(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
2007 年1 月11 日 (11.01.2007)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2007/004529 A1

(51) 国際特許分類:
C08F 2/18 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)
A61F 13/49 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
A61F 13/53 (2006.01) *C08F 20/00* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2006/313047

(22) 国際出願日: 2006 年6 月30 日 (30.06.2006)

(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2005-194697 2005 年7 月4 日 (04.07.2005) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友精化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西３４６番地の１ Hyogo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 福留 伸也 (FUKUDOME, Shinya). 鷹取 潤一 (TAKATORI, Junichi). 松田 賢哉 (MATSUDA, Kenya). 縄田 康博 (NAWATA, Yasuhiro).

(74) 代理人: 細田 芳徳 (HOSODA, Yoshinori); 〒5406591 大阪府大阪市中央区大手前一丁目７番３１号ＯＭＭビル５階 私書箱２６号 細田国際特許事務所内 Osaka (JP).

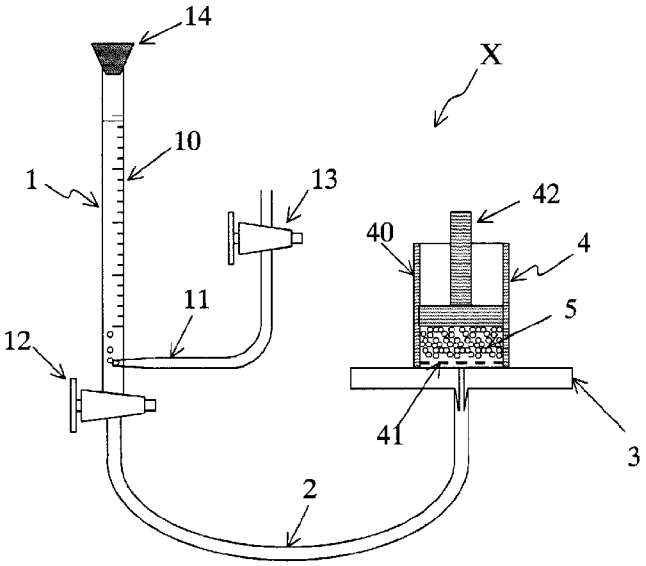
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),

[続葉有]

(54) **Title:** PROCESS FOR PRODUCTION OF WATER-ABSORBING RESIN

(54) **発明の名称:** 吸水性樹脂の製造方法



(57) **Abstract:** [PROBLEMS] To provide a process for producing a water-absorbing resin which exhibits a high water-holding capacity, high water absorption under pressure, and a high water absorption speed and which little contains water solubles and is therefore favorably usable as sanitary material. [MEANS FOR SOLVING PROBLEMS] A process for the production of water-absorbing resins by reversed-phase suspension polymerization of a water-soluble ethylenically unsaturated monomer wherein the reversed-phase suspension polymerization is conducted in two or more stages, characterized in that in at least one of the second to final stages, the polymerization is conducted in the presence of an aminocarboxylic acid compound added.

[続葉有]

WO 2007/004529 A1

OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

２文字コード及び他の略語については、定期発行される各*PCT*ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 【課題】　保水量、加圧下での吸水量が高く、吸水速度が早く、かつ水可溶分が少なく、衛生材料に好適に使用しうる吸水性樹脂の製造方法を提供すること。【解決手段】　水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するに際し、逆相懸濁重合を２段以上の多段で行う吸水性樹脂の製造方法であって、２段目以降の少なくとも１つの段階においてアミノカルボン酸系化合物を添加して重合反応を行うことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

明 細 書

吸水性樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは、紙おむつ、失禁パッド、生理用ナプキンなどの衛生材料に好適に使用しうる吸水性樹脂の製造方法、及びそれにより得られる吸水性樹脂に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂は、紙おむつ、生理用品等の衛生材料、保水材、土壌改良材等の農園芸材料、ケーブル用止水材、結露防止材等の工業資材等種々の分野に広く利用されている。このような吸水性樹脂として、例えば、澱粉－アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、澱粉―アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体のケン化物、ポリアクリル酸部分中和物等が知られている。

[0003] 近年、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料においては、使用時の快適性の観点から、吸収体を薄型化する傾向にある。吸収体を薄型化する際には、吸収体中の吸水性樹脂の比率が増加するため、体液等を吸収した際に吸水性樹脂同士がゲルブロッキングを起こしやすくなる。吸水性樹脂同士のゲルブロッキングを抑制するために、吸水性樹脂の加圧下での吸水量が高いことが求められている。また、体液等の漏れを防止するために吸水速度が早い吸水性樹脂が求められている。さらに衛生材料を長時間使用した場合に、快適さを維持させるため、水可溶分の少ない吸水性樹脂が求められている。

[0004] 加圧下での吸水量を高くするためには、一般に吸水性樹脂の架橋密度を上げる必要があり、その結果、吸水性樹脂の保水量が低下する。そのような吸水性樹脂を用いた吸収体では、吸収用量が低下することとなる。

一方、架橋密度を下げると、未架橋成分が増加し、液体と接した際、ママコ状態となることで吸水速度は低下する傾向にあり、水可溶分も溶出しやすくなる。

[0005] 上記の問題点を解決すべく、亜リン酸および／またはその塩の存在下で水溶液重合させて吸水性樹脂前駆体を得た後、該吸水性樹脂前駆体と表面架橋剤を混合し

て加熱する方法(特許文献1参照)、次亜リン酸存在下で逆相懸濁重合させて吸水性樹脂前駆体を得た後、該吸水性樹脂を表面架橋する方法(特許文献2参照)等が知られている。

