

(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
2017 年 4 月 6 日(06.04.2017)



(10) 国際公開番号
WO 2017/057706 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 4/40 (2006.01) *A61L 15/60* (2006.01)
A61F 13/15 (2006.01) *C08F 2/44* (2006.01)
A61F 13/53 (2006.01) *C08F 220/06* (2006.01)
A61L 15/26 (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/079081
- (22) 国際出願日: 2016 年 9 月 30 日(30.09.2016)
- (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 2015-196606 2015 年 10 月 2 日(02.10.2015) JP
- (71) 出願人: S D P グローバル株式会社(SDP GLOBAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1030023 東京都中央区日本橋本町一丁目 5 番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 松原 佑介(MATSUBARA, Yusuke); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町一丁目 5 番 6 号 S D P グローバル株式会社内 Tokyo (JP). 宮島 徹(MIYAJIMA, Toru); 〒1030023 東京都中央区日本橋本町一丁目 5 番 6 号 S D P グローバル株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 古谷 信也(FURUTANI, Shinya); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島二丁目 1 番 2 7 号古谷内外特許事務所 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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:
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: WATER ABSORBENT RESIN PARTICLES AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂粒子及びその製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing water absorbent resin particles, which is capable of improving the gel strength for the purpose of achieving a good balance between the absorption under load and the rate of liquid permeation through gel. The present invention is a method for producing water absorbent resin particles, which is characterized by comprising a step wherein a monomer composition containing a water-soluble vinyl monomer (a1) and/or a vinyl monomer (a2) that turns into a water-soluble vinyl monomer (a1) by means of hydrolysis and a crosslinking agent (b) is polymerized in the presence of at least one organic typical element compound selected from the group consisting of organic iodine compounds, organic tellurium compounds, organic anti-mony compounds and organic bismuth compounds.

(57) 要約: 荷重下吸収量及びゲル通液速度と両立するためにゲル強度を向上させることができる吸水性樹脂粒子の製造方法を提供する。本発明は、水溶性ビニルモノマー (a1) 及び/又は加水分解により水溶性ビニルモノマー (a1) となるビニルモノマー (a2) 並びに架橋剤 (b) を含む単量体組成物を、有機ヨウ素化合物、有機テルル化合物、有機アンチモン化合物及び有機ビスマス化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種の有機典型元素化合物の存在下に、重合する工程、を有することを特徴とする吸水性樹脂粒子の製造方法である。



WO 2017/057706 A1

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂粒子及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は吸水性樹脂粒子及びその製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、水性液体に対して吸収能を有する粉粒状吸収剤として、吸水性樹脂と呼ばれる親水性架橋ポリマーが使用され、紙オムツ、生理用品等の衛生用品や、結露防止剤、農業・園芸用保水剤等の各種産業分野用途にその応用範囲は拡大している。これらの用途に使用される吸水性樹脂は保水量及びゲル強度が高いことが要望されている。

[0003] 吸水性樹脂の常圧下での吸水能力（保水量）は、「（イオン浸透圧＋高分子鎖の水への親和力）／高分子の架橋密度」に比例し、架橋密度が吸水性樹脂の性能に関与することが知られている。そのため保水量を高める方法として、架橋剤の使用量を少なくすることが、通常、実施されているが、吸水性樹脂粒子の性能を更に向上させる方法として、ラジカル重合性モノマーと架橋剤とを含有するモノマー組成物を連鎖移動剤の共存下に水溶液重合する方法が知られている（例えば特許文献１参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献１：特開平３－１７９００８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１に記載の連鎖移動剤を使用する方法は、保水量の向上に関してはある程度の効果が認められるものの、ゲル強度が十分でない。ゲル強度は荷重下吸収量及びゲル通液速度に影響するため、紙オムツ等の衛生用品用途では、荷重下吸収量及びゲル通液速度と両立するために、ゲル強度を更に向上させることが課題となっている。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明者は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、水溶性ビニルモノマー（a 1）及び／又は加水分解により水溶性ビニルモノマー（a 1）となるビニルモノマー（a 2）並びに架橋剤（b）を含む単量体組成物を、有機ヨウ素化合物、有機テルル化合物、有機アンチモン化合物及び有機ビスマス化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機典型元素化合物の存在下に、重合する工程を有することを特徴とする吸水性樹脂粒子の製造方法；水溶性ビニルモノマー（a 1）及び／又は加水分解により水溶性ビニルモノマー（a 1）となるビニルモノマー（a 2）並びに架橋剤（b）を必須構成単位とする架橋重合体（A）を含む吸水性樹脂粒子であって、ヨウ素、テルル、アンチモン及びビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種の典型元素を、吸水性樹脂粒子の重量を基準として、0.0005～0.1重量%含有することを特徴とする吸水性樹脂粒子である。

発明の効果

[0007] 本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂粒子及び本発明の吸水性樹脂粒子は、吸水時のゲル強度が高く、荷重下吸収量及びゲル通液速度に優れる。そのため、本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂粒子及び本発明の吸水性樹脂粒子はさまざまな使用状況においても安定して優れた吸収性能（例えば液拡散性、吸収速度及び吸収量）を発揮し、これらを用いた衛生用品等はカブレが生じにくい。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]ゲル通液速度を測定するための濾過円筒管の断面図を模式的に表した図である。

[図2]ゲル通液速度を測定するための加圧軸及びおもりを模式的に表した斜視図である。

発明を実施するための形態

- [0009] 本発明の製造方法は、水溶性ビニルモノマー（a 1）及び／又は加水分解性ビニルモノマー（a 2）並びに架橋剤（b）を含む単量体組成物を、有機ヨウ素化合物、有機テルル化合物、有機アンチモン化合物及び有機ビスマス化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機典型元素化合物（以下、単に有機典型元素化合物ともいう）の存在下に重合する工程を有する。
- [0010] 本発明の製造方法において、有機典型元素化合物の正確な作用、効果は不明であるが、有機典型元素化合物存在下でラジカル重合することにより、有機典型元素化合物がラジカル重合のドーマント種として働き、ゲルの均一性が向上し、その結果、保水量及びゲル強度が向上するものと推定される。
- [0011] 本発明の製造方法における水溶性ビニルモノマー（a 1）としては特に限定はなく、公知のモノマー、例えば、特許第3 6 4 8 5 5 3号公報の0 0 0 7～0 0 2 3段落に開示されている少なくとも1個の水溶性置換基とエチレン性不飽和基とを有するビニルモノマー（例えばアニオン性ビニルモノマー、非イオン性ビニルモノマー及びカチオン性ビニルモノマー）、特開2 0 0 3－1 6 5 8 8 3号公報の0 0 0 9～0 0 2 4段落に開示されているアニオン性ビニルモノマー、非イオン性ビニルモノマー及びカチオン性ビニルモノマー並びに特開2 0 0 5－7 5 9 8 2号公報の0 0 4 1～0 0 5 1段落に開示されているカルボキシ基、スルホ基、ホスホ基、水酸基、カルバモイル基、アミノ基及びアンモニオ基からなる群から選ばれる少なくとも1種を有するビニルモノマーが使用できる。
- [0012] 加水分解により水溶性ビニルモノマー（a 1）となるビニルモノマー（a 2）〔以下、加水分解性ビニルモノマー（a 2）ともいう。〕は特に限定はなく、公知〔例えば、特許第3 6 4 8 5 5 3号公報の0 0 2 4～0 0 2 5段落に開示されている加水分解により水溶性置換基となる加水分解性置換基を少なくとも1個有するビニルモノマー、特開2 0 0 5－7 5 9 8 2号公報の0 0 5 2～0 0 5 5段落に開示されている少なくとも1個の加水分解性置換基〔1, 3－オキソ－2－オキサプロピレン（－CO－O－CO－）基、ア

シル基及びシアノ基等]を有するビニルモノマー}のビニルモノマー等が使用できる。なお、水溶性ビニルモノマーとは、25℃の水100gに少なくとも100g溶解するビニルモノマーを意味する。また、加水分解性ビニルモノマー(a2)における加水分解性とは、水及び必要により触媒(酸又は塩基等)の作用により加水分解され、水溶性になる性質を意味する。加水分解性ビニルモノマー(a2)の加水分解は、重合中、重合後及びこれらの両方のいずれで行っても良いが、得られる吸水性樹脂粒子の吸収性能の観点から、重合後が好ましい。

[0013] これらの内、吸収性能等の観点から好ましいのは水溶性ビニルモノマー(a1)、より好ましいのはアニオン性ビニルモノマー、カルボキシ(塩)基、スルホ(塩)基、アミノ基、カルバモイル基、アンモニオ基又はモノー、ジー若しくはトリールアルキルアンモニオ基を有するビニルモノマー、更に好ましいのはカルボキシ(塩)基又はカルバモイル基を有するビニルモノマー、特に好ましいのは(メタ)アクリル酸(塩)及び(メタ)アクリルアミド、とりわけ好ましいのは(メタ)アクリル酸(塩)、最も好ましいのはアクリル酸(塩)である。

[0014] なお、「カルボキシ(塩)基」は「カルボキシ基」又は「カルボキシレート基」を意味し、「スルホ(塩)基」は「スルホ基」又は「スルホネート基」を意味する。また、(メタ)アクリル酸(塩)はアクリル酸、アクリル酸塩、メタクリル酸又はメタクリル酸塩を意味し、(メタ)アクリルアミドはアクリルアミド又はメタクリルアミドを意味する。また、塩としては、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム及びカリウム等)塩、アルカリ土類金属(マグネシウム及びカルシウム等)塩及びアンモニウム(NH₄)塩等が挙げられる。これらの塩の内、吸収性能等の観点から、アルカリ金属塩及びアンモニウム塩が好ましく、更に好ましいのはアルカリ金属塩、特に好ましいのはナトリウム塩である。

[0015] 水溶性ビニルモノマー(a1)又は加水分解性ビニルモノマー(a2)のいずれかを構成単位とする場合、それぞれ1種を単独で構成単位としてもよ

く、また、必要により2種以上を構成単位としても良い。また、水溶性ビニルモノマー（a 1）及び加水分解性ビニルモノマー（a 2）を構成単位とする場合も同様である。また、水溶性ビニルモノマー（a 1）及び加水分解性ビニルモノマー（a 2）を構成単位とする場合、これらの含有モル比〔（a 1）／（a 2）〕は、75／25～99／1が好ましく、更に好ましくは85／15～95／5、特に好ましくは90／10～93／7、最も好ましくは91／9～92／8である。この範囲内であると、吸収性能が更に良好となる。

