。

## 【 0 0 2 5 】

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

20

重合コントロール剤の使用量(重量%)は、水溶性ビニルモノマー(a1)及び加水分解性ビニルモノマー(a2)の合計重量に基づいて、0.0005~5が好ましく、更に好ましくは0.001~2である。

## 【 0 0 2 6 】

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

## 【 0 0 2 7 】

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

30

## 【 0 0 2 8 】

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

## 【 0 0 2 9 】

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

40

## 【 0 0 3 0 】

前記の重合方法により架橋重合体(A)が水を含んだ含水ゲル状物(以下、含水ゲルと略記する)を得ることができ、更に含水ゲルを乾燥することで架橋重合体(A)を得ることができる。

水溶性ビニルモノマー(a1)としてアクリル酸やメタクリル酸等の酸基含有モノマーを用いる場合、含水ゲルを塩基で中和しても良い。酸基の中和度は、50~80モル%であることが好ましい。中和度が50モル%未満の場合、得られる含水ゲル重合体の粘着性が高くなり、製造時及び使用時の作業性が悪化する場合がある。更に得られる吸水性樹脂組成物の保水量が低下する場合がある。一方、中和度が80%を超える場合、得られた樹脂のpHが高くなり人体の皮膚に対する安全性が懸念される場合がある。

50

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

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

#### 【0031】

重合によって得られる含水ゲルは、乾燥前に必要に応じて細断することができる。細断後のゲルの大きさ（最長径）は50 μm～10 cmが好ましく、更に好ましくは100 μm～2 cm、特に好ましくは1 mm～1 cmである。この範囲であると、乾燥工程での乾燥性が更に良好となる。

10

#### 【0032】

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

#### 【0033】

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

#### 【0034】

含水ゲルの溶媒（水を含む。）を留去し、乾燥する方法としては、80～230の温度の熱風で留去（乾燥）する方法、100～230に加熱されたドラムドライヤー等による薄膜乾燥法、（加熱）減圧乾燥法、凍結乾燥法、赤外線による乾燥法、デカンテーション及び濾過等が適用できる。

20

#### 【0035】

含水ゲルを乾燥して架橋重合体（A）を得た後、更に粉碎することができる。粉碎方法については、特に限定はなく、通常細断装置（例えば、ハンマー式粉碎機、衝撃式粉碎機、ロール式粉碎機及びジェット気流式粉碎機）等が使用できる。粉碎された架橋重合体は、必要によりふるい分け等により粒度調整できる。

#### 【0036】

必要によりふるい分けした場合の架橋重合体（A）の重量平均粒子径（μm）は、100～800が好ましく、更に好ましくは200～700、次に好ましくは250～600、特に好ましくは300～500、最も好ましくは350～450である。この範囲であると、吸収性能が更に良好となる。

30

#### 【0037】

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

40

#### 【0038】

また、粉碎した場合、粉碎後の架橋重合体（A）に含まれる微粒子の含有量は少ないほど吸収性能が良好となるため、架橋重合体（A）の合計重量に占める106 μm以下（好ましくは150 μm以下）の微粒子の含有率（重量%）は3以下が好ましく、更に好ましく

50

は1以下である。微粒子の含有量は、上記の重量平均粒子径を求める際に作成するグラフを用いて求めることができる。

【0039】

粉碎した場合、粉碎後の架橋重合体(A)の形状については特に限定はなく、不定形破砕状、リン片状、パール状及び米粒状等が挙げられる。これらのうち、紙おむつ用途等での繊維状物とのからみが良く、繊維状物からの脱落の心配がないという観点から、不定形破砕状が好ましい。

【0040】

なお、架橋重合体(A)は、その性能を損なわない範囲で残留溶媒や残存架橋成分等の他の成分を多少含んでも良い。

10

【0041】

本発明の吸水性樹脂組成物は、架橋重合体(A)の表面が表面架橋剤(d)により架橋された構造を有することが好ましい。架橋重合体(A)の表面を架橋することにより吸水性樹脂組成物のゲル強度を向上させることができ、吸水性樹脂組成物の望ましい保水量と荷重下における吸収量とを満足させることができる。表面架橋剤(d)としては、公知(特開昭59-189103号公報に記載の多価グリシジル化合物、多価アミン、多価アジリジン化合物及び多価イソシアネート化合物等、特開昭58-180233号公報及び特開昭61-16903号公報の多価アルコール、特開昭61-211305号公報及び特開昭61-252212号公報に記載のシランカップリング剤、特表平5-508425号公報に記載のアルキレンカーボネート、特開平11-240959号公報に記載の多価オキサゾリン化合物並びに特開昭51-136588号公報及び特開昭61-257235号公報に記載の多価金属等)の表面架橋剤等が使用できる。これらの表面架橋剤のうち、経済性及び吸収特性の観点から、多価グリシジル化合物、多価アルコール及び多価アミンが好ましく、更に好ましいのは多価グリシジル化合物及び多価アルコール、特に好ましいのは多価グリシジル化合物、最も好ましいのはエチレングリコールジグリシジルエーテルである。表面架橋剤は1種を単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

20

【0042】

表面架橋をする場合、表面架橋剤(d)の使用量(重量%)は、表面架橋剤の種類、架橋させる条件、目標とする性能等により種々変化させることができるため特に限定はないが、吸収特性の観点等から、吸水性樹脂100重量部に対して、0.001~3が好ましく、更に好ましくは0.005~2、特に好ましくは0.01~1.5である。

30

【0043】

架橋重合体(A)の表面架橋は、架橋重合体(A)と表面架橋剤(d)とを混合し、必要に応じて加熱することで行うことができる。架橋重合体(A)と表面架橋剤(d)との混合方法としては、円筒型混合機、スクリュウ型混合機、スクリュウ型押出機、タービュライザー、ナウター型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、V型混合機、ミンチ混合機、リボン型混合機、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、コニカルブレンダー及びロールミキサー等の混合装置を用いて架橋重合体(A)と表面架橋剤(d)とを均一混合する方法が挙げられる。この際、表面架橋剤(d)は、水及び/又は任意の溶剤で希釈して使用しても良い。

40

【0044】

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

【0045】

架橋重合体(A)と表面架橋剤(d)とを混合した後、通常、加熱処理を行う。加熱温度は、樹脂粒子の耐壊れ性の観点から好ましくは100~180、更に好ましくは110~175、特に好ましくは120~170である。180以下の加熱であれば蒸気を利用した間接加熱が可能であり設備上有利であり、100未満の加熱温度では吸収性能が悪くなる場合がある。また、加熱時間は加熱温度により適宜設定することができるが

50

、吸収性能の観点から、好ましくは5～60分、更に好ましくは10～40分である。表面架橋して得られる吸水性樹脂を、最初に用いた表面架橋剤と同種又は異種の表面架橋剤を用いて、更に表面架橋することも可能である。

【0046】

架橋重合体(A)の表面を表面架橋剤(d)により架橋した後、必要により篩別して粒度調整される。得られた粒子の平均粒径は、好ましくは100～600 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは200～500 $\mu\text{m}$ である。微粒子の含有量は少ない方が好ましく、100 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有量は3重量%以下であることが好ましく、150 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有量が3重量%以下であることが更に好ましい。

【0047】

第一の本発明において、架橋重合体(A)の表面架橋剤(d)により表面架橋する場合、後記の架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(c)との混合の前に表面架橋を行っても、後記の架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(c)との混合と同時に表面架橋を行っても、後記の架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(c)との混合後に表面架橋を行っても良いが、吸水性樹脂組成物の加圧下での吸収性能の観点から、表面架橋剤(d)による架橋重合体(A)の表面架橋は架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(c)と混合する前に行われることが好ましい。

【0048】

第二の本発明において、架橋重合体(A)の表面架橋剤(d)により表面架橋する場合、後記の架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(B)との混合の前に表面架橋を行っても、後記の架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(B)との混合と同時に表面架橋を行っても、後記の架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(B)との混合後に表面架橋を行っても良いが、吸水性樹脂組成物の加圧下での吸収性能の観点から、表面架橋剤(d)による架橋重合体(A)の表面架橋は架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(B)と混合する前に行われることが好ましい。

【0049】

本発明の吸水性樹脂組成物において、架橋重合体(A)は、更に疎水性物質で処理してもよく、疎水性物質で処理する方法としては、特開2013-231199等に記載の方法を利用出来る。

【0050】

第一の本発明の吸水性樹脂組成物は、数平均分子量が100万以上であるカチオン性有機ポリマー(c)を含む。カチオン性有機ポリマー(c)としては、カチオン性基(アミノ基、アンモニオ基、イミノ基、イミニウム基、ホスフィノ基、ホスホニウム基及びスルホニウム基等)を有する有機ポリマーを用いることができ、合成のし易さ等の観点から、カチオン性基としてアミノ基及び/又はアンモニオ基を有するポリマーであることが好ましい。

【0051】

アミノ基及び/又はアンモニオ基を有するポリマーにおいて、アミノ基を有するカチオン性有機ポリマーは、アミノ基を有する単量体を重合することで得ることができ、アンモニオ基を含有するカチオン性有機ポリマー(c)は、アンモニオ基を有する単量体を重合する方法、アミノ基を有するカチオン性有機ポリマーと求電子試薬とを反応させる方法及びアミノ基を有する単量体と求電子試薬とを反応させた後に重合する方法で得ることができる。アミノ基及びアンモニオ基を有するポリマーはこれらの方法を組み合わせて得ることができる。

求電子試薬としては、後述の化合物を用いることができる。これら求電子試薬は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

【0052】

カチオン性有機ポリマー(c)としては、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、ポリ(N-アルキルアリルアミン)、ポリ(アルキルジアリルアミン)、モノアリルアミン-ジアリルアミン共重合体、N-アルキルアリルアミン-モノアリルアミン共重合体、モノ

10

20

30

40

50

アリルアミン - ジアルキルジアリルアンモニウム塩・共重合体、ジアリルアミン - ジアルキルジアリルアンモニウム塩・共重合体、ポリアミノエチル(メタ)アクリレート、ポリジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ポリジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ポリジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド、アルキルアミノエチル(メタ)アクリレート4級塩の単独重合体、アルキルアミノエチル(メタ)アクリレート4級塩 - アクリルアミド・共重合体、直鎖状ポリエチレンイミン、分岐鎖状ポリエチレンイミン、ポリエチレンポリアミン、ポリプロピレンポリアミン、ポリアミドポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリビニルアミン、ポリアミドポリアミン・エピクロロヒドリン樹脂及びポリアミジン等が挙げられる。また、ポリアクリルアミド又はポリメタクリルアミドに、ホルムアルデヒドとジエチルアミンとを反応させてなるアミノ化された変性体等も挙げられる。

10

## 【0053】

アミノ基及び/又はアンモニオ基を有するカチオン性有機ポリマー(c)は、アミノ基を有する単量体及び/又はアンモニオ基を有する単量体を公知の重合方法(等に記載の方法等)で重合することで得ることができ、高分子凝集剤及び染料固着剤として市場から入手できる。

