世界知的所有権機関
国 際 事 務 局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6	A1	(11) 国際公開番号	WO96/12767
C08L 101/00, 101/14, 75/04, 51/02, C08F 2/44		(43) 国際公開日	1996年5月2日(02.05.96)

(21) 国際出願番号 PCT/JP95/02171
(22) 国際出願日 1995年10月23日(23.10.95)

(30) 優先権データ
特願平6/284208 1994年10月24日(24.10.94) JP
特願平7/77241 1995年3月7日(07.03.95) JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
三洋化成工業株式会社
(SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.)[JP/JP]
〒605 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1 Kyoto, (JP)
(72) 発明者；および
(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）
大谷和也(OTANI, Kazuya)[JP/JP]
松岡正弘(MATSUOKA, Masahiro)[JP/JP]
前田浩平(MAEDA, Kohei)[JP/JP]
永田更三郎(NAGATA, Kozaburo)[JP/JP]
安藤孝夫(ANDO, Takao)[JP/JP]
中西 徹(NAKANISHI, Toru)[JP/JP]
石川 功(ISHIKAWA, Isao)[JP/JP]

辻 隆行(TSUJI, Takayuki)[JP/JP]
〒605 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
三洋化成工業株式会社内 Kyoto, (JP)
(74) 代理人
弁理士 安富康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.)
〒532 大阪府大阪市淀川区西中島3丁目11番26号
新大阪末広センタービル5階 Osaka, (JP)

(81) 指定国
AU, CA, CN, KR, NZ, SG, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類 国際調査報告書

(54) Title : WATER-ABSORBENT RESIN DISPERSION AND POLYURETHANE COMPOSITION

(54) 発明の名称 吸水性樹脂分散体及びポリウレタン組成物

(57) Abstract

A water-absorbent resin dispersion comprising a water-absorbent resin (B) or a hydrous gel thereof dispersed in a liquid or heat-meltable organic active-hydrogen compound (A), wherein the resin (B) is formed by the polymerization of a water-soluble monomer or its precursor and a cross-linker and/or a polysaccharide in the compound (A); and a process for producing a polyurethane resin by the reaction of the dispersion with an organic polyisocyanate compound. As the polyurethane resin is excellent in the capacity and rate of absorption, it is useful as absorbent articles such as paper diaper and sanitary goods, humidity modifiers, cutoff material, and so forth.

（５７）要約

液状又は熱溶融性の活性水素含有有機化合物（Ａ）中に、吸水性樹脂（Ｂ）またはその吸水ゲルが分散されてなり、該（Ｂ）が（Ａ）中で水溶性単量体もしくはその前駆体と架橋剤及び／又は多糖類が重合され形成されたことを特徴とする吸水性樹脂分散体；並びに該分散体と有機ポリイソシアネート化合物を反応させることを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法である。本ポリウレタン樹脂は、吸収性能、吸収速度に優れる。従って紙おむつ、生理用品などの吸収性物品、湿度調節材、止水材などに有用である。

情報としての用途のみ
ＰＣＴに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	ES	スペイン	LS	レソト	RU	ロシア連邦
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロヴェニア
BF	ブルギナ・ファソ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SK	スロヴァキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IL	イスラエル	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴー	IT	イタリー	MX	メキシコ	TR	トルコ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	UG	ウガンダ
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	US	米国
CZ	チェッコ共和国	KR	大韓民国	PL	ポーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン			VN	ヴィェトナム
		LI	リヒテンシュタイン				

明細書

吸水性樹脂分散体及びポリウレタン組成物

技術分野

本発明は吸水性樹脂分散体及びポリウレタン樹脂の製造方法に関し、詳しくは、分散粒径が微細かつ分散安定性が良好である、吸水性樹脂分散体及びそれを使用してなるポリウレタン樹脂の製造方法に関する。

背景技術

ポリウレタン樹脂を製造するために、ポリオール成分の一部として重合体ポリオールを使用することが知られている。例えば、特開昭５４－１３３５９９号公報には、このような重合体ポリオールの製造に親水性ビニル単量体を使用することが開示されている。しかしながら、スチレンやアクリロニトリルのような非親水性ビニル単量体を用いた重合体ポリオールは安定な分散体であることが実証されているが、親水性ビニル単量体を使用した場合については、不明である。他方、高分子量ポリオールと吸水性樹脂を混合して得られる分散体も知られている。

しかし、特開昭５４－１３３５９９号公報に記載の製造方法において、親水性ビニル単量体を用いた場合、安定な分散体が得られない。また、高分子量ポリオールと吸水性樹脂の単なる混合物は、吸水性樹脂が凝集して沈降しやすいという弊害がある。

発明の要約

本発明者らは製造が容易で、粒子径が微細でかつ分散安定性が良好な吸水性樹脂分散体について検討を重ねた結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は液状又は熱溶融性の活性水素含有有機化合物（Ａ）中に、吸水性樹脂（Ｂ）またはその吸水ゲルが分散されてなり、該（Ｂ）が（Ａ）中で水溶性単量体もしくはその前駆体と架橋剤及び／又は多糖類が重合され形成されたことを特徴とする吸水性樹脂分散体；ポリウレタン中に吸水性樹脂（Ｂ）又はその吸水ゲルが０．０１～１００μｍの平均粒子径で分散されてなり、（Ｂ）はポリウレタンの前駆体であるポリオール中で、水溶性単量体もしくはその前駆体と架橋剤及び／又は多糖類が重合され形成されてなるポリウレタン組成物；該分散体と有機ポリイソシアネート化合物を反応させることを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法；並びに該分散体と有機ポリイソシアネート化合物とを、発泡剤及び必要により触媒、整泡剤、その他の助剤類の存在下で反応させることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法である。

発明の詳細な開示

本発明において、液状又は熱溶融性の活性水素含有有機化合物（Ａ）としてはアルコール性水酸基含有化合物、フェノール性水酸基含有化合物、カルボキシル基含有化合物、チオール基含有化合物及びアミノ基含有化合物が挙げられる。

アルコール性水酸基含有化合物としてはポリエーテルモノオール及びポリオールが挙げられ、これらのうち好ましくはポリオールである。

ポリエーテルモノオールとしては、１個の活性水素原子を有する化合物（例えばＣ１～Ｃ２０の脂肪族、脂環式または芳香脂肪族アルコール、１価フェノール類、ジアルキルアミン、モルホリンなど）にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物が挙げられる。さらに水酸基をアルコールまたはカルボン酸一部封鎖したエーテル化物（例えばメチルエー