[0016] 水溶性ビニルモノマー（a 1）及び加水分解性ビニルモノマー（a 2）の他に、これらと共重合可能なその他のビニルモノマー（a 3）を構成単位とすることができる。その他のビニルモノマー（a 3）は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

[0017] 共重合可能なその他のビニルモノマー（a 3）としては特に限定はなく、公知（例えば、特許第3648553号公報の0028～0029段落に開示されている疎水性ビニルモノマー、特開2003-165883号公報の0025段落及び特開2005-75982号公報の0058段落に開示されているビニルモノマー等）の疎水性ビニルモノマー等が使用でき、具体的には例えば下記の（i）～（i i i）のビニルモノマー等が使用できる。

（i）炭素数8～30の芳香族エチレン性モノマー

スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン及びヒドロキシスチレン等のスチレン、並びにビニルナフタレン及びジクロルスチレン等のスチレンのハロゲン置換体等。

（i i）炭素数2～20の脂肪族エチレン性モノマー

アルケン（エチレン、プロピレン、ブテン、イソブチレン、ペンテン、ヘプテン、ジイソブチレン、オクテン、ドデセン及びオクタデセン等）；並びにアルカジエン（ブタジエン及びイソプレン等）等。

（i i i）炭素数5～15の脂環式エチレン性モノマー

モノエチレン性不飽和モノマー（ピネン、リモネン及びインデン等）；並

びにポリエチレン性ビニルモノマー〔シクロペンタジエン、ビシクロペンタジエン及びエチリデンノルボルネン等〕等。

[0018] その他のビニルモノマー（a 3）単位の含有量（モル％）は、吸収性能等の観点から、水溶性ビニルモノマー（a 1）単位及び加水分解性ビニルモノマー（a 2）単位の合計モル数に基づいて、0～5が好ましく、更に好ましくは0～3、特に好ましくは0～2、とりわけ好ましくは0～1.5であり、吸収性能等の観点から、その他のビニルモノマー（a 3）単位の含有量が0モル％であることが最も好ましい。

[0019] 架橋剤（b）としては特に限定はなく公知（例えば、特許第3648553号公報の0031～0034段落に開示されているエチレン性不飽和基を2個以上有する架橋剤、水溶性置換基と反応し得る官能基を少なくとも1個有してかつ少なくとも1個のエチレン性不飽和基を有する架橋剤及び水溶性置換基と反応し得る官能基を少なくとも2個有する架橋剤、特開2003-165883号公報の0028～0031段落に開示されているエチレン性不飽和基を2個以上有する架橋剤、エチレン性不飽和基と反応性官能基とを有する架橋剤及び反応性置換基を2個以上有する架橋剤、特開2005-75982号公報の0059段落に開示されている架橋性ビニルモノマー並びに特開2005-95759号公報の0015～0016段落に開示されている架橋性ビニルモノマー）の架橋剤等が使用できる。これらの内、吸収性能等の観点から、エチレン性不飽和基を2個以上有する架橋剤が好ましく、更に好ましいのはトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート及び炭素数2～10のポリオールのポリ（メタ）アリルエーテル、特に好ましいのはトリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、テトラアリロキシエタン及びペンタエリスリトールトリアリルエーテル、最も好ましいのはペンタエリスリトールトリアリルエーテルである。架橋剤（b）は1種を単独で用いても、2種以上を併用してもよい。

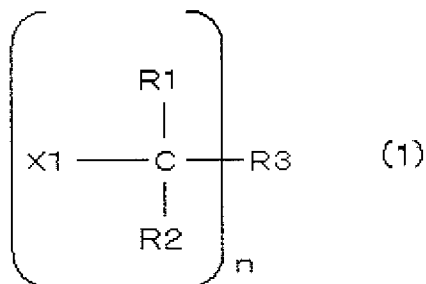
[0020] 架橋剤（b）単位の含有量（モル％）は、水溶性ビニルモノマー（a 1）単位及び加水分解性ビニルモノマー（a 2）単位の、その他のビニルモノマ

— (a 3) を用いる場合は (a 1) ~ (a 3) の、合計モル数に基づいて、0.001 ~ 5 が好ましく、更に好ましくは 0.005 ~ 3、特に好ましくは 0.01 ~ 1 である。この範囲であると、吸収性能が更に良好となる。

[0021] 本発明の製造方法において、有機典型元素化合物は、有機ヨウ素化合物、有機テルル化合物、有機アンチモン化合物及び有機ビスマス化合物からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である。有機ヨウ素化合物、有機テルル化合物、有機アンチモン化合物及び有機ビスマス化合物としては、ラジカル重合のドーマント種として働く有機典型元素化合物であれば制限はなく、WO 2011/016166 にドーマント種として記載の有機ヨウ素化合物、WO 2004/014848 に記載の有機テルル化合物、WO 2006/001496 に記載の有機アンチモン化合物及び WO 2006/062255 に記載の有機ビスマス化合物等を用いることができる。なかでも反応性の観点から、下記一般式 (1) で表される有機典型元素化合物が好ましい。

これら有機典型元素化合物は単独で使用してもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0022] [化1]



[0023] 一般式 (1) 中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ~ 7 の飽和炭化水素基又は少なくとも 1 つの非付加重合性二重結合若しくは少なくとも 1 つの非付加重合性三重結合を有する、炭素数 1 ~ 7 である 1 価の基であり、 R^3 は炭素数 1 ~ 6 の n 価の飽和炭化水素基又は少なくとも 1 つの非付加重合性二重結合若しくは少なくとも 1 つの非付加重合性三重結合を有する炭素数 2 ~ 12 である n 価の基であり、ただし、1 分子中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち少なくとも一つは、前記の、対応する、非付加重合性二重結合又は少なくとも

も1つの非付加重合性三重結合を有する基であり、 n は1～3の整数であり、 n が1である場合に R^1 及び R^2 は互いに結合していてもよく、 X^1 はテルル元素、アンチモン元素若しくはビスマス元素を有する1価の有機典型元素基又はヨード基である。

本明細書中、非付加重合性二重結合（以下、単に非重合性二重結合ともいう）及び非付加重合性三重結合（以下、単に非重合性三重結合ともいう）とは、不飽和結合のうち、付加重合性不飽和結合（それぞれ、付加重合性炭素－炭素二重結合及び付加重合性炭素－炭素三重結合）を除いた結合であり、非付加重合性二重結合及び非付加重合性三重結合としては、カルボニル基に含まれる炭素－酸素二重結合、ニトリル基に含まれる炭素－窒素三重結合、芳香族炭化水素を構成する炭素－炭素二重結合及び複素芳香族化合物を構成する酸素－窒素二重結合並びに炭素－窒素二重結合等が挙げられ、なかでもカルボニル基に含まれる炭素－酸素二重結合、ニトリル基に含まれる炭素－窒素三重結合及び芳香族炭化水素を構成する炭素－炭素二重結合が好ましい。

[0024] R^1 及び R^2 が炭素数1～7の飽和炭化水素基である場合、炭素数1～7の飽和炭化水素基としては、炭素数1～7の直鎖飽和炭化水素基（メチル基、エチル基、 n －プロピル基、 n －ブチル基、 n －ペンチル基及び n －ヘキシル基等）及び炭素数1～7の分岐飽和炭化水素基（ i －プロピル基、イソブチル基、 s －ブチル基、 t －ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、 t －ペンチル基、1－メチルブチル基、イソヘキシル基、 s －ヘキシル基、 t －ヘキシル基、ネオヘキシル基、ヘプチル基等）が挙げられる。なかでも溶解性と重合性の観点等から好ましくは炭素数1～5の直鎖飽和炭化水素基であり、更に好ましくは炭素数1～3の直鎖飽和炭化水素基である。

[0025] R^1 及び R^2 が少なくとも1つの非重合性二重結合又は少なくとも1つの非重合性三重結合を有する炭素数1～7である1価の基である場合、好ましい基としてはカルボキシ（塩）基（炭素数1、炭素－酸素二重結合）、フェニル基（炭素数6、非重合性炭素－炭素二重結合）、シアノ基（炭素数1、炭

素-窒素三重結合)、シアノメチル基(炭素数2、炭素-窒素三重結合)、シアノエチル基(炭素数3、炭素-窒素三重結合)、シアノプロピル基(炭素数4、炭素-窒素三重結合)、シアノブチル基(炭素数5、炭素-窒素三重結合)、シアノペンチル基(炭素数6、炭素-窒素三重結合)、シアノヘキシル基(炭素数7、炭素-窒素三重結合)、カルボキシメチル基(炭素数2、炭素-酸素二重結合)、カルボキシエチル基(炭素数3、炭素-酸素二重結合)、カルボキシプロピル基(炭素数4、炭素-酸素二重結合)、カルボキシブチル基(炭素数5、炭素-酸素二重結合)、カルボキシペンチル基(炭素数6、炭素-酸素二重結合)、カルボキシヘキシル基(炭素数7、炭素-酸素二重結合)、ベンジル基(炭素数7、非重合性炭素-炭素二重結合)、メトキシカルボニル基(炭素数2、炭素-酸素二重結合)、エトキシカルボニル基(炭素数3、炭素-酸素二重結合)、プロピルオキシカルボニル基(炭素数4、炭素-酸素二重結合)、ブチルオキシカルボニル基(炭素数5、炭素-酸素二重結合)、ペンチルオキシカルボニル基(炭素数6、炭素-酸素二重結合)、ヘキシルオキシカルボニル基(炭素数7、炭素-酸素二重結合)、ヒドロキシエトキシカルボニル基(炭素数3、炭素-酸素二重結合)、ヒドロキシプロピルオキシカルボニル基(炭素数4、炭素-酸素二重結合)、ヒドロキシブチルオキシカルボニル基(炭素数5、炭素-酸素二重結合)、ヒドロキシペンチルオキシカルボニル基(炭素数6、炭素-酸素二重結合)及びヒドロキシヘキシルオキシカルボニル基(炭素数7、炭素-酸素二重結合)等が挙げられ、さらに好ましくは、カルボキシ(塩)基、シアノ基、カルボキシメチル基、カルボキシエチル基が挙げられる。

