

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2015 年 10 月 1 日(01.10.2015)



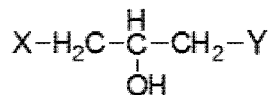
(10) 国際公開番号

WO 2015/146784 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/14 (2006.01) C08K 5/05 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01) C08L 101/08 (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2015/058268
- (22) 国際出願日: 2015 年 3 月 19 日(19.03.2015)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2014-060583 2014 年 3 月 24 日(24.03.2014) JP
- (71) 出願人: ナガセケムテックス株式会社(NAGASE CHEMTEX CORPORATION) [JP/JP]; 〒5508668 大阪府大阪市西区新町 1 丁目 1 番 1 7 号 Osaka (JP).
- (72) 発明者: 細見 哲也(HOSOMI Tetsuya); 〒6794124 兵庫県たつの市龍野町中井 2 3 6 番地 ナガセケムテックス株式会社内 Hyogo (JP). 伏木 将人(FUSHIKI Masato); 〒6794124 兵庫県たつの市龍野町中井 2 3 6 番地 ナガセケムテックス株式会社内 Hyogo (JP). 永野 豊浩(NAGANO Toyohiro); 〒6794124 兵庫県たつの市龍野町中井 2 3 6 番地 ナガセケムテックス株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 安富国際特許事務所 (YASUTOMI & ASSOCIATES); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原 3 丁目 5 番 3 6 号 Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: CROSSLINKING AGENT COMPOSITION FOR WATER-ABSORBING RESIN

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂架橋剤組成物



(1)

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a crosslinking agent composition for a water-absorbing resin, which is capable of producing a water-absorbing agent having high water absorption capability; and a water-absorbing agent obtained by crosslinking a water-absorbing resin using the crosslinking agent composition for a water-absorbing resin. The following can be given as an example of the present invention: a crosslinking agent composition for a water-absorbing resin, which contains a crosslinking agent (A) and a water absorption improvement agent (B), and which is characterized in that the water absorption improvement agent (B) is a halohydrin compound (b1) represented by general formula (1) or a compound (b2) having at least one group selected from among the group consisting of a carbonate group, a carbamide group, a carbamate group, and a ureido group. (In the formula, X denotes a chlorine atom or bromine atom, and Y denotes a hydroxyl group, a chlorine atom or a bromine atom.)

(57) 要約: 本発明は、吸水能力の高い吸水剤を製造することができる吸水性樹脂架橋剤組成物と、該吸水性樹脂架橋剤組成物を用いて吸水性樹脂を架橋することにより得られる吸水剤を提供することを目的とする。本発明として、架橋剤(A)と吸水性向上剤(B)とを含む吸水性樹脂架橋剤組成物であって、吸水性向上剤(B)が、次の一般式(1)で表されるハロヒドリン化合物(b1)又はカーボネート基、カルバミド基、カルバメート基及びウレイド基からなる群より選択される少なくとも1つの基を有する化合物(b2)であることを特徴とする吸水性樹脂架橋剤組成物を挙げることができる。(式中、Xは塩素原子又は臭素原子を表し、Yはヒドロキシル基、塩素原子又は臭素原子を表す。)

WO 2015/146784 A1

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂架橋剤組成物

技術分野

[0001] 本発明は、吸水能力の高い吸水剤を製造することができる吸水性樹脂架橋剤組成物と、該吸水性樹脂架橋剤組成物を用いて吸水性樹脂を架橋することにより得られる吸水剤に関するものである。

背景技術

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

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

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

該架橋剤として、例えば、分子中にハロヒドリン基を少なくとも2つ有する化合物や、分子中にハロヒドリン基及び第四級アンモニウム基を有する化合物を含む架橋剤を挙げることができる（特許文献1参照）。また、多価アルコール化合物（例：エチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコール）、エポキシ化合物（例：エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル）、多価アミン化合物（例：エチレンジアミン、ジエチレントリアミン）、ポリイソシアネート化合物（例：2，4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソ

シアネート)、多価オキサゾリン化合物(例: 4, 4', 5, 5' -テトラヒドロ-4, 4, 4', 4' -テトラメチル-2, 2' -ビスオキサゾール、2, 2' - (1, 3-プロパンジイル) ビス [4, 5-ジヒドロ-4, 4-ジメチルオキサゾール])、アルキレンカーボネート化合物(例: 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)、ハロエポキシ化合物(例: エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン)、シランカップリング剤(例: γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)、多価金属化合物(例: 亜鉛、カルシウム等の水酸化物や塩化物) 等も挙げることができる(例えば、特許文献2~6参照)。