テル体、イソプロピルエーテル体およびフェニルエーテル体など）およびエステル化物（例えば酢酸エステル及び安息香酸エステル）が挙げられる。

ポリオールとしては、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、主鎖が炭素－炭素結合よりなるポリオール、末端にアミノ基を有するポリオール等が挙げられ、その他にも、例えば、「ポリウレタン樹脂ハンドブック」（編者岩田敬治、日刊工業新聞社発行、昭和６２年発行）９９頁以下に記載の化合物等が挙げられる。さらに、ポリオールの水酸基をアルコールまたはカルボン酸で一部封鎖したエーテル化物およびエステル化物が挙げられる。これらのうち好ましくはポリエーテルポリオール及びポリエステルポリオールである。

ポリエーテルポリオールとしては、ポリオキシアルキレンポリオールが挙げられる。ポリオキシアルキレンポリオールとしては、少なくとも２個（好ましくは２～８個）の活性水素原子を有する化合物（例えば多価アルコール、多価フェノール、アミン類、ポリカルボン酸、リン酸など）にアルキレンオキサイドが付加した構造の化合物およびそれらの混合物が挙げられる。これらのうちで好ましいものは多価アルコールである。

多価アルコールとしては、２～８価のアルコールが挙げられる。２価アルコールとしては、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、１，３－または１，４－ブタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコールなどのアルキレングリコール、およびシクロヘキサンジオール、キシリレングリコール等が挙げられ、更に環状基を有するジオールとして、例えば、２，２，４，４－テトラメチルシクロブタン－１，３－ジオール、１，３－シクロペンタンジオール、１，４－シクロヘキサンジオール、１，４－ビス（ヒドロ

キシメチル）－シクロヘキサン、4，4′－メチレン－ビス－（シクロヘキサノール）、4，4′－イソプロピリデン－ビス－（シクロヘキサノール）、p－フェニレン－ジ－（β－ヒドロキシエチルエーテル）、p－フェニレン－ジ－（β－ヒドロキシプロピルエーテル）、4，4′－メチレン－ビス－（β－ヒドロキシエチルフェニルエーテル）、4，4′－イソプロピリデン－ビス－（β－ヒドロキシエチルフェニルエーテル）、4，4′－イソプロピリデン－ビス－（β－ヒドロキシプロピルフェニルエーテル）等が挙げられ；3価アルコールとしては、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、トリエタノールアミンが挙げられ；4価アルコールとしては、ペンタエリスリトール、メチレングリコシド、ジグリセリンが挙げられ；5価以上のアルコールとしては、アドニトール、アラビトール、キシリトールなどのペンチトール、ソルビトール、マンニトール、イビトール、タリトール、ズルシトールなどのヘキシトール；糖類例えば、グルコース、マンノース、フラクトース、ソルボースなどの単糖類、ショ糖、クレハロース、ラクトース、ラフィノースなどの少糖類；エチレングリコール、プロピレングリコールなどのグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールのグリコシド；トリグリセリン、テトラグリセリンなどのポリグリセリン；ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトールなどのポリペンタエリスリトール；テトラキス（ヒドロキシメチル）シクロヘキサノールなどが挙げられる。

多価フェノールとしてはピロガロール、ハイドロキノン、フロログルシンなどの単環多価フェノール；ビスフェノールA、ビスフェノールスルホンなどのビスフェノール類；フェノールとホルムアルデヒドの縮合物（ノボラック）例えば米国特許第3265641号明細書に記載のポリフェノールなどが挙げられる。

アミン類としては、アンモニア、脂肪族アミン、脂環式アミン、複素環式アミンおよび芳香族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとしては、モノー、ジーおよびトリーエタノールアミン、イソプロパノールアミン、アミンエチルエタノールアミンなどのアルカノールアミン類；Ｃ１～Ｃ２０のアルキルアミン類；Ｃ２～Ｃ６のアルキレンジアミンたとえばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン；ポリアルキレンアミンたとえばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。脂環式アミンとしては、イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ジシクロヘキシルメタンジアミンなどが挙げられる。

複素環式アミンとしては、例えば、ピペラジン、メチルピペラジン、エチルピペラジン、プロピルピペラジン、ブチルピペラジン、ヘキシルピペラジン、ジメチルピペラジン、ジエチルピペラジン、ジプロピルピペラジン、ジブチルピペラジン、ジヘキシルピペラジン、テトラメチルピペラジン等のアルキル置換ピペラジン；ピペリジン、メチルピペリジン、エチルピペリジン、プロピルピペリジン、ブチルピペリジン、ヘキシルピペリジン、ジメチルピペリジン、ジエチルピペリジン、ジプロピルピペリジン、ジブチルピペリジン、ジヘキシルピペリジン、テトラメチルピペリジン等のアルキル置換ピペリジン；イミダゾリジン、メチルイミダゾリジン、エチルイミダゾリジン、プロピルイミダゾリジン、ブチルイミダゾリジン、ジメチルイミダゾリジン、ジエチルイミダゾリジン、ジプロピルイミダゾリジン、ジブチルイミダゾリジン等のアルキル置換イミダゾリジン；ピラゾリジン、メチルピラゾリジン、エチルピラゾリジン、プロピルピラゾリジン、ブチルピラゾリジン、ジメチルピラゾリジン、ジエチルピラゾリジン、ジプロピルピラゾリジン、ジブチルピラゾリジン等のアルキル置換ピラゾリジン；イミダゾール、メチルイ