[0006] しかしながら、これらの方法で得られた吸水性樹脂は、保水量、加圧下吸水量、吸水速度及び水可溶分の少なくともひとつの性能が劣っており、すべてを満足させる性能を備えることができないという問題点を有していた。このため、保水量、加圧下吸水量、吸水速度、及び水可溶分のすべてに優れた吸水性樹脂が望まれている。

[0007] 特許文献1:特開平9－124710号公報

特許文献2:特開平2－255804号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の目的は、保水量、加圧下での吸水量が高く、吸水速度が早く、かつ水可溶分が少なく、衛生材料に好適に使用しうる吸水性樹脂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

[0009] すなわち、本発明は、水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するに際し、逆相懸濁重合を2段以上の多段で行う吸水性樹脂の製造方法であって、2段目以降の少なくとも1つの段階においてアミノカルボン酸系化合物を添加して重合反応を行うことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法に関する。

発明の効果

[0010] 本発明の製造方法によれば、保水量、加圧下での吸水量が高く、吸水速度が早く、かつ水可溶分が少ない吸水性樹脂が得られる。

発明を実施するための最良の形態

[0011] 本発明の吸水性樹脂の製造方法においては、まず、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液、界面活性剤および/または高分子保護コロイド、ラジカル重合開始剤、内部架橋剤および炭化水素系溶媒を混合し、攪拌下で加熱し、油中水系で1段目の逆相懸濁重合反応を行う。

[0012] 使用する水溶性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸(本明細書においては「アクリル」および「メタアクリル」を合わせて「(メタ)アクリル」と表記する。以下同様)、2－(メタ)アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸および／またはそのアルカリ塩、(メタ)アクリルアミド、N,N－ジメチル(メタ)アクリルアミド、2－ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N－メチロール(メタ)アクリルアミド、およびポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の非イオン性単量体、並びに、N,N－ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N－ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、およびジエ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やその4級化物等を挙げることができ、これらの群から選ばれる少なくとも1種を用いることができる。なかでも、アクリル酸、メタアクリル酸またはそのアルカリ塩、アクリルアミド、メタアクリルアミド、N,N－ジメチルアクリルアミドが好ましく用いられる。また2段目以降に用いる単量体成分が、1段目に用いる単量体成分と同種あるいは異種の単量体成分を用いてもよい。

[0013] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、通常、水溶液として用いることができる。単量体水溶液における単量体の濃度は、好ましくは15質量%～飽和濃度であり、さらに20質量%～飽和濃度の範囲であることが好ましい。

[0014] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、(メタ)アクリル酸、2－(メタ)アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸のように酸基を有する場合、その酸基をアルカリ金属化合物などのアルカリ性中和剤によって中和しておいても良い。このようなアルカリ性中和剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、および水酸化アンモニウム等の水溶液を挙げることができる。これらアルカリ性中和剤は単独で用いても、併用してもよい。

[0015] アルカリ性中和剤による全酸基に対する中和度は、得られる吸水性樹脂粒子の浸透圧を高めることで吸収能力を高め、かつ余剰のアルカリ性中和剤の存在により、安全性などに問題が生じないようにする観点から、10～100モル%の範囲が好ましく、30～80モル%の範囲がより好ましい。

[0016] 使用する界面活性剤としては、例えば、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステ

ル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピルアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルキルグルコシド、Ｎ－アルキルグルコンアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル、およびポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルのリン酸エステル等が挙げられる。

[0017] なかでも、単量体水溶液の分散安定性の面から、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステルが好ましい。これらの界面活性剤は、単独で使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0018] 本発明で用いられる高分子保護コロイドとしては、例えば、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレンオキサイド、無水マレイン化ポリエチレン、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化EPDM（エチレン／プロピレン／ジエン三元共重合体）等が挙げられる。

[0019] また、前記界面活性剤とともに高分子系分散剤を併用してもよい。使用される高分子系分散剤としては、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸変性EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー）、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、エチレン・無水マレイン酸共重合体、エチレン・プロピレン・無水マレイン酸共重合体、ブタジエン・無水マレイン酸共重合体、酸化型ポリエチレン、エチレン・アクリル酸共重合体、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。なかでも、単量体水溶液の分散安定性の面から、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、エチレン・アクリル酸共重合体が好ましい。これらの高分子系分散剤は、単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0020] これらの分散安定剤の使用量は、石油系炭化水素溶媒中における、単量体水溶液の分散状態を良好に保ち、かつ使用量に見合う分散効果を得るため、第1段目の単量体水溶液100質量部に対して、0．1～5質量部、好ましくは0．2～3質量部とされる。

[0021] 前記単量体水溶液に、必要に応じて架橋剤（内部架橋剤）を添加して重合しても良い。重合反応前の単量体水溶液に添加する内部架橋剤としては、例えば重合性不飽和基を2個以上有する化合物が用いられる。例えば、（ポリ）エチレングリコール[本明細書において、例えば、「ポリエチレングリコール」と「エチレングリコール」を合わせて「（ポリ）エチレングリコール」と表記する。以下同様]、（ポリ）プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、および（ポリ）グリセリン等のポリオール類のジまたはトリ（メタ）アクリル酸エステル類、前記のポリオールとマレイン酸およびフマール酸等の不飽和酸類とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類、N，N’－メチレンビス（メタ）アクリルアミド等のビスアクリルアミド類、ポリエポキシドと（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるジまたはトリ（メタ）アクリル酸エステル類、トリレンジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ（メタ）アクリル酸カルバミルエステル類、アリル化澱粉、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、N，N’，N”－トリアリルイソシアヌレート、並びに、ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0022] また、内部架橋剤としては、重合性不飽和基を2個以上有する前記化合物に加えて、その他の反応性官能基を2個以上有する化合物を用いることができる。例えば、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、および（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル等のグリシジル基含有化合物、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、並びに、グリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これら内部架橋剤は2種類以上を併用してもよい。

