

(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12月8日(08.12.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/255300 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 20/06 (2006.01) *A61F 13/53* (2006.01)
C08F 2/18 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01)
A61F 13/15 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/021925
- (22) 国際出願日: 2022年5月30日(30.05.2022)
- (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 2021-091473 2021年5月31日(31.05.2021) 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 3 4 6 番地の 1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: 小暮 直貴(KOGURE, Naoki); 〒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: 田中 順也, 外(TANAKA, Junya et al.); 〒5300005 大阪府大阪市北区中之島 6 - 2 - 4 0 中之島インテス 2 1 階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, 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.

(54) **Title:** METHOD FOR PRODUCING WATER-ABSORBING RESIN, WATER-ABSORBING RESIN, ABSORBER, AND ABSORBENT ARTICLE

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂の製造方法、吸水性樹脂、吸収体及び吸収性物品

(57) **Abstract:** Provided is a method for producing a water-absorbing resin having increased water holding capacity, water absorption capacity under load, and DW without pressure. This method for producing a water-absorbing resin produces the same by subjecting a water-soluble ethylenically unsaturated monomer to reverse phase suspension polymerization in a hydrocarbon dispersion medium, the method including: a polymerization step for mixing an aqueous solution containing the water-soluble ethylenically unsaturated monomer, the hydrocarbon dispersion medium, a polymerization initiator, a dispersion stabilizer and an internal crosslinking agent; and a post-crosslinking step in which the polymer obtained in the polymerization step is post-crosslinked. The polymerization initiator includes an azo compound and a peroxide. The water-soluble ethylenically unsaturated monomer contains 70-100 mol% of acrylic acid and salts thereof. The concentration of the water-soluble ethylenically unsaturated monomer in the aqueous solution containing the water-soluble ethylenically unsaturated monomer is 40 mass% or more. The molar ratio of the internal crosslinking agent relative to the azo compound (internal crosslinking agent/azo compound) is 0.05-0.10.

(57) 要約: 保水量、荷重下での吸水量、及び無加圧 DW を高めた吸水性樹脂の製造方法を提供する。水溶性エチレン性不飽和単量体を炭化水素分散媒中で逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造する方法であって、前記水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液と、前記炭化水素分散媒と、重合開始剤と、分散安定剤と、内部架橋剤とを混合する重合工程と、前記重合工程で得られた重合体を後架橋する後架橋工程と、を備えており、前記重合開始剤は、アゾ系化合物及び過酸化物を含み、前記水溶性エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸及びその塩の含有率が、70モル%以上100モル%以下であり、前記水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液中の前記水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度が、40質量%以上であり、前記アゾ系化合物に対する前記内部架橋剤のモル比(前記内部架橋剤/前記アゾ系化合物)が、0.05以上0.10以下である、吸水性樹脂の製造方法。

(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))

明 細 書

発明の名称：

吸水性樹脂の製造方法、吸水性樹脂、吸収体及び吸収性物品

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂の製造方法、吸水性樹脂、吸収体及び吸収性物品に関し、より詳しくは、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁用パッド等の衛生材料に好適に用いられる吸収体を構成する吸水性樹脂の製造方法、吸水性樹脂、当該吸水性樹脂を用いた吸収体、及び吸収性物品に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂は、近年、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁用パッド等の衛生材料の分野に広く使用されている。

[0003] このような吸水性樹脂としては、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体の架橋物、より具体的には、ポリアクリル酸部分中和物の重合体の架橋物が、優れた吸水能を有するとともに、その原料であるアクリル酸の工業的な入手が容易であるため、品質が一定で且つ安価に製造でき、しかも腐敗や劣化がおこりにくい等の数々の利点を有することから、好ましい吸水性樹脂であるとされている（例えば特許文献1参照）。

[0004] 紙オムツ、生理用ナプキン、失禁用パッド等の吸収性物品は、主として中心部に配された、身体から排泄される尿、経血等の体液を吸収、保持する吸収体と、身体に接する側に配された液体透過性の表面シート（トップシート）と、身体と接する反対側に配された液体不透過性の裏面シート（バックシート）から構成されている。また、吸収体は、通常、パルプ等の親水性繊維と吸水性樹脂とから構成されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開平3－227301号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0006] このような吸収性物品において、吸収体に含まれる吸水性樹脂には高い保水量が求められている。吸水性樹脂の保水量を高めることで、吸収体に一度吸収された液体が逆戻りする現象（すなわち、吸収体からの液の戻り現象であり、吸収体を手で触ったときに不快な濡れとして感じる）を改善できる。
- [0007] また、吸収性物品における吸水性樹脂の特性として、荷重下での吸水量が高い吸水性樹脂は、吸収性物品内部において吸水性樹脂に圧力が加わった状況でも高い吸水量を備えることから好ましいとされ、無加圧DWが高い吸水性樹脂は、その吸水性樹脂が用いられた吸収性物品が傾斜した状況でも素早く吸水できる（すなわち、流れる液体を素早く吸収できる）ということから好ましいとされている。
- [0008] しかしながら、従来、吸水性樹脂において、保水量を高めた場合、荷重下での吸水量、及び無加圧DWは低下することが知られている。そして、高保水量の特性を備える吸水性樹脂を含む吸収性物品の使用時において、吸水性樹脂の無加圧DWが低いと、吸収性物品の吸収面が傾斜している場合に、繰り返し排泄される液体が十分に吸収されずに、吸水性樹脂の保水量が高いにもかかわらず、液が吸収性物品の外に漏れ出すという不具合が生じることがある。
- [0009] このような状況下、本発明は、保水量、荷重下での吸水量、及び無加圧DWを高めた吸水性樹脂の製造方法を提供することを主な目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 本発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討した。その結果、水溶性エチレン性不飽和単量体を炭化水素分散媒中で逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造する方法において、所定の重合工程及び後架橋工程を備え、重合開始剤としてアゾ系化合物及び過酸化物を併用した上で、さらに、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液中の水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度を従来よりも高めつつ、アゾ系化合物に対する内部架橋剤のモル比を所定範囲内に設定することにより、保水量、荷重下での吸水量、及び無加圧DWを

高めた吸水性樹脂が得られることを見出した。本発明は、このような知見に基づき、さらに鋭意検討を重ねて完成した発明である。

[0011] すなわち、本発明は、下記の構成を備える発明を提供する。

項 1. 水溶性エチレン性不飽和単量体を炭化水素分散媒中で逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造する方法であって、

前記水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液と、前記炭化水素分散媒と、重合開始剤と、分散安定剤と、内部架橋剤とを混合する重合工程と、

前記重合工程で得られた重合体を後架橋する後架橋工程と、
を備えており、

前記重合開始剤は、アゾ系化合物及び過酸化物を含み、

前記水溶性エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸及びその塩の含有率が、70モル%以上100モル%以下であり、

前記水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液中の前記水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度が、40質量%以上であり、

前記アゾ系化合物に対する前記内部架橋剤のモル比（前記内部架橋剤／前記アゾ系化合物）が、0.05以上0.10以下である、吸水性樹脂の製造方法。

項 2. 前記アゾ系化合物に対する前記過酸化物のモル比（前記過酸化物／前記アゾ系化合物）が、0.1以上1.0以下である、項 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

項 3. 前記後架橋工程において、前記水溶性エチレン性不飽和単量体に対する後架橋剤のモル比（前記後架橋剤／前記水溶性エチレン性不飽和単量体）が、0.00001以上0.001以下である、項 1 又は 2 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

項 4. 前記吸水性樹脂は、以下の（A）～（C）の特性を有する、項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

（A）生理食塩水保水量と 4.14 kPa 荷重下での吸水量の合計値が、60 以上である。

(B) 生理食塩水保水量と無加圧DWの5分値の合計値が、90以上である。

(C) 生理食塩水保水量が、44 g/g以上70 g/g以下である。

項5. 水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体の架橋物である、吸水性樹脂であって、

前記水溶性エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸及びその塩の含有率が、70モル%以上100モル%以下であり、

前記吸水性樹脂は、以下の(A)および(B)の特性を有する、吸水性樹脂。

(A) 生理食塩水保水量と4.14 kPa荷重下での吸水量の合計値が、60以上である。

(B) 生理食塩水保水量と無加圧DWの5分値の合計値が、90以上である。

項6. 生理食塩水保水量が、44 g/g以上70 g/g以下である、項5記載の吸水性樹脂。

項7. 項5又は6に記載の吸水性樹脂を含む、吸収体。

項8. 項7に記載の吸収体を含んでなる、吸収性物品。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、保水量、荷重下での吸水量、及び無加圧DWを高めた吸水性樹脂の製造方法を提供することができる。さらに、本発明によれば、吸水性樹脂、当該吸水性樹脂を用いた吸収体及び吸収性物品を提供することもできる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]吸水性樹脂の4.14 kPa荷重下での生理食塩水吸水量の測定に用いる測定装置の模式図である。