また、塩としては、アルカリ金属(リチウム、ナトリウム及びカリウム等)塩、アルカリ土類金属(マグネシウム及びカルシウム等)塩及びアンモニウム(NH_4)塩等が挙げられる。これらの塩の内、吸収性能等の観点から、アルカリ金属塩及びアンモニウム塩が好ましく、更に好ましいのはアルカリ金属塩、特に好ましいのはナトリウム塩である。

[0026] R^3 は炭素数1～7のn個の飽和炭化水素基又は少なくとも1つの非重合性

二重結合若しくは少なくとも1つの非重合性三重結合を有する炭素数2～12であるn価の基であり、nは1～3の整数である。

[0027] R^3 で表される炭素数1～7のn価の飽和炭化水素基のうち、炭素数1～7の1価の飽和炭化水素基としては、炭素数1～7の直鎖飽和炭化水素基（メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、ヘプチル基等）及び炭素数1～7の分岐飽和炭化水素基（i-プロピル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、t-ペンチル基、1-メチルブチル基、イソヘキシル基、s-ヘキシル基、t-ヘキシル基、ネオヘキシル基、イソヘプチル基等）が挙げられる。

R^3 で表される炭素数1～7のn価の飽和炭化水素基のうち、炭素数1～7の2価の飽和炭化水素基としては、炭素数1～7の2価の直鎖飽和炭化水素基（メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンテン基、ヘキセン基、ヘプテン基等）及び炭素数1～7の2価の分岐飽和炭化水素基（イソプロピレン基、イソブチレン基、s-ブチレン基、t-ブチレン基、イソペンチレン基、ネオペンチレン基、t-ペンチレン基、1-メチルブチレン基、イソヘキシレン基、s-ヘキシレン基、t-ヘキシレン基、ネオヘキシレン基、イソヘプチレン基等）が挙げられる。

R^3 で表される炭素数1～7のn価の飽和炭化水素基のうち、炭素数1～7の3価の飽和炭化水素基としては、メチン基等が挙げられる。

R^3 で表される炭素数1～7のn価の飽和炭化水素基のうち、メチル基、メチレン基、メチン基が好ましく、更に好ましくはメチル基、メチレン基である。

[0028] R^3 が少なくとも1つの非重合性二重結合又は少なくとも1つの非重合性三重結合を有する炭素数2～12であるn価の基のうち、1価の基としては、 R^1 及び R^2 で例示した基と同じ基が挙げられ、好ましいものも同じである。

R^3 が少なくとも1つの非重合性二重結合又は少なくとも1つの非重合性三重結合を有する炭素数2～12である2価の基である場合、好ましい基とし

ては、ベンゼンジイル基（炭素数6、非重合性炭素－炭素二重結合）、1－メトキシカルボニル－カルボニルオキシエチレンオキシカルボニル基（炭素数6、酸素－酸素二重結合）及びカルボニルオキシエチレンカルボニル基（炭素数4、酸素－酸素二重結合）等が挙げられる。

R^3 が少なくとも1つの非重合性二重結合又は少なくとも1つの非重合性三重結合を有する炭素数2～12である3価の基である場合、好ましいものとしては、ベンゼントリイル基（炭素数6、非重合性炭素－炭素二重結合）及び2－カルボニルオキシ－カルボニルオキシプロピレンカルボニル基（炭素数5、酸素－酸素二重結合）等が挙げられる。

[0029] n が1である場合に R^1 及び R^2 は互いに結合していてもよく、 R^1 及び R^2 が互いに結合して形成される環構造を有する基として好ましいものとしては、 γ －ブチロラクトニル基及びフルオレニル基等が挙げられる。なお、 R^1 及び R^2 が互いに結合して環構造を形成する基は、 R^1 及び R^2 が結合した炭素原子を環構造中に含む。

[0030] X^1 はテルル元素、アンチモン元素若しくはビスマス元素を有する1価の有機典型元素基又はヨード基であり、好ましいものとしてはメチルテラニル基、ジメチルスチバニル基、ジメチルビスムタニル基及びヨード基が挙げられる。なかでもメチルテラニル基及びヨード基が更に好ましく、最も好ましくはヨード基である。

[0031] 一般式（1）で表される有機典型元素化合物としては、2－ヨードプロピオニトリル、2－メチル－2－ヨードプロピオニトリル、 α －ヨードベンジルシアニド、2－ヨードプロピオン酸アミド、エチル－2－メチル－2－ヨードプロピネート、2－メチル－ヨードプロピオン酸メチル、2－メチル－ヨードプロピオン酸プロピル、2－メチル－ヨードプロピオン酸ブチル、2－メチル－ヨードプロピオン酸ペンチル、2－メチル－ヨードプロピオン酸ヒドロキシエチル、2－メチル－2－ヨードプロピオン酸（塩）、2－ヨードプロピオン酸（塩）、2－ヨード酢酸（塩）、2－ヨード酢酸メチル、2－ヨード酢酸エチル、2－ヨードペンタン酸エチル、2－ヨードペンタ

ン酸メチル、2-ヨードペンタン酸（塩）、2-ヨードヘキサン酸（塩）、2-ヨードヘプタン酸（塩）、2,5-ジヨードアジピン酸ジエチル、2,5-ジヨードアジピン酸（塩）、2,6-ジヨードヘプタン二酸ジメチル、2,6-ジヨードヘプタン二酸（塩）、 α -ヨード- γ -ブチロラクトン、2-ヨードアセトフェノン、ベンジルヨージド、2-ヨード-2-フェニル酢酸（塩）、2-ヨード-2-フェニル酢酸メチル、2-ヨード-2-フェニル酢酸エチル、2-ヨード-2-(4'-メチルフェニル)酢酸エチル、2-ヨード-2-フェニル酢酸-ヒドロキシエチル、2-ヨード-2-(4'-ニトロフェニル)酢酸エチル、4-ニトロベンジルヨージド、(1-ヨードエチル)ベンゼン、ヨージフェニルメタン、9-ヨード-9H-フルオレン、p-キシリレンジヨージド、1,4-ビス(1'-ヨードエチル)ベンゼン、エチレングリコールビス(2-メチル-2-ヨードプロピネート)、トリス(2-メチル-ヨードプロピオン酸)グリセロール、1,3,5-トリス(1'-ヨードエチルベンゼン)、エチレングリコールビス(2-ヨード-2フェニルアセテート)、2-メチルテラニルプロピオニトリル、2-メチル-2-メチルテラニルプロピオニトリル、 α -メチルテラニルベンジルシアニド、2-メチルテラニルプロピオン酸アミド、エチル-2-メチル-2-メチルテラニルプロピネート、2-メチル-メチルテラニルプロピオン酸メチル、2-メチル-メチルテラニルプロピオン酸プロピル、2-メチル-メチルテラニルプロピオン酸ブチル、2-メチル-メチルテラニルプロピオン酸ペンチル、2-メチル-メチルテラニルプロピオン酸ヒドロキシエチル、2-メチル-2-メチルテラニルプロピオン酸（塩）、2-メチルテラニルプロピオン酸（塩）、2-メチルテラニル酢酸（塩）、2-メチルテラニル酢酸メチル、2-メチルテラニル酢酸エチル、2-メチルテラニルペンタン酸エチル、2-メチルテラニルペンタン酸メチル、2-メチルテラニルペンタン酸（塩）、2-メチルテラニルヘキサン酸（塩）、2-メチルテラニルヘプタン酸（塩）、2,5-ジメチルテラニルアジピン酸ジエチル、2,5-ジメチルテラニルアジピン酸（塩）、2,6-ジメ

チルテラニルヘプタン二酸ジメチル、2, 6-ジメチルテラニルヘプタン二酸（塩）、 α -メチルテラニル- γ -ブチロラクトン、2-メチルテラニルアセトフェノン、ベンジルヨージド、2-メチルテラニル-2-フェニル酢酸（塩）、2-メチルテラニル-2-フェニル酢酸メチル、2-メチルテラニル-2-フェニル酢酸エチル、2-メチルテラニル-2-(4'-メチルフェニル)酢酸エチル、2-メチルテラニル-2-フェニル酢酸-ヒドロキシエチル、2-メチルテラニル-2-(4'-ニトロフェニル)酢酸エチル、4-ニトロベンジルヨージド、(1-メチルテラニルエチル)ベンゼン、メチルテラニルジフェニルメタン、9-メチルテラニル-9H-フルオレン、p-キシリレンジヨージド、1, 4-ビス(1'-メチルテラニルエチル)ベンゼン、エチレングリコールビス(2-メチル-2-メチルテラニルプロピネート)、トリス(2-メチル-メチルテラニルプロピオン酸)グリセロール、1, 3, 5-トリス(1'-メチルテラニルエチルベンゼン)、エチレングリコールビス(2-メチルテラニル-2-フェニルアセテート)、2-ジメチルスチバニルプロピオニトリル、2-メチル-2-ジメチルスチバニルプロピオニトリル、 α -ジメチルスチバニルベンジルシアニド、2-ジメチルスチバニルプロピオン酸アミド、エチル-2-メチル-2-ジメチルスチバニルプロピネート、2-メチル-ジメチルスチバニルプロピオン酸メチル、2-メチル-ジメチルスチバニルプロピオン酸プロピル、2-メチル-ジメチルスチバニルプロピオン酸ブチル、2-メチル-ジメチルスチバニルプロピオン酸ペンチル、2-メチル-ジメチルスチバニルプロピオン酸ヒドロキシエチル、2-メチル-2-ジメチルスチバニルプロピオン酸（塩）、2-ジメチルスチバニルプロピオン酸（塩）、2-ジメチルスチバニル酢酸（塩）、2-ジメチルスチバニル酢酸メチル、2-ジメチルスチバニル酢酸エチル、2-ジメチルスチバニルペンタン酸エチル、2-ジメチルスチバニルペンタン酸メチル、2-ジメチルスチバニルペンタン酸（塩）、2-ジメチルスチバニルヘキサン酸（塩）、2-ジメチルスチバニルヘプタン酸（塩）、2, 5-ジジメチルスチバニルアジピン酸ジエチル、2,

