

(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
2022年6月16日(16.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/124136 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) *A61F 13/53* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/043854

(22) 国際出願日: 2021年11月30日(30.11.2021)

(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 2020-204037 2020年12月9日(09.12.2020) 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: 澤木 大輝(SAWAKI Hiroki); 〒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). 佐野 建太郎(SANO Kentaro); 〒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: WATER-ABSORBING RESIN PARTICLES, ABSORBENT, AND ABSORBENT ARTICLE

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂粒子、吸収体及び吸収性物品

(57) Abstract: Provided are water-absorbing resin particles comprising polymer particles and a polymer disposed on at least a portion of the surfaces of the polymer particles, wherein the surface free energy is $14.0\text{--}33.0\text{ mJ/m}^2$, and the fracture energy of the polymer as found from the stress-strain curve in a tensile test at a tension rate of 200 mm/min is $2.00 \times 10^6\text{ J/m}^3$. An absorbent containing the water-absorbing resin particles. An absorbent article comprising the absorbent.

(57) 要約: 重合体粒子と、当該重合体粒子の表面の少なくとも一部に配置された重合体と、を備え、表面自由エネルギーが $14.0 \sim 33.0\text{ mJ/m}^2$ であり、引張速度 200 mm/min の引張試験における応力-ひずみ曲線から求められる前記重合体の破壊エネルギーが $2.00 \times 10^6\text{ J/m}^3$ 以上である、吸水性樹脂粒子。当該吸水性樹脂粒子を含有する、吸収体。当該吸収体を備える、吸収性物品。



WO 2022/124136 A1

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂粒子、吸収体及び吸収性物品

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂粒子、吸収体、吸収性物品等に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂粒子は、おむつ、生理用品、簡易トイレ等の衛生材料；保水剤、土壌改良剤等の農園芸材料；止水剤、結露防止剤等の工業資材などの種々の分野で広く使用されている。例えば、水を主成分とする液体（例えば尿）を吸収するための吸収性物品には、吸水性樹脂粒子を含有する吸収体が用いられている。下記特許文献1には、おむつ等の吸収性物品の吸収体に用いられる吸水性樹脂粒子が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開平06-345819号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 吸水性樹脂粒子は、吸水対象の液体（水、尿等）と接触した後、比較的短時間で、吸水を開始し膨潤状態（これ以上吸水できない状態）に達する。吸水性樹脂粒子が膨潤すると、吸水性樹脂粒子間に存在していた間隙に吸水性樹脂粒子の膨潤ゲルが充填されてしまい、この間隙を液体が通過することが難しくなる「ゲルブロッキング現象」が生じやすい。その結果、液体が拡散し難くなり、液体漏れが生じる一因となる。これに対し、本発明者らの知見によれば、ゲルブロッキング現象を抑制するには、吸水性樹脂粒子の吸水速度を遅くすることが有効である。

[0005] 本発明の一側面は、遅い吸水速度を達成可能な吸水性樹脂粒子を提供することを目的とする。本発明の他の一側面は、当該吸水性樹脂粒子を用いた吸収体及び吸収性物品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

[0006] 本発明の一側面は、重合体粒子と、当該重合体粒子の表面の少なくとも一部に配置された重合体と、を備え、表面自由エネルギーが $14.0 \sim 33.0 \text{ mJ/m}^2$ であり、引張速度 200 mm/min の引張試験における応力-ひずみ曲線から求められる前記重合体の破壊エネルギーが $2.00 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 以上である、吸水性樹脂粒子に関する。

[0007] このような吸水性樹脂粒子によれば、遅い吸水速度を達成することができる。

[0008] 本発明の他の一側面は、上述の吸水性樹脂粒子を含有する、吸収体に関する。

[0009] 本発明の他の一側面は、上述の吸収体を備える、吸収性物品に関する。

発明の効果

[0010] 本発明の一側面によれば、遅い吸水速度を達成可能な吸水性樹脂粒子を提供することができる。本発明の他の一側面によれば、当該吸水性樹脂粒子を用いた吸収体及び吸収性物品を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]吸収性物品の一例を示す模式断面図である。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0013] 本明細書において、「アクリル」及び「メタクリル」を合わせて「(メタ)アクリル」と表記する。「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。「(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ものとする。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。「室温」とは、 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ を意味する。本明細書に例示する材料は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「生理食塩水」とは、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液を意味する。

[0014] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、重合体粒子と、当該重合体粒子の表面の少なくとも一部に配置された重合体と、を備える。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子において、表面自由エネルギーは $14.0 \sim 33.0 \text{ mJ/m}^2$ であり、引張速度 200 mm/min の引張試験における応力-ひずみ曲線から求められる前記重合体の破壊エネルギーは $2.00 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 以上である。

[0015] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子によれば、遅い吸水速度を達成することができる。吸水速度は、シリンダーの底に配置された吸水性樹脂粒子の粒子層に生理食塩水を接触させた際の粒子層の高さの増加量で評価することができる。粒子層の高さの増加量が粒子層の吸水量であり、粒子層の高さの増加量が少ないほど吸水速度が遅い。

[0016] 遅い吸水速度を達成可能な理由としては、下記の理由が推測される。但し、遅い吸水速度を達成可能な理由は下記の内容に限定されない。

吸水性樹脂粒子の表面自由エネルギーが低過ぎる場合、重合体粒子と、当該重合体粒子の表面に配置された重合体との親和性が悪くなり、当該重合体にクラック又は微細孔が形成されやすい。その結果、当該クラック又は微細孔を介して水が重合体粒子と接触しやすくなり、吸水速度の上昇を十分に抑制できない。一方、吸水性樹脂粒子の表面自由エネルギーが高すぎる場合、吸水性樹脂粒子の表面が過度に親水化された状態であるため、重合体に水が浸透しやすい。その結果、水が重合体粒子と接触しやすくなり、吸水速度の上昇を十分に抑制できない。これに対し、吸水性樹脂粒子の表面自由エネルギー

ギーが上述の範囲にあれば、重合体にクラック又は微細孔が形成され難く、且つ、水が過度に早く浸透しないため、重合体粒子に水が接触するのが遅くなり、遅い吸水速度を達成できる。

重合体の破壊エネルギーが低過ぎると、重合体粒子の吸水による膨張を十分に抑制できず、その表面にクラック又は微細孔が形成されやすい。その結果、吸水性樹脂粒子の表面自由エネルギーが低過ぎる場合と同様、吸水速度の上昇を十分に抑制できない。これに対し、重合体の破壊エネルギーが上述の範囲にあれば、重合体粒子がある程度膨張しても、重合体にクラック又は微細孔が形成され難く、その結果、吸水速度の上昇を十分に抑制できる。

[0017] 吸水性樹脂粒子の表面自由エネルギー（25℃）は、遅い吸水速度を達成する観点から、14.0～33.0 mJ/m²である。吸水性樹脂粒子の表面自由エネルギーは、遅い吸水速度を達成しやすい観点から、15.0 mJ/m²以上、16.0 mJ/m²以上、17.0 mJ/m²以上、18.0 mJ/m²以上、又は、19.0 mJ/m²以上であってよい。吸水性樹脂粒子の表面自由エネルギーは、吸水速度を調整する観点から、20.0 mJ/m²以上、20.5 mJ/m²以上、21.0 mJ/m²以上、22.0 mJ/m²以上、25.0 mJ/m²以上、28.0 mJ/m²以上、30.0 mJ/m²以上、又は、31.0 mJ/m²以上であってよい。吸水性樹脂粒子の表面自由エネルギーは、遅い吸水速度を達成しやすい観点から、32.0 mJ/m²以下、31.0 mJ/m²以下、30.0 mJ/m²以下、28.0 mJ/m²以下、25.0 mJ/m²以下、22.0 mJ/m²以下、21.0 mJ/m²以下、20.5 mJ/m²以下、又は、20.0 mJ/m²以下であってよい。吸水性樹脂粒子の表面自由エネルギーは、吸水速度を調整する観点から、19.0 mJ/m²以下、18.0 mJ/m²以下、17.0 mJ/m²以下、又は、16.0 mJ/m²以下であってよい。これらの観点から、吸水性樹脂粒子の表面自由エネルギーは、15.0～32.0 mJ/m²、15.0～30.0 mJ/m²、15.0～25.0 mJ/m²、15.0～22.0 mJ/m²、15.0～20.0 mJ/m²、15.0～19.0 mJ/m²、16.0