[図2]吸水性樹脂の無加圧DWの測定に用いる測定装置の模式図である。

[図3]吸収性物品の勾配吸収試験の方法を説明するための模式図である。

発明を実施するための形態

[0014] 本明細書において、「含む」とは、「本質的にからなる」と、「からなる」をも包含する(The term "comprising" includes "consisting essentially of" and "consisting of".)。また、本明細書において、「(メタ) アクリル」とは「アクリル又はメタクリル」を意味し、「(メタ) アクリレート」とは「アクリレート又はメタクリレート」を意味し、「(ポリ)」とは「ポリ」の接頭語がある場合とない場合を意味する。また、本明細書において、「水溶性」とは、25℃において水に5質量%以上の溶解性を示すことを意味する。

[0015] 本明細書において、「～」で結ばれた数値は、「～」の前後の数値を下限値及び上限値として含む数値範囲を意味する。複数の下限値と複数の上限値が別個に記載されている場合、任意の下限値と上限値を選択し、「～」で結ぶことができるものとする。

[0016] 1. 吸水性樹脂の製造方法

本発明の吸水性樹脂の製造方法は、水溶性エチレン性不飽和単量体を炭化水素分散媒中で逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造する方法である。本発明の吸水性樹脂の製造方法は、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液と、炭化水素分散媒と、重合開始剤と、分散安定剤と、内部架橋剤とを混合する重合工程と、重合工程で得られた重合体を後架橋する後架橋工程とを備えている。また、重合開始剤は、アゾ系化合物及び過酸化物を含む。水溶性エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸及びその塩の含有率が、70モル%以上100モル%以下である。さらに、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液中の水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度を40質量%以上とし、かつ、アゾ系化合物に対する内部架橋剤のモル比（内部架橋剤／アゾ系化合物）が、0.05以上0.10以下である。

[0017] 本発明の吸水性樹脂の製造方法は、これらの構成を備えることにより、保水量、荷重下での吸水量、及び無加圧DWを高めた吸水性樹脂を好適に製造することができる。以下、本発明の吸水性樹脂について詳述する。

[0018] <重合工程>

重合工程においては、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液と、炭化水素分散媒と、重合開始剤と、分散安定剤と、内部架橋剤とを混合する。前記の通り、本発明の吸水性樹脂の製造方法では、重合工程において、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液中の水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度を40質量%以上という高濃度に設定し、さらに、重合開始剤のうちのアゾ系化合物と、内部架橋剤のモル比（内部架橋剤／アゾ系化合物）を0.05～0.10の範囲内に設定する。

[0019] なお、後述の通り、本発明において、2段以上の多段で逆相懸濁重合を行う重合工程を採用する場合には、少なくとも1段目の重合工程において、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液中の水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度を40質量%以上という高濃度に設定し、さらに、重合開始剤のうちのアゾ系化合物と、内部架橋剤のモル比（内部架橋剤／アゾ系化合物）を0.05～0.10の範囲内に設定することが好ましく、2段目以降の各段における逆相懸濁重合においても、これらの設定とすることがさらに好ましい。

[0020] [水溶性エチレン性不飽和単量体]

水溶性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸及びその塩；2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸及びその塩；（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の非イオン性単量体；N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体及びその4級化物等が挙げられる。これらの水溶性エチレン性不飽和単量体の中でも、工業的に入手が容易であること等の観点から、（メタ）アクリル酸又はその塩、（メタ）アクリルアミド、N，N-ジメチルアクリルアミドが好ましく、（メタ）アクリル酸及びその塩がより好ましい。なお、これらの水溶性エチ

レン性不飽和単量体は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0021] これらの中でも、アクリル酸及びその塩が吸水性樹脂の原材料として広く用いられており、これらアクリル酸及び／又はその塩に、上述の他の水溶性エチレン性不飽和単量体を共重合させて用いる場合もある。本発明において、水溶性エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸及びその塩の含有率が、70～100モル%である。すなわち、総水溶性エチレン性不飽和単量体に占めるアクリル酸及びその塩の割合は、70～100モル%である。

[0022] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、水溶液の状態で炭化水素分散媒中に分散されて、逆相懸濁重合に供される。本発明においては、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液中の水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度をこのような高濃度に設定することを特徴の1つとしている。水溶液における水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度としては、40質量%以上であればよく、42質量%以上であることが好ましく、44質量%以上であることがより好ましい。なお、水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度の上限については飽和濃度以下とすることが好ましく、55質量%以下であることがより好ましく、50質量%以下であることがさらに好ましく、46質量%以下であることがよりさらに好ましい。

[0023] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、必要に応じてその酸基（アクリル酸の酸基）が予めアルカリ性中和剤により中和されたものを用いてもよい。このようなアルカリ性中和剤としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩；アンモニア等が挙げられる。また、これらのアルカリ性中和剤は、中和操作を簡便にするために水溶液の状態にして用いてもよい。なお、上述したアルカリ性中和剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0024] アルカリ性中和剤による水溶性エチレン性不飽和単量体の中和度としては、水溶性エチレン性不飽和単量体が有する全ての酸基に対する中和度として

、10～100モル%であることが好ましく、30～90モル%であることがより好ましく、40～85モル%であることがさらに好ましく、50～80モル%であることがよりさらに好ましい。

[0025] [重合開始剤]

重合工程で混合される重合開始剤は、アゾ系化合物及び過酸化物を含む。これらは、ラジカル重合開始剤である。

[0026] 過酸化物としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類、メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート、過酸化水素等の過酸化物類が挙げられる。これらの過酸化物の中でも、入手が容易で取り扱いやすいという観点から、好ましくは、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムが挙げられる。

[0027] また、アゾ系化合物としては、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 2塩酸塩、2, 2'-アゾビス〔2-(*N*-フェニルアミジノ)プロパン〕2塩酸塩、2, 2'-アゾビス〔2-(*N*-アリルアミジノ)プロパン〕2塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン} 2塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-メチル-*N*-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、2, 2'-アゾビス〔2-メチル-*N*-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド〕、4, 4'-アゾビス(4-シアノ吉草酸)等を挙げることができる。これらのアゾ系化合物の中でも、入手が容易で取り扱いやすいという観点から、好ましくは、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン) 2塩酸塩が挙げられる。

[0028] なお、重合開始剤は、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、及びL-アスコルビン酸等の還元剤と併用して、レドックス重合開始剤として用いることもできる。

[0029] 本発明の効果をより一層好適に発揮する観点から、アゾ系化合物に対する過酸化物のモル比（過酸化物／アゾ系化合物）は、好ましくは0.1～1.0の範囲、より好ましくは0.2～0.8の範囲、さらに好ましくは0.3～0.6の範囲である。

[0030] 重合開始剤の総使用量としては、例えば、水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して0.00005～0.01モルが挙げられる。このような使用量を充足することにより、急激な重合反応が起こるのを回避し、且つ重合反応を適切な時間で完了させることができる。

[0031] [内部架橋剤]

内部架橋剤としては、使用する水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体を架橋できるものが挙げられ、例えば、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、（ポリ）グリセリン等のジオール、トリオール等のポリオール類と（メタ）アクリル酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和酸とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；N,N-メチレンビスアクリルアミド等のビスアクリルアミド類；ポリエポキシドと（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるジ（メタ）アクリル酸エステル類又はトリ（メタ）アクリル酸エステル類；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のポリイソシアネートと（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ（メタ）アクリル酸カルバミルエステル類；アリル化澱粉、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、N,N',N''-トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン等の重合性不飽和基を2個以上有する化合物；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）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等のジグリシジル化合物、トリグリシジル化合物等のポリグリシジル化合物；エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロルヒドリン等のエピハロヒドリン化合物；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のイソシアネート化合物等の反応性官能基を

2個以上有する化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノール等のオキセタン化合物等が挙げられる。これらの内部架橋剤の中でも、不飽和ポリエステル類、又はポリグリシジル化合物を用いることが好ましく、ジグリシジルエーテル化合物を用いることがより好ましく、（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を用いることが好ましい。これらの内部架橋剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0032] 本発明において、アゾ系化合物に対する内部架橋剤のモル比（内部架橋剤／アゾ系化合物）は、0.05～0.10の範囲に設定する。本発明の効果をより一層好適に発揮する観点から、当該モル比は、好ましくは0.055～0.095の範囲、より好ましくは0.06～0.09の範囲、さらに好ましくは0.065～0.085の範囲である。

[0033] また、内部架橋剤の使用量としては、水溶性エチレン性不飽和単量体1モルに対して、0.02モル以下であることが好ましく、0.000001～0.01モルであることがより好ましく、0.00001～0.005モルであることがさらに好ましく、0.00005～0.002モルであることがよりさらに好ましい。

[0034] [炭化水素分散媒]

炭化水素分散媒としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2,3-ジメチルペンタン、3-エチルペンタン、*n*-オクタン等の炭素数6～8の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、*trans*-1,2-ジメチルシクロペンタン、*cis*-1,3-ジメチルシクロペンタン、*trans*-1,3-ジメチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。

。これらの炭化水素分散媒の中でも、特に、工業的に入手が容易であり、品質が安定しており且つ安価である点で、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンが好適に用いられる。これらの炭化水素分散媒は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。なお、炭化水素分散媒の混合物の例としては、エクソールヘプタン（エクソンモービル社製：ヘプタン及びその異性体の炭化水素75～85質量%含有）等の市販品を用いても好適な結果を得ることができる。