ミダゾール、エチルイミダゾール、プロピルイミダゾール、ブチルイミダゾール、ジメチルイミダゾール、ジエチルイミダゾール、ジプロピルイミダゾール、ジブチルイミダゾール等のアルキル置換イミダゾール；ピラゾール、メチルピラゾール、エチルピラゾール、プロピルピラゾール、ブチルピラゾール、ジメチルピラゾール、ジエチルピラゾール、ジプロピルピラゾール、ジブチルピラゾール等のアルキル置換ピラゾール；ピラゾリン、メチルピラゾリン、エチルピラゾリン、プロピルピラゾリン、ブチルピラゾリン、ジメチルピラゾリン、ジエチルピラゾリン、ジプロピルピラゾリン、ジブチルピラゾリン等のアルキル置換ピラゾリン；ピロリジン、メチルピロリジン、エチルピロリジン、プロピルピロリジン、ブチルピロリジン、ジメチルピロリジン、ジエチルピロリジン、ジプロピルピロリジン、ジブチルピロリジン等のアルキル置換ピロリジン；モルホリン、メチルモルホリン、エチルモルホリン、プロピルモルホリン、ブチルモルホリン、ジメチルモルホリン、ジエチルモルホリン、ジプロピルモルホリン、ジブチルモルホリン等のアルキル置換モルホリン；アミノメチルピペラジン、アミノエチルピペラジン、アミノプロピルピペラジン、アミノブチルピペラジン、アミノヘキシルピペラジン、アミノジメチルピペラジン、アミノジエチルピペラジン、アミノジプロピルピペラジン、アミノジブチルピペラジン、アミノジヘキシルピペラジン、アミノテトラメチルピペラジン等のアミノアルキル置換ピペラジン；アミノメチルイミダゾリジン、アミノエチルイミダゾリジン、アミノプロピルイミダゾリジン、アミノブチルイミダゾリジン、アミノジメチルイミダゾリジン、アミノジエチルイミダゾリジン、アミノジプロピルイミダゾリジン、アミノジブチルイミダゾリジン等のアミノアルキル置換イミダゾリジン；ピラゾリジン、アミノメチルピラゾリジン、アミノエチルピラゾリジン、アミノプロピルピラゾリジン、アミノブチルピ

ラゾリジン、アミノジメチルピラゾリジン、アミノジエチルピラゾリジン、アミノジプロピルピラゾリジン、アミノジブチルピラゾリジン等のアミノアルキル置換ピラゾリジン等が挙げられる。

芳香族アミンとしては、アニリン、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、キシリレンジアミン、メチレンジアニリン、ジフェニルエーテルジアミンが挙げられる。

前記活性水素原子含有化合物に付加させるアルキレンオキサイド（以下ＡＯと略記）としては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド（以下それぞれＥＯ、ＰＯと略記）、１、２－、１，３－、１，４－または２，３－ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド等、およびこれらの組合せが挙げられる。好ましいのは、プロピレンオキサイドおよびエチレンオキサイドとプロピレンオキサイドの組合せである。

アルキレンオキサイドの付加形式は、特に限定されず、たとえばブロック付加あるいはランダム付加が挙げられ、その他下記の付加様式が挙げられる。

ＰＯ－ＡＯの順序で付加したもの（チップド）

ＰＯ－ＡＯ－ＰＯ－ＡＯの順序で付加したもの（バランスド）

ＡＯ－ＰＯ－ＡＯの順序で付加したもの

ＰＯ－ＡＯ－ＰＯの順序で付加したもの（活性セカンダリー）などのようなブロック付加物

ＰＯおよびＡＯを混合付加したランダム付加物

ＡＯ－ＥＯ－ＰＯ－ＡＯ－ＥＯの順序で付加したもの（特開昭５７－２０９９２０号公報に開示のもの）

特開昭５３－１３７００号公報記載の順序で付加したもの等のようなランダム－ブロック付加物

ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基をさらにアルコールまたは

カルボン酸一部封鎖したエーテル化物（例えばメチルエーテル体、イソプロピルエーテル体およびフェニルエーテル体など）およびエステル化物（例えば酢酸エステル及び安息香酸エステル）が挙げられる。

ポリエステルポリオールとしては、縮合系ポリエステルポリオール、ラクトン系ポリエステルポリオール（重合型）、ポリカーボネートジオール等が挙げられる。

縮合系ポリエステルポリオールとしては、２塩基酸とグリコール、トリオールとの脱水縮合反応によって得られるものが挙げられる。例えば、エチレンアジペート、ジエチレンアジペート、ブチレンアジペート、トリメチロールプロパン系アジペート等が挙げられる。

ラクトン系ポリエステルポリオールとしては、例えばε－カプロラクタムの開環縮合によって得られる化合物等が挙げられる。

ポリカーボネートジオールとしては、例えばポリオールのホスゲン化、ジフェニルカーボネートによるエステル交換法などによって得られる化合物等が挙げられる。

主鎖が炭素－炭素結合よりなるポリオールとしては、アクリルポリオール、ポリブタジエンポリオール、およびポリビニルアルコールが挙げられる。

本発明において、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、主鎖が炭素－炭素結合からなるポリオール、低分子ポリオール（たとえば前記多価アルコール好ましくは常温で液状のもの）の、これらの組合せも使用してもよい。　フェノール性水酸基含有化合物としてはピロガロール、ハイドロキノン、フロログルシンなどの単環多価フェノール；ビスフェノールＡ、ビスフェノールスルホンなどのビスフェノール類；フェノールとホルムアルデヒドの縮合物（ノボラック）例えば米国特許第３２６５６４１号明細書に記載のポリフェノールなどが挙げられる。

カルボキシル基含有化合物としては、脂肪族ポリカルボン酸例えばアジピン酸、コハク酸、セバチン酸、アゼライン酸、フマル酸、マレイン酸および二量化リノレイン酸；芳香族ポリカルボン酸例えばフタル酸、イソフタル酸およびテレフタル酸が挙げられる。

チオール基含有化合物としては、ドデシルメルカプタン、メルカプトプロピオン酸等のモノチオール類、ヘキサンジチオール、ジメルカプト－１，８ジオキサ－３，６－オクタン等のジチオール類、ポリグリシジル化合物と硫化水素との反応生成物、メルカプトプロピオン酸またはメルカプトグリコール酸と多価アルコールのエステル化物等のポリチオール類が挙げられる。