[0004] 上記のように、吸水性樹脂粒子を架橋する様々な架橋剤が開発され、またかかる架橋剤による架橋効率をより高める方法が提案されているが、近年紙オムツ等衛生用品の薄型化等に伴い、より高い吸水能力を有する吸水剤の開発が望まれている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1: 特開2002-60544号公報

特許文献2: 特開2003-20363号公報

特許文献3: 特開昭61-16903号公報

特許文献4: 特開昭59-189103号公報

特許文献5: 特開昭62-7745号公報

特許文献6: 特開昭61-264006号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

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

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、架橋剤と特定の構造又は官能基を持

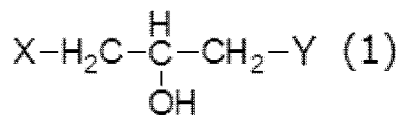
つ吸水性向上剤とを含む吸水性樹脂架橋剤組成物を用いて吸水性樹脂を架橋すると、より吸水性の高い吸水剤が得られることを発見し、本発明を完成した。

[0008] 本発明として、例えば、下記を挙げることができる。

[1] 架橋剤 (A) と吸水性向上剤 (B) とを含む吸水性樹脂架橋剤組成物であって、

吸水性向上剤 (B) が、次の一般式 (1) :

[0009] [化1]



[0010] (式中、Xは塩素原子又は臭素原子を表し、Yはヒドロキシル基、塩素原子又は臭素原子を表す。)

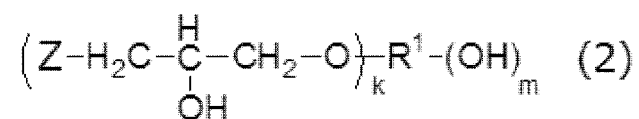
で表されるハロヒドリン化合物 (b 1)

又は、

カーボネート基、カルバミド基、カルバメート基及びウレイド基からなる群より選択される少なくとも1つの基を有する化合物 (b 2) であることを特徴とする吸水性樹脂架橋剤組成物。

[0011] [2] 架橋剤 (A) が、次の一般式 (2) :

[0012] [化2]



[0013] (式中、R¹は炭素数2～10の (k + m) 価の脂肪族炭化水素基を表し、Zは塩素原子又は臭素原子を表し、k及びmは、1 ≤ k ≤ 6、0 ≤ m ≤ 4、2 ≤ k + m ≤ 6の整数を表す。)

で表されるハロヒドリン化合物 (a 1) である、上記 [1] に記載の吸水性樹脂架橋剤組成物。

[0014] [3] 架橋剤 (A) と吸水性向上剤 (B) とが50 : 50～99 : 1 (A :

B) の重量比で含まれる、上記〔1〕又は〔2〕に記載の吸水性樹脂架橋剤組成物。

[0015] 〔4〕カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂に、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の吸水性樹脂架橋剤組成物を加え、加熱し、架橋して得られることを特徴とする吸水剤。

[0016] 〔5〕カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂に、上記〔1〕～〔3〕のいずれかに記載の吸水性樹脂架橋剤組成物を加え、加熱し、架橋することを特徴とする、吸水剤の製造方法。

発明の効果

[0017] 本発明の吸水性樹脂架橋剤組成物を用いて吸水性樹脂を架橋することにより、吸水能力の高い吸水剤を製造することができる。

発明を実施するための形態

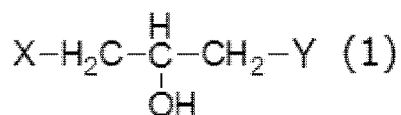
[0018] 1. 本発明の吸水性樹脂架橋剤組成物について

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

[0019] 本発明組成物は、架橋剤（A）と吸水性向上剤（B）とを含む吸水性樹脂架橋剤組成物であって、

吸水性向上剤（B）が、次の一般式（1）：

[0020] [化3]



[0021] （式中、Xは塩素原子又は臭素原子を表し、Yはヒドロキシル基、塩素原子又は臭素原子を表す。）

で表されるハロヒドリン化合物（b1）

又は

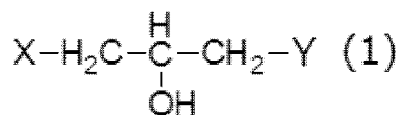
カーボネート基、カルバミド基、カルバメート基及びウレイド基からなる群より選択される少なくとも1つの基を有する化合物（b2）

であることを特徴とする吸水性樹脂架橋剤組成物である。

[0022] 本発明組成物は、架橋剤（A）と吸水性向上剤（B）を必須成分としており、特に、吸水性向上剤（B）として特定の構造又は官能基を持つ吸水性向上剤を用いることを要旨とする。そこで、はじめに、本発明組成物の構成成分のうち、吸水性向上剤（B）について説明する。

[0023] 吸水性向上剤（B）は、次の一般式（1）：

[0024] [化4]