## 【0054】

カチオン性有機ポリマー(c)は、強酸の共役塩基であるアニオンとの塩の形態であってよい。上記強酸としては、無機酸、有機酸が挙げられる。前記無機酸及び前記有機酸のなかでも分子量が30~300である強酸が好ましく、好ましい強酸としては、塩酸(分子量:36、pKa:-7)、臭化水素酸(分子量:81、pKa:-9)、ヨウ化水素酸(分子量:128、pKa:-10)、硫酸(分子量:98、pKa:-10)、硝酸(分子量:63、pKa:-1.5)、過塩素酸(分子量:100、pKa:-10)、テトラフルオロオロウ酸(分子量:88、pKa:-4.9)、ヘキサフルオロリン酸(分子量:146、pKa:-20)、トリフルオロ酢酸(分子量:114、pKa:0.2)、メタンスルホン酸(分子量:96、pKa:-1.9)、パラトルエンスルホン酸(分子量:172、pKa=-2.8)、トリフルオロメタンスルホン酸(分子量:150、pKa:-13)、カンファースルホン酸(分子量:232、pKa:-1.2)等が挙げられる。

20

## 【0055】

カチオン性有機ポリマー(c)が有するカチオン性基が塩を形成している場合、酸性化合物との塩の形成方法は、例えば、カチオン性有機ポリマー(c)に含まれるアミノ基と求電子試薬{有機ハロゲン化物(塩化メチル、塩化エチル、臭化メチル及び臭化エチル等)、ジアルキルカーボネート(ジメチルカーボネート及びジエチルカーボネート等)及び硫酸エステル(ジメチル硫酸及びジエチル硫酸等)等}と反応させても良いし、アミノ基又はアンモニオ基を酸性化合物で中和しても良い。塩の形成は、アミノ基又はアンモニオ基を有する単量体を塩にして重合することもできる。

30

アミノ基と求電子試薬との反応は、アミノ基含有モノマー又はポリマーと求電子試薬を、水又は任意の溶剤の存在下で混合し、必要に応じて加熱することで行うことができ、アミノ基又はアンモニオ基の酸性化合物による中和は、アミノ又はアンモニオ基含有モノマー又はポリマーと酸性化合物を、水又は任意の溶剤の存在下で混合することで行うことができる。

40

## 【0056】

カチオン性有機ポリマー(c)は、数平均分子量が100万以上であり、好ましくは100万~2000万であり、更に好ましくは110万~1000万である。数平均分子量が100万より小さいと吸水性樹脂組成物の通液性及びゲルのブロッキング性が悪化し好ましくない。

カチオン性有機ポリマー(c)の数平均分子量は、例えば、多角度光散乱検出器(昭光サイエンティフィック(株)製DAWN HELEOS II)を備えたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(アジレント・テクノロジー(株)製、1200シリーズ)(以下

50

、GPC-MALSと略記する)を使用し、溶剤として0.5M酢酸と0.2M硝酸ナトリウムを含む水溶液を用い、サンプル濃度は0.2重量%とし、カラム固定相にはポリマー系充填剤(昭光サイエンティフィック(株)製OHpak SB-806MHQ)を用い、カラム温度は40℃として測定される。

【0057】

カチオン性有機ポリマー(c)としては、得られる吸水性樹脂組成物の通液性を高められる点で、アンモニオ基を有するポリマーが好ましく、アンモニオ基は強酸の共役塩基との塩であることが更に好ましく、分子量30~300の強酸の共役塩基との塩であることが特に好ましい。

【0058】

第一の本発明の吸水性樹脂は、架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(c)とを混合することで得ることができる。混合方法としては、円筒型混合機、スクリュウ型混合機、スクリュウ型押出機、タービュライザー、ナウター型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、V型混合機、ミンチ混合機、リボン型混合機、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、コニカルブレンダー及びロールミキサー等の公知の混合装置を用いて均一混合する方法が挙げられる。

【0059】

架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(c)との混合は、攪拌下の架橋重合体(A)にカチオン性有機ポリマー(c)を加えることが好ましい。加えられるカチオン性有機ポリマー(c)は、水及び/又は溶剤と同時に添加しても良い。

カチオン性有機ポリマー(c)を水及び/又は溶剤と同時に添加する場合、カチオン性有機ポリマー(c)を水及び/若しくは溶剤に溶解した溶液又はカチオン性有機ポリマー(c)を水及び/若しくは溶剤に分散した分散体を添加することが好ましく、作業性等の観点から分散体を添加することが更に好ましい。溶液又は分散体を添加する場合、噴霧又は滴下して添加することが好ましい。

【0060】

カチオン性有機ポリマー(c)を分散体として添加する場合、吸水性樹脂組成物のブロッキングを抑制できる等の点で、カチオン性有機ポリマー(c)を疎水性溶媒に分散した油中分散体であることが好ましい。

カチオン性有機ポリマー(c)が疎水性溶媒に分散した油中分散体である場合、分散体に含まれるカチオン性有機ポリマー(c)の含有量は、疎水性溶媒とカチオン性有機ポリマー(c)を含む分散液の合計重量に対して5~70重量%が好ましく、更に好ましくは10~60重量%である。

疎水性溶媒中に分散するカチオン性有機ポリマー(c)の分散粒子径は体積平均粒子径が0.1nm~1mmであることが好ましく、更に好ましくは1nm~100μmである。カチオン性有機ポリマー(c)の体積平均粒子径は、例えば、レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置(例えば、LA-950及びSZ-100;いずれも堀場製作所製)を用いる動的光散乱法により測定される。

【0061】

疎水性溶媒を用いたカチオン性有機ポリマー(c)の油中分散体は、カチオン性有機ポリマー(c)を分散媒中でホモジナイザー及びディゾルバー等の公知の分散機を用いて機械的混合する方法及びカチオン性有機ポリマー(c)の構成成分となるモノマーを分散媒中で乳化重合又は懸濁重合する方法等の公知の方法で行うことができる。

なお分散体には、必要に応じて任意の分散剤及び安定化剤等の添加剤が含まれていても良い。

【0062】

カチオン性有機ポリマー(c)を分散媒中で機械的に混合する場合、ガラス転移温度以上に加熱し溶融したカチオン性有機ポリマー(c)を攪拌下の分散媒に投入して機械的に混合する方法、カチオン性有機ポリマー(c)のガラス転移温度以上に加熱した分散媒にカチオン性有機ポリマー(c)を混合してカチオン性有機ポリマー(c)を溶融し、攪拌混

10

20

30

40

50

合しながら徐々にガラス転移温度以下に冷却する方法及びカチオン性有機ポリマー（c）の溶液を貧溶媒である分散媒の攪拌下に混合する方法等により行うことができる。

【0063】

カチオン性有機ポリマー（c）の構成成分となるモノマーを分散媒中で乳化重合又は懸濁重合する場合、乳化重合及び懸濁重合は特公昭54-37986号公報、特公昭52-39417号公報等に記載の公知の方法で行うことができる。

【0064】

架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（c）を混合する際の温度は特に限定されないが、10～150 が好ましく、更に好ましくは20～100、特に好ましくは25～80 である。

10

【0065】

架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（c）を混合した後、更に加熱処理を行ってもよい。加熱温度は、樹脂粒子の耐壊れ性の観点から好ましくは25～180、更に好ましくは30～175、特に好ましくは35～170 である。180 以下の加熱であれば蒸気を利用した間接加熱が可能であり設備上有利である。また、加熱を行わない場合、併用する水及び溶剤が吸水性樹脂中に過剰に残存することとなり、吸収性能が悪くなる場合がある。

架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（c）との混合後に加熱する場合、加熱時間は加熱温度により適宜設定することができるが、吸収性能の観点から、好ましくは5～60分、更に好ましくは10～40分である。架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（c）とを混合して得られる吸水性樹脂を、最初に用いたカチオン性有機ポリマーと同種又は異種のカチオン性有機ポリマーを用いて、更に表面処理することも可能である。

20

【0066】

第一の本発明の吸水性樹脂組成物は、架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（c）との混合後に、篩別して粒度調整して用いても良い。粒度調整して得られた粒子の平均粒径は、好ましくは100～600 μm、更に好ましくは200～500 μmである。微粒子の含有量は少ない方が好ましく、100 μm以下の粒子の含有量は3重量%以下であることが好ましく、150 μm以下の粒子の含有量が3重量%以下であることが更に好ましい。

【0067】

第一の本発明の吸水性樹脂組成物において、カチオン性有機ポリマー（c）の含有量は、吸水性樹脂組成物の用途に応じて調整することができるが、架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（c）との合計重量に基づいて、0.01～5重量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～3重量%である。この範囲にあると吸水性樹脂組成物の通液性及びゲルの耐ブロッキング性が良好となり更に好ましい。

30

【0068】

第一の本発明の吸水性樹脂組成物は、前記架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（c）とを含み、更に多価金属塩（e）を含有しても良い。多価金属塩（e）を含有することで、吸水性樹脂組成物の耐ブロッキング性及び通液性が向上する。多価金属塩（e）としては、マグネシウム、カルシウム、ジルコニウム、アルミニウム及びチタニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属と前記の無機酸又は有機酸との塩が挙げられる。

40

【0069】

これらのうち、入手の容易性や溶解性の観点から、アルミニウムの無機酸塩及びチタニウムの無機酸塩が好ましく、更に好ましいのは硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸カリウムアルミニウム及び硫酸ナトリウムアルミニウム、特に好ましいのは硫酸アルミニウム及び硫酸ナトリウムアルミニウム、最も好ましいのは硫酸ナトリウムアルミニウムである。これらは1種を単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

【0070】

多価金属塩（e）の使用量（重量部）は、吸収性能及び耐ブロッキング性の観点から吸水性樹脂100重量部に対して、0.05～5が好ましく、更に好ましくは0.1～3、特

50

に好ましくは0.2~2である。

【0071】

吸水性樹脂組成物が更に多価金属塩(e)を含む場合、第一の本発明の吸水性樹脂組成物は、架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(c)と多価金属塩(e)とを混合することで与えることができるが、多価金属塩(e)は前記のカチオン性有機ポリマー(c)を架橋重合体(A)と混合する前に混合してもよく、吸水性樹脂組成物と混合してもよく、カチオン性有機ポリマー(c)と架橋重合体(A)とが混合されたあとに混合してもよい。また、架橋重合体(A)と多価金属塩(e)とを混合した後にカチオン性有機ポリマー(c)を混合し、更に多価金属塩(e)を混合してもよい。なかでも、吸水性樹脂組成物の加圧下での吸収性能の観点から、多価金属塩(e)はカチオン性有機ポリマー(c)と混合される前に架橋重合体(A)と混合されることが好ましい。

10

多価金属塩(e)がカチオン性有機ポリマー(c)と混合される前に架橋重合体(A)と混合される場合、多価金属塩(e)は、前記の表面架橋剤(d)での表面架橋の前、同時及び後のいずれの段階で行ってもよいが、吸水性樹脂組成物の加圧下での吸収性能の観点から、表面架橋剤(d)での表面化共と同時に混合することが好ましい。