アミノ基含有化合物としては、脂肪族アミン、脂環式アミン、複素環式アミンおよび芳香族アミンが挙げられる。脂肪族アミンとしては、モノ－、ジ－およびトリ－エタノールアミン、イソプロパノールアミン、アミノエチルエタノールアミンなどのアルカノールアミン類；Ｃ１～Ｃ２０のアルキルアミン類；Ｃ２～Ｃ６のアルキレンジアミンたとえばエチレンジアミン、プロピレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン；ポリアルキレンアミンたとえばジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミンなどが挙げられる。脂環式アミンとしては、イソホロンジアミン、シクロヘキシレンジアミン、ジシクロヘキシルメタンジアミンなどが挙げられる。複素環式アミンとしては、アミノエチルピペラジンおよびその他特公昭５５－２１０４４号公報記載のものが挙げられる。芳香族アミンとしては、アニリン、フェニレンジアミン、ジアミノトルエン、キシリレンジアミン、メチレンジアニリン、ジフェニルエーテルジアミンが挙げられる。

（Ａ）の分子量は通常１００～１０００００、好ましくは５００～５００００、さらに好ましくは１０００～２００００である。

（A）として、ポリオキシアルキレンポリオールを選んだ場合、水酸基価が通常５～２８０、好ましくは１０～２００、さらに好ましくは２０～１５０のものを用いることができる。

本発明において水溶性単量体としては、カルボキシル基を有するビニル単量体、スルホン酸基を有するビニル単量体、リン酸基を有するビニル単量体、及びそれらの塩、水酸基を有するビニル単量体、エーテル基を有するビニル単量体及びアンモニウム基を有するビニル単量体が挙げられる。

カルボキシル基を有するビニル単量体としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイヒ酸およびそれらの酸無水物などが挙げられる。

スルホン酸基を有するビニル単量体としては、脂肪族もしくは芳香族ビニルスルホン酸［ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸など］；（メタ）アクリルスルホン酸［（メタ）アクリル酸スルホエチル、（メタ）アクリル酸スルホプロピルなど］；（メタ）アクリルアミドスルホン酸［２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸など］などが挙げられる。

リン酸基を有するビニル単量体としては、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルホスフェート、フェニル－２－アクリロイロキシエチルホスフェートなどが挙げられる。

これらのビニル単量体は、前記カルボン酸、スルホン酸、リン酸の塩として使用してもよい。これらの塩としては、アルカリ金属塩（ナトリウム、カリウム、リチウムなどの塩）、アルカリ土類金属塩（カルシウム、マグネシウムなどの塩）、アンモニウム塩およびアミン塩（メチルアミン、トリメチルアミンなどのアルキルアミンの塩；トリエタノールアミン、ジエタノールアミンなどのアルカノールアミンの塩など）が挙

げられる。これらのうちで好ましいものは、アルカリ金属塩であり、特にナトリウム塩およびカリウム塩が好ましい。

水酸基を有するビニル単量体としては、（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸ヒドロキシプロピルなどが挙げられる。

エーテル基を有するビニル単量体としては、（メタ）アクリル酸エチレングリコールモノメチルエーテル、（メタ）アクリル酸トリオキシエチレングリコールなどが挙げられる。

アンモニウム基を有するビニル単量体としては、N，N，N－トリメチル－N－（メタ）アクリロイロキシエチルアンモニウムクロリド、N，N，N－トリエチル－N－（メタ）アクリロイロキシエチルアンモニウムクロリドなどが挙げられる。

水溶性単量体の前駆体としては、加水分解により水溶性となるものであり、例えば（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸２－エチルヘキシル、酢酸ビニル及び（メタ）アクリロニトリルなどが挙げられる。

これら水溶性単量体もしくはその前駆体は上記に例示したものを単独で使用してもよく、二種以上併用しても良い。好ましいものはカルボキシル基を有するビニル単量体である。

これら水溶性単量体のうち、好ましくはカルボキシル基を有するビニル単量体、スルホン酸基を有するビニル単量体、及びこれらの塩である。

本発明において必要により、他のビニル単量体を使用できる。他のビニル単量体としては、スチレン、α－メチルスチレン、ヒドロキシスチレン、クロルスチレンなどの芳香族ビニル単量体；（メタ）アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；アルキル基の炭素数が１～３０の（メタ）アクリル酸アルキルエステル、ヒドロキシポリオキシアルキレンエーテルモノ（メタ）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル類

；エチレン、プロピレンなどのオレフィン類；パーフルオロオクチルエチルメタクリレート、パーフルオロオクチルエチルアクリレートなどの含フッ素ビニル単量体；ジアミノエチルメタクリレート、モルホリノエチルメタクリレートなどのアミノ基含有ビニル単量体；および両末端ビニル変性シリコンが挙げられる。

これらのうち、共重合性および分散安定性の点から芳香族ビニル単量体、不飽和ニトリル類および（メタ）アクリル酸エステル類が好ましい。

本発明の架橋剤としては、共重合性架橋剤及びその他の架橋剤が挙げられる。共重合性架橋剤としては、2個の重合性二重結合を有する化合物；及び少なくとも1個の重合性二重結合を有し、且つ前記水溶性単量体と反応性の官能基を少なくとも1個有する化合物が挙げられる。

2個の重合性二重結合を有する化合物としては下記のものが挙げられる。

①ビス（メタ）アクリルアミド；N，N－アルキレン（C1～C6）ビス（メタ）アクリルアミド（たとえばN，N－メチレンビスアクリルアミド）。

②ポリオールまたはポリエポキシドと不飽和モノもしくはポリカルボン酸とのポリエステル、たとえばエチレングリコール、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あるいはシクロヘキセンジエポキシドと（メタ）アクリル酸あるいはマレイン酸から誘導されるジーもしくはトリ－（メタ）アクリル酸エステルおよびジもしくはトリマレート。

③カルバミルエステル：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、4，4'－ジフェニルメタンジイソシアネートおよびNCO基含有プレポリマー（上記ポリイソシアネートと活性水素原子含有化合物との反応によって得られる）など］とヒ

ドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応によって得られるカルバミルエステル。

④ポリビニル化合物：ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン、トリビニルベンゼンなど。

⑤ポリオールのジーもしくはポリー（メタ）アリルエーテル：ポリオール類［アルキレングリコール、グリセリン、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレンポリオール、炭水化物など］のポリー（メタ）アリルエーテル（たとえばポリエチレングリコールジアリルエーテル、アリル化デンプンおよびアリル化セルロース）。

⑥ポリカルボン酸のポリアリルエステル：ジアリルフタレート、ジアリルアジペートなど。

⑦不飽和モノもしくはポリカルボン酸とモノ（メタ）アリルエーテル化ポリオールとのエステル：ポリエチレングリコールモノアリルエーテルの（メタ）アクリル酸エステルなど。