$\sim 32.0 \text{ mJ/m}^2$ 、 $16.0 \sim 30.0 \text{ mJ/m}^2$ 、 $16.0 \sim 25.0 \text{ mJ/m}^2$ 、 $16.0 \sim 22.0 \text{ mJ/m}^2$ 、 $16.0 \sim 20.0 \text{ mJ/m}^2$ 、 $17.0 \sim 22.0 \text{ mJ/m}^2$ 、 $19.0 \sim 32.0 \text{ mJ/m}^2$ 、 $19.0 \sim 30.0 \text{ mJ/m}^2$ 、 $19.0 \sim 25.0 \text{ mJ/m}^2$ 、 $19.0 \sim 22.0 \text{ mJ/m}^2$ 、 $19.0 \sim 20.0 \text{ mJ/m}^2$ 、 $20.0 \sim 32.0 \text{ mJ/m}^2$ 、 $20.0 \sim 30.0 \text{ mJ/m}^2$ 、 $20.0 \sim 25.0 \text{ mJ/m}^2$ 、又は、 $20.0 \sim 22.0 \text{ mJ/m}^2$ であってよい。表面自由エネルギーは、接触角計（協和界面科学株式会社製、商品名：DMo-601）を用いて得られるイオン交換水及びホルムアミドに対する接触角（ 25°C ）に基づきKaelble-Uy法により算出できる。表面自由エネルギーは、使用する材料の選定、微細な凹凸加工等により調整できる。

[0018] 引張速度 200 mm/min の引張試験における応力-ひずみ曲線から求められる重合体（重合体粒子の表面の少なくとも一部に配置された重合体）の破壊エネルギー（破壊靱性値、 25°C ）は、遅い吸水速度を達成する観点から、 $2.00 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 以上である。破壊エネルギーは、遅い吸水速度を達成しやすい観点から、 $3.00 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 以上、 $5.00 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 以上、 $6.00 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 以上、 $7.00 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 以上、 $8.00 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 以上、 $1.00 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、 $2.00 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、 $2.50 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、 $2.55 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、又は、 $2.60 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上であってよい。破壊エネルギーは、吸水速度を調整する観点から、 $3.00 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、 $5.00 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、 $8.00 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以上、 $1.00 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 以上、又は、 $1.50 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 以上であってよい。破壊エネルギーは、重合体粒子の膨張（吸水）を過度に抑制しにくい観点から、 $1.80 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 以下、 $1.60 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 以下、 $1.50 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 以下、 $1.00 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 以下、 $8.00 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以下、 $5.00 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以下、 $3.00 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以下、又は、 $2.60 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以下であってよい。破壊エネルギーは、吸水速度を調整する観点から、 2

、 $5.5 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以下、 $2.5 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以下、 $2.0 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以下、 $1.0 \times 10^7 \text{ J/m}^3$ 以下、 $8.0 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 以下、又は、 $7.0 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 以下であってよい。これらの観点から、破壊エネルギーは、 $2.0 \times 10^6 \sim 1.8 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $3.0 \times 10^6 \sim 1.8 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $1.0 \times 10^7 \sim 1.8 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $2.5 \times 10^7 \sim 1.8 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $2.6 \times 10^7 \sim 1.8 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $5.0 \times 10^7 \sim 1.8 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $1.0 \times 10^8 \sim 1.8 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $2.0 \times 10^6 \sim 1.6 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $3.0 \times 10^6 \sim 1.6 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $1.0 \times 10^7 \sim 1.6 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $2.5 \times 10^7 \sim 1.6 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $2.6 \times 10^7 \sim 1.6 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $5.0 \times 10^7 \sim 1.6 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $1.0 \times 10^8 \sim 1.6 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $2.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $3.0 \times 10^6 \sim 1.0 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $1.0 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、 $2.5 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ 、又は、 $2.6 \times 10^7 \sim 1.0 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ であってよい。

[0019] 破壊エネルギーは、ダンベルカッター（株式会社ダンベル製、SDMP-1000）を用いて、重合体粒子の表面の少なくとも一部に配置された重合体と同一の重合体のポリマー膜から切り出して試験片を得た後、当該試験片を用いて引張速度 200 mm/min の引張試験を行うことにより得られる応力-ひずみ曲線（縦軸：応力、横軸：ひずみ）の積分値として得ることができる。破壊エネルギーは重合体の種類に応じて異なり、同一種の重合体では、分子量が大きいほど破壊エネルギーが高い。

[0020] 吸水性樹脂粒子の生理食塩水の保水量（ 25°C ）は、下記の範囲であってよい。保水量は、 10 g/g 以上、 15 g/g 以上、 20 g/g 以上、 25 g/g 以上、 25 g/g 超、 28 g/g 以上、 29 g/g 以上、 30 g/g 以上、 30 g/g 超、 35 g/g 以上、 35 g/g 超、 38 g/g 以上、 38.5 g/g 以上、 38.8 g/g 以上、 39 g/g 以上、 40 g/g 以上、 41 g/g 以上、 42 g/g 以上、又は、 43 g/g 以上であってよい。

保水量は、 100 g/g 以下、 90 g/g 以下、 80 g/g 以下、 70 g/g 以下、 60 g/g 以下、 55 g/g 以下、 50 g/g 以下、 45 g/g 以下、 44 g/g 以下、 43 g/g 以下、 42 g/g 以下、 41 g/g 以下、 40 g/g 以下、 39 g/g 以下、 38.8 g/g 以下、 38.5 g/g 以下、 38 g/g 以下、 35 g/g 以下、 35 g/g 未満、 30 g/g 以下、 30 g/g 未満、又は、 29 g/g 以下であってよい。これらの観点から、保水量は、 $10\sim100\text{ g/g}$ 、 $20\sim100\text{ g/g}$ 、 $25\sim100\text{ g/g}$ 、 $30\sim100\text{ g/g}$ 、 $40\sim100\text{ g/g}$ 、 $10\sim70\text{ g/g}$ 、 $20\sim70\text{ g/g}$ 、 $25\sim70\text{ g/g}$ 、 $30\sim70\text{ g/g}$ 、 $40\sim70\text{ g/g}$ 、 $10\sim50\text{ g/g}$ 、 $20\sim50\text{ g/g}$ 、 $25\sim50\text{ g/g}$ 、 $30\sim50\text{ g/g}$ 、 $40\sim50\text{ g/g}$ 、 $10\sim40\text{ g/g}$ 、 $20\sim40\text{ g/g}$ 、又は、 $25\sim40\text{ g/g}$ であってよい。保水量は、後述する実施例に記載の方法によって測定できる。

[0021] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の中位粒子径（ 25°C ）は、下記の範囲であってよい。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は、 $100\mu\text{m}$ 以上、 $150\mu\text{m}$ 以上、 $200\mu\text{m}$ 以上、 $250\mu\text{m}$ 以上、 $300\mu\text{m}$ 以上、 $340\mu\text{m}$ 以上、 $345\mu\text{m}$ 以上、 $350\mu\text{m}$ 以上、 $351\mu\text{m}$ 以上、 $352\mu\text{m}$ 以上、又は、 $355\mu\text{m}$ 以上であってよい。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は、 $800\mu\text{m}$ 以下、 $700\mu\text{m}$ 以下、 $600\mu\text{m}$ 以下、 $500\mu\text{m}$ 以下、 $450\mu\text{m}$ 以下、 $420\mu\text{m}$ 以下、 $400\mu\text{m}$ 以下、 $400\mu\text{m}$ 未満、 $380\mu\text{m}$ 以下、 $370\mu\text{m}$ 以下、又は、 $360\mu\text{m}$ 以下であってよい。これらの観点から、吸水性樹脂粒子の中位粒子径は、 $100\sim800\mu\text{m}$ 、 $100\sim500\mu\text{m}$ 、 $100\sim400\mu\text{m}$ 、 $100\sim360\mu\text{m}$ 、 $300\sim800\mu\text{m}$ 、 $300\sim500\mu\text{m}$ 、 $300\sim400\mu\text{m}$ 、又は、 $300\sim360\mu\text{m}$ であってよい。中位粒子径としては、質量基準の粒子径であってよい。中位粒子径は、後述する実施例に記載の方法によって測定できる。

