

(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
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/187325 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 3/24 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2021/009869

(22) 国際出願日:

2021年3月11日(11.03.2021)

(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 2020-047844 2020年3月18日(18.03.2020) JP

(71) 出願人: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:西田 萌(NISHIDA Moe); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).

(74) 代理人:長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ABSORBENT RESIN PARTICLES

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂粒子を製造する方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing absorbent resin particles, the method comprising: forming crosslinking agent-introduced particles by preheating powders of polymer particles containing polymers, and by mixing the preheated powders with a crosslinking agent solution containing a crosslinking agent and water; and further heating the crosslinking agent-introduced particles to form polymer particles containing polymers crosslinked by the crosslinking agent. The crosslinking agent contains an alkylene carbonate compound. The molar ratio of the amount of the alkylene carbonate to the amount of the water in the crosslinking agent solution is 0.003-0.2. The amount of the water contained in the crosslinking agent solution is 0.003-0.2 g per 1 g of the powders.

(57) 要約: 重合体を含有する重合体粒子の粉体を予備加熱し、予備加熱されている粉体を架橋剤及び水を含有する架橋剤溶液と混合することにより、架橋剤導入粒子を形成することと、架橋剤導入粒子を更に加熱することにより、架橋剤によって架橋された重合体を含む重合体粒子を形成することと、を備える、吸収体樹脂粒子を製造する方法が開示される。架橋剤がアルキレンカーボネート化合物を含む。架橋剤溶液において水の量に対するアルキレンカーボネートの量のモル比が0.003~0.2である。架橋剤溶液に含まれる水の量が、粉体1g当たり0.003~0.2gである。

WO 2021/187325 A1

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂粒子を製造する方法

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂粒子を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 特許文献 1 には、サニタリー用品等の吸収性物品に用いることのできる、表面架橋された吸水性樹脂粒子の製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平 7 - 2 4 2 7 0 9 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 重合体粒子を含む吸水性樹脂粒子の製造において、重合体粒子を表面架橋することにより、吸水性樹脂粒子の加圧下での吸収性能が向上する傾向がある。しかし、表面架橋の過程で粒子が凝集し、粗大な粒子が多く形成されることがあった。また、表面架橋による方法は、吸収性樹脂粒子の基本的な吸水性能である遠心分離機保持容量（C R C）を低下させる傾向があるため、その適用に限界があった。

[0005] 本発明の一側面は、粒子の凝集による粗大粒子の形成を抑制するとともに、重合体粒子の架橋により C R C の減少を抑制しながら吸水性樹脂粒子の加圧下での吸収性能を向上できる、吸水性樹脂粒子の製造方法を提供する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一側面は、重合体粒子を含む吸水性樹脂粒子を製造する方法に関する。当該方法は、重合体を含有する重合体粒子の粉体を予備加熱し、予備加熱されている前記粉体を架橋剤及び水を含有する架橋剤溶液と混合することにより、前記重合体及び前記架橋剤を含む架橋剤導入粒子を形成することと、前記架橋剤導入粒子を更に加熱することにより、前記架橋剤によって架

橋された前記重合体を含む重合体粒子を形成することと、を備える。前記架橋剤はアルキレンカーボネート化合物を含む。前記架橋剤溶液において水の量に対するアルキレンカーボネート化合物の量のモル比が0.003～0.2である。前記架橋剤溶液に含まれる水の量が、前記粉体1g当たり0.003～0.2gである。

[0007] 上記方法により、粒子の凝集による粗大粒子の形成を抑制するとともに、架橋にともなうCRCの減少を抑制しながら、加圧下での吸収性能が大きく改善された吸水性樹脂粒子を製造することができる。予備加熱されている重合体粒子を、架橋剤及び水を特定の比率で含む架橋剤溶液と混合すると、粒子表面近傍で架橋剤溶液の吸収と重合体粒子内部からの水の蒸発が競争するために、架橋剤が重合体粒子の内部深くまで浸透し難いと考えられる。その結果、架橋剤が重合体粒子の表面近傍に留まった架橋剤導入粒子が形成され、その状態で架橋が進行すると、重合体粒子の表面近傍の比較的薄い領域において架橋密度が高められる。それにより、架橋密度が比較的低い領域が内部に広く維持された重合体粒子が得られ、このことがCRC減少の抑制に寄与すると推察される。

発明の効果

[0008] 本発明の一側面によれば、粒子の凝集による粗大粒子の形成を抑制するとともに、重合体粒子の架橋によりCRCの減少を抑制しながら吸水性樹脂粒子の加圧下での吸収性能を向上できる、吸水性樹脂粒子の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]吸収性物品の一実施形態を示す断面図である。

[図2]加圧下吸収倍率(AAP)の測定方法を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明のいくつかの実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0011] 本明細書において「(メタ)アクリル」はアクリル及びメタクリルの両方

を意味する。「アクリレート」及び「メタクリレート」も同様に「(メタ)アクリレート」と表記する。これは他の類似の用語も同様である。「(ポリ)」とは、「ポリ」の接頭語がある場合及びない場合の双方を意味する。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「水溶性」とは、25℃において水に5質量%以上の溶解性を示すことをいう。本明細書に例示する材料は、1種単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。「生理食塩水」とは、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液をいう。「室温」は、25℃を意味する。

[0012] 吸水性樹脂粒子を製造する方法の一実施形態は、重合体を含有する重合体粒子の粉体を予備加熱し、予備加熱されている粉体を架橋剤及び水を含有する架橋剤溶液と混合することにより、重合体及び架橋剤を含む架橋剤導入粒子を形成することと、架橋剤導入粒子を更に加熱することにより、架橋剤によって架橋された重合体を含む重合体粒子を形成することを含む。架橋剤はアルキレンカーボネートを含む。

[0013] 重合体粒子を形成している重合体は、重合体粒子に吸水性を付与できるものであればよい。重合体を構成する単量体がエチレン性不飽和単量体であってもよい。重合体が架橋重合体であってもよい。

[0014] 重合体を構成するエチレン性不飽和単量体は、例えば、(メタ)アクリル酸及びその塩、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩、(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、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、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、並びにジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含ん

でいてもよい。エチレン性不飽和単量体がアミノ基を含有する場合には、当該アミノ基は4級化されていてもよい。重合体を構成するエチレン性不飽和単量体は、アクリル酸及びその塩、メタクリル酸及びその塩、アクリルアミド、メタクリルアミド並びにN，N－ジメチルアクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含んでいてもよく、アクリル酸及びその塩、メタクリル酸及びその塩、並びにアクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含んでいてもよく、アクリル酸及びその塩、並びにメタクリル酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含んでいてもよい。