[0025] （式中、Xは塩素原子又は臭素原子を表し、Yはヒドロキシル基、塩素原子又は臭素原子を表す。）

で表されるハロヒドリン化合物（b 1）

又は

カーボネート基、カルバミド基、カルバメート基及びウレイド基からなる群より選択される少なくとも1つの基を有する化合物（b 2）

である。

[0026] 上記ハロヒドリン化合物（b 1）としては、例えば、3-クロロ-1, 2-プロパンジオール、1, 3-ジクロロ-2-プロパノール等のクロロヒドリン化合物；3-ブromo-1, 2-プロパンジオール、1, 3-ジブromo-2-プロパノール等のブromoヒドリン化合物等を挙げることができる。上記ハロヒドリン化合物（b 1）は、市販されている試薬をそのまま用いることができる。また、上記ハロヒドリン化合物（b 1）は、1種のみを用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0027] 上記化合物（b 2）は、カーボネート基、カルバミド基、カルバメート基及びウレイド基からなる群より選択される少なくとも1つの基を有する化合物である。

[0028] カーボネート基を有する化合物としては、例えば、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジブチルカーボネート、エチルメチルカーボネート

等の脂肪族カーボネート類；メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート等の芳香族カーボネート類；1，3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1，3-ジオキソラン-2-オン等の環状カーボネート類等を挙げることができる。

[0029] カルバミド基を有する化合物としては、例えば、アゼチジン-2-オン、ピロリジン-2-オン、ピペリジン-2-オン、2-オキソヘキサメチレンイミン等のラクタム類；ピロリジン-2，5-ジオン、ピペリジン-2，6-ジオン等のイミド類等を挙げることができる。

[0030] カルバメート基を有する化合物としては、例えば、オキサゾリジン-2-オン、3-(2-ヒドロキシエチル)オキサゾリジン-2-オン、3-(3-ヒドロキシプロピル)オキサゾリジン-2-オン、3-(2-ヒドロキシプロピル)オキサゾリジン-2-オン、2-オキソテトラヒドロ-1，3-オキサジン等を挙げることができる。

[0031] ウレイド基を有する化合物としては、例えば、イミダゾリジン-2-オン、1-(2-ヒドロキシエチル)イミダゾリジン-2-オン、1，3-ビス(ヒドロキシメチル)イミダゾリジン-2-オン、1，3-ビス(ヒドロキシメチル)-4，5-ジヒドロキシイミダゾリン-2-オン、4，5-ウレイレンイミダゾリジン-2-オン、イミダゾリジン-2，4-ジオン、テトラヒドロピリミジン-2-オン等を挙げることができる。

[0032] 化合物(b2)は、1種のみを用いても良く、2種以上を併用しても良い。また、吸水性向上剤(B)は、ハロヒドリン化合物(b1)と化合物(b2)との併用であっても良い。

[0033] 本発明組成物中の吸水性向上剤(B)の量は、架橋剤(A)の種類等により適宜調整することができるが、本発明組成物中に通常、1～30重量%であり、好ましくは1.5～15重量%である。

[0034] 次に、架橋剤(A)について説明する。

[0035] 架橋剤(A)としては、吸水性樹脂を架橋することができるものであれば特に限定されず、公知の架橋剤を挙げることができる。このような公知の架橋

剤としては、例えば、ハロヒドリン化合物、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、ポリイソシアネート化合物、多価オキサゾリン化合物、アルキレンカーボネート化合物、ハロエポキシ化合物、シランカップリング剤、多価金属化合物等を挙げることができる。これら架橋剤は、1種のみを用いても良く、2種以上を併用しても良い。

[0036] 上記多価アルコール化合物としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等を挙げることができる。

[0037] 上記エポキシ化合物としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等を挙げることができる。

[0038] 上記多価アミン化合物としては、例えば、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジイミン、これら多価アミン化合物の無機塩又は有機塩（アジチニウム塩等）等を挙げることができる。

[0039] 上記ポリイソシアネート化合物としては、例えば、2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等を、上記多価オキサゾリン

化合物としては、例えば、1, 2-エチレンビスオキサゾリン等を挙げることができる。

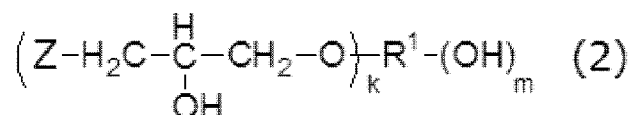
[0040] 上記アルキレンカーボネート化合物としては、例えば、1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、1, 3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサラン-2-オン等を挙げることができる。

[0041] 上記ハロエポキシ化合物としては、例えば、エピクロロヒドリン、エピブromoヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリンやその多価アミン付加物（例、ハーキュレス社製カイメン（登録商標））等を挙げることができる。