[0022] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子における重合体粒子（被コーティング体）は、吸水性を有してよい。重合体粒子の形状は、特に限定されず、例えば

、略球状、不定形状、顆粒状等であってよく、これらの形状を有する一次粒子が凝集した形状であってもよい。不定形状の重合体粒子は、例えば、重合体の塊体を破砕機で破砕することで得られる。

[0023] 重合体粒子は、表面架橋されていてよく、表面架橋されていなくてもよい。表面架橋された重合体粒子では、粒子内部に対して表面の架橋密度が高い。

[0024] 重合体粒子は、ゲル安定剤、金属キレート剤、流動性向上剤（滑剤）等を含んでいてもよい。これらの成分は、重合体粒子の内部、重合体粒子の表面上、又は、それらの両方に配置され得る。

[0025] 重合体粒子は、エチレン性不飽和単量体を単量体単位として有することができる（エチレン性不飽和単量体に由来する構造単位を有することができる）。重合体粒子は、エチレン性不飽和単量体とは異なる単量体を単量体単位として有することもできる。

[0026] エチレン性不飽和単量体は、水溶性エチレン性不飽和単量体（例えば、25℃のイオン交換水100gに対する溶解度が1g以上のエチレン性不飽和単量体）であってよい。エチレン性不飽和単量体としては、（メタ）アクリル酸及びその塩、（メタ）アクリル酸エステル（（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-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-（ジエチルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（ジエチルアミノ）プロピル等）、（メタ）アクリルアミド系単量体（（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、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、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等）、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。遅い吸水速度を達成しやすい観点から、エチレン性不飽和単量体は、（メタ）ア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一種の（メタ）アクリル酸成分を含んでよく、重合体粒子は、（メタ）アクリル酸及びその塩からなる群より選

ばれる少なくとも一種の（メタ）アクリル酸成分を単量体単位として有してよい。

[0027] エチレン性不飽和単量体の単量体単位の含有量は、重合体粒子を構成する単量体単位の全量を基準として70～100モル%であってよい。（メタ）アクリル酸成分の単量体単位の含有量（（メタ）アクリル酸及びその塩の単量体単位の合計量）は、重合体粒子を構成する単量体単位の全量を基準として70～100モル%であってよい。

[0028] 重合体粒子の表面に配置された重合体は、重合体粒子が吸水対象の液体と接触することを妨げることができる。重合体粒子の表面に配置された重合体は、重合体粒子（被コーティング体）の表面の少なくとも一部を被覆する被覆部（コーティング材）を構成してよい（吸水性樹脂粒子は、重合体粒子及び被覆部を備える被覆樹脂粒子であってよい）。被覆部は、重合体粒子の表面の少なくとも一部を被覆すればよく、重合体粒子の表面の一部又は全部を被覆している。被覆部は、1層構造であってよく、2層以上の層を有する多層構造であってもよい。

[0029] 重合体粒子の表面に配置された重合体は、重合体粒子を構成する重合体と異なっていてよい。重合体粒子の表面に配置された重合体は、水溶性であってよく、水溶性でなくてもよい（難水溶性であってもよい）。重合体は、水溶性成分を含んでよく、難水溶性成分を含んでよい。「水溶性」は、25℃のイオン交換水100gに対して1g以上（例えば1～150g）の溶解度を意味する。「難水溶性」は、25℃のイオン交換水100gに対して1g未満の溶解度を意味する。

[0030] 水溶性成分は、親水基を有する化合物を含んでよい。親水基としては、アニオン性基、カチオン性基、両性基、ノニオン性基等が挙げられる。アニオン性基としては、カルボキシル基、スルホン酸基、リン酸基等が挙げられる。カチオン性基としては、アミノ基、イミノ基、第4級アンモニウム基等が挙げられる。両性基としては、カルボベタイン基、スルホベタイン基、ホスホベタイン基等が挙げられる。ノニオン性基としては、水酸基；アミド基；

ピロリドン基、カプロラクタム基等の環状ラクタム基；アルコキシ基；（ポリ）オキシエチレン基、（ポリ）オキシプロピレン基等の（ポリ）オキシアルキレン基などが挙げられる。

[0031] 水酸基を有する化合物としては、ポリビニルアルコール等が挙げられる。アミド基を有する化合物としては、ポリアクリルアミド等が挙げられる。（ポリ）オキシアルキレン基を有する化合物としては、ポリアルキレンオキサイド（例えばポリエチレンオキサイド）、ポリアルキレングリコール（例えばポリエチレングリコール）等が挙げられる。

[0032] 水不溶性成分としては、水不溶性の有機化合物、水不溶性の無機化合物等を用いることができる。

[0033] 水不溶性の有機化合物としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル（例えば、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル及びポリオキシエチレンステアリルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル）；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル；ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド；ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体等のポリオレフィン；エーテル系ポリウレタン、エステル系ポリウレタン、カーボネート系ポリウレタン等のポリウレタン；ポリ- α -メチルスチレン、シンジオタクチックポリスチレン等のポリスチレン；ビスフェノールA；ポリヘキサメチレンカーボネート等のポリカーボネート；トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のポリ（メタ）アクリレート；ポリ（メタ）アクリル酸メチル等のポリ（メタ）アクリル酸アルキル；ポリオキシメチレン、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒド等のポリアセタール；ポリ塩化ビニル、ポリフッ化ビニル等のハロゲン化ビニルポリマー；ポリフッ化ビニリデン；ポリシロキサン；スチレンブタジエンゴム、ニトリルゴム、アクリル

ゴム、ポリブタジエンゴム、ブチルゴム、クロロプレンゴム、ポリイソプレ
ンゴム、多硫化ゴム等のゴム成分などが挙げられる。

[0034] ポリウレタンは、ポリオールとポリイソシアネートとの反応物である。ポ
リオールは、2以上の水酸基を有する化合物であればよく、ジオール、トリ
オール等を用いることができる。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、ポリカーボネートポリオール、ポリシロキ
サンポリオール、ポリイソブレンポリオール、ポリオレフィンポリオール、
ポリブタジエンポリオール、水素化ポリブタジエンポリオール等が挙げられる
。ポリイソシアネートは、2以上のイソシアネート基を有する化合物であれ
ばよく、ジイソシアネート、トリイソシアネート等を用いることができる。
ポリイソシアネートとしては、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジメチ
ルジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート（例えば
トリレン-2, 4-ジイソシアネート）、キシリレンジイソシアネート、p
-フェニレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート；ジシクロヘキシ
ルメタンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート等の脂環式イソ
シアネート；ヘキサメチレンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネートな
どが挙げられる。

[0035] 重合体粒子の表面に配置された重合体は、アルデヒド及びフェノール化
合物の反応物；ポリオール及び多価カルボン酸の反応物；多価アミン及び多価
カルボン酸の反応物；フェノール化合物及び炭酸エステルとの反応物；フェ
ノール化合物及び炭酸クロリドの反応物等を含んでよい。アルデヒドとしては
、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等の脂肪族
アルデヒド；ベンズアルデヒド等の芳香族アルデヒドなどが挙げられる。フ
ェノール化合物としては、フェノール、クレゾール、カテコール、ナフトー
ール、ヒドロキノン等が挙げられる。

[0036] 重合体粒子の表面に配置された重合体は、エチレン性不飽和単量体を単
量体単位として有する重合体（エチレン性不飽和単量体に由来する構造単位を
有する重合体）を含んでよい。エチレン性不飽和単量体としては、（メタ）