⑧ポリアリロキシアルカン類：テトラアリロキシエタンなど。

少なくとも1個の重合性二重結合を有し、且つ前記水溶性単量体と反応性の官能基を少なくとも1個有する化合物において、前記水溶性単量体中のカルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基、水酸基またはアンモニウム塩基と反応する基としては、ヒドロキシル基、エポキシ基、3級アミン基が挙げられる。該化合物としては、ヒドロキシル基含有エチレン性不飽和化合物［例えば、N－メチロール（メタ）アクリルアミドなど］；エポキシ基含有エチレン性不飽和化合物［例えば、グリシジル（メタ）アクリレートなど］；3級アミノ基含有エチレン性不飽和化合物［例えば、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル、（メタ）アクリル酸ジエチルアミノエチルなど］などが挙げられる。

その他の架橋剤としては、カルシウムオキシド、二酢酸亜鉛などの多価金属塩などが挙げられる。

これら架橋剤のうち、共重合性架橋剤が好ましく、N，N－メチレンビスアクリルアミド、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およびテトラアリロキシエタンが特に好ましい。

本発明の多糖類としてはデンプン、セルロース等が挙げられる。デンプンとしては、例えばサツマイモデンプン、ジャガイモデンプン、小麦デンプン、トウモロコシデンプン、米デンプン、などの生デンプン；酸化デンプン、ジアルデヒドデンプン、アルキルエーテル化デンプン、アリールエーテル化デンプン、オキシアルキル化デンプン、アミノエチルエーテル化デンプンなどの加工デンプンが挙げられる。

セルロースとしては、例えば木材、葉、茎、ジン皮、種子毛などから得られるセルロース；アルキルエーテル化セルロース、有機酸エステル化セルロース、酸化セルロース、ヒドロキシアルキルエーテル化セルロースなどの加工セルロースが挙げられる。

本発明の分散体は、以下の方法により得ることができる。なお、水溶性単量体もしくはその前駆体を（１）と、他のビニル単量体を（１'）と、架橋剤及び／又は多糖類を（２）と簡略する。

①（１）、（２）および必要により（１'）の水溶液または水分散液に、（Ａ）および必要により乳化剤を混合した液を滴下し、必要によりラジカル重合触媒を用いて加熱するかまたは放射線、電子線、紫外線などを照射する。

②（Ａ）に（１）、（２）および必要により（１'）の水溶液または水分散液を滴下し、必要によりラジカル重合触媒および乳化剤を用いて、その後①と同様に操作をする。

③（Ａ）と水の混合物に（１）、（２）および必要により（１'）の水溶液または水分散液を滴下し、必要によりラジカル重合触媒および乳化剤を用いて、その後①と同様に操作する。

④（Ａ）、乳化剤および水からなる分散液に、必要によりラジカル重合触媒を存在させて、（１）、（２）および必要により（１'）を滴下し、その後①と同様に操作する。

（１）、（２）および必要により（１'）の使用量は（Ａ）の重量に基づいて通常２～１２０％、好ましくは１０～１００％、さらに好ましくは３０～９０％である。

（１）の使用量は、（１）、（２）および必要により（１'）の合計重量に基づいて通常５０％以上、好ましくは６０～９９．９％、特に好ましくは７５～９５％である。

（２）の使用量は、（１）、（２）および必要により（１'）の合計重量に基づいて通常０．００１％～２０％、好ましくは０．０１～１０％、特に好ましくは０．１～５％である。（２）の使用量が、０．００１％未満でも、また２０％を超えても吸水能が不十分となる。

他のビニル単量体（１'）の使用量は、（１）、（２）および必要により（１'）の合計重量に基づいて通常０～２０％、好ましくは０～１０％、さらに好ましくは０～５％である。

水の使用量は、分散体の重量に基づいて５～５０％であることが必要であり、好ましくは５～４５％、さらに好ましくは１０～３０％である。水の使用量が５０％を超えても、また５％未満でも分散体の製造が困難である。

ラジカル重合触媒としては、アゾ化合物［アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスシアノ吉草酸、２，２'－アゾビス（２－アミノジプロパン）ジハイドロクロライドなど］、無機過酸化物［過酸化水素、過硫酸

アンモニウム、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウムなど］、有機過酸化物［過酸化ベンゾイル、ジ－ｔ－ブチルパーオキサイド、クメンパーヒドロオキサイド、コハク酸パーオキサイド、ジ（２－エトキシエチル）パーオキシジカーボネートなど］；レドックス触媒［アルカリ金属の亜硫酸塩もしくは重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、アスコルビン酸などの還元剤とアルカリ金属の過硫酸塩、過硫酸アンモニウム、過酸化物などの酸化剤の組合せよりなるもの］；並びにこれらの２種以上の併用があげられる。該触媒の使用量は、（１）、（２）および必要により（１'）の合計重量に基づいて通常０．０００５～５％で、好ましく０．００１～２％である。

乳化剤としては、非イオン性界面活性剤［ラウリルアルコールエチレンオキサイド付加物、ラウリン酸エチレンオキサイド付加物、ソルビタンラウリン酸モノエステル、ステアリルアミンエチレンオキサイド付加物、ノニルフェノールエチレンオキサイド付加物など］；アニオン性界面活性剤［ラウリルアルコール硫酸エステル、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、エアロゾルＯＴ、ジチオリン酸エステル塩など］；カチオン性界面活性剤［ラウリルアミン酢酸塩、トリエタノールアミンモノステアレートギ酸塩など］；並びにこれらの２種以上の併用があげられる。好ましくは非イオン性界面活性剤である。

乳化剤の使用量は、分散体に対して通常０～１０重量％、好ましくは０．１～５重量％である。

本発明の分散体中の粒子の分散粒子径は、通常０．０１～１００μｍ、好ましくは０．０５～１０μｍ、特に好ましくは０．１～５μｍである。分散粒子径が１００μｍを越えると、分散体の安定性がわるくなり、また０．０１μｍ未満では粒子が凝集する等不具合が発生する。