[0035] 炭化水素分散媒の使用量としては、水溶性エチレン性不飽和単量体を均一に分散し、重合温度の制御を容易にする観点から、第1段目の水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、100～1500質量部であることが好ましく、200～1400質量部であることがより好ましい。なお、後述するが、逆相懸濁重合は、1段（単段）もしくは2段以上の多段で行われ、上述した第1段目の重合とは、単段重合もしくは多段重合における1段目の重合反応を意味する（以下も同様）。

[0036] [分散安定剤]

（界面活性剤）

逆相懸濁重合では、水溶性エチレン性不飽和単量体の炭化水素分散媒中での分散安定性を向上させるために、分散安定剤を用いる。その分散安定剤としては、界面活性剤を用いることができる。

[0037] 界面活性剤としては、例えば、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピルアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸

エステル、アルキルグルコシド、N-アルキルグルコンアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルのリン酸エステル等を用いることができる。これらの界面活性剤の中でも、特に、単量体の分散安定性の面から、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルを用いることが好ましい。これらの界面活性剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0038] 界面活性剤の使用量としては、第1段目の水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量部であることが好ましく、0.3～20質量部であることがより好ましい。

[0039] (高分子系分散剤)

また、逆相懸濁重合で用いられる分散安定剤としては、上述した界面活性剤と共に、高分子系分散剤を併せて用いてもよい。

[0040] 高分子系分散剤としては、例えば、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸変性EPDM（エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー）、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・ブタジエン共重合体、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、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、酸化型エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。これらの高分子系分散剤の中でも、特に、単量体の分散安定性の面から、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、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、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、酸化型エチレン・プロピレン共重合体を用いることが好ましい。これらの高分子系分散剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0041] 高分子系分散剤の使用量としては、第1段目の水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、0.1～30質量部であることが好ましく、0.3～20質量部であることがより好ましい。

[0042] [その他の成分]

吸水性樹脂の製造方法において、所望によりその他の成分を、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液に添加して逆相懸濁重合を行うようにしてもよい。その他の成分としては、増粘剤、連鎖移動剤等の各種の添加剤を添加することができる。

[0043] 一例として、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液に対して増粘剤を添加して逆相懸濁重合を行うことができる。このように増粘剤を添加して水溶液粘度を調整することによって、逆相懸濁重合において得られる中位粒子径を制御することが可能である。

[0044] 増粘剤としては、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸（部分）中和物、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等を用いることができる。なお、重合時の攪拌速度が同じであれば、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の粘度が高いほど得られる粒子の一次粒子及び／又は二次粒子は大きくなる傾向にある。

[0045] [逆相懸濁重合]

逆相懸濁重合を行うにあたっては、例えば、分散安定剤の存在下に、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む単量体水溶液を、炭化水素分散媒に分散させる。このとき、重合反応を開始する前であれば、分散安定剤（界面活性剤

や高分子系分散剤)の添加時期は、単量体水溶液添加の前後どちらであってもよい。

[0046] その中でも、得られる吸水性樹脂に残存する炭化水素分散媒量を低減しやすいという観点から、高分子系分散剤を分散させた炭化水素分散媒に、単量体水溶液を分散させた後に、さらに界面活性剤を分散させてから重合を行うことが好ましい。

[0047] このような逆相懸濁重合を、1段もしくは2段以上の多段で行うことが可能である。また、生産性を高める観点から2～3段で行うことが好ましい。

[0048] 2段以上の多段で逆相懸濁重合を行う場合には、1段目の逆相懸濁重合を行った後、1段目の重合反応で得られた反応混合物に水溶性エチレン性不飽和単量体を添加して混合し、1段目と同様の方法で2段目以降の逆相懸濁重合を行えばよい。2段目以降の各段における逆相懸濁重合では、水溶性エチレン性不飽和単量体の他に、重合開始剤と、必要に応じて、内部架橋剤とを、2段目以降の各段における逆相懸濁重合の際に添加する水溶性エチレン性不飽和単量体の量を基準として、上述した水溶性エチレン性不飽和単量体に対する各成分のモル比の範囲内で添加して逆相懸濁重合を行うことができる好ましい。なお、水溶性エチレン性不飽和単量体の量と、水溶性エチレン性不飽和単量体に対する重合開始剤、内部架橋剤等の比率は、前記範囲内であれば、1段目と2段目以降の各段とが、同じであっても、異なってもよい。

[0049] また、2段以上の多段で逆相懸濁重合を行う重合工程を採用する場合には、少なくとも1段目の重合工程において、水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液中の水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度を40質量%以上とし、重合開始剤のうちのアゾ系化合物と、内部架橋剤のモル比(内部架橋剤/アゾ系化合物)を0.05～0.10の範囲内に設定することが好ましく、2段目以降の各段における逆相懸濁重合においても、これらの範囲内の設定とすることがさらに好ましい。なお、水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度、および重合開始剤のモル比(内部架橋剤/アゾ系化合物)は、前記範囲内

であれば、1段目と2段目以降の各段とが、同じであっても、異なってもよい。

[0050] 重合反応の反応温度としては、重合を迅速に進行させ、重合時間を短くすることにより、経済性を高めるとともに、容易に重合熱を除去して円滑に反応を行わせる観点から、20～110℃であることが好ましく、40～90℃であることがより好ましい。

[0051] <後架橋工程>

後架橋工程は、重合工程において、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合して得られた重合体（内部架橋構造を有する含水ゲル状物）を後架橋する工程である。本発明の吸水性樹脂は、重合工程で得られた重合体と後架橋剤とを混合して、重合体を架橋すること（後架橋反応）で得られる。この後架橋反応は、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合後以降に後架橋剤の存在下に行う。このような後架橋反応を施すことによって、保水量、荷重下での吸水量、無加圧DW等の諸性能を高めた吸水性樹脂を得ることができる。

[0052] 本発明の効果をより一層好適に発揮する観点から、後架橋工程において、水溶性エチレン性不飽和単量体に対する後架橋剤のモル比（後架橋剤／水溶性エチレン性不飽和単量体）は、好ましくは0.00001～0.001の範囲、より好ましくは0.00005～0.0005の範囲、さらに好ましくは0.0001～0.0003の範囲である。

[0053] 後架橋剤としては、反応性官能基を2個以上有する化合物を挙げることができる。例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等のポリオール類；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物；エピクロールヒドリン、エピブロムヒドリ

ン、 α -メチルエピクロルヒドリン等のハロエポキシ化合物；2，4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノール等のオキセタン化合物；1，2-エチレンビスオキサゾリン等のオキサゾリン化合物；エチレンカーボネート等のカーボネート化合物；ビス[N，N-ジ（ β -ヒドロキシエチル）]アジプアミド等のヒドロキシアルキルアミド化合物が挙げられる。これらの後架橋剤の中でも、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（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が好ましい。これらの後架橋剤は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0054] 後架橋剤の使用量としては、重合に使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総量1モルに対して、0.00001～0.01モルであることが好ましく、0.00005～0.005モルであることがより好ましく、0.0001～0.002モルであることがさらに好ましい。

[0055] 後架橋剤の添加方法としては、後架橋剤をそのまま添加しても、水溶液として添加してもよいが、必要に応じて、溶媒として親水性有機溶媒を用いた溶液として添加してもよい。親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール等の低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；N，N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これら親水性有機溶媒は、単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ、又は水との混合溶媒として用いてもよい。

[0056] 後架橋剤の添加時期としては、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合後であればよく、水溶性エチレン性不飽和単量体 100 質量部に対して、1～400 質量部の範囲の水分存在下に添加することが好ましく、5～200 質量部の範囲の水分存在下に添加することがより好ましく、10～100 質量部の範囲の水分存在下に添加することがさらに好ましく、20～60 質量部の範囲の水分存在下に添加することがよりさらに好ましい。なお、水分の量は、反応系に含まれる水分と後架橋剤を添加する際に必要に応じて用いられる水分との合計量を意味する。

[0057] 後架橋反応における反応温度としては、50～250℃であることが好ましく、60～180℃であることがより好ましく、60～140℃であることがさらに好ましく、70～120℃であることがよりさらに好ましい。また、後架橋反応の反応時間としては、1～300 分間であることが好ましく、5～200 分間であることがより好ましい。

[0058] <乾燥工程>

上述した逆相懸濁重合を行った後、熱等のエネルギーを外部から加えることで、水、炭化水素分散媒等を蒸留により除去する乾燥工程を含んでもよい。逆相懸濁重合後の含水ゲルから脱水を行う場合、炭化水素分散媒中に含水ゲルが分散している系を加熱することで、水と炭化水素分散媒を共沸蒸留により系外に一旦留去する。このとき、留去した炭化水素分散媒のみを系内へ返送すると、連続的な共沸蒸留が可能となる。その場合、乾燥中の系内の温度が、炭化水素分散媒との共沸温度以下に維持されるため、樹脂が劣化しにくい等の観点から好ましい。引き続き、水及び炭化水素分散媒を留去することにより、吸水性樹脂が得られる。この重合後における乾燥工程の処理条件を制御して脱水量を調整することにより、得られる吸水性樹脂の諸性能を制御することが可能である。

[0059] 乾燥工程では、蒸留による乾燥処理を常圧下で行ってもよく、減圧下で行ってもよい。また、乾燥効率を高める観点から、窒素等の気流下で行ってもよい。乾燥処理を常圧下で行う場合においては、乾燥温度としては、70～