アクリル酸及びその塩、（メタ）アクリル酸エステル（（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-ヒドロキシエチル、（メタ）アクリル酸2-（ジエチルアミノ）エチル、（メタ）アクリル酸2-（ジエチルアミノ）プロピル等）、（メタ）アクリルアミド系単量体（（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、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、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等）、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0037] 重合体粒子の表面に配置された重合体としては、ポリ（メタ）アクリル酸、ポリ（メタ）アクリルアミド、ポリビニルアルコール、ポリアルキレンオキシド、ポリアルキレングリコール等の連鎖重合反応物；ポリウレタン（ウレタン樹脂）、フェノール樹脂（例えば、フェノール化合物とアルデヒドとの縮合物）、ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネート等の逐次重合反応物などを用いることができる。

[0038] 水不溶性の有機化合物は、酸変性されていてもよい。水不溶性の有機化合物は、例えば、酸無水物（無水マレイン酸、無水コハク酸、無水フタル酸等）により酸変性されてよい。

[0039] 水不溶性の無機化合物としては、軽質無水ケイ酸、ケイ酸カルシウム、二酸化ケイ素、タルク、酸化ケイ素、合成ヒドロタルサイト等が挙げられる。

[0040] 重合体粒子の表面に配置された重合体は、遅い吸水速度を達成しやすい観点から、ポリビニルアルコールを含んでよく、ポリアルキレンオキサイド（例えばポリエチレンオキサイド）を含んでよく、ポリ（メタ）アクリル酸アルキル（例えばポリ（メタ）アクリル酸メチル）を含んでよく、ポリ塩化ビニルを含んでよい。

[0041] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法は、重合体粒子の表面の少なくとも一部に重合体を配置する吸水性樹脂粒子作製工程を備える。吸水性樹脂粒子作製工程は、重合体粒子の表面の少なくとも一部において単量体を重

合させることにより重合体を得る重合工程であってよく、予め単量体を重合して得られた重合体を重合体粒子の表面の少なくとも一部に接触させる工程であってよい。重合工程における重合反応は、連鎖重合反応、逐次重合反応等であってよい。

[0042] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法は、吸水性樹脂粒子作製工程の前に、重合体粒子を表面架橋する表面架橋工程を備えてよい。表面架橋工程では、重合体粒子と表面架橋剤とを混合することにより重合体粒子を表面架橋することができる。表面架橋剤としては、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、（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、（ポリ）プロピレングリコ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等のポリグリシジル化合物などが挙げられる。

[0043] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法は、表面架橋工程及び吸水性樹脂粒子作製工程の前に、単量体を重合して重合体粒子を得る重合体粒子作製工程を備えてよい。重合体粒子作製工程では、単量体を一回又は複数回重合させることができる。

[0044] 重合体粒子は、例えば、エチレン性不飽和単量体を含む単量体を重合させて得ることが可能であり、エチレン性不飽和単量体、及び、エチレン性不飽和単量体以外の単量体を重合させて得ることもできる。エチレン性不飽和単量体の重合方法としては、逆相懸濁重合法、水溶液重合法、バルク重合法、沈殿重合法等が挙げられる。

[0045] エチレン性不飽和単量体が酸性基を有する場合、酸性基を中和してから重合反応に用いてもよい。エチレン性不飽和単量体における中和度は、エチレン性不飽和単量体中の酸性基の10～100モル%、50～90モル%、又は、60～80モル%であってよい。

[0046] 重合体粒子を得るために内部架橋剤を用いてよい。単量体の重合の際に内部架橋剤を用いる場合、重合体粒子の略全体において架橋密度を略均一に高

めやすい。内部架橋剤としては、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、（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、（ポリ）プロピレングリコ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等のポリグリシジル化合物；ジビニル系化合物；ジアルコール系化合物；ジアクリレート系化合物などが挙げられる。

[0047] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法は、吸水性樹脂粒子作製工程の後に、篩により吸水性樹脂粒子を分級する工程を備えてよい。これにより、粒度分布を調整することができる。

[0048] 本実施形態に係る吸収体は、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子を含有する。本実施形態に係る吸収体は、繊維状物を含有してよく、例えば、吸水性樹脂粒子及び繊維状物を含む混合物である。吸収体の構成としては、例えば、吸水性樹脂粒子及び繊維状物が均一混合された構成であってよく、シート状又は層状に形成された繊維状物の間に吸水性樹脂粒子が挟まれた構成であってよく、その他の構成であってよい。

[0049] 繊維状物としては、微粉碎された木材パルプ；コットン；コットンリントー；レーヨン；セルロースアセテート等のセルロース系繊維；ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン等の合成繊維；これらの繊維の混合物などが挙げられる。繊維状物は、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。繊維状物としては、親水性繊維を用いることができる。

[0050] 吸収体の使用前及び使用中における形態保持性を高めるために、繊維状物に接着性バインダーを添加することによって繊維同士を接着させてもよい。接着性バインダーとしては、熱融着性合成繊維、ホットメルト接着剤、接着性エマルジョン等が挙げられる。接着性バインダーは、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。

[0051] 熱融着性合成繊維としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等の全融型バインダー；ポリプロピレンとポリエチレン

とのサイドバイサイド又は芯鞘構造からなる非全融型バインダーなどが挙げられる。上述の非全融型バインダーにおいては、ポリエチレン部分のみ熱融着することができる。

[0052] ホットメルト接着剤としては、例えば、エチレン-酢酸ビニルコポリマー、スチレン-イソプレネ-スチレンブロックコポリマー、スチレン-ブタジエ-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-ブチレン-スチレンブロックコポリマー、スチレン-エチレン-プロピレン-スチレンブロックコポリマー、アモルファスポリプロピレン等のベースポリマーと、粘着付与剤、可塑剤、酸化防止剤等との混合物が挙げられる。

[0053] 接着性エマルジョンとしては、例えば、メチルメタクリレート、スチレン、アクリロニトリル、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、ブタジエン、エチレン、及び、酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体の重合物が挙げられる。

[0054] 本実施形態に係る吸収体は、無機粉末（例えば非晶質シリカ）、消臭剤、抗菌剤、顔料、染料、香料、粘着剤等を含有してもよい。吸水性樹脂粒子が無機粒子を含む場合、吸収体は、吸水性樹脂粒子中の無機粒子とは別に無機粉末を含有してよい。

[0055] 本実施形態に係る吸収体の形状は、例えばシート状であってよい。吸収体の厚さ（例えば、シート状の吸収体の厚さ）は、0.1～20mm又は0.3～15mmであってよい。

[0056] 吸収体における吸水性樹脂粒子の含有量は、吸収体の全質量、又は、吸水性樹脂粒子及び繊維状物の合計を基準として下記の範囲であってよい。吸水性樹脂粒子の含有量は、十分な吸水特性を得やすい観点から、2質量%以上、10質量%以上、20質量%以上又は50質量%以上であってよい。吸水性樹脂粒子の含有量は、100質量%以下であり、十分な吸水特性を得やすい観点から、80質量%以下、70質量%以下又は60質量%以下であってよい。これらの観点から、吸水性樹脂粒子の含有量は、2～100質量%、10～80質量%、20～70質量%又は50～60質量%であってよい。

[0057] 本実施形態に係る吸収性物品は、本実施形態に係る吸収体を備える。本実施形態に係る吸収性物品の他の構成部材としては、吸収体を保形すると共に吸収体の構成部材の脱落や流動を防止するコアラップ；吸液対象の液が浸入する側の最外部に配置される液体透過性シート；吸液対象の液が浸入する側とは反対側の最外部に配置される液体不透過性シート等が挙げられる。吸収性物品としては、おむつ（例えば紙おむつ）、トイレトレーニングパンツ、失禁パッド、衛生材料（生理用ナプキン、タンポン等）、汗取りパッド、ペットシート、簡易トイレ用部材、動物排泄物処理材などが挙げられる。