【0072】

多価金属塩(e)の混合方法としては、前記のカチオン性有機ポリマー(c)と同様に行うことができ、混合温度も同様である。多価金属塩(e)の混合後に加熱処理を行ってもよく、その条件は前記のカチオン性有機ポリマー(c)を混合した後の加熱条件と同様であり、好ましい条件も同じである。多価金属塩(e)を含む吸水性樹脂組成物は、粒度調整して用いてもよく、調整方法はカチオン性有機ポリマー(c)を加えた後の粒度調整と同様であり、調整後の粒径も同様である。

20

【0073】

第一の本発明の吸水性樹脂組成物は、更に水不溶性無機粒子(f)を含んでも良い。水不溶性無機粒子(f)を含むことで吸水性樹脂組成物に含まれる粒子の表面が水不溶性無機粒子(f)で表面処理されることにより、吸水性樹脂組成物の耐ブロッキング性及び通液性が向上する。

【0074】

水不溶性無機粒子(f)としては、コロイダルシリカ、フュームドシリカ、クレー及びタルク等が挙げられ、入手の容易性や扱いやすさ、吸収性能の観点から、コロイダルシリカ及びシリカが好ましく、更に好ましいのはコロイダルシリカである。水不溶性無機粒子(f)は1種を単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。

30

【0075】

水不溶性無機粒子(f)の使用量(重量部)は、吸収性能の観点から吸水性樹脂100重量部に対して、0.01~5が好ましく、更に好ましくは0.05~1、特に好ましくは0.1~0.5である。

【0076】

更に水不溶性無機粒子(f)を含む場合、吸水性樹脂組成物と水不溶性無機粒子(f)とを混合することが好ましく、混合は、前記のカチオン性有機ポリマー(c)の混合と同様の方法で行うことができ、その条件も同様である。

40

【0077】

水不溶性無機粒子(f)を混合した後の吸水性樹脂組成物は、粒度調整して用いてもよく、粒度調整はカチオン性有機ポリマー(c)を混合して後に行う粒度調整と同様に行うことができ、粒度調整後の粒径も同様である。

【0078】

第一の本発明の吸水性樹脂組成物は、必要に応じて、添加剤(例えば、公知(特開2003-225565号及び特開2006-131767号等に記載)の防腐剤、防かび剤、抗菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、着色剤、芳香剤、消臭剤、通液性向上剤及び有機質繊維状物等)を含むこともできる。これらの添加剤を含有させる場合、添加剤の含有量(重量%)は、架橋重合体(A)の重量に基づいて、0.001~10が好ましく、更に好

50

ましくは0.01~5、特に好ましくは0.05~1、最も好ましくは0.1~0.5である。

【0079】

第一の本発明の製造方法は、水溶性ビニルモノマー(a1)及び/又は加水分解により水溶性ビニルモノマー(a1)となるビニルモノマー(a2)並びに架橋剤(b)を必須構成単位とする架橋重合体(A)と数平均分子量が100万以上であるカチオン性有機ポリマー(c)の油中分散体とを混合する工程を含む。

【0080】

水溶性ビニルモノマー(a1)、加水分解により水溶性ビニルモノマー(a1)となるビニルモノマー(a2)、架橋剤(b)、架橋重合体(A)並びにカチオン性有機ポリマー(c)及びその油中分散体は前記と同じものを用いることができ、好ましいものも同じである。

10

【0081】

架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(c)の油中分散体とを混合する工程は、架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(c)の油中分散体とを前記の公知の混合装置を用いて混合することで行うことができる。混合時の温度は、10~150が好ましく、更に好ましくは20~100、特に好ましくは25~80である。

【0082】

第一の本発明の製造方法で得られる吸水性樹脂組成物の見掛け密度(g/ml)は、0.50~0.80が好ましく、更に好ましくは0.52~0.75、特に好ましくは0.54~0.70である。この範囲であると、吸収性物品の耐カブレ性が更に良好となる。吸水性樹脂組成物の見掛け密度は、JIS K7365:1999に準拠して、25で測定される。

20

【0083】

第二の本発明の吸水性樹脂組成物は、カチオン性有機ポリマー(B)を含む。カチオン性有機ポリマー(B)は、-NH<sub>2</sub>基、-NH<sub>2</sub>基のモノアルキル(炭素数1~4)置換基(すなわち-NH<sub>2</sub>基の水素原子の一つをアルキル基で置換した基)及び-NH<sub>2</sub>基のジアルキル(炭素数1~4)置換基(すなわち-NH<sub>2</sub>基の二つの水素原子をアルキル基で置換した基)からなる群から選ばれる少なくとも1種のアミノ基(am)(本発明においては置換又は無置換の-NH<sub>2</sub>基を以下単にアミノ基(am)ともいう)の塩であるカチオン性基を有する。アミノ基(am)としては、具体的には、例えば、-NH<sub>2</sub>基、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、n-ブチルアミノ基、1-メチルプロピルアミノ基、2-メチルプロピルアミノ基、ターシャリーブチルアミノ基、ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基及びジブチルアミノ基等が挙げられる。

30

アミノ基(am)の塩としては、前記のアミノ基(am)を酸(好ましくはルイス酸及びブレンステッド酸)で中和した基が挙げられる。

【0084】

前記のアミノ基(am)を中和する酸のうち、ルイス酸としては、三フッ化ホウ素や塩化アルミニウム等のハロゲン化典型元素化合物類及びスカンジウムトリフラート等の典型元素含有トリフラート類が挙げられ、ブレンステッド酸としては、無機酸及び有機酸等が挙げられる。

40

無機酸としては、オキソ酸(過塩素酸、硝酸、硫酸、リン酸、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロリン酸及びホウ酸等)及びハロゲン化水素(フッ化水素、塩化水素酸、臭化水素酸及びシアン化水素酸等)等が挙げられ、有機酸としては、有機カルボン酸(酢酸及びトリフルオロ酢酸等)及び有機スルホン酸{脂肪族スルホン酸(メタンスルホン酸及びトリフルオロメタンスルホン酸等)、脂環式スルホン酸(カンファースルホン酸等)及び芳香族スルホン酸(パラトルエンスルホン酸等)等}が挙げられる。

なかでもブレンステッド酸であることが好ましい。

【0085】

また、前記アミノ基(am)を中和する酸としては、分子量が30~300である強酸が

50

好ましく、分子量が35～200である強酸が好ましい。なお、本発明において強酸とは、 $pK_a$ が1以下（好ましくは0以下）（水溶液、25℃）である酸を意味する。

【0086】

前記強酸としては、塩酸（分子量：36、 $pK_a$ ：-7）、臭化水素酸（分子量：81、 $pK_a$ ：-9）、ヨウ化水素酸（分子量：128、 $pK_a$ ：-10）、硫酸（分子量：98、 $pK_a$ ：-10）、硝酸（分子量：63、 $pK_a$ ：-1.5）、過塩素酸（分子量：100、 $pK_a$ ：-10）、テトラフルオロホウ酸（分子量：88、 $pK_a$ ：-4.9）、ヘキサフルオロリン酸（分子量：146、 $pK_a$ ：-20）、トリフルオロ酢酸（分子量：114、 $pK_a$ ：0.2）、メタンスルホン酸（分子量：96、 $pK_a$ ：-1.9）、パラトルエンスルホン酸（分子量：172、 $pK_a$ ：-2.8）、トリフルオロメタンスルホン酸（分子量：150、 $pK_a$ ：-13）及びカンファースルホン酸（分子量：232、 $pK_a$ ：-1.2）が好ましく、塩酸（分子量：36、 $pK_a$ ：-7）、硫酸（分子量：98、 $pK_a$ ：-10）、メタンスルホン酸（分子量：96、 $pK_a$ ：-1.9）が更に好ましい。

【0087】

第二の本発明の吸水性樹脂組成物に用いるカチオン性有機ポリマー（B）は前記アミノ基（am）を有するカチオン性単量体及び/または前記アミノ基（am）の塩を有するカチオン性単量体を必須成分とする単量体組成物の重合体又はその塩である。カチオン性有機ポリマー（B）は、前記アミノ基（am）の塩であるカチオン性基を有するかぎり、単量体組成物の重合体であってもよく又は単量体組成物の重合体の塩であってもよい。例えば、前記単量体組成物が、前記アミノ基（am）の塩を有するカチオン性単量体を必須成分とする単量体組成物である場合、ポリマー（B）はこの単量体組成物の重合体であってもよく、一方、前記単量体組成物が前記アミノ基（am）を有するカチオン性単量体を必須成分とする単量体組成物である場合、ポリマー（B）はこの単量体組成物の重合体の塩であってもよい。また、例えば、前記単量体組成物が、前記アミノ基（am）を有するカチオン性単量体及びアミノ基（am）の塩を有するカチオン性単量体を成分とする単量体組成物である場合、ポリマー（B）はこの単量体組成物の重合体又はその塩であってもよい。ポリマー（B）のカチオン性基は、前記カチオン性単量体が前記アミノ基（am）を有する場合はその塩であり、及び/又は前記カチオン性単量体が前記アミノ基（am）の塩を有する場合は当該塩である。

【0088】

カチオン性単量体としては、例えば、 $-NH_2$ 基含有基（例えば、アミノアルキル（炭素数1～4）基）、 $-NH_2$ 基のモノアルキル（炭素数1～4）置換基（例えば、アルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数1～4）基）及びジアルキル（炭素数1～4）置換基（例えば、ジアルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数1～4）基）からなる群から選ばれる少なくとも1種のアミノ基（am）を有するカチオン性単量体が挙げられ、より具体的には例えば、アミノ基（am）含有（メタ）アクリレート、アミノ基（am）含有（メタ）アクリル酸アミド及びアミノ基（am）含有ビニル化合物等が挙げられる。

アミノ基（am）含有（メタ）アクリレートとしては、アミノアルキル（炭素数1～4）（メタ）アクリレート（アミノエチル（メタ）アクリレート及びアミノプロピル（メタ）アクリレート等）、アルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数1～4）（メタ）アクリレート（メチルアミノエチル（メタ）アクリレート、エチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ターシャリーブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、メチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、エチルアミノプロピル（メタ）アクリレート及びターシャリーブチルアミノエチル（メタ）アクリレート等）及びジアルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数1～4）（メタ）アクリレート（ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジブチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート及びジブチルアミノプロピル（メタ）アクリレート等）等が挙げら

れ、アミノ基 ( a m ) 含有 ( メタ ) アクリルアミドとしては、アミノアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) ( メタ ) アクリルアミド ( アミノエチル ( メタ ) アクリルアミド及びアミノプロピル ( メタ ) アクリルアミド等 ) 、アルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) アミノアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) ( メタ ) アクリルアミド ( メチルアミノエチル ( メタ ) アクリルアミド、エチルアミノエチル ( メタ ) アクリルアミド、ターシャリーブチルアミノエチル ( メタ ) アクリルアミド、メチルアミノプロピル ( メタ ) アクリルアミド、エチルアミノプロピル ( メタ ) アクリルアミド及びターシャリーブチルアミノエチル ( メタ ) アクリルアミド等 ) 及びジアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) アミノアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) ( メタ ) アクリルアミド ( ジメチルアミノエチル ( メタ ) アクリルアミド、ジエチルアミノエチル ( メタ ) アクリルアミド、ジブチルアミノエチル ( メタ ) アクリルアミド、ジメチルアミノプロピル ( メタ ) アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル ( メタ ) アクリルアミド及びジブチルアミノプロピル ( メタ ) アクリルアミド等 ) 等が挙げられ、アミノ基 ( a m ) 含有ビニル化合物としては p - アミノスチレン、2 - ビニルピリジン、ビニルアニリン及び ( メタ ) アリルアミン等が挙げられる。