[0042] また、その他公知の架橋剤として、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤や、亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物や塩化物等の多価金属化合物等も用いることができる。

[0043] 架橋剤（A）は、ハロヒドリン化合物であることが好ましく、次の一般式（2）：

[0044] [化5]



[0045] （式中、 R^1 は炭素数2～10の（ $k+m$ ）価の脂肪族炭化水素基を表し、 Z は塩素原子又は臭素原子を表し、 k 及び m は、 $1 \leq k \leq 6$ 、 $0 \leq m \leq 4$ 、 $2 \leq k+m \leq 6$ の整数を表す。）

で表されるハロヒドリン化合物（a1）であることがより好ましい。

[0046] 上記ハロヒドリン化合物（a1）は、公知の方法により製造することができ、例えば、特開2002-60544号公報に記載の方法に準じて合成することができる。

[0047] 架橋剤（Ａ）と吸水性向上剤（Ｂ）との含有割合は、架橋剤（Ａ）と吸水性向上剤（Ｂ）の総和に対する吸水性向上剤（Ｂ）の含有比率が通常、１～５０重量％であり、好ましくは１～３０重量％であり、より好ましくは２．５～２５重量％である。吸水性向上剤（Ｂ）の含有比率が５０重量％より多いと、架橋剤（Ａ）を単独で使用した時よりも吸水能力が劣る場合があり、吸水性向上剤（Ｂ）の含有比率が１重量％より少ないと、吸水性向上剤（Ｂ）が効果的に作用しない場合がある。

[0048] 本発明組成物は、水、親水性有機溶剤又はこれらの混合物からなる溶剤を含むことが好ましい。かかる親水性有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級脂肪族アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、メトキシ（ポリ）エチレングリコール等のエーテル類；ε－カプロラクタム、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキサイド等のスルホキサイド類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、１，３－プロパンジオール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン等の多価アルコール類等を挙げることができる。これらの親水性有機溶剤は１種であっても、２種以上の混合であっても良い。

[0049] 上記親水性有機溶剤の使用量は、架橋剤の種類等により適宜調整することができるが、架橋剤１００重量部に対し、通常、１０～２０００重量部であり、好ましくは５０～１０００重量部である。

[0050] また、本発明組成物は、必要に応じて、消毒剤、消臭剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、肥料、酸化剤、還元剤、水、及び塩類等の他の添加剤を含有していても良い。

[0051] １．１．本発明組成物で得られる吸水剤について

次に、本発明組成物で得られる吸水剤（以下、「本発明吸水剤」という）について詳述する。

[0052] 本発明吸水剤は、カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂に、本発明組成物を加え、加熱し、架橋して得られる。

[0053] 本発明吸水剤は、通常、本発明組成物を用いて、カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂の表面を架橋して得られるものであるが、必要に応じて、本発明組成物を吸水性樹脂の内部架橋に用いることもできる。本発明組成物によって内部架橋されている吸水剤も本発明に含まれる。

[0054] 1-1. 表面架橋

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

[0055] 上記カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂は、カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有し、吸水し、膨潤して、ヒドロゲルを形成する吸水性樹脂であれば特に限定されず、公知の吸水性樹脂を用いることができる。具体例としては、ポリアクリル酸部分中和物架橋物、自己架橋型ポリアクリル酸部分中和物、デンプン-アクリル酸塩グラフト共重合体架橋物、デンプン-アクリロニトリルグラフト共重合体架橋物の加水分解物、ビニルアルコール-アクリル酸塩共重合体架橋物、アクリル酸塩-アクリルアミド共重合体架橋物、アクリル酸塩-アクリロニトリル共重合体架橋物の加水分解物、アクリル酸塩と2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸塩の共重合体架橋物等を挙げることができる。これらは、単独であっても、2種以上の併用であっても良い。

[0056] 上記に例示した吸水性樹脂の中では、吸水能力が高いことからカルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を高密度にて有する吸水性樹脂が好ましい。そのような吸水性樹脂の具体例としては、アクリル酸部分中和物架橋体や自己架橋型ポリアクリル酸部分中和物を挙げることができる。ここで、カルボン酸塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等を挙げることができるが、特に、ナトリウム塩が好ましい。

[0057] カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂の製造方法及び形状については、特に限定されないが、例えば、逆相懸濁重合法、これによ

り得られるパール状の吸水性樹脂粒子、水溶液重合法、この重合後の乾燥物を粉砕して得られるリン片状、塊状、岩状、顆粒状、無定形状の吸水性樹脂を挙げることができる。またこれらの吸水性樹脂粒子を造粒したものを挙げることができる。