[0058] 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、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。図1において、部材間に間隙があるように図示されている部分があるが、当該間隙が存在することなく部材間が密着してよい。

[0059] 吸収体10は、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子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。

[0060] コアラップ20aは、吸収体10に接した状態で吸収体10の一方面側（図1中、吸収体10の上側）に配置されている。コアラップ20bは、吸収体10に接した状態で吸収体10の他方面側（図1中、吸収体10の下側）に配置されている。吸収体10は、コアラップ20aとコアラップ20bとの間に配置されている。コアラップ20a、20bとしては、ティッシュ、不織布、織布、液体透過孔を有する合成樹脂フィルム、網目を有するネット状シート等が挙げられる。コアラップ20a及びコアラップ20bは、例えば、吸収体10と同等の大きさの主面を有している。

[0061] 液体透過性シート30は、吸液対象の液が浸入する側の最外部に配置されている。液体透過性シート30は、コアラップ20aに接した状態でコアラ

ップ20a上に配置されている。液体透過性シート30としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド等の合成樹脂からなる不織布、多孔質シートなどが挙げられる。液体不透過性シート40は、吸収性物品100において液体透過性シート30とは反対側の最外部に配置されている。液体不透過性シート40は、コアラップ20bに接した状態でコアラップ20bの下側に配置されている。液体不透過性シート40としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂からなるシート、これらの合成樹脂と不織布との複合材料からなるシートなどが挙げられる。液体透過性シート30及び液体不透過性シート40は、例えば、吸収体10の主面よりも広い主面を有しており、液体透過性シート30及び液体不透過性シート40の外縁部は、吸収体10及びコアラップ20a, 20bの周囲に延在している。

[0062] 吸収体10、コアラップ20a, 20b、液体透過性シート30、及び、液体不透過性シート40の大小関係は、特に限定されず、吸収性物品の用途等に応じて適宜調整される。また、コアラップ20a, 20bを用いて吸収体10を保形する方法は、特に限定されず、図1に示すように複数のコアラップにより吸収体を包んでよく、1枚のコアラップにより吸収体を包んでもよい。

[0063] 吸収体は、トップシートに接着されていてもよい。吸収体のコアラップにより挟持又は被覆されている場合、少なくともコアラップとトップシートとが接着されていてよく、コアラップとトップシートとが接着されていると共にコアラップと吸収体とが接着されていてよい。吸収体の接着方法としては、ホットメルト接着剤をトップシートに対して所定間隔で幅方向にストライプ状、スパイラル状等に塗布して接着する方法；でんぷん、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、その他の水溶性高分子等の水溶性バインダーを用いて接着する方法などが挙げられる。また、吸収体が熱融着性合成繊維を含む場合、熱融着性合成繊維の熱融着によって接着する方法を採用してもよい。

[0064] 本実施形態によれば、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子、吸収体又は吸収性物品を用いた吸液方法を提供することができる。本実施形態に係る吸液方法は、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子、吸収体又は吸収性物品に吸液対象の液を接触させる工程を備える。

[0065] 本実施形態によれば、上述の吸水性樹脂粒子の製造方法により得られた吸水性樹脂粒子を用いた、吸収体の製造方法を提供することができる。本実施形態に係る吸収体の製造方法は、上述の吸水性樹脂粒子の製造方法により吸水性樹脂粒子を得る粒子製造工程を備える。本実施形態に係る吸収体の製造方法は、粒子製造工程の後に、吸水性樹脂粒子と繊維状物とを混合する工程を備えてよい。本実施形態によれば、上述の吸収体の製造方法により得られた吸収体を用いた、吸収性物品の製造方法を提供することができる。本実施形態に係る吸収性物品の製造方法は、上述の吸収体の製造方法により吸収体を得る吸収体製造工程を備える。本実施形態に係る吸収性物品の製造方法は、吸収体製造工程の後に、吸収体と吸収性物品の他の構成部材とを用いて吸収性物品を得る工程を備えてよく、当該工程では、例えば、吸収体と吸収性物品の他の構成部材とを互いに積層することにより吸収性物品を得る。

実施例

[0066] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明の内容を更に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。以下において実験操作時の温度を記載していない場合には、室温において当該実験操作を行うことができる。

[0067] <評価用粒子の作製>

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び、攪拌機（翼径5 cmの4枚傾斜パドル翼を2段有する攪拌翼）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。このセパラブルフラスコに、n-ヘプタン293 g、及び、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（分散剤、三井化学株式会社製、ハイワックス1105A）0.736 gを添加することにより混合物を得た。この混合物を攪拌しつつ80℃ま

で昇温することにより分散剤を *n*-ヘプタンに溶解させた後、混合物を 50℃まで冷却した。

[0068] 次に、内容積 300 mL のビーカーに 80.5 質量%のアクリル酸水溶液 92.0 g (アクリル酸: 1.03 モル) を入れた。続いて、外部より冷却しつつ、20.9 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 147.7 g をビーカー内に滴下することにより 75 モル%のアクリル酸を中和した。その後、ヒドロキシエチルセルロース (増粘剤、住友精化株式会社製、HEC AW-15F) 0.092 g、過硫酸カリウム (水溶性ラジカル重合開始剤) 0.0736 g (0.272 ミリモル)、及び、エチレングリコールジグリシジルエーテル (内部架橋剤) 0.010 g (0.057 ミリモル) を加えた後に溶解させることにより第 1 段目の単量体水溶液を調製した。

[0069] そして、上述の第 1 段目の単量体水溶液を上述のセパラブルフラスコに添加した後、10 分間攪拌した。その後、*n*-ヘプタン 6.62 g にショ糖ステアリン酸エステル (界面活性剤、三菱化学フーズ株式会社製、リョートーシュガーエステル S-370、HLB: 3) 0.736 g を溶解することにより得られた界面活性剤溶液をセパラブルフラスコに添加することにより反応液を得た。そして、攪拌機の回転数 550 rpm で反応液を攪拌しながら系内を窒素で十分に置換した。その後、セパラブルフラスコを 70℃の水浴に浸漬させることにより反応液を昇温し、重合反応を 60 分間進行させることにより第 1 段目の重合スラリー液を得た。

[0070] 次に、内容積 500 mL の別のビーカーに 80.5 質量%のアクリル酸水溶液 128.8 g (アクリル酸: 1.44 モル) を入れた。続いて、外部より冷却しつつ、27 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 159.0 g をビーカー内に滴下することにより 75 モル%のアクリル酸を中和した。その後、アクリル酸水溶液が入ったビーカーに、過硫酸カリウム (水溶性ラジカル重合開始剤) 0.103 g (0.381 ミリモル) と、エチレングリコールジグリシジルエーテル (内部架橋剤) 0.0116 g (0.067 ミリモル) とを加えた後に溶解させることにより第 2 段目の単量体水溶液を調製した。

- [0071] 攪拌機の回転数1000rpmで攪拌しながら上述のセパラブルフラスコ内の第1段目の重合スラリー液を25℃に冷却した後、上述の第2段目の単量体水溶液の全量を第1段目の重合スラリー液に添加することにより反応液を得た。セパラブルフラスコ内を窒素で30分間置換した後、再度、セパラブルフラスコを70℃の水浴に浸漬して反応液を昇温し、第2段目の重合反応を60分間行うことにより含水ゲル状重合体を得た。
- [0072] その後、125℃の油浴で上述の含水ゲル状重合体を昇温し、*n*-ヘプタンと水との共沸蒸留により、*n*-ヘプタンを還流しながら257.7gの水を系外へ抜き出した。次いで、表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.42g(0.507ミリモル)をセパラブルフラスコに添加した後、83℃で2時間保持することで表面架橋後の樹脂粒子の分散液を得た。
- [0073] その後、125℃の油浴で上述の表面架橋後の樹脂粒子の分散液を昇温し、*n*-ヘプタンと水との共沸蒸留により、*n*-ヘプタンを還流しながら245gの水を系外へ抜き出した。そして、*n*-ヘプタンを125℃にて蒸発させて乾燥させることによって乾燥物を得た。この乾燥物を目開き850 μ mの篩に通過させることにより、球状粒子が凝集した形態の樹脂粒子236.8gを得た。
- [0074] 以上の操作を繰り返した後、樹脂粒子を目開き250 μ mの篩で分級することにより、粒径250~850 μ mの重合体粒子(被コーティング体)を500g以上得た。
- [0075] 内容積1Lのポリビーカーにおいてポリ塩化ビニル(コーティング材、PVC、富士フィルム和光純薬株式会社製、商品名:ポリ塩化ビニル)25.0g及びテトラヒドロフラン475.0gを混合することによりコーティング液を調製した。
- [0076] 流動層造粒機(パウレック株式会社製、FD-MP-01)のコンテナに上述の重合体粒子(被コーティング体)500.0gを投入した後、コンテナの下部から40℃の温風を送風した。次に、40℃の温風で巻き上げられ