[0015] 重合体粒子を形成している重合体は、架橋剤と反応する官能基を有していてもよい。この官能基は、例えば、カルボキシル基、アミノ基、又はこれらの組み合わせであってもよい。カルボキシル基は、例えば、アクリル酸、メタクリル酸又はこれらの塩に由来する基であることができる。

[0016] 重合体は、エチレン性不飽和単量体以外の単量体に由来する単量体単位を含んでいてもよい。重合体におけるエチレン性不飽和単量体（特に、（メタ）アクリル酸及びその塩）に由来する単量体単位の割合は、単量体全量に対し70～100モル%であってもよい。

[0017] 重合体粒子は、例えば、逆相懸濁重合法、水溶液重合法、バルク重合法、及び沈殿重合法から選ばれる重合方法により得ることができる。重合中の自己架橋、内部架橋剤との反応、又はこれらの組み合わせにより、架橋重合体を含む重合体粒子を得ることができる。

[0018] 水溶液重合法によって重合体粒子を得る方法の一例は、エチレン性不飽和単量体及び水を含有する単量体水溶液中でエチレン性不飽和単量体を重合して、重合体及び水を含有する塊状の含水ゲル状重合体を形成することと、含水ゲル状重合体を粗碎して粗碎物を形成することと、粗碎物を乾燥して乾燥物を得ることと、乾燥物を更に粉砕して重合体粒子を得ることとを含む。粉砕後の重合体粒子の粉体を篩等によって分級してもよい。

[0019] 単量体が（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等のように酸基を有する場合、必要に応じてその酸基がアルカリ性中和剤により中和されていてもよい。アルカリ性中和剤の例としては、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩；及びアンモニアが挙げられる。アルカリ性中和剤による単量体の中和度は、10～100モル%、30～90モル%、40～85モル%、又は50～80モル%であってもよい。中和度は、単量体が有する全ての酸基の量を基準とする、中和された酸基の割合を意味する。

[0020] 単量体水溶液は、重合開始剤を含んでいてもよい。重合開始剤は、光ラジカル重合開始剤、熱ラジカル重合開始剤又はこれらの組み合わせであってもよい。重合開始剤が水溶性であってもよい。熱ラジカル重合開始剤は、例えばアゾ系化合物、過酸化物又はこれらの組み合わせであってもよい。重合開始剤の量は、例えば単量体100モルに対して0.001～1モル、0.005～0.5モル、0.008～0.3モル、又は0.01～0.2モルであってもよい。単量体水溶液は、必要により連鎖移動剤等を更に含んでもよい。

[0021] 単量体水溶液が内部架橋剤を含んでいてもよく、その場合、内部架橋剤によって架橋された架橋重合体を含む重合体粒子を得ることができる。内部架橋剤は、反応性官能基（例えば重合性不飽和基）を2個以上有する化合物であってもよい。内部架橋剤の例としては、（ポリ）エチレングリコール、（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、（ポリ）グリセリン等のポリオール、ジ又はトリ（メタ）アクリル酸エステル類；上記ポリオールと不飽和酸（マレイン酸、フマル酸等）とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；（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、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有化合物；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又はトリ（メタ）アクリル酸エステル類；ポリイソシアネート（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）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；ジビニルベンゼン；ペンタエリスリトール；エチレンジアミン；ポリエチレンジイミンが挙げられる。CRCを高めやすい観点、及び、低温での反応性に優れる観点から、内部架橋剤が、ポリエチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、（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、及び、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも1種を含んでいてもよい。

[0022] 含水ゲル状重合体の粗砕により得られる粗砕物は、粒子状であってよく、複数の粒子が連なった細長い形状であってもよい。粗砕物の最小幅は、例えば、0.1～15mm、又は1.0～10mm程度であってもよい。粗砕物の最大幅は、0.1～200mm、又は1.0～150mm程度であってもよい。粗砕のための装置の例としては、遠心粉碎機、ニーダー（例えば、加圧式ニーダー、双腕型ニーダー等）、ミートチョッパー、カッターミル、及びファーマミルが挙げられる。

[0023] 粗砕物の乾燥により、粗砕物中の水の大部分が除去される。乾燥により得られる乾燥物の含水率が、例えば30質量%以下、20質量%以下、10質量%以下、又は5質量%以下であってもよい。含水率は、後述の「重合体粒子の含水率」と同様の方法で測定することができる。乾燥の方法は、例えば自然乾燥、加熱乾燥、噴霧乾燥、減圧乾燥又はこれらの組み合わせのような一般的な方法であってよい。常圧下又は減圧下で粗砕物を乾燥してもよい。常圧下の乾燥のための加熱温度が、70～250℃、又は80～200℃であってもよい。

- [0024] 乾燥物を粉砕する方法は特に限定されない。例えば、遠心粉砕機、ローラーミル、スタンプミル、ジェットミル、高速回転粉砕機、及び容器駆動型ミル等の粉砕機を用いて乾燥物を粉砕することができる。
- [0025] 粉砕により得られた重合体粒子の粉体を分級してもよい。分級は、粒子群（粉体）を、粒度分布の異なる2以上の粒子群に分ける操作のことを意味する。分級後の重合体粒子の粉体の一部を再度、粉砕及び分級してもよい。
- [0026] 分級の方法は、特に限定されないが、例えば、スクリーン分級、又は風力分級であってもよい。スクリーン分級は、スクリーンを振動させることによって、スクリーン上の粒子を、スクリーンの網目を通過する粒子と通過しない粒子とに分級する方法である。スクリーン分級は、例えば振動篩、ロータリシフタ、円筒攪拌篩、ブロウシフタ、又はロータップ式振とう器を用いて行うことができる。風力分級は、空気の流れを利用して粒子を分級する方法である。
- [0027] 粉砕、及び必要により分級等の粒度調整を経て得られる、架橋剤溶液と混合される前の重合体粒子の中位粒子径が、例えば200～500 μm であってもよい。
- [0028] C R Cの高い吸水性樹脂粒子を得るために、後述の表面架橋のための工程に供される、予備加熱される前の重合体粒子のC R Cが、例えば30～50 g / gであってもよい。
- [0029] 予備加熱される前、又は架橋剤溶液と混合される時点の重合体粒子の含水率が、0～20質量％であってもよい。本明細書において、「重合体粒子の含水率」は、水を含む重合体粒子の全体質量を基準とする、重合体粒子に含まれる水の量の割合を意味する。通常、水を含む重合体粒子を200℃で2時間加熱したときに、加熱前後での重合体粒子の質量の差を、重合体粒子に含まれる水の量とみなすことができる。
- [0030] 重合体粒子の粉体を予備加熱することにより、温度が上昇した状態の重合体粒子の粉体が、架橋剤溶液と混合される。粉体を攪拌しながら予備加熱してもよい。粉体を予備加熱する温度は、架橋剤による反応の進行が抑制され