[0058] 本発明組成物により表面架橋をする場合、本発明組成物は、吸水性樹脂の種類や架橋度、目的とする表面架橋の程度にもよるが、吸水性樹脂 100 重量部に対し、使用する本発明組成物中の架橋剤 (A) が、通常 0.01 ~ 20 重量部、好ましくは、0.05 ~ 10 重量部となる量を用いることができる。吸水性樹脂 100 重量部に対し、使用する本発明組成物中の架橋剤の含有量が前記範囲内であると、吸水性樹脂を有効に架橋できるだけでなく、架橋密度が高くなりすぎることにより、得られる吸水剤の吸水能力や吸水速度が低下することを防ぐことができる。

[0059] 本発明組成物と吸水性樹脂とは、例えば、架橋剤の水溶液を吸水性樹脂に噴霧した後、円筒型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリー型混合機、双腕型混合機、粉砕型ニーダー等を用いて公知の方法で混合するのが適当である。このとき、必要に応じて界面活性剤を添加することができる。

[0060] 本発明組成物を用いて吸水性樹脂を架橋する際、必要に応じて、水、親水性有機溶剤又はこれらの混合物からなる溶剤を添加しても良い。かかる親水性有機溶剤としては、例えば、本発明組成物に添加するものと同様の親水性有機溶剤を挙げることができる。これらの親水性有機溶剤は 1 種であっても、2 種以上の混合溶剤であっても良い。

[0061] 本発明吸水剤を製造するには、カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂に、本発明組成物を加え、混合した後、加熱により表面架橋する。

[0062] この表面架橋時の加熱温度は、吸水性樹脂の種類等に応じて適宜変更すれば良いが、通常、40℃ ~ 250℃である。加熱温度が前記範囲内の場合、吸水性樹脂粒子が劣化することなく、吸水性樹脂粒子の表面が均一に架橋され、常圧下での吸水倍率と加圧下での吸水倍率のバランスに優れ、吸水能力の

高い吸水剤を得ることができる。

[0063] 但し、本発明組成物は、反応性が高いため、比較的低い加熱温度でも速やかに、かつ均一に表面架橋反応することができる。それ故、上記加熱温度は、60℃～200℃が好ましく、70℃～200℃がより好ましい。

[0064] 加熱時間も、吸水性樹脂の種類等により適宜調整すれば良いが、通常、0.2時間～3時間である。

[0065] 更に、本発明吸水剤は、種々の機能を付与する目的で、消毒剤、消臭剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、肥料、酸化剤、還元剤、水、及び塩類等の他の添加剤を含有していても良い。これら他の添加剤の添加量は当業者により適切に選択される。また、これら他の添加剤は、上述した通り、本発明組成物に添加した後に、吸水性樹脂と混合しても良く、本発明組成物と別々に添加することもできる。

実施例

[0066] 以下に実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、%は重量%を示すものとする。

[0067] (吸水剤の加圧下の吸水倍率)

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

るつぼ型ガラスフィルター（内径40mm、高さ70mm）を鉛直に立て、この中に吸水剤1gを均一に入れた。この吸水剤の上にPETフィルム（厚さ100μm）をのせ、初期重量 W_a （g）を測定した。更にこの上に50g/cm²荷重となるように外径38mmの分銅をのせた。次に、生理食塩水（濃度0.9%）約630gを入れたバット（縦210mm、横170mm）の中に、前記吸水剤を入れたるつぼ型ガラスフィルターを底部を下側にし、30分間浸漬した後、引き上げて吸水後の重量 W_b （g）を測定した。これら W_a 、 W_b から、次式に従って加圧下の吸水倍率を算出した。

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

[0068] (架橋剤 (A) の合成)

合成例 1

500 mL 容量セパラブルフラスコにソルビトール 100 g (0.55 モル) を仕込み、内温 110℃～115℃で溶解させた後、触媒として四塩化すず 0.4 g を仕込んだ。内温を 95℃～100℃に保ちながら、これにエピクロロヒドリン 124 g (1.3 モル) を滴下した。滴下終了時、反応系は均一な溶液であった。滴下終了後、同温度範囲で攪拌を続け、滴定によるエポキシ基の定量に基づいてエピクロロヒドリンの消失を確認して、反応を終了させた。反応終了後、同温度範囲でイオン交換水 125 g、48.5% 水酸化ナトリウム水溶液 1.6 g を加え、減圧濃縮により溶媒を留去し、ソルビトールクロロヒドリン化合物を得た。

[0069] 合成例 2

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

[0070] (吸水性樹脂粒子の表面架橋による吸水剤の製造)

