

(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
2015 年 2 月 5 日(05.02.2015)



(10) 国際公開番号

WO 2015/016075 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/32 (2006.01) C08K 5/10 (2006.01)
C08F 20/00 (2006.01) C08L 101/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/069013
- (22) 国際出願日: 2014 年 7 月 17 日(17.07.2014)
- (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 2013-156875 2013 年 7 月 29 日(29.07.2013) 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: 鷹取 潤一 (TAKATORI, Junichi); 〒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: 市川 恒彦 (ICHIKAWA, Tsunehiko); 〒5410053 大阪府大阪市中央区本町 1 丁目 5 番 7 号 西村ビル 3 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, 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, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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: PROCESS FOR PRODUCING WATER-ABSORBING RESIN PARTICLE

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂粒子の製造方法

(57) Abstract: Water-absorbing resin particles having both excellent water-absorbing performance and a particle state in which the particle diameter distribution is narrow with a suitable particle diameter can be obtained when an aqueous ethylenic unsaturated monomer is subjected to reverse phase suspension polymerization using a radical polymerization initiator in the presence of a dispersing stabilizer containing a tall oil fatty acid ester. The tall oil fatty acid ester used herein is ordinarily at least one type selected from the group consisting of a tall oil fatty acid ester of sorbitol, a tall oil fatty acid ester of sorbitan, and a tall oil fatty acid ester of polyethylene glycol.

(57) 要約: 炭化水素分散媒中において、トール油脂肪酸エステルを含む分散安定剤の存在下にラジカル重合開始剤を用いて水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合すると、優れた吸水性能と、粒子径が適度で粒子径分布が狭い粒子状態とを両立した吸水性樹脂粒子が得られる。ここで用いられるトール油脂肪酸エステルは、通常、ソルビトールトール油脂肪酸エステル、ソルビタントール油脂肪酸エステルおよびポリエチレングリコールトール油脂肪酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも 1 種のものである。



WO 2015/016075 A1

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂粒子の製造方法、特に、水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合することで吸水性樹脂粒子を製造する方法に関する。

背景技術

[0002] 紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッドおよびペットシート等の各種の吸収性物品や土壌用保水剤、電力ケーブル用止水剤および結露防止剤等の各種の吸収性材料において、吸水性樹脂粒子が用いられている。例えば、紙おむつ等の吸収性物品は、一般に、吸水性樹脂粒子および親水性繊維を含む吸収体を、身体に接する側に配される液体透過性シートとその反対側に配される液体不透過性シートとの間に挟むことによって形成されている。ここで用いられる吸収体は、例えば、吸水性樹脂粒子と解砕された親水性繊維とを含む混合物を気流によって金網上に積層した後、プレスにより圧縮することで製造される。

[0003] 吸収性物品や吸収性材料において用いられる吸水性樹脂粒子として、例えば、澱粉－アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、澱粉－アクリル酸グラフト共重合体の中和物、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリル酸部分中和物重合体の架橋物およびポリアクリル酸部分中和物等が知られている。

[0004] 吸収体に使用される吸水性樹脂粒子には、保水能等の吸水性能に優れることに加えて、適度な粒子径、狭い粒子径分布であることが求められている。粒子径の大きい粒子が多い場合、吸収体が圧縮された時に固くなりやすい。また、粒子径の小さい粒子が多い場合、吸収体製造時に金網から目抜けしてロスとなるため好ましくない。したがって、吸収体に使用される吸水性樹脂粒子は、目的とする吸収体および吸収性物品の設計に適した中位粒子径を有しつつ、狭い粒子径分布であることが望ましい。

[0005] 吸水性樹脂粒子の製造方法としては、得られる吸水性樹脂粒子の性能の高さと製造方法の簡便さの観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合する方法が主流である。重合方法としては、例えば、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液を重合し、これにより得られる含水ゲル状物を粉碎、乾燥する水溶液重合法や、炭化水素分散媒等の有機溶媒中に分散安定剤の存在下で水溶性エチレン性不飽和単量体を分散して懸濁重合し、これにより得られる含水ゲル状物を脱水、乾燥する逆相懸濁重合法等により製造することができる。

[0006] しかし、水溶液重合法は、重合により得られる含水ゲルが粘稠な塊状物であるため、粉碎工程や乾燥工程が煩雑となるだけでなく、粉碎工程において微細な粒子が発生しやすいことから、適度な粒子径を有し、粒子径分布の狭い吸水性樹脂粒子が得られにくい。

[0007] これに対し、逆相懸濁重合法は、炭化水素分散媒に分散した水溶性エチレン性不飽和単量体の液滴の大きさを調整することで、吸水性樹脂粒子の大きさを制御することが可能である。このため、吸水性樹脂粒子については、逆相懸濁重合法による様々な粒子径制御の方法が提案されている。

[0008] 例えば、粒子径分布の狭い吸水性樹脂粒子を製造するための方法として、ソルビタン脂肪酸エステルを分散安定剤として用いる方法（特許文献1参照）、HLB 8～12のソルビタン脂肪酸エステルを分散安定剤として用いる方法（特許文献2参照）、および、ポリグリセリン脂肪酸エステルを分散安定剤として用いる方法（特許文献3参照）等が提案されている。