250℃であることが好ましく、80～180℃であることがより好ましく、80～140℃であることがさらに好ましく、90～130℃であることがよりさらに好ましい。また、乾燥処理を減圧下で行う場合においては、乾燥温度としては、40～160℃であることが好ましく、50～110℃であることがより好ましい。

[0060] なお、上述した後架橋剤による後架橋工程を行う場合には、その後架橋工程の終了後に、上述した蒸留による乾燥工程を行うようにする。または、後架橋工程と乾燥工程とを同時に行うようにしてもよい。

[0061] 本発明の吸水性樹脂は、目的に応じた添加剤を含んでいてもよい。このような添加剤としては、無機粉末、界面活性剤、酸化剤、還元剤、金属キレート剤、ラジカル連鎖禁止剤、酸化防止剤、抗菌剤等が挙げられる。例えば、吸水性樹脂100質量部に対し、無機粉末として0.05～5質量部の非晶質シリカを添加することで、吸水性樹脂の流動性をさらに向上させることができる。

[0062] 2. 吸水性樹脂

本発明の吸水性樹脂の製造方法を採用することにより、例えば、以下の（A）～（C）の特性を有する吸水性樹脂を好適に製造することができる。

[0063] （A）生理食塩水保水量Xと4.14kPa荷重下での吸水量Yの合計値（X+Y）が、60以上である。

（B）生理食塩水保水量Xと無加圧DW（Demand Wettability）の5分値Zの合計値（X+Z）が、90以上である。

（C）生理食塩水保水量Xが、44g/g以上70g/g以下である。

[0064] また、本発明の吸水性樹脂の製造方法を採用することにより、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体の架橋物である吸水性樹脂であって、水溶性エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸及びその塩の含有率が、70モル%以上100モル%以下であり、以下の（A）および（B）の特性を有する吸水性樹脂を好適に製造することもできる。

（A）生理食塩水保水量Xと4.14kPa荷重下での吸水量Yの合計値（

$X + Y$) が、60以上である。

(B) 生理食塩水保水量 X と無加圧DWの5分値 Z の合計値($X + Z$) が、90以上である。

[0065] 本発明の吸水性樹脂の(A)の合計値($X + Y$)は、好ましくは62以上、より好ましくは64以上、さらに好ましくは66以上であり、また、好ましくは100以下、より好ましくは85以下、さらに好ましくは75以下である。

[0066] また、本発明の吸水性樹脂の(B)の合計値($X + Z$)は、好ましくは95以上、より好ましくは100以上、さらに好ましくは105以上であり、また、好ましくは150以下、より好ましくは130以下、さらに好ましくは120以下である。

[0067] また、本発明の吸水性樹脂の生理食塩水保水量 X は、好ましくは46 g/g以上、より好ましくは49 g/g以上、さらに好ましくは52 g/g以上であり、また、好ましくは70 g/g以下、より好ましくは65 g/g以下、さらに好ましくは60 g/g以下である。

[0068] また、本発明の吸水性樹脂の4.14 kPa荷重下での吸水量 Y は、好ましくは12 ml/g以上、より好ましくは14 ml/g以上、さらに好ましくは16 ml/g以上であり、また、好ましくは33 ml/g以下、より好ましくは27 ml/g以下、さらに好ましくは23 ml/g以下である。

[0069] また、本発明の吸水性樹脂の無加圧DWの5分値 Z は、好ましくは42 ml/g以上、より好ましくは48 ml/g以上、さらに好ましくは50 ml/g以上であり、また、好ましくは80 ml/g以下、より好ましくは70 ml/g以下、さらに好ましくは65 ml/g以下である。

[0070] また、本発明の吸水性樹脂は、勾配吸収試験によって測定される漏れ発生までの液の投入回数が、好ましくは4回以上である。当該投入回数は、例えば、7回以下である。また、漏れ発生までの液の吸収量は、好ましくは240 g以上、より好ましくは270 g以上である。また、漏れ発生までの液の吸収量は、例えば、550 g以下、520 g以下、490 g以下である。

- [0071] 吸水性樹脂の生理食塩水保水量 X 、 4.14 kPa 荷重下での吸水量 Y 、及び無加圧 $DW5$ 分値 Z の測定方法、勾配吸収試験の方法は、それぞれ、実施例に記載の通りである。
- [0072] 本発明の吸水性樹脂は、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合物を架橋したもの、すなわち水溶性エチレン性不飽和単量体に由来する構造単位を有する架橋重合体により構成されている。
- [0073] 吸水性樹脂は、様々な形状を有していてもよい。吸水性樹脂の形状としては、例えば、顆粒状、略球状、不定形破砕状、板状、繊維状、フレーク状、またはそれらの樹脂が凝集した形状等が挙げられる。吸水性樹脂は、顆粒状、略球状、不定形破砕状、繊維状、またはそれらの樹脂が凝集した形状等であることが好ましい。
- [0074] なお、吸水性樹脂は、各々が単一の粒子からなる形態のほかに、微細な粒子（一次粒子）が凝集した形態（二次粒子）であってもよい。一次粒子の形状としては、略球状、不定形破砕状、板状等が挙げられる。逆相懸濁重合によって製造される一次粒子である場合には、真球状、楕円球状等のような円滑な表面形状を有する略球状の単粒子形状が挙げられるが、このような形状の一次粒子は、表面形状が円滑であることにより、粉体としての流動性が高くなるうえ、凝集した粒子が密に充填されやすいために衝撃を受けても破壊されにくく、粒子強度が高い吸水性樹脂となる。
- [0075] 吸水性樹脂の中位粒子径は、本発明の効果をより好適に発揮する観点から、 $200\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $250\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $280\text{ }\mu\text{m}$ 以上、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以上、又は $320\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましい。また、中位粒子径は、同様の観点から、 $700\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $600\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $550\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 以下、 $450\text{ }\mu\text{m}$ 以下、又は $400\text{ }\mu\text{m}$ 以下が好ましい。すなわち、中位粒子径が $200\sim 700\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $200\sim 600\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましく、 $250\sim 500\text{ }\mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $300\sim 450\text{ }\mu\text{m}$ であることがさらに好ましく、 $320\sim 400\text{ }\mu\text{m}$ であることがよりさらに好ましい。

[0076] 吸水性樹脂の中位粒子径は、JIS標準篩を用いて測定することができ、具体的には、実施例に記載の方法により測定した値である。

[0077] 3. 吸収体、吸収性物品

本発明の吸水性樹脂は、例えば、生理用品、紙オムツ等の衛生材料に用いられる吸収体を構成するものであり、前記吸収体を含む吸収性物品に好適に用いられる。

[0078] 本発明の吸収体は、本発明の吸水性樹脂を含む。吸収体は、親水性繊維をさらに含んでもよい。吸収体の構成としては、吸水性樹脂を不織布上あるいは複数の不織布間に固定した形態のシート状構造体、吸水性樹脂と親水性繊維とを均一な組成となるように混合することによって得られた混合分散体、層状の親水性繊維の間に吸水性樹脂が挟まれたサンドイッチ構造体、吸水性樹脂と親水性繊維とをティッシュで包んだ構造体等が挙げられる。なお、吸収体には、他の成分、例えば、吸収体の形態保持性を高めるための熱融着性合成繊維、ホットメルト接着剤、接着性エマルジョン等の接着性バインダーが配合されていてもよい。

[0079] 本発明の吸収体における吸水性樹脂の目付は、 50 g/m^2 以上 400 g/m^2 以下である。本発明の効果をより好適に発揮する観点から、当該目付は、好ましくは 100 g/m^2 以上、より好ましくは 120 g/m^2 以上、さらに好ましくは 140 g/m^2 以上であり、また、好ましくは 300 g/m^2 以下、より好ましくは 250 g/m^2 以下、さらに好ましくは 200 g/m^2 以下である。

[0080] 吸収体における吸水性樹脂の含有量としては、 $5\sim 100$ 質量%であることが好ましく、 $10\sim 95$ 質量%であることがより好ましく、 $20\sim 90$ 質量%であることがさらに好ましく、 $30\sim 80$ 質量%であることがよりさらに好ましい。

[0081] 親水性繊維としては、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、ポリアミド、ポリエステル及びポリオレフィンからなる群から選ばれる少なくとも1種が挙げられる。木材か

ら得られる綿状パルプ、メカニカルパルプ、ケミカルパルプ、セミケミカルパルプ等のセルロース繊維、レーヨン、アセテート等の人工セルロース繊維、親水化処理されたポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン等の合成樹脂からなる繊維等が挙げられる。親水性繊維の平均繊維長は、通常、0.1～10mmであり、又は0.5～5mmであってよい。

[0082] 本発明の吸水性樹脂を用いた吸収体を、液体が通過し得る液体透過性シート（トップシート）と、液体が通過し得ない液体不透過性シート（バックシート）との間に保持することによって、本発明の吸収性物品とすることができる。液体透過性シートは、身体と接触する側に配され、液体不透過性シートは、身体と接する反対側に配される。