[0023] 内部架橋剤の添加量は、得られる吸水性樹脂粒子の吸収性能を十分に高める観点から単量体の総量に対して、1モル％以下とすることが好ましく、0．5モル％以下と

することがより好ましい。なお、内部架橋剤の添加が任意であるのは、単量体重合後から乾燥までのいずれかの工程において、粒子表面近傍の架橋を施すための架橋剤を添加することによっても、吸水性樹脂粒子の吸水能を制御することが可能なためである。

[0024] 単量体水溶液に添加されるラジカル重合開始剤としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、および過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、ジーtーブチルパーオキシド、tーブチルクミルパーオキシド、tーブチルパーオキシアセテート、tーブチルパーオキシイソブチレート、tーブチルパーオキシピバレート、および過酸化水素等の過酸化物類、並びに、2，2'ーアゾビス〔2ー(Nーフェニルアミジノ)プロパン〕2塩酸塩、2，2'ーアゾビス〔2ー(Nーアリルアミジノ)プロパン〕2塩酸塩、2，2'ーアゾビス{2ー〔1ー(2ーヒドロキシエチル)ー2ーイミダゾリンー2ーイル〕プロパン}2塩酸塩、2，2'ーアゾビス{2ーメチルーNー〔1，1ービス(ヒドロキシメチル)ー2ーヒドロキシエチル〕プロピオンアミド}、2，2'ーアゾビス〔2ーメチルーNー(2ーヒドロキシエチル)ープロピオンアミド〕、および4，4'ーアゾビス(4ーシアノ吉草酸)等のアゾ化合物等を挙げることができる。これらラジカル重合開始剤は、単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0025] ラジカル重合開始剤の使用量は、通常、単量体の総量に対して0．005～1モル%である。使用量が0．005モル%より少ない場合、重合反応に多大な時間を要するので、好ましくない。使用量が1モル%を越える場合、急激な重合反応が起こるので、好ましくない。

[0026] なお、前記ラジカル重合開始剤は、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、およびLーアスコルビン酸等の還元剤を併用して、レドックス重合開始剤として用いることもできる。

[0027] 分散媒として用いられる石油系炭化水素溶媒としては、例えば、nーヘキサン、nーヘプタン、nーオクタンおよびリグロイン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、およびメチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、並びに、ベンゼン、トルエン、およびキシレン等の芳香族炭化水素等を挙げることが

できる。なかでも、工業的に入手が容易であり、品質が安定しており、且つ安価であるため、n－ヘキサン、n－ヘプタン、シクロヘキサンが好適に用いられる。これら石油系炭化水素溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上の混合物を用いることもできる。

[0028] 炭化水素系溶媒の量は、重合熱を除去し、重合温度を制御しやすくする観点から、通常、水溶性エチレン性不飽和単量体100重量部に対して、50～600重量部が好ましく、80～550重量部がより好ましい。

[0029] 重合反応の反応温度は、使用するラジカル重合開始剤によって異なるが、通常20～110℃、好ましくは40～90℃である。反応温度が20℃より低い場合、重合速度が遅く、重合時間が長くなるので、経済的に好ましくない。反応温度が110℃より高い場合、重合熱を除去することが難しくなるので、円滑に反応を行なうことが困難となる。

[0030] かくして、1段目の逆相懸濁重合が行われる。次に、1段目の逆相懸濁重合によって得られた反応混合物は、2段目以降の逆相懸濁重合に供される。なお、本発明においては、逆相懸濁重合は、2段以上の多段で行われるが、その段数は、生産性を高める観点から、2～3段であることが好ましい。

[0031] 本発明の最大の特徴は、2段目以降の少なくとも1つの段階で、逆相懸濁重合をアミノカルボン酸系化合物の存在下で行う点にある。2段目以降の逆相懸濁重合をアミノカルボン酸系化合物の存在下で行う方法には、特に限定がない。2段目以降の逆相懸濁重合を行う方法の一例として、1段目の重合反応で得られた反応混合物に水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液を添加して混合し、1段目と同様の方法で2段目以降の逆相懸濁重合を行う方法が挙げられる。

[0032] その際、アミノカルボン酸系化合物は、2段目以降の逆相懸濁重合を行う際に用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液に添加してもよく、あるいは、1段目以降の逆相懸濁重合によって得られた反応混合物を冷却した後に添加してもよい。

[0033] 本発明において用いられるアミノカルボン酸系化合物としては、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、1，3－プロパンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、ニトリロ三酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、シクロヘキサン－1，2

－ジアミン四酢酸、エチレンジアミン四プロピオン酸、Ｎ－アルキル－Ｎ’－カルボキシメチルアスパラギン酸、Ｎ－アルケニル－Ｎ’－カルボキシメチルアスパラギン酸、Ｌ－グルタミン酸二酢酸、およびこれらの塩等が挙げられる。前記塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、遷移金属との塩等が挙げられる。これらの中で、工業的に入手しやすく水溶性エチレン性不飽和単量体と混合しやすいという観点から、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、およびこれらの塩が好ましく、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸三ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸ニナトリウム、トリエチレンテトラミン六酢酸六ナトリウムおよびエチレンジアミン四酢酸ナトリウム鉄がより好ましい。これらの化合物は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上混合して用いても良い。