[0009] しかしながら、これらの製造方法においては、優れた吸水性能と好ましい粒子状態とを両立した吸水性樹脂粒子を得るのが困難である。

先行技術文献

特許文献

[0010] 特許文献1：特開昭56－26909号公報

特許文献2：特開昭56－131608号公報

特許文献3：特開昭62－172006号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0011] 本発明は、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合により、優れた吸水性能と好ましい粒子状態とを両立した吸水性樹脂粒子が得られるようにするものである。

課題を解決するための手段

[0012] 本発明者は、水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合法により重合することで吸水性樹脂粒子を製造する場合において、分散安定剤としてトール油脂肪酸エステルを含むものを使用したとき、優れた吸水性能と好ましい粒子状態とを両立した吸水性樹脂粒子が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0013] したがって、本発明に係る吸水性樹脂粒子の製造方法は、炭化水素分散媒中において、分散安定剤の存在下にラジカル重合開始剤を用いて水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合する工程を含む。ここで用いられる分散安定剤は、トール油脂肪酸エステルを含む。トール油脂肪酸エステルは、通常、ソルビトールトール油脂肪酸エステル、ソルビタントール油脂肪酸エステルおよびポリエチレングリコールトール油脂肪酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のものである。

[0014] この製造方法において、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対する分散安定剤の使用量は、0.1～30質量部に設定するのが好ましい。

[0015] この製造方法の一形態では、逆相懸濁重合を2段以上の多段で行う。

[0016] また、この製造方法は、逆相懸濁重合により得られた吸水性樹脂粒子を後架橋する工程をさらに含んでもよい。

[0017] 本発明の製造方法は、トール油脂肪酸エステルを含む分散安定剤を使用することから、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合物による、優れた吸水性能と好ましい粒子状態とを両立した吸水性樹脂粒子を製造することができる。

[0018] 他の観点に係る本発明は、吸水性樹脂粒子に関するものであり、この吸水

性樹脂粒子は、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合することで得られる、粒子径分布の均一度が3.0以下であり、かつ、生理食塩水保水能が20g/g以上のものである。この吸水性樹脂粒子の一形態は、中位粒子径が20 μ m以上200 μ m未満である。また、この吸水性樹脂粒子の他の形態は、中位粒子径が200 μ m以上600 μ m以下である。

[0019] 本発明の他の目的または効果は、以下の詳細な説明において触れる。

発明を実施するための形態

[0020] 本発明に係る吸水性樹脂粒子の製造方法は、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合するものである。

[0021] 本発明において用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体の例としては、アクリル酸およびその塩、メタクリル酸およびその塩、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸およびその塩、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、ポリエチレングリコールモノアクリレート並びにポリエチレングリコールモノメタ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アクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルアクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピルメタクリレート、ジエチルアミノプロピルアクリルアミドおよびジエチルアミノプロピルメタクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体並びにこれらの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は、2種以上のものが併用されてもよい。

[0022] 水溶性エチレン性不飽和単量体の上記例示のうちで好ましいものは、工業的に入手が容易であることから、アクリル酸およびその塩、メタクリル酸およびその塩、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド並びにN,N-ジメチルメタクリルアミドである。特に、吸水性能

の高い吸水性樹脂粒子が得られやすいことから、アクリル酸およびその塩並びにメタクリル酸およびその塩が好ましい。

[0023] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸、メタクリル酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸および2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の酸基を有するものの場合、必要に応じてその酸基が予めアルカリ性中和剤により中和されたものであってもよい。酸基の中和のために用いられるアルカリ性中和剤は、特に限定されるものではないが、例えば、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウムおよび炭酸カリウム等のアルカリ金属塩並びにアンモニア等が挙げられる。これらのアルカリ性中和剤は、2種以上のものが併用されてもよい。また、アルカリ性中和剤は、水溶性エチレン性不飽和単量体の中和操作を簡便にするために、水溶液状のものを用いることもできる。

[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は、特に限定されるものではないが、得られる吸水性樹脂粒子の浸透圧を高めることで吸水性能を高めるとともに、余剰のアルカリ性中和剤の存在に起因する安全性等の問題が生じないようにする観点から、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%に設定するのが好ましく、30～80モル%に設定するのがより好ましい。

[0025] 水溶性エチレン性不飽和単量体は、重合前に、必要に応じて内部架橋剤を添加しておくことができる。使用可能な内部架橋剤の例としては、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、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、グリセリン若しくはポリグリセリン等のジオール類やトリオール類等のポリオール類と、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸若しくは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、ポリエポキシドとアクリル酸またはメタクリル酸とを反応させて得られる、ジアクリル酸エステル類、ジメタクリル酸エステル類、トリアクリル酸エステル類またはトリメタクリル

酸エステル類、トリレンジイソシアネート若しくは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アクリル酸ヒドロキシエチル若しくはメタクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジアクリル酸カルバミルエステル類またはジメタ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ネートおよび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、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテルおよび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または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および 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および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および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は、2種以上のものが併用されてもよい。

[0026] 内部架橋剤の使用量は、目的の吸水性樹脂粒子の吸水性能を十分に高めるために、水溶性エチレン性不飽和単量体100モルに対し、0.00001～1モルに設定するのが好ましく、0.0001～0.5モルに設定するのがより好ましい。