本発明において、（Ａ）と（Ｂ）の合計重量に対する（Ｂ）の割合は、

通常１～７０％、好ましくは５～６５％、特に好ましくは２０～６０％である。ビニル重合体鎖の含量が７０％を超えると、凝集しやすく分散性が不安定になる。

（Ａ）の含量は分散体の重量に基づいて通常３０～９９％、好ましくは３５～９５％、特に好ましくは４０～８０％である。（Ａ）の含量が３０未満であると凝集し分散性が不安定になる。

本発明の分散体は吸水性ポリウレタン樹脂の製造に応用できる。吸水性ポリウレタン樹脂は、本発明の分散体を、必要により水を除去して、有機ポリイソシアネートと、必要によりウレタン化促進触媒、架橋剤、発泡剤および整泡剤などの存在下で、反応させることによって得られる。この製造には、ワンショット法、セミプレポリマー法、プレポリマー法等の公知の方法により行うことができる。

また、低圧あるいは高圧の成型装置を用いて、閉鎖モールドあるいは開放モールド内で反応させることによって発泡あるいは非発泡の吸水性ポリウレタン成型品を製造することができる。

有機ポリイソシアネートとしては、従来からポリウレタン製造に使用されているものが使用できる。このようなポリイソシアネートとしては、炭素数（ＮＣＯ基中の炭素を除く）６～２０の芳香族ポリイソシアネート（たとえば２，４－および／または２，６－トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ）、粗製ＴＤＩ、２，４’－および／または４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）、粗製ＭＤＩ［粗製ジアミノフェニルメタン｛ホルムアルデヒドと芳香族アミン（アニリン）またはその混合物との縮合物生成物：ジアミノジフェニルメタンと少量（たとえば５～２０重量％）の３官能以上のポリアミンとの混合物｝のホスゲン化物：ポリアリルポリイソシアネート（ＰＡＰＩ）など］；炭素数２～１８の脂肪族ポリイソシアネート（たとえばヘキサメチレンジイソシ

アネート、リジンジイソシアネートなど）；炭素数４～１５の脂環式ポリイソシアネート（たとえばイソホロンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート）；炭素数８～１５の芳香脂肪族ポリイソシアネート（たとえばキシリレンジイソシアネートなど）；およびこれらのポリイソシアネートの変性物（ウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、ウレトジオン基、ウレトンイミン基、イソシアヌレート基、オキサゾリドン基含有変性物など）；および特開昭６１－７６５１７号公報記載の上記以外のポリイソシアネート；およびこれらの２種以上の混合物が挙げられる。これらのうちで好ましいものは、商業的に容易に入手できるポリイソシアネート、たとえば２，４－および２，６－ＴＤＩ、およびこれらの異性体の混合物、粗製ＴＤＩ、４，４’－および２，４’－ＭＤＩ、およびこれらの異性体の混合物、粗製ＭＤＩとも称せられるＰＡＰＩ、およびこれらポリイソシアネート類より誘導されるウレタン基、カルボジイミド基、アロファネート基、ウレア基、ビューレット基、イソシアヌレート基を含有する変性ポリイソシアネート類である。

本発明において、ポリウレタン製造に際してのイソシアネート指数［ＮＣＯ／活性水素原子含有基の当量比×１００］は、通常８０～１４０、好ましくは８５～１２０、とくに好ましくは９５～１１５である。またイソシアネート指数を上記範囲より大幅に高くして（たとえば３００～１０００またはそれ以上）ポリウレタン中にポリイソシアヌレートを導入することもできる。

ウレタン化促進触媒としては、ポリウレタン反応に通常使用される触媒［たとえばアミン系触媒（トリエチレンアミン、Ｎ－エチルモルホリンなどの３級アミン）、錫系触媒（オクチル酸第１スズ、ジブチルチンジラウレートなど）、その他の金属触媒（オクチル酸鉛など）］を使用

することができる。該触媒の使用量は、本発明の分散体と有機ポリイソシアネートの合計重量に基づいて、約０．００１～約５％である。

発泡剤としては、塩化メチレン、モノフルオロトリクロロメタン、水などを使用することができる。

整泡剤としては、シリコーン界面活性剤（ポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体）が挙げられる。

その他本発明において使用できる添加剤としては、難燃剤、反応遅延剤、着色剤、内部離型剤、老化防止剤、抗酸化剤、可塑剤、殺菌剤、カーボンブラックおよびその他の充填剤等公知の添加剤が挙げられる。

発明を実施するための最良の形態

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。なお実施例中、部および％はそれぞれ重量部ならびに重量％を表すものとする。

実施例１～５、使用例１～４および比較使用例１～４に使用した原料の組成は次の通りである。

活性水素含有化合物（Ａ）：

ポリオールＡ１：グリセリンにＰＯを付加し次いでＥＯを付加した水酸基価３３のポリエーテルポリオール（ＥＯ含量１３％）。

ポリオールＡ２：グリセリンにＰＯを付加させた水酸基価３３のポリエーテルポリオール。

ポリオールＡ３：グリセリンにＰＯを付加させた水酸基価５５のポリエーテルポリオール。

ビニル単量体（１）：アクリル酸（日本触媒社製）

共重合性架橋剤（２）：メチレンビスアクリルアミド（日東化学工業社製）

ラジカル重合触媒：２，２'－アゾビス（２－アミノジプロパン）ジハイドロクロライド

乳化剤：ソルビタンラウリン酸モノエステル

アミン触媒：トリエチレンジアミン（ＤＡＢＣＯ）

錫触媒：スタナスオクトエート（Ｔ－９）

イソシアネート：トリレンジイソシアネート（ＴＤＩ－８０）

整泡剤：シリコーン系整泡剤（日本ユニカー社製「Ｌ－５２０」）

吸水性樹脂：サンフレッシュ　ＳＴ－５００ＴＭ（三洋化成工業社製、デンプンのアクリル酸グラフト体）

［体積基準粒子径測定法］

吸水性樹脂分散液を、レーザー光の透過率が７０～９０％となるように該吸水性樹脂分散液に用いたポリオキシアルキレン化合物で希釈し、粒度分布測定装置（レーザー回折/散乱式粒度分布測定装置ＬＡ－７００；堀場製作所製）にて粒子径を測定した。得られた粒子径を表２に示す。なお表２中の粒子径の値は、体積基準粒度分布の累積分布５０％に相当する粒子径を示す。