[0034] アミノカルボン酸系化合物の量は、2段目以降の逆相懸濁重合において、アミノカルボン酸系化合物を添加して重合反応を行う段階で、各段の当該重合反応に使用する水溶性エチレン性不飽和単量体100重量部あたり0．01～2．5重量部、好ましくは0．1～1．5重量部である。アミノカルボン酸系化合物の量が0．01重量部未満の場合、添加量が少ないために効果が十分に現れず、2．5重量部よりも多い場合には、残存モノマーや水可溶分が増加する傾向がある。

[0035] 本発明においては、前記重合により得られた吸水性樹脂に、後架橋剤を添加して、後架橋処理を施すことにより、優れた加圧下吸水能が得ることができる。

[0036] このような後架橋剤としては、反応性官能基を2個以上有する化合物を挙げることができる。その例としては、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、および(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル等のジグリシジル基含有化合物、(ポリ)グリセロール(ポリ)グリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、およびポリエチレンイミン等が挙げられる。これらの中でも、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールジグリ

シジルエーテル、および(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテルが特に好ましい。これらの後架橋剤は、単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0037] 後架橋剤の量は、後架橋剤の種類によって異なるので一概には決定することができないが、通常、重合に使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総量100重量部あたり、0.01～5重量部、好ましくは0.02～4重量部、さらに好ましくは、0.03～3重量部であることが望ましい。後架橋剤の使用量が0.01重量部より少ない場合、吸水性樹脂の架橋密度を十分に高めることができないため、水可溶分が増加したり、加圧下での吸水量が低下するおそれがある。また、後架橋剤の使用量が5重量部を超える場合、架橋反応が著しく進行するために、保水量が低下するおそれがある。

[0038] 後架橋剤の添加時期は、単量体の重合反応終了後であればよく、特に限定されないが、吸水性樹脂の固形分100質量部に対し、1～400質量部の範囲の水分存在下に添加されるのが好ましく、5～200質量部の範囲の水分存在下に添加されるのがさらに好ましく、10～100質量部の範囲の水分存在下に添加されるのが最も好ましい。このように、後架橋剤添加時の水分量をコントロールすることによって、より好適に、吸水性樹脂粒子の表面近傍における架橋を施すことで、優れた加圧下吸水能を達成することができる。

[0039] 後架橋剤を添加する際には、必要に応じて溶媒として親水性有機溶媒を用いてもよい。この親水性有機溶媒としては、例えば、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、およびイソプロピルアルコール等の低級アルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジオキサン、およびテトラヒドロフラン等のエーテル類、N，N－ジメチルホルムアミド等のアミド類、並びに、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これら親水性有機溶媒は、単独で使用してもよいし、2種類以上を併用してもよい。

[0040] 前記のように、重合後に後架橋処理された吸水性樹脂粒子は、さらに乾燥される。吸水性樹脂粒子の最終的な水分率は、20%以下であり、好ましくは5～10%である。吸水性樹脂粒子の水分率が20%を超える場合は、粉体としての流動性が低くなるため好ましくない。

[0041] このようにして得られる吸水性樹脂の中位粒子径は、通常、吸収性物品において、

微紛によるゲルブロッキングを防止する観点、及び粗粒によるごつごつ感を防止し吸収体の柔軟性を向上させる観点から、100～600μm、好ましくは200～500μmであることが望ましい。なお、前記中位粒子径は、後述の実施例に記載の方法で測定したときの値である。

[0042] 吸水性樹脂の無荷重下における生理食塩水保水量は、後述の実施例に記載の方法によって測定することができる。本発明の吸水性樹脂の生理食塩水保水量は、通常、吸収性物品において、十分な吸液性能を有し液体の逆戻り量を少なくさせる観点から、無荷重下で40g／g以上であることが好ましい。

[0043] また、吸水性樹脂の加圧下における生理食塩水吸水量は、後述の実施例に記載の方法によって測定することができる。測定時の荷重は、乳幼児が吸水性物品を使用する場合において、吸収体に荷重がかかった状態を再現する観点から、4．14kPaに設定される。本発明の吸水性樹脂粒子は、荷重下状態で吸収体から液体の逆戻り量を少なくさせる観点から、荷重4．14kPaにおける加圧下での0．9重量％生理食塩水吸水量が、15ml／g以上であることが好ましく、より好ましくは20ml／g以上である。

[0044] 本発明におけるアミノカルボン酸系化合物の作用は、未だ十分に明らかにされていないが、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合において生ずる自己架橋の制御に関係があると推察される。即ち、アミノカルボン酸系化合物を添加することにより、適切に自己架橋を抑制した吸水性樹脂に後架橋剤を添加し、適切に後架橋を行った結果、吸水能力低下を起こさずゲル強度を強めることができるものと推定される。

[0045] なお、本発明の吸水性樹脂には、さらに目的に応じて、滑剤、消臭剤、抗菌剤等の添加剤を添加してもよい。

実施例

[0046] 次に、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

[0047] 実施例1

内容積1リットルの三角フラスコに80重量％アクリル酸水溶液92gを入れ、外部から氷冷しつつ21重量％水酸化ナトリウム水溶液146gを滴下して75モル％のアクリル

酸の中和を行い、38重量%アクリル酸部分中和塩水溶液を調製した。得られたアクリル酸部分中和塩水溶液に、内部架橋剤としてN, N'－メチレンビスアクリルアミド9．2mg、重合開始剤として過硫酸カリウム92mgを添加し、これを1段目重合用の単量体水溶液とした。