10

これらのカチオン性単量体は、1種単独で使用してもよく、また2種以上を組み合わせ使用してもよい。

カチオン性単量体としては、なかでも前記のアミノ基 ( a m ) 含有 ( メタ ) アクリレート及び前記のアミノ基 ( a m ) 含有 ( メタ ) アクリルアミドのうち、アミノアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) ( メタ ) アクリレート、アルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) アミノアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) ( メタ ) アクリレート、ジアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) アミノアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) ( メタ ) アクリレート、アミノアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) ( メタ ) アクリルアミド、アルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) アミノアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) ( メタ ) アクリルアミド及びジアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) アミノアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) ( メタ ) アクリルアミドが好ましく、アミノエチル ( メタ ) アクリレート及び N , N - ジメチルアミノエチル ( メタ ) アクリレートが更に好ましい。

20

#### 【 0 0 8 9 】

カチオン性有機ポリマー ( B ) が、- N H <sub>2</sub> 基、- N H <sub>2</sub> 基のモノアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) 置換基及び - N H <sub>2</sub> 基のジアルキル ( 炭素数 1 ~ 4 ) 置換基からなる群から選ばれる少なくとも1種のアミノ基 ( a m ) の塩を有するカチオン性単量体を必須構成成分とする単量体組成物を重合してなる場合、カチオン性単量体としては、前記のアミノ基 ( a m ) を有する単量体の塩が挙げられ、前記アミノ基 ( a m ) を有するカチオン性単量体を前記のルイス酸又は前記のブレンステッド酸で中和した塩が挙げられる。

30

#### 【 0 0 9 0 】

前記カチオン性単量体と共に前記単量体組成物を構成する単量体としては、前記の水溶性ビニルモノマー ( a 1 ) 、前記の共重合可能なその他のビニルモノマー ( a 3 ) 及び前記加水分解性ビニルモノマー ( a 2 ) と同じものが挙げられ、なかでも ( メタ ) アクリル酸 ( 塩 ) 及び ( メタ ) アクリルアミドが好ましい。

#### 【 0 0 9 1 】

カチオン性有機ポリマー ( B ) の原料である前記単量体組成物に含まれる前記カチオン性単量体の割合は、単量体組成物に含まれる単量体の合計モル数に基づいて50モル%以上であり、吸水性樹脂の耐ブロッキング性の観点から60モル%以上が好ましい。

40

#### 【 0 0 9 2 】

前記カチオン性有機ポリマー ( B ) は、アミノ基 ( a m ) を有するカチオン性単量体及び / 又はアミノ基 ( a m ) の塩を有するカチオン性単量体を含む単量体組成物を公知の重合方法で重合することで得ることができるほか、高分子凝集剤及び染料固着剤として市場からも入手することもできる。

カチオン性単量体を含む単量体組成物を重合する公知の方法としては、有機溶剤及び / 又は水を用いた乳化重合法、懸濁重合法及び溶液重合する方法が挙げられ、なかでも水溶液重合法の場合、モノマー濃度が通常10 ~ 80重量%となるような単量体組成物の水溶液を不活性ガス雰囲気下で、公知の重合触媒 { たとえば過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウ

50

ム等の過硫酸塩；ベンゾイルパーオキシド等の有機過酸化物；2,2-アゾビス（アミノプロパン）ハイドロクロライド、アゾビスシアノバレリン酸等のアゾ系化合物；レドックス触媒（H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>及び過硫酸カリウム等の過酸化物と重亜硫酸ソーダ及び硫酸第一鉄などの還元剤との組合せ）などを加えて20～100程度で数時間重合を行う方法が挙げられる。

【0093】

前記単量体組成物が、カチオン性単量体としてアミノ基（am）を有するカチオン性単量体を含む場合、カチオン性有機ポリマー（B）は、単量体組成物を重合して得られた重合体の塩として、該重合体を更に前記のルイス酸又は前記プレンステッド酸で中和して得ることができる。

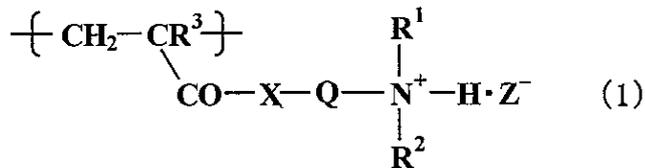
ルイス酸又はプレンステッド酸による中和は、単量体組成物を前記の方法で重合して得られた重合体と酸とを公知の方法で混合することで行うことができ、重合体と酸との混合は重合体を含む水溶液中で行う方法が好ましい。

【0094】

前記カチオン性有機ポリマー（B）は、下記一般式（1）で表される構造単位を有することが好ましい。

【0095】

【化1】



【0096】

一般式（1）中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基及びターシャリーブチル基等が挙げられ、吸収性能等の観点から水素原子またはメチル基が好ましい。R<sup>3</sup>は水素原子またはメチル基であり、単量体組成物の重合性等の観点からメチル基が好ましい。

【0097】

Qは炭素数1～4のアルキレン基であり、メチレン基、エチレン基、1,2-プロピレン基、1,3-プロピレン基及び1,4-ブチレン等が挙げられ、単量体組成物の重合性等の観点からエチレン基が好ましい。

Xは酸素原子またはイミノ基であり、好ましくは酸素原子である。

Z<sup>-</sup>はプレンステッド酸の共役塩基を表し、プレンステッド酸としては、前記のプレンステッド酸と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

【0098】

一般式（1）で表される構造単位は、前記のアミノアルキル（炭素数1～4）（メタ）アクリレート、アルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数1～4）（メタ）アクリレート、ジアルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数1～4）（メタ）アクリレート、アミノアルキル（炭素数1～4）（メタ）アクリルアミド、アルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数1～4）（メタ）アクリルアミド及びジアルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数1～4）（メタ）アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオン性単量体由来する構成単位である。

【0099】

一般式（1）で表される構造単位を有するカチオン性有機ポリマー（B）は、前記のアミノアルキル（炭素数1～4）（メタ）アクリレート、アルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数1～4）（メタ）アクリレート、ジアルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数1～4）（メタ）アクリレート、アミノアルキル（炭素数1～4）（メタ）アクリルアミド、アルキル（炭素数1～4）アミノアルキル（炭素数1～4）（メタ）ア

10

20

30

40

50

クリルアミド及びジアルキル(炭素数1~4)アミノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオン性単量体を含む単量体組成物を重合する方法、前記のアミノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリレート、アルキル(炭素数1~4)アミノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリレート、ジアルキル(炭素数1~4)アミノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリレート、アミノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリルアミド、アルキル(炭素数1~4)アミノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリルアミド及びジアルキル(炭素数1~4)アミノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオン性単量体とプレンステッド酸との中和塩を含む単量体組成物を重合する方法又は前記のアミノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリレート、アルキル(炭素数1~4)アミノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリレート、ジアルキル(炭素数1~4)アミノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリレート、アミノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリルアミド、アルキル(炭素数1~4)アミノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリルアミド及びジアルキル(炭素数1~4)アミノアルキル(炭素数1~4)(メタ)アクリルアミドからなる群から選ばれる少なくとも1種のカチオン性単量体を含む単量体組成物を重合して得られた重合体を更にプレンステッド酸と中和する方法等を得ることができる。

10

#### 【0100】

カチオン性有機ポリマー(B)は、数平均分子量が1万以上であることが好ましく、より好ましくは2万~1000万であり、さらに好ましくは3万~500万であり、一層好ましくは5万~90万であり、もっとも好ましくは10万~80万である。数平均分子量が1万より小さいと吸水性樹脂組成物の通液性及びゲルのブロッキング性が悪化し好ましくない。カチオン性有機ポリマー(B)の数平均分子量は、例えば、多角度光散乱検出器(昭光サイエンティフィック(株)製DAWN HELEOS II)を備えたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(アジレント・テクノロジー(株)製、1200シリーズ)(以下、GPC-MALSと略記する)を使用し、溶剤として0.5M酢酸と0.2M硝酸ナトリウムを含む水溶液を用い、サンプル濃度は0.2重量%とし、カラム固定相にはポリマー系充填剤(昭光サイエンティフィック(株)製OHpak SB-806MHQ)を用い、カラム温度は40℃として測定される。この測定条件は例示として挙げるもので、これに限定されるものではない。

20

30

#### 【0101】

第二の本発明の吸水性樹脂は、架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(B)とを混合することで得ることができる。混合方法としては、円筒型混合機、スクリュウ型混合機、スクリュウ型押出機、タービュライザー、ナウター型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、V型混合機、ミンチ混合機、リボン型混合機、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、コニカルブレンダー及びロールミキサー等の公知の混合装置を用いて均一混合する方法が挙げられる。

#### 【0102】

架橋重合体(A)とカチオン性有機ポリマー(B)との混合は、架橋重合体(A)の攪拌下にカチオン性有機ポリマー(B)を加えることが好ましい。加えられるカチオン性有機ポリマー(B)は、水及び/又は溶剤と同時に添加しても良い。カチオン性有機ポリマー(B)を水及び/又は溶剤と同時に添加する場合、カチオン性有機ポリマー(B)を水及び/若しくは溶剤に溶解した溶液又はカチオン性有機ポリマー(B)を水及び/若しくは溶剤に分散した分散体を添加することができ、作業性等の観点から溶液を添加することが好ましく、水に溶解した溶液を添加することが更に好ましい。溶液又は分散体を添加する場合、噴霧又は滴下して添加することが好ましい。

40

#### 【0103】

カチオン性有機ポリマー(B)を水に溶解した水溶液を用いる場合、水溶液に含まれるカチオン性有機ポリマー(B)の含有量は、水溶液の合計重量に対して5~70重量%が好ましく、更に好ましくは10~60重量%である。

50

## 【0104】

カチオン性有機ポリマー（B）を水に溶解した水溶液は、前記の単量体組成物を水中で重合した後に得られる水溶液を用いても良く、カチオン性有機ポリマー（B）を、例えば、インペラー式攪拌装置の付属した混合容器を用いて水に溶解する方法等の方法で水に溶解して得られる水溶液を用いても良い。