[0027] 水溶性エチレン性不飽和単量体の重合においては、炭化水素分散媒中に水溶性エチレン性不飽和単量体を分散させ、分散安定剤の存在下にラジカル重合開始剤を用いて水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合する。

[0028] 逆相懸濁重合において、前記水溶性エチレン性不飽和単量体は、そのまま炭化水素分散媒中に添加されてもよいが、炭化水素分散媒中での分散効率を

高めるために水溶液として炭化水素分散媒中に添加することもできる。水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液を炭化水素分散媒中に添加する場合、当該水溶液における水溶性エチレン性不飽和単量体の濃度は、特に限定されるものではないが、通常は20質量%以上飽和濃度以下に設定するのが好ましい。特に、25～70質量%に設定するのが好ましく、30～55質量%に設定するのがより好ましい。

[0029] 水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液を用いる場合、重合時の攪拌回転数が同じであれば、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液の粘度が高いほど、得られる吸水性樹脂粒子の粒子径が大きくなる傾向がある。そこで、水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液は、目的の吸水性樹脂粒子の粒子径を調整するために増粘剤を含んでいてもよい。このような目的で用いられる増粘剤の例としては、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、ポリアクリル酸中和物、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およびポリエチレンオキサイド等が挙げられる。

[0030] また、逆相懸濁重合では、炭化水素分散媒中で水溶性エチレン性不飽和単量体を2段以上の多段で重合することもできる。この場合、重合反応系において既に生成している吸水性樹脂粒子を後の段で添加する水溶性エチレン性不飽和単量体の重合により凝集させることができ、それによって粒子径が大きな吸水性樹脂粒子を製造することができる。このような多段重合法によれば、例えば、紙おむつ等の吸収性物品に好適とされる、粒子径が比較的大きな吸水性樹脂粒子を容易に製造することができる。

[0031] 逆相懸濁重合を多段で行う場合、各段で添加する水溶性エチレン性不飽和単量体は、他の段で添加するものと同じものであってもよいし、異なるものであってもよい。また、各段で添加する水溶性エチレン性不飽和単量体は、内部架橋剤を含むものと含まないものとを適宜選択することもできる。

- [0032] 本発明の製造方法において用いられる炭化水素分散媒は、水溶性エチレン性不飽和単量体の逆相懸濁重合において使用可能なものであれば特に限定されるものではないが、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-エチルペンタンおよび*n*-オクタン等の炭素数6~8の脂肪族炭化水素類、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および*trans*-1,3-ジメチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素類、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素類等である。これらの炭化水素分散媒は、2種以上のものが併用されてもよい。
- [0033] 炭化水素分散媒のうち、好ましいものは、工業的に入手が容易であって品質が安定しており、しかも安価であることから、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンまたはシクロヘキサンである。また、2種以上の炭化水素分散媒を併用する場合、市販の混合品、例えば、エクソンモービル社の商品名「エクソールヘプタン」（ヘプタンおよび異性体の炭化水素を75~85質量%含有）等を用いることもできる。
- [0034] 炭化水素分散媒の使用量は、重合熱を除去することで重合温度を制御しやすいことから、水溶性エチレン性不飽和単量体の100質量部に対して100~1,500質量部に設定するのが好ましく、200~1,400質量部に設定するのがより好ましい。なお、逆相懸濁重合を多段で実行する場合の炭化水素分散媒の使用量は、炭化水素分散媒に対して最初に添加する水溶性エチレン性不飽和単量体（すなわち、第1段目の重合時に用いる水溶性エチレン性不飽和単量体。）の100質量部に対し、上記割合に設定するのが好ましい。
- [0035] 本発明の製造方法において用いられる分散安定剤は、トール油脂肪酸エステルを含むものである。トール油脂肪酸エステルは、トール油脂肪酸とアルコール類とのエステル化反応により得ることができる。
- [0036] トール油脂肪酸は、クラフト法によるパルプ製造等の木材処理において得

られるものであり、不飽和脂肪酸であるオレイン酸およびリノール酸を主成分とし、その他に飽和脂肪酸やロジン酸を含む混合物である。トール油脂肪酸としては、市販品、例えば、ハリマ化成株式会社の商品名「ハートールFA-1」、「ハートールFA-1P」または「ハートールFA-3S」等を用いることができる。これらのトール油脂肪酸は、2種以上のものが併用されてもよい。

[0037] また、トール油脂肪酸エステルを得るために用いられるアルコール類としては、例えば、ソルビトール、ソルビタン、ショ糖、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリンまたはポリグリセリン等を用いることができる。これらのアルコール類は、2種以上のものが併用されてもよい。

[0038] トール油脂肪酸エステルとして好ましいものは、トール油脂肪酸のエステル化のためのアルコール類としてソルビトール、ソルビタンまたはポリエチレングリコールを用いたもの、すなわち、ソルビトールトール油脂肪酸エステル、ソルビタントール油脂肪酸エステルまたはポリエチレングリコールトール油脂肪酸エステルである。

[0039] トール油脂肪酸エステルは、2種以上のものが併用されてもよい。

[0040] 分散安定剤は、トール油脂肪酸エステルとともに高分子系分散安定剤を含むものであってもよい。高分子系分散安定剤としては、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および無水マレイン酸変性エチレン／プロピレン共重合体等が挙げられる。これら高分子系分散安定剤は、2種以上のものが併用されてもよい。