[0083] 液体透過性シートとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル等の繊維からなる、エアスルー型、スパンボンド型、ケミカルボンド型、ニードルパンチ型等の不織布及び多孔質の合成樹脂シート等が挙げられる。また、液体不透過性シートとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の樹脂からなる合成樹脂フィルム等が挙げられる。液体透過性シートは、サーマルボンド不織布、エアスルー不織布、スパンボンド不織布、及びスパンボンド／メルトブロー／スパンボンド不織布からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

[0084] 液体透過性シートの目付は、5g/m²以上100g/m²以下であることが好ましく、10g/m²以上60g/m²以下であることがより好ましい。また、液体透過性シートには、液体の拡散性を向上させるために、表面にエンボス加工や穿孔加工が施されていてもよい。前記エンボス加工や穿孔加工を施すにあたっては、公知の方法にて実施することができる。

[0085] 液体不透過性シートとしては、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、耐水性のメルトブローン不織布を高強度のスパンボンド不織布で挟んだスパンボンド／メルトブロー／スパンボンド（SMS）不織布等の不織布からなるシート、これらの合成樹脂と不織布（例えば、スパンボンド不織布、スパンレース不織布）との複合材料からな

るシートなどが挙げられる。液体不透過性シートとして、低密度ポリエチレン（LDPE）樹脂を主体とする合成樹脂からなるシートを用いることもできる。液体不透過性シートは、例えば、目付が10～50 g/m²の合成樹脂からなるシートであってよい。

[0086] 吸収性物品は、吸水性樹脂を含む吸収体と、吸収体の上下を挟むコアラップとを有する積層体、前記積層体の上表面に配置された液体透過性シート、及び前記積層体の前記液体透過性シート側とは反対側の面に配置された液体不透過性シートを有することが好ましい。

実施例

[0087] 以下に実施例及び比較例を示して本発明を詳細に説明する。但し本発明は実施例に限定されるものではない。

[0088] <吸水性樹脂の製造>

（実施例1）

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、並びに、攪拌機として、翼径5 cmの4枚傾斜パドル翼を2段で有する攪拌翼を備えた内径11 cm、2 L容の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。このフラスコに、炭化水素分散媒としてn-ヘプタン252 gをとり、高分子系分散剤として無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、ハイワックス1105A）0.736 gを添加し、攪拌しつつ80℃まで昇温して分散剤を溶解した後、50℃まで冷却した。

[0089] 一方、内容積300 mlのビーカーに、エチレン性不飽和単量体として80.5質量%のアクリル酸水溶液92.0 g（1.03モル）をとり、外部より冷却しつつ、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液102.78 gを滴下して75モル%の中和を行った後、増粘剤としてヒドロキシルエチルセルロース0.0920 g（住友精化株式会社、HEC AW-15F）、アゾ系化合物として2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩0.0920 g（0.339ミリモル）、過酸化物として過硫酸カリウム0.0276 g（0.102ミリモル）、内部架橋剤としてエチレングリコールジグ

リシジルエーテル 0.00460 g (0.0264 ミリモル) とイオン交換水 8.28 g を加えて溶解し、第 1 段目の単量体水溶液を調製した。

[0090] 調製した第 1 段目の単量体水溶液を上記セパラブルフラスコ内の反応液に添加して 10 分間攪拌した。次いで、*n*-ヘプタン 6.62 g に界面活性剤としてショ糖ステアリン酸エステル (HLB : 3、三菱化学フーズ株式会社、リョートーシュガーエステル S-370) 0.736 g を加熱溶解した界面活性剤溶液を、反応液に更に添加して、攪拌機の回転数を 600 rpm とし、攪拌しながら系内を窒素で十分に置換した。その後、フラスコを 70℃ の水浴に浸漬して昇温し、重合を 60 分間行うことにより、第 1 段目の重合スラリー液を得た。

[0091] 次に、別の内容積 500 ml のビーカーにエチレン性不飽和単量体として 80.5 質量% のアクリル酸水溶液 128.8 g (1.44 モル) をとり、外部より冷却しつつ、30 質量% の水酸化ナトリウム水溶液 143.89 g を滴下して 75 モル% の中和を行った。その後、アゾ系化合物として 2,2'-アゾビス (2-アミジノプロパン) 二塩酸塩 0.129 g (0.475 ミリモル)、過酸化物として過硫酸カリウム 0.0386 g (0.143 ミリモル)、内部架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル 0.0116 g (0.0665 ミリモル) とイオン交換水 11.2 g を加えて溶解し、第 2 段目の単量体水溶液を調製した。

[0092] 攪拌機の回転数を 1000 rpm とし、攪拌しながら、上記のセパラブルフラスコ系内を 25℃ に冷却した。次いで、上記第 2 段目の単量体水溶液の全量を、上記セパラブルフラスコ内の第 1 段目の重合スラリー液に添加して、系内を窒素で 30 分間置換した。その後、再度、フラスコを 70℃ の水浴に浸漬して昇温し、重合反応を 60 分間行った。

[0093] 第 2 段目の重合後の含水ゲル状重合体を含む反応液に、45 質量% のジエチレントリアミン 5 酢酸 5 ナトリウム水溶液 0.265 g を攪拌下で添加した。その後、125℃ に設定した油浴にフラスコを浸漬し、*n*-ヘプタンと水との共沸蒸留により、219.3 g の水を系外へ抜き出した。その後、フ

ラスコに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4.42 g (0.507ミリモル)を添加し、83℃で2時間保持した。

[0094] その後、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、重合体粒子(乾燥品)を得た。この重合体粒子を目開き850 μm の篩に通過させ、重合体粒子の質量に対して0.2質量%の非晶質シリカ(オリエンタルシリカズコーポレーション、トクシールNP-S、親水性)を重合体粒子と混合し、非晶質シリカを含む吸水性樹脂を225.1 g得た。該吸水性樹脂の中位粒子径は336 μm であった。

[0095] (実施例2)

共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を223.9 gに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、吸水性樹脂を220.2 g得た。該吸水性樹脂の中位粒子径は350 μm であった。

[0096] (実施例3)

共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を225.8 gに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、吸水性樹脂を225.3 g得た。該吸水性樹脂の中位粒子径は354 μm であった。

[0097] (実施例4)

1段目単量体水溶液に溶解させるアゾ系化合物2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の添加量を0.0460 g (0.170ミリモル)、内部架橋剤エチレングリコールジグリシジルエーテルの添加量を0.00184 g (0.0106ミリモル)、イオン交換水を9.47 gとし、共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を219.8 gに変更したこと以外は、実施例1と同様にして、吸水性樹脂を203.7 g得た。該吸水性樹脂の中位粒子径は353 μm であった。

[0098] (実施例5)

共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を221.8 gに変更したこと以外は、実施例4と同様にして、吸水性樹脂を216.4 g得た。該吸水性樹脂の中位粒子径は334 μm であった。

[0099] (比較例 1)

炭化水素分散媒として用いる *n*-ヘプタンを 293 g とし、1 段目単量体水溶液に添加するイオン交換水を 40.93 g とし、1 段目重合時の回転数を 550 rpm とし、共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を 236.0 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、吸水性樹脂を 229.0 g 得た。該吸水性樹脂の中位粒子径は 348 μm であった。

[0100] (比較例 2)

共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を 245.2 g に変更したこと以外は、比較例 1 と同様にして、吸水性樹脂を 229.0 g 得た。該吸水性樹脂の中位粒子径は 348 μm であった。

[0101] (比較例 3)

1 段目単量体水溶液に溶解させる内部架橋剤エチレングリコールジグリシジルエーテルの添加量を 0.00184 g (0.0106 ミリモル)、イオン交換水を 8.55 g とし、共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を 210.1 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、吸水性樹脂を 201.0 g 得た。該吸水性樹脂の中位粒子径は 403 μm であった。

[0102] (比較例 4)

共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を 213.7 g に変更したこと以外は、比較例 3 と同様にして、吸水性樹脂を 216.8 g 得た。該吸水性樹脂の中位粒子径は 353 μm であった。

[0103] (比較例 5)

1 段目単量体水溶液に溶解させるアゾ系化合物 2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の添加量を 0.0460 g (0.170 ミリモル)、イオン交換水を 9.20 g とし、共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を 227.2 g に変更したこと以外は、実施例 1 と同様にして、吸水性樹脂を 217 g 得た。該吸水性樹脂の中位粒子径は 403 μm であった。

[0104] (比較例 6)

炭化水素分散媒として用いる *n*-ヘプタンを 293 g とし、1 段目単量体

水溶液に溶解させる１段目単量体水溶液に溶解させるアゾ系化合物２，２′-アゾビス（２-アミジノプロパン）二塩酸塩は添加せず、過酸化物の過硫酸カリウムを０．０７３６ｇ（０．２７２ミリモル）、内部架橋剤エチレングリコールジグリシジルエーテルの添加量を０．００２７６ｇ（０．０１５８ミリモル）、イオン交換水を４０．７ｇとし、１段目重合時の回転数を５５０rpmとし、２段目単量体水溶液に溶解させるアゾ系化合物２，２′-アゾビス（２-アミジノプロパン）二塩酸塩は添加せず、過酸化物の過硫酸カリウムを０．１０３ｇ（０．３８１ミリモル）とし、イオン交換水を１０．６ｇとし、共沸蒸留により系外へ抜き出す水の量を２６６．４ｇに変更したこと以外は、実施例１と同様にして、吸水性樹脂を２２９．０ｇ得た。該吸水性樹脂の中位粒子径は３４８μmであった。