なお水溶液には、必要に応じて任意の安定化剤等の添加剤が含まれていても良い。安定化剤としては、例えば、市販のキレート剤〔ジエチレントリアミン（塩）、トリエチレンテトラミン（塩）、エチレンジアミン四酢酸（塩）、クエン酸（塩）、酒石酸（塩）及びリンゴ酸（塩）等〕、市販の無機還元剤〔亜硫酸（塩）、亜硫酸水素（塩）、亜リン酸（塩）及び次亜リン酸（塩）等〕、市販のpH調整剤〔リン酸（塩）、ホウ酸（塩）、アルカリ金属（塩）及びアルカリ土類金属（塩）等〕、市販の酸化防止剤〔ビタミンC（アスコルビン酸）、ビタミンE（トコフェロール）、ジブチルヒドロキシトルエン（BHTともいう）、ブチルヒドロキシアニソール（BHAともいう）、エリソルビン酸ナトリウム、没食子酸プロピル及び亜硫酸ナトリウム等〕が挙げられる。

10

## 【0105】

架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（B）を混合する際の温度は特に限定されないが、10～150が好ましく、更に好ましくは20～100、特に好ましくは25～80である。

## 【0106】

架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（B）を混合した後、更に加熱処理を行ってもよい。加熱温度は、樹脂粒子の耐壊れ性の観点から好ましくは25～180、更に好ましくは30～175、特に好ましくは35～170である。180以下の加熱であれば蒸気を利用した間接加熱が可能であり設備上有利である。また、加熱を行わない場合、併用する水及び溶剤が吸水性樹脂中に過剰に残存することとなり、吸収性能が悪くなる場合がある。吸水性樹脂中に残存する水、溶剤の量としては、吸水性樹脂100重量部あたり、1～10重量部が好ましい。吸水性樹脂中に残存する水、溶剤の量は、JIS K 0067-1992（化学製品の減量及び残分試験法）に準拠し、加熱減量法により得ることができる。

20

架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（B）との混合後に加熱する場合、加熱時間は加熱温度により適宜設定することができるが、吸収性能の観点から、好ましくは5～60分、更に好ましくは10～40分である。架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（B）とを混合して得られる吸水性樹脂を、最初に用いたカチオン性有機ポリマーと同種又は異種のカチオン性有機ポリマーを用いて、更に表面処理することも可能である。

30

## 【0107】

第二の本発明の吸水性樹脂組成物は、架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（B）との混合後に、篩別して粒度調整して用いても良い。粒度調整して得られた粒子の平均粒径は、好ましくは100～600 $\mu\text{m}$ 、更に好ましくは200～500 $\mu\text{m}$ である。微粒子の含有量は少ない方が好ましく、100 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有量は3重量%以下であることが好ましく、150 $\mu\text{m}$ 以下の粒子の含有量が3重量%以下であることが更に好ましい。

40

## 【0108】

第二の本発明の吸水性樹脂組成物において、カチオン性有機ポリマー（B）の含有量は、吸水性樹脂組成物の用途に応じて調整することができるが、本発明の吸水性樹脂組成物に含まれるカチオン性有機ポリマー（B）の含有率は、架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（B）との合計重量に基づいて、0.01～5重量%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～3重量%である。この範囲にあると吸水性樹脂組成物の通液性及びゲルの耐ブロッキング性が良好となり更に好ましい。

## 【0109】

第二の本発明の吸水性樹脂組成物は、前記架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（B）とを含み、更に多価金属塩（e）を含有しても良い。多価金属塩（e）を含有するこ

50

とで、吸水性樹脂組成物の耐ブロッキング性及び通液性が向上する。多価金属塩（e）としては、マグネシウム、カルシウム、ジルコニウム、アルミニウム及びチタニウムからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属と前記の無機酸又は有機酸との塩が挙げられる。多価金属塩（e）の好ましいものは第一の本発明と同様であり、使用量も同様である。架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（B）と多価金属塩（e）とを混合する方法も、カチオン性有機ポリマー（c）を用いる第一の本発明と同様であり、多価金属塩（e）の混合方法や粒度調整も第一の本発明と同様である。

【0110】

第二の本発明の吸水性樹脂組成物は、更に水不溶性無機粒子（f）を含んでも良い。水不溶性無機粒子（f）を含むことで吸水性樹脂組成物に含まれる粒子の表面が水不溶性無機粒子（f）で表面処理されることにより、吸水性樹脂組成物の耐ブロッキング性及び通液性が向上する。水不溶性無機粒子（f）の好ましいもの、その使用量は、いずれも第一の本発明と同様である。吸水性樹脂組成物と水不溶性無機粒子（f）とを混合する方法や粒度調整も第一の本発明と同様である。

10

【0111】

第二の本発明の吸水性樹脂組成物は、必要に応じて、添加剤を含むこともでき、その例示、含有量は、いずれも第一の本発明と同様である。

【0112】

第二の本発明の製造方法は、前記架橋重合体（A）と、カチオン性有機ポリマー（B）の水溶液とを混合する工程を含む。カチオン性有機ポリマー（B）としては、-NH<sub>2</sub>基、-NH<sub>2</sub>基のモノアルキル（炭素数1～4）置換基及びジアルキル（炭素数1～4）置換基からなる群から選ばれる少なくとも1種のアミノ基（am）の塩であるカチオン性基を有するカチオン性有機ポリマー（B）であって、前記アミノ基（am）を有するカチオン性単量体及び/または前記アミノ基（am）の塩を有するカチオン性単量体を必須成分とする単量体組成物を重合する工程を含む製造工程で製造してなり、前記単量体組成物に含まれる前記カチオン性単量体の割合が単量体組成物に含まれる単量体の合計モル数に基づいて50モル%以上であるものを好ましく用いることができる。

20

【0113】

前記カチオン性有機ポリマー（B）は、カチオン性単量体が前記アミノ基（am）を含む場合は、アミノ基（am）の塩とするために、カチオン性単量体を含む単量体組成物を重合して得られた重合体を更にブレンステッド酸と中和する工程を含むことができ、この工程で重合体の塩を得る。この中和工程は上述の工程と同じであってよい。前記カチオン性有機ポリマー（B）は、上述のカチオン性有機ポリマー（B）とおなじものであってよく、好ましいものもおなじであってよい。

30

【0114】

架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（B）の水溶液とを混合する工程は、架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（B）の水溶液とを前記の公知の混合装置を用いて混合することで行うことができる。混合時の温度は、10～150が好ましく、更に好ましくは20～100、特に好ましくは25～80である。カチオン性有機ポリマー（B）の水溶液とすることにより、吸水性樹脂組成物に含まれる揮発性有機物質を低減することができ、また架橋重合体（A）とカチオン性有機ポリマー（B）とを均一に混合でき、品質が安定する。

40

【0115】

第二の本発明の製造方法で得られる吸水性樹脂組成物の見掛け密度（g/ml）は、第一の本発明の製造方法で得られる吸水性樹脂組成物と同様であり、好ましい範囲も同様である。

【実施例】

【0116】

以下、実施例及び比較例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、部は重量部、%は重量%を示す。なお、吸水性樹

50

脂の生理食塩水に対する保水量、荷重下吸収量、ゲル通液速度、吸湿ブロッキング率、白  
色度及び臭気は以下の方法により測定した。

【0117】

<保水量の測定方法>

目開き63 $\mu$ m (JIS Z8801-1:2006)のナイロン網で作製したティーバ  
ッグ(縦20cm、横10cm)に測定試料1.00gを入れ、生理食塩水(食塩濃度0  
.9%)1,000ml中に無攪拌下、1時間浸漬した後引き上げて、15分間吊るして  
水切りした。その後、ティーバッグごと、遠心分離器にいれ、150Gで90秒間遠心脱  
水して余剰の生理食塩水を取り除き、ティーバッグを含めた重量(h1)を測定し次式か  
ら保水量を求めた。なお、使用した生理食塩水及び測定雰囲気温度は25 $\pm$ 2であ  
った。(h2)は、測定試料の無い場合について上記と同様の操作により計測したティー  
バッグの重量である。

保水量(g/g) = (h1) - (h2)

【0118】

<荷重下吸収量の測定方法>

目開き63 $\mu$ m (JIS Z8801-1:2006)のナイロン網を底面に貼った円筒  
型プラスチックチューブ(内径:25mm、高さ:34mm)内に、30メッシュふるい  
と60メッシュふるいを用いて250~500 $\mu$ mの範囲にふるい分けした測定試料0.  
16gを秤量し、円筒型プラスチックチューブを垂直にしてナイロン網上に測定試料がほ  
ぼ均一厚さになるように整えた後、この測定試料の上に分銅(重量:300g、外径:2  
4.5mm、)を乗せた。この円筒型プラスチックチューブ全体の重量(M1)を計量し  
た後、生理食塩水(食塩濃度0.9%)60mlの入ったシャーレ(直径:12cm)の中  
に測定試料及び分銅の入った円筒型プラスチックチューブを垂直に立ててナイロン網側  
を下面にして浸し、60分静置した。60分後に、円筒型プラスチックチューブをシャー  
レから引き上げ、これを斜めに傾けて底部に付着した水を一箇所に集めて水滴として垂ら  
すことで余分な水を除去した後、測定試料及び分銅の入った円筒型プラスチックチューブ  
全体の重量(M2)を計量し、次式から加圧下吸収量を求めた。

なお、使用した生理食塩水及び測定雰囲気温度は25 $\pm$ 2であった。

荷重下吸収量(g/g) = {(M2) - (M1)} / 0.16

【0119】

<ゲル通液速度の測定方法>

図1及び図2で示される器具を用いて以下の操作により測定した。

測定試料0.32gを150ml生理食塩水1(食塩濃度0.9%)に30分間浸漬して  
膨潤ゲル粒子2を調製した。そして、垂直に立てた円筒3{直径(内径)25.4mm、  
長さ40cm、底部から60mlの位置及び40mlの位置にそれぞれ目盛り線4及び目  
盛り線5が設けてある。}の底部に、金網6(目開き106 $\mu$ m、JIS Z8801-1  
:2006)と、開閉自在のコック7(通液部の内径5mm)とを有する濾過円筒管内に  
、コック7を閉鎖した状態で、調製した膨潤ゲル粒子2を生理食塩水と共に移した後、こ  
の膨潤ゲル粒子2の上に円形金網8(目開き150 $\mu$ m、直径25mm)が金網面に対し  
て垂直に結合する加圧軸9(重さ22g、長さ47cm)を金網と膨潤ゲル粒子とが接触  
するように載せ、更に加圧軸9におもり10(88.5g)を載せ、1分間静置した。引  
き続き、コック7を開き、濾過円筒管内の液面が60ml目盛り線4から40ml目盛り  
線5になるのに要する時間(T1;秒)を計測し、次式よりゲル通液速度(ml/min  
)を求めた。使用する生理食塩水及び測定雰囲気温度は25 $\pm$ 2で行い、T2は測  
定試料の無い場合について上記と同様の操作により計測した時間である。

ゲル通液速度(ml/min) = 20ml x 60 / (T1 - T2)

【0120】

<吸湿ブロッキング率>

測定試料10gを直径5cmのアルミ製の皿に均一に入れ、40、相対湿度80%の恒  
温恒湿槽中で3時間放置した。放置後の吸水性樹脂の重量を測定し、その後12メッシュ