5-ジメチルスチバニルアジピン酸（塩）、2, 6-ジメチルスチバニル-ヘプタン二酸ジメチル、2, 6-ジメチルスチバニル-ヘプタン二酸（塩）、 α -ジメチルスチバニル- γ -ブチロラクトン、2-ジメチルスチバニルアセトフェノン、ベンジルヨージド、2-ジメチルスチバニル-2-フェニル酢酸（塩）、2-ジメチルスチバニル-2-フェニル酢酸メチル、2-ジメチルスチバニル-2-フェニル酢酸エチル、2-ジメチルスチバニル-2-(4'-メチルフェニル)酢酸エチル、2-ジメチルスチバニル-2-フェニル酢酸-ヒドロキシエチル、2-ジメチルスチバニル-2-(4'-ニトロフェニル)酢酸エチル、4-ニトロベンジルヨージド、(1-ジメチルスチバニルエチル)ベンゼン、ジメチルスチバニルジフェニルメタン、9-ジメチルスチバニル-9H-フルオレン、p-キシリレンジヨージド、1, 4-ビス(1'-ジメチルスチバニルエチル)ベンゼン、エチレングリコールビス(2-メチル-2-ジメチルスチバニルプロピネート)、トリス(2-メチル-ジメチルスチバニルプロピオン酸)グリセロール、1, 3, 5-トリス(1'-ジメチルスチバニルエチルベンゼン)、エチレングリコールビス(2-ジメチルスチバニル-2-フェニルアセテート)、2-ジメチルビスムタニルプロピオニトリル、2-メチル-2-ジメチルビスムタニルプロピオニトリル、 α -ジメチルビスムタニルベンジルシアニド、2-ジメチルビスムタニルプロピオン酸アミド、エチル-2-メチル-2-ジメチルビスムタニルプロピネート、2-メチル-ジメチルビスムタニルプロピオン酸メチル、2-メチル-ジメチルビスムタニルプロピオン酸プロピル、2-メチル-ジメチルビスムタニルプロピオン酸ブチル、2-メチル-ジメチルビスムタニルプロピオン酸ペンチル、2-メチル-ジメチルビスムタニルプロピオン酸ヒドロキシエチル、2-メチル-2-ジメチルビスムタニルプロピオン酸（塩）、2-ジメチルビスムタニルプロピオン酸（塩）、2-ジメチルビスムタニル酢酸（塩）、2-ジメチルビスムタニル酢酸メチル、2-ジメチルビスムタニル酢酸エチル、2-ジメチルビスムタニルペンタン酸エチル、2-ジメチルビスムタニルペンタン酸メチル、2-ジメチルビ

スミタニルペンタン酸（塩）、2-ジメチルビススミタニルヘキサン酸（塩）、2-ジメチルビススミタニルヘプタン酸（塩）、2,5-ジジメチルビススミタニルアジピン酸ジエチル、2,5-ジジメチルビススミタニルアジピン酸（塩）、2,6-ジジメチルビススミタニルヘプタン二酸ジメチル、2,6-ジジメチルビススミタニルヘプタン二酸（塩）、 α -ジメチルビススミタニル γ -ブチロラクトン、2-ジメチルビススミタニルアセトフェノン、ベンジルヨージド、2-ジメチルビススミタニル2-フェニル酢酸（塩）、2-ジメチルビススミタニル2-フェニル酢酸メチル、2-ジメチルビススミタニル2-フェニル酢酸エチル、2-ジメチルビススミタニル2-(4'-メチルフェニル)酢酸エチル、2-ジメチルビススミタニル2-フェニル酢酸-ヒドロキシエチル、2-ジメチルビススミタニル2-(4'-ニトロフェニル)酢酸エチル、4-ニトロベンジルヨージド、(1-ジメチルビススミタニルエチル)ベンゼン、ジメチルビススミタニルジフェニルメタン、9-ジメチルビススミタニル9H-フルオレン、p-キシリレンジヨージド、1,4-ビス(1'-ジメチルビススミタニルエチル)ベンゼン、エチレングリコールビス(2-メチル-2-ジメチルビススミタニルプロピネート)、トリス(2-メチル-2-ジメチルビススミタニルプロピオン酸)グリセロール、1,3,5-トリス(1'-ジメチルビススミタニルエチル)ベンゼン、エチレングリコールビス(2-ジメチルビススミタニル2-フェニルアセテート)等が挙げられ、なかでも好ましいものとしては、2-メチル-2-ヨードプロピオニトリル、エチル-2-メチル-2-ヨードプロピネート、2-メチル-2-ヨードプロピオン酸（塩）、2-ヨード酢酸（塩）、2-ヨード酢酸メチル、2,5-ジヨードアジピン酸ジエチル、2,5-ジヨードアジピン酸、エチレングリコールビス(2-メチル-2-ヨードプロピネート)、エチレングリコールビス(2-ヨード-2-フェニルアセテート)、2-メチルテラニルプロピオニトリル、エチル-2-メチル-2-メチルテラニルプロピネート、2,5-ビスメチルテラニルアジピン酸ジエチル、エチレングリコールビス(2-メチル-2-メチルテラニルプロピネート)、エチレングリコールビス(2-

メチルテラニル-2フェニルアセテート)、2-ジメチルスチバニルプロピオニトリル、エチル-2-メチル-2-ジメチルスチバニルプロピネート、2-ジメチルビスムタニルプロピオニトリル及びエチル-2-メチル-2-ジメチルビスムタニルプロピネートが挙げられる。

[0032] 有機典型元素化合物の使用量は、上記モノマー(a1)及び(a2)の、その他のビニルモノマー(a3)を用いる場合は(a1)～(a3)の、重量に基づいて、好ましくは0.0005～0.1重量%、更に好ましくは0.005～0.05重量%である。有機典型元素化合物の量が0.0005重量%未満では、重合を十分に制御できずに保水及びゲル強度向上の効果が得られない恐れがある。一方、0.1重量%を越えると分子鎖が短くなりすぎるため可溶成分が増える場合があり、また経済性が悪い恐れがある。

[0033] 本発明の製造方法において、水溶性ビニルモノマー(a1)及び／又は加水分解性ビニルモノマー(a2)並びに架橋剤(b)を含む単量体組成物を前記の有機典型元素化合物の存在下に重合する工程は、従来知られているいずれの方法でもよく、例えば、水溶液重合(断熱重合、薄膜重合及び噴霧重合法等；特開昭55-133413号公報等)及び逆相懸濁重合(特公昭54-30710号公報、特開昭56-26909号公報及び特開平1-5808号公報等)等]等の公知の重合を前記の有機典型元素化合物の存在下で行うことで実施することが出来る。

[0034] 水溶液重合を行う場合、水と有機溶媒とを含む混合溶媒を使用することができる。有機溶媒としては、メタノール、エタノール、アセトン、メチルエチルケトン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド及びこれらの2種以上の混合物を挙げられる。

水溶液重合を行う場合、有機溶媒の使用量(重量%)は、水の重量を基準として40以下が好ましく、更に好ましくは30以下である。

[0035] 重合方法が懸濁重合法又は逆相懸濁重合法である場合、必要に応じて、従来公知の分散剤又は界面活性剤の存在下に重合を行っても良い。また、逆相懸濁重合法の場合、従来公知のキシレン、ノルマルヘキサン及びノルマルヘ

プタン等の炭化水素系溶媒を使用して重合を行うことができる。

[0036] 重合方法のうち、有機溶媒等を使用する必要がなく生産コスト面で有利なことから、好ましいのは水溶液重合法であり、保水量が大きく、且つ水可溶性成分量の少ない水性液体吸収性樹脂が得られ、重合時の温度コントロールが不要である点から、水溶液断熱重合法が更に好ましい。

[0037] 重合時の水溶性ビニルモノマー（a 1）及び／又は加水分解性ビニルモノマー（a 2）、その他のビニルモノマー（a 3）を用いる場合は（a 1）～（a 3）、並びに架橋剤（b）を含む単量体組成物の重量パーセント濃度は重合開始時の重合液の総重量に対して20～55%が好ましい。この範囲より低い場合には生産性が悪くなり、高い場合には十分なゲル強度を得ることができない。

[0038] 前記の単量体組成物の重合において、必要に応じて公知のラジカル開始剤を用いることが出来る。公知のラジカル開始剤としては、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及び2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ハイドロクロライド等〕、無機過酸化物（過酸化水素、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム及び過硫酸ナトリウム等）、有機過酸化物〔過酸化ベンゾイル、ジ-tert-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、コハク酸パーオキシド及びジ（2-エトキシエチル）パーオキシジカーボネート等〕、レドックス触媒（アルカリ金属の亜硫酸塩又は重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム及びアスコルビン酸等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、過酸化水素及び有機過酸化物等の酸化剤との組み合わせよりなるもの）、光ラジカル発生剤〔2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキシド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン-ヒドロキシアルキルフェノン、 α -アミノアルキルフェノン等〕等があげられる。これらのラジカル開始剤は、単独で使用してもよく、これらの2種以上を併用しても良い。

[0039] ラジカル開始剤の使用量（重量%）は、水溶性ビニルモノマー（a 1）及

び加水分解性ビニルモノマー（a 2）の、その他のビニルモノマー（a 3）を用いる場合は（a 1）～（a 3）の、合計重量に基づいて、0.0005～5が好ましく、更に好ましくは0.001～2である。

[0040] 水溶性ビニルモノマー（a 1）及び／又は加水分解性ビニルモノマー（a 2）並びに架橋剤（b）を含む単量体組成物を前記の有機典型元素化合物の存在下に重合する際の重合開始温度は、0～100℃が好ましい。この範囲より低い場合には重合液が凍結する可能性があり生産が困難であり、高い場合には重合時の温度が高くなりすぎると十分なゲル強度を得ることができない。

