

(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
2023年10月5日(05.10.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/190875 A1

(51) 国際特許分類:

C08B 31/12 (2006.01) A61F 13/53 (2006.01)
A61F 13/15 (2006.01) C08B 31/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/013188

(22) 国際出願日: 2023年3月30日(30.03.2023)

(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 2022-058598 2022年3月31日(31.03.2022) JP

(71) 出願人: 長瀬産業株式会社 (NAGASE & CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5508668 大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号 Osaka (JP). 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17号 Osaka (JP). 株式会社林原 (HAYASHIBARA CO., LTD.) [JP/JP]; 〒7028006 岡山県岡山市中区藤崎675番地1 Okayama (JP).

(72) 発明者: 野崎 貴弘 (NOZAKI, Takahiro); 〒1008142 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 長瀬産業株式会社内 Tokyo (JP). 田中淳 (TANAKA, Atsushi); 〒1008142 東京都千代田区大手町二丁目6番4号 長瀬産業株式会社内 Tokyo (JP). 西本 友之 (NISHIMOTO, Tomoyuki); 〒6512241 兵庫県神戸市西区室谷2丁目2番3号 長瀬産業株式会社内 Hyogo (JP). 細見 哲也 (HOSOMI, Tetsuya); 〒6794124 兵庫県たつの市龍野町中井236

番地 ナガセケムテックス株式会社内 Hyogo (JP). 宮田 学 (MIYATA, Manabu); 〒7028006 岡山県岡山市中区藤崎675番地1 株式会社林原内 Okayama (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人 W i s e P l u s (WISEPLUS IP FIRM); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原3丁目5番36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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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).

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WATER ABSORBENT RESIN

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂の製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide a method for producing a water absorbent resin that has high production efficiency and excellent water absorbing capability. The present invention pertains to a method for producing a water absorbent resin that forms a physical gel through water absorption, the method comprising: a step (a1) for obtaining a partial degradation product of starch by lowering the molecular weight of starch; a step (a2) for obtaining a water-soluble polymer by introducing an acidic group to the partial degradation product of starch obtained in the step (a1); and a step (a3) for drying the water-soluble polymer in the presence of water at 70-180 °C so as to achieve a solid content of 90% or more.

(57) 要約: 本発明は、生産効率が高く吸水性能に優れた吸水性樹脂の製造方法を提供することを目的とする。本発明は、澱粉を低分子量化して澱粉の部分分解物を得る工程(a1)、工程(a1)で得られた澱粉の部分分解物に酸性基を導入して水溶性ポリマーを得る工程(a2)、および水溶性ポリマーを水の存在下、70~180℃で固形分90%以上となるまで乾燥させる工程(a3)を含む、吸水により物理ゲルを形成する吸水性樹脂の製造方法に関する。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称： 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。

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。かかる吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸やポリメタクリル酸の部分中和塩が広く用いられている他、澱粉等の多糖を原料とした吸水性樹脂が知られている。

[0003] 特許文献 1 は、カルボキシアルキル化した澱粉を加熱乾燥することにより、澱粉同士を架橋させ吸水性樹脂を製造する方法を開示している。カルボキシアルキル化反応の際には、澱粉の分子量低減を抑制することが好ましいと記載している。

[0004] 特許文献 2 は、カルボキシアルキル化した多糖粒子を塩化水素酸等の非架橋酸で表面処理した後、加熱乾燥や架橋剤を作用させて多糖同士を架橋させ、吸水性樹脂を製造する方法を開示している。

[0005] 特許文献 3 は、押出機中で澱粉と多塩基酸の酸無水物とを反応させて吸水性材料を製造する方法を開示している。多塩基酸の酸無水物との反応時には、澱粉の分子量低減を抑制することが好ましいと記載している。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許 5 0 7 9 3 5 4 号

特許文献2：特表 2 0 1 0 － 5 0 4 4 1 4 号

特許文献3：特開 2 0 0 7 － 2 2 2 7 0 4 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 多糖を原料とする従来の吸水性樹脂は、吸水性能が十分とはいえなかった。

また、高分子量の多糖から製造されていたため、原料の粘度が高く製造時の操作性に問題があった。本発明は、生産効率が高く吸水性能に優れた吸水性樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0008] 本発明者らは、吸水性樹脂の原料として用いる澱粉の分子量と架橋条件に着目し、本発明を完成した。
- [0009] すなわち、本発明は、澱粉を低分子量化して澱粉の部分分解物を得る工程（a 1）、工程（a 1）で得られた澱粉の部分分解物に酸性基を導入して水溶性ポリマーを得る工程（a 2）、および水溶性ポリマーを水の存在下、70～180℃で固形分90%以上となるまで乾燥させる工程（a 3）を含む、吸水により物理ゲルを形成する吸水性樹脂の製造方法に関する。
- [0010] 前記工程（a 2）の後に水溶性ポリマーを脱塩する工程（a a）を含むことが好ましい。
- [0011] 前記工程（a 2）において、または、前記工程（a 2）の後かつ前記工程（a 3）の前に、水溶性ポリマーの酸性基を部分中和する工程（a b）を含むことが好ましい。
- [0012] 前記工程（a 2）の後、かつ前記工程（a 3）の前に、水溶性ポリマーの酸性基を部分中和する工程を含まないことが好ましい。
- [0013] 前記工程（a 3）において、固形分90%以上99%以下となるまで乾燥させることが好ましい。
- [0014] 酸性基がカルボキシアルキル基、カルボキシアルケニル基、またはスルホアルキル基であることが好ましい。
- [0015] 前記工程（a 1）において重量平均分子量（Mw）が750万以下、及び／又は分散度（重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn））が5以上の澱粉の部分分解物を得ることが好ましい。
- [0016] 前記工程（a 1）において澱粉の低分子量化を酵素処理により行うことが好ましい。
- [0017] 前記工程（a 2）において、工程（a 1）で得られた澱粉の部分分解物と、

低分子量化されていない澱粉との混合物に酸性基を導入することが好ましい。

[0018] 前記工程（a 2）で得られる水溶性ポリマーの、水系サイズ排除クロマトグラフィー分析によるプルラン換算の重量平均分子量（Mw）が50万～4,000万であることが好ましい。

[0019] 得られる吸水性樹脂が以下の特徴：

- （a）イオン交換水の無加圧下吸水倍率が100～500 g / g、
- （b）イオン交換水の保水率が80～300 g / g、
- （c）生理食塩水の無加圧下吸水倍率が10～70 g / g、および／または
- （d）生理食塩水の保水率が5～65 g / g。

を有することが好ましい。

発明の効果

[0020] 本発明の吸水性樹脂の製造方法により、吸水性能に優れた吸水性樹脂を、高い生産効率で得ることができる。

図面の簡単な説明

[0021] [図1]吸水性樹脂のゲル状態の写真である。

発明を実施するための形態

[0022] <<吸水性樹脂の製造方法1>>

本発明の吸水性樹脂の製造方法は、澱粉を低分子量化して澱粉の部分分解物を得る工程（a 1）、工程（a 1）で得られた澱粉の部分分解物に酸性基を導入して水溶性ポリマーを得る工程（a 2）、および水溶性ポリマーを水の存在下、70～180℃で固形分90%以上となるまで乾燥させる工程（a 3）を含み、吸水により物理ゲルを形成する吸水性樹脂を製造することを特徴とする。

[0023] <澱粉を低分子量化して澱粉の部分分解物を得る工程（a 1）>

本工程では、澱粉を低分子量化させ、粘度を低下させる。原料の澱粉種は特に限定されず、ワキシーコーン澱粉、タピオカ澱粉、馬鈴薯澱粉、コーンスターチ（ワキシーコーンスターチおよびハイアミローススターチを含む）、

小麦澱粉、米澱粉、甘藷澱粉などが挙げられる。

[0024] 澱粉は、グルコース単位の一部の水酸基の水素原子が、官能基により置換された誘導体（加工澱粉または化工澱粉ともいう）や漂白澱粉であってもよい。水素原子が置換される水酸基の位置はグルコース単位の1位、2位、3位、4位、6位のいずれであってもよいが、2位、3位、6位が好ましい。官能基としては、例えばメチル基、エチル基等の炭化水素基；ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシエチル基等の水酸基を有する置換基；カルボキシメチル基等のカルボキシル基を有する置換基、ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基などのアシル基が挙げられる。

[0025] 澱粉の誘導体の具体例としては、食品や工業用に用いられ、いわゆる加工澱粉として知られる、アセチル化澱粉、アセチル化アジピン酸架橋澱粉、アセチル化リン酸化架橋澱粉、酸化アセチル化澱粉、オクテニルコハク酸澱粉ナトリウム、酢酸澱粉、酸化澱粉、ヒドロキシプロピル澱粉、ヒドロキシプロピルリン酸架橋澱粉、リン酸モノエステル化リン酸架橋澱粉、リン酸化澱粉、リン酸架橋澱粉、カチオン化澱粉、尿素燐酸エステル化澱粉などが挙げられる。また、2以上の官能基で置換されたメチルエチル化澱粉、ヒドロキシプロピルメチル化澱粉なども使用できる。これらの中でも、吸水性樹脂の特性の制御のしやすさから、酢酸澱粉、酸化澱粉、アセチル化澱粉、酸化アセチル化澱粉、ヒドロキシプロピル化澱粉、ヒドロキシプロピル化リン酸架橋澱粉、オクテニルコハク酸澱粉ナトリウムが好ましい。

[0026] 澱粉を低分子量化する方法は特に限定されず、例えば、酵素処理、酸処理、物理的破碎等を行う方法が挙げられる。また、これらの手法を組み合わせてもよい。これらの手法により、澱粉を構成する α -グルコース分子のグルコシド結合の一部を加水分解することが好ましいが、分解の生じる位置や分解の態様には制限されない。反応装置としては反応釜や押出機等を用いることができる。

[0027] 澱粉の低分子量化を酵素処理により行う場合、使用する酵素は特に限定されないが、効率よく低分子量化するためにエンド型酵素を使用することが好ま

しい。酵素の具体例としては、 α -アミラーゼ、シクロマルトデキストリングルカノトランスフェラーゼ、4- α -グルカノトランスフェラーゼ、6- α -グルカノトランスフェラーゼ、4, 6- α -グルカノトランスフェラーゼ、アミロマルターゼ、ネオプルラナーゼ、アミロプルラナーゼなどが挙げられる。これらの酵素を組み合わせ使用してもよい。酵素処理時のpHは特に限定されないが、pH 5.0~7.0が好ましい。pHの調整は塩酸、酢酸、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の添加により行うことができる。酵素処理は、澱粉を70~110℃で加熱混練して糊化しながら行ってもよい。また、酵素処理は、澱粉の糊化後に行ってもよいし、糊化と同時に行ってもよい。酵素処理を澱粉の糊化後に行う方法としては、まず、澱粉を水に懸濁し加熱することで糊化し、その後に酵素を添加して酵素反応を行う方法が挙げられる。また、酵素処理を澱粉の糊化と同時に行う方法としては、澱粉を水に懸濁し、さらに酵素を添加した混合液を、酵素が完全には失活しない温度の範囲で加熱する方法が挙げられる。

[0028] 澱粉の低分子量化を酸処理により行う場合、使用する酸は特に限定されないが、具体例としては塩酸、硫酸、シュウ酸、酢酸、ギ酸、トリフルオロ酢酸などが挙げられる。酸処理時の温度は150~160℃が好ましい。

[0029] 澱粉の部分分解を物理的破碎により行う場合、具体的な手段としては、放射線照射、せん断、摩砕、高圧処理、超音波、熱分解、光分解、およびそれらの組み合わせが挙げられる。

[0030] 工程(a1)で得られる澱粉部分分解物の重量平均分子量は750万以下が好ましく、600万以下がより好ましい。重量平均分子量が750万を超えると、粘度が高くなり、工程(a2)の酸性基の導入時の反応や、精製時の操作性が低下する傾向がある。澱粉部分分解物の重量平均分子量の下限は特に限定されないが、5万以上が好ましく、20万以上がより好ましい。重量平均分子量が5万未満では吸水性樹脂の保水性が低下する傾向がある。なお、重量平均分子量の測定法は特に限定されないが、例えば、水系サイズ排除クロマトグラフィーにおいて、分子量が既知のプルランにより作成した分子

量と溶出時間の校正曲線に基づいて求めることができる。

[0031] 工程（a 1）で得られる澱粉部分分解物の数平均分子量は特に限定されないが、粘度を考慮し、100万以下が好ましい。また、澱粉部分分解物の数平均分子量の下限は、1万以上が好ましく、5万以上がより好ましい。なお、数平均分子量の測定法は特に限定されないが、例えば、水系サイズ排除クロマトグラフィーにおいて、分子量が既知のプルランにより作成した分子量と溶出時間の校正曲線に基づいて求めることができる。

[0032] また、工程（a 1）で得られる部分分解物の重量平均分子量、または数平均分子量は、2種以上の澱粉の部分分解物を混合することにより調整してもよい。この場合、混合物の重量平均分子量、または数平均分子量が、前述した数値範囲を満たすことが好ましい。

[0033] 工程（a 1）で得られる澱粉部分分解物の分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は5以上が好ましく、7以上がより好ましい。前述した重量平均分子量の数値範囲を満たす限り、分散度の上限は特に限定されないが通常70以下である。

[0034] 工程（a 1）において、低分子量化されていない澱粉が残存していてもよい。低分子量化されていない澱粉が残存する場合、その残存量は工程（a 1）において仕込まれる澱粉の総量に対して、20重量%未満であることが好ましい。

[0035] <水溶性ポリマーを得る工程（a 2）>

本工程では、工程（a 1）で得られた澱粉の部分分解物に、酸性基を導入して水溶性ポリマーを得る。水溶性ポリマーは、澱粉の部分分解物に酸性基が導入されたものである。導入された酸性基は、遊離酸の状態、塩を形成した状態、電離した状態の、どの状態であってもよく、それらが共存していてもよい。

[0036] また、本工程では、工程（a 1）で得られた澱粉の部分分解物と、低分子量化されていない澱粉との混合物に酸性基を導入してもよい。低分子量化されていない澱粉は、工程（a 1）で低分子量化反応に供したが、重量平均分子

量 (Mw) 750 万以下に分解されなかった澱粉であってもよく、工程 (a1) の後に添加された、未処理の澱粉であってもよい。低分子量化されていない澱粉が存在することにより、吸水性樹脂とした際に吸水量を増加させることが可能である。これは、低分子量化されていない澱粉由来の水溶性ポリマーが存在することにより物理ゲルの架橋点の距離が増大することで、架橋ネットワークが広がり易くなるためと考えられる。本工程では、用途や許容されるコストに応じて、重量平均分子量の異なる 2 種以上の澱粉、および／または澱粉の部分分解物を併用してもよい。

[0037] 酸性基としては、カルボキシアルキル基、カルボキシアルケニル基などのカルボキシル基を有する酸性基；スルホアルキル基、スルホアルケニル基などのスルホ基を有する酸性基；ホスホアルキル基、ホスホアルケニル基などのホスホ基を有する酸性基が挙げられる。

[0038] カルボキシアルキル基はカルボキシル基で置換されたアルキル基である。カルボキシル基で置換されるアルキル基の炭素数は、1～8 が好ましく、1～5 がより好ましい。アルキル基は、直鎖状、分岐状のいずれでもよい。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*s*-ブチル基、*t*-ブチル基、*n*-ペンチル基、1-メチルー*n*-ブチル基、2-メチルー*n*-ブチル基、3-メチルー*n*-ブチル基、1, 1-ジメチルー*n*-プロピル基、1, 2-ジメチルー*n*-プロピル基、2, 2-ジメチルー*n*-プロピル基、1-エチルー*n*-プロピル基などが挙げられる。