10

20

30

40

50

の金網で軽く篩い、吸湿によりブロッキングして12メッシュをパスしない吸水性樹脂の質量を測定し、下式により吸湿ブロッキング率を求めた。

吸湿ブロッキング率 = ( 放置後の12メッシュ網に残る吸水性樹脂の質量 / 放置後の吸水性樹脂の質量 ) × 100

#### 【0121】

< 白色度 (WB 値) の測定方法 >

測定試料の初期着色 ( 製造直後の着色 ) 及び長期保存又は応用製品中での着色の進行しやすさは、デジタル測色色差計 ( 日本電色工業株式会社製 ND - 1001DP 型 ) を用いて促進試験前後の白色度 (WB 値) を測定することにより評価した。白色度 (WB) は、その値が大きいほど、着色が抑制されていることを示す。なお、着色促進試験の手順は以下の通りである。

10

内径90mmのガラスシャーレに10gの吸水性樹脂を入れ、表面が平坦になるように均一に均した。これを60 ± 2、80 ± 2% R.H. の恒温恒湿機内に14日間保存した。その後、恒温恒湿機内からシャーレを取り出して室温に戻した後、促進試験後の白色度 (WB 値) を測定した。

#### 【0122】

< 臭気試験方法 >

吸水性樹脂20gをチャック付きポリ袋 (120mm × 85mm) に入れ、これを密閉下、40 の恒温槽中で12時間放置した。その後、成人の被験者5名による臭気官能試験を行い、以下の評点に基づき平均点を算出した。

20

0 : 不快な臭気なし

1 : わずかに不快な臭気有り

2 : 不快な臭気有り

3 : 特に不快な臭気が強い

#### 【0123】

< 製造例 1 >

アクリル酸 ( a 1 - 1 ) { 三菱化学株式会社製、純度100% } 270部、架橋剤 ( b - 1 ) { ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ダイソ - 株式会社製 } 0.98部及びイオン交換水712部を攪拌・混合しながら3 に保った。この混合物中に窒素を流入して溶存酸素量を1ppm以下とした後、1%過酸化水素水溶液1.1部、2%アスコルビン酸水溶液2.0部及び2%の2,2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライド水溶液13.5部を添加・混合して重合を開始させた。混合物の温度が80 に達した後、80 ± 2 で約5時間熟成することにより含水ゲルを得た。

30

#### 【0124】

次にこの含水ゲルをミンチ機 ( ROYAL 社製 12VR - 400K ) で細断しながら、49%水酸化ナトリウム水溶液220部を添加して混合・中和し、中和ゲルを得た。更に中和した含水ゲルを通気型乾燥機 ( 井上金属製 ) を用い、供給温度150、風速1.5m/秒の条件下で含水率が4%となるまで通気乾燥し、乾燥体を得た。乾燥体をジューサーミキサー ( Oster 社製 OSTERIZER BLENDER ) にて粉碎した後、ふるい分けして、目開き710 ~ 150 μm の粒子径範囲に調整して、架橋重合体を含む樹脂粒子 ( A - 1 ) を得た。

40

#### 【0125】

ついで、得られた樹脂粒子 ( A - 1 ) 100部を高速攪拌 ( 細川ミクロン製高速攪拌タービュライザー : 回転数2000rpm ) しながら、これに表面架橋剤 ( d ) としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル0.12部、プロピレングリコール1.0部、水不溶性無機微粒子 ( f ) としての Klebosol 30cal 25 ( AZ マテリアル社製 コロイダルシリカ ) 1.0部及びイオン交換水1.7部を混合した混合液と、多価金属塩 ( e ) としての硫酸ナトリウムアルミニウム12水和物0.6部、プロピレングリコール0.6部及びイオン交換水1.5部を混合した混合液を同時に添加し、均一混合した後、135 で30分加熱して、表面架橋された樹脂粒子 ( A - 2 ) を得た。

50

## 【 0 1 2 6 】

## &lt; 製造例 2 &gt;

製造例 1 と同様にして得られた樹脂粒子 ( A - 1 ) 1 0 0 部を高速攪拌 ( 細川ミクロン製高速攪拌タービュライザー : 回転数 2 0 0 0 r p m ) しながら、これに表面架橋剤 ( d ) としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル 0 . 1 2 部、プロピレングリコール 1 . 4 部、多価金属塩 ( e ) としての硫酸ナトリウムアルミニウム 1 2 水和物 1 . 2 部及びイオン交換水 3 . 9 部を混合した混合液を添加し、均一混合した後、1 3 5 で 3 0 分加熱して、表面架橋された樹脂粒子 ( A - 3 ) を得た。

## 【 0 1 2 7 】

## &lt; 製造例 3 &gt;

製造例 1 と同様にして得られた樹脂粒子 ( A - 1 ) 1 0 0 部を高速攪拌 ( 細川ミクロン製高速攪拌タービュライザー : 回転数 2 0 0 0 r p m ) しながら、これに表面架橋剤 ( d ) としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル 0 . 1 2 部、プロピレングリコール 2 . 4 部及びイオン交換水 3 . 1 部を混合した混合液を添加し、均一混合した後、1 3 5 で 3 0 分加熱して、表面架橋された樹脂粒子 ( A - 4 ) を得た。

## 【 0 1 2 8 】

## &lt; 製造例 4 &gt;

特公昭 5 4 - 3 7 9 8 6 号公報に記載の方法に準じ、カチオン性有機ポリマー ( c ) の油中分散体を製造した。すなわち、アミノエチルメタアクリレート・メタンスルホン酸塩 3 0 0 g をイオン交換水 2 0 0 g に溶解し、単量体水溶液を調製した。別に 2 L コルベンに IP ソルベント ( 出光興産株式会社製イソパラフィン ) 4 3 0 g を入れ、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート 7 0 g を溶解し、攪拌を続けながら先に調製した単量体水溶液を乳化分散させた。この乳濁液に窒素ガスを 3 0 分通じ、水浴上で 5 0 に保って攪拌を行いつつアゾビスジメチルバレロニトリルの 1 0 重量 % アセトン溶液 ( 触媒溶液 ) 3 m L を加えて重合を開始した。4 時間の反応後、上記の触媒溶液 3 m L を追加し、更に 2 時間 5 0 に保って攪拌したのち放冷し、カチオン性有機ポリマーの油中分散体 ( 数平均分子量 4 0 0 万、固形分濃度 3 0 % ) を得た。この油中分散体を ( c - 1 ) とする。

## 【 0 1 2 9 】

## &lt; 製造例 5 &gt;

製造例 4 において、アミノエチルメタアクリレート・メタンスルホン酸塩をアミノエチルメタアクリレート・カンファースルホン酸塩に変更する以外は、製造例 4 と同様の操作を行い、カチオン性有機ポリマーの油中分散体 ( 数平均分子量 5 0 0 万、固形分濃度 3 0 % ) を得た。この油中分散体を ( c - 2 ) とする。

## 【 0 1 3 0 】

## &lt; 参考例 1 &gt;

製造例 1 で得られた樹脂粒子 ( A - 2 ) 1 0 0 部を高速攪拌 ( 細川ミクロン製高速攪拌タービュライザー : 回転数 2 0 0 0 r p m ) しながら、ジメチルアミノエチルメタアクリレート塩化メチル 4 級塩重合体の油中分散体 ( M T アクアポリマー株式会社製、数平均分子量 2 0 0 万、固形分濃度約 3 5 % ) 2 . 5 部を添加し、均一混合した。これに、更に水不溶性無機微粒子 ( f ) としての A e r o s i l 2 0 0 ( 日本アエロジル株式会社製ヒュームドシリカ ) を 0 . 4 部添加し、レディゲミキサー ( G m b H 社製 ) を使用して 5 分間混合した後、8 0 で 3 0 分間加熱して、第一の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 1 ) を得た。

## 【 0 1 3 1 】

## &lt; 参考例 2 &gt;

参考例 1 において、ジメチルアミノエチルメタアクリレート塩化メチル 4 級塩重合体の油中分散体の使用量を 2 . 5 部から 1 . 2 部に、更に A e r o s i l 2 0 0 の使用量を 0 . 4 部から 0 . 2 部に変更する以外は、参考例 1 と同様の操作を行い、第一の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 2 ) を得た。

## 【 0 1 3 2 】

## &lt; 参考例 3 &gt;

10

20

30

40

50

参考例 1 において、ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル 4 級塩重合体の油中分散体の使用量を 2.5 部から 1.2 部に変更し、更に A e r o s i l 2 0 0 を使用しない以外は、参考例 1 と同様の操作を行い、第一の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 3 ) を得た。

【 0 1 3 3 】

< 参考例 4 >

参考例 1 において、樹脂粒子 ( A - 2 ) を樹脂粒子 ( A - 3 ) に変更する以外は、参考例 1 と同様の操作を行い、第一の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 4 ) を得た。

【 0 1 3 4 】

< 参考例 5 >

参考例 1 において、樹脂粒子 ( A - 2 ) を樹脂粒子 ( A - 4 ) に、更に A e r o s i l 2 0 0 の使用量を 0.4 部から 0.3 部に変更する以外は、参考例 1 と同様の操作を行い、第一の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 5 ) を得た。

【 0 1 3 5 】

< 参考例 6 >

粉末状のジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル 4 級塩重合体 ( M T アクアポリマー株式会社製、数平均分子量 1 0 0 0 万 ) を乳鉢でよく磨り潰し、1 0 0 メッシュのふるいを使用して 1 5 0 μ m 以下の粒度にふるい分けしたもの 3.0 部を、製造例 1 で得られた樹脂粒子 ( B - 2 ) 1 0 0 部に添加し、レディゲミキサー ( G m b H 社製 ) を使用して 5 分間混合した。更に水不溶性無機微粒子 ( f ) としての A e r o s i l 2 0 0 ( 日本アエロジル株式会社製ヒュームドシリカ ) を 0.4 部添加し、レディゲミキサー ( G m b H 社製 ) を使用して 5 分間混合した後、8 0 ° C で 3 0 分間加熱して、第一の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 6 ) を得た。

【 0 1 3 6 】

< 参考例 7 >

参考例 1 において、ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル 4 級塩重合体の油中分散体をアクリルアミド - ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル 4 級塩共重合体の油中分散体 ( M T アクアポリマー株式会社製、数平均分子量 1 0 0 万、固形分濃度約 3 5 % ) に変更する以外は、参考例 1 と同様の操作を行い、第一の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 7 ) を得た。

【 0 1 3 7 】

< 参考例 8 >

参考例 1 において、ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル 4 級塩重合体の油中分散体 2.5 部を参考例 7 で使用したアクリルアミド - ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル 4 級塩共重合体の油中分散体 0.3 部に、更に A e r o s i l 2 0 0 の使用量を 0.4 部から 0.2 部に変更する以外は、参考例 1 と同様の操作を行い、第一の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 8 ) を得た。