[0105] 実施例及び比較例で得られた吸水性樹脂の特性は、以下の各種試験で評価した。特に断りのない場合、測定は温度 $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50 \pm 10\%$ の環境下で実施した。以下、各評価試験方法について説明する。

[0106] <生理食塩水保水量>

吸水性樹脂２．０ｇを量り取った綿袋（メンブロード６０番、横１００mm×縦２００mm）を５００mL容のビーカー内に設置した。吸水性樹脂の入った綿袋中に０．９質量％塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）５００ｇをママコができないように一度に注ぎ込み、綿袋の上部を輪ゴムで縛り、３０分静置させることで吸水性樹脂を膨潤させた。３０分経過後の綿袋を、遠心力が１６７Gとなるよう設定した脱水機（株式会社コクサン製、品番：Ｈ－１２２）を用いて１分間脱水し、脱水後の膨潤ゲルを含んだ綿袋の質量 W_a （g）を測定した。吸水性樹脂を添加せずに同様の操作を行い、綿袋の湿潤時の空質量 W_b （g）を測定し、以下の式から生理食塩水保水量を算出した。

$$\text{生理食塩水保水量 (g/g)} = [W_a - W_b] / 2.0$$

[0107] <４．１４kPa荷重下での生理食塩水吸水量>

吸水性樹脂の荷重下（加圧下）での生理食塩水の吸水量（室温、 $25^{\circ}\text{C} \pm$

2℃)を、図1に示す測定装置Yを用いて測定した。測定装置Yは、ビュレット部61、導管62、測定台63、及び、測定台63上に置かれた測定部64から構成される。ビュレット部61は、鉛直方向に伸びるビュレット61aと、ビュレット61aの上端に配置されたゴム栓61bと、ビュレット61aの下端に配置されたコック61cと、コック61cの近傍において一端がビュレット61a内に伸びる空気導入管61dと、空気導入管61dの他端側に配置されたコック61eとを有している。導管62は、ビュレット部61と測定台63との間に取り付けられている。導管62の内径は6mmである。測定台63の中央部には、直径2mmの穴があいており、導管62が連結されている。測定部64は、円筒64a（アクリル樹脂（プレキシングラス）製）と、円筒64aの底部に接着されたナイロンメッシュ64bと、重り64cとを有している。円筒64aの内径は20mmである。ナイロンメッシュ64bの目開きは75μm（200メッシュ）である。そして、測定時にはナイロンメッシュ64b上に測定対象の吸水性樹脂65が均一に散布される。重り64cの直径は19mmであり、重り64cの質量は120gである。重り64cは、吸水性樹脂65上に置かれ、吸水性樹脂65に対して4.14kPaの荷重を加えることができる。

[0108] 測定装置Yの円筒64aの中に0.100gの吸水性樹脂65を入れた後、重り64cを載せて測定を開始した。吸水性樹脂65が吸水した生理食塩水と同容積の空気が、空気導入管より、速やかにかつスムーズにビュレット61aの内部に供給されるため、ビュレット61aの内部の生理食塩水の水位の減量が、吸水性樹脂65が吸水した生理食塩水量となる。ビュレット61aの目盛は、上から下方向に0mLから0.5mL刻みで刻印されており、生理食塩水の水位として、吸水開始前のビュレット61aの目盛りVaと、吸水開始から60分後のビュレット61aの目盛りVbとを読み取り、下記式より4.14kPa荷重下での生理食塩水吸水量を算出した。

$$4.14\text{ kPa 荷重下での生理食塩水吸水量} [\text{mL} / \text{g}] = (Vb - Va) / 0.100$$

[0109] <無加圧DW (Demand Wettability) の5分値>

吸水性樹脂の粒子の無加圧DWは、図2に示す測定装置を用いて測定した。測定は1種類の吸水性樹脂に関して5回実施し、最低値と最高値とを除いた3点の測定値の平均値を求めた。当該測定装置は、ビュレット部1、導管5、測定台13、ナイロンメッシュシート15、架台11、及びクランプ3を有する。ビュレット部1は、目盛が記載されたビュレット管21と、ビュレット管21の上部の開口を密栓するゴム栓23と、ビュレット管21の下部の先端に連結されたコック22と、ビュレット管21の下部に連結された空気導入管25及びコック24とを有する。ビュレット部1はクランプ3で固定されている。平板状の測定台13は、その中央部に形成された直径2mmの貫通孔13aを有しており、高さが可変の架台11によって支持されている。測定台13の貫通孔13aとビュレット部1のコック22とが導管5によって連結されている。導管5の内径は6mmである。

[0110] 測定は温度25℃、湿度60±10%の環境下で行なわれた。まずビュレット部1のコック22とコック24を閉め、25℃に調節された0.9質量%食塩水50をビュレット管21上部の開口からビュレット管21に入れた。食塩水の濃度0.9質量%は、食塩水の質量を基準とする濃度である。ゴム栓23でビュレット管21の開口の密栓した後、コック22及びコック24を開けた。気泡が入らないよう導管5内部を0.9質量%食塩水50で満たした。貫通孔13a内に到達した0.9質量%食塩水の水面の高さが、測定台13の上面の高さと同じになるように、測定台13の高さを調整した。調整後、ビュレット管21内の0.9質量%食塩水50の水面の高さをビュレット管21の目盛で読み取り、その位置をゼロ点(0秒時点の読み値)とした。

[0111] 測定台13上の貫通孔13aの近傍にてナイロンメッシュシート15(100mm×100mm、250メッシュ、厚さ約50μm)を敷き、その中央部に、内径30mm、高さ20mmのシリンダーを置いた。このシリンダーに、1.00gの吸水性樹脂10aを均一に散布した。その後、シリンダー

一を注意深く取り除き、ナイロンメッシュシート15の中央部に吸水性樹脂10aが円状に分散されたサンプルを得た。次いで、吸水性樹脂10aが載置されたナイロンメッシュシート15を、その中心が貫通孔13aの位置になるように、吸水性樹脂10aが散逸しない程度にすばやく移動させて、測定を開始した。空気導入管25からビュレット管21内に気泡が最初に導入された時点を吸水開始（0秒）とした。

- [0112] ビュレット管21内の0.9質量%食塩水50の減少量（すなわち、吸水性樹脂10aが吸水した0.9質量%食塩水の量）を順次読み取り、吸水性樹脂10aの吸水開始から起算して5分後の0.9質量%食塩水50の減量分 W_c （g）を読み取った。 W_c から、下記式により無加圧DWの5分値を求めた。無加圧DWは、吸水性樹脂10aの1.00g当たりの吸水量である。

$$\text{無加圧DW値 (mL/g)} = W_c / 1.00$$

- [0113] <中位粒子径の測定方法>

粒子状の吸水性樹脂10gを、連続全自動音波振動式ふるい分け測定器（ロボットシフター RPS-205、株式会社セイシン企業製）と、JIS規格の目開き $850\mu\text{m}$ 、 $710\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $425\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 及び $150\mu\text{m}$ の篩と、受け皿とを用いて篩分けした。各篩上に残った粒子の質量を全量に対する質量百分率として算出した。各篩上に残存した粒子の質量百分率を、粒子径の大きいものから順に積算し、篩の目開きと、篩上に残った粒子の質量百分率の積算値との関係に対数確率紙にプロットした。確率紙上のプロットを直線で結ぶことにより、積算質量百分率50質量%に相当する粒子径を求め、これを中位粒子径とした。

- [0114] <吸収体及び吸収性物品の作製>

実施例2～5及び比較例2および比較例6で得られた吸水性樹脂を用いて、以下の手順により吸収体及び吸収性物品を作製した。

- [0115] （実施例6）

気流型混合装置（有限会社オーテック製、パッドフォーマー）を用いて、実施例2で得られた吸水性樹脂9.6g及び粉碎パルプ9.6gを空気抄造によって均一混合することにより、12cm×32cmの大きさのシート状の吸収体を作製した。吸収体を坪量16g/m²のティッシュペーパー（コアラップ）上に配置し、吸収体上に、ティッシュペーパー（コアラップ）、をこの順で積層した。この積層体に対して、141kPaの荷重を30秒間加えた。更に、12cm×32cmの大きさの親水性エアスルー不織布（レンゴー・ノンウブン・プロダクツ、秤量21g/m²）を積層して、試験用の吸収性物品を作製した。吸収性物品において、吸水性樹脂の坪量は、250g/m²、粉碎パルプ（親水性繊維）の坪量は250g/m²であった。

[0116]（実施例7～9および比較例7、8）

吸水性樹脂を実施例3～5、比較例2および比較例6にて得られた吸水性樹脂に変更したこと以外は実施例6と同様にして、吸収性物品を作製した。

[0117] <吸収性物品の勾配吸収試験>

各吸水性物品の勾配吸収試験は、以下の手順で行った。

（試験液の調製）

イオン交換水に、下記の通りに無機塩が存在するように配合して溶解させたものに、さらに少量の青色1号を配合して試験液を調製した。

試験液組成

- ・脱イオン水 5919.6g
- ・NaCl 60.0g
- ・CaCl₂・H₂O 1.8g
- ・MgCl₂・6H₂O 3.6g
- ・食用青色1号（着色用）
- ・1%トリトンX-100 15.0g