ている重合体粒子に対してコーティング液 500.0 g を噴霧した。コーティング液を一定の噴霧速度で約 90 分かけて噴霧した後、40℃の温風で 30 分間乾燥した。これにより、評価用粒子として、重合体粒子と、重合体粒子を被覆する被覆部（ポリ塩化ビニル）と、を備える吸水性樹脂粒子（被覆樹脂粒子、中位粒子径：352 μm ）503.3 g を得た。

[0077]（実施例 2）

コーティング液を、ポリメタクリル酸メチル（コーティング材、PMMA、富士フイルム和光純薬株式会社製、商品名：メタクリル酸メチルポリマー）25.0 g 及びアセトン 225.0 g の混合液に変更し、コーティング液の噴霧時間を約 45 分に変更したこと以外は実施例 1 と同様に行い、評価用粒子として、重合体粒子と、重合体粒子を被覆する被覆部（ポリメタクリル酸メチル）と、を備える吸水性樹脂粒子（被覆樹脂粒子、中位粒子径：347 μm ）を得た。

[0078]（実施例 3）

コーティング液を、ポリビニルアルコール（コーティング材、PVA、株式会社クラレ製、商品名：クラレポバール 3-98）25.0 g、イオン交換水 332.5 g 及びエタノール 142.5 g の混合液に変更したこと以外は実施例 1 と同様に行い、評価用粒子として、重合体粒子と、重合体粒子を被覆する被覆部（ポリビニルアルコール）と、を備える吸水性樹脂粒子（被覆樹脂粒子、中位粒子径：355 μm ）を得た。

[0079]（実施例 4）

コーティング液を、ポリビニルアルコール（コーティング材、PVA、株式会社クラレ製、商品名：クラレポバール 11-98）25.0 g、イオン交換水 332.5 g 及びエタノール 142.5 g の混合液に変更したこと以外は実施例 1 と同様に行い、評価用粒子として、重合体粒子と、重合体粒子を被覆する被覆部（ポリビニルアルコール）と、を備える吸水性樹脂粒子（被覆樹脂粒子、中位粒子径：340 μm ）を得た。

[0080]（実施例 5）

コーティング液を、ポリエチレンオキサイド（コーティング材、PEO、住友精化株式会社製、商品名：PEO-1）25.0g、イオン交換水487.5g及びエタノール487.5gの混合液に変更し、コーティング液の噴霧時間を約180分に変更したこと以外は実施例1と同様に行い、評価用粒子として、重合体粒子と、重合体粒子を被覆する被覆部（ポリエチレンオキサイド）と、を備える吸水性樹脂粒子（被覆樹脂粒子、中位粒子径：351 μ m）を得た。

[0081]（比較例1）

コーティング液を、でんぷん（コーティング材、ナカライテスク株式会社製、商品名：可溶性でんぷん）25.0g及びイオン交換水475.0gの混合液に変更したこと以外は実施例1と同様に行い、評価用粒子として、重合体粒子と、重合体粒子を被覆する被覆部（でんぷん）と、を備える吸水性樹脂粒子（被覆樹脂粒子、中位粒子径：366 μ m）500.2gを得た。

[0082]（比較例2）

コーティング液を、エチレン酢酸ビニル共重合体（コーティング材、p-（E-VAC）、住友精化株式会社製、商品名：セポリジョンVA407）の40質量%水分散エマルジョン62.5gをイオン交換水187.5gで希釈して得られる混合液に変更し、コーティング液の噴霧時間を約45分に変更したこと以外は実施例1と同様に行い、評価用粒子として、重合体粒子と、重合体粒子を被覆する被覆部（エチレン酢酸ビニル共重合体）と、を備える吸水性樹脂粒子（被覆樹脂粒子、中位粒子径：331 μ m）506.6gを得た。

[0083]（比較例3）

コーティング液を、ポリウレタン（コーティング材、PU、第一工業製薬株式会社製、商品名：スーパーフレックス210）の35質量%水分散エマルジョン71.4gをイオン交換水428.6gで希釈して得られる混合液に変更したこと以外は実施例1と同様に行い、評価用粒子として、重合体粒子と、重合体粒子を被覆する被覆部（ポリウレタン）と、を備える吸水性樹

脂粒子（被覆樹脂粒子、中位粒子径：341 μm ）510.1 gを得た。

[0084]（比較例4）

コーティング液を、エチレンー塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体（コーティング材、p-（E-V C-V A C）、住友化学株式会社製、商品名：スミカフレックス801HQ）の50質量%水分散エマルジョン50.0 gをイオン交換水450.0 gで希釈して得られる混合液に変更したこと以外は実施例1と同様に行い、評価用粒子として、重合体粒子と、重合体粒子を被覆する被覆部（エチレンー塩化ビニルー酢酸ビニル共重合体）と、を備える吸水性樹脂粒子（被覆樹脂粒子、中位粒子径：339 μm ）507.8 gを得た。

[0085]（比較例5）

評価用粒子として、実施例1の粒径250～850 μm の重合体粒子を用いた。

[0086] <コーティング材の破壊エネルギー>

（ポリマー膜の作製）

[実施例1]

100 mL サンプルビンにポリ塩化ビニル（富士フィルム和光純薬株式会社製、商品名：ポリ塩化ビニル）4.00 g 及びテトラヒドロフラン36.00 g を加えた後、ポリ塩化ビニルが完全に溶解するまでマグネチックスターラーで攪拌することによりポリマー溶液を作製した。

内径6.2 cm のテフロン製ビーカーにポリマー溶液を30.00 g 加えた後、アルミニウムホイルを被せて蓋をした。アルミニウムホイルに穿孔した後、熱風乾燥機（株式会社ADVANTEC製、FV-320）で40℃に加熱して、ポリマー膜の質量が3.28 g になるまで乾燥させた。

[0087] [実施例2]

100 mL サンプルビンにポリメタクリル酸メチル（富士フィルム和光純薬株式会社製、商品名：メタクリル酸メチルポリマー）4.00 g 及びアセトン36.00 g を加えた後、ポリメタクリル酸メチルが完全に溶解するま

でマグネチックスターラーで攪拌することによりポリマー溶液を作製した。

内径 6.2 cm のテフロン製ビーカーにポリマー溶液を 30.00 g 加えた後、室温で 18 時間静置した。その後、熱風乾燥機（株式会社 ADVANTEC 製、FV-320）で 40℃ に加熱して、ポリマー膜の質量が 3.39 g になるまで乾燥させた。

[0088] [実施例 3]

50 mL サンプルビンにポリビニルアルコール（株式会社クラレ製、商品名：クラレポバール 3-98）2.00 g 及びイオン交換水 18.00 g を加えた後、80℃ に加熱した湯浴に浸してポリビニルアルコールを完全に溶解させることによりポリマー溶液を作製した。

内径 6.2 cm のテフロン製ビーカーにポリマー溶液を 10.00 g 加えた後、アルミニウムホイルを被せて蓋をした。アルミニウムホイルに穿孔した後、熱風乾燥機（株式会社 ADVANTEC 製、FV-320）で 40℃ に加熱して、ポリマー膜の質量が 1.09 g になるまで乾燥させた。