[0039] カルボキシアルキル基の具体例としては、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基、カルボキシプロピル基、カルボキシブチル基、カルボキシペンチル基などが挙げられる。

[0040] カルボキシアルケニル基は、カルボキシル基で置換されたアルケニル基である。カルボキシル基で置換されるアルケニル基の炭素数は、2～8 が好ましく、2～4 がより好ましい。アルケニル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれでもよい。アルケニル基の具体例としては、エテニル基、1-プロペニル基、

2-プロペニル基、1-メチル-1-エテニル基、1-ブテニル基、2-ブテニル基、3-ブテニル基、2-メチル-1-プロペニル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-エチルエテニル基、1-メチル-1-プロペニル基、1-メチル-2-プロペニル基等が挙げられる。

[0041] カルボキシアルケニル基の具体例としては、カルボキシエテニル基、カルボキシプロペニル基、カルボキシブテニル基などが挙げられる。

[0042] スルホアルキル基は、スルホ基で置換されたアルキル基である。スルホ基で置換されるアルキル基としては、カルボキシアルキル基に関して述べたアルキル基が挙げられる。スルホアルキル基の具体例としては、スルホメチル基、スルホエチル基、スルホプロピル基などが挙げられる。

[0043] スルホアルケニル基は、スルホ基で置換されたアルケニル基である。スルホ基で置換されるアルケニル基としては、カルボキシアルケニル基に関して述べたアルケニル基を用いることができる。スルホアルケニル基の具体例としては、スルホエテニル基、スルホプロペニル基などが挙げられる。

[0044] ホスホアルキル基は、ホスホ基で置換されたアルキル基である。ホスホ基で置換されるアルキル基としては、カルボキシアルキル基に関して述べたアルキル基を用いることができる。ホスホアルキル基の具体例としては、ホスホメチル基、ホスホエチル基、ホスホプロピル基などが挙げられる。

[0045] ホスホアルケニル基は、ホスホ基で置換されたアルケニル基である。ホスホ基で置換されるアルケニル基としては、カルボキシアルケニル基に関して述べたアルケニル基を用いることができる。ホスホアルケニル基の具体例としては、ホスホエテニル基、ホスホプロペニル基などが挙げられる。

[0046] 酸性基の中でも、カルボキシル基、スルホ基を有する酸性基が好ましく、カルボキシアルキル基、カルボキシアルケニル基、スルホアルキル基がより好ましく、炭素数1～5のカルボキシアルキル基がさらに好ましい。

[0047] 酸性基を導入するためには、澱粉の部分分解物と、酸性基含有化合物またはその前駆体とを反応させる。酸性基含有化合物は、前述の酸性基を導入できるものであれば特に限定されないが、例えば酸性基を有するハロアルキル化

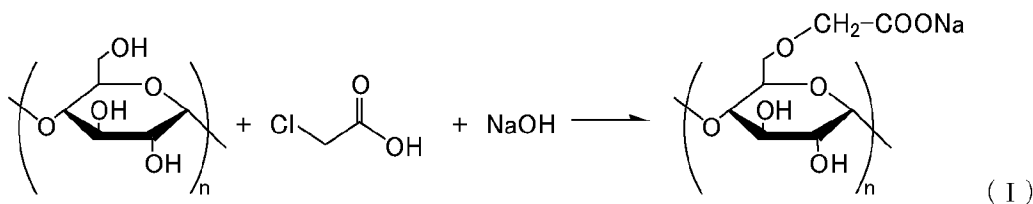
合物、酸性基を有するハロアルケニル化合物、酸無水物、および、これらの塩が挙げられる。ハロアルキル化合物、ハロアルケニル化合物を構成するハロゲンとしては、塩素、臭素が挙げられる。

[0048] 酸性基含有化合物の具体例としては、モノクロロ酢酸、モノブromo酢酸、3-ブromoプロピオン酸、6-ブromoヘキサン酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、ビニルスルホン酸、オキシ塩化リン、モノクロロ酢酸エチル、および、これらのナトリウム塩、カリウム塩などが挙げられる。

[0049] 酸性基含有化合物の前駆体としては、アクリロニトリルなどが挙げられる。アクリロニトリルを用いる方法としては、例えば、まず、塩基性条件下でアクリロニトリルを澱粉またはその部分分解物と反応させ、シアノエチル基を導入し、該シアノエチル基をアミド基へ誘導後（Synthesis; 1989（12）：949-950）、得られたアミドをアルカリ加水分解する方法が挙げられる。

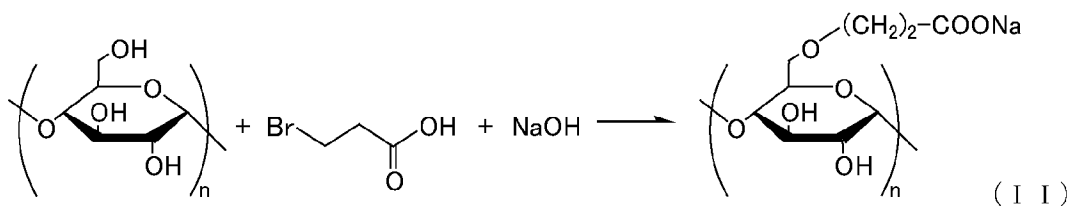
[0050] 澱粉の部分分解物とモノクロロ酢酸との反応により、水溶性ポリマーを生成する反応の概要を式（I）に示す。

[化1]



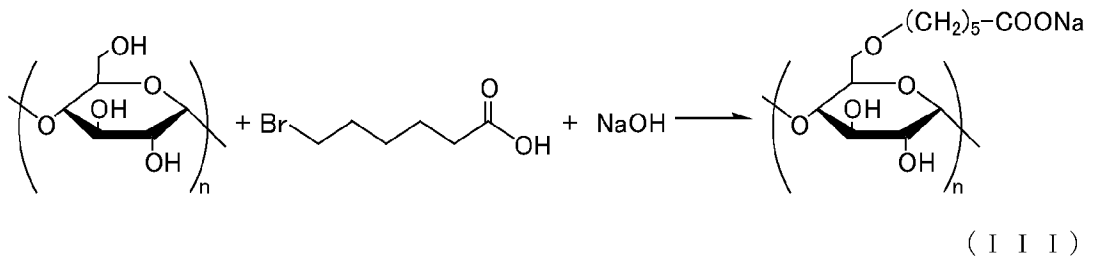
[0051] 澱粉の部分分解物と3-ブromoプロピオン酸との反応により、水溶性ポリマーを生成する反応の概要を式（II）に示す。

[化2]



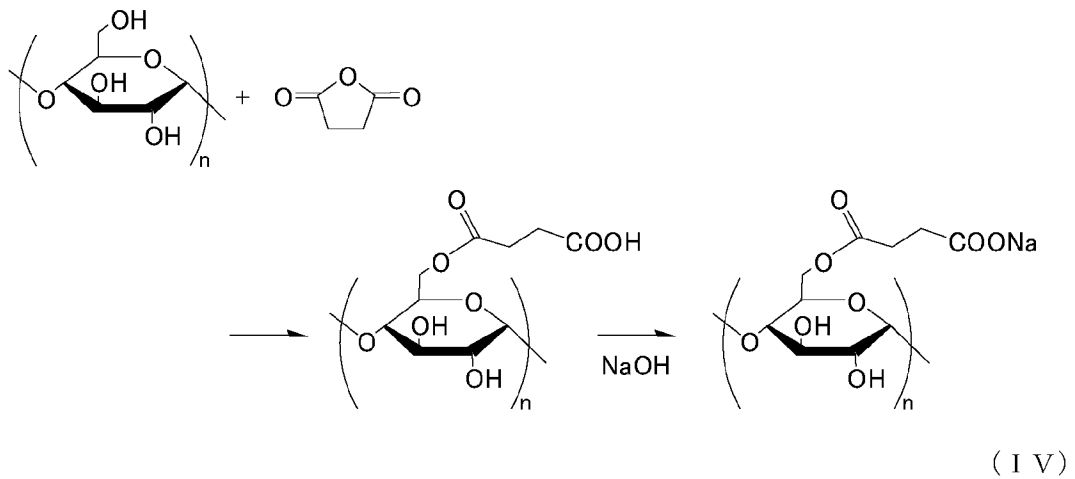
[0052] 澱粉の部分分解物と6-ブromoヘキサン酸との反応により、水溶性ポリマーを生成する反応の概要を式（III）に示す。

[化3]



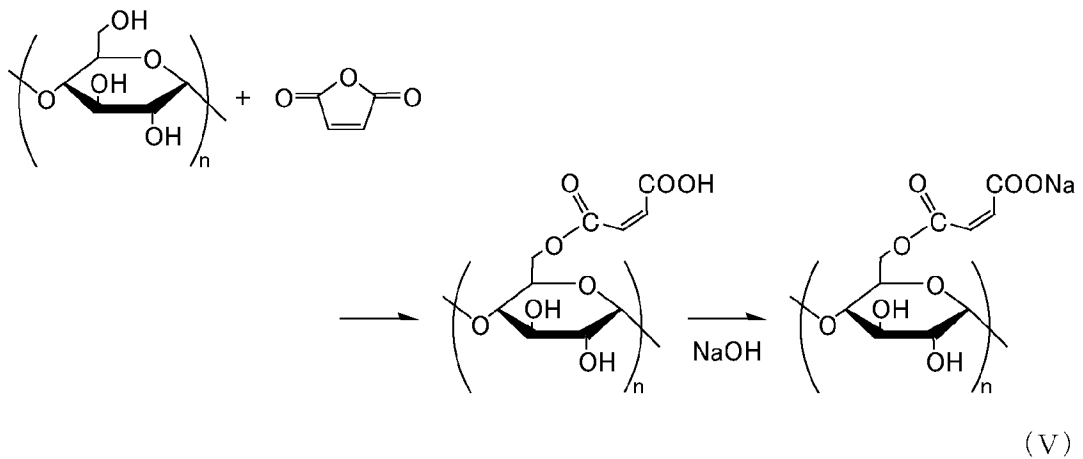
[0053] 澱粉の部分分解物と無水コハク酸との反応により、水溶性ポリマーを生成する反応の概要を式（I V）に示す。

[化4]



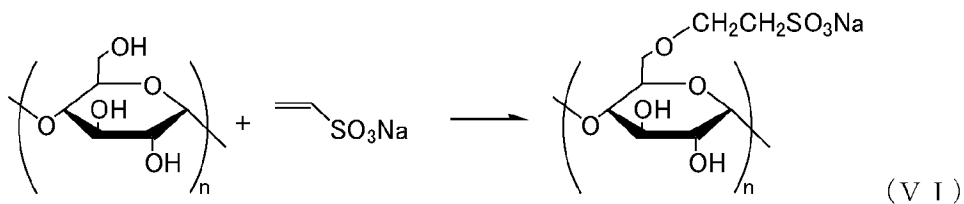
[0054] 澱粉の部分分解物と無水マレイン酸との反応により、水溶性ポリマーを生成する反応の概要を式（V）に示す。

[化5]



[0055] 澱粉の部分分解物とビニルスルホン酸ナトリウムとの反応により、水溶性ポリマーを生成する反応の概要を式（V I）に示す。

[化6]



[0056] 式（I）～（V I）ではグルコース単位の6位の水酸基の全てに酸性基のナトリウム塩が導入された水溶性ポリマーを示しているが、酸性基が導入されない水酸基が残存していてもよい。また、塩により中和されない酸性基が存在してもよい。酸性基の導入位置は、澱粉の部分分解物に存在する水酸基であれば限定されず、1位、2位、3位、4位、6位の水酸基のいずれであってもよい。

[0057] 澱粉の部分分解物と酸性基含有化合物との反応条件は特に限定されないが、酸性基含有化合物としてカルボキシル基を有するハロアルキル化合物を用いる場合は、酸性基含有化合物に対して、1～1.5当量のアルカリ剤を使用することが好ましい。酸性基含有化合物として、モノクロロ酢酸、モノブromo酢酸などの、カルボキシル基（酸性基）を有するハロアルキル化合物を用いる場合は、カルボキシル基の中和に必要となるアルカリ剤、すなわちカルボキシル基と同じ当量のアルカリ剤を使用することが好ましい。アルカリ剤としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどが挙げられ、これらのアルカリ剤は単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。澱粉の部分分解物と酸性基含有化合物またはその前駆体との反応pHは4以上が好ましく、8以上がより好ましい。

[0058] 澱粉の部分分解物と酸性基との結合様式は、共有結合であることが好ましい。具体的には、澱粉の部分分解物上の水酸基と、酸性基のアルキル基部分との間で形成されるエーテル結合や、エステル結合が挙げられる。

[0059] 澱粉の部分分解物に導入された酸性基は、アルカリ剤に由来するナトリウム

、カリウム、リチウム、アンモニアなどと塩を形成することが好ましく、このために、アルカリ剤は、酸性基含有化合物と澱粉の部分分解物との反応と、酸性基含有化合物の酸性基の中和の両方に必要となる量を使用することが好ましい。例えば、酸性基含有化合物としてモノクロロ酢酸を用いる場合は、アルカリ剤は、理論的には、モノクロロ酢酸に対して2当量以上使用することが好ましい。モノクロロ酢酸ナトリウムを用いる場合は、酸性基は予め中和されているため、アルカリ剤はモノクロロ酢酸ナトリウムに対して、1当量以上使用することが好ましい。

[0060] 酸性基含有化合物の使用量は、水溶性ポリマーについて目的の全酸価（エーテル化度）に応じて、任意に設定できる。通常は、澱粉の部分分解物の水酸基1モルに対して、0.5～5.0当量とすることが好ましく、0.5～2.0当量とすることがより好ましい。モノクロロ酢酸などのハロアルキル化合物を用いて、水溶液として反応させる場合は、酸性基の導入反応とハロアルキル化合物の加水分解反応が競合するため、ハロアルキル化合物は理論上よりも過剰に必要となる。水溶液反応におけるハロアルキル化合物の使用量は理論値に対して5当量以下で設定することが好ましい。

[0061] 酸性基含有化合物として、ハロアルキル化合物またはその塩を用いる場合、澱粉の部分分解物との反応温度は0～100℃が好ましく、反応溶液中の水による加水分解を防ぐためには25～90℃で行うことが好ましい。

[0062] 反応時間は、原料となるハロアルキル化合物が消費されるまでの時間が好ましく、ハロアルキル化合物の安定性やプロセスの効率化のために1～12時間がより好ましい。反応は水中で行ってもよいが、水と、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などとの混合溶媒中に行ってもよいし、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などの親水性溶媒中に乾燥させた澱粉部分分解物の粉末を分散して行うこともできる。混合溶媒を用いる場合、水以外の溶媒の占める割合は、混合

溶媒中50体積%以下であることが好ましい。反応装置としては反応釜や押出機等を用いることができる。

[0063] 酸性基含有化合物として酸無水物を用いる場合は、澱粉の部分分解物と酸無水物を混合し、加熱するだけで反応が進行するが、反応を促進させるため、触媒として炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムやトリエチルアミン等の3級アミン類、2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、テトラブチルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロミドなどのホスホニウム塩を使用してもよい。これらの触媒の添加量は、酸性基含有化合物に対して、0.1当量以下が好ましい。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0064] 反応時間は、酸無水物が消費されるまでの時間が好ましく、1～12時間がより好ましい。反応の終点は、酸価測定やIR測定にて判断できる。反応は水中で行ってもよいが、酸無水物の加水分解や加アルコール分解を防ぐため、反応溶媒として、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性溶媒を用いることが好ましい。混合溶媒を用いる場合、水以外の溶媒の占める割合は、混合溶媒中50体積%以上であることが好ましい。反応を無溶媒で行う場合は、酸無水物が溶媒の役割を果たすことができるため、反応温度は酸無水物の融点以上で行うのが好ましい。反応に溶媒を使用する場合は、反応温度は50～100℃が好ましく、70～90℃がより好ましい。反応装置としては反応釜や押出機等を用いることができる。