る範囲で、調整される。そのため、予備加熱の温度が、重合体を架橋剤によって架橋するための加熱温度よりも低くてもよい。具体的には、予備加熱の温度が、50℃以上、55℃以上、60℃以上、65℃以上、70℃以上、75℃以上、80℃以上、85℃以上、90℃以上、95℃以上又は100℃以上であってもよく、180℃以下又は170℃以下であってもよい。予備加熱の温度が、50℃以上、55℃以上、60℃以上、65℃以上、70℃以上、75℃以上、80℃以上、85℃以上、90℃以上、95℃以上又は100℃以上で180℃以下であってもよく、50℃以上、55℃以上、60℃以上、65℃以上、70℃以上、75℃以上、80℃以上、85℃以上、90℃以上、95℃以上又は100℃以上で170℃以下であってもよい。予備加熱の温度が高いと、CRCの低下をより効果的に抑制できる傾向がある。予備加熱の温度は、一定に維持される必要はなく、変動してもよい。ここで、予備加熱の温度は、架橋剤溶液と混合される時点の重合体粒子の温度を意味する。予備加熱の時間は、重合体粒子の温度が所定の温度以上になる範囲であればよく、例えば2～60分であってもよい。予備加熱のための加熱手段は、特に制限されず、通常の方法から選択することができる。

[0031] 重合体粒子の粉体と架橋剤溶液とを混合することにより、重合体及び架橋剤を含む架橋剤導入粒子が形成される。重合体粒子の粉体に混合される架橋剤溶液の量は、重合体粒子100質量部に対して0.1～20質量部であってもよい。重合体粒子の粉体及び架橋剤溶液以外の追加の材料が更に加えられてもよいが、その追加の材料のうち水以外の成分の量は、重合体粒子の粉体及び架橋剤溶液の合計質量に対して、例えば5質量%以下、4質量%以下、3質量%以下、2質量%以下、又は1質量%以下であってもよい。

[0032] 架橋剤導入粒子を形成するために、重合体粒子と架橋剤溶液との混合により形成された混合物（以下「予備混合物」ということがある。）を加熱してもよい。予備混合物の加熱により、予備混合物中の水の一部を除去することができる。予備混合物を加熱する温度（予備混合物の温度）は、粉体を予備加熱する温度以上で、重合体を架橋剤によって架橋するための加熱温度より

も低い温度であってもよい。予備混合物の加熱温度が高いと、CRCの減少をより効果的に抑制できるとともに、架橋剤導入粒子を形成するための加熱時間を短縮できる傾向がある。予備加熱の温度が、50℃以上、55℃以上、60℃以上、65℃以上、70℃以上、75℃以上、80℃以上、85℃以上、90℃以上、95℃以上又は100℃以上であってもよく、180℃以下又は170℃以下であってもよい。予備加熱の温度が、50℃以上、55℃以上、60℃以上、65℃以上、70℃以上、75℃以上、80℃以上、85℃以上、90℃以上、95℃以上又は100℃以上で180℃以下であってもよく、50℃以上、55℃以上、60℃以上、65℃以上、70℃以上、75℃以上、80℃以上、85℃以上、90℃以上、95℃以上又は100℃以上で170℃以下であってもよい。予備混合物の加熱温度は、一定に維持される必要はなく、変動してもよい。

[0033] 予備混合物の加熱時間は、例えば、2分以上、又は5分以上であってもよく、60分以下、50分以下、又は40分以下であってもよい。予備混合物の加熱時間は、2分以上で60分以下、50分以下、又は40分以下であってもよく、5分以上で60分以下、50分以下、又は40分以下であってもよい。予備混合物の加熱温度が変動する場合、予備混合物が上記温度範囲に加熱される時間が、2分以上、又は5分以上であってもよく、60分以下、50分以下又は40分以下であってもよい。予備混合物の加熱温度が変動する場合、予備混合物が上記温度範囲に加熱される時間が、2分以上で60分以下、50分以下、又は40分以下であってもよく、5分以上で60分以下、50分以下、又は40分以下であってもよい。ここでの加熱時間は、重合体粒子の粉体が架橋剤溶液の全量と混合された時点からの時間であることができる。重合体粒子の粉体を架橋剤溶液との混合を開始してから、重合体粒子の粉体が架橋剤溶液の全量と混合される時点までの時間（混合時間）は、例えば1秒以上であってもよく、120秒以内であってもよい。

[0034] 予備混合物の加熱のための加熱手段は、特に制限されず、通常の方法から選択することができる。予備混合物を攪拌しながら加熱してもよい。混合容

器内で重合体粒子の粉体を予備加熱し、予備加熱された状態の粉体に対して架橋剤溶液を加え、予備加熱と同じ混合容器内で予備混合物を引き続き加熱してもよい。

[0035] 架橋剤溶液は、水、及び水に溶解した架橋剤を含有する溶液であることができる。架橋剤溶液に含まれる溶媒は、実質的に水のみであってもよい。水以外の溶媒の割合が、架橋剤溶液の質量を基準として、10質量%以下、5質量%以下、又は1質量%以下であってもよい。水以外の溶媒は、親水性の有機溶媒であってもよく、その例としては、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、及びアセトンが挙げられる。

[0036] 架橋剤溶液に含まれる架橋剤は、主に重合体粒子の表面近傍の架橋密度を高めるために用いられる。そのため、当該架橋剤のことを「表面架橋剤」ということがある。表面架橋剤は、エチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート化合物を含む。

[0037] 表面架橋剤は、アルキレンカーボネート化合物以外の化合物を更に含んでもよい。その他の表面架橋剤の例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、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、及びポリグリセリン等のポリオール化合物；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、及び（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物；エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、及び α -メチルエピクロルヒドリン等のハロエポキシ化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、及びヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、及び3-ブチル-3-オキセタン

エタノール等のオキセタン化合物；1，2－エチレンビスオキサゾリン等のオキサゾリン化合物；ビス〔N，N－ジ（ β －ヒドロキシエチル）〕アジプアミド等のヒドロキシアルキルアミド化合物が挙げられる。これらの表面架橋剤は、単独で用いられてもよいし、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。表面架橋剤が、アルキレンカーボネート化合物、ポリオール化合物、又はこれらの組み合わせを含んでいてもよい。表面架橋剤におけるアルキレンカーボネート化合物の比率が、表面架橋剤の総物質質量（モル）を基準として25～100モル％、30～100モル％、30～80モル％、35～70モル％、又は35～65モル％であってもよい。