[0041] 前記の重合する工程によって、水を含む架橋重合体（A）の含水ゲルが得られ、含水ゲルは、必要に応じて細断することができる。細断後のゲルの大きさ（最長径）は50μm～10cmが好ましく、更に好ましくは100μm～2cm、特に好ましくは1mm～1cmである。この範囲であると、乾燥工程での乾燥性が更に良好となる。

[0042] 細断は、公知の方法で行うことができ、細断装置（例えば、ベックスミル、ラバーチョッパ、ファーマミル、ミンチ機、衝撃式粉砕機及びロール式粉砕機）等を使用して細断できる。また、必要に応じて、上記のようにして得られる含水ゲル重合体にアルカリを混合して中和することもできる。

アルカリは、公知〔特許第3205168号公報等〕のものが使用できる。これらのうち、吸水性能の観点から、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム及び水酸化カリウムが好ましく、さらに好ましくは水酸化ナトリウム及び水酸化カリウム、特に好ましくは水酸化ナトリウムである。中和率は、通液性の観点から、50～100%が好ましく、更に好ましくは、60～80%である。

[0043] 本発明の製造方法は、前記の重合ゲルから水及び／又は有機溶剤を留去する工程を含むことが好ましい。水及び／又は有機溶剤を留去する方法としては、80～400℃の温度の熱風で留去（乾燥）する方法、100～230℃に加熱されたドラムドライヤー等による薄膜乾燥法、（加熱）減圧乾燥法

、凍結乾燥法、赤外線による乾燥法、デカンテーション及び濾過等が適用できる。

[0044] 重合に溶媒（有機溶媒及び水等）を使用する場合、重合後に溶媒を留去することが好ましい。溶媒に有機溶媒を含む場合、留去後の有機溶媒の含有量（重量％）は、架橋重合体（A）の重量に基づいて、0～10が好ましく、更に好ましくは0～5、特に好ましくは0～3、最も好ましくは0～1である。この範囲であると、吸水性樹脂粒子の吸収性能が更に良好となる。

[0045] 溶媒に水を含む場合、留去後の水分（重量％）は、架橋重合体（A）の重量に基づいて、0～20が好ましく、更に好ましくは0.5～10、特に好ましくは1～9、最も好ましくは2～8である。この範囲であると、吸収性能が更に良好となる。

[0046] なお、有機溶媒の含有量及び水分は、例えば、赤外水分測定器〔（株）KETT社製JE400等：120±5℃、30分、加熱前の雰囲気湿度50±10％RH、ランプ仕様100V、40W〕により加熱したときの測定試料の重量減量から求められるが、これに限定されない。

[0047] 本発明の製造方法は、含水ゲルから水を留去した後に粉砕する工程を含むことが好ましく、粉砕により吸水性樹脂粒子が得られる。粉砕する方法については、特に限定はなく、粉砕装置（例えば、ハンマー式粉砕機、衝撃式粉砕機、ロール式粉砕機及びジェット気流式粉砕機）等が使用できる。粉砕による得られる吸水性樹脂粒子は、必要によりふるい分け等により粒度調整できる。

[0048] 必要によりふるい分けした場合の重量平均粒子径（ μm ）は、100～800が好ましく、更に好ましくは200～700、次に好ましくは250～600、特に好ましくは300～500、最も好ましくは350～450である。この範囲であると、吸収性能が更に良好となる。

[0049] なお、重量平均粒子径は、ロータップ試験篩振とう機及び標準ふるい（JIS Z 8801-1：2006）を用いて、ペリーズ・ケミカル・エンジニアーズ・ハンドブック第6版（マックグローヒル・ブック・カンパニー、

1984、21頁)に記載の方法で測定される。すなわち、JIS標準ふるいを、上から1000 μ m、850 μ m、710 μ m、500 μ m、425 μ m、355 μ m、250 μ m、150 μ m、125 μ m、75 μ m及び45 μ m、並びに受け皿、の順に組み合わせる。最上段のふるいに測定粒子の約50gを入れ、ロータップ試験篩振とう機で5分間振とうさせる。各ふるい及び受け皿上の測定粒子の重量を秤量し、その合計を100重量%として各ふるい上の粒子の重量分率を求め、この値を対数確率紙〔横軸がふるいの目開き(粒子径)、縦軸が重量分率〕にプロットした後、各点を結ぶ線を引き、重量分率が50重量%に対応する粒子径を求め、これを重量平均粒子径とする。

[0050] また、微粒子の含有量は、少ない方が吸収性能が良好となるため、架橋重合体(A)の合計重量に占める106 μ m以下(好ましくは150 μ m以下)の微粒子の含有率(重量%)は3以下が好ましく、更に好ましくは1以下である。微粒子の含有量は、上記の重量平均粒子径を求める際に作成するグラフを用いて求めることができる。

[0051] 前記の粉碎する工程を行った後の形状については特に限定はなく、不定形破碎状、リン片状、パール状及び米粒状等が挙げられる。これらの内、紙おむつ用途等での繊維状物とのからみが良く、繊維状物からの脱落の心配がないという観点から、不定形破碎状が好ましい。

[0052] 本発明の製造方法は、架橋重合体(A)又は前記含水ゲルを特開2013-231199等に記載の方法等により必要に応じて疎水性物質で処理してもよい。

[0053] 本発明の製造方法は、架橋重合体(A)を更に表面架橋する工程を有することが好ましい。表面架橋することにより更にゲル強度を向上させることができ、実使用において望ましい保水量と荷重下における吸収量とを満足させることができる。

[0054] 架橋重合体(A)を表面架橋する方法としては、従来公知の方法、例えば、吸水性樹脂を粒子状とした後、表面架橋剤(d)、水及び溶媒の混合溶液

をと混合し、加熱反応する方法が挙げられる。混合する方法としては、架橋重合体（A）に上記混合溶液を噴霧するか、上記混合溶液に架橋重合体（A）をディッピングする方法等が挙げられ、好ましくは、架橋重合体（A）に上記混合溶液を噴霧して混合する方法である。

[0055] 表面架橋剤（d）としては、例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル及びポリグリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物、グリセリン及びエチレングリコール等の多価アルコール、エチレンカーボネート、ポリアミン並びに多価金属化合物等が挙げられる。これらの内、比較的低い温度で架橋反応を行うことができる点で好ましいのは、ポリグリシジル化合物である。これらの表面架橋剤は単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0056] 表面架橋剤（d）の使用量は、架橋前の吸水性樹脂の重量に基づいて、好ましくは0.001～5重量%、更に好ましくは0.005～2重量%である。表面架橋剤（d）の使用量が0.001重量%未満の場合は、表面架橋度が不足し、荷重下における吸収量の向上効果が不十分となる場合がある。一方、（d）の使用量が5重量%を超える場合は、表面の架橋度が過度となりすぎて保水量が低下する場合がある。

[0057] 表面架橋時の水の使用量は、架橋前の吸水性樹脂の重量に基づいて、好ましくは1～10重量%、更に好ましくは2～7重量%である。水の使用量が1重量%未満の場合、表面架橋剤（d）の吸水性樹脂粒子内部への浸透度が不十分となり、荷重下における吸収量の向上効果が乏しくなる場合がある。一方、水の使用量が10重量%を越えると、表面架橋剤（d）の内部への浸透が過度となり、荷重下における吸収量の向上は認められるものの、保水量が低下する場合がある。

[0058] 表面架橋時に水と併用して使用される溶媒としては従来公知のものが使用可能であり、表面架橋剤（d）の吸水性樹脂粒子内部への浸透度合い、表面架橋剤（d）の反応性等を考慮し、適宜選択して使用することができるが、好ましくは、メタノール及びジエチレングリコール等の水に溶解しうる親水

性有機溶媒である。溶媒は単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

溶媒の使用量は、溶媒の種類により適宜調整できるが、表面架橋前の吸水性樹脂の重量に基づいて、好ましくは1～10重量%である。また、水に対する溶媒の比率についても任意に調整することができるが、好ましくは重量基準で20～80重量%、更に好ましくは30～70重量%である。

[0059] 表面架橋を行うには、表面架橋剤（d）と水と溶媒との混合溶液を吸水性樹脂粒子と混合し、加熱反応を行う。反応温度は、好ましくは100～230℃、更に好ましくは120～160℃である。反応時間は、反応温度により適宜調整することができるが、好ましくは3～60分、更に好ましくは10～40分である。表面架橋して得られる粒子状の吸水性樹脂を、最初に用いた表面架橋剤と同種又は異種の表面架橋剤を用いて、更に表面架橋することも可能である。

[0060] 表面架橋の後、必要により篩別して粒度調整する工程を行ってもよい。粒度調整後に得られた粒子の重量平均粒経は、好ましくは100～600 μm 、更に好ましくは200～500 μm である。微粒子の含有量は少ない方が好ましく、100 μm 以下の粒子の含有量は3重量%以下であることが好ましく、150 μm 以下の粒子の含有量が3重量%以下であることが更に好ましい。

[0061] 本発明の製造方法においては、任意の段階で、防腐剤、防かび剤、抗菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、芳香剤、消臭剤、通液性向上剤、無機質粉末及び有機質繊維状物等を添加することができ、その量は得られた吸水性樹脂の重量に基づいて、5重量%以下である。また、必要により本発明の方法における任意の段階で発泡構造を形成するような処理を行ってもよいし、造粒や成型を行うこともできる。

[0062] 本発明の製造方法で得られる吸水性樹脂粒子の見掛け密度（ g/ml ）は、0.54～0.70が好ましく、更に好ましくは0.56～0.65、特に好ましくは0.58～0.60である。この範囲であると、吸収性物品の

耐カブレ性が更に良好となる。なお、見掛け密度は、たとえば、J I S K 7 3 6 5 : 1 9 9 9 に準拠して、25℃で測定することができる。

[0063] 吸水性樹脂粒子に含まれるヨウ素、テルル、アンチモンおよびビスマスから選ばれる少なくとも1種の典型元素の含有量は吸水性樹脂粒子の重量に対して0.0005～0.1重量%である。少なすぎる場合は保水量が低くなり、多すぎる場合には経済的でない。好ましくは0.002～0.05重量%である。

[0064] ヨウ素、テルル、アンチモン及びビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種の典型元素の吸水性樹脂粒子中での形態は特に限定されないが、ヨウ素、テルル、アンチモン及びビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種の典型元素が酸化力を持つ場合、吸水性樹脂粒子が経時で着色しやすくなる傾向にあるため、酸化力を有さないことが好ましい。