[0089] [実施例 4]

50 mL サンプルビンにポリビニルアルコール（株式会社クラレ製、商品名：クラレポバール 11-98）2.00 g 及びイオン交換水 18.00 g を加えた後、80℃ に加熱した湯浴に浸してポリビニルアルコールを完全に溶解させることによりポリマー溶液を作製した。

内径 6.2 cm のテフロン製ビーカーにポリマー溶液を 10.00 g 加えた後、アルミニウムホイルを被せて蓋をした。アルミニウムホイルに穿孔した後、熱風乾燥機（株式会社 ADVANTEC 製、FV-320）で 40℃ に加熱して、ポリマー膜の質量が 1.11 g になるまで乾燥させた。

[0090] [実施例 5]

50 mL サンプルビンにポリエチレンオキサイド（住友精化株式会社製、商品名：PEO-1）2.00 g 及びイオン交換水 38.00 g を加えた後、ポリエチレンオキサイドが完全に溶解するまでマグネチックスターラーで攪拌することによりポリマー溶液を作製した。

内径 6.2 cm のテフロン製ビーカーにポリマー溶液を 20.00 g 加えた後、アルミニウムホイルを被せて蓋をした。アルミニウムホイルに穿孔した後、熱風乾燥機（株式会社 ADVANTEC 製、FV-320）で 40℃ に加熱して、ポリマー膜の質量が 1.01 g になるまで乾燥させた。

[0091] [比較例 1]

50 mL サンプルビンにでんぷん（ナカライテスク株式会社製、商品名：可溶性でんぷん）2.00 g 及びイオン交換水 18.00 g を加えた後、80℃ に加熱した湯浴に浸してでんぷんを完全に溶解させることによりポリマー溶液を作製した。

内径 6.2 cm のテフロン製ビーカーにポリマー溶液を 10.00 g 加えた後、アルミニウムホイルを被せて蓋をした。アルミニウムホイルに穿孔した後、熱風乾燥機（株式会社 ADVANTEC 製、FV-320）で 40℃ に加熱して、ポリマー膜の質量が 1.00 g になるまで乾燥させた。

[0092] [比較例 2]

内径 6.2 cm のテフロン製ビーカーにエチレン-酢酸ビニル共重合体（住友精化株式会社製、商品名：セボルジョン VA407）の 40 質量%水分散エマルジョンを 3.75 g 加えた後、アルミニウムホイルを被せて蓋をした。アルミニウムホイルに穿孔した後、熱風乾燥機（株式会社 ADVANTEC 製、FV-320）で 50℃ に加熱して、ポリマー膜の質量が 1.52 g になるまで乾燥させた。

[0093] [比較例 3]

内径 6.2 cm のテフロン製ビーカーにポリウレタン（第一工業製薬株式会社製、商品名：スーパーフレックス 210）の 35 質量%水分散エマルジョンを 4.29 g 加えた後、アルミニウムホイルを被せて蓋をした。アルミニウムホイルに穿孔した後、熱風乾燥機（株式会社 ADVANTEC 製、FV-320）で 50℃ に加熱して、ポリマー膜の質量が 1.50 g になるまで乾燥させた。

[0094] [比較例 4]

内径 6.2 cm のテフロン製ビーカーにエチレン-塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体（住友化学株式会社製、商品名：スミカフレックス 801HQ）の 50 質量%水分散エマルジョンを 7.50 g 加えた後、アルミニウムホイルを被せて蓋をした。アルミニウムホイルに穿孔した後、熱風乾燥機（株式会社 ADVANTEC 製、FV-320）で 50℃ に加熱して、ポリマー膜の質量が 3.02 g になるまで乾燥させた。

[0095] （引張試験）

ダンベルカッター（株式会社ダンベル製、SDMP-1000）を用いて、JIS K 6251-7 に準拠した寸法を有する試験片をポリマー膜から切り出した。試験片は、幅 6 mm の一端部及び他端部と、一端部及び他端部を連結する幅 2 mm の直線状の中間部（長さ：12 mm）と、を有し、試験片の全長は 35 mm であった。膜厚計（株式会社テクロック製、シックネスゲージ SM112）を用いて試験片の中間部の厚さを測定し、試験片の中間部における幅 2 mm と厚さとの積として中間部の断面積を得た。

この試験片について、卓上形精密万能試験機（株式会社島津製作所製、オートグラフ AGS-X）を用いて引張試験（JIS K 6251、治具：SCG-1kNA、引張速度：200 mm/min）を行い、下記式より応力 [MPa] 及びひずみ [%] を算出した。試験片を引張速度 200 mm/min で引っ張った際に生じる力を破断時の試験力として得た。応力及びひずみの経時的な変化をプロットすることにより、破断点までの応力-ひずみ曲線（縦軸：応力、横軸：ひずみ）を得た。応力-ひずみ曲線の積分値を破壊エネルギー [J/m³] として得た。なお、積分値を算出する際、ひずみ [%] の 1/100 の値を採用した。結果を表 1 に示す。

応力 [MPa] = 破断するまでの試験力 [N] / 試験片の中間部の断面積 [mm²]

ひずみ [%] = (破断するまでの中間部の全長 / 初期の中間部の全長 (12 mm)) × 100

[0096] <中位粒子径>

上述の評価用粒子の中位粒子径は次の手順で測定した。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 $850\mu\text{m}$ 、 $710\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 及び $150\mu\text{m}$ の篩と、受け皿とを用いて、評価用粒子5gの粒度分布を測定した。この粒度分布に関して、粒子径の大きい方から順に、篩上に残った粒子の質量を積算することにより、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した。対数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中位粒子径（ 25°C ）として得た。

[0097] <保水量>

500mLポリエチレンビーカーに収容した綿袋内に上述の評価用粒子（比較例5を除く）2.00gを入れた。次に、生理食塩水500gを綿袋内に流し込むと共に綿袋の全体を生理食塩水に浸漬させた後、綿袋の上部を輪ゴムで閉じた。その状態で30分間静置した後、遠心分離機を用いて1分間遠心分離（167G）を行った。そして、脱水した後、質量WAを測定した。綿袋に評価用粒子を入れないで同様の操作を行い、空の綿袋の質量WBを測定した。下記式より生理食塩水の保水量（ 25°C ）を算出した。結果を表1に示す。

$$\text{保水量} [\text{g/g}] = (\text{WA} - \text{WB}) / \text{評価用粒子の質量} (= 2.00\text{g})$$

[0098] <表面自由エネルギー>

縦30mm、横70mm、厚さ1mmのステンレス板に20mm×20mmの大きさの両面テープ（日東電工CSシステム株式会社製、商品名：NO.5000NS）を貼り付けた。両面テープ上に上述の評価用粒子0.2gを振りかけることにより、両面テープに評価用粒子を接着した。ステンレス板を叩いて余分な評価用粒子をふるい落とすことにより表面自由エネルギーの測定用サンプルを得た。測定用サンプルについて、接触角計（協和界面科学株式会社製、商品名：DMO-601）を用いて、イオン交換水及びホル

ムアミド（東京化成工業株式会社）に対する接触角（25℃）を測定した。接触角計に内蔵されている解析ソフトウェア（FAMAS）を用いて測定用サンプルの表面自由エネルギー [mJ/m^2]（25℃）を算出した。結果を表1に示す。

[0099] ＜吸水速度の評価＞

上述の評価用粒子0.200g（精秤値）を内径2.0cm、深さ8.0cmの亚克力シリンダーの底に層状に敷き詰めて粒子層を形成した後、粒子層の高さ H_0 を測定した。その後、生理食塩水20gを亚克力シリンダー上部から注ぎ込んだ。生理食塩水を全量入れた時点から測定を開始し、2分後の粒子層の高さ H_2 を読み取り、下記式より吸水速度（粒子層の高さの増加量、25℃）を算出した。結果を表1に示す。

$$\text{吸水速度} [\text{cm}] = H_2 - H_0$$

[0100] [表1]