[0041] 分散安定剤の使用量は、炭化水素分散媒中における水溶性エチレン性不飽和単量体の分散状態を安定に保つことができ、使用量に見合う分散効果が得られるようにする観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対し、0.1～30質量部に設定するのが好ましく、0.3～20質量部に設定するのがより好ましい。分散安定剤が高分子系分散安定剤を含む場合についても、分散安定剤の使用量は、上記と同様の観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対し、トール油脂肪酸エステルと高分子分散

安定剤との合計量を0.1～30質量部に設定するのが好ましく、0.3～20質量部に設定するのがより好ましい。

[0042] 水溶性エチレン性不飽和単量体を多段で逆相懸濁重合する場合、分散安定剤の使用量は、炭化水素分散媒に対して最初に添加する水溶性エチレン性不飽和単量体（すなわち、第1段目の重合時に用いる水溶性エチレン性不飽和単量体。）の100質量部に対し、上記割合に設定するのが好ましい。

[0043] 分散安定剤は、通常、水溶性エチレン性不飽和単量体を添加する前の炭化水素分散媒中に添加しておくのが好ましい。分散安定剤としてトール油脂肪酸エステルと高分子分散安定剤とを併用する場合、これらは混合物として炭化水素分散媒に添加されてもよいし、炭化水素分散媒に対して別々に添加されてもよい。

[0044] 本発明の製造方法において用いられるラジカル重合開始剤は、水溶性エチレン性不飽和単量体の逆相懸濁重合において使用可能なものであれば特に限定されるものではなく、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムおよび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および過酸化水素等の過酸化物類、並びに、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2, 2'-アゾビス〔2-（*N*-フェニルアミジノ）プロパン〕二塩酸塩、2, 2'-アゾビス〔2-（*N*-アリルアミジノ）プロパン〕二塩酸塩、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〕二塩酸塩、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〕および4, 4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）等のアゾ化合物等が挙げられる。ラジカル重合開始剤は、2種以上のものが併用されてもよい。なお、本発明の製造方法においては、例示の

ラジカル重合開始剤のうち、入手が容易で取り扱いが容易なことから、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムおよび2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩を用いるのが好ましい。

[0045] ラジカル重合開始剤の使用量は、水溶性エチレン性不飽和単量体100モルに対して0.005～1モルに設定するのが好ましい。逆相懸濁重合を多段で実行する場合、ラジカル重合開始剤の使用量は、重合の各段毎に上記範囲になるよう設定するのが好ましい。ラジカル重合開始剤の使用量が0.005モルより少ない場合、重合反応に非常に長時間を要する可能性がある。逆に、ラジカル重合開始剤の使用量が1モルを超える場合、急激な重合反応が起こり、重合の制御が困難になる可能性がある。

[0046] ラジカル重合開始剤は、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄またはL-アスコルビン酸等の還元剤を併用し、レドックス重合開始剤として用いることもできる。

[0047] ラジカル重合開始剤は、通常、炭化水素分散媒への添加前の水溶性エチレン性不飽和単量体またはその水溶液に添加しておくのが好ましい。

[0048] 水溶性エチレン性不飽和単量体の逆相懸濁重合においては、分散安定剤を含む炭化水素分散媒に対してラジカル重合開始剤を含む水溶性エチレン性不飽和単量体またはその水溶液を添加して分散し、適宜加熱する。このとき、ラジカル重合開始剤を含む水溶性エチレン性不飽和単量体若しくはその水溶液に対し、目的の吸水性樹脂粒子の吸水性能を制御するための連鎖移動剤を添加することができる。連鎖移動剤としては、例えば、次亜リン酸塩類、チオール類、チオール酸類、第2級アルコール類およびアミン類等を用いることができる。

[0049] 逆相懸濁重合の反応温度は、使用するラジカル重合開始剤によって異なるため一概には決定することができないが、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合を迅速に進行させることで重合時間を短縮し、それによって吸水性樹脂粒子の生産性を高めることができるとともに、重合熱をより容易に除去して重合反応を円滑化できることから、通常、20～110℃に設定するのが好

ましく、40～90℃に設定するのがより好ましい。また、反応時間は、通常、反応温度に応じて0.1時間～4時間程度に設定するのが好ましい。

[0050] 水溶性エチレン性不飽和単量体の重合終了により、反応系において炭化水素分散媒中に分散した吸水性樹脂粒子の含水ゲル状物が生成する。目的の吸水性樹脂粒子は、通常、反応系から水および炭化水素分散媒等を除去する乾燥工程を適用することで得られる。乾燥工程では、通常、常圧下または減圧下で反応系に対して熱等のエネルギーを外部から加えることで水分および炭化水素分散媒等を蒸留により除去する方法を採用することができる。このとき、乾燥効率を高めるために、反応系に対して窒素等の不活性ガスの気流を導入することもできる。乾燥工程を常圧下で実施する場合、乾燥温度は60～250℃に設定するのが好ましく、70～180℃に設定するのがより好ましく、80～140℃に設定するのがさらに好ましい。一方、乾燥工程を減圧下で実施する場合、乾燥温度は60～100℃に設定するのが好ましく、70～90℃に設定するのがより好ましい。