[0118]（勾配吸収試験）

図3は、吸収性物品の傾斜時の漏れ性を評価する方法を示す模式図である。平坦な主面を有する長さ45cmの支持板（ここではアクリル樹脂板、以

下傾斜面 S 1 ともいう) を、水平面 S 0 に対して 45 ± 2 度に傾斜した状態で架台 4 1 によって固定した。温度 25 ± 2 °C の室内において、固定された支持板の傾斜面 S 1 上に、試験用の吸収性物品 1 0 0 を、その長手方向が支持板の長手方向に沿う向きで貼り付けた。次いで、吸収性物品 1 0 0 中の吸収体の中央から 8 c m 上方の位置に向けて、吸収性物品の鉛直上方に配置された滴下ロート 4 2 から、 25 ± 1 °C に調整した試験液 5 1 を滴下した。1 回あたり 8 0 m L の試験液 (密度は $1.0 \text{ g} / \text{m L}$) を、 $8 \text{ m L} / \text{秒}$ の速度で滴下した。滴下ロート 4 2 の先端と吸収性物品との距離は $10 \pm 1 \text{ m m}$ であった。1 回目の試験液投入開始から 1 0 分間隔で、同様の条件で試験液を繰り返し投入し、合計 6 回投入した。

[0119] 吸収性物品 1 0 0 に吸収されなかった試験液が支持板の下部から漏れ出た場合、漏れ出た試験液を支持板の下方に配置された金属製トレイ 4 4 内に回収した。回収された試験液の質量 (g) を天秤 4 3 によって測定し、その値を漏れ量として記録した。試験液の全投入量 ($80 \text{ m L} \times 6 \text{ 回} = 480 \text{ m L}$) から前記漏れ量を差し引くことにより、吸収量を算出した。また、傾斜時の吸収率を下記式で算出した。

傾斜時の吸収率 (%) = 吸収量 (g) / 試験液の全投入量 (g) $\times 100$
この数値が大きいほど、着用時における液体の漏れが発生し難いと判断される。

[0120]

[表1]

表 1	吸水性樹脂の製造条件		吸水性樹脂の特性			X+Y	X+Z
	重合工程で混合 される水溶液中 の単量体濃度	内部架橋剤/ アリ系開始剤	生理食塩水 保水量 X	4. 1 4 k P a 荷重下での吸水量 Y	無加圧DW の5分値 Z		
	[%]	[mol/mol]	[g/g]	[ml/g]	[ml/g]		
実施例 1	44	0.078	45	21	54	66	99
実施例 2	44	0.078	49	18	56	67	105
実施例 3	44	0.078	57	16	50	73	107
実施例 4	44	0.062	44	19	60	63	104
実施例 5	44	0.062	49	16	51	65	100
比較例 1	38	0.078	43	22	32	65	75
比較例 2	38	0.078	49	18	36	67	85
比較例 3	44	0.031	43	29	40	72	83
比較例 4	44	0.031	49	26	40	75	89
比較例 5	44	0.156	40	19	61	59	101
比較例 6	44	-	48	10	56	58	104

[0121] [表2]

表 2	使用した 吸水性樹脂	吸収性物品の 勾配吸収試験	
		吸収量	吸収率
		[g]	[%]
実施例 6	実施例 2	464	97
実施例 7	実施例 3	474	99
実施例 8	実施例 4	464	97
実施例 9	実施例 5	461	96
比較例 7	比較例 2	440	92
比較例 8	比較例 6	447	93

[0122] 表 1、表 2 の結果からわかるように、本発明によれば、保水量、荷重下での吸水量、及び無加圧DWを高めた吸水性樹脂、及びその製造方法を提供することができる。なお、本発明の吸水性樹脂を用いた場合、吸水性樹脂の使用量を低減したとしても各種性能が同等である吸収体及び吸収性物品を提供することも期待でき、製造面でのコスト削減ができる可能性がある。

符号の説明

- [0123] 1 ビュレット部
- 3 クランプ
- 5 導管
- 10 a 吸水性樹脂
- 11 架台
- 13 測定台
- 13 a 貫通孔
- 15 ナイロンメッシュシート
- 21 ビュレット管
- 22 コック
- 23 ゴム栓 24 コック
- 25 空気導入管
- 40 支持板
- 41 架台
- 42 滴下ロート
- 43 天秤
- 44 金属製トレイ
- 50 食塩水
- 51 試験液
- 61 ビュレット部
- 61 a ビュレット
- 61 b ゴム栓
- 61 c コック
- 61 d 空気導入管
- 61 e コック
- 62 導管
- 63 測定台
- 64 測定部

6 4 a 円筒

6 4 b ナイロンメッシュ

6 4 c 重り

1 0 0 吸収性物品

S₀ 水平面

S₁ 傾斜面

請求の範囲

- [請求項1] 水溶性エチレン性不飽和単量体を炭化水素分散媒中で逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造する方法であって、
- 前記水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液と、前記炭化水素分散媒と、重合開始剤と、分散安定剤と、内部架橋剤とを混合する重合工程と、
- 前記重合工程で得られた重合体を後架橋する後架橋工程と、
- を備えており、
- 前記重合開始剤は、アゾ系化合物及び過酸化物を含み、
- 前記水溶性エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸及びその塩の含有率が、70モル%以上100モル%以下であり、
- 前記水溶性エチレン性不飽和単量体を含む水溶液中の前記水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度が、40質量%以上であり、
- 前記アゾ系化合物に対する前記内部架橋剤のモル比（前記内部架橋剤／前記アゾ系化合物）が、0.05以上0.10以下である、吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項2] 前記アゾ系化合物に対する前記過酸化物のモル比（前記過酸化物／前記アゾ系化合物）が、0.1以上1.0以下である、請求項1に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項3] 前記後架橋工程において、前記水溶性エチレン性不飽和単量体に対する後架橋剤のモル比（前記後架橋剤／前記水溶性エチレン性不飽和単量体）が、0.00001以上0.001以下である、請求項1又は2に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項4] 前記吸水性樹脂は、以下の（A）～（C）の特性を有する、請求項1又は2に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- （A）生理食塩水保水量と4.14kPa荷重下での吸水量の合計値が、60以上である。
- （B）生理食塩水保水量と無加圧DWの5分値の合計値が、90以上

である。

(C) 生理食塩水保水量が、 44 g/g 以上 70 g/g 以下である。

[請求項5] 水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体の架橋物である、吸水性樹脂であって、

前記水溶性エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸及びその塩の含有率が、 $70\text{ mol\%}$ 以上 $100\text{ mol\%}$ 以下であり、

前記吸水性樹脂は、以下の (A) および (B) の特性を有する、吸水性樹脂。

(A) 生理食塩水保水量と 4.14 kPa 荷重下での吸水量の合計値が、 60 以上である。

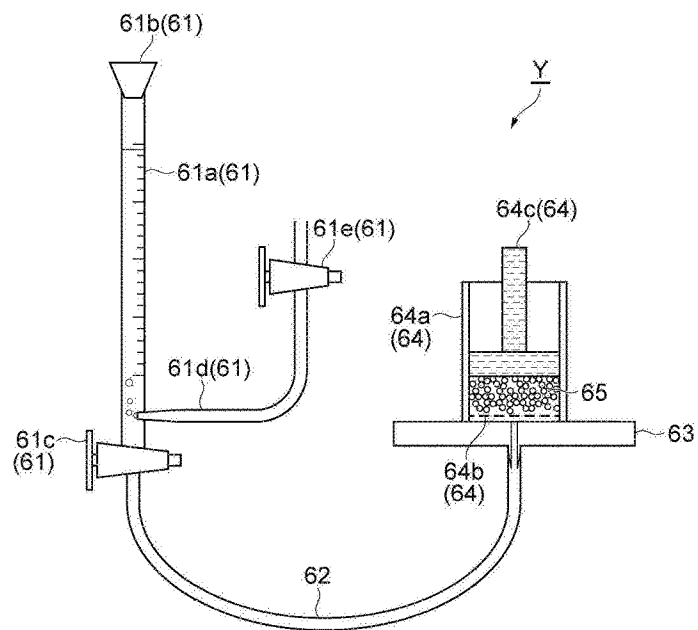
(B) 生理食塩水保水量と無加圧 DW の 5 分値の合計値が、 90 以上である。