実施例 1

架橋剤 (A) として合成例 1 のソルビトールクロロヒドリン化合物 0.1 g (固形分換算)、吸水性向上剤 (B) としてオキサゾリジン-2-オン 0.01 g を水 0.5 g で希釈して本発明組成物を調製した (架橋剤組成物溶液 1)。架橋剤 (A) として合成例 1 のソルビトールクロロヒドリン化合物 0

、2 g（固形分換算）、吸水性向上剤（B）としてオキサゾリジン-2-オン0.02 gを水1.0 gで希釈して本発明組成物を調製した（架橋剤組成物溶液2）。

架橋剤組成物溶液1をポリアクリル酸塩系吸水性樹脂10 gに噴霧し、十分に混合した（1%／吸水性樹脂粒子）。また、架橋剤組成物溶液2をポリアクリル酸塩系吸水性樹脂10 gに噴霧し、十分に混合した（2%／吸水性樹脂粒子）。このように処理した吸水性樹脂を150℃で60分間、加熱して、本発明組成物により表面架橋した本発明吸水剤を得た。この吸水剤の性能を表1に示す。

[0071] 実施例2

実施例1において、吸水性向上剤（B）としてイミダゾリジン-2-オン0.01 g、0.02 gをそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして本発明吸水剤を得た。その性能を表1に示す。

[0072] 実施例3

実施例1において、吸水性向上剤（B）としてジメチルカーボネート0.01 g、0.02 gをそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして本発明吸水剤を得た。その性能を表1に示す。

[0073] 実施例4

実施例1において、吸水性向上剤（B）として3-クロロ-1,2-プロパンジオール0.01 g、0.02 gをそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして本発明吸水剤を得た。その性能を表1に示す。

[0074] 実施例5

実施例1において、吸水性向上剤（B）として1,3-ジクロロ-2-プロパノール0.01 g、0.02 gをそれぞれ用いた以外は、実施例1と同様にして本発明吸水剤を得た。その性能を表1に示す。

[0075] 実施例6

架橋剤（A）として合成例2のグリセリンクロロヒドリン化合物0.1 g（固形分換算）、吸水性向上剤（B）としてオキサゾリジン-2-オン0.0

1 g を水 0.5 g で希釈して本発明組成物を調製した（架橋剤組成物溶液 3）。架橋剤（A）として合成例 2 のグリセリンクロロヒドリン化合物 0.2 g（固形分換算）、吸水性向上剤（B）としてオキサゾリジン-2-オン 0.02 g を水 1.0 g で希釈して本発明組成物を調製した（架橋剤組成物溶液 4）。

架橋剤組成物溶液 3 をポリアクリル酸塩系吸水性樹脂 10 g に噴霧し、十分に混合した（1%／吸水性樹脂粒子）。また、架橋剤組成物溶液 4 をポリアクリル酸塩系吸水性樹脂 10 g に噴霧し、十分に混合した（2%／吸水性樹脂粒子）。このように処理した吸水性樹脂を 150℃で 60 分間、加熱して、本発明組成物により表面架橋した本発明吸水剤を得た。この吸水剤の性能を表 1 に示す。

[0076] 実施例 7

実施例 6 において、吸水性向上剤（B）としてイミダゾリジン-2-オン 0.01 g、0.02 g をそれぞれ用いた以外は、実施例 6 と同様にして本発明吸水剤を得た。その性能を表 1 に示す。

[0077] 実施例 8

実施例 6 において、吸水性向上剤（B）としてジメチルカーボネート 0.01 g、0.02 g をそれぞれ用いた以外は、実施例 6 と同様にして本発明吸水剤を得た。その性能を表 1 に示す。

[0078] 実施例 9

実施例 6 において、吸水性向上剤（B）としてイミダゾリジン-2,4-ジオン 0.01 g、0.02 g をそれぞれ用いた以外は、実施例 6 と同様にして本発明吸水剤を得た。その性能を表 1 に示す。

[0079] 実施例 10

実施例 6 において、吸水性向上剤（B）としてピロリジン-2,5-ジオン 0.01 g、0.02 g をそれぞれ用いた以外は、実施例 6 と同様にして本発明吸水剤を得た。その性能を表 1 に示す。

[0080] 比較例 1

架橋剤として合成例 1 のソルビトールクロロヒドリン化合物 0. 1 g（固形分換算）を水 0. 5 g で希釈して架橋剤水溶液を調製した（架橋剤組成物溶液 5）。架橋剤として合成例 1 のソルビトールクロロヒドリン化合物 0. 2 g（固形分換算）を水 1. 0 g で希釈して架橋剤水溶液を調製した（架橋剤組成物溶液 6）。

架橋剤組成物溶液 5 をポリアクリル酸塩系吸水性樹脂 10 g に噴霧し、十分に混合した（1 %／吸水性樹脂粒子）。また、架橋剤組成物溶液 6 をポリアクリル酸塩系吸水性樹脂 10 g に噴霧し、十分に混合した（2 %／吸水性樹脂粒子）。このように処理した吸水性樹脂を 150℃で 60 分間、加熱して、表面架橋した吸水剤を得た。この吸水剤の性能を表 1 に示す。