[0051] 本発明の製造方法は、逆相懸濁重合により得られた吸水性樹脂粒子を後架橋する工程をさらに含んでもよい。得られた吸水性樹脂粒子に対して後架橋工程を適用することで、この吸水性樹脂粒子は、保水能等の吸水性能が高まり、例えば、紙おむつ等の吸収性物品においてより好適に用いることができる。

[0052] 後架橋工程は、生成した吸水性樹脂粒子に対して後架橋剤を反応させることで実行することができる。

[0053] 後架橋工程において用いられる架橋剤（後架橋剤）としては、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およびポリグリセリン等のポリオール類、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールトリグリシジルエーテル、グリセリン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、グリセリントリ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、プロピレングリコールポ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、グリセロールポリグリシジルエーテルおよ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、エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリンおよび 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および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および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、並びに、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ルアルキルアミド化合物等が挙げられる。

[0054] これらの後架橋剤のうち、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコールトリグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールトリグリシジルエーテル、グリセリン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、グリセリントリ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、プロピレングリコールポ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、グリセロールポリグリシジルエーテルまたは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を用いるのが好ましい。

[0055] 後架橋剤は、2種以上のものを併用することもできる。

[0056] 後架橋剤の使用量は、通常、吸水性樹脂粒子の保水能等の吸水性能を効果的に高める観点から、重合に使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総使用量100モルに対し、0.001～1モルに設定するのが好ましく、0.

0.05～0.5モルに設定するのがより好ましい。

[0057] 吸水性樹脂粒子に対する後架橋剤の適用方法は、特に限定されるものではないが、例えば、次の方法を採用することができる。

(i)逆相懸濁重合の完了後の炭化水素分散媒中に分散した吸水性樹脂粒子の含水ゲル状物に対し、後架橋剤をそのまま添加する方法。

(ii)逆相懸濁重合の完了後の炭化水素分散媒中に分散した吸水性樹脂粒子の含水ゲル状物に対し、後架橋剤溶液を添加する方法。

(iii)乾燥工程を適用後の粉末状の吸水性樹脂粒子に対して攪拌下で後架橋剤または後架橋剤溶液をスプレー等により噴霧して混合する方法。

[0058] 上記適用方法の(ii)および(iii)において用いられる後架橋剤溶液は、通常、水溶液または親水性有機溶媒溶液である。親水性有機溶媒溶液を調製するための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およびプロピレングリコール等の低級アルコール類、アセトンおよびメチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、ジオキサンおよび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並びに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。これらの親水性有機溶媒は、2種以上のものが併用されてもよいし、また、水との混合溶媒であってもよい。

[0059] 後架橋剤は、通常、水分の存在下で吸水性樹脂粒子に対して添加するのが好ましい。この場合、水分の存在量は、逆相懸濁重合に使用した水溶性エチレン性不飽和単量体の総量の100質量部に対し、1～400質量部に設定するのが好ましく、5～200質量部に設定するのがより好ましく、10～100質量部に設定するのがさらに好ましい。

[0060] 後架橋工程での反応温度は、50～250℃に設定するのが好ましく、60～180℃に設定するのがより好ましく、70～150℃に設定するのがさらに好ましい。また、後架橋工程において必要な反応時間は、反応温度並びに後架橋剤の種類および使用量等によって異なることから一概には決定す

ることができないが、通常は1～300分間、好ましくは5～200分間である。

[0061] 本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂粒子は、優れた吸水性能を示し、通常、生理食塩水保水能が20g/g以上である。この生理食塩水保水能は、吸水性樹脂粒子の製造条件を調整することで、吸収性物品に用いられる吸収体の吸収容量を高めるために好ましい範囲である25～60g/g、または、より好ましい範囲である30～50g/gに制御可能である。

[0062] また、本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂粒子は、好ましい粒子状態、特に、適度な粒子径を有し、かつ、狭い粒子径分布を有する。適度な粒子径の観点において、本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂粒子は、製造条件を調整することで、目的とする用途に適した中位粒子径を実現することができる。具体的には、吸水性樹脂粒子を吸収性材料として用いる場合、例えば、電力ケーブル用止水剤等の薄いシート状物に用いる場合、吸水性樹脂粒子の中位粒子径をこの目的に適した20～200 μ m程度の比較的小さい粒子径に制御可能である。また、紙おむつ等の吸収性物品に用いる吸収体を製造するために、吸水性樹脂粒子を親水性繊維と混合して用いる場合、吸水性樹脂粒子の中位粒子径をこの目的に適した200～600 μ m程度の比較的大きい粒子径に制御可能である。

[0063] 一方、狭い粒子径分布の観点において、本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂粒子は、3.0以下の均一度を達成可能である。この均一度は、粒子径分布の狭さを示す指標であり、下限値である1.0に近い程、粒子径分布が狭いものと判断することができる。また、本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂粒子は、製造条件を調整することで、均一度をより好ましい2.6以下、特に、2.4以下に制御することも可能である。

[0064] 本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂粒子は、粒子径分布が狭いことから、粒子径分布が広い場合に問題となる不具合が生じにくい。例えば、吸水性樹脂粒子は、小さい粒子を多く含む場合において、流動性の低下や発塵等の不具合が生じるとともに、紙おむつ等の吸収性物品において用いられ