[0038] 架橋剤溶液において、水の量に対するアルキレンカーボネート化合物の量のモル比は、0.003～0.2である。架橋剤溶液に含まれる水の量は、架橋剤溶液と混合される粉体1g当たり0.003～0.2gである。架橋剤溶液におけるアルキレンカーボネート化合物の量及び水分量がこれらの条件を満たす範囲内にあることにより、重合体粒子の予備加熱を含む表面架橋の工程を含む方法において、粒子の凝集による粗大粒子の形成を抑制するとともに、CRCの減少を抑制しながら、加圧下の吸収性能が向上した吸水性樹脂粒子を形成させることができる。同様の観点から、架橋剤溶液において水の量に対するアルキレンカーボネート化合物の量のモル比（＝アルキレンカーボネート化合物〔mol〕／水〔mol〕）が0.020～0.160、0.020～0.100、又は0.025～0.100であってもよい。また、架橋剤溶液に含まれる水の量が、架橋剤溶液と混合される粉体1g当たり0.010～0.150g、0.020～0.100g、又は0.020～0.050gであってもよい。これらの比率は、例えば、架橋剤溶液におけるアルキレンカーボネート化合物の濃度、及び架橋剤溶液の量によって調整することができる。重合体粒子が水を含む場合、水を含む粉体の全体質量1gに対する架橋剤溶液中の水の量が上記範囲内にあればよい。水を含む何らかの材料が予備混合物に更に加えられる場合、架橋剤重合体粒子及び架橋剤溶液以外に添加される何らかの材料に由来する水も、「架橋剤溶液に含

まれる水」の一部とみなして、水の量に対するアルキレンカーボネート化合物の量のモル比、及び架橋剤溶液に含まれる水の量が決定される。

[0039] 吸水性樹脂粒子の加圧下の吸水性能等の観点から、架橋剤（表面架橋剤）の量は、重合体粒子中の重合体を構成する単量体単位 1 モル当たり、0.0001～0.15 モル、0.0001～0.10 モル、又は 0.001～0.05 モルであってもよい。

[0040] 架橋剤溶液における架橋剤（表面架橋剤）の濃度は、例えば、架橋剤溶液の質量を基準として 0.1～50.0 質量％であってもよい。ここでの架橋剤の濃度は、架橋剤溶液が 2 種以上の架橋剤を含む場合、それらの合計の濃度を意味する。

[0041] 架橋剤導入粒子を更に加熱することにより、主として粒子表面近傍において表面架橋剤によって架橋された重合体を含む重合体粒子、すなわち表面架橋された重合体粒子が形成される。

[0042] 表面架橋のための加熱温度及び加熱時間は、表面架橋剤の種類等を考慮して、架橋反応が適切に進行するように調整される。例えば、表面架橋のための加熱温度が 180℃を超えていてもよく、190℃以上であってもよい。表面架橋のための加熱温度が 250℃以下であってもよい。表面架橋のための加熱時間は、例えば 5～90 分であってもよい。

[0043] 本実施形態に係る方法によれば、表面架橋にともなう CRC の減少を抑制しながら、AAP が増加した重合体粒子（吸水性樹脂粒子）を得ることができる。すなわち、架橋剤溶液と混合される前（又は予備加熱の前）の重合体粒子の CRC 及び AAP がそれぞれ「CRC（表面架橋前）」及び「AAP（表面架橋前）」で、表面架橋された重合体粒子の CRC 及び AAP がそれぞれ「CRC（表面架橋後）」及び「AAP（表面架橋後）」であるとき、下記式で算出される ΔCRC と ΔAAP との和（ $\Delta \text{CRC} + \Delta \text{AAP}$ ）が大きい。

$$\Delta \text{CRC} = \text{CRC（表面架橋後）} - \text{CRC（表面架橋前）}$$

$$\Delta \text{AAP} = \text{AAP（表面架橋後）} - \text{AAP（表面架橋前）}$$

表面架橋により、CRCは減少し、AAPは増加する傾向がある。そのため、 ΔCRC は負の値になり、 ΔAAP は正の値になることが多い。 $\Delta CRC + \Delta AAP$ が大きいことは、表面架橋にともなうCRCの減少を抑制しながら、AAPが増加したことを意味する。本実施形態に係る方法によれば、例えば、 $\Delta CRC + \Delta AAP$ が 12.0 g/g 以上、 13.0 g/g 以上、 14.0 g/g 以上、又は 15.0 g/g 以上になるように、重合体粒子を表面架橋することができる。 $\Delta CRC + \Delta AAP$ の上限は、特に制限されないが、通常、 60 g/g 程度である。

[0044] 表面架橋された重合体粒子は、必要により更に乾燥してもよいし、分級してもよい。重合体粒子の表面に無機粒子を付着させてもよい。無機粒子の例としては、非晶質シリカ等のシリカ粒子が挙げられる。

[0045] 製造された吸水性樹脂粒子は、例えば、おむつ等の吸収性物品を構成する吸収体を形成するために用いられる。図1は吸収性物品の一例を示す断面図である。図1に示す吸収性物品100は、シート状の吸収体10と、コアラップ20a、20bと、液体透過性シート30と、液体不透過性シート40と、を備える。吸収性物品100において、液体不透過性シート40、コアラップ20b、吸収体10、コアラップ20a、及び、液体透過性シート30がこの順に積層している。吸収体10は、上述の実施形態に係る方法によって製造された吸水性樹脂粒子10aと、繊維状物を含む繊維層10bと、を有する。吸水性樹脂粒子10aは、繊維層10b内に分散している。

実施例

[0046] 以下、実施例を挙げて本発明についてさらに具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0047] 1. 表面架橋前の重合体粒子の作製

攪拌機を備えた内径11cm、内容積2Lの丸底円筒型セパラブルフラスコに、520g（7.22モル）の100%アクリル酸を入れた。アクリル酸を攪拌しながら、セパラブルフラスコ内にイオン交換水445.36gを加えた。その後、セパラブルフラスコ内に氷浴下で454.04gの48質

量%水酸化ナトリウムを滴下し、アクリル酸部分中和液（単量体濃度45.08質量%、中和率75.44モル%）1419.4gを得た。本操作を2回繰り返して、必要量のアクリル酸部分中和液を得た。