[0065] <水溶性ポリマーの物性>

工程(a2)で製造される水溶性ポリマーの分子量は特に限定されないが、水系サイズ排除クロマトグラフィー分析によるプルラン換算の重量平均分子量が50万～4,000万であることが好ましく、70万～3,500万であることがより好ましい。前記重量平均分子量が50万未満では吸水性樹脂の保水性が低下する傾向があり、4,000万を超えると吸水性樹脂の吸水性能が低下する傾向がある。なお、水系サイズ排除クロマトグラフィー分析

によるプルラン換算の重量平均分子量は、水系サイズ排除クロマトグラフィーにおいて分子量が既知のプルランにより作成した分子量と溶出時間の較正曲線に基づいて求めることができる。

[0066] 水溶性ポリマーの全酸価は $50 \sim 350 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $70 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましい。全酸価は、水溶性ポリマーへの全ての酸性基の導入量を示す。全酸価が 50 mg KOH/g 未満、または、 350 mg KOH/g を超えると、水溶性ポリマーを架橋した後の吸水性樹脂において、生理食塩水などの電解質を含む水溶液の吸水性能が低下する傾向がある。

[0067] 水溶性ポリマー上の酸性基を、カルボキシル基を有するハロアルキル化合物と、澱粉またはその部分分解物の水酸基とを反応させて導入した場合、酸性基（カルボキシアルキル基）の導入量はエーテル化度によって表すこともできる。水溶性ポリマーのエーテル化度は、 $0.1 \sim 2.0$ であることが好ましく、 $0.2 \sim 1.5$ であることがより好ましい。エーテル化度は、灰化滴定法などにより求めることができる。また、全酸価はカルボキシアルキル基の導入により検出されるものであり、原料となる澱粉部分分解物にカルボキシアルキル基などの酸性基が含まれていない場合には、全酸価の測定により検出された酸性基は、エーテル化反応により導入されたものと等しいと考えられる。このため、原料の澱粉または澱粉部分分解物に酸性基が存在しない場合には、エーテル化度は、簡易的に上記全酸価の数値から計算により算出してもよい。例えば、カルボキシアルキル基がカルボキシメチル基であり、そのすべてがナトリウム塩として中和されている場合、エーテル化度 = $(162 \times \text{全酸価}) \div (56100 - 80 \times \text{全酸価})$ で算出できる。なお、この時の全酸価の単位は、 mg KOH/g である。

[0068] 水溶性ポリマーのフリー酸価は特に限定されず、 $0 \sim 70 \text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $0 \sim 50 \text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましい。水溶性ポリマー上の酸性基が、ナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニアなどと塩を形成しており、酸性基を部分中和する工程を含まない場合には

、フリー酸価は 0 mg KOH/g となることが好ましい。澱粉の部分分解物に酸性基を導入した後、酸性基を部分中和する工程（a b）を含む場合、フリー酸価は $5\sim 70\text{ mg KOH/g}$ であることが好ましく、 $7\sim 50\text{ mg KOH/g}$ であることがより好ましい。フリー酸価は、中和されていない酸性基について測定した酸価を意味する。フリー酸価が 70 mg KOH/g を超えると吸水性能が低下する傾向がある。

[0069] 水溶性ポリマーの分散度（重量平均分子量／数平均分子量）は特に限定されないが、 $5\sim 50$ が好ましく、 $7\sim 45$ がより好ましい。 5 未満または、 50 を超えると吸水性樹脂の吸水性能が低下する傾向がある。水溶性ポリマーの数平均分子量は水系サイズ排除クロマトグラフィー分析により求められる。

[0070] 水溶性ポリマーのバイオマス度は、 50% 以上が好ましく、 60% 以上がより好ましい。バイオマス度は、水溶性ポリマーを構成する元素のうち、天然資源由来の元素の割合（質量％）であり、実施例に記載の方法により測定できる。

[0071] <脱塩する工程（a a）>

前記工程（a 2）の後には、水溶性ポリマーを脱塩する工程（a a）を含んでいてもよい。脱塩により、工程（a 2）で副生するハロゲン化アルカリ金属塩、工程（a 2）で使用した、未反応のハロアルキル化合物の塩や、後述する、部分中和する工程（a b）で生じる塩を除去できる。脱塩方法としては、溶媒による脱塩法、限外ろ過膜による脱塩法が挙げられる。溶媒による脱塩法としては、例えば、水溶性ポリマーを水に溶解させ水溶液としたものをメタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、アセトニトリル等の親水性溶媒中へ滴下し、水溶性ポリマーを再沈殿させ、ろ過して回収し、その後、ろ過回収した水溶性ポリマーを含水メタノール（含水率 $70\sim 90\%$ 程度）中に再度分散させ、攪拌後、水溶性ポリマーの粒子をろ過回収するプロセスにより洗浄する方法が挙げられる。限外ろ過膜を用いる方法としては、親水性ポリマーの水溶液を限外ろ過膜を有する濾過器で処理する方法

が挙げられる。脱塩時の洗浄液としては、水や、水とメタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、アセトニトリル等の親水性有機溶媒との混合液を使用してもよい。脱塩は、水溶性ポリマー中の塩濃度が、1%以下となるまで実施することが好ましい。

[0072] <水溶性ポリマーを部分中和する工程 (a b)>

前記工程 (a 2) において、または、前記工程 (a 2) の後かつ乾燥工程 (a 3) の前に、水溶性ポリマーの酸性基を部分中和する工程 (a b) を含んでいてもよい。

[0073] 工程 (a 2) で得られる水溶性ポリマーで、澱粉の部分分解物に導入された酸性基のカルボキシル基、スルホ基、またはホスホ基部分が、アルカリ剤に由来するナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニアなどと塩を形成している場合には、工程 (a b) では酸を用いてこの塩を中和する。中和により、塩を形成していたカルボキシル基、スルホ基、またはホスホ基の一部が遊離のカルボン酸、スルホン酸、またはリン酸に変換される。また、工程 (a 2) で得られる水溶性ポリマーで、澱粉の部分分解物に導入された酸性基のカルボキシル基、スルホ基、またはホスホ基部分が、塩を形成していない遊離酸の場合には、工程 (a b) ではアルカリを用いてこの塩を中和する。中和により、遊離のカルボン酸、スルホン酸、またはリン酸の一部が塩を形成したカルボキシル基、スルホ基、またはホスホ基に変換される。

[0074] 部分中和は水溶性ポリマー上の、塩を形成するカルボキシル基、スルホ基、またはホスホ基の一部に対して行うことが好ましい。例えば、工程 (a 2) において酸性基含有化合物としてモノクロロ酢酸を用い、アルカリ剤として水酸化ナトリウムを用いた場合、澱粉部分分解物にカルボキシル基のナトリウム塩が付加された水溶性ポリマーが得られる。これに酸を添加することにより、一部のカルボキシル基が遊離のカルボン酸に変換される。

[0075] また、部分中和は水溶性ポリマー上の、塩を形成していないカルボキシル基、スルホ基、またはホスホ基の一部に対して行うことが好ましい。例えば、工程 (a 2) において酸性基含有化合物として無水コハク酸を用いた場合、

澱粉部分分解物に遊離のカルボン酸が付加された水溶性ポリマーが得られる。これにアルカリを添加することにより、一部の遊離のカルボン酸が塩を形成したカルボキシル基に変換される。

[0076] 工程 (a b) において、部分中和後の水溶性ポリマーの酸性基の中和度は、1～50%が好ましく、5～25%がより好ましい。中和度をこの範囲とすることにより、吸水性樹脂の製造が容易になる傾向がある。中和度は、水溶性ポリマーに存在する酸性基のうち、中和されたものの割合であり、下記式により算出される。

中和度 (%) = ((水溶性ポリマーのフリー酸価) ÷ (水溶性ポリマーの全酸価)) × 100

水溶性ポリマーの全酸価と、水溶性ポリマーのフリー酸価は、水溶性ポリマーの物性に関して上述した通りである。

[0077] 塩を形成しているカルボキシル基の中和には酸を使用する。酸は特に限定されないが、カルボキシル基と同等以下の pKa を持つ酸が好ましく、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、酢酸、ギ酸、トリクロロ酢酸などが挙げられる。塩を形成しているスルホ基、またはホスホ基の中和には、強酸を使用することが好ましく、塩酸、硫酸などの鉱酸や、強酸性イオン交換樹脂を使用することがより好ましい。中和は、反応釜、押出機等の公知の装置を用いて行うことができる。酸の添加後は、中和反応のために 0～50℃で 0.2～1 時間、攪拌することが好ましい。中和反応は pH 6.8～7.2 の条件で行うことが好ましい。

[0078] 遊離のカルボン酸、スルホン酸、リン酸の中和にはアルカリを使用する。アルカリは特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、アンモニア、ジメチルアミン、水酸化テトラメリルアンモニウムなどが挙げられる。中和は、反応釜、押出機等の公知の装置を用いて行うことができる。アルカリの添加後は、中和反応のために 0～50℃で 0.2～1 時間、攪拌することが好ましい。中和反応は pH 6.8～7.2 の条件で行うことが好ましい。

[0079] 塩を形成しているカルボキシル基、スルホ基、またはホスホ基の中和反応では、酸性基含有化合物に由来するハロゲンと、アルカリ剤に由来する金属やアンモニアとの間で塩が形成されることがある。この塩は、上述した脱塩工程（a a）により除去することができる。

[0080] 工程（a b）を工程（a 2）において行う場合は、工程（a 2）の澱粉の部分分解物と酸性基含有化合物との反応後、部分中和を行うことが好ましい。

[0081] 一方、上記工程（a b）は必須ではない。本発明の一態様として、前記工程（a 2）の後、かつ乾燥工程（a 3）の前に水溶性ポリマーの酸性基を部分中和する工程を含まない、吸水性樹脂の製造方法も挙げられる。部分中和する工程を含まない場合、部分中和にかかるコストを低減できる。

[0082] <乾燥工程（a 3）>

本工程では、水溶性ポリマーを水の存在下、70～180℃で固形分90%以上となるまで乾燥させる。工程（a 3）の開始時点での水溶性ポリマーは、水溶液であってもよいし、水を含むウェット粉末であってもよい。

[0083] 水溶性ポリマーに含まれる液体成分としては、水、水と親水性溶媒との混合溶媒が挙げられる。親水性溶媒としては、メタノール、エタノール、n-ブロパノール、イソプロパノールなどの低級脂肪族アルコール類；アセトンなどのケトン類；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などのエーテル類；ε-カプロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミドなどのアミド類が挙げられる。これらの親水性溶媒は2以上を組み合わせて使用してもよい。混合溶媒中に占める親水性溶媒の割合は、親水性溶媒の沸点により調整することが好ましく、親水性溶媒の沸点が100℃以下の場合は70体積%以上、100℃より高い場合は30体積%以下であることが好ましい。

[0084] 工程（a 3）を開始する時点での水溶性ポリマーがウェット粉末である場合、液体成分の含有量は50～90重量%が好ましく、60～80重量%がより好ましく、65～75重量%がさらに好ましい。

[0085] 乾燥は、水溶性ポリマーの固形分が90%以上となるまで行うが、93%以

上となるまで行うことが好ましく、95%以上となるまで行うことがより好ましく、97%以上となるまで行うことがさらに好ましい。固形分の上限は、99%以下であることが好ましい。ここで、固形分とは、水溶性ポリマーの重量のうち、水と親水性溶媒以外の成分の重量の割合を意味する。水溶性ポリマーの固形分が90%以上となるまで乾燥させることにより、工程(a3)の前に水溶性ポリマーの酸性基を部分中和する工程を含まないときでも、吸水により物理ゲルを形成する吸水性樹脂を得ることができる。

[0086] 乾燥時の温度は70～180℃とすることが好ましい。さらに、乾燥時の温度は酸性基を部分中和する工程(ab)の有無に応じて選択することがより好ましい。酸性基を部分中和する工程(ab)を含む場合は、70～150℃が好ましく、70～130℃がより好ましい。酸性基を部分中和する工程(ab)を含まない場合は、80～150℃が好ましく、100～130℃がより好ましい。乾燥に用いる装置は特に限定されず、ドラムドライヤー、スプレードライヤー、ナウターミキサー等を用いることができる。

[0087] 工程(a3)では、水溶性ポリマー間で架橋構造が形成される。ここで形成される架橋は、吸水性樹脂の内部架橋に該当する。架橋は、工程(a2)で導入された、水溶性ポリマー上の酸性基を介して形成されることが好ましい。架橋構造として、例えば酸性基同士でのイオン結合、金属イオンを介した配位結合、酸性基の二量体化による水素結合などが挙げられる。得られる吸水性樹脂の分解を阻害しない範囲で、架橋は共有結合による架橋を含んでいてもよい。共有結合による架橋を含む場合、架橋構造の5%以下が好ましく、2%以下がより好ましい。共有結合による架橋として、エステル結合、エーテル結合、炭素-炭素単結合(C-C結合)、炭素-炭素二重結合(C=C結合)などが挙げられる。

[0088] 架橋構造は、前述したように架橋剤を用いずに形成できるが、架橋剤を用いてもよい。架橋剤としては、エポキシ化合物、多価アルコール化合物、多価アミン化合物、ポリイソシアネート化合物、アルキレンカーボネート化合物、ハロエポキシ化合物、ハロヒドリン化合物、多価オキサゾリン化合物、カ

ルボジイミド化合物、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。

[0089] 上記エポキシ化合物としては、例えば、コハク酸グリシジルエステル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、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、グリシドール等が挙げられる。

[0090] 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。

[0091] 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）、キチン等のアミノ基を有する多糖類等を挙げることができる。

[0092] 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。

- [0093] 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-ジオキサソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4, 5-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4, 4-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4-エチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4-メチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン、4, 6-ジメチル-1, 3-ジオキサソラン-2-オン等を挙げることができる。
- [0094] 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。
- [0095] また、その他公知の架橋剤として、水系のカルボジイミド化合物（例、日清紡ケミカル株式会社製カルボジライト）、 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。
- [0096] 工程（a 3）では、任意で、水溶性ポリマー以外の構成単位を配合して架橋させてもよい。水溶性ポリマー以外の構成単位としては、例えば、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、でんぷん-アクリル酸グラフト重合体などのポリアクリル酸（塩）が挙げられる。アクリル酸の塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩等が挙げられる。水溶性ポリマー以外の構成単位としては、この他に、メタクリル酸、マレイン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸などのアニオン性不飽和単量体およびその塩；アクリルアミド、メタアクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-n-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-イソプロピル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メ

タ) アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジンなどのノニオン性の親水基含有不飽和単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、およびこれらの四級塩のようなカチオン性不飽和単量体、直鎖状セルロース、ポリ(γ-グルタミン酸)などが挙げられる。

[0097] 吸水性樹脂が水溶性ポリマー以外の構成単位を含む場合、その含有量は、主成分として用いる水溶性ポリマーとの合計量に対して90重量%以下が好ましく、50重量%以下がより好ましく、20重量%以下がさらに好ましい。

[0098] 吸水性樹脂は、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。これらの添加方法、および添加量は当業者により適切に選択される。