[0081] [表1]

	架橋剤 (A)	吸水性向上剤 (B)	吸水倍率	
			(1 %／吸水性樹脂)	(2 %／吸水性樹脂)
実施例 1	ソルビトール クロロヒドリン 化合物	オキサゾリジーン 2-オン	18.5	23.5
実施例 2	ソルビトール クロロヒドリン 化合物	イミダゾリジーン 2-オン	18.6	22.6
実施例 3	ソルビトール クロロヒドリン 化合物	ジメチル カーボネート	17	23.3
実施例 4	ソルビトール クロロヒドリン 化合物	3-クロロ 1, 2- プロパンジオール	16	24.2
実施例 5	ソルビトール クロロヒドリン 化合物	1, 3-ジクロロ -2- プロパノール	18.7	24.2
実施例 6	グリセリン クロロ ヒドリン化合物	オキサゾリジーン 2-オン	21.5	27
実施例 7	グリセリン クロロ ヒドリン化合物	イミダゾリジーン 2-オン	19.9	25.4
実施例 8	グリセリン クロロ ヒドリン化合物	ジメチル カーボネート	19.7	26.1
実施例 9	グリセリン クロロ ヒドリン化合物	イミダゾリジーン 2, 4-ジオン	20.9	22.8
実施例 10	グリセリン クロロ ヒドリン化合物	ピロリジーン 2, 5-ジオン	20.5	25
比較例 1	ソルビトール クロロ ヒドリン化合物	—	16	21

[0082] 表 1 に示す結果から、本発明組成物を用いて得られた本発明吸水剤は、吸水性向上剤（B）を含まない吸水性樹脂架橋剤水溶液を用いて得られた吸水剤に比べ高い吸水倍率を示すことが明らかである。

[0083] （架橋剤（A）の合成）

合成例 3

2 L 容量セパラブルフラスコにグリセリン 400 g（4.3 モル）、触媒として三フッ化ホウ素 0.6 g を仕込み、加熱攪拌し、内温を 50℃～55℃ に保ちながら、これにエピクロロヒドリン 442 g（4.8 モル）を滴下した。滴下終了時、反応系は均一な溶液であった。滴下終了後、同温度範囲で攪拌を続け、滴定によるエポキシ基の定量に基づいてエピクロロヒドリンの消失を確認して、反応を終了させた。反応終了後、同温度範囲でイオン交換水 442 g、48.7% 水酸化ナトリウム水溶液 0.4 g を加え、減圧濃縮により溶媒を留去した。濃縮残渣にイソプロピルアルコール 842 g を加え、ろ過を行い、グリセリンクロロヒドリン化合物を得た。

[0084] （吸水性樹脂粒子の表面架橋による吸水剤の製造）

実施例 1 1

架橋剤（A）として合成例 3 のグリセリンクロロヒドリン化合物 0.1 g（固形分換算）、吸水性向上剤（B）としてイミダゾリジン-2, 4-ジオン 0.005 g を水 0.5 g で希釈して本発明組成物を調製した（架橋剤組成物溶液 7）。

架橋剤組成物溶液 7 をポリアクリル酸塩系吸水性樹脂 10 g に噴霧し、十分に混合した（1%／吸水性樹脂粒子）。このように処理した吸水性樹脂を 150℃ で 60 分間、加熱して、本発明組成物により表面架橋した本発明吸水剤を得た。この吸水剤の性能を表 2 に示す。

[0085] 実施例 1 2

実施例 1 1 において、吸水性向上剤（B）としてイミダゾリジン-2, 4-ジオン 0.01 g を用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして本発明吸水剤を得た。その性能を表 2 に示す。

[0086] 実施例 1 3

実施例 1 1 において、吸水性向上剤（B）としてイミダゾリジン-2, 4-ジオン 0. 0 2 g を用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして本発明吸水剤を得た。その性能を表 2 に示す。

[0087] 実施例 1 4

実施例 1 1 において、吸水性向上剤（B）としてイミダゾリジン-2, 4-ジオン 0. 0 3 g を用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして本発明吸水剤を得た。その性能を表 2 に示す。

[0088] 実施例 1 5

実施例 1 1 において、吸水性向上剤（B）としてイミダゾリジン-2, 4-ジオン 0. 0 4 g を用いた以外は、実施例 1 1 と同様にして本発明吸水剤を得た。その性能を表 2 に示す。

[0089] [表2]