[0048] 攪拌機、2段パドル翼、還流冷却器、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えた内容積2リットルの5つ口円筒型丸底フラスコに、n－ヘプタン321gを加え、ショ糖脂肪酸エステル（三菱化学フーズ株式会社製、商品名：S－370）0．92gを加えて溶解させた後、上記で調製した1段目重合用の単量体水溶液の全量を加えて、攪拌下で懸濁させ、系内を窒素ガスで置換した。引き続き70℃に昇温し、1時間保持して1段目の逆相懸濁重合を行った。

[0049] これとは別に、内容積1リットルの三角フラスコに80重量%アクリル酸水溶液128gを入れ、氷冷しながら27重量%水酸化ナトリウム水溶液158gを滴下して75モル%のアクリル酸の中和を行い、44重量%アクリル酸部分中和塩水溶液を調製した。得られたアクリル酸部分中和塩水溶液に、重合開始剤として過硫酸カリウム0．13g及びエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム（ナガセケムテックス株式会社製、商品名：クレワットT）1．0gを添加し、これを2段目重合用の単量体水溶液とした。

[0050] 一段目の逆相懸濁重合の終了後、反応液を冷却し、これに上記で調製した2段目重合用の単量体水溶液の全量を滴下した後、30分攪拌を行うと同時に系内を窒素ガスで置換した。その後、70℃に昇温し、2時間保持して2段目の逆相懸濁重合を行った。重合終了後、共沸蒸留により水を260g除去してゲル状物を得た。得られたゲル状物に、エチレングリコールジグリシジルエーテル0．17gを添加、混合して後架橋処理を行い、さらに水分およびn－ヘプタンを留去し、中位粒子径が349μmの吸水性樹脂230gを得た。

[0051] 実施例2

実施例1において、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム（ナガセケムテックス株式会社製、商品名：クレワットT）1．0gをジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム（ナガセケムテックス株式会社製、商品名：クレワットDP80）0．51gに変更した以外は実施例1と同様にして、中位粒子径352μmの吸水性樹脂229gを得た。

[0052] 実施例3

実施例1において、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム(ナガセケムテックス株式会社製、商品名:クレワットT)1.0gをヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸三ナトリウム(ナガセケムテックス株式会社製、商品名:クレワットOH300)1.3gに変更した以外は実施例1と同様にして、中位粒子径357μmの吸水性樹脂232gを得た。

[0053] 実施例4

実施例1において、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム(ナガセケムテックス株式会社製、商品名:クレワットT)1.0gをジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸二ナトリウム(ナガセケムテックス株式会社製、商品名:クレワットWOH)1.5gに変更した以外は実施例1と同様にして、中位粒子径359μmの吸水性樹脂228gを得た。

[0054] 実施例5

実施例1において、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム(ナガセケムテックス株式会社製、商品名:クレワットT)1.0gをトリエチレンテトラミン六酢酸六ナトリウム(ナガセケムテックス株式会社製、商品名:クレワットTH)0.38gに変更した以外は実施例1と同様にして、中位粒子径348μmの吸水性樹脂230gを得た。

[0055] 実施例6

実施例1において、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム(ナガセケムテックス株式会社製、商品名:クレワットT)1.0gをジエチレントリアミン五酢酸五ナトリウム(ナガセケムテックス株式会社製、商品名:クレワットDP80)0.26gに変更した以外は実施例1と同様にして、中位粒子径347μmの吸水性樹脂227gを得た。

[0056] 比較例1

実施例1において、エチレンジアミン四酢酸四ナトリウム(ナガセケムテックス株式会社製、商品名:クレワットT)を添加しない以外は実施例1と同様にして、中位粒子径350μmの吸水性樹脂230gを得た。

[0057] 比較例2

内容積1リットルの三角フラスコに80重量%アクリル酸水溶液92gを入れ、外部から氷冷しつつ21重量%水酸化ナトリウム水溶液146gを滴下して75モル%のアクリル酸の中和を行い、38重量%アクリル酸部分中和塩水溶液を調製した。得られたアク

リル酸部分中和塩水溶液に、内部架橋剤としてN, N'－メチレンビスアクリルアミド9．2mg、重合開始剤として過硫酸カリウム92mg及びエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム（ナガセケムテックス株式会社製、商品名：クレワットT）0．92gを添加し、これを1段目重合用の単量体水溶液とした。

[0058] 攪拌機、2段パドル翼、還流冷却器、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えた内容積2リットルの5つ口円筒型丸底フラスコに、n－ヘプタン321gを加え、ショ糖脂肪酸エステル（三菱化学フーズ株式会社製、商品名：S－370）0．92gを加えて溶解させた後、上記で調製した1段目重合用の単量体水溶液の全量を加えて、攪拌下で懸濁させ、系内を窒素ガスで置換した。引き続き70℃に昇温し、1時間保持して1段目の逆相懸濁重合を行った。

[0059] これとは別に、内容積1リットルの三角フラスコに80重量％アクリル酸水溶液128gを入れ、氷冷しながら27重量％水酸化ナトリウム水溶液158gを滴下して75モル％のアクリル酸の中和を行い、44重量％アクリル酸部分中和塩水溶液を調製した。得られたアクリル酸部分中和塩水溶液に、重合開始剤として過硫酸カリウム0．13gを添加し、これを2段目重合用の単量体水溶液とした。