[0099] 乾燥工程(a3)の後には、表面架橋を行ってもよい。表面架橋により、吸水性樹脂の強度を向上できる。表面架橋に用いる架橋剤は、工程(a3)の架橋について前述した架橋剤と同じものが使用可能である。これらの中でも、エポキシ化合物が好ましく、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、コハク酸グリシジルエステルがより好ましい。

[0100] 表面架橋は、表面架橋剤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、粉碎型ニーダー等を用いて公知の方法で混合した後、架橋させることにより形成できる。噴霧、混合時には、必要に応じて界面活性剤を添加することができる。

[0101] 製造された吸水性樹脂は、不純物や副生成物を除去するために、脱塩や洗浄

などの処理を行ってもよい。脱塩は、逆浸透膜を有する濾過器などを用いて行うことができる。洗浄液としては、水や、水とメタノール、エタノール、プロパノール等の親水性有機溶媒との混合液を使用できる。

[0102] <<吸水性樹脂の製造方法 2>>

本発明の製造方法は、澱粉に酸性基を導入する工程（b 1）、酸性基を有する澱粉を低分子量化して水溶性ポリマーを得る工程（b 2）、および水溶性ポリマーを水の存在下、70～180℃で固形分90%以上となるまで乾燥させる工程（b 3）を含むことを特徴とする。

[0103] <澱粉に酸性基を導入する工程（b 1）>

本工程では、澱粉と、酸性基含有化合物とを反応させる。使用する澱粉、酸性基、酸性基含有化合物は、澱粉の部分分解物に酸性基を導入する工程（a 2）に関して前述した通りである。

[0104] 澱粉と酸性基含有化合物との反応の条件は特に限定されないが、酸性基含有化合物としてカルボキシル基を有するハロアルキル化合物を用いる場合は、酸性基含有化合物に対して、1～1.5当量のアルカリ剤を使用することが好ましい。澱粉を安定化させるために、pH10.5～12.5が好ましく、pH11～12がより好ましい。pH調整に用いるアルカリ剤としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどが挙げられる。

[0105] 澱粉に導入された酸性基は、アルカリ剤に由来するナトリウム、カリウム、リチウム、アンモニアなどと塩を形成することが好ましく、このために、アルカリ剤は、酸性基含有化合物と澱粉との反応と、酸性基含有化合物の酸性基の中和の両方に必要となる量を使用することが好ましい。例えば、酸性基含有化合物としてモノクロロ酢酸を用いる場合は、アルカリ剤は、理論的には、モノクロロ酢酸に対して2当量以上使用することが好ましい。モノクロロ酢酸ナトリウムを用いる場合は、酸性基は予め中和されているため、アルカリ剤はクロロ酢酸ナトリウムに対して、1当量以上使用することが好ましい。

- [0106] 酸性基含有化合物の使用量は、水溶性ポリマーについて目的の全酸価（エーテル化度）に応じて、任意に設定できる。通常は、澱粉の水酸基 1 モルに対して、0.5～5.0 当量とすることが好ましく、0.5～2.0 当量とすることがより好ましい。モノクロロ酢酸などのハロアルキル化合物を用いて、水溶液として反応させる場合は、酸性基の導入反応とハロアルキル化合物の加水分解反応が競合するため、ハロアルキル化合物は理論上よりも過剰に必要となる。水溶液反応におけるハロアルキル化合物の使用量は理論値に対して 5 当量以下で設定することが好ましい。
- [0107] 澱粉と酸性基含有化合物との反応温度は特に限定されないが、0～120℃が好ましく、0～100℃がより好ましい。反応時間は特に限定されないが、1～24 時間が好ましい。反応は水中で行ってもよいが、水とメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、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、エチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール類、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などとの混合溶媒中に行ってもよい。混合溶媒を用いる場合、水以外の溶媒の占める割合は、混合溶媒中 50 体積%以下であることが好ましい。反応装置としては反応釜や押出機等を用いることができる。
- [0108] 特に、ハロアルキル化合物としてクロロ酢酸またはその塩を用いる場合は、反応溶液中の水による加水分解を防ぐために、25～60℃で行うことが好ましい。反応時間は、原料となるハロアルキル化合物が消費されるまでの時間が好ましく、ハロアルキル化合物の安定性やプロセスの効率化のために 1～6 時間がより好ましい。反応は水中で行ってもよいが、水と、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などとの混合溶媒中に行ってもよいし、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール、エチレングリコールジメチルエーテルなどのグリコールエーテル類などの親水性溶媒中に乾燥させた澱粉の粉末を分散して行うこともできる。混合溶媒を用いる場合、水以外の溶媒の占める割合は、混合溶媒

中50体積%以下であることが好ましい。反応装置としては反応釜や押出機等を用いることができる。

[0109] また、酸性基含有化合物として酸無水物を用いる場合は、澱粉と酸無水物を混合し、加熱するだけで反応が進行するが、反応を促進させるため、触媒として、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウムやトリエチルアミン等の3級アミン類、2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、テトラブチルアンモニウムブロマイドなどの4級アンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムブロミドなどのホスホニウム塩を使用してもよい。これら触媒の添加量は、酸性基含有化合物に対して、0.1当量以下が好ましい。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。

[0110] 反応時間は、原料となる酸無水物が消費されるまでの時間が好ましく、1～12時間がより好ましい。反応の終点は、酸価測定やIR測定にて判断できる。反応は水中で行ってもよいが、酸無水物の加水分解や加アルコール分解を防ぐため、反応溶媒として、ジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなどの非プロトン性溶媒を用いることが好ましい。混合溶媒を用いる場合、水以外の溶媒の占める割合は、混合溶媒中50体積%以上であることが好ましい。反応を無溶媒で行う場合は、酸無水物が溶媒の役割を果たすことができるため、反応温度は酸無水物の融点以上で行うのが好ましい。反応に溶媒を使用する場合は、反応温度は50～100℃が好ましく、70～90℃がより好ましい。反応装置としては反応釜や押出機等を用いることができる。

[0111] <水溶性ポリマーを得る工程(b2)>

本工程では、工程(b1)で得られた酸性基を有する澱粉を低分子量化させ、粘度を低下させる。低分子量化する方法は特に限定されず、例えば、澱粉に酵素処理、酸処理、物理的破碎等を行う方法が挙げられる。これらの方法については、澱粉を低分子量化して澱粉の部分分解物を得る工程(a1)に関して前述した通りである。

[0112] 工程(a2)の後には、前述した工程(aa)と同様に水溶性ポリマーを脱

塩してもよい。また、前述した工程（a b）と同様に水溶性ポリマーの酸性基を部分中和してもよい。

[0113] ＜乾燥工程（b 3）＞

本工程では、水溶性ポリマーを水の存在下、70～180℃で固形分90%以上となるまで乾燥させる。工程（b 3）の開始時点での水溶性ポリマーは、水溶液であってもよいし、水を含むウェット粉末であってもよい。使用する水溶性ポリマーに含まれる液体成分とその含有量、乾燥条件、固形分率、水溶性ポリマー間で形成される架橋構造は、乾燥工程（a 3）に関して前述した通りである。

[0114] ＜＜吸水性樹脂の架橋構造＞＞

一般的に、ポリアクリル酸を主要な構成単位とする吸水性樹脂は共有結合によるネットワーク構造を有しており、吸水により化学ゲルを形成する。これに対し、本発明の吸水性樹脂の製造方法1、および吸水性樹脂の製造方法2で得られる吸水性樹脂は、吸水により物理ゲルを形成することを特徴とする。物理ゲルは、分子鎖の熱運動や、pHやイオン強度の変化などにより架橋点が比較的容易に消失し、流動性を有するゾルに転換できるため、アルカリや酸の添加、加熱、振とうなどにより分解しやすく、廃棄時の環境負荷の低減につながる。

[0115] 物理ゲルの形成は、上記架橋点の消失によるゾルゲル転移を確認することにより確かめられる。例えば、イオン結合および／または水素結合により架橋している場合、アルカリ又は酸処理後の流動化により確かめられる。具体的には、吸水性樹脂を1%水酸化ナトリウム水溶液に終濃度5重量%となるように懸濁し60分間攪拌した後、目開き500μmの篩で篩い分けしたときに、篩上に残留する吸水性樹脂の乾燥重量が、前記水溶液に含まれる吸水性樹脂の乾燥重量の2重量%未満であるときに、吸水性樹脂が吸水により物理ゲルを形成すると判断できる。

[0116] より具体的には、吸水性樹脂0.5gを、1%NaOH水溶液9.5gに懸濁し60分間攪拌した後、約50mm×50mm角の30メッシュ金網（目

開き $500\mu\text{m}$)で自然ろ過し、メッシュ上をイオン交換水で洗浄する。洗浄後、金網を 120°C の送風乾燥機で2時間乾燥させる。ろ過前の金網の重量を W_{m1} 、ろ過および乾燥後の金網重量を W_{m2} としたときに、下記式で求められる30メッシュパス残渣が2重量%未満であるときに、吸水により物理ゲルを形成すると判断できる。なお、目開き $500\mu\text{m}$ の篩は、JISで規定された30メッシュの篩である。

$$30\text{メッシュパス残渣}(\%) = (W_{m2} - W_{m1}) / 0.5 \times 100$$

30メッシュパス残渣は2重量%未満が好ましく、1.5重量%未満がより好ましく、1.0重量%未満がさらに好ましく、0.5重量%未満がさらに好ましい。

[0117] 吸水による物理ゲルの形成は、また、吸水性樹脂に水を添加した後の性状を観察することでも確かめられる。すなわち、0.2gの吸水性樹脂をナイロンメッシュ製のティーバッグに入れたものを1Lの水に浸漬し、3時間静置した後の水への溶解性およびゲル強度を、実施例に記載の基準で評価し、評価が2～6であるときに、物理ゲルが形成されていると判断できる。

[0118] <<吸水性樹脂の吸水性能>>

本発明の吸水性樹脂の製造方法1、および吸水性樹脂の製造方法2で得られる吸水性樹脂の無加圧下の吸水倍率は、吸水性樹脂に荷重をかけないときの生理食塩水またはイオン交換水の吸収性を、実施例に記載の方法で測定して求められる。吸水性樹脂は、固形物の状態で、イオン交換水の無加圧下吸水倍率が $100\sim 500\text{g/g}$ であることが好ましく、 $120\sim 460\text{g/g}$ であることがより好ましい。また、生理食塩水の無加圧下吸水倍率が $10\sim 70\text{g/g}$ であることが好ましく、 $20\sim 70\text{g/g}$ であることがより好ましく、 $30\sim 65\text{g/g}$ であることがさらに好ましい。

[0119] 吸水性樹脂の、イオン交換水の無加圧下吸水倍率(A)と生理食塩水の無加圧下吸収倍率(B)の比(A/B)は、7以下であることが好ましく、5以下であることがより好ましい。

[0120] 吸水性樹脂の保水率は、吸水性樹脂に150Gの荷重をかけたときの生理食

塩水またはイオン交換水の吸収性を、実施例に記載の方法で測定して求められる。吸水性樹脂は、固形物の状態で、イオン交換水の保水率が80～300 g/gであることが好ましく、100～300 g/gであることがより好ましい。また、生理食塩水の保水率が5～65 g/gであることが好ましく、10～60 g/gであることがより好ましく、20～60 g/gであることがさらに好ましい。

[0121] 吸水性樹脂のバイオマス度は、50%以上が好ましく、60%以上がより好ましい。バイオマス度は、吸水性樹脂を構成する元素のうち、天然資源由来の元素の割合（質量%）であり、例えば、実施例に記載の方法で測定した水溶性ポリマーのバイオマス度から、部分中和や架橋による分子量の変動を考慮して算出できる。

[0122] <<吸水性樹脂の分解方法>>

本発明の吸水性樹脂の製造方法1、および吸水性樹脂の製造方法2で得られる吸水性樹脂は、アルカリ処理することにより分解できる。アルカリ処理する際には、吸水性樹脂を、好ましくはpH9以上、より好ましくはpH10以上の条件に置く。アルカリ処理により、吸水性樹脂の架橋構造やグルコシド結合が開裂して水溶性ポリマーに分解され、廃棄時の環境負荷を低減できる。

[0123] アルカリ処理に用いるアルカリ剤は特に限定されないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、アンモニア、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどが挙げられる。アルカリ処理時の温度は特に限定されないが、例えば5～50℃の条件で行うことができる。

[0124] <<吸水性樹脂を含む物品>>

本発明の吸水性樹脂の製造方法1、および吸水性樹脂の製造方法2で得られる吸水性樹脂により、様々な物品を製造することができる。物品としては、紙おむつ、生理用品、失禁用パッド、携帯用トイレ、汚物処理袋、動物用尿尿処理剤、医療用手当材、手術用シート、歯科用廃液処理剤、医療廃血液凝固剤、創傷被覆材、保湿剤などの衛生用品や医療用品、土壌保水剤、育苗シ

ート、種子コーティング、肥料の徐放剤、農薬・肥料の崩壊助剤、砂漠緑化資材、農業用フィルム、鮮度保持剤などの農業・園芸用品、土壌改質剤、汚泥固化剤、止水材などの土木用材料のほか、保冷剤、増粘剤、消臭剤、食品用ドリップ吸収剤、ペットシート、使い捨てカイロ、電池用ゲル化剤、結露防止シート、パッキング剤、人工雪などの物品が挙げられる。衛生用品の例として、バックシート、吸収体、及びトップシートがこの順に積層された積層体が挙げられる。前記吸収体は本発明の吸水性樹脂を含み、必要に応じて、さらに吸水紙やパルプを含んでいてもよい。物品の具体的な製造方法は特に限定されず、各物品について周知の方法により製造できる。

[0125] これらの物品は、前述した吸水性樹脂を含むため、分解しやすいという特徴を持つ。吸水性樹脂は、アルカリ処理条件により分解することができ、廃棄時の環境負荷を低減できる。

実施例

[0126] 以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されない。以下、「部」又は「%」は特記ない限り、それぞれ「重量部」又は「重量%」を意味する。

[0127] (1) 使用材料

(1-1) 澱粉原料

コーンスターチ

タピオカ澱粉

酢酸タピオカ澱粉

酸化アセチル化タピオカ澱粉

アセチル化タピオカ澱粉

ヒドロキシプロピル化澱粉

ヒドロキシプロピル化リン酸架橋澱粉

[0128] (1-2) 加水分解酵素

α -アミラーゼ（ナガセケムテックス（株）製スピターゼ（登録商標）HK／R）、12,200単位／g

アミロマルターゼ： *Thermus thermophilus* を好氣的に培養し、回収した菌体の破碎抽出液を遠心分離し、その上清を粗酵素液として用いた。粗酵素液を常法通りカラムクロマトグラフィーに供して、電気泳動的に単一にまで精製した標品を精製酵素液として用いた。

[0129] なお、アミロマルターゼの活性は、以下の方法で行った。10 w/v % マルトトリオース、50 mM 酢酸ナトリウム緩衝液 (pH 6.0)、および酵素を含む反応液1を、60℃で20分間インキュベートした。その後、100℃で10分間加熱して反応を停止した。グルコースオキシダーゼ法により反応液中のグルコース量を測定した。アミロマルターゼの単位量は、1分間に1 μ mol のグルコースを生成するアミロマルターゼ活性を1単位とした。

[0130] (2) 澱粉部分分解物の製造 (製造例1～7)

以下の方法で、澱粉部分分解物を製造した。なお、得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は、水系サイズ排除クロマトグラフィーにおいて、分子量が既知のプルランにより作成した分子量と溶出時間の校正曲線に基づいて求めた。澱粉部分分解物の重量平均分子量と分散度を表1に示す。