[0048] アクリル酸部分中和液2781.72gに、イオン交換水406.25g及びポリエチレングリコールジアクリレート3.55gを加えた。得られた反応液を窒素ガス雰囲気下で30分間脱気した。次いで、反応液を2本のシグマ型羽根及びジャケットを有するステンレス製双腕型ニーダーに供給し、反応液を30℃に保ちながらニーダー内を窒素ガスで置換した。続いて、反応液に、攪拌しながら2.0質量%の過硫酸ナトリウム水溶液92.63g及び0.5質量%のL-アスコルビン酸水溶液15.85gを加えた。その約1分後、反応液の温度が重合開始にともなって上昇し始め、3分後に最高温度の93℃となった。その後、内温を60℃に保ち、重合開始から60分後、生成した含水ゲル状重合体をニーダーから取り出した。

[0049] 含水ゲル状重合体を喜連ローヤル株式会社製のミートチョッパー12VR-750SDXに順次投入して粗砕した。ミートチョッパーの出口に位置するプレートの穴の径は6.4mmであった。含水ゲル状重合体の粗砕物を、目開き0.8cm×0.8cmの金網上に広げて配置し、160℃で60分間、熱風乾燥して乾燥物を得た。

[0050] 乾燥物を遠心粉砕機（Retech社製、ZM200、スクリーン口径1mm、6000rpm）を用いて粉砕した。得られた粉砕物を目開き850 μ mの篩を通過させ、目開き180 μ mの篩を通過しなかった不定形破碎状の粒子（含水率：5.71質量%、中位粒子径：331 μ m）を、表面架橋前の重合体粒子として得た。得られた重合体粒子は、39.9g/gの遠心分離機保持容量（CRC）、及び8.1g/gの加圧下吸収倍率（AAP）を示した。

[0051] 2. 表面架橋された重合体粒子（吸水性樹脂粒子）の作製

2-1. 予備加熱を含む方法（実施例1～4及び比較例1～4）

<予備加熱>

攪拌機を備えた内径 11 cm、内容積 2 L の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。攪拌機に、外径 9 cm のフッ素樹脂製イカリ翼を装着した。セパラブルフラスコに、重合体粒子 25 g を入れた。回転数 300 rpm で重合体粒子を攪拌しながら、200℃の油浴にセパラブルフラスコを浸漬することにより、重合体粒子を 35 分間、予備加熱した。予備加熱により、重合体粒子の温度が 170℃まで上昇した。

[0052] <予備混合物>

170℃まで加熱されたセパラブルフラスコ内の重合体粒子に対して、エチレンカーボネート（EC）、プロピレングリコール（PG）及び水を表 1 に示される配合比（質量％）で含む、表 1 の実施例 1～4、及び比較例 1～4 の欄に示された添加量の架橋剤溶液を攪拌下に滴下した。架橋剤溶液の滴下終了から 5 分間、重合体粒子及び架橋剤溶液を含む予備混合物を攪拌した。その間、200℃の油浴による加熱により、重合体粒子の温度を約 170℃に維持した。予備混合物を 5 分間、加熱しながら攪拌した時点で、予備混合物（架橋剤導入粒子）をセパラブルフラスコから取り出した。

[0053] <表面架橋>

セパラブルフラスコから取り出した架橋剤導入粒子を、直ちに、内温 200℃に設定した熱風乾燥機（ADVANTEC 社製、型式：FV-320）内で 90 分間加熱することにより、重合体粒子の表面架橋を進行させた。表面架橋された重合体粒子の粉体を目開き 850 μm の金網で分級することにより、850 μm の金網を通過した分画である、吸水性樹脂粒子を得た。850 μm の金網（篩）上に残留した粗大粒子の全体量に対する比率（850 μm 残留率、質量％）も測定した。

[0054] 2-2. 予備加熱を含まない方法（比較例 5～13）

「2-1. 予備加熱を含む方法」と同様のセパラブルフラスコに、重合体粒子 25 g を入れた。室温環境下、回転数 300 rpm で重合体粒子を 35 分間攪拌した。重合体粒子の温度は 25℃であった。次いでセパラブルフラスコに、エチレンカーボネート（EC）、プロピレングリコール（PG）及

び水を表 1 に示される配合比（質量％）で含む、表 1 の比較例 5 ～ 13 の欄に示された添加量の架橋剤溶液を滴下し、形成された予備混合物を 5 分間又は 1 分間攪拌した。予備混合物を内温 200℃に設定した熱風乾燥機（ADVANTEC 社製、型式：FV-320）内で 90 分間加熱した。加熱後の重合体粒子の粉体を目開き 850 μm の金網で分級することにより、目開き 850 μm の金網を通過した分画である、吸水性樹脂粒子を得た。目開き 850 μm の金網（篩）上に残留した粗大粒子の全体量に対する比率（850 μm 残留率、質量％）も測定した。

[0055] 3. 吸水性樹脂粒子の評価

表面架橋された重合体粒子である吸水性樹脂粒子について、CRC、AAP、及び中位粒子径を以下の手順により測定した。表面架橋前の重合体粒子の CRC からの CRC の変化量 ΔCRC 、及び、表面架橋前の重合体粒子の AAP からの AAP の変化量 ΔAAP を求め、両者の和（ $\Delta\text{CRC} + \Delta\text{AAP}$ ）も算出した。ただし、粗大粒子の比率が大きかった一部の比較例で得られた吸水性樹脂粒子については、CRC、AAP、中位粒子径を測定しなかった。

[0056] 3-1. 遠心分離機保持容量（CRC）

EDANA 法（NWSP 241.0.R2（15）、page. 769～778）に準じた下記の手順により、CRC を温度 23℃ $\pm$ 2℃、湿度 50 $\pm$ 10% の環境下で測定する。

[0057] 60 mm $\times$ 170 mm の大きさの不織布（製品名：ヒートパック MWA-18、日本製紙パピリア株式会社製）を長手方向に半分に折ることで 60 mm $\times$ 85 mm の大きさに調整する。長手方向に延びる両辺のそれぞれにおいて不織布同士をヒートシールで圧着する。これにより、幅 60 mm、長さ 85 mm のサイズを有し、長手方向における一方の端部に開口部を有する不織布バッグを準備する。不織布バッグの長手方向に沿う両辺において、ヒートシールが不織布の間に介在する幅 5 mm の圧着部が形成される。不織布バッグの内部に、測定対象の粒子 0.2 g を収容する。次いで、不織布バッグの