る吸収体の製造時に金網からの目抜けによる損失が多くなるが、粒子径分布が狭くなると、これらの不具合が抑えられる。また、吸水性樹脂粒子は、必要以上に大きい粒子を多く含む場合において、吸収性物品や吸収性材料の品質低下を招きやすい。例えば、紙おむつ等の吸収性物品において、大きい粒子は吸収体を圧縮したときに固くなりやすいことから吸水性能を低下させる可能性があり、また、ザラザラした不快な感触を与える可能性があるが、粒子径分布が狭くなると、これらの不具合が抑えられる。

[0065] 上述の生理食塩水保水能、中位粒子径および粒子径分布の均一度に関する各数値は、後記の実施例の評価において説明する測定方法によるものである。

[0066] 本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂粒子は、上述のように、優れた吸水性能と好ましい粒子状態とを両立したものであることから、紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッドおよびペットシート等の各種の吸収性物品において用いられる吸収体の製造材料や、土壌用保水剤、電力ケーブル用止水剤および結露防止剤等の各種の吸収性材料として有用である。

[0067] 本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂粒子は、使用目的等に応じ、滑剤、消臭剤または抗菌剤等の添加剤を添加することができる。添加剤は、2種以上のものが併用されてもよい。

実施例

[0068] 以下に、本発明を合成例、実施例および比較例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。

[0069] [合成例1]

(ソルビタントール油脂肪酸エステル合成)

攪拌装置、温度計、窒素ガス導入管および留出管を備えたガラス製4つ口フラスコを用意し、このフラスコにトール油脂肪酸（ハリマ化成株式会社の商品名「ハートールFA-1」）55g、70質量%D-ソルビトール水溶液37g、水酸化ナトリウム0.4gおよび亜リン酸0.3gを仕込んだ。フラスコの内容物を窒素ガス環境の常圧下で加熱し、220℃で6時間反応

させた。反応終了後にろ過することで触媒を除去し、さらに水を留去したところ、78 gのソルビタントール脂肪酸エステルが得られた。

[0070] [実施例1]

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、攪拌機および攪拌翼を備えた内径100 mm、2 L容の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。攪拌翼は、翼径50 mmの4枚傾斜パドル翼を2段で有するものを用いた。このセパラブルフラスコにn-ヘプタン321 g (472 mL)を入れ、これに分散安定剤として合成例1と同様の方法により得られたソルビタントール脂肪酸エステル1.04 g、および、高分子系分散安定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（三井化学株式会社の商品名「ハイワックス1105A」）0.92 gを添加した。セパラブルフラスコの内容物を攪拌しつつ80℃まで昇温した後、65℃まで冷却した。

[0071] 一方、500 mL容の三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液92 g (1.03 mol) およびイオン交換水51.2 gを入れ、外部より冷却しつつ、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液102.9 gを滴下して75 mol%の中和を行った。これに、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース（住友精化株式会社の商品名「AW-15F」）0.27 g、ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム0.11 g (0.41 mmol)、および、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9.2 mg (0.05 mmol)を加えて溶解し、単量体水溶液を調製した。

[0072] 攪拌機の回転数を700 r/minに設定した上記セパラブルフラスコに、調製した単量体水溶液の全量を添加した。そして、セパラブルフラスコの系内を窒素で置換しながら45℃で30分間保持した。続いて、セパラブルフラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合を60分間行なった。

[0073] 重合後、攪拌機の回転数を1,000 r/minに変更し、セパラブルフラスコの内容物を125℃の油浴を使用して昇温した。これにより、水とn-ヘプタンとを共沸蒸留し、n-ヘプタンを還流しながら125.7 gの水を系外へ抜き出した。その後、セパラブルフラスコ内の残留物に対し、後架

橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテルの2質量%水溶液3.68 gを添加し、80℃で2時間、後架橋反応を行った。続いて、セパラブルフラスコ内から水とn-ヘプタンとを蒸留により除去し、残留物を乾燥したところ、球状の吸水性樹脂粒子95.8 gが得られた。

[0074] [実施例2]

実施例1において準備したものと同様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321 g (472 mL)を入れ、これに分散安定剤として合成例1と同様の方法により得られたソルビタントール油脂肪酸エステル1.04 g、および、高分子系分散安定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（三井化学株式会社の商品名「ハイワックス1105A」）0.92 gを添加した。セパラブルフラスコの内容物を攪拌しつつ80℃まで昇温した後、65℃まで冷却した。

[0075] 一方、実施例1で用いた単量体水溶液と同様にして調製した単量体水溶液（本実施例において、単量体水溶液Aという。）と、単量体水溶液Aとは異なる単量体水溶液（本実施例において、単量体水溶液Bという。）との2種類の単量体水溶液を用意した。

[0076] 単量体水溶液Bは、次のように調製した。まず、500 mL容の三角フラスコ中に80.5質量%のアクリル酸水溶液128.2 g (1.43モル)とイオン交換水30.5 gを入れ、外部より冷却しつつ、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液143.3 gを滴下して75モル%の中和を行なった。これに、ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム0.15 g (0.56ミリモル)、および、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12.8 mg (0.07ミリモル)を加えて溶解し、単量体水溶液Bを得た。

[0077] 攪拌機の回転数を700 r/minに設定した上記セパラブルフラスコに、単量体水溶液Aの全量を添加した。そして、セパラブルフラスコの系内を窒素で置換しながら45℃で30分間保持した。続いて、セパラブルフラス