［吸放湿性評価法］

ポリウレタンフォームを、湿度８０％（２５℃）の恒温恒湿器中に静置し、吸水量の時間変化を測定した。その後、湿度４０％（２５℃）の恒温恒湿器中に静置し、放水量を測定した。吸水量および放水量は、ポリウレタンフォームの見かけ体積５００００立方センチメーター当りに吸水または放水した水の量（ｇ）で示す。

イオン交換水吸収量、吸収速度は下記の方法により測定を行った。

［吸収量］

２５０メッシュナイロンネット製ティーバッグに吸収部材１ｇをいれ、これを大過剰の０．９％生理食塩水中に１時間浸して吸収させた後、引

き上げて１５分間水切りを行って増加重量を測定する。この値を吸収量とした。

［吸収速度］

２５０メッシュのナイロンネット製ティーバッグに吸収部材１ｇを入れ、これを大過剰の生理食塩水中に２分間浸した後、引き上げて１５分間水切りを行って増加重量を測定する。この値を吸収速度とした。

実施例１～５

温度調節器、バキューム撹拌翼、窒素流入および流出口を備えた１Ｌ容の四口フラスコ中で、４０℃以下にて、水、水酸化ナトリウム、ビニル単量体（１）、共重合性架橋剤（２）、ラジカル重合触媒および乳化剤を、表１に記載の使用量で混合した。その後、撹拌下、表１に記載の使用量のポリオールＡ１、Ａ２を徐々に投入してＷ／Ｏ型エマルションを作成し、次いで撹拌下５０～８０℃でビニル単量体（１）を重合し、吸水性樹脂分散体（Ｄ１～Ｄ５）を合成した。

実施例６

温度調節器、バキューム撹拌翼、窒素流入および流出口を備えた２Ｌの四口フラスコ中で、４０℃以下にて２５％水酸化ナトリウム水溶液３５０部、ビニル単量体（１）（日本触媒社製「アクリル酸」）２００部を撹拌混合後、共重合性架橋剤（２）（日東化学工業社製「メチレビスアクリルアミド」）０．０２部をさらに加え撹拌混合し均一溶液(①)にした。また５００ｍｌのエルレンマイヤーフラスコ中でポリオキシアルキレン化合物（Ａ）：グリセリンにプロピレンオキサイド（ＰＯ）を付加し次いでエチレンオキサイド（ＥＯ）を付加した水酸基価３４のポリエーテルポリオール（ＥＯ含量２０％）（三洋化成工業社製「サンニ

ックス　ＫＣ－２０９」）４００部、乳化剤（三洋化成工業社製「エマルミン　１４０」）４部を混合攪拌し均一溶液（②）にした。ついで溶液（①）を４０℃以下で窒素液中吹き込み下で攪拌しながら、溶液（②）を１時間かけて連続投入しＷ／Ｏ型エマルションを作成した。さらにあらかじめトルエン０．１部にラジカル重合触媒（大塚化学化学薬品社製「ＡＤＶＮ」）０．０２部を溶解させた溶液を加え、攪拌下５０℃に加熱して吸水性樹脂分散体（Ｄ６）を合成した。

実施例７

実施例６においてポリオキシアルキレン化合物を以下の化合物に代え、かつ量を以下のように代えた以外は合成例１と同様にして吸水性樹脂分散体（Ｄ７）を合成した。

ポリオキシアルキレン鎖含有化合物：グリセリンにＰＯを付加し次いでＥＯを付加した水酸基価５０のポリエーテルポリオール（ＥＯ含量７０％）（三洋化成工業社製「サンニックス　ＦＡ－１０３」）＝６００部

実施例８

実施例６においてビニル単量体を２－アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸とした以外は実施例１と同様にして吸水性分散体（Ｄ８）を合成した。

実施例６～８で得られた分散体Ｄ６～Ｄ８の粒子径および粘度を表２に示す。

表 1

分散体	実施例				
	1	2	3	4	5
ビニル単量体（1）	120	120	170	170	120
共重合性架橋剤（2）	3	3	3	3	3
水	190	190	190	190	190
水酸化ナトリウム	50	50	-	-	50
ラジカル重合触媒	2	2	2	2	2
乳化剤	40	40	40	40	40
ポリオールA1	600	-	-	600	300
ポリオールA2	-	600	600	-	300
重合温度（℃）	70	70	70	70	70
重合時間（hr）	4	4	4	4	4
粘度	5000	5200	6900	5300	5100
体積基準平均粒子径（μm）	1.5	5.0	53.9	1.0	2.8

表２

	体積基準平均粒子径（μｍ）	粘度（ＣＰＳ／２５℃）
実施例６	０．８８	８２００
実施例７	１．２７	５２００
実施例８	０．５２	４８００

使用例１

分散体Ｄ１、ポリオールＡ３、水、ＤＡＢＣＯおよびＬ－５２０を表３に記載の量で混合し、その後約２５℃に調整した。次いで表３に記載の量のＴ－９を加え、１０秒間混合した。得られた混合物に２５℃の、表３に記載の量のＴＤＩ－８０を加え、７秒間混合してポリウレタンフォームＦ１を作成した。得られたポリウレタンフォームのフォーム特性（フォーム密度、吸放湿性能）について表４に示す。

使用例２～４

実施例６～８で得られた分散体、水、ＤＡＢＣＯおよびＬ－５２０を表３に記載の量で混合し、その後約２５℃に調整した。次いで表３に記載の量のＴ－９を加え、１０秒間混合した。得られた混合物に２５℃の、表３に記載の量のＴＤＩ－８０を加え、７秒間混合してポリウレタンフォームＦ２～Ｆ４を作成した。得られたポリウレタンフォームのフォーム特性（フォーム密度、０．９％生理食塩水吸収量、吸収速度）について表５に示す。

比較使用例１および２

表３に記載の成分を用いて、使用例１と同様の操作をして比較使用例１および２のポリウレタンフォームＦ５およびＦ６を作成した。得られ

たポリウレタンフォームのフォーム特性（フォーム密度、吸放湿性能）について表４に示す。

比較使用例３および４

実施例７で用いたポリオキシアルキレン化合物（ポリオールＡ４とする）で表３に記載の量により使用例２～４と同様にしてポリウレタンフォームＦ７およびＦ８を作成した。得られたポリウレタンフォームの特性（フォーム密度、０．９％生理食塩水吸収量、吸収速度）について表５に示す。