[0131] (製造例1) コーンスターチ由来の澱粉部分分解物

コーンスターチを濃度15% (w/w) となるように市水に懸濁後、1N水酸化ナトリウムを添加することでpH 6.0に調整し澱粉乳を得た。この澱粉乳に、アミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物1グラム当たり0.4単位になるように添加し、室温で30分間攪拌した後、攪拌下80℃で6時間反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は193万、分散度は9.6であった。

[0132] (製造例2)

コーンスターチを濃度30% (w/w) となるように市水に懸濁後、1N水酸化ナトリウムを添加することでpH 6.0に調整し澱粉乳を得た。この澱粉乳にアミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物1グラム当たり0.15単位、および α -アミラーゼを澱粉固形物1グラム当たり0.04単位になるように添加し、室温で30分間攪拌した後、攪拌下80℃で6時間反応させ、

液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は134万、分散度は10.6であった。

[0133] (製造例3)

コーンスターチを濃度30% (w/w) とし、アミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物1グラム当たり0.2単位とした以外は、製造例1と同じ操作により、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は197万、分散度は10.5であった。

[0134] (製造例4)

異なるロットのコーンスターチを用いた以外は製造例3と同じ操作により、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は191万、分散度は10.1であった。

[0135] (製造例5)

製造例3におけるコーンスターチおよび酵素の濃度を維持しつつ14倍にスケールアップした以外は、同じ操作により、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は516万、分散度は26.3であった。スケールアップにより反応効率が変化し、製造例3と比較して分子量と分散度が上昇したと推測された。

[0136] (製造例6)

製造例2で得られた澱粉部分分解物の水溶液を80℃で、真空乾燥させ、得られた乾燥物を粉碎し、1mmパスの乾燥粉末品を回収した。乾燥粉末品の水分は2.7%であった。なお、得られた澱粉部分分解物の分子量および分散度は製造例2に準じる。

[0137] (製造例7)

コーンスターチを濃度15% (w/w) となるように市水に懸濁後、1N水酸化ナトリウムを添加することでpH6.0に調整し澱粉乳を得た。この澱粉乳に、 α -アミラーゼを澱粉固形物1グラム当たり0.5単位になるように添加し、室温で30分間攪拌した後、攪拌下100℃で20分間反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は137

万、分散度は65.6であった。コーンスターチの濃度は製造例1と同じであるが、スケールアップしたこと、および使用酵素の違いにより、反応効率が変化し、製造例1と比較して分散度が上昇したと推測された。

[0138] [表1]

	製造例1	製造例2, 6	製造例3	製造例4	製造例5	製造例7
Mw(万)	193	134	197	191	516	137
分散度	9.6	10.6	10.5	10.1	26.3	65.6

[0139] (3) 水溶性ポリマーの製造

(製造例8)

製造例1で製造した澱粉部分分解物の15重量%水溶液200g（澱粉部分分解物の水酸基0.56mol）を、攪拌機、温度計、冷却管を備えた500mlのセパラブルフラスコに仕込んだ。次に、48.8%の水酸化ナトリウム水溶液76.5g（0.93mol、澱粉部分分解物の水酸基に対して1.68当量）を仕込み、60℃以下で溶液が完全に均一となるまで攪拌した。溶液が均一となったことを確認後、モノクロロ酢酸42.0g（0.44mol、澱粉部分分解物の水酸基に対して0.8当量）をイオン交換水10.5gに溶解した水溶液を50～60℃で30分かけて滴下仕込みした。モノクロロ酢酸水溶液を仕込み後、温度を45～50℃に調節し、10時間攪拌した。反応の終点は、反応液をサンプリングし、0.01N硝酸銀溶液を用いて、反応液中の塩素イオン含量を、電位差滴定にて測定し、すべてのモノクロロ酢酸が反応した際の塩素イオン含量の計算値4.8%の98%以上に到達していることを条件とした。本製造例では塩素含有量は4.8%であった。

[0140] 反応終了後、反応液をイオン交換水200gで希釈した。希釈した反応液を室温まで冷却し、1.7Lのメタノール中に約30分かけて添加し、水溶性ポリマーを析出、再沈殿させた。すべての反応液を添加した後、30分攪拌を行い、メタノール中に分散している水溶性ポリマーを減圧濾過にて固液分離した。

[0141] 続いて、水溶性ポリマー中に含まれる塩化ナトリウムを除去するために、回収した水溶性ポリマーをメタノール／水が80／20（体積比）の含水メタノール0.9L中に再分散させ、室温で30分攪拌、洗浄後、減圧濾過で固液分離し、水溶性ポリマーを再度回収した。回収した水溶性ポリマーの塩素含有量を0.01N硝酸銀溶液を用いた電位差滴定で測定し、塩素含有量が1%未満となるまで、洗浄のプロセスを繰り返した。得られた水溶性ポリマーの全酸価は166mg KOH/g、全酸価から算出したエーテル化度は0.63であった。

[0142] （製造例9～14）

表2に記載した原料と仕込み量、反応温度に変更した以外は、製造例8と同様に反応を行い、水溶性ポリマーを得た。

[0143] （製造例15）

製造例4で製造した澱粉部分分解物の30重量%水溶液200g（澱粉部分分解物の水酸基1.11mol）を、攪拌機、温度計、冷却管を備えた500mlのセパラブルフラスコに仕込んだ。次に、48.8%の水酸化ナトリウム水溶液79.4g（0.96mol、澱粉部分分解物の水酸基に対して0.86当量）を仕込み、60℃以下で溶液が完全に均一となるまで攪拌した。溶液が均一となったことを確認後、6-ブロモヘキサン酸89.9g（0.46mol、澱粉部分分解物の水酸基に対して0.4当量）の結晶を50～60℃で30分かけて少しずつ仕込んだ。6-ブロモヘキサン酸の仕込み後、温度を45～50℃に調節し、10時間攪拌した。反応の終点は、反応液をサンプリングし、0.01N硝酸銀溶液を用いて、反応液中の臭化物イオン含量を、電位差滴定にて測定し、すべての6-ブロモヘキサン酸が反応した際の臭化物イオン含量の計算値9.8%の98%以上に到達していることを条件とした。本製造例では臭素含有量は10.1%であった。

[0144] 反応終了後、反応液をイオン交換水250gで希釈した。希釈した反応液を室温まで冷却し、1.6Lのエタノール中に約30分かけて添加し、水溶性ポリマーを析出、再沈殿させた。すべての反応液を添加した後、30分攪拌

を行い、エタノール中に分散している水溶性ポリマーを減圧濾過にて固液分離した。

[0145] 続いて、水溶性ポリマー中に含まれる臭化ナトリウムを除去するために、回収した水溶性ポリマーをエタノール／水が90／10（体積比）の含水エタノール0.5 L中に再分散させ、室温で30分攪拌、洗浄後、減圧濾過で固液分離し、水溶性ポリマーを再度回収した。回収した水溶性ポリマーの臭素含有量を0.01 N硝酸銀溶液を用いた電位差滴定で測定し、臭化物イオン含有量が1%未満となるまで、洗浄のプロセスを繰り返した。得られた水溶性ポリマーの全酸価は145 mg KOH/g、全酸価から算出したエーテル化度は0.64であった。

[0146]

[表2]

水溶性ポリマー	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12	製造例13	製造例14	製造例15
源粉部分加水分解物 1	製造例1	製造例1	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4	製造例5	製造例4
水溶液濃度 (%)	15	15	15	30	30	30	30	30
水溶液量 (g)	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0	200.0
アルカリ剤	76.5	76.5	33.5	79.4	79.4	79.4	79.4	79.4
48.8% NaOH水溶液 (g)	42.0	42.0	18.4	43.6	43.6	43.6	43.6	—
モノクロ酢酸 (g)	—	—	—	—	—	—	—	—
モノプロヘキサン酸 (g)	10.5	10.5	4.6	10.9	10.9	10.9	10.9	89.9
モノクロ酢酸を溶解するための水(g)	45~50	80~90	80~90	45~50	45~50	45~50	45~50	—
反応温度 (℃)	200	200	150	300	500	300	300	250
反応液希釈水 (g)	1.7	1.7	1.5	1.6	2.9	1.6	1.6	1.6※1
再沈殿用メタノール (L)	0.9	0.9	0.7	1.0	1.0	0.7	0.7	0.5※2
洗浄用含水メタノール (L)	5.1	5.1	4.6	4.1	8.8	9.3	34.6	4.8
Mw(×10 ⁵)	14.1	15.0	14.1	19.3	21.8	19.5	49.6	14.0
Mw/Mn	166	147	94	147	142	137	147	145
水溶性ポリマーの物性	全酸価 (mgKOH/g)	0.63	0.31	0.53	0.51	0.49	0.53	0.64
エーテル化度	76	79	87	79	80	80	79	65
バイオマス度 (質量%)								

※1：エタノールを使用
※2：含水メタノールに代えて含水エタノールを使用

[0147] (製造例 16)

製造例 7 で製造した澱粉部分加水分解物の粉末 27.2 g (澱粉部分分解物の水酸基 0.47 mol) とジメチルスルホキシド (DMSO) 58.1 g を、攪拌機、温度計、冷却管を備えた 300 ml のセパラブルフラスコに仕込み、溶解させた。次に、無水コハク酸 14.2 g (0.14 mol、澱粉部分分解物の水酸基に対して 0.30 当量) を仕込み、70~75℃で 1 時間攪拌、反応させた。攪拌終了後の反応液をサンプリングし、0.1 N NaOH にて中和滴定を行ったところ、反応液の酸価は 85 mg KOH/g であった (理論終点酸価 80.1 mg KOH/g)。

[0148] 反応終了後、反応溶液にイオン交換水 125 g を加え希釈した。さらに、48% NaOH 水溶液 10.8 g (0.13 mol) を加えて、無水コハク酸との反応により導入されたカルボン酸の理論量の 93% を中和し、ナトリウム塩とした。続いて、得られた溶液を 750 ml のメタノール中に約 30 分かけて添加し、水溶性ポリマーを析出、再沈殿させた。すべての反応液を添加した後、30 分攪拌を行い、メタノール中に分散している水溶性ポリマーを減圧濾過にて固液分離し、回収した。

[0149] 続いて、水溶性ポリマー中に含まれる未反応の無水コハク酸、加水分解により生成したコハク酸を除去するために、回収した水溶性ポリマーをメタノール 500 mL 中に再分散させ、室温で 30 分攪拌、洗浄後、減圧濾過で固液分離し、水溶性ポリマーを再度回収した。得られた水溶性ポリマーの全酸価およびフリー酸価を測定したところ、全酸価が 138 mg KOH/g、フリー酸価が 37 mg KOH/g の部分中和されたものであることが確認された。得られた水溶性ポリマーの重量平均分子量は 3.7×10^6 、分散度は 1.38 であった。

[0150] (製造例 17)

製造例 6 で製造した澱粉部分加水分解物の粉末 20.0 g (澱粉部分分解物の水酸基 0.36 mol) とジメチルスルホキシド (DMSO) 110 g を、攪拌機、温度計、冷却管を備えた 300 ml のセパラブルフラスコに仕込

み、溶解させた。次に、無水マレイン酸 10.6 g (0.11 mol、澱粉部分分解物の水酸基に対して 0.30 当量) を仕込み、90～95℃で3時間攪拌、反応させた。攪拌終了後の反応液をサンプリングし、0.1 N NaOH にて中和滴定を行ったところ、反応液の酸価は 70 mg KOH/g であった (理論終点酸価 43 mg KOH/g)。

[0151] 反応終了後、反応液を 2.5 L のアセトン中に約 30 分かけて添加し、水溶性ポリマーを析出、再沈殿させた。すべての反応液を添加した後、30 分攪拌を行い、アセトン中に分散している水溶性ポリマーを減圧濾過にて固液分離し、回収した。

[0152] 続いて、水溶性ポリマー中に含まれる未反応の無水マレイン酸、加水分解により生成したマレイン酸を除去するために、回収した水溶性ポリマーをアセトン 500 mL 中に再分散させ、室温で 30 分攪拌、洗浄後、減圧濾過で固液分離し、水溶性ポリマーを再度回収した。得られた水溶性ポリマーの全酸価は 90 mg KOH/g であった。得られた水溶性ポリマーの重量平均分子量は 3.1×10^6 、分散度は 39.6 であった。

[0153] [表3]

水溶性ポリマー		製造例16	製造例17
澱粉部分加水分解物 1		製造例7	製造例6
	粉末重量(g)	27.2	20
DMSO(g)		58.1	110
酸無水物(g)	無水コハク酸	14.2	—
	無水マレイン酸	—	10.6
反応温度 (°C)		70~75	90~95
反応液希釈水 (g)		125	—
48% NaOH水溶液(g)		10.8	—
再沈殿用溶媒(L)	メタノール	0.75	—
	アセトン	—	2.5
洗浄用溶媒(L)	メタノール	0.5	—
	アセトン	—	0.5
水溶性ポリマーの物性	Mw($\times 10^6$)	3.7	3.1
	Mw/Mn	13.8	39.6
	全酸価 (mgKOH/g)	138	90
	フリー酸価(mgKOH/g)	37	—

[0154] (4) 吸水性樹脂の製造

(4-1) 部分中和を行わない方法

(実施例1)

製造例9で得られた水溶性ポリマー（含水メタノールのウェット品、ウェット率67%）25g（ウェット結晶）をシャーレに移し、100℃に設定した送風乾燥機に投入し、20時間乾燥して、架橋処理を行った。処理後、得られた固体を乳鉢で粉砕し、目開き150μmと850μmの篩を使用して篩掛けを行い、粒径150～850μmの粒子を回収した。

[0155] (実施例2～9、13及び比較例2～3)

表4に記載した原料と仕込み量に変更した以外は、実施例1と同等の操作を行い、吸水性樹脂を得た。

[0156] (4-2) 部分中和を行う方法

(実施例10)

製造例12で得られた水溶性ポリマー（含水メタノールのウェット品、ウェット率71%）25gを300mlのビーカーに投入し、更にメタノール／水＝80／20（体積比）の含水メタノール100mlを加え、水溶性ポリマーを分散させた。これに、マグネティックスターラーで攪拌しながら、1N塩酸1.1mlをメスピペットで徐々に添加した。塩酸を添加した後、15分間攪拌し、減圧吸引ろ過を行い、部分的にフリー酸に中和された水溶性ポリマーを回収した。回収した水溶性ポリマーは、含水アルコールを含んだウェット結晶であった。当該ウェット結晶をシャーレに移し、70℃に設定した送風乾燥機に投入し、20時間乾燥して、架橋処理を行った。処理後得られた固体を乳鉢で粉砕し、目開き150μmと850μmの篩を使用して篩掛けを行い、粒径150～850μmの粒子を回収した。

[0157] (実施例11～12及び比較例1)

表4に記載した原料と仕込み量に変更した以外は、実施例10と同等の操作を行い、吸水性樹脂を得た。

[0158] (実施例14)

製造例 15 で得られた水溶性ポリマー（含水エタノールのウェット品、ウェット率 61%）25 g を 300 ml のビーカーに投入し、更にエタノール／水 = 90 / 10（体積比）の含水エタノール 80 ml を加え、水溶性ポリマーを分散させた。これに、マグネティックスターラーで攪拌しながら、1 N 塩酸 12.1 ml をメスピペットで徐々に添加した。塩酸を添加した後、15 分間攪拌し、減圧吸引ろ過を行い、部分的にフリー酸に中和された水溶性ポリマーを回収した。回収した水溶性ポリマーは、含水アルコールを含んだウェット結晶であった。当該ウェット結晶をシャーレに移し、150℃に設定した送風乾燥機に投入し、1 時間乾燥して、架橋処理を行った。処理後得られた固体を乳鉢で粉砕し、目開き 150 μ m と 850 μ m の篩を使用して篩掛けを行い、粒径 150 ~ 850 μ m の粒子を回収した。