[請求項6] 生理食塩水保水量が、 44 g/g 以上 70 g/g 以下である、請求項 5 記載の吸水性樹脂。

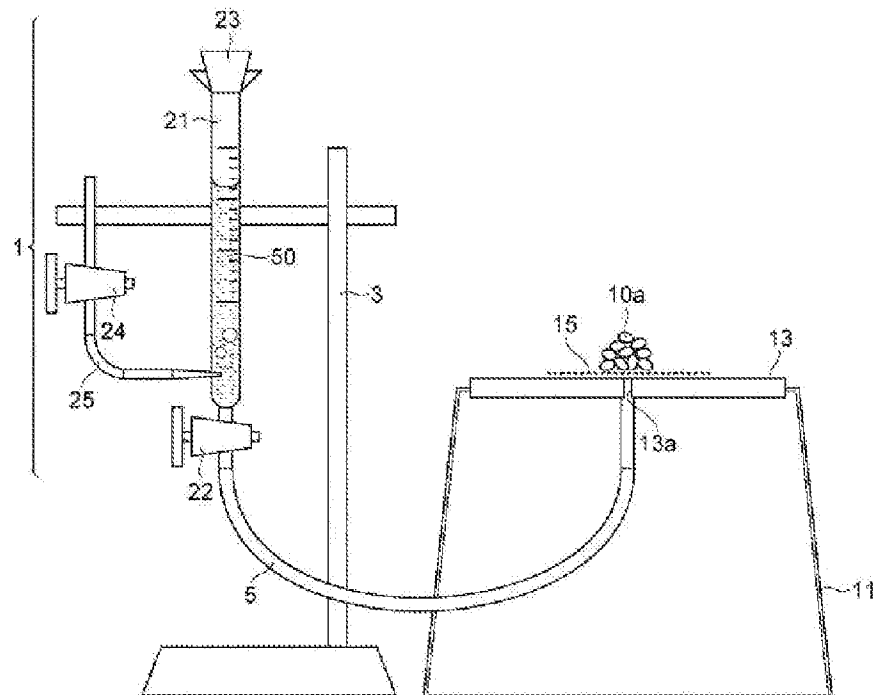
[請求項7] 請求項 5 又は 6 に記載の吸水性樹脂を含む、吸収体。

[請求項8] 請求項 7 に記載の吸収体を含んでなる、吸収性物品。

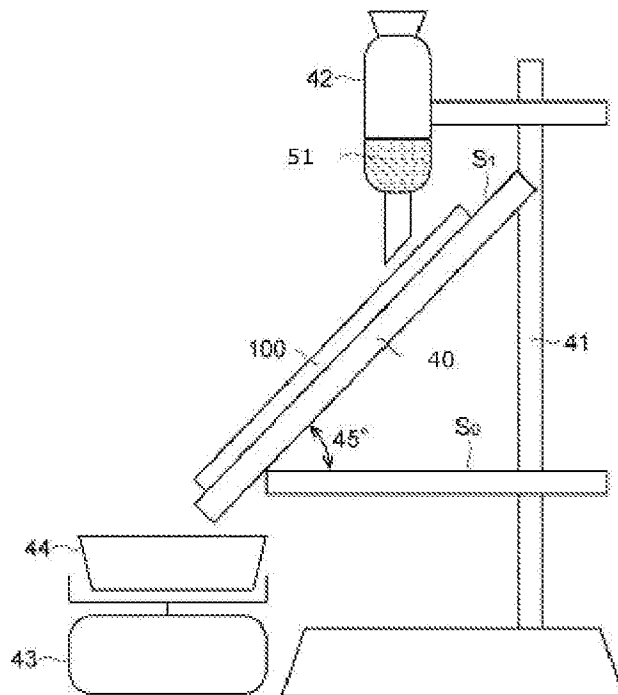
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/021925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F 20/06(2006.01)i; **C08F 2/18**(2006.01)i; **A61F 13/15**(2006.01)i; **A61F 13/53**(2006.01)i; **B01J 20/26**(2006.01)i
 FI: C08F2/18; C08F20/06; A61F13/15 320; A61F13/53 300; B01J20/26 D

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)

C08F; A61F13; B01J20/26

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 2020-121093 A (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 13 August 2020 (2020-08-13) claims, paragraphs [0022], [0023], [0025], [0028], [0037], [0038], [0042], [0043], [0051], [0052], production example 4	1-4
Y		1-4
Y	WO 2020/122219 A1 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 18 June 2020 (2020-06-18) paragraph [0065]	1-4
Y	JP 2007-99845 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) 19 April 2007 (2007-04-19) paragraph [0093]	1-4
Y	WO 2008/126793 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 23 October 2008 (2008-10-23) paragraph [0036]	1-4
A	WO 2019/074099 A1 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 18 April 2019 (2019-04-18) entire text	1-4



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

09 August 2022

Date of mailing of the international search report

16 August 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.

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

- Invention 1: Invention in claims 1-4
- Invention 2: Invention in claims 5-8

The invention in claims 5-8 does not prescribe an intent to be obtained by a preparation method in claims 1-4, and also, even in consideration of the common technical knowledge, the invention in claims 5-8 is not considered to primarily mean to be obtained by a preparation method in claim 1.

In addition, the matter common in invention 1 and invention 2 is a “water-absorbing resin which is a cross-linked product of a polymer of water-soluble ethylenically unsaturated monomers, wherein the water-soluble ethylenically unsaturated monomers have a content of acrylic acid and its salt of 70-100 mol%,” but this matter is not novel as disclosed in documents 1-5.

Therefore, there are no other same or corresponding special technical features between invention 1 and invention 2.

As described above, inventions 1 and 2 do not satisfy unity of invention.

1. JP9-143210A
2. JP9-12613A
3. JP5-17509A
4. JP3-227301A
5. JP7-116511A

1. ☐ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. ☒ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.: **claims 1-4**

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☐ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/021925

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-121093	A	13 August 2020	US 2022/0015959 A1 claims, paragraphs [0031]- [0037], [0046]-[0052], [0060], [0061], example 4 EP 3896121 A1 CN 113166440 A KR 10-2021-0101246 A	
WO	2020/122219	A1	18 June 2020	US 2022/0055014 A1 paragraph [0071] EP 3896118 A1 CN 113195599 A KR 10-2021-0101252 A	
JP	2007-99845	A	19 April 2007	US 2007/0202772 A1 paragraph [0104] WO 2007/041075 A1 EP 1928511 A1 CN 101272813 A	
WO	2008/126793	A1	23 October 2008	US 2010/0120940 A1 paragraph [0049] EP 2130581 A1 CN 101641153 A	
WO	2019/074099	A1	18 April 2019	US 2020/0299423 A1 whole document EP 3696199 A1 KR 10-2020-0062233 A CN 111225928 A TW 201922807 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08F 20/06(2006.01)i; C08F 2/18(2006.01)i; A61F 13/15(2006.01)i; A61F 13/53(2006.01)i; B01J 20/26(2006.01)i FI: C08F2/18; C08F20/06; A61F13/15 320; A61F13/53 300; B01J20/26 D		
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）） C08F; A61F13; B01J20/26		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 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 2020-121093 A（住友精化株式会社）13.08.2020（2020-08-13） 特許請求の範囲、[0022][0023][0025][0028][0037][0038][0042][0043][0051] [0052]、製造例4	1-4
Y		1-4
Y	WO 2020/122219 A1（住友精化株式会社）18.06.2020（2020-06-18） [0065]	1-4
Y	JP 2007-99845 A（ザ プロクター アンド ギャンブル カンパニー）19.04.2007 （2007-04-19） [0093]	1-4
Y	WO 2008/126793 A1（株式会社日本触媒）23.10.2008（2008-10-23） [0036]	1-4
A	WO 2019/074099 A1（住友精化株式会社）18.04.2019（2019-04-18） 全文	1-4
☐ 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、一般的な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 09.08.2022		国際調査報告の発送日 16.08.2022
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） 渡辺 陽子 4J 9279 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

・発明1：請求項1-4に係る発明

・発明2：請求項5-8に係る発明

請求項5-8に係る発明は、請求項1-4に係る製造方法により得られる旨の規定がなされておらず、また、技術常識を考慮しても、請求項5-8に係る発明は、請求項1に係る製造方法により得られるものを一義的に意味するとは認められない。

また、発明1と発明2とに共通する事項は、「水溶性エチレン性不飽和単量体の重合体の架橋物である、吸水性樹脂であって、前記水溶性エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸及びその塩の含有率が、70モル%以上100モル%以下である」が、かかる事項は下記文献1-5に記載されているとおり新規でない。

してみると、発明1と発明2との間に特別な技術的特徴と考えられる同一又は対応する事項が存在しない。

以上のとおりであるから、発明1、2は、互いに単一性を満たさない。

1. JP9-143210A

2. JP9-12613A

3. JP5-17509A

4. JP3-227301A

5. JP7-116511A

1. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。 請求項1-4

追加調査手数料の異議の
申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☐ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

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/JP2022/021925

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2020-121093	A	13.08.2020	US	2022/0015959	A1	
				Claims, [0031]-[0037] [0046]-[0052][0060] [0061], Example 4			
				EP	3896121	A1	
				CN	113166440	A	
				KR	10-2021-0101246	A	
WO	2020/122219	A1	18.06.2020	US	2022/0055014	A1	
				[0071]			
				EP	3896118	A1	
				CN	113195599	A	
				KR	10-2021-0101252	A	
JP	2007-99845	A	19.04.2007	US	2007/0202772	A1	
				[0104]			
				WO	2007/041075	A1	
				EP	1928511	A1	
				CN	101272813	A	
WO	2008/126793	A1	23.10.2008	US	2010/0120940	A1	
				[0049]			
				EP	2130581	A1	
				CN	101641153	A	
WO	2019/074099	A1	18.04.2019	US	2020/0299423	A1	
				whole document			
				EP	3696199	A1	
				KR	10-2020-0062233	A	
				CN	111225928	A	
				TW	201922807	A	