開口部をヒートシールで圧着することにより、不織布バッグを閉じる。

[0058] 粒子が収容された複数の不織布バッグを、ステンレス製バット（240 mm×320 mm×45 mm）に収容された生理食塩水1000 g上に、互いに重ならないように浮かべる。不織布バッグを生理食塩水に投入してから1分後、スパチュラにて不織布バッグを生理食塩水に完全に浸漬させる。

[0059] 不織布バッグを生理食塩水に投入してから、生理食塩水に浮かせた時間1分と、生理食塩水に浸漬された時間29分の合計30分経過した時点で、生理食塩水の中から、吸水により形成されたゲルを含む不織布バッグを取り出す。遠心分離機（株式会社コクサン製、型番：H-122）を用い、遠心力が250 Gとなる条件で、3分間、不織布バッグ中のゲルを脱水する。脱水後、ゲルの質量を含む不織布バッグの質量 M_a を秤量する。測定対象の粒子を収容することなく上述の操作と同様の操作を施された不織布バッグの質量 M_b を測定する。下記式によりCRCを算出する。 M_c は、測定に用いた粒子の質量0.2 gの精秤値である。

$$CRC [g/g] = \{ (M_a - M_b) - M_c \} / M_c$$

[0060] 3-2. 加圧下吸収倍率（AAP）

図2に示す測定装置110を用いて、圧力2.07 kPa（0.3 psi）での加圧下吸収倍率（AAP）を測定する。測定装置110は、重り112、内径60 mmのプラスチック製の円筒114、及び、400メッシュ（目開き38 μ m）の金網116から構成される。金網116が円筒114の一方の開口を塞ぎ、金網116が水平になるように円筒114及び金網116を配置する。重り112は、円板部112aと、円板部112aに垂直な方向に円板部112aの中央から延びる棒状部112bと、貫通孔を中央に有する円柱部112cとを有し、円柱部112cの貫通孔に棒状部112bが挿入される。円板部112aは、円筒114の内部において円筒114の鉛直方向に移動可能であるように円筒114の内径と略同等の径を有している。円柱部112cの径は円板部112aの径よりも小さい。重り112の重量を、測定対象の粒子に2.07 kPaの圧力が加えられるように調整す

る。円筒 114 の内部において、0.90 g の測定対象の粒子 120 を金網 116 上に均一に散布する。散布された粒子の上に、円筒 114 に挿入された重り 112 を載せる。この状態で、測定装置 110、及び吸液前の粒子 120 の合計の質量 W_a [g] を測定する。

[0061] ステンレスシャーレ 130 の凹部における底面（直径 150 mm）の中央に、直径 90 mm、厚さ 7 mm のガラスフィルター 140（ISO 4793 P-250）を置く。次いで、ステンレスシャーレに、水面がガラスフィルター 140 の上面と同じ高さになるまで、0.90 質量%の塩化ナトリウム水溶液（ $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ ）を入れる。ガラスフィルター 140 上に直径 90 mm の 1 枚のろ紙 150（ADVANTEC 東洋株式会社、製品名：（No. 3）、厚さ 0.23 mm、保留粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ ）を載せ、ろ紙 150 の表面全体を塩化ナトリウム水溶液で濡らし、過剰の塩化ナトリウム水溶液を除く。続いて、ろ紙 150 上に、吸液前の粒子 120 が仕込まれた測定装置 110 を載せ、圧力 2.07 kPa で粒子 120 を加圧しながら、粒子 120 に塩化ナトリウム水溶液を吸収させる。吸収開始から 1 時間後、測定装置 110 を持ち上げ、測定装置 110、及び吸液後の粒子 120 の合計の質量 W_b [g] を測定する。

[0062] W_a 及び W_b から、下記式によって加圧下吸収倍率（AAP）[g/g] を算出する。

$$AAP [\text{g/g}] = (W_b [\text{g}] - W_a [\text{g}]) / 0.90 [\text{g}]$$

[0063] 3-3. 中位粒子径

重合体粒子又は吸水性樹脂粒子の粉体 10 g を、連続全自動音波振動式ふるい分け測定器（ロボットシフター RPS-205、株式会社セイシン企業製）と、JIS 規格の目開き $850\text{ }\mu\text{m}$ 、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、 $425\text{ }\mu\text{m}$ 、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 、 $180\text{ }\mu\text{m}$ 及び $106\text{ }\mu\text{m}$ の篩と、受け皿とを用いて篩分けする。各篩上に残った粒子の質量を全量に対する質量百分率として算出する。各篩上に残存した粒子の質量百分率を、粒子径の大きいものから順に積算し、篩の目開きと、篩上に残った粒子の質量百分率の積算値との関係

を対数確率紙にプロットする。確率紙上のプロットを直線で結ぶことにより、積算質量百分率50質量%に相当する粒子径を求め、これを中位粒子径とする。

[0064] 4. 結果

表1に評価結果を示す。各実施例の方法によれば、粒子の凝集による粗大粒子の形成を抑制するとともに、重合体粒子の架橋によりCRCの減少を抑制しながら吸水性樹脂粒子の加圧下での吸収性能を向上できたことが確認された。

[0065]

[表1]

	予備 加熱	予備 混合物	表面架橋剤溶液						吸水性樹脂粒子						
			配合比[質量%]			添加量 [g]	EC/水 [mol比]	水 /重合体粒子 [g/g]	850 μ m 残留率 [質量%]	CRC [g/g]	Δ CRC [g/g]	AAP [g/g]	Δ AAP [g/g]	Δ CRC + Δ AAP	中位粒子径 [μ m]
			EC	PG	水										
	温度 [°C]	攪拌時間 [分]													
実施例1	170	5	25	39.94	35.06	0.31	0.146	0.004	2.6	39.9	0	20.5	12.4	12.4	385
実施例2	170	5	11.13	17.77	71.1	0.70	0.032	0.02	1.3	36.8	-3.1	26.7	18.6	15.5	446
実施例3	170	5	11.13	5.92	82.95	2.11	0.027	0.07	1.4	35.3	-4.6	25.2	17.1	12.5	361
比較例1	170	5	4.01	2.13	93.86	5.86	0.009	0.22	24.7	32.1	-7.8	25.8	17.7	9.9	460
比較例2	170	5	2.99	1.59	95.42	7.86	0.006	0.30	>70	28.3	-11.6	25.2	17.1	5.5	-
実施例4	170	5	2.04	3.27	94.69	3.83	0.004	0.15	17.6	36.3	-3.6	25.4	17.3	13.7	435
比較例3	170	5	1.48	0.79	97.73	15.86	0.003	0.62	>70	-	-	-	-	-	-
比較例4	170	5	0.5	0.8	98.7	15.70	0.001	0.62	>70	-	-	-	-	-	-
比較例5	25	5	30.01	47.94	22.05	0.26	0.278	0.002	0	38.4	-1.5	19	10.9	9.4	311
比較例6	25	5	25	39.94	35.06	0.31	0.146	0.004	2.6	33.4	-6.5	25.9	17.8	11.3	>500
比較例7	25	1	11.13	17.77	71.1	0.70	0.032	0.02	27	30.8	-9.1	25	16.9	7.8	464
比較例8	25	5	11.13	5.92	82.95	2.11	0.027	0.07	>70	28.2	-11.7	23.6	15.5	3.8	-
比較例9	25	5	4.01	2.13	93.86	5.86	0.009	0.22	>70	-	-	-	-	-	-
比較例10	25	5	2.99	1.59	95.42	7.86	0.006	0.30	>70	-	-	-	-	-	-
比較例11	25	5	2.04	3.27	94.69	3.83	0.004	0.15	>70	-	-	-	-	-	-
比較例12	25	5	1.48	0.79	97.73	15.86	0.003	0.62	>70	-	-	-	-	-	-
比較例13	25	5	0.5	0.8	98.7	15.70	0.001	0.62	>70	-	-	-	-	-	-