[0159]（実施例 16）

製造例 17 で得られた水溶性ポリマー（含水アセトンのウェット品、ウェット率 61%）20 g を 300 ml のビーカーに投入し、更にアセトン／水 = 90 / 10（体積比）の含水アセトン 60 ml を加え、水溶性ポリマーを分散させた。これに、マグネティックスターラーで攪拌しながら、1 N NaOH 19.3 ml をメスピペットで徐々に添加した。NaOH 水溶液を添加した後、15 分間攪拌し、減圧吸引ろ過を行い、無水マレイン酸により導入されたカルボン酸の一部がナトリウム塩に中和された水溶性ポリマーを回収した。回収した水溶性ポリマーは、含水アセトンを含んだウェット結晶であった。当該ウェット結晶をシャーレに移し、70℃に設定した送風乾燥機に投入し、12 時間乾燥して、架橋処理を行った。処理後得られた固体を乳鉢で粉砕し、目開き 150 μ m と 850 μ m の篩を使用して篩掛けを行い、粒径 150 ~ 850 μ m の粒子を回収した。

[0160]（4-3）水溶性ポリマーの合成中に部分中和を行う方法

（実施例 15）

製造例 16 で得られた水溶性ポリマー（含水メタノールのウェット品、ウェット率 63%）25 g（ウェット結晶）をシャーレに移し、70℃に設定し

た送風乾燥機に投入し、12時間乾燥して、架橋処理を行った。処理後、得られた固体を乳鉢で粉碎し、目開き150 μ mと850 μ mの篩を使用して篩掛けを行い、粒径150～850 μ mの粒子を回収した。

[0161] (5) 水溶性ポリマーの評価法

(5-1) 水溶性ポリマーの全酸価

100mlビーカーに、水溶性ポリマー約0.3gを精秤し、40mlのイオン交換水で溶解させた。この水溶液を、ガラス電極（京都電子工業株式会社製C-171）を備えた電位差滴定装置（京都電子工業株式会社製AT-610）にセットした。試料が全てナトリウム塩の場合は、この段階で、電位は概ね30mV以下を示すので、電位が320mV以上となるまで、1N塩酸を添加し、水溶性ポリマー中のカルボン酸基を全てフリー酸の状態とする（塩酸過剰の状態となる）。電位が320mV以上になっていることを確認し、0.1N NaOH水溶液で中和滴定を行った。本滴定では、変曲点が2つ検出され、第一の変曲点が220mV付近に、第二の変曲点が0～30mV付近に検出される。前者は試料中の過剰の塩酸の中和点であり、後者は水溶性ポリマー中のカルボン酸の中和点である。従って、全酸価は下記式1により算出される。

$$\text{全酸価 (mg KOH/g)} = [\{ (V_b - V_a) \times 0.1 \times f_a \times 56.1 \} \div S_a] \div (1 - w_r) \quad (\text{式1})$$

ここで、 V_a は第一変曲点までに消費された0.1N NaOHの容量(ml)、 V_b は第二変曲点までに消費された0.1N NaOHの容量(ml)、 f_a は、0.1N NaOHの力価、 S_a は試料採取量である。 w_r は、後述する方法で測定した水溶性ポリマーのウェット率である。

[0162] (5-2) 酸処理またはアルカリ処理後に引き続いて架橋ポリマーを製造する場合の水溶性ポリマーのフリー酸価（実施例10～12、実施例14、実施例16、比較例1）

酸処理またはアルカリ処理後に引き続いて架橋ポリマーを製造しているため、滴定による直接的な定量は困難であるため、次の計算で算出される値をフ

リー酸価として定義する。

[0163] 酸処理において、水溶性ポリマーのカルボン酸よりも低い pK_a を有する酸で処理した場合には、実質的には、酸処理時に添加した酸の量がフリー酸価に等しい。このため、フリー酸価を下記式 2 で算出する。

$$\text{フリー酸価 (mg KOH/g)} = (V_c \times N \times f_b \times 56.11) \div (S_b - V_c \times N \times f_b \times 22) \quad (\text{式 2})$$

ここで、 V_c は酸処理に使用した酸水溶液の容量 (ml)、 N は酸水溶液の規定度、 f_b は酸水溶液の力価、 S_b は、酸処理に仕込んだ水溶性ポリマーの重量 (純分) である。

[0164] 水酸化ナトリウムによるアルカリ処理を行った場合は、フリー酸がアルカリにより中和される形となるため、下記式 3 で算出する。

$$\text{フリー酸価 (mg KOH/g)} = \{ (T_{av} \div 56.11) \times S_c - V_d \times N \times f_c \} \div (S_c + V_d \times N \times f_c \times 22) \times 56.11 \quad (\text{式 3})$$

ここで、 T_{av} は、水溶性ポリマーの全酸価 (mg KOH/g)、 V_d はアルカリ処理に使用した水酸化ナトリウム水溶液の容量 (ml)、 N は水酸化ナトリウム水溶液の規定度、 f_c は水酸化ナトリウム水溶液の力価、 S_c は、アルカリ処理に仕込んだ水溶性ポリマーの重量 (純分) である。

[0165] (5-3) 水溶性ポリマーの合成中に部分中和を行う場合の水溶性ポリマーのフリー酸価 (実施例 15)

上記 (5-1) 水溶性ポリマーの全酸価に記載の方法において、滴定前に 1 N 塩酸を添加せずに中和滴定を行う。この場合、変曲点は 1 つ検出され、下記式 4 により算出する。

$$\text{フリー酸価 (mg KOH/g)} = [V_a \times 0.1 \times f_a \times 56.11 \div S_a] \div (1 - w_r) \quad (\text{式 4})$$

ここで、 V_a は変曲点までに消費された 0.1 N NaOH の容量 (ml)、 f_a は、0.1 N NaOH の力価、 S_a は試料採取量である。 w_r は水溶性ポリマーのウェット率である。

[0166] (5-4) 水溶性ポリマーのウェット率

ウェット率とは、ハロゲン水分計を用いて、乾燥温度 130℃で試料を乾燥させた時の試料初期重量に対する、重量減少の割合（％）のことを言う。本実施例においては、水溶性ポリマー 0.5～1.0g をメトラー・トレド株式会社製ハロゲン水分計 HC103 にセットし、乾燥温度 130℃、スイッチオフ基準 1mg/50秒、%MCモード（MC値＝（試料初期重量－乾燥重量）÷試料初期重量×100が表示されるモード）にて測定した。表示されたMC値をウェット率とした。

[0167] (5-5) 吸水性ポリマーのエーテル化度

$$\text{エーテル化度} = (162 \times \text{TAV}) \div (56100 - 80 \times \text{TAV})$$

ここで、TAVは水溶性ポリマーの全酸価（単位 mg KOH/g）である。

[0168] (5-6) 水溶性ポリマーのバイオマス度

バイオマス度は、水溶性ポリマーを構成する元素のうち、天然資源由来の元素の割合（質量％）である。バイオマス度は、エーテル化度を利用して下記式により求めた。なお、水溶性ポリマーを部分中和させた後乾燥させて得られる吸水性樹脂では、部分中和により酸性基からナトリウム塩が外れるため、バイオマス度が若干高くなる。

$$\left((\text{グルコース単位の分子量}) - \text{エーテル化度} \times 1 \right) / \left((\text{グルコース単位の分子量}) + (\text{エーテル化度} \times (\text{酸性基の分子量} - 1)) \right) \times 100$$

前記式の分子において、澱粉単量体（グルコース単位）の分子量は162である。酸性基の導入時に水素原子が外れるため、エーテル化度×1を減算する。

前記式の分母において、酸性基がカルボキシメチル基(ナトリウム塩)の場合、分子量は81である。酸性基がカルボキシヘキシル基の分子量の場合、分子量は137である。酸性基の導入時に水素原子が外れるため、分子量から1を減算した数値を用いる。

[0169] (6) 吸水性樹脂の評価法

(6-1) 無加圧下吸水倍率（生理食塩水）

目開き $63\mu\text{m}$ (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 1.0g を入れ、生理食塩水 (食塩濃度 0.9%) $1,000\text{ml}$ 中に無攪拌下で、3時間浸漬した後、10分間吊るして水切りした。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、及び測定雰囲気は $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ であった。

$$\text{FSC} (\text{g/g}) = (h1) - (h2)$$

なお、($h2$) 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。ここで、FSCとは、Free Swell Capacityの略称であり、自由膨潤倍率を意味するもので、無加圧下吸水倍率を指す。

[0170] (6-2) 無加圧下吸水倍率 (イオン交換水)

ティーバッグに測定試料 0.2g を入れ、生理食塩水に代えてイオン交換水を用いた以外は、無加圧下吸水倍率 (生理食塩水) と同様にして浸漬後の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、($h2'$) 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。

$$\text{FSC} (\text{g/g}) = \{ (h1') - (h2') \} / 0.2$$

[0171] (6-3) 保水率 (生理食塩水)

上述した無加圧下吸水倍率の測定後、ティーバッグごと、遠心分離器に設置し、 150G で90秒間遠心脱水して余剰の液体成分を取り除き、ティーバッグを含めた重量 ($h3$) を測定し次式から保水量を求めた。

$$\text{CRC} (\text{g/g}) = (h3) - (h4)$$

なお、($h4$) は、測定試料のな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。ここでCRCとは、Centrifuge Retention Capacityの略称であり、遠心分離保持容量を意味し、保水率を指す。

[0172] (6-4) 保水率 (イオン交換水)

上述した無加圧下吸水倍率の測定後、ティーバッグごと、遠心分離器に設置し、150Gで90秒間遠心脱水して余剰の液体成分を取り除き、ティーバックを含めた重量（ h_3 ）を測定し次式から保水量を求めた。

$$CRC(g/g) = \{ (h_3) - (h_4) \} / 0.2$$

なお、（ h_4 ）は、測定試料のな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。

[0173] （6-5）吸水性樹脂のゲル性状

（6-3）に記載した生理食塩水に対する保水率の試験を行った後、ティーバッグよりゲルを取り出し、目視によりゲルの外観を下記の6段階で評価した。ゲル状態の写真を図1に示す。

- 1：水に可溶
- 2：水に半可溶
- 3：水に不溶で水っぽい
- 4：水に不溶でやや水っぽい
- 5：水に不溶でやわらかい
- 6：水に不溶でしっかり

[0174] （6-6）アルカリ分解性

吸水性樹脂0.5g、1%NaOH水溶液9.5gを、容量13.5mlのスクリー管瓶に量り取り、ミックスローターを用いて60分間攪拌して溶解させた。次に、約50mm×50mm角の30メッシュ金網（目開き500 μ m）を用意し、金網の重量（ W_{m1} ）を計量した。重量を計量した金網を用いて、上記混合液を自然濾過し、ろ過後、メッシュ上をイオン交換水約5mlで洗浄した。洗浄後、金網を120℃の送風乾燥機にて2時間乾燥させ、乾燥後の金網重量（ W_{m2} ）を測定し、下記式で30メッシュパス残渣を計算した。吸水性樹脂が全て溶解している場合は、30メッシュパス残渣は0%となり、溶解せずゲルが残っている場合は、30メッシュパスは0%を超過する。

$$30\text{メッシュパス残渣}(\%) = (W_{m2} - W_{m1}) / 0.5 \times 100$$

[0175] (7) 吸水性樹脂の評価

実施例 1 ～ 16、比較例 1 ～ 3 で得られた各吸水性樹脂について、吸水性能、ゲル性状を評価した。その結果を表 4 に示す。

[0176]

[表4]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	比較例1	比較例2	比較例3
難分解加水分解物	製造例1 製造例9	製造例1 製造例9	製造例1 製造例10	製造例1 製造例8	製造例1 製造例8	製造例1 製造例8	製造例1 製造例9	製造例1 製造例9	製造例1 製造例10	製造例3 製造例12	製造例4 製造例13	製造例2 製造例11	製造例5 製造例14	製造例4 製造例15	製造例7 製造例16	製造例6 製造例17	製造例2 製造例11	製造例1 製造例8	製造例1 製造例8
水溶性ポリマー	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	20	25	25	25
水溶性ポリマー (g)	67	67	67	67	67	67	67	67	67	71	71	71	74	61	63	61	71	67	67
水溶性ポリマー wet率 (%)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	100	100	100	0	80※2	0	0	100	0	0
含水メタノール (ml)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	60	0	0	0
含水アセトン (ml)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1.1	1.1	1.5	0	12.1	0	0	1.5	0	0
1N 塩酸 (ml)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	10.3	0	0	0
1N NaOH (ml)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
乾燥温度 (°C)	100	130	130	130	150	150	150	150	150	70	70	100	150	150	70	70	50	70	90
乾燥時間 (時間)	20	3	20	20	3	3	20	3	3	20	20	3	3	1	12	12	20	6	3
固形分 (%)	97.1	97.0	98.3	97.8	97.5	97.5	97.0	97.6	97.7	91.3	93.4	97.5	97.7	96.3	92.9	97.5	82.7	83.1	74.8
フリー酸価 (mgKOH/g)	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.0	8.0	11.0	0.0	11.0	35.0	16.7	11.0	0.0	0.0
吸水性能	イオン交換水 FSC	322	212	153	190	114	215	138	159	199	192	148	151	62	160	40	0	0	0
	イオン交換水 CRC	102	181	112	162	79	185	101	122	153	150	123	113	39	63	21	0	0	0
	生理食塩水 FSC	39	45	37	44	35	47	37	40	45	41	33	34	20	25	11	0	0	0
	生理食塩水 CRC	35	41	35	42	30	44	33	21	37	38	30	30	14	22	7	0	0	0
ゲル性状	3	5	6	5	6	5	6	6	6	4	5	4	6	6	3	6	1	1	1
アルカリ分解性 (30×95mm/25℃/2h)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	※1	※1	※1

※1：比較例は水可溶であったため、評価せず
※2：含水メタノールに代えて含水エタノールを使用

[0177] 比較例 1 ～ 3 では水溶性ポリマーの乾燥時の固形分が 90%未満であったため、ゲル化せず、吸水性能もみられなかった。実施例 1 ～ 16 では水溶性ポリマーの乾燥時の固形分を 90%以上とすることにより、水に不溶の吸水性樹脂が得られ、十分な吸水性能を達成できた。

[0178] (8) 加工澱粉の部分分解物の製造 (製造例 18 ～ 22)

以下の方法で、加工澱粉の部分分解物を製造した。部分分解物の重量平均分子量と分散度を表 5 に示す。

[0179] (製造例 18) 酢酸タピオカ澱粉由来の澱粉部分分解物

酢酸タピオカ澱粉を濃度 45% (w/w) となるように市水に懸濁後、1 N 水酸化ナトリウムを添加することで pH 6.0 に調整し澱粉乳を得た。この澱粉乳に、アミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物 1 グラム当たり 3 単位になるように添加し、室温で 30 分間攪拌した後、攪拌下 90℃で 5 時間反応させた。

[0180] (製造例 19) 酸化アセチル化タピオカ澱粉由来の澱粉部分分解物

酸化アセチル化タピオカ澱粉を濃度 45% (w/w) となるように市水に懸濁後、1 N 水酸化ナトリウムを添加することで pH 6.0 に調整し澱粉乳を得た。この澱粉乳に、アミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物 1 グラム当たり 3 単位になるように添加し、室温で 30 分間攪拌した後、攪拌下 90℃で 5 時間反応させた。