	コーティング材		保水量 [g/g]	表面自由エネルギー [mJ/m^2]	吸水速度 [cm]
	種類	破壊エネルギー [J/m^3]			
実施例1	PVC	2.60×10^7	28.7	19.1	0.1
実施例2	PMMA	1.03×10^7	38.8	31.8	2.7
実施例3	PVA	2.54×10^7	38.5	22.2	3.1
実施例4	PVA	1.55×10^8	40.3	20.5	1.4
実施例5	PEO	6.48×10^6	43.6	15.4	2.6
比較例1	でんぷん	1.30×10^5	37.9	17.6	3.7
比較例2	p-(E-VAC)	1.75×10^7	37.8	13.7	4.1
比較例3	PU	1.23×10^6	26.1	25.1	3.8
比較例4	p-(E-VC-VAC)	3.47×10^6	38.7	33.6	4.2
比較例5	なし	—	—	19.1	3.5

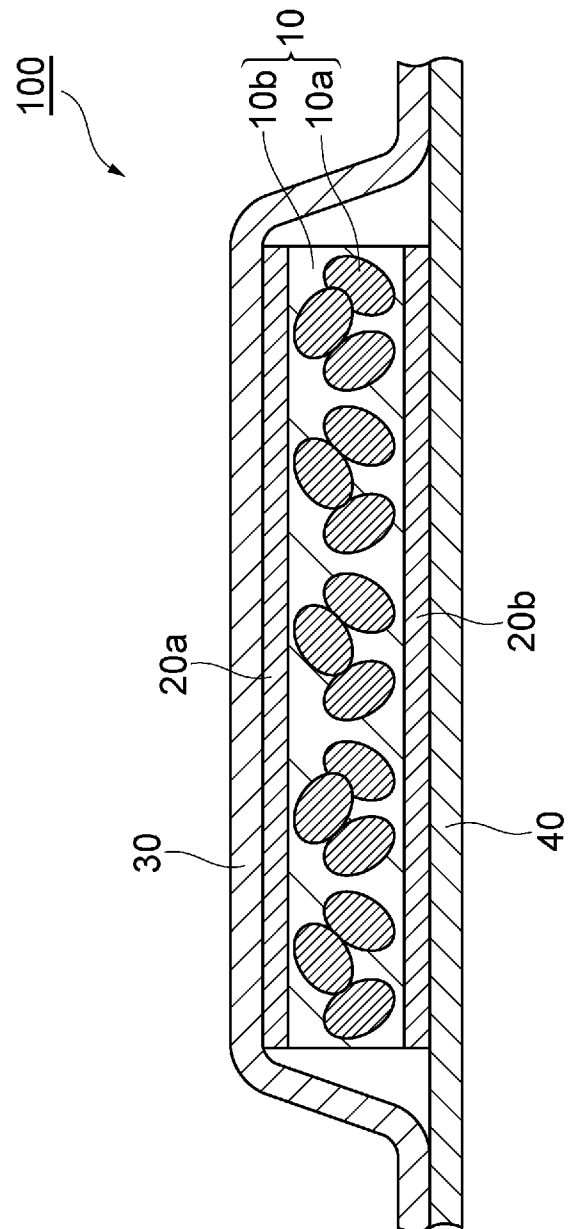
符号の説明

[0101] 10…吸収体、10a…吸水性樹脂粒子、10b…繊維層、20a、20b…コアラップ、30…液体透過性シート、40…液体不透過性シート、100…吸収性物品。

請求の範囲

- [請求項1] 重合体粒子と、当該重合体粒子の表面の少なくとも一部に配置された重合体と、を備え、
表面自由エネルギーが $14.0 \sim 33.0 \text{ mJ/m}^2$ であり、
引張速度 200 mm/min の引張試験における応力-ひずみ曲線から求められる前記重合体の破壊エネルギーが $2.00 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ 以上である、吸水性樹脂粒子。
- [請求項2] 前記破壊エネルギーが $2.00 \times 10^6 \sim 1.80 \times 10^8 \text{ J/m}^3$ である、請求項1に記載の吸水性樹脂粒子。
- [請求項3] 前記重合体粒子が、エチレン性不飽和単量体を単量体単位として有する、請求項1又は2に記載の吸水性樹脂粒子。
- [請求項4] 前記エチレン性不飽和単量体が（メタ）ア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一種を含む、請求項3に記載の吸水性樹脂粒子。
- [請求項5] 前記重合体がポリ塩化ビニルを含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の吸水性樹脂粒子。
- [請求項6] 前記重合体がポリ（メタ）アクリル酸アルキルを含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の吸水性樹脂粒子。
- [請求項7] 前記重合体がポリビニルアルコールを含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の吸水性樹脂粒子。
- [請求項8] 前記重合体がポリアルキレンオキサイドを含む、請求項1～7のいずれか一項に記載の吸水性樹脂粒子。
- [請求項9] 請求項1～8のいずれか一項に記載の吸水性樹脂粒子を含有する、吸収体。
- [請求項10] 請求項9に記載の吸収体を備える、吸収性物品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/043854

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08J 3/12**(2006.01)i; **A61F 13/53**(2006.01)i

FI: C08J3/12 Z; A61F13/53 300

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)

C08J3/00-3/28; C08J99/00; A61F13/53

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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	JP 11-347403 A (SANYO CHEM IND LTD) 21 December 1999 (1999-12-21) claims, paragraphs [0004], [0020]-[0024], examples	1-4, 7, 9-10
A		5-6, 8
A	JP 2014-198853 A (EVONIK CORPORATION) 23 October 2014 (2014-10-23) entire text, all drawings	1-10
A	WO 2011/136301 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 03 November 2011 (2011-11-03) entire text, all drawings	1-10
A	JP 2007-77393 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 29 March 2007 (2007-03-29) entire text, all drawings	1-10

☐ 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 January 2022

Date of mailing of the international search report

08 February 2022

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/043854

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	11-347403	A	21 December 1999	(Family: none)	
JP	2014-198853	A	23 October 2014	US 2008/0234420 A1 claims, examples, figures	
				EP 2137240 A1	
				CN 101679648 A	
				TW 200906923 A	
WO	2011/136301	A1	03 November 2011	US 2013/0102750 A1 claims, examples, figures	
				EP 2565219 A1	
JP	2007-77393	A	29 March 2007	US 2007/0041796 A1 claims, examples, figures	
				EP 1754725 A2	
				CN 1916032 A	
				TW 200712101 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/12(2006.01)i; A61F 13/53(2006.01)i FI: C08J3/12 Z; A61F13/53 300														
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; C08J99/00; A61F13/53														
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>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022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	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2022年													
日本国実用新案登録公報	1996-2022年													
日本国登録実用新案公報	1994-2022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												
X	JP 11-347403 A（三洋化成工業株式会社）21.12.1999（1999-12-21） [特許請求の範囲]、[0004]、[0020] - [0024]、実施例	1-4, 7, 9-10												
A		5-6, 8												
A	JP 2014-198853 A（エボニック コーポレーション）23.10.2014（2014-10-23） 全文、全図	1-10												
A	WO 2011/136301 A1（株式会社日本触媒）03.11.2011（2011-11-03） 全文、全図	1-10												
A	JP 2007-77393 A（株式会社日本触媒）29.03.2007（2007-03-29） 全文、全図	1-10												
☐ 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 27.01.2022	国際調査報告の発送日 08.02.2022													
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） 石塚 寛和 4F 1203 電話番号 03-3581-1101 内線 3474													

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/JP2021/043854

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	11-347403	A	21.12.1999	(ファミリーなし)	
JP	2014-198853	A	23.10.2014	US 2008/0234420 A1	
				Claims, Examples, Figures	
				EP 2137240 A1	
				CN 101679648 A	
				TW 200906923 A	
WO	2011/136301	A1	03.11.2011	US 2013/0102750 A1	
				Claims, Examples, Figures	
				EP 2565219 A1	
JP	2007-77393	A	29.03.2007	US 2007/0041796 A1	
				Claims, Examples, Figures	
				EP 1754725 A2	
				CN 1916032 A	
				TW 200712101 A	