【 0 1 3 8 】

< 参考例 9 >

参考例 1 において、樹脂粒子 ( A - 2 ) を樹脂粒子 ( A - 4 ) に、ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル 4 級塩重合体の油中分散体 ( M T アクアポリマー株式会社製、分子量 2 0 0 万、固形分濃度約 3 5 % ) を参考例 7 で使用したアクリルアミド - ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル 4 級塩共重合体の油中分散体に、更に A e r o s i l 2 0 0 の使用量を 0.4 部から 0.3 部に変更する以外は、参考例 1 と同様の操作を行い、第一の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 9 ) を得た。

【 0 1 3 9 】

< 参考例 1 0 >

参考例 6 において、粉末状のジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル 4 級塩重合体を粉末状のアクリルアミド - ジメチルアミノエチルアクリレート塩化メチル 4 級塩共重合体 ( M T アクアポリマー株式会社製、分子量 3 5 0 万 ) に変更する以外は、参考例 6 と

10

20

30

40

50

同様の操作を行い、第一の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 1 0 ) を得た。

【 0 1 4 0 】

< 参考例 1 1 >

参考例 1 において、ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル 4 級塩重合体の油中分散体 2 . 5 部を、製造例 4 で作成したアミノエチルメタアクリレート・メタンスルホン酸塩重合体の油中分散体 3 . 0 部に変更する以外は、参考例 1 と同様の操作を行い。第一の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 1 1 ) を得た。

【 0 1 4 1 】

< 参考例 1 2 >

参考例 1 において、ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル 4 級塩重合体の油中分散体 2 . 5 部を、製造例 5 で作成したアミノエチルメタアクリレート・カンファースルホン酸塩重合体の油中分散体 3 . 0 部に変更する以外は、参考例 1 と同様の操作を行い。第一の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 1 2 ) を得た。

10

【 0 1 4 2 】

< 比較例 1 >

製造例 1 で得られた樹脂粒子 ( A - 2 ) をそのまま比較用の吸水性樹脂 ( R - 1 ) とした。

【 0 1 4 3 】

< 比較例 2 >

製造例 1 で得られた樹脂粒子 ( A - 2 ) 1 0 0 部に A e r o s i l 2 0 0 ( 日本アエロジル株式会社製ヒュームドシリカ ) を 0 . 4 部添加し、レディゲミキサー ( G m b H 社製 ) を使用して 5 分間混合した後、8 0 ° C で 3 0 分間加熱して、比較用の吸水性樹脂 ( R - 2 ) を得た。

20

【 0 1 4 4 】

< 比較例 3 >

参考例 1 において、ジメチルアミノエチルメタクリレート塩化メチル 4 級塩重合体の油中分散体 2 . 5 部をポリジアルリルジメチルアンモニウムクロリド水溶液 ( センカ株式会社製、分子量 9 5 万、固形分濃度 1 8 % ) 4 . 5 部に変更する以外は、参考例 1 と同様の操作を行い、比較用の吸水性樹脂 ( R - 3 ) を得た。

【 0 1 4 5 】

参考例 1 ~ 1 2 の吸水性樹脂組成物 ( P - 1 ) ~ ( P - 1 2 ) 及び比較例 1 ~ 3 の吸水性樹脂 ( R - 1 ) ~ ( R - 3 ) についての性能評価結果 ( 保水量、荷重下吸収量、ゲル通液性、吸湿ブロッキング率並びに白色度 ) を表 1 に示す。

30

【 0 1 4 6 】

40

50

【表 1】

	保水量 (g/g)	荷重下吸収量 (g/g)	ゲル通液速度 (mL/min)	吸湿ブロッキング 率 (%)	白色度 (WB値)	
					初期	促進試験後
1: 吸水性樹脂組成物 (P-1)	40.3	18.3	71	0.3	77	59
2: 吸水性樹脂組成物 (P-2)	40.7	18.7	54	1.8	78	59
3: 吸水性樹脂組成物 (P-3)	41.2	18.2	52	9.5	77	60
4: 吸水性樹脂組成物 (P-4)	40.4	19.2	67	0.2	78	60
5: 吸水性樹脂組成物 (P-5)	40.7	19.3	34	6.7	77	59
6: 吸水性樹脂組成物 (P-6)	40.6	17.3	69	12.3	78	60
7: 吸水性樹脂組成物 (P-7)	40.7	17.9	70	0.4	77	60
8: 吸水性樹脂組成物 (P-8)	40.8	18.5	35	0.6	77	59
9: 吸水性樹脂組成物 (P-9)	41.4	17.7	33	11.3	79	60
10: 吸水性樹脂組成物 (P-10)	40.9	16.4	35	1.3	79	60
11: 吸水性樹脂組成物 (P-11)	40.7	18.6	65	0.9	78	60
12: 吸水性樹脂組成物 (P-12)	40.5	18.5	59	1.1	79	61
比較例 1: 比較吸水性樹脂 (R-1)	41.0	21.1	4	1.5	79	60
比較例 2: 比較吸水性樹脂 (R-2)	40.7	18.9	15	0.2	78	60
比較例 3: 比較吸水性樹脂 (R-3)	40.2	12.8	21	47.8	73	52

## 【0147】

表1の結果から、第一の本発明の吸水性樹脂組成物は、カチオン性有機ポリマーを含有しない比較例1及び2の吸水性樹脂に比べて、ゲル通液速度において飛躍的に向上していることが分かる。また、低分子量のカチオン性有機ポリマーを含有する比較例3の吸水性樹脂に比べ、ゲル通液速度の向上が見られ、かつ荷重下吸収量、吸湿ブロッキング率、白色度においても著しく改善されていることがわかる。以上より、第一の本発明の吸水性樹脂組成物は、ゲル通液速度とその他の性能を高い水準で満足していることがわかる。

## 【0148】

<製造例6>

10

20

30

40

50

製造例 1 と同様にして表面架橋された樹脂粒子 ( A - 2 ) を得た。

【 0 1 4 9 】

< 製造例 7 >

アクリル酸 1 4 5 . 4 部を 9 . 4 部の水で希釈し、 3 0 ~ 2 0 に冷却しつつ 2 5 % の水酸化ナトリウム水溶液 2 4 2 . 3 部を加えて中和した。この溶液に、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0 . 0 9 部、次亜リン酸ソーダ水和物 0 . 0 1 4 6 部及び過硫酸カリウム 0 . 0 7 2 7 部を添加・溶解し、 2 5 でバイオミキサー ( 日本精機株式会社製 A B M - 2 型 ) にて 2 分間攪拌・分散してモノマー水溶液を得た。

【 0 1 5 0 】

次いで、攪拌機、還流冷却器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた反応容器に、シクロヘキサン 6 2 4 部を入れ、これに、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテルリン酸エステル ( 第一工業製薬株式会社、商品名：プライサーフ A 2 1 0 G ) 1 . 5 6 部を添加・溶解した後、攪拌しつつ窒素置換し、 7 0 まで昇温した。そして、 7 0 に保ったまま、モノマー水溶液を 6 . 6 部 / 分で 6 分間滴下して 7 5 で 1 5 分間保持した後、残りのモノマー水溶液を 6 . 6 部 / 分で 5 4 分間に亘って滴下した。その後、 7 5 で 3 0 分間熟成した後、水をシクロヘキサンとの共沸によって樹脂の含水率が約 2 0 % ( 赤外水分計： F D - 1 0 0 型、 K e t t 社製、 1 8 0 、 2 0 分で測定 ) となるまで除去した。 3 0 に冷却し攪拌を停止すると、含水した吸収性樹脂粒子が沈降したので、デカンテーションにより、吸収性樹脂粒子とシクロヘキサン層とを分離した後、濾別して、 8 0 で減圧乾燥し、乾燥体粒子を得た。この乾燥体粒子 1 0 0 部を高速攪拌 ( 細川ミクロン製高速攪拌タービュライザー：回転数 2 0 0 0 r p m ) しながら、これに表面架橋剤 ( d ) としてエチレングリコールジグリシジルエーテル 0 . 0 6 部、メタノール 0 . 4 2 部及びイオン交換水 0 . 1 8 部を混合した混合液を添加し、均一混合した後、 1 3 5 で 3 0 分加熱して、表面架橋された樹脂粒子 ( A - 6 ) を得た。

【 0 1 5 1 】

< 製造例 8 >

5 0 0 m L セパラブルフラスコに、ジメチルアミノエチルメタアクリレート・硫酸塩 5 0 部、イオン交換水 1 5 0 部、次亜リン酸ナトリウム一水和物 0 . 0 3 部を加えよく攪拌した。この混合物中に窒素を流入して反応系内を窒素置換しながら開始剤として 2 % の 2 , 2 ' - アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライド水溶液 1 . 5 部を添加した後、 7 5 で 5 時間反応させ、カチオン性有機ポリマー ( B - 1 ) を含む水溶液 ( 固形分濃度 2 5 % ) を得た。水溶液に含まれるカチオン性有機ポリマー ( B - 1 ) の数平均分子量は 4 0 万であった。

【 0 1 5 2 】

< 製造例 9 >

製造例 8 において、次亜リン酸ナトリウム一水和物の使用量を 0 . 0 3 部から 0 . 4 部に変更する以外は、製造例 8 と同様の操作を行い、カチオン性有機ポリマー ( B - 2 ) を含む水溶液 ( 固形分濃度 2 5 % ) を得た。水溶液に含まれるカチオン性有機ポリマー ( B - 2 ) の数平均分子量は 1 . 5 万であった。

【 0 1 5 3 】

< 製造例 1 0 >

製造例 8 において、ジメチルアミノエチルメタアクリレート・硫酸塩をアミノエチルメタアクリレート・メタンスルホン酸塩に変更する以外は、製造例 8 と同様の操作を行い、カチオン性有機ポリマー ( B - 3 ) を含む水溶液 ( 固形分濃度 2 5 % ) を得た。水溶液に含まれるカチオン性有機ポリマー ( B - 3 ) の数平均分子量は 5 0 万であった。

【 0 1 5 4 】

< 製造例 1 1 >

製造例 8 において、ジメチルアミノエチルメタアクリレート硫酸塩をアミノエチルメタアクリレート・メタンスルホン酸塩に、更に次亜リン酸ナトリウム一水和物の使用量を 0 . 0 3 部から 0 . 4 部にする以外は、製造例 8 と同様の操作を行い、カチオン性有機ポリマ

10

20

30

40

50

ー ( B - 4 ) を含む水溶液 ( 固形分濃度 2 5 % ) を得た。水溶液に含まれるカチオン性有機ポリマー ( B - 4 ) の数平均分子量は 2 . 4 万であった。

【 0 1 5 5 】

< 実施例 1 3 >

製造例 6 で得られた樹脂粒子 ( A - 2 ) 1 0 0 部を高速攪拌 ( 細川ミクロン製高速攪拌タービュライザー : 回転数 2 0 0 0 r p m ) しながら、製造例 8 で作製したカチオン性有機ポリマー ( B - 1 ) の水溶液 4 . 0 部を添加し、均一に混合した。これに、更に水不溶性無機微粒子 ( f ) としての A e r o s i l 2 0 0 ( 日本アエロジル株式会社製ヒュームドシリカ ) を 0 . 4 部添加し、レディゲミキサー ( G m b H 社製 ) を使用して 5 分間混合した後、 8 0 ° C で 3 0 分間加熱して、第二の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 1 3 ) を得た。