[0060] 一段目の逆相懸濁重合の終了後、反応液を冷却し、これに上記で調製した2段目重合用の単量体水溶液の全量を滴下した後、30分攪拌を行うと同時に系内を窒素ガスで置換した。その後、70℃に昇温し、2時間保持して2段目の逆相懸濁重合を行った。重合終了後、共沸蒸留により水を260g除去してゲル状物を得た。得られたゲル状物に、エチレングリコールジグリシジルエーテル0．17gを添加し、混合して後架橋処理を行い、さらに水分およびn－ヘプタンを留去し、中位粒子径が354μmの吸水性樹脂230gを得た。

[0061] 比較例3

内容積1リットルの三角フラスコに80重量％アクリル酸水溶液92gを入れ、外部から氷冷しつつ21重量％水酸化ナトリウム水溶液146gを滴下して75モル％のアクリル酸の中和を行い、38重量％アクリル酸部分中和塩水溶液を調製した。得られたアクリル酸部分中和塩水溶液に、内部架橋剤としてN, N'－メチレンビスアクリルアミド9．2mg、重合開始剤として過硫酸カリウム92mgを添加し、これを1段目重合用の単

量体水溶液とした。

[0062] 攪拌機、2段パドル翼、還流冷却器、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えた内容積2リットルの5つ口円筒型丸底フラスコに、n－ヘプタン321gを加え、ショ糖脂肪酸エステル（三菱化学フーズ株式会社製、商品名：S－370）0．92gを加えて溶解させた後、上記で調製した1段目重合用の単量体水溶液の全量を加えて、攪拌下で懸濁させ、系内を窒素ガスで置換した。引き続き70℃に昇温し、1時間保持して1段目の逆相懸濁重合を行った。

[0063] これとは別に、内容積1リットルの三角フラスコに80重量％アクリル酸水溶液128gを入れ、氷冷しながら27重量％水酸化ナトリウム水溶液158gを滴下して75モル％のアクリル酸の中和を行い、44重量％アクリル酸部分中和塩水溶液を調製した。得られたアクリル酸部分中和塩水溶液に、重合開始剤として過硫酸カリウム0．13gを添加し、これを2段目重合用の単量体水溶液とした。

[0064] 一段目の逆相懸濁重合の終了後、反応液を冷却し、これに上記で調製した2段目重合用の単量体水溶液の全量を滴下した後、30分攪拌を行うと同時に系内を窒素ガスで置換した。その後、70℃に昇温し、2時間保持して2段目の逆相懸濁重合を行った。重合終了後、含水ゲル状のスラリー液にエチレンジアミン四酢酸四ナトリウム（ナガセケムテックス株式会社製、商品名：クレワットT）0．74gを添加した。その後、共沸蒸留により水を260g除去してゲル状物を得た。得られたゲル状物に、エチレングリコールジグリシジルエーテル0．17gを添加、混合して後架橋処理を行い、さらに水分およびn－ヘプタンを留去し、中位粒子径が365μmの吸水性樹脂230gを得た。

[0065] 各実施例および比較例で得られた吸水性樹脂の評価を以下の方法により行った。以下の項目（1）～（4）の評価結果を表1に示す。

[0066] （1）生理食塩水保水量

吸水性樹脂2．0gを、綿袋（メンブロード60番、横100mm×縦200mm）中に量り取り、500mL容のビーカー中に入れた。綿袋に生理食塩水500gを一度に注ぎ込み、吸水性樹脂のママコが発生しないように食塩水を分散させた。綿袋の上部を輪ゴムで縛り、1時間放置して、吸水性樹脂粒子を十分に膨潤させた。遠心力が167Gとなるよう設定した脱水機（国産遠心機株式会社製、品番：H－122）を用いて綿袋を

1分間脱水し、脱水後の膨潤ゲルを含んだ綿袋の質量Wa(g)を測定した。吸水性樹脂を添加せずに同様の操作を行い、綿袋の湿潤時空質量Wb(g)を測定し、式:

生理食塩水の保水量(g/g)=[Wa−Wb](g)÷吸水性樹脂の質量(g)

より保水量を求めた。

[0067] (2)加圧下での生理食塩水吸水量

吸水性樹脂の4.14kPaの加圧下における生理食塩水吸水量は、図1に機略構成を示した測定装置Xを用いて測定した。

[0068] 図1に示した測定装置Xは、ビュレット部1と導管2、測定台3、測定台3上に置かれた測定部4からなっている。ビュレット部1は、ビュレット10の上部にゴム栓14、下部に空気導入管11とコック12が連結されており、さらに、空気導入管11の上部はコック13がある。ビュレット部1から測定台3までは、導管2が取り付けらており、導管2の直径は6mmである。測定台3の中央部には、直径2mmの穴があいており、導管2が連結されている。測定部4は、円筒40と、この円筒40の底部に貼着されたナイロンメッシュ41と、重り42とを有している。円筒40の内径は、2.0cmである。ナイロンメッシュ41は、200メッシュ(目開き75μm)に形成されている。そして、ナイロンメッシュ41上に所定量の吸水性樹脂5が均一に撒布されるようになっている。重り42は、直径1.9cm、重量119.5gである。この重り42は、吸水性樹脂5上に置かれ、吸水性樹脂5に対して4.14kPaの荷重を均一に加えることができるようになっている。

[0069] このような構成の測定装置Xでは、まずビュレット部1のコック12とコック13を閉め、25℃に調節された0.9重量%生理食塩水をビュレット10上部から入れ、ゴム栓14でビュレット上部の栓をした後、ビュレット部1のコック12、コック13を開ける。次に、測定台3中心部における導管2の先端と空気導入管11の空気導入口とが同じ高さになるように測定台3の高さの調整を行う。