コを 70℃の水浴に浸漬して昇温し、第1段目の重合を60分間行なった。

[0078] 次に、攪拌機の回転数を 1,000 r/min に変更し、第1段目の重合により得られたセパラブルフラスコ内のスラリーに単量体水溶液 B の全量を添加した。そして、セパラブルフラスコの系内を窒素で置換しながら 22℃で30分間保持した。続いて、セパラブルフラスコを 70℃の水浴に浸漬して昇温し、第2段目の重合を30分間行なった。

[0079] 第2段目の重合後、セパラブルフラスコの内容物を 125℃の油浴を使用して昇温した。これにより、水と n-ヘプタンとを共沸蒸留し、n-ヘプタンを還流しながら 261.0 g の水を系外へ抜き出した。その後、セパラブルフラスコの残留物に対し、後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の2質量%水溶液 3.96 g を添加し、80℃で2時間、後架橋反応を行った。続いて、セパラブルフラスコ内から水と n-ヘプタンとを蒸留により除去し、残留物を乾燥したところ、球状粒子が凝集した形状の吸水性樹脂粒子 239.8 g が得られた。

[0080] [比較例1]

実施例1において準備したものと同様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 321 g (472 mL) を入れ、これに分散安定剤としてテトラグリセリンステアリン酸エステル（三菱化学フーズ株式会社の商品名「リョートーポリグリTS-4」）0.92 g、および、高分子系分散安定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（三井化学株式会社の商品名「ハイワックス1105A」）0.92 g を添加した。セパラブルフラスコの内容物を攪拌しつつ 80℃まで昇温した後、55℃まで冷却した。

[0081] 一方、実施例1で用いた単量体水溶液と同様にして調製した単量体水溶液を用意した。

[0082] 攪拌機の回転数を 700 r/min に設定した上記セパラブルフラスコに、用意した単量体水溶液の全量を添加した。そして、セパラブルフラスコの系内を窒素で置換しながら 35℃で30分間保持した。続いて、セパラブル

フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合を60分間行なった。

[0083] 重合後、攪拌機の回転数を1,000 r/minに変更し、セパラブルフラスコの内容物を125℃の油浴を使用して昇温した。これにより、水とn-ヘプタンとを共沸蒸留し、n-ヘプタンを還流しながら125.7 gの水を系外へ抜き出した。その後、セパラブルフラスコ内の残留物に対し、後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の2質量%水溶液3.68 gを添加し、80℃で2時間、後架橋反を行った。続いて、セパラブルフラスコ内から水とn-ヘプタンとを蒸留により除去し、残留物を乾燥したところ、球状の吸水性樹脂粒子97.0 gが得られた。

[0084] [比較例2]

実施例1において準備したものと同様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321 g (472 mL)を入れ、これに分散安定剤としてテトラグリセリンステアリン酸エステル（三菱化学フーズ株式会社の商品名「リョートーポリグリTS-4」）0.92 g、および、高分子系分散安定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（三井化学株式会社の商品名「ハイワックス1105A」）0.92 gを添加した。セパラブルフラスコの内容物を攪拌しつつ80℃まで昇温した後、55℃まで冷却した。

[0085] 一方、実施例1で用いた単量体水溶液と同様にして調製した単量体水溶液（本実施例において、単量体水溶液Aという。）と、実施例2の単量体水溶液Bと同様にして調製した単量体水溶液（本実施例において、単量体水溶液Bという。）との2種類の単量体水溶液を用意した。

[0086] 攪拌機の回転数を450 r/minに設定した上記セパラブルフラスコに、単量体水溶液Aの全量を添加した。そして、セパラブルフラスコの系内を窒素で置換しながら35℃で30分間保持した。続いて、セパラブルフラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、第1段目の重合を60分間行なった。

[0087] 次に、攪拌機の回転数を1,000 r/minに変更し、第1段目の重合により得られたセパラブルフラスコ内のスラリーに単量体水溶液Bの全量を

添加した。そして、セパラブルフラスコの系内を窒素で置換しながら25℃で30分間保持した。続いて、セパラブルフラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、第2段目の重合を30分間行なった。

[0088] 第2段目の重合後、セパラブルフラスコの内容物を125℃の油浴を使用して昇温した。これにより、水とn-ヘプタンとを共沸蒸留し、n-ヘプタンを還流しながら267.8gの水を系外へ抜き出した。その後、セパラブルフラスコの残留物に対し、後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の2質量%水溶液3.96gを添加し、80℃で2時間、後架橋反応を行った。続いて、セパラブルフラスコ内から水とn-ヘプタンとを蒸留により除去し、残留物を乾燥したところ、球状粒子が凝集した形状の吸水性樹脂粒子242.5gが得られた。

[0089] [比較例3]

実施例1において準備したものと同様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シクロヘキサン378g(472mL)を入れ、これに分散安定剤としてソルビタンモノステアレート(花王株式会社の商品名「レオドールSP-10V」)0.92g、および、高分子系分散安定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(三井化学株式会社の商品名「ハイワックス1105A」)0.92gを添加した。セパラブルフラスコの内容物を攪拌しつつ80℃まで昇温した後、55℃まで冷却した。