[0065] 本発明の吸水性樹脂粒子の具体例としては、前記の本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂粒子、又は有機典型元素化合物の非存在化に重合して得られる架橋重合体（A）とヨウ素、テルル、アンチモン及びビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種の典型元素を有する化合物とを混合して得られる吸水性樹脂粒子が挙げられる。

[0066] 有機典型元素化合物の非存在化に重合して得られる架橋重合体（A）の含水ゲルの重合、細断、水及び／又は溶剤の留去、粉碎に関する記載は上記本発明の製造方法の架橋重合体における記載を援用する。また、架橋重合体（A）又は前記含水ゲルの、疎水性物質での処理、表面架橋に関する、上記本発明の製造方法の架橋重合体における記載を援用する。さらに、防腐剤、防かび剤、抗菌剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、芳香剤、消臭剤、通液性向上剤、無機質粉末及び有機質繊維状物等の添加に関する上記本発明の製造方法の架橋重合体における記載を援用する。また、吸水性樹脂粒子の見かけ密度に関する上記本発明の製造方法の架橋重合体における記載を援用する。

[0067] 架橋重合体（A）と典型元素化合物とを混合する方法としては、特に限定

されず、例えば、架橋重合体（A）と典型元素化合物とを、円筒型混合機、スクリー型混合機、スクリー型押出機、タービュライザー、ナウター型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、V型混合機、ミンチ混合機、リボン型混合機、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、コニカルブレンダー及びロールミキサー等の混合装置を用いて混合する方法を用いることができる。また、典型元素化合物の存在下で前記単量体組成物を重合する方法としては、上述の本発明の製造方法を好ましく用いることができる。この場合、上記本発明の製造方法において、ヨウ素、テルル、アンチモン及びビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種の典型元素を、典型元素化合物の使用量を調節して吸水性樹脂粒子の重量を基準として、0.0005～0.1重量%含有することができる。たとえば、実施例を参照して当業者は適宜実施することができる。

[0068] 本発明の吸水性樹脂粒子及び本発明の吸水性樹脂粒子の製造方法で得られる吸水性樹脂粒子（以下、両者を区別することなく、単に吸水性樹脂粒子又は本発明の吸水性樹脂粒子ともいう）は、単独で吸収体として用いても良く、他の材料と共に用いて吸収体としても良い。

他の材料としては繊維状物等が挙げられる。繊維状物と共に用いた場合の吸収体の構造及び製造方法等は、公知のもの（特開2003-225565号公報、特開2006-131767号公報及び特開2005-097569号公報等）と同様である。

[0069] 上記繊維状物として好ましいのは、セルロース系繊維、有機系合成繊維及びセルロース系繊維と有機系合成繊維との混合物である。

[0070] セルロース系繊維としては、例えばフラッフパルプ等の天然繊維、ビコーズレーヨン、アセテート及びキュプラ等のセルロース系化学繊維が挙げられる。このセルロース系天然繊維の原料（針葉樹及び広葉樹等）、製造方法（ケミカルパルプ、セミケミカルパルプ、メカニカルパルプ及びCTMP等）及び漂白方法等は特に限定されない。

[0071] 有機系合成繊維としては、例えばポリプロピレン系繊維、ポリエチレン系

繊維、ポリアミド系繊維、ポリアクリロニトリル系繊維、ポリエステル系繊維、ポリビニルアルコール系繊維、ポリウレタン系繊維及び熱融着性複合繊維（融点の異なる上記繊維の少なくとも2種を鞘芯型、偏芯型、並列型等に複合化された繊維、上記繊維の少なくとも2種をブレンドした繊維及び上記繊維の表層を改質した繊維等）が挙げられる。

[0072] これらの繊維状基材の中で好ましいのは、セルロース系天然繊維、ポリプロピレン系繊維、ポリエチレン系繊維、ポリエステル系繊維、熱融着性複合繊維及びこれらの混合繊維であり、更に好ましいのは、得られた吸水剤の吸水後の形状保持性に優れるという点で、フラッフパルプ、熱融着性複合繊維及びこれらの混合繊維である。

[0073] 上記繊維状物の長さ、太さについては特に限定されず、長さは1～200mm、太さは0.1～100デニールの範囲であれば好適に使用することができる。形状についても繊維状であれば特に限定されず、細い円筒状、スプリットヤーン状、ステープル状、フィラメント状及びウェブ状等が例示される。

[0074] 前記の吸水性樹脂粒子を、繊維状物と共に吸収体とする場合、吸水性樹脂粒子と繊維の重量比率（吸水性樹脂粒子の重量／繊維の重量）は40／60～90／10が好ましく、更に好ましくは70／30～80／20である。

[0075] 前記の吸水性樹脂粒子を含む吸収体は、吸収性物品として用いることができる。吸収性物品としては、紙おむつや生理用ナプキン等の衛生用品のみならず、後述する各種水性液体の吸収や保持剤用途、ゲル化剤用途等の各種用途に使用されるものとして適用可能である。吸収性物品の製造方法等は、公知のもの（特開2003-225565号公報、特開2006-131767号公報及び特開2005-097569号公報等に記載のもの）と同様である。

実施例

[0076] 以下、実施例及び比較例により本発明を更に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。以下、特に定めない限り、部は重量部、％は重

量%を示す。なお、吸収性樹脂粒子に含まれる原子濃度、吸収性樹脂粒子のゲル強度、生理食塩水に対する保水量、荷重下吸収量及びゲル通液速度は以下の方法により測定した。

[0077] <吸収性樹脂粒子に含まれる元素量の測定法>

吸収性樹脂 5 g を C M T 社製高速振動試料粉碎機を用いて粉碎後、島津社製 B r i q u e s t P r e s s M P - 3 5 を用い、B r i q u e s t t i n g R i n g (塩化ビニル製、35 mm 径、5 mm 厚) にプレスしペレットを作成し、全自動波長分散型蛍光 X 線分析装置 (装置名: A x i o s メーカー名: P A N a l y t i c a l 社製) を、X 線励起条件: 電圧 50 k V , 電流 40 m A、測定室雰囲気: 真空とし、定量分析ソフト U n i q u a n t を使用した半定量分析法を用いることで原子濃度を決定した。

[0078] <ゲル強度の測定方法>

100 m l のビーカーに吸収性樹脂 1.000 g を入れ、生理食塩水 (N a C l 濃度 0.90% のイオン交換水溶液) を 30.00 g 加え、ビーカーを軽く振り吸収性樹脂が平らになるよう、30 分静置することで 30 倍膨潤の測定試料を作成した。カードメーター (アイテクノエンジニアリング製、品名: カードメーター マックス M E - 500 型) を上昇速度 1 インチ / 7 秒、感圧軸 8 ϕ、荷重 100 g の条件で測定し、測定曲線が 45 度対角線から下がり始める点の破断力を読み取り、3 回測定した平均値をゲル強度とした。

[0079] <保水量の測定方法>

目開き 63 μ m (J I S Z 8801-1:2006) のナイロン網で作製したティーバッグ (縦 20 c m、横 10 c m) に測定試料 1.00 g を入れ、生理食塩水 (食塩濃度 0.9%) 1,000 m l 中に無攪拌下、1 時間浸漬した後引き上げて、15 分間吊るして水切りした。その後、ティーバッグごと、遠心分離器にいれ、150 G で 90 秒間遠心脱水して余剰の生理食塩水を取り除き、ティーバックを含めた重量 (h 1) を測定し次式から保水量を求めた。(h 2) は、測定試料の無い場合について上記と同様の操作に

より計測したティーバックの重量である。なお、使用した生理食塩水及び測定雰囲気の温度は $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ であった。

$$\text{保水量 (g/g)} = (h1) - (h2)$$

[0080] <荷重下吸収量の測定方法>

目開き $63\mu\text{m}$ (JIS Z8801-1:2006) のナイロン網を底面に貼った円筒型プラスチックチューブ (内径: 25mm 、高さ: 34mm) 内に、 30メッシュ ふるいと 60メッシュ ふるいを用いて $250\sim 500\mu\text{m}$ の範囲にふるい分けした測定試料 0.16g を秤量し、円筒型プラスチックチューブを垂直にしてナイロン網上に測定試料がほぼ均一厚さになるように整えた後、この測定試料の上に分銅 (重量: 310.6g 、外径: 24.5mm 、) を乗せた。この円筒型プラスチックチューブ全体の重量 ($M1$) を計量した後、生理食塩水 (食塩濃度 0.9%) 60ml の入ったシャーレ (直径: 12cm) の中に測定試料及び分銅の入った円筒型プラスチックチューブを垂直に立ててナイロン網側を下面にして浸し、 60 分静置した。 60 分後に、円筒型プラスチックチューブをシャーレから引き上げ、これを斜めに傾けて底部に付着した水を一箇所に集めて水滴として垂らすことで余分な水を除去した後、測定試料及び分銅の入った円筒型プラスチックチューブ全体の重量 ($M2$) を計量し、次式から加圧下吸収量を求めた。なお、使用した生理食塩水及び測定雰囲気の温度は $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ であった。

$$\text{荷重下吸収量 (g/g)} = \{ (M2) - (M1) \} / 0.16$$

[0081] <ゲル通液速度の測定方法>

図1及び図2で示される器具を用いて以下の操作により測定した。

測定試料 0.32g を 150ml 生理食塩水1 (食塩濃度 0.9%) に 30 分間浸漬して膨潤ゲル粒子2を調製する。そして、垂直に立てた円筒3 { 直径 (内径) 25.4mm 、長さ 40cm 、底部から 60ml の位置及び 40ml の位置にそれぞれ目盛り線4及び目盛り線5が設けてある。} の底部に、金網6 (目開き $106\mu\text{m}$ 、JIS Z8801-1:2006) と、開閉自在のコック7 (通液部の内径 5mm) とを有する濾過円筒管内に、コッ