[0070] 一方、円筒40のナイロンメッシュ41上に0.10gの吸水性樹脂5を均一に撒布して、この吸水性樹脂5上に重り42を置く。測定部4は、その中心部が測定台3中心部の導管口に一致するようにして置く。

[0071] 吸水性樹脂5が吸水し始めた時点から継続的に、ビュレット10内の生理食塩水の減少量(吸水性樹脂5が吸水した生理食塩水量)Wc(mL)を読み取る。吸水開始か

ら60分間経過後における吸水性樹脂粒子5の加圧下での吸水量は、式:

加圧下吸水量(mL／g)＝Wc(mL)÷0．10(g)

により求めた。

[0072] (3)吸水速度

100mL容のビーカーに、25℃に調整された生理食塩水50±0．01gを量り取り、マグネチックスターラーバー(8mmφ×30mmのリング無し)を投入し、マグネチックスターラー(iuchi社製、品番:HS－30D)の上に配置した。引き続きマグネチックスターラーバーを600rpmで回転するように調整し、さらに、マグネチックスターラーバーの回転により生ずる渦の底部は、マグネチックスターラーバーの上部近くになるように調整した。

[0073] 次に、吸水性樹脂をJIS－Z8801－1982対応の標準ふるい2種(目開き500μm、300μm)で分級し、粒度調整(500μm以下、300μm以上)したもの2．0±0．002gを、ビーカー中の渦中央とビーカー側面の間に素早く流し込み、流し込んだ時点から渦が収束した時点までの時間(秒)を、ストップウォッチを用いて測定し、吸水速度とした。

[0074] (4)水可溶分

500mL容のビーカーに、生理食塩水500±0．1gを量り取り、マグネチックスターラーバー(8mmφ×30mmのリング無し)を投入し、マグネチックスターラー(iuchi社製、品番:HS－30D)の上に配置した。引き続きマグネチックスターラーバーを600rpmで回転するように調整し、さらに、マグネチックスターラーバーの回転により生ずる渦の底部は、マグネチックスターラーバーの上部近くになるように調整した。

[0075] 次に、吸水性樹脂をJIS－Z8801－1982対応の標準ふるい2種(目開き500μm、300μm)で分級し、粒度調整(500μm以下、300μm以上)したもの2．0±0．002gを、ビーカー中の渦中央とビーカー側面の間に素早く流し込み分散させ、3時間撹拌した。3時間撹拌後の吸水性樹脂分散水を、標準ふるい(目開き75μm)でろ過し、得られたろ液をさらに桐山式ロート(ろ紙No．6)を用い吸引ろ過した。

[0076] 得られたろ液を恒量化した100mL容のビーカーに80±0．1g量りとり140℃の熱風乾燥機(ADVANTEC社製)で恒量になるまで乾燥させ、ろ液固形分の重量Wd(

g)を測定した。

[0077] 一方、吸水性樹脂を用いずに上記操作と同様に行ない、ろ液固形分の重量We(g)を測定して、次式より水可溶分を算出した。

[0078] 水可溶分(重量%)=〔[(Wd−We)×(500/80)]/2〕×100

[0079] (5)中位粒子径

吸水性樹脂粒子100gに、滑剤として、0.5gの非晶質シリカ(デグサジャパン(株)、Sipernat 200)を混合した。

[0080] JIS標準篩を上から、目開き850μmの篩、目開き600μmの篩、目開き425μmの篩、目開き300μmの篩、目開き150μmの篩、目開き75μmの篩および受け皿の順に組み合わせ、一番上の篩に吸水性樹脂約100gを入れ、ロータップ式振盪器を用いて、20分間振盪させた。

[0081] 次に、各篩上に残った吸水性樹脂粒子の重量を全量に対する重量百分率として計算し、粒子径の大きい方から順に積算することにより、篩の目開きと篩上に残った重量百分率の積算値との関係を対数確率紙にプロットした。確率紙上のプロットを直線で結ぶことにより、積算重量百分率50重量%に相当する粒子径を中位粒子径とした。

[0082] [表1]

	保水量(g/g)	加圧下吸水量(ml/g)	吸水速度(秒)	水可溶分(%)
実施例1	41	26	46	13
実施例2	42	23	43	14
実施例3	42	23	41	12
実施例4	41	23	44	13
実施例5	42	23	46	15
実施例6	41	20	45	11
比較例1	40	12	45	15
比較例2	40	14	65	21
比較例3	40	12	45	15

[0083] 表1に示された結果から、各実施例で得られた吸水性樹脂は、生理食塩水の保水量、加圧下での生理食塩水の吸水量が高く、吸水速度が速く、かつ水可溶分が少ないことが分かる。

産業上の利用可能性

[0084] 本発明の吸水性樹脂の製造方法によって得られた吸水性樹脂は、例えば、紙おむつ、失禁パッド、生理用ナプキンなどの衛生材料、特に紙おむつに好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

[0085] [図1]加圧下吸水量を測定するための装置の概略構成を示す模式図である。

符号の説明

[0086] X 測定装置

1 ビュレット部

10 ビュレット

11 空気導入管

12 コック

13 コック

14 ゴム栓

2 導管

3 測定台

4 測定部

40 円筒

41 ナイロンメッシュ

42 重り

5 吸水性樹脂

請求の範囲

[1] 水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造するに際し、逆相懸濁重合を2段以上の多段で行う吸水性樹脂の製造方法であって、2段目以降の少なくとも1つの段階においてアミノカルボン酸系化合物を添加して重合反応を行うことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

[2] アミノカルボン酸系化合物がエチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、ジヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、およびこれらの塩からなる群から選ばれた少なくとも1種である請求項1記載の吸水性樹脂の製造方法。