（以下余白）

表 3

	F 1	F 2	F 3	F 4	F 5	F 6	F 7	F 8
分散体D 1	82.5	—	—	—	—	—	—	—
分散体D 6	—	92.5	—	—	—	—	—	—
分散体D 7	—	—	92.9	—	—	—	—	—
分散体D 8	—	—	—	91.8	—	—	—	—
吸水性樹脂	—	—	—	—	9.0	—	—	27.9
ポリオールA1	—	—	—	—	73.5	50.0	—	—
ポリオールA3	50.0	—	—	—	50.0	50.0	—	—
ポリオールA4	—	—	—	—	—	—	91.0	65.0
水	4.5	0.2	0.1	0.1	4.5	4.5	0.1	0.1
DABCO	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
L-520	1.2	1.0	1.0	1.0	1.2	1.2	1.0	1.0
T-9	0.5	0.09	0.05	0.14	0.5	0.5	0.03	0.05
TDI-80	54.8	6.2	5.9	6.9	54.8	54.8	7.9	5.9

表 4

	F 1	F 5	F 6
フォーム密度(kg/cm³)	18.4	18.8	21.8
吸水量(2hr)	41	30	6
(4hr)	57	42	6
(6hr)	60	43	7
(21hr)	56	43	7
放水量(1.5hr)	56	43	7

表 5

	フォーム密度 (g／cm³)	吸収量 (g／g)	吸収速度 (g／g)
F 2	0．23	24	23
F 3	0．48	30	29
F 4	0．39	41	39
F 7	0．42	2	1
F 8	0．45	9	6

表 4 および 5 に示したように、本発明による高吸水性分散体を用いることにより、ポリウレタンフォームの吸水性を大幅に向上できた。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明の高吸水性分散体は、吸水性樹脂を１００μｍ以下の微粒子として均一に分散されており、優れた分散安定性を有する。さらに、本発明の分散体をポリウレタン樹脂の製造に適用すると、高吸水性ウレタン樹脂を得ることができ、得られたポリウレタン樹脂は優れた、吸収能（吸水量、吸収速度）を示す。

上記のような効果を奏することから、本発明により得られる吸水性樹分散体およびそれを用いた吸収性部材は、紙おむつ、生理用品などの各種衛生材料や吸収性物品に有用である。さらに、シーリング材、青果物の鮮度保持材、ドリップ吸収剤、水分あるいは湿度調整材、水稲用の育苗シート、コンクリート養生シート、通信ケーブルおよび光ファイバーケーブルの止水材などの用途に著しい有用性を発揮する。

請求の範囲

1．液状又は熱溶融性の活性水素含有有機化合物（A）中に、吸水性樹脂（B）またはその吸水ゲルが分散されてなり、該（B）が（A）中で水溶性単量体もしくはその前駆体と架橋剤及び／又は多糖類が重合され形成されたことを特徴とする吸水性樹脂分散体。

2．（A）がポリオールである請求項1記載の分散体。

3．ポリオールがポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、ポリビニルアルコール及びアクリルポリオールの群から選ばれる少なくとも1種である請求項2記載の分散体。

4．（A）と（B）の合計重量に対する（B）の割合が1～70％である請求項1記載の分散体。

5．（A）中に分散された（B）またはその吸水ゲルの平均粒子径が0．01～1000μmである請求項1記載の分散体。

6．（A）中で、水の存在下、カルボキシル基又はスルホン酸基を有する一種以上のビニル単量体、共重合性架橋剤及び必要により他のビニル単量体が重合して形成される（B）またはその吸水ゲルが、（A）中に分散されてなる請求項1記載の分散体。

7．（B）又はその吸水ゲルを形成する際、存在させる水の量が（A）、（B）および水の合計重量に対し、5～50重量％である請求項6記載

の分散体。

8．水と共に乳化剤の存在下重合して（B）又はその吸水ゲルを形成させる請求項6記載の分散体。

9．ポリウレタン中に吸水性樹脂（B）又はその吸水ゲルが0．01～100μmの平均粒子径で分散されてなり、（B）はポリウレタンの前駆体であるポリオール中で、水溶性単量体もしくはその前駆体と架橋剤及び／又は多糖類が重合され形成されてなるポリウレタン組成物。

10．請求項2記載の分散体と有機ポリイソシアネート化合物を反応させることを特徴とするポリウレタン樹脂の製造方法。

11．請求項2記載の分散体と有機ポリイソシアネート化合物とを、発泡剤及び必要により触媒、整泡剤、その他の添加剤類の存在下で反応させることを特徴とするポリウレタンフォームの製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP95/02171

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl^6 C08L101/00, C08L101/14, C08L75/04, C08L51/02, C08F2/44

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^6 C08L101/00, C08L101/14, C08L75/04, C08L29/06, C08F2/44, C08L51/02

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

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.
A	JP, 4-298516, A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), October 22, 1992 (22. 10. 92), Claim (Family: none)	1 - 11
A	JP, 3-203921, A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), September 5, 1991 (05. 09. 91), Claim (Family: none)	1 - 11
A	JP, 4-218502, A (Mitsubishi Petrochemical Co., Ltd.), August 10, 1992 (10. 08. 92), Claim (Family: none)	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 document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
January 24, 1996 (24. 01. 96)	February 13, 1996 (13. 02. 96)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP 95/02171

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁶ C08L101/00, C08L101/14, C08L75/04, C08L51/02, C08F2/44

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int. Cl⁶ C08L101/00, C08L101/14, C08L75/04, C08L29/06, C08F2/44, C08L51/02

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

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	関連する請求の範囲の番号
A	JP, 4-298516, A（三洋化成工業株式会社）, 22. 10月. 1992（22. 10. 92）, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-11
A	JP, 3-203921, A（住友精化株式会社）, 5. 9月. 1991（05. 09. 91）, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-11
A	JP, 4-218502, A（三菱油化株式会社）,	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」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 24. 01. 96

国際調査報告の発送日 13.02.96

名称及びあて先
日本国特許庁（ISA/JP）
郵便番号100
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員） 谷口浩行 4J 7242

電話番号 03-3581-1101 内線 3459

様式PCT/ISA/210（第2ページ）（1992年7月）

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求の範囲の番号
	10．8月．1992（10．08．92）， 特許請求の範囲（ファミリーなし）	