ク7を閉鎖した状態で、調製した膨潤ゲル粒子2を生理食塩水と共に移した後、この膨潤ゲル粒子2の上に円形金網8（目開き150 μ m、直径25mm）が金網面に対して垂直に結合する加圧軸9（重さ22g、長さ47cm）を金網と膨潤ゲル粒子とが接触するように載せ、更に加圧軸9におもり10（88.5g）を載せ、1分間静置する。引き続き、コック7を開き、濾過円筒管内の液面が60ml目盛り線4から40ml目盛り線5になるのに要する時間（T1；秒）を計測し、次式よりゲル通液速度（ml/min）を求める。

$$\text{ゲル通液速度 (ml/min)} = 20\text{ml} \times 60 / (T1 - T2)$$

なお、使用する生理食塩水及び測定雰囲気温度は25 $^{\circ}$ C $\pm$ 2 $^{\circ}$ Cで行い、T2は測定試料の無い場合について上記と同様の操作により計測した時間である。

[0082] <実施例1>

アクリル酸270部、架橋剤としてのペンタエリスリトールトリアリルエーテル（ダイソー製）0.88部、2-ヨード-2-メチルプロピオニトリル（TCI製）0.041部及びイオン交換水712部を混合してモノマー水溶液を調製し、この混合液を断熱重合可能な重合槽に投入した。溶液中に窒素ガスを導入することにより、溶液中の溶存酸素量を0.2ppm以下とし、溶液温度を5 $^{\circ}$ Cとした。この重合溶液に、1%過酸化水素水溶液1.1部、2%アスコルビン酸水溶液2.0部及び2%の2,2'-アゾビスアミジノプロパンジハイドロクロライド水溶液13.5部を添加・混合した。重合開始を示す温度上昇が確認されてから約1時間後に80 $^{\circ}$ Cでほぼ平衡に達し、更に5時間熟成して含水ゲル状重合体を得た。

この含水ゲル状重合体を、ミートチョッパーを用いて小片に碎断しながら、49%のNaOH水溶液221部を添加し、重合体中のカルボキシル基の約72モル%をナトリウム塩とした。この中和された含水ゲルを、通気熱風乾燥機（井上金属製）を用い、供給風温150 $^{\circ}$ C、風速1.5m/秒の条件下で含水率が4%となるまで通気乾燥した。乾燥体をジューサーミキサー（

Oster社製OSTERIZER BLENDER)にて粉碎した後、ふるい分けして、目開き710~150 μ mの粒子径範囲に調整して、吸水性樹脂(A1-1)を得た。

[0083] <実施例2>

実施例1において、2-ヨード-2-メチルプロピオニトリルの量を0.041部から0.0054部に変更する以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂(A1-2)を得た。平衡時の到達温度は80℃であった。

[0084] <実施例3>

実施例1において、ペンタエリスリトールトリアリルエーテルの量を0.88部から1.2部に変更し、2-ヨード-2-メチルプロピオニトリルの量を0.041部から0.22部に変更したこと以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂(A1-3)を得た。

[0085] <実施例4>

2,5-ジブromoアジピン酸ジエチル(TCI製)7.2gとよう化ナトリウム(和光純薬製)6.6gをアセトン60mLに溶解し室温で3時間攪拌した。ロータリーエバポレーターでアセトンを除去し、ジエチルエーテルに溶解し、チオ硫酸ナトリウム水溶液で分液洗浄し、ロータリーエバポレーターで溶剤を除去したのち減圧乾燥することで、2,5-ジヨードアジピン酸ジエチルを得た。

実施例1において、2-ヨード-2-メチルプロピオニトリルを2,5-ジヨードアジピン酸ジエチル0.041部に変更する以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂(A1-4)を得た。

[0086] <実施例5>

実施例1において、2-ヨード-2-メチルプロピオニトリルをエチル-2-メチル-2-メチルテラニル-プロピネート(WO2004/014848記載の方法により合成)0.041部に変更する以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂(A1-5)を得た。

[0087] <実施例6>

実施例 1 において、2-ヨード-2-メチルプロピオニトリルをエチルー2-メチルー2-ジメチルスチバニループロピネート（WO 2006/001496 記載の方法により合成）0.041 部に変更する以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂（A 1-6）を得た。

[0088] <実施例 7>

実施例 1 において、2-ヨード-2-メチルプロピオニトリルをメチルー2-メチルー2-ジメチルビスタムニループロピネート（WO 2006/062255 記載の方法により合成）0.041 部に変更する以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂（A 1-7）を得た。

[0089] <実施例 8>

実施例 1 において、2-ヨード-2-メチルプロピオニトリルの量を0.015 部に変更する以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂（A 1-8）を得た。

[0090] <実施例 9>

実施例 1 において、2-ヨード-2-メチルプロピオニトリルの量を0.09 部に、1%過酸化水素水溶液を0.5 部に変更する以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂（A 1-9）を得た。

[0091] <実施例 10>

吸水性樹脂（A 1-1）100 部を攪拌（ホソカワミクロン製高速攪拌タービュライザー：回転数2000 rpm）しながら、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.12 部、水1.9 部及びプロピレングリコール1.2 部及びKlebosol 30CAL 25（メルク社製）1.0 部からなる溶液を添加して混合し、140℃で45 分加熱して表面架橋を行い、吸水性樹脂（A 2-1）を得た。

[0092] <実施例 11～18>

吸水性樹脂（A 1-1）に代えて、吸水性樹脂（A 1-2）～（A 1-9）を使用する以外は実施例 10 と同様にして、吸水性樹脂（A 2-2）～（A 2-9）を得た。

[0093] <比較例 1>

実施例 1 において、2-ヨード-2-メチルプロピオニトリルを用いない以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、比較用の吸水性樹脂 (R 1-1) を得た。

[0094] <比較例 2>

実施例 1 において、2-ヨード-2-メチルプロピオニトリルの代わりに次亜リン酸ナトリウム (和光純薬製) を 0.22 部に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、比較用の吸水性樹脂 (R 1-2) を得た。

[0095] <比較例 3>

吸水性樹脂 (A 1-1) に代えて比較用の吸水性樹脂 (R 1-1) を使用する以外は実施例 10 と同様にして、比較用の吸水性樹脂 (R 2-1) を得た。

[0096] <比較例 4>

吸水性樹脂 (A 1-2) に代えて比較用の吸水性樹脂 (R 1-1) を使用する以外は実施例 1110 と同様にして、比較用の吸水性樹脂 (R 2-2) を得た。

[0097] 得られた吸水性樹脂 (A 1-1) ~ (A 1-9) 及び比較用の吸水性樹脂 (R 1-1) ~ (R 1-2) の保水量、ゲル強度、元素含有量の評価結果を表 1 に示した。表中の N. D. は不検出 (Not Detectable) を表す。

また、得られた吸水性樹脂 (A 2-1) ~ (A 2-9) 及び比較用の吸水性樹脂 (R 2-1) ~ (R 2-2) の保水量、荷重下吸収量、ゲル通液速度の評価結果を表 2 に示した。

[0098]

[表1]

	吸水性樹脂	保水量 (g/g)	ゲル強度 (kN/m ²)	含有元素	元素含有量 (ppm)	
実施例	1	(A1-1)	65	1.4	ヨウ素	67
	2	(A1-2)	57	2.1	ヨウ素	8
	3	(A1-3)	64	1.4	ヨウ素	350
	4	(A1-4)	58	1.7	ヨウ素	56
	5	(A1-5)	61	1.6	テルル	64
	6	(A1-6)	62	1.5	アンチモン	58
	7	(A1-7)	62	1.6	ビスマス	61
	8	(A1-8)	61	1.9	ヨウ素	25
	9	(A1-9)	63	1.5	ヨウ素	161
比較例	1	比較吸水性樹脂(R1-1)	53	1.9	N.D.	N.D.
	2	比較吸水性樹脂(R1-2)	56	1.4	N.D.	N.D.

[0099]

[表2]

		吸水性樹脂	保水量 (g/g)	荷重下吸収量 (g/g)	ゲル通液速度 (ml/min)
実施例	10	(A2-1)	43	20	30
	11	(A2-2)	40	22	48
	12	(A2-3)	43	20	29
	13	(A2-4)	41	21	35
	14	(A2-5)	43	21	31
	15	(A2-6)	42	22	32
	16	(A2-7)	43	21	28
	17	(A2-8)	41	22	34
	18	(A2-9)	42	22	32
比較例	3	比較吸水性樹脂(R2-1)	35	23	41
	4	比較吸水性樹脂(R2-2)	39	18	20

[0100] 表1及び表2の結果から、本発明の吸水性樹脂は、比較例の吸水性樹脂に比べて、保水量、ゲル強度が高いことが分かる。特に、表2の結果から、比較例の吸水性樹脂に比べて優れた保水量を有しながら荷重下吸収量、ゲル通液性が同等以上に向上しており、吸収性能が飛躍的に向上していることが分かる。

産業上の利用可能性

[0101] 本発明の吸水性樹脂粒子は、膨潤したゲル間の通液性及び荷重下での吸収性能の両立が可能であり、各種の吸収体に適用することにより、吸収量が多く、逆戻り性や表面ドライ感に優れた吸収性物品にすることができることから、紙おむつ（子供用紙おむつ及び大人用紙おむつ等）、ナプキン（生理用ナプキン等）、紙タオル、パッド（失禁者用パッド及び手術用アンダーパッド等）及びペットシート（ペット尿吸収シート）等の衛生用品に好適に用いられ、特に紙おむつに最適である。なお、本発明の吸水性樹脂粒子は衛生用品のみならず、ペット尿吸収剤、携帯トイレの尿ゲル化剤、青果物等の鮮度保持剤、肉類及び魚介類のドリップ吸収剤、保冷剤、使い捨てカイロ、電池用ゲル化剤、植物及び土壌等の保水剤、結露防止剤、止水材やパッキング材並びに人工雪等、種々の用途にも有用である。

符号の説明

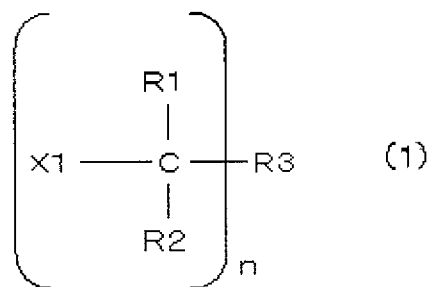
- [0102] 1 生理食塩水
2 含水ゲル粒子
3 円筒
4 底部から60mmの位置の目盛り線
5 底部から40mmの位置の目盛り線
6 金網
7 コック
8 円形金網
9 加圧軸
10 おもり