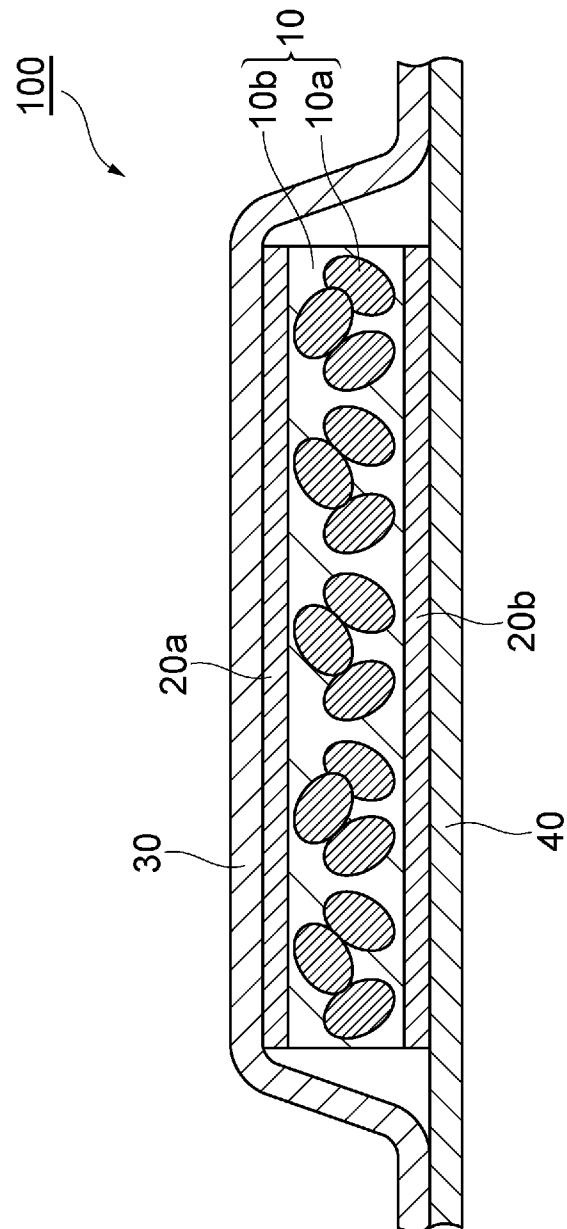
符号の説明

[0066] 1 0…吸収体、1 0 a…吸水性樹脂粒子、1 0 b…繊維層、2 0 a, 2 0 b…コアラップ、3 0…液体透過性シート、4 0…液体不透過性シート、1 0 0…吸収性物品、1 1 0…測定装置、1 1 2…重り、1 1 2 a…円板部、1 1 2 b…棒状部、1 1 2 c…円柱部、1 1 4…円筒、1 1 6…金網、1 2 0…測定対象の粒子、1 3 0…ステンレスシャーレ、1 4 0…ガラスフィルター、1 5 0…ろ紙。