	吸水性向上剤（B）	吸水倍率
	含有比率（重量％）	（1％／吸水性樹脂）
実施例11	5	21. 2
実施例12	9	21. 7
実施例13	17	22. 8
実施例14	23	24. 0
実施例15	29	21. 5

[0090] 表 2 に示す結果から、本発明組成物を用いて得られた本発明吸水剤は、架橋剤（A）と吸水性向上剤（B）の総和に対する吸水性向上剤（B）の含有比率が 2 5 重量％程度までは、含有比率が高くなるにつれて吸水倍率が向上することが分かる。

産業上の利用可能性

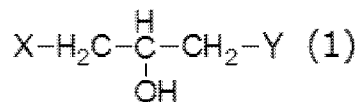
[0091] 本発明組成物は、吸水性向上剤を含まない従来の架橋剤と比べ、吸水性樹脂を効率的に架橋することができる。そのため、本発明組成物を用いて得られる吸水剤（本発明吸水剤）は、高い吸水能力を有することから、紙オムツ等の衛生用品分野で有用である。

請求の範囲

[請求項1] 架橋剤（A）と吸水性向上剤（B）とを含む吸水性樹脂架橋剤組成物であって、

吸水性向上剤（B）が、次の一般式（1）：

[化1]



（式中、Xは塩素原子又は臭素原子を表し、Yはヒドロキシル基、塩素原子又は臭素原子を表す。）

で表されるハロヒドリン化合物（b1）

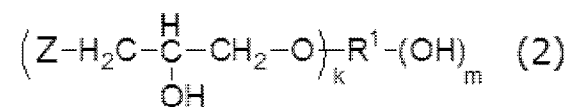
又は

カーボネート基、カルバミド基、カルバメート基及びウレイド基からなる群より選択される少なくとも1つの基を有する化合物（b2）

であることを特徴とする吸水性樹脂架橋剤組成物。

[請求項2] 架橋剤（A）が、次の一般式（2）：

[化2]



（式中、R¹は炭素数2～10の（k+m）価の脂肪族炭化水素基を表し、Zは塩素原子又は臭素原子を表し、k及びmは、1 ≤ k ≤ 6、0 ≤ m ≤ 4、2 ≤ k + m ≤ 6の整数を表す。）

で表されるハロヒドリン化合物（a1）である、請求項1に記載の吸水性樹脂架橋剤組成物。

[請求項3] 架橋剤（A）と吸水性向上剤（B）とが50：50～99：1（A：B）の重量比で含まれる、請求項1又は2に記載の吸水性樹脂架橋剤組成物。

[請求項4] カルボン酸基及び／又はカルボン酸塩基を有する吸水性樹脂に、請求

項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の吸水性樹脂架橋剤組成物を加え、加熱し、架橋して得られることを特徴とする吸水剤。

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058268

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/14(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, C08K5/05(2006.01)i, C08L101/08(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)

C08L101/14, B01J20/26, B01J20/30, C08K5/05, C08L101/08

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

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

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAPLUS/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-363340 A (Nagase Chemtex Corp.), 18 December 2002 (18.12.2002), claims; examples (Family: none)	1-5
A	WO 2012/102407 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 02 August 2012 (02.08.2012), entire text & US 2014/0031473 A1 & EP 2669318 A1 & CN 103459473 A	1-5
A	JP 2002-60544 A (Nagase Chemtex Corp.), 26 February 2002 (26.02.2002), entire text & US 2002/0185629 A1 & WO 2001/094459 A1 & EP 1298162 A1 & TW 520384 B & CN 1386126 A	1-5

☒ 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
04 June 2015 (04.06.15)

Date of mailing of the international search report
16 June 2015 (16.06.15)

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2015/058268

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 1-297430 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 30 November 1989 (30.11.1989), entire text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/14(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, C08K5/05(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（I P C））

Int.Cl. C08L101/14, B01J20/26, B01J20/30, C08K5/05, C08L101/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 5 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 5 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 5 年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2002-363340 A（ナガセケムテックス株式会社）2002. 12. 18, 特許請求の範囲、実施例 （ファミリーなし）	1 - 5
A	WO 2012/102407 A1（株式会社日本触媒）2012. 08. 02, 全文 & US 2014/0031473 A1 & EP 2669318 A1 & CN 103459473 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

0 4 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査報告の発送日

1 6 . 0 6 . 2 0 1 5

国際調査機関の名称及びあて先

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

特許庁審査官（権限のある職員）

久保 道弘

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

4 J

4 5 1 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-60544 A (ナガセケムテックス株式会社) 2002. 02. 26, 全文 & US 2002/0185629 A1 & WO 2001/094459 A1 & EP 1298162 A1 & TW 520384 B & CN 1386126 A	1 - 5
A	JP 1-297430 A (株式会社日本触媒) 1989. 11. 30, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5