請求の範囲

[請求項1] 水溶性ビニルモノマー（a 1）及び／又は加水分解により水溶性ビニルモノマー（a 1）となるビニルモノマー（a 2）並びに架橋剤（b）を含む単量体組成物を、有機ヨウ素化合物、有機テルル化合物、有機アンチモン化合物及び有機ビスマス化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機典型元素化合物の存在下に、重合する工程、を有することを特徴とする吸水性樹脂粒子の製造方法。

[請求項2] 有機典型元素化合物が下記一般式（1）で表される請求項1に記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。

[化1]



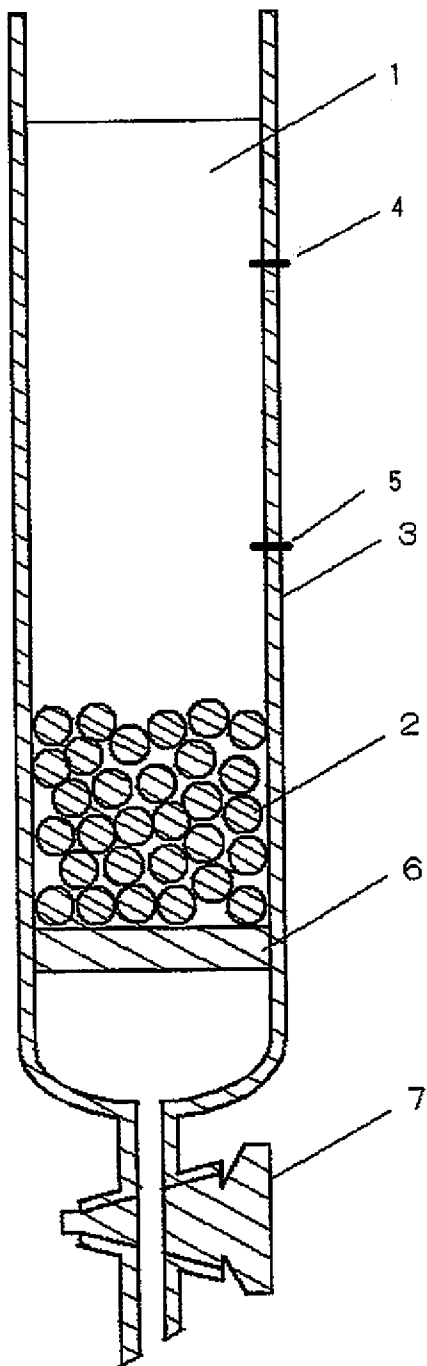
[一般式（1）中、 R^1 及び R^2 はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～7の飽和炭化水素基又は少なくとも1つの非付加重合性二重結合若しくは少なくとも1つの非付加重合性三重結合を有する炭素数1～7である1価の基であり、 R^3 は炭素数1～6の n 価の飽和炭化水素基又は少なくとも1つの非付加重合性二重結合若しくは少なくとも1つの非付加重合性三重結合を有する炭素数2～12である n 価の基であり、ただし、1分子中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ のうち少なくとも一つは、前記の、対応する、非付加重合性二重結合又は少なくとも1つの非付加重合性三重結合を有する基であり、 n は1～3の整数であり、 n が1である場合に R^1 及び R^2 は互いに結合していてもよく、 X^1 はテルル元素、アンチモン元素若しくはビスマス元素を有する1価の有機典型元素基又はヨード基である。]

[請求項3] 有機ヨウ素化合物、有機テルル化合物、有機アンチモン化合物及び

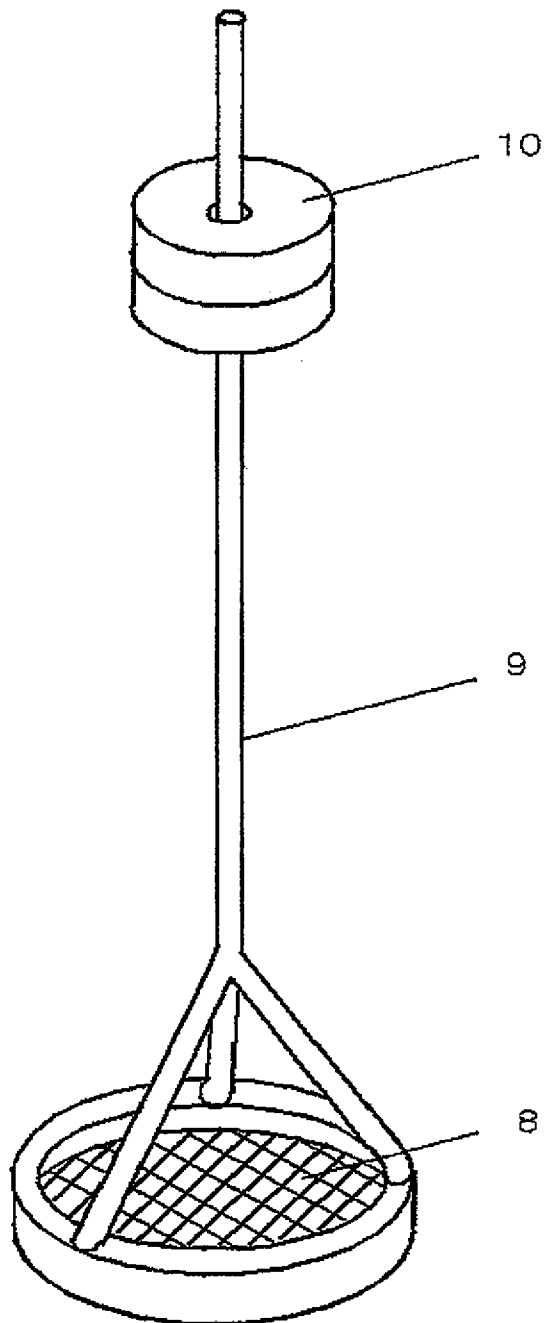
有機ビスマス化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の有機典型元素化合物の重量が、水溶性ビニルモノマー（a1）及び加水分解により水溶性ビニルモノマー（a1）となるビニルモノマー（a2）の合計重量に対し、0.0005～0.1重量％である請求項1又は2のいずれかに記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。

[請求項4] 水溶性ビニルモノマー（a1）及び／又は加水分解により水溶性ビニルモノマー（a1）となるビニルモノマー（a2）並びに架橋剤（b）を必須構成単位とする架橋重合体（A）を含む吸水性樹脂粒子であって、ヨウ素、テルル、アンチモン及びビスマスからなる群から選ばれる少なくとも1種の典型元素を吸水性樹脂粒子の重量に対して0.0005～0.1重量％含有することを特徴とする吸水性樹脂粒子。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079081

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F4/40(2006.01)i, A61F13/15(2006.01)i, A61F13/53(2006.01)i, A61L15/26(2006.01)i, A61L15/60(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F220/06(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i

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)

C08F4/40, A61F13/15, A61F13/53, A61L15/26, A61L15/60, C08F2/44, C08F220/06, C08J3/12

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2012-206038 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 25 October 2012 (25.10.2012), claims; paragraphs [0037], [0074]; examples (Family: none)	1-4 1-4
Y	JP 2001-129311 A (Konan Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 15 May 2001 (15.05.2001), claims; paragraphs [0038] to [0044]; examples (Family: none)	1-4
A	JP 2005-75982 A (San-Dia Polymers, Inc.), 24 March 2005 (24.03.2005), claims; examples (Family: none)	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
28 October 2016 (28.10.16)

Date of mailing of the international search report
08 November 2016 (08.11.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/079081

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/119884 A1 (Otsuka Chemical Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims; examples & EP 2009030 A1 claims; examples & CN 101421312 A & KR 10-2008-0100852 A & TW 200804494 A	1-4
A	JP 2001-354721 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 25 December 2001 (25.12.2001), claims; paragraphs [0026] to [0029]; examples & JP 2004-250715 A & US 2003/0078349 A1 claims; examples & WO 2001/079314 A1 & EP 1275669 A1 & AU 4690201 A & BR 110613 A & HK 1056183 A & CN 1441813 A & AU 2001246902 B & MX PA02010067 A	1-4

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08F4/40(2006.01)i, A61F13/15(2006.01)i, A61F13/53(2006.01)i, A61L15/26(2006.01)i, A61L15/60(2006.01)i, C08F2/44(2006.01)i, C08F220/06(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i

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.Cl. C08F4/40, A61F13/15, A61F13/53, A61L15/26, A61L15/60, C08F2/44, C08F220/06, C08J3/12

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	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016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）

CAPLUS/REGISTRY (STN)

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 2012-206038 A（三洋化成工業株式会社）2012.10.25,	1-4
Y	特許請求の範囲、[0037] [0074]、実施例（ファミリーなし）	1-4
Y	JP 2001-129311 A（興南化学工業株式会社）2001.05.15,	1-4
	特許請求の範囲、[0038]-[0044]、実施例（ファミリーなし）	
A	JP 2005-75982 A（サンダイヤポリマー株式会社）2005.03.24,	1-4
	特許請求の範囲、実施例（ファミリーなし）	

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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

28.10.2016

国際調査報告の発送日

08.11.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

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）

久保 道弘

4 J

4514

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

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 請求項の番号
A	WO 2007/119884 A1 (大塚化学株式会社) 2007. 10. 25, 特許請求の範囲、実施例 & EP 2009030 A1、特許請求の範囲、実施例 & CN 101421312 A & KR 10-2008-0100852 A & TW 200804494 A	1 - 4
A	JP 2001-354721 A (三洋化成工業株式会社) 2001. 12. 25, 、 特許請求の範囲、[0026]-[0029]、実施例 & JP 2004-250715 A & US 2003/0078349 A1、特許請求の範囲、実施例 & WO 2001/079314 A1 & EP 1275669 A1 & AU 4690201 A & BR 110613 A & HK 1056183 A & CN 1441813 A & AU 2001246902 B & MX PA02010067 A	1 - 4