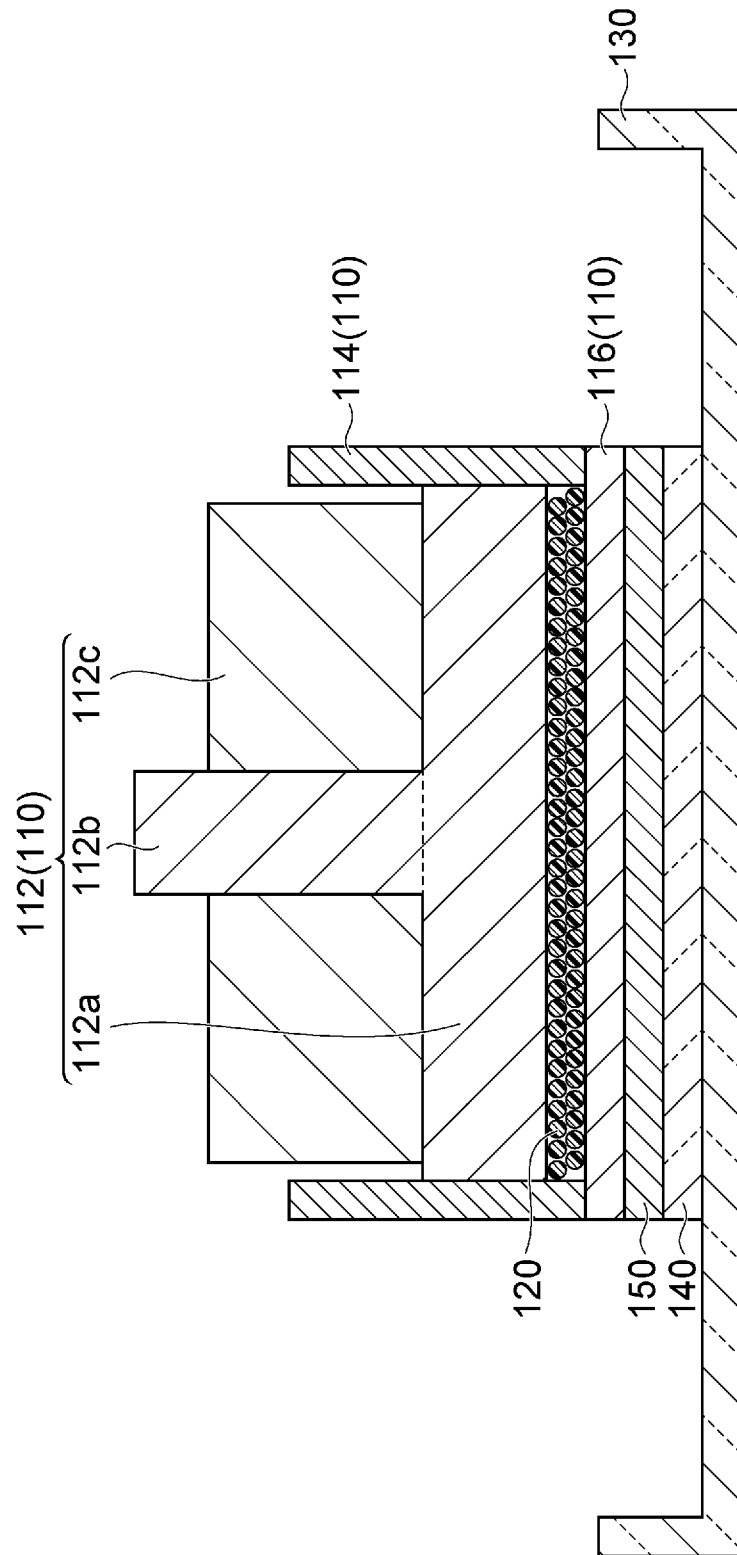
請求の範囲

- [請求項1] 重合体粒子を含む吸水性樹脂粒子を製造する方法であって、当該方法が、
- 重合体を含む重合体粒子の粉体を予備加熱し、予備加熱されている前記粉体を架橋剤及び水を含む架橋剤溶液と混合することにより、前記重合体及び前記架橋剤を含む架橋剤導入粒子を形成することと、
- 前記架橋剤導入粒子を更に加熱することにより、前記架橋剤によって架橋された前記重合体を含む重合体粒子を形成することと、
- を備え、
- 前記架橋剤がアルキレンカーボネート化合物を含み、前記架橋剤溶液において水の量に対するアルキレンカーボネートの量のモル比が0.003～0.2であり、
- 前記架橋剤溶液に含まれる水の量が、前記粉体1g当たり0.003～0.2gである、方法。
- [請求項2] 前記粉体が、前記重合体を前記架橋剤によって架橋するための加熱温度よりも低い温度に予備加熱される、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記架橋剤導入粒子を形成するために、前記粉体と前記架橋剤溶液との混合物が、前記粉体を予備加熱する温度以上で、前記重合体を前記架橋剤によって架橋するための加熱温度よりも低い温度に加熱される、請求項1又は2に記載の方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/009869

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. C08J3/24 (2006.01) i
 FI: C08J3/24 Z CER, C08J3/24 CEZ

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)

Int. Cl. C08J3/00-3/28, A61F13/15-13/84

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-536063 A (BASF SE) 19 September 2013, claim 1, paragraphs [0088], [0251], example 3	1-3
Y	JP 7-242709 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 19 September 1995, claim 1, paragraphs [0004], [0032]	1-3
Y	JP 2015-511247 A (EVONIK INDUSTRIES AG) 16 April 2015, claim 1, paragraphs [0062], [0065], [0068], [0075]	3
Y	JP 2015-213911 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 03 December 2015, claim 1, paragraphs [0010], [0124]-[0126], [0133], [0141]	1-3



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
10.05.2021

Date of mailing of the international search report
25.05.2021

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

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/009869

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2013-536063 A	19.09.2013	US 2012/0004632 A1 claim 1, paragraphs [0096], [0276] WO 2012/001117 A1 EP 2588055 A1 CN 102970953 A KR 10-2013-0090403 A (Family: none)	
JP 7-242709 A	19.09.1995		
JP 2015-511247 A	16.04.2015	US 2014/0323663 A1 claim 1, paragraphs [0085]-[0095] WO 2013/104484 A1 EP 2614841 A1 CN 104039363 A KR 10-2014-0119103 A RU 2014132921 A BR 112014017054 A	
JP 2015-213911 A	03.12.2015	US 2012/0184670 A1 claim 1, paragraphs [0010], [0252], [0253], [0260], [0269] WO 2011/040472 A1 EP 2484439 A1 CN 102548654 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/24(2006.01)i FI: C08J3/24 Z CER; C08J3/24 CEZ														
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）） C08J3/00-3/28; A61F13/15-13/84;														
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 <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2021年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2021年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2021年	日本国実用新案登録公報	1996-2021年	日本国登録実用新案公報	1994-2021年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2021年													
日本国実用新案登録公報	1996-2021年													
日本国登録実用新案公報	1994-2021年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
Y	JP 2013-536063 A（ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロッパ）19.09.2013 (2013-09-19) 請求項1、[0088]、[0251] 実施例3	1-3												
Y	JP 7-242709 A（東亜合成株式会社）19.09.1995 (1995-09-19) 請求項1、[0004]、[0032]	1-3												
Y	JP 2015-511247 A（エボニック インダストリーズ アーゲー）16.04.2015 (2015-04-16) 請求項1、[0062]、[0065]、[0068]、[0075]	3												
Y	JP 2015-213911 A（株式会社日本触媒）03.12.2015 (2015-12-03) 請求項1、[0010]、[0124] - [0126]、[0133]、[0141]	1-3												
☐ 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。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td>"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</td> </tr> <tr> <td>"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）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"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</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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	"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	"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	"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）	"&" 同一パテントファミリー文献	"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	
* 引用文献のカテゴリー	"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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"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													
"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	"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													
"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）	"&" 同一パテントファミリー文献													
"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														
国際調査を完了した日 10.05.2021	国際調査報告の発送日 25.05.2021													
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 千葉 直紀 4F 4805 電話番号 03-3581-1101 内線 3428													

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/009869

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2013-536063	A	19.09.2013	US 2012/0004632 A1 Claim1, [0096], [0276] WO 2012/001117 A1 EP 2588055 A1 CN 102970953 A KR 10-2013-0090403 A	
JP	7-242709	A	19.09.1995	(ファミリーなし)	
JP	2015-511247	A	16.04.2015	US 2014/0323663 A1 Claim1, [0085]-[0095] WO 2013/104484 A1 EP 2614841 A1 CN 104039363 A KR 10-2014-0119103 A RU 2014132921 A BR 112014017054 A	
JP	2015-213911	A	03.12.2015	US 2012/0184670 A1 Claim1, [0010], [0252]- [0253], [0260], [0269] WO 2011/040472 A1 EP 2484439 A1 CN 102548654 A	