[0181] (製造例 20) アセチル化タピオカ澱粉由来の澱粉部分分解物

酸化アセチル化タピオカ澱粉を濃度 45% (w/w) となるように市水に懸濁後、1 N 水酸化ナトリウムを添加することで pH 6.0 に調整し澱粉乳を得た。この澱粉乳に、アミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物 1 グラム当たり 5 単位になるように添加し、室温で 30 分間攪拌した後、攪拌下 90℃で 5 時間反応させた。

[0182] (製造例 21) ヒドロキシプロピル化澱粉由来の澱粉部分分解物

ヒドロキシプロピル化澱粉を濃度 45% (w/w) となるように市水に懸濁後、1 N 水酸化ナトリウムを添加することで pH 6.0 に調整し澱粉乳を得

た。この澱粉乳に、アミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物 1 グラム当たり 3 単位になるように添加し、室温で 30 分間攪拌した後、攪拌下 90℃で 5 時間反応させた。

[0183] (製造例 22) ヒドロキシプロピル化リン酸架橋澱粉由来の澱粉部分分解物
ヒドロキシプロピル化リン酸架橋澱粉を濃度 30% (w/w) となるように市水に懸濁後、1 N 水酸化ナトリウムを添加することで pH 6.0 に調整し澱粉乳を得た。この澱粉乳に、アミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物 1 グラム当たり 3 単位になるように添加し、室温で 30 分間攪拌した後、攪拌下 90℃で 5 時間反応させた。

[0184] [表5]

	製造例18	製造例19	製造例20	製造例21	製造例22
Mw(万)	465	62	456	256	204
分散度	19.1	7.4	8.9	8.1	8.4

[0185] (9) 水溶性ポリマーの製造

(製造例 23)

製造例 18 で製造した澱粉部分加水分解物の 45 重量%水溶液 100 g (澱粉部分分解物の水酸基 0.83 mol) を、攪拌機、温度計、冷却管を備えた 500 ml のセパラブルフラスコに仕込んだ。次に、48.8%の水酸化ナトリウム水溶液 34.4 g (0.42 mol、澱粉部分分解物の水酸基に対して 0.5 当量) を仕込み、60℃以下で溶液が完全に均一となるまで攪拌した。溶液が均一となったことを確認後、モノクロロ酢酸 18.9 g (0.2 mol、澱粉部分分解物の水酸基に対して 0.2 当量) をイオン交換水 25 g に溶解した水溶液を 50～60℃で 30 分かけて滴下仕込みした。モノクロロ酢酸水溶液を仕込み後、温度を 45～50℃に調節し、10 時間攪拌した。反応の終点は、反応液をサンプリングし、0.01 N 硝酸銀溶液を用いて、反応液中の塩素イオン含量を、電位差滴定にて測定し、すべてのモノクロロ酢酸が反応した際の塩素イオン含量の計算値 4.0%の 98%以上に到達していることを条件とした。本製造例では塩素含有量は 4.0%であった。

[0186] 反応終了後、反応液をイオン交換水 400 g で希釈した。希釈した反応液を室温まで冷却し、5 L のメタノール中に約 30 分かけて添加し、水溶性ポリマーを析出、再沈殿させた。すべての反応液を添加した後、30 分攪拌を行い、メタノール中に分散している水溶性ポリマーを減圧濾過にて固液分離した。

[0187] 続いて、水溶性ポリマー中に含まれる塩化ナトリウムを除去するために、回収した水溶性ポリマーをメタノール／水が 80／20（体積比）の含水メタノール 1 L 中に再分散させ、室温で 30 分攪拌、洗浄後、減圧濾過で固液分離し、水溶性ポリマーを再度回収した。回収した水溶性ポリマーの塩素含有量を 0.01 N 硝酸銀溶液を用いた電位差滴定で測定し、塩素含有量が 1% 未満となるまで、洗浄のプロセスを繰り返した。得られた水溶性ポリマーの全酸価は 146 mg KOH/g、全酸価から算出したエーテル化度は 0.53 であった。また、重量平均分子量は 18.6×10^6 、分散度は 19.7 であった。

[0188] （製造例 24～27）

表 6 に記載した原料、仕込み量、反応条件に変更した以外は、製造例 23 と同等の操作を行い、水溶性ポリマーを製造した。得られた水溶性ポリマーの全酸価、エーテル化度、重量平均分子量、分散度を表 6 に示す。

[0189] [表6]

水溶性ポリマー		製造例23	製造例24	製造例25	製造例26	製造例27
澱粉部分加水分解物 1		製造例18	製造例19	製造例20	製造例21	製造例22
	水溶液濃度 (%)	45	45	45	45	30
	水溶液量 (g)	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
アルカリ剤	48.8% NaOH水溶液 (g)	34.4	34.4	34.4	34.4	45.5
カルボキシアルキル基含有化合物を含む水溶液	モノクロ酢酸 (g)	18.9	18.9	18.9	18.9	—
	モノクロ酢酸ナトリウム	—	—	—	—	64.7
	モノクロ酢酸又はモノクロ酢酸ナトリウムを溶解するための水 (g)	25.0	20.0	25.0	20.0	83.7
反応温度 (°C)		45~50	45~50	45~50	45~50	80~90
反応液希釈水 (g)		400	300	400	500	500
再沈殿用メタノール (L)		5.0	3.0	4.0	4.0	4.0
洗浄用含水メタノール (L)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
水溶性ポリマーの物性	Mw($\times 10^6$)	18.6	1.0	16.7	6.7	5.4
	Mw/Mn	19.7	11.5	30.0	13.0	10.2
	全酸価 (mgKOH/g)	146	155	144	132	189
	エーテル化度	0.53	0.58	0.52	0.47	0.75

[0190] (10) 吸水性樹脂の製造

(実施例 17)

製造例 23 で得られた水溶性ポリマー（含水メタノールのウェット品、ウェット率 65%）25 g を 300 ml のビーカーに投入し、更にメタノール／水＝80／20（体積比）の含水メタノール 120 ml を加え、水溶性ポリマーを分散させた。これに、マグネティックスターラーで攪拌しながら、1 N 塩酸 0.8 ml をメスピペットで徐々に添加した。塩酸を添加した後、15 分間攪拌し、減圧吸引ろ過を行い、部分的にフリー酸に中和された水溶性ポリマーを回収した。回収した水溶性ポリマーは、含水アルコールを含んだウェット結晶であった。当該ウェット結晶をシャーレに移し、70℃に設定した送風乾燥機に投入し、12 時間乾燥して、架橋処理を行った。処理後得られた固体を乳鉢で粉砕し、目開き 150 μm と 850 μm の篩を使用して篩掛けを行い、粒径 150～850 μm の粒子を回収した。

[0191] (実施例 18～25)

表 7 に記載した原料、仕込み量、反応条件に変更した以外は、実施例 17 と同等の操作を行い、吸水性樹脂を得た。各吸水性樹脂のフリー酸価、吸水性能、ゲル性状、アルカリ分解性を表 7 に示す。

[0192]

[表7]

	実施例17	実施例18	実施例19	実施例20	実施例21	実施例22	実施例23	実施例24	実施例25
澱粉部分加水分解物	製造例18	製造例18	製造例19	製造例20	製造例20	製造例21	製造例21	製造例22	製造例22
水溶性ポリマー	製造例23	製造例23	製造例24	製造例25	製造例25	製造例26	製造例26	製造例27	製造例27
水溶性ポリマー (g)	25	25	25	25	25	25	25	25	25
水溶性ポリマー wet率 (%)	65	65	69	66	66	62	62	55	55
含水メタノール (ml)	120	120	100	120	80	100	80	100	120
1N 塩酸 (ml)	0.8	1.4	7.8	1.7	0	1.9	0	2.2	3.3
酢酸 (ml)	0	0	0	0	0.06	0	0.11	0	0
乾燥温度 (°C)	70	80	70	70	90	70	100	70	70
乾燥時間 (時間)	12	10	19	12	20	12	6	12	12
固形分 (%)	93.1	95.1	95.8	94.3	92.1	96.3	95.4	94.6	95.2
フリー酸価 (mgKOH/g)	6.0	11.0	56.0	11.0	7.0	11.0	11.0	11.0	16.0
イオン交換水 FSC	400	292	83	281	374	277	232	266	249
イオン交換水 CRC	197	238	57	230	236	206	191	204	174
生理食塩水 FSC	48	42	22	47	53	46	41	54	48
生理食塩水 CRC	45	39	18	44	49	43	40	49	43
ゲル性状	3	5	6	5	4	3	3	3	3
アルカリ分解性 (30メッシュバズ残渣(%))	0	0	0	0	0	0	0	0	0

[0193] 原料として加工澱粉を用いた実施例17～25でも、水溶性ポリマーの乾燥時の固形分を90%以上とすることにより、水に不溶の吸水性樹脂が得られ、十分な吸水性能を達成できた。

[0194] (製造例 28) タピオカ澱粉由来の澱粉部分分解物 (1)

タピオカ澱粉を濃度 45% (w/w) となるように市水に懸濁後、1 N 水酸化ナトリウムを添加することで pH 6.0 に調整し澱粉乳を得た。この澱粉乳に、アミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物 1 グラム当たり 8.0 単位になるように添加し、室温で 30 分間攪拌した後、攪拌下 95℃ で 6 時間反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は 261 万、分散度は 7.9 であった。

[0195] (製造例 29) タピオカ澱粉由来の水溶性ポリマーの製造 (1)

製造例 28 で得られたタピオカ澱粉由来の澱粉部分分解物の 45 重量% 水溶液 100 g (澱粉部分分解物の水酸基 0.83 mol) を、攪拌機、温度計、冷却管を備えた 500 ml のセパラブルフラスコに仕込んだ。次に、48.8% の水酸化ナトリウム水溶液 34.0 g (0.42 mol、澱粉部分分解物の水酸基 1 モルに対して 0.50 モル当量) を仕込み、60℃ 以下で溶液が完全に均一となるまで攪拌した。溶液が均一となったことを確認後、モノクロロ酢酸 19.8 g (0.21 mol、澱粉部分分解物の水酸基 1 モルに対して 0.3 モル当量) をイオン交換水 50 g に溶解した水溶液を 50～60℃ で 30 分かけて滴下仕込みした。モノクロロ酢酸水溶液を仕込み後、温度を 45～50℃ に調節し、12 時間攪拌した。反応の終点は、反応液をサンプリングし、0.01 N 硝酸銀水溶液を用いて、反応液中の塩素イオン含量を、電位差滴定にて測定し、すべてのモノクロロ酢酸が反応した際の塩素イオン含量の計算値 3.7% の 98% 以上に到達していることを条件とした。本製造例では塩素含有量は 3.7% であった。

[0196] 反応終了後、反応液をイオン交換水 900 g で希釈した。希釈した反応液を室温まで冷却し、6000 ml のメタノール中に約 30 分かけて添加し、水溶性ポリマーを析出、再沈殿させた。すべての反応液を添加した後、30 分攪拌を行い、メタノール中に分散している水溶性ポリマーを減圧濾過にて固液分離した。

[0197] 続いて、水溶性ポリマー中に含まれる塩化ナトリウムを除去するために、回

収した水溶性ポリマーをメタノール／水が80／20（体積比）の含水メタノール1000ml中に再分散させ、室温で30分攪拌、洗浄後、減圧濾過で固液分離し、水溶性ポリマーを再度回収した。回収した水溶性ポリマーの塩素含有量を0.01N硝酸銀水溶液を用いた電位差滴定で測定し、塩素含有量が1%未満となるまで、洗浄のプロセスを繰り返した。得られた水溶性ポリマーの全酸価は130mg KOH/g、全酸価から算出したエーテル化度は0.46、重量平均分子量は812万、分散度は13.7であった、バイオマス度は81%であった。

[0198]（製造例30）タピオカ澱粉由来の水溶性ポリマーの製造（2）

製造例28で得られたタピオカ澱粉由来の澱粉部分分解物の45重量%水溶液95g（澱粉部分分解物の水酸基0.79mol）とタピオカ澱粉2.5g（タピオカ澱粉の純分2.2g、タピオカ澱粉の水酸基0.04mol）とを、攪拌機、温度計、冷却管を備えた500mlのセパラブルフラスコに仕込んだ。次に、48.8%の水酸化ナトリウム水溶液34.0g（0.42mol、澱粉部分分解物の水酸基1molに対して0.50モル当量）を仕込み、60℃以下で溶液が完全に均一となるまで攪拌した。溶液が均一となったことを確認後、モノクロロ酢酸19.8g（0.21mol、澱粉部分分解物の水酸基1molに対して0.3モル当量）をイオン交換水50gに溶解した水溶液を50～60℃で30分かけて滴下仕込みした。モノクロロ酢酸水溶液を仕込み後、温度を45～50℃に調節し、12時間攪拌した。反応の終点は、反応液をサンプリングし、0.01N硝酸銀水溶液を用いて、反応液中の塩素イオン含量を、電位差滴定にて測定し、すべてのモノクロロ酢酸が反応した際の塩素イオン含量の計算値3.7%の98%以上に到達していることを条件とした。本製造例では塩素含有量は3.7%であった。

[0199] 反応終了後、反応液をイオン交換水900gで希釈した。希釈した反応液を室温まで冷却し、6000mlのメタノール中に約30分かけて添加し、水溶性ポリマーを析出、再沈殿させた。すべての反応液を添加した後、30分攪拌を行い、メタノール中に分散している水溶性ポリマーを減圧濾過にて固

液分離した。

[0200] 続いて、水溶性ポリマー中に含まれる塩化ナトリウムを除去するために、回収した水溶性ポリマーをメタノール／水が80／20（体積比）の含水メタノール1000ml中に再分散させ、室温で30分攪拌、洗浄後、減圧濾過で固液分離し、水溶性ポリマーを再度回収した。回収した水溶性ポリマーの塩素含有量を0.01N硝酸銀水溶液を用いた電位差滴定で測定し、塩素含有量が1%未満となるまで、洗浄のプロセスを繰り返した。得られた水溶性ポリマーの全酸価は132mg KOH/g、全酸価から算出したエーテル化度は0.47、重量平均分子量は805万、分散度は14.7、バイオマス度は81%であった。

[0201] （製造例31）タピオカ澱粉由来の澱粉部分分解物（2）

タピオカ澱粉を濃度45%（w/w）となるように市水に懸濁後、1N水酸化ナトリウムを添加することでpH6.0に調整し澱粉乳を得た。この澱粉乳に、アミロマルターゼ粗酵素液を澱粉固形物1グラム当たり4.0単位になるように添加し、室温で30分間攪拌した後、攪拌下85℃で5時間反応させ、液化澱粉を調製した。得られた澱粉部分分解物の重量平均分子量は401万、分散度は14.1であった。

[0202] （製造例32）タピオカ澱粉由来の水溶性ポリマーの製造（3）

製造例31で得られたタピオカ澱粉由来の澱粉部分分解物の45重量%水溶液100g（澱粉部分分解物の水酸基0.83mol）を、攪拌機、温度計、冷却管を備えた500mlのセパラブルフラスコに仕込んだ。次に、48.8%の水酸化ナトリウム水溶液59.5g（0.73mol、澱粉部分分解物の水酸基1モルに対して0.87モル当量）を仕込み、60℃以下で溶液が完全に均一となるまで攪拌した。溶液が均一となったことを確認後、モノクロロ酢酸32.7g（0.35mol、澱粉部分分解物の水酸基1モルに対して0.4モル当量）をイオン交換水80gに溶解した水溶液を50～60℃で30分かけて滴下仕込みした。モノクロロ酢酸水溶液を仕込み後、温度を45～50℃に調節し、12時間攪拌した。反応の終点は、反応液を