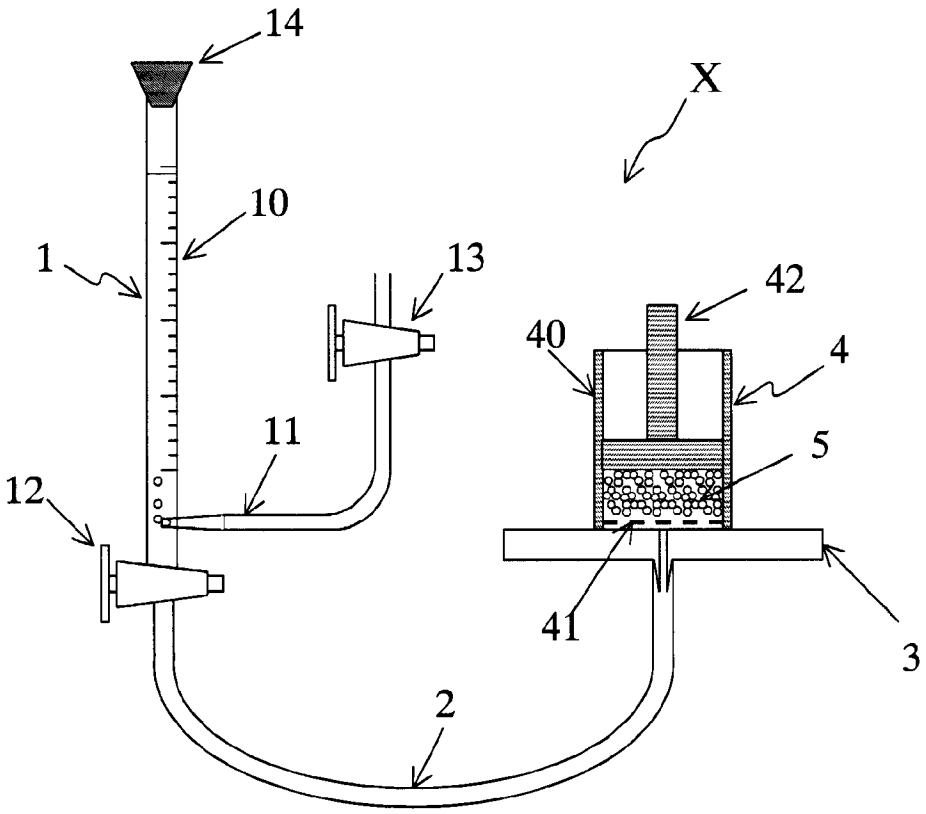
[3] アミノカルボン酸系化合物の量が、アミノカルボン酸系化合物を添加して重合反応を行う段階で、当該重合反応に使用する水溶性エチレン性不飽和単量体100重量部あたり0．01～2．5重量部である請求項1または2記載の吸水性樹脂の製造方法。

[4] 重合後、架橋剤を添加して後架橋することを特徴とする請求項1～3いずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。

[5] 吸水性樹脂の0．9重量％生理食塩水保水量が40g／g以上で、荷重4．14kPaにおける加圧下の0．9重量％生理食塩水吸水量が15ml／g以上である請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法により得られる吸水性樹脂。

WO 2007/004529 PCT/JP2006/313047

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/313047

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08F2/18(2006.01)i, *A61F13/49*(2006.01)i, *A61F13/53*(2006.01)i, *B01J20/26*(2006.01)i, *C08F2/44*(2006.01)i, *C08F20/00*(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)
C08F2/00-60, A61F13/00-84, B01J20/00-34, C08F20/00-70

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 1996-2006
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2004/101628 A1 (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 25 November, 2004 (25.11.04), Full text & EP 1623998 A1	1-5
A	JP 9-12613 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 14 January, 1997 (14.01.97), Full text & EP 0751159 A2 & US 5652309 A	1-5
A	JP 5-17509 A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), 26 January, 1993 (26.01.93), Full text & EP 0522570 A1 & US 5548047 A	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 August, 2006 (08.08.06)	22 August, 2006 (22.08.06)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2006/313047

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 3-227301 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 08 October, 1991 (08.10.91), Full text & EP 0441507 B1 & US 5180798 A	1-5
A	JP 2000-38407 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 08 February, 2000 (08.02.00), Par. Nos. [0002] to [0007], [0024] (Family: none)	1-5

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００６／３１３０４７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08F2/18(2006.01)i, A61F13/49(2006.01)i, A61F13/53(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F20/00(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.　C08F2/00-60, A61F13/00-84, B01J20/00-34, C08F20/00-70

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	１９７１－２００６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００６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）

WPI

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
A	WO 2004/101628 A1（住友精化株式会社）2004.11.25 全文 & EP 1623998 A1	1-5
A	JP 9-12613 A（三菱化学株式会社）1997.01.14 全文 & EP 0751159 A2 & US 5652309 A	1-5
A	JP 5-17509 A（三菱油化株式会社）1993.01.26 全文 & EP 0522570 A1 & US 5548047 A	1-5

☑ Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０８．２００６	２２．０８．２００６

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	４Ｊ	３４４６
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	大熊　幸治 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７		

様式ＰＣＴ／ＩＳＡ／２１０（第２ページ）（２００５年４月）

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP 3-227301 A（住友精化株式会社）1991.10.08 全文 & EP 0441507 B1 & US 5180798 A	1-5
A	JP 2000-38407 A（株式会社日本触媒）2000.02.08 【０００２】－【０００７】、【００２４】（ファミリーなし）	1-5