10

【 0 1 5 6 】

< 実施例 1 4 >

実施例 1 3 において、カチオン性有機ポリマー ( B - 1 ) の水溶液の使用量を 4 . 0 部から 2 . 0 部に、更に A e r o s i l 2 0 0 の使用量を 0 . 4 部から 0 . 2 部に変更する以外は、実施例 1 3 と同様の操作を行い、第二の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 1 4 ) を得た。

【 0 1 5 7 】

< 実施例 1 5 >

実施例 1 3 において、カチオン性有機ポリマー ( B - 1 ) の水溶液の使用量を 4 . 0 部から 1 2 部に変更する以外は、実施例 1 3 と同様の操作を行い、第二の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 1 5 ) を得た。

20

【 0 1 5 8 】

< 実施例 1 6 >

実施例 1 3 において、カチオン性有機ポリマー ( B - 1 ) の水溶液の使用量を 4 . 0 部から 0 . 4 部に、更に A e r o s i l 2 0 0 を使用しないこと以外は、実施例 1 3 と同様の操作を行い、第二の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 1 6 ) を得た。

【 0 1 5 9 】

< 実施例 1 7 >

実施例 1 3 において、カチオン性有機ポリマー ( B - 1 ) の水溶液 4 . 0 部を製造例 9 で作製したカチオン性有機ポリマー ( B - 2 ) の水溶液 4 . 0 部に変更する以外は、実施例 1 3 と同様の操作を行い、第二の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 1 7 ) を得た。

30

【 0 1 6 0 】

< 実施例 1 8 >

実施例 1 3 において、カチオン性有機ポリマー ( B - 1 ) の水溶液 4 . 0 部を製造例 1 0 で作製したカチオン性有機ポリマー ( B - 3 ) の水溶液 4 . 0 部に変更する以外は、実施例 1 3 と同様の操作を行い、第二の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 1 8 ) を得た。

【 0 1 6 1 】

< 実施例 1 9 >

実施例 1 3 において、カチオン性有機ポリマー ( B - 1 ) の水溶液 4 . 0 部を製造例 1 0 で作製したカチオン性有機ポリマー ( B - 3 ) の水溶液 2 . 0 部に変更し、 A e r o s i l 2 0 0 の使用量を 0 . 4 部から 0 . 2 部に変更する以外は、実施例 1 3 と同様の操作を行い、第二の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 1 9 ) を得た。

40

【 0 1 6 2 】

< 実施例 2 0 >

実施例 1 3 において、カチオン性有機ポリマー ( B - 1 ) の水溶液 4 . 0 部を製造例 1 1 で作製したカチオン性有機ポリマー ( B - 4 ) の水溶液 4 . 0 部に変更する以外は、実施例 1 3 と同様の操作を行い、第二の本発明の吸水性樹脂組成物 ( P - 2 0 ) を得た。

【 0 1 6 3 】

< 実施例 2 1 >

製造例 7 で得られた樹脂粒子 ( A - 6 ) 1 0 0 部を高速攪拌 ( 細川ミクロン製高速攪拌ター

50

ービュライザー：回転数2000rpm)しながら、製造例8で作製したカチオン性有機ポリマー(B-1)の水溶液1.2部を添加し、均一に混合した。この後、80℃で30分間加熱して、第二の本発明の吸水性樹脂組成物(P-21)を得た。

【0164】

<比較例4>

製造例6で得られた樹脂粒子(A-2)をそのまま比較用の吸水性樹脂(R-4)とした。

【0165】

<比較例5>

製造例6で得られた樹脂粒子(A-2)100部にAerosil200(日本アエロジル株式会社製ヒュームドシリカ)を0.4部添加し、レディゲミキサー(GmbH社製)を使用して5分間混合した後、80℃で30分間加熱して、比較用の吸水性樹脂(R-5)を得た。

10

【0166】

<比較例6>

実施例13において、ジメチルアミノエチルメタクリレート・硫酸塩重合体の水溶液4.0部を、ポリジアリルジメチルアンモニウムクロリド水溶液(商品名：ユニセンスFPA1002L、センカ株式会社製、分子量95万、固形分濃度18%)4.5部に変更する以外は、実施例13と同様の操作を行い、比較用の吸水性樹脂(R-6)を得た。

【0167】

<比較例7>

20

実施例14において、ジメチルアミノエチルメタクリレート硫酸塩重合体の水溶液2.0部を、ジメチルアミノエチルメタクリレート・ジメチル硫酸4級塩(商品名：ユニセンスFPV1000L、センカ株式会社製、分子量40万、固形分濃度20%)2.5部に変更する以外は、実施例14と同様の操作を行い、比較用の吸水性樹脂(R-7)を得た。

【0168】

実施例13~21の吸水性樹脂組成物(P-13)~(P-21)及び比較例4~7の吸水性樹脂(R-4)~(R-7)についての性能評価結果(保水量、荷重下吸収量、ゲル通液性、吸湿ブロッキング率、白色度並びに臭気)を表2に示す。

【0169】

30

40

50

【表 2】

	保水量 (g/g)	荷重下吸収 量 (g/g)	ゲル通液速 度 (mL/min)	吸湿ブロッキ ング 率 (%)	白色度 (WB値)		臭気
					初期	促進試験後	
13: 吸水性樹脂組成物 (P-13)	40.5	17.8	64	1.8	78	59	0.6
14: 吸水性樹脂組成物 (P-14)	41.1	18.3	49	3.5	77	59	0.4
15: 吸水性樹脂組成物 (P-15)	40.1	17.2	77	9.5	76	57	0.8
16: 吸水性樹脂組成物 (P-16)	41.2	18.6	38	1.5	79	60	0.4
17: 吸水性樹脂組成物 (P-17)	40.7	18.4	48	6.5	78	59	0.6
18: 吸水性樹脂組成物 (P-18)	40.6	18.2	70	0.8	77	58	0.4
19: 吸水性樹脂組成物 (P-19)	40.9	18.9	61	1.8	77	58	0.4
20: 吸水性樹脂組成物 (P-20)	40.7	18.5	56	4.8	77	59	0.6
21: 吸水性樹脂組成物 (P-21)	39.0	22.5	46	1.2	80	62	0.6
4: 比較吸水性樹脂 (R-4)	41.0	21.1	4	1.5	79	60	0.4
5: 比較吸水性樹脂 (R-5)	40.7	18.9	15	0.2	78	60	0.4
6: 比較吸水性樹脂 (R-6)	40.2	12.8	21	47.8	73	52	2.2
7: 比較吸水性樹脂 (R-7)	40.5	17.1	38	9.2	74	52	1.6

10

20

30

40

## 【0170】

表 2 の結果から、第二の本発明の吸水性樹脂組成物は、カチオン性有機ポリマーを含有しない比較例 4 及び 5 の吸水性樹脂に比べて、ゲル通液速度において飛躍的に向上していることから、膨潤したゲル間の通液性に優れていることが分かる。また、比較用のカチオン性有機ポリマーを含有する比較例 6 及び 7 の吸水性樹脂に比べ、ゲル通液速度が優れるだけでなく、荷重下吸収量、吸湿ブロッキング率、白色度及び臭気においても改善されていることがわかる。以上より、第二の本発明の吸水性樹脂組成物は、ゲル通液速度とその他の性能を高い水準で満足していることがわかる。

## 【産業上の利用可能性】

50

## 【 0 1 7 1 】

第一の本発明の吸水性樹脂組成物は、膨潤したゲル間の通液性及び荷重下での吸収性能の両立が可能であり、かつ保管時のブロッキングや変色が起こりにくいという特長がある。第二の本発明の吸水性樹脂組成物は、膨潤したゲル間の通液性に優れ、かつ保管時のブロッキングや変色、臭気が発生しないという特長がある。以上の効果を奏することから、本発明の吸水性樹脂組成物は、各種の吸収体に適用することにより、吸収量が多く、逆戻り性や表面ドライ感に優れた吸収性物品に利用でき、紙おむつ（子供用紙おむつ及び大人用紙おむつ等）、ナプキン（生理用ナプキン等）、紙タオル、パッド（失禁者用パッド及び手術用アンダーパッド等）及びペットシート（ペット尿吸収シート）等の衛生用品に好適に用いられ、特に紙おむつに最適である。

10

## 【 符号の説明 】

## 【 0 1 7 2 】

- 1 生理食塩水
- 2 含水ゲル粒子
- 3 円筒
- 4 底部から 6 0 m l の位置の目盛り線
- 5 底部から 4 0 m l の位置の目盛り線
- 6 金網
- 7 コック
- 8 円形金網
- 9 加圧軸
- 1 0 おもり

20

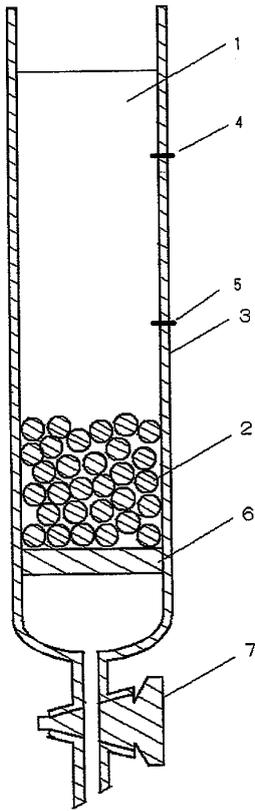
30

40

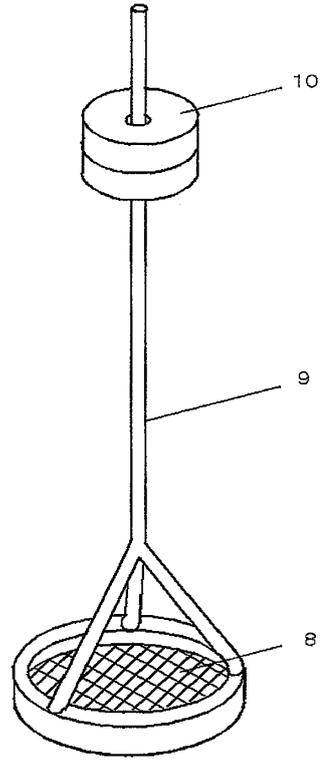
50

【図面】

【図 1】



【図 2】



10

20

30

40

50

---

フロントページの続き

(33)優先権主張国・地域又は機関

日本国(JP)

東京都中央区日本橋本町一丁目5番6号 SDPグローバル株式会社内

審査官 横山 法緒

(56)参考文献

特開2003-062460(JP,A)

特開平05-031362(JP,A)

特表2011-513040(JP,A)

国際公開第2012/043821(WO,A1)

特許第4261636(JP,B2)

特開平08-053550(JP,A)

特開2010-095607(JP,A)

特開平05-230383(JP,A)

特開平05-096159(JP,A)

特表平09-509591(JP,A)

国際公開第2016/021519(WO,A1)

(58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C08L 1/00 - 101/14

C08K 3/00 - 13/08

C08F 220/00 - 220/70

B01J 20/00 - 20/34