サンプリングし、0.01 N 硝酸銀水溶液を用いて、反応液中の塩素イオン含量を、電位差滴定にて測定し、すべてのモノクロロ酢酸が反応した際の塩素イオン含量の計算値4.6%の98%以上に到達していることを条件とした。本製造例では塩素含有量は4.6%であった。

[0203] 反応終了後、反応液をイオン交換水1000 gで希釈した。希釈した反応液を室温まで冷却し、7000 mlのメタノール中に約30分かけて添加し、水溶性ポリマーを析出、再沈殿させた。すべての反応液を添加した後、30分攪拌を行い、メタノール中に分散している水溶性ポリマーを減圧濾過にて固液分離した。

[0204] 続いて、水溶性ポリマー中に含まれる塩化ナトリウムを除去するために、回収した水溶性ポリマーをメタノール／水が80／20（体積比）の含水メタノール1000 ml中に再分散させ、室温で30分攪拌、洗浄後、減圧濾過で固液分離し、水溶性ポリマーを再度回収した。回収した水溶性ポリマーの塩素含有量を0.01 N 硝酸銀水溶液を用いた電位差滴定で測定し、塩素含有量が1%未満となるまで、洗浄のプロセスを繰り返した。得られた水溶性ポリマーの全酸価は179 mg KOH／g、全酸価から算出したエーテル化度は0.69、重量平均分子量は960万、分散度は36.7、バイオマス度は74%であった。

[0205] （実施例26）吸液性樹脂の製造

製造例29で得られた水溶性ポリマー（含水メタノールのウェット品、ウェット率65%）25 gを500 mlのビーカーに投入し、更にメタノール／水＝80／20（体積比）の含水メタノール200 mlを加え、水溶性ポリマーを分散させた。これに、マグネティックスターラーで攪拌しながら、1 N 塩酸水溶液1.7 mlをメスピペットを用いて徐々に添加した。塩酸を添加した後、1時間攪拌し、減圧吸引ろ過を行い、部分的にフリー酸に中和された水溶性ポリマーを回収した。回収した水溶性ポリマーは、含水アルコールを含んだウェット結晶であった。当該ウェット結晶をシャーレに移し、70℃に設定した送風乾燥機に投入し、20時間乾燥して、架橋処理を行った

。処理後得られた固体を乳鉢で粉碎し、目開き150 μ mと850 μ mの篩を使用して篩掛けを行い、粒径150～850 μ mの、吸液性樹脂の粒子を回収した。

[0206] (実施例27) 吸液性樹脂の製造

1N塩酸水溶液をDL-リンゴ酸0.23gに変更した以外は実施例26と同様の操作を行い、吸水性樹脂粒子を回収した。

[0207] (実施例28) 吸液性樹脂の製造

水溶性ポリマーを製造例30で得られた水溶性ポリマー（含水メタノールのウェット品、ウェット率66%）25gに変更した以外は実施例26と同様の操作を行い、吸水性樹脂粒子を回収した。

[0208] (実施例29) 吸液性樹脂の製造

水溶性ポリマーを製造例32で得られた水溶性ポリマー（含水メタノールのウェット品、ウェット率69%）20gに変更し、1N塩酸水溶液を0.7mlに変更し、85℃に設定した送風乾燥機に投入し、10時間乾燥して、架橋処理を行った以外は、実施例26と同様の操作を行い、吸水性樹脂粒子を回収した。

[0209] [表8]

		実施例26	実施例27	実施例28	実施例29
澱粉部分加水分解物		製造例28	製造例28	製造例28	製造例31
水溶性ポリマー		製造例29	製造例29	製造例30	製造例32
水溶性ポリマー (g)		25	25	25	20
水溶性ポリマー wet率 (%)		65	65	66	69
含水メタノール (ml)		200	200	200	200
1N 塩酸 (ml)		1.7	0	1.7	0.7
DL-リンゴ酸 (g)		0	0.23	0	0
乾燥温度 (℃)		70	70	70	85
乾燥時間 (時間)		20	20	20	10
固形分 (%)		95.9	94.8	94.5	95.4
フリー酸価 (mgKOH/g)		11.0	22.0	11.0	6.3
吸水性能	イオン交換水 FSC	290	352	458	405
	イオン交換水 CRC	224	201	100	147
	生理食塩水 FSC	48	45	58	69
	生理食塩水 CRC	45	41	45	60
ゲル性状		5	4	3	3
アルカリ分解性 (30メッシュパス残渣(%))		0	0	0	0

[0210] 原料としてタピオカ澱粉を用いた実施例26～27、29でも、水溶性ポリ

マーの乾燥時の固形分を90%以上とすることにより、水に不溶の吸水性樹脂が得られ、十分な吸水性能を達成できた。実施例28ではタピオカ澱粉由来の澱粉部分分解物（製造例28）と、未分解のタピオカ澱粉とを混合後、酸性基を導入して水溶性ポリマーを作製した（製造例30）。その結果、吸水性樹脂は高いイオン交換水の無加圧下吸水倍率（FSC）を示した。

請求の範囲

- [請求項1] 澱粉を低分子量化して澱粉の部分分解物を得る工程（a 1）、
工程（a 1）で得られた澱粉の部分分解物に酸性基を導入して水溶性ポリマーを得る工程（a 2）、および
水溶性ポリマーを水の存在下、70～180℃で固形分90%以上となるまで乾燥させる工程（a 3）
を含む、吸水により物理ゲルを形成する吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項2] 前記工程（a 2）の後に水溶性ポリマーを脱塩する工程（a a）を含む、
請求項1に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項3] 前記工程（a 2）において、または、
前記工程（a 2）の後かつ前記工程（a 3）の前に、
水溶性ポリマーの酸性基を部分中和する工程（a b）を含む、
請求項1または2に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項4] 前記工程（a 2）の後、かつ前記工程（a 3）の前に、
水溶性ポリマーの酸性基を部分中和する工程を含まない、
請求項1又は2に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項5] 前記工程（a 3）において、固形分90%以上99%以下となるまで乾燥させる、
請求項1～4のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項6] 酸性基がカルボキシアルキル基、カルボキシアルケニル基、またはスルホアルキル基である、
請求項1～5のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項7] 前記工程（a 1）において重量平均分子量（Mw）が750万以下、
及び／又は分散度（重量平均分子量（Mw）／数平均分子量（Mn））が5以上の澱粉の部分分解物を得る、
請求項1～6のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項8] 前記工程（a 1）において澱粉の低分子量化を酵素処理により行う、

請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。

[請求項9] 前記工程 (a 2) において、工程 (a 1) で得られた澱粉の部分分解物と、低分子量化されていない澱粉との混合物に酸性基を導入する、請求項 1 ～ 8 のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。

[請求項10] 前記工程 (a 2) で得られる水溶性ポリマーの、水系サイズ排除クロマトグラフィー分析によるプルラン換算の重量平均分子量 (M_w) が 50 万～4,000 万である、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。

[請求項11] 得られる吸水性樹脂が以下の特徴を有する、請求項 1 ～ 10 のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法：

(a) イオン交換水の無加圧下吸水倍率が $100 \sim 500 \text{ g/g}$ 、

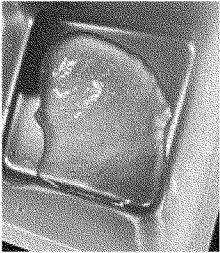
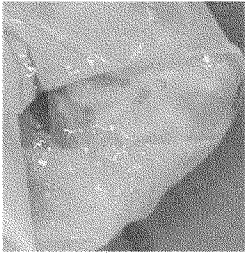
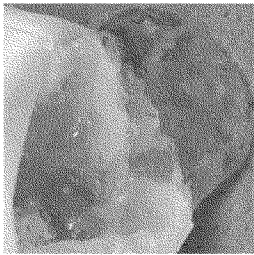
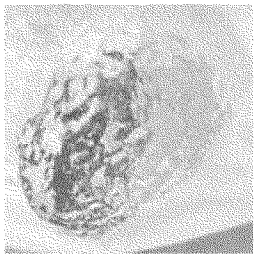
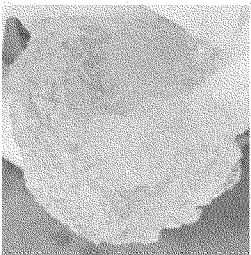
(b) イオン交換水の保水率が $80 \sim 300 \text{ g/g}$ 、

(c) 生理食塩水の無加圧下吸水倍率が $10 \sim 70 \text{ g/g}$ 、および／または

(d) 生理食塩水の保水率が $5 \sim 65 \text{ g/g}$ 。

[図1]

吸水性樹脂のゲル性状

評価 結果	1: 水に可溶	2: 水に半可溶	3: 水に不溶で 水っぽい	4: 水に不溶で やや水っぽい	5: 水に不溶で やわらかい	6: 水に不溶で しっかり
代表例	(完全に 液状態のため 省略)					

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013188

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08B 31/12**(2006.01)i; **A61F 13/15**(2006.01)i; **A61F 13/53**(2006.01)i; **C08B 31/04**(2006.01)i

FI: C08B31/12; A61F13/53 300; A61F13/15 320; C08B31/04

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)

C08B31/12; A61F13/15; A61F13/53; C08B31/04

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 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

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.
X	US 6703496 B1 (KOERBER, Helmut) 09 March 2004 (2004-03-09) column 2, lines 50-62, columns 4-6, tables 1-4	1, 4, 5, 7-10
A	US 5079354 A (KIMBERLY-CLARK CORPORATION) 07 January 1992 (1992-01-07) column 4, lines 52-68	1-11
A	JP 2010-504414 A (ARCHER-DANIELS-MIDLAND COMPANY) 12 February 2010 (2010-02-12)	1-11
A	JP 8-89796 A (NIPPON SHOKUBAI CO LTD) 09 April 1996 (1996-04-09)	1-11
A	JP 8-208703 A (DEGUSSA AG) 13 August 1996 (1996-08-13)	1-11
A	JP 2007-222704 A (MITSUBISHI RAYON CO LTD) 06 September 2007 (2007-09-06)	1-11
A	JP 2012-12549 A (HARA, Toshio) 19 January 2012 (2012-01-19)	1-11
A	JP 9-504331 A (KIMBERLY-CLARK CORPORATION) 28 April 1997 (1997-04-28)	1-11

☒ 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

27 April 2023

Date of mailing of the international search report

16 May 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/013188

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2022/211000 A1 (NAGASE & CO., LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06) claims, examples	1-11
P, X	WO 2022/211002 A1 (NAGASE & CO., LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06) claims, examples	1-11
P, X	WO 2022/211005 A1 (NAGASE & CO., LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06) claims, examples	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/013188

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
US	6703496	B1	09 March 2004	WO	2000/037505	A1
				EP	1157044	A1
				AU	2433000	A
				CA	2357880	A
US	5079354	A	07 January 1992	CA	2017676	A
				MX	166639	B
JP	2010-504414	A	12 February 2010	WO	2008/037082	A1
				EP	2066699	A1
				CA	2664392	A
				CN	101541836	A
				MX	2009003252	A
				AU	2007302586	A
				KR	10-2012-0117944	A
JP	8-89796	A	09 April 1996	(Family: none)		
JP	8-208703	A	13 August 1996	EP	714913	A1
				DE	4442605	A
JP	2007-222704	A	06 September 2007	(Family: none)		
JP	2012-12549	A	19 January 2012	(Family: none)		
JP	9-504331	A	28 April 1997	US	5550189	A
				WO	1995/011925	A1
				EP	566118	A1
				BR	9407917	A
				SK	49996	A
				AU	1084595	A
				PL	317098	A
				HU	75504	A
				CA	2130427	A
				CZ	122396	A
				CZ	293534	B
				CN	1139437	A
				KR	10-0331902	B
				MX	9301563	A
WO	2022/211000	A1	06 October 2022	(Family: none)		
WO	2022/211002	A1	06 October 2022	(Family: none)		
WO	2022/211005	A1	06 October 2022	(Family: none)		

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08B 31/12(2006.01)i; A61F 13/15(2006.01)i; A61F 13/53(2006.01)i; C08B 31/04(2006.01)i FI: C08B31/12; A61F13/53 300; A61F13/15 320; C08B31/04										
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）） C08B31/12; A61F13/15; A61F13/53; C08B31/04 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 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2023年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2023年</td> </tr> </table> 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）			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2023年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2023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 - 2023年									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2023年									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2023年									
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	US 6703496 B1 (KOERBER HELMUT) 09.03.2004 (2004 - 03 - 09) 第2欄50～62行、第4～6欄、表1～4	1,4,5,7-10								
A	US 5079354 A (KIMBERLY-CLARK CORPORATION) 07.01.1992 (1992 - 01 - 07) 第4欄52～68行	1-11								
A	JP 2010-504414 A (アーチャー・ダニエルズ・ミッドランド カンパニー) 12.02.2010 (2010 - 02 - 12)	1-11								
A	JP 8-89796 A (株式会社日本触媒) 09.04.1996 (1996 - 04 - 09)	1-11								
A	JP 8-208703 A (デグツサ アクチエンゲゼルシャフト) 13.08.1996 (1996 - 08 - 13)	1-11								
A	JP 2007-222704 A (三菱レイヨン株式会社) 06.09.2007 (2007 - 09 - 06)	1-11								
A	JP 2012-12549 A (原 敏夫) 19.01.2012 (2012 - 01 - 19)	1-11								
A	JP 9-504331 A (キンバリー クラーク コーポレーション) 28.04.1997 (1997 - 04 - 28)	1-11								
☒ 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 “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 27.04.2023		国際調査報告の発送日 16.05.2023								
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） 土橋 敬介 4P 3839 電話番号 03-3581-1101 内線 3492								

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
P, X	W0 2022/211000 A1 (長瀬産業株式会社) 06.10.2022 (2022 - 10 - 06) 請求の範囲、実施例	1-11
P, X	W0 2022/211002 A1 (長瀬産業株式会社) 06.10.2022 (2022 - 10 - 06) 請求の範囲、実施例	1-11
P, X	W0 2022/211005 A1 (長瀬産業株式会社) 06.10.2022 (2022 - 10 - 06) 請求の範囲、実施例	1-11

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/JP2023/013188

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
US	6703496	B1	09.03.2004	WO	2000/037505	A1	
				EP	1157044	A1	
				AU	2433000	A	
				CA	2357880	A	
US	5079354	A	07.01.1992	CA	2017676	A	
				MX	166639	B	
JP	2010-504414	A	12.02.2010	WO	2008/037082	A1	
				EP	2066699	A1	
				CA	2664392	A	
				CN	101541836	A	
				MX	2009003252	A	
				AU	2007302586	A	
				KR	10-2012-0117944	A	
JP	8-89796	A	09.04.1996	(ファミリーなし)			
JP	8-208703	A	13.08.1996	EP	714913	A1	
				DE	4442605	A	
JP	2007-222704	A	06.09.2007	(ファミリーなし)			
JP	2012-12549	A	19.01.2012	(ファミリーなし)			
JP	9-504331	A	28.04.1997	US	5550189	A	
				WO	1995/011925	A1	
				EP	566118	A1	
				BR	9407917	A	
				SK	49996	A	
				AU	1084595	A	
				PL	317098	A	
				HU	75504	A	
				CA	2130427	A	
				CZ	122396	A	
				CZ	293534	B	
				CN	1139437	A	
				KR	10-0331902	B	
				MX	9301563	A	
WO	2022/211000	A1	06.10.2022	(ファミリーなし)			
WO	2022/211002	A1	06.10.2022	(ファミリーなし)			
WO	2022/211005	A1	06.10.2022	(ファミリーなし)			