[0090] 一方、500mL容の三角フラスコに80.5質量%のアクリル酸水溶液92g(1.03mol)およびイオン交換水51.2gを入れ、外部より冷却しつつ、30質量%の水酸化ナトリウム水溶液102.9gを滴下して75mol%の中和を行った。これに、重合開始剤として過硫酸カリウム0.11g(0.41ミリmol)、および、内部架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド2.3mg(0.01ミリmol)を加えて溶解し、単量体水溶液を調製した。

[0091] 攪拌機の回転数を250r/minに設定した上記セパラブルフラスコに

、調製した単量体水溶液の全量を添加した。そして、セパラブルフラスコの系内を窒素で置換しながら35℃で30分間保持した。続いて、セパラブルフラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、重合を60分間行なった。

[0092] 重合後、攪拌機の回転数を1,000 r/minに変更し、セパラブルフラスコの内容物を125℃の油浴を使用して昇温した。これにより、水とシクロヘキサンとを共沸蒸留し、シクロヘキサンを還流しながら125.7 gの水を系外へ抜き出した。その後、セパラブルフラスコ内の残留物に対し、後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の2質量%水溶液3.68 gを添加し、80℃で2時間、後架橋反応を行った。続いて、セパラブルフラスコ内から水とシクロヘキサンとを蒸留により除去し、残留物を乾燥したところ、球状粒子が部分的に凝集した形状の吸水性樹脂粒子70.3 gが得られた。

[0093] [評価]

実施例および比較例において得られた吸水性樹脂粒子について、生理食塩水保水能、中位粒子径および粒子径分布の均一度を測定した。測定方法は次の通りである。結果を表1に示す。

[0094] (1) 生理食塩水保水能

500 mL容のビーカーに0.9質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）500 gを量り取り、600 r/minで攪拌しながら吸水性樹脂粒子2.0 gを添加してママコが発生しないように分散させた。攪拌状態で30分間放置し、吸水性樹脂粒子を十分に膨潤させた。膨潤した吸水性樹脂粒子を綿袋（メンブロード60番、横100 mm×縦200 mm）中に注ぎ込み、綿袋の上部を輪ゴムで縛った。そして、遠心力が167 Gとなるよう設定した脱水機（国産遠心機株式会社の品番「H-122」）を用いて綿袋を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。また、生理食塩水へ吸水性樹脂粒子を添加せずに同じ操作をし、綿袋の湿潤時の空質量 W_b (g)を測定した。次の式から吸水性樹脂粒子の生理食塩水保水能を算出した。

[0095] [数1]

生理食塩水保水能 (g/g) = $[W_a - W_b] (g) / \text{吸水性樹脂粒子の質量 (g)}$

[0096] (2) 中位粒子径

次の二種類の組み合わせの篩を用意した。

(A) J I S標準篩を上から、目開き500 μm の篩、目開き250 μm の篩、目開き180 μm の篩、目開き150 μm の篩、目開き106 μm の篩、目開き75 μm の篩、目開き45 μm の篩および受け皿の順に組み合わせたもの。

(B) J I S標準篩を上から、目開き850 μm の篩、目開き600 μm の篩、目開き500 μm の篩、目開き425 μm の篩、目開き300 μm の篩、目開き250 μm の篩、目開き150 μm の篩および受け皿の順に組み合わせたもの。

[0097] 吸水性樹脂粒子50 gをJ I S標準篩の目開き250 μm の篩を用いて通過させ、吸水性樹脂粒子の50質量%以上が通過する場合には上記(A)の組み合わせの篩を用い、また、吸水性樹脂粒子の50質量%以上が篩上に残る場合には上記(B)の組み合わせの篩を用い、次の要領で中位粒子径を測定した。

[0098] 組み合わせた最上の篩に、吸水性樹脂粒子約50 gを入れ、ロータップ式振とう器を用いて10分間振とうさせて分級した。分級後、各篩上に残った吸水性樹脂粒子の質量を吸水性樹脂粒子の全量に対する質量百分率として計算し、粒子径の大きい方から順に積算することにより、篩の目開きと篩上に残った吸水性樹脂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。そして、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とした。

[0099] (3) 粒子径分布の均一度

中位粒子径の測定において、積算質量百分率が15.9質量%に相当する粒子径(X1)および84.1質量%に相当する粒子径(X2)を求め、次

の式により均一度を求めた。均一度は、1.0に近づくほど吸水性樹脂粒子の粒子径分布が狭いことを意味する。

[0100] [数2]

$$\text{均一度} = X1 / X2$$

[0101] [表1]

表 1

	中位粒子径 [μm]	粒子径分布の均一度	生理食塩水保水能 [g / g]
実施例 1	1 0 2	2. 1	4 3
実施例 2	4 4 0	1. 8	3 6
比較例 1	5 7	3. 3	3 5
比較例 2	3 9 0	3. 8	3 7
比較例 3	2 2 0	3. 5	3 3

[0102] 表 1 によると、各実施例で得られた吸水性樹脂粒子は、適度な保水能（吸収容量）を有しており、また、粒子径が吸収性物品用または吸収性材料用として適度であるとともに、粒子径分布が狭いことがわかる。

[0103] 本発明は、その精神または主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、上述の実施の形態若しくは実施例はあらゆる点で単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。本発明の範囲は、請求の範囲によって示すものであって、明細書本文にはなんら拘束されない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

請求の範囲

- [請求項1] 炭化水素分散媒中において、分散安定剤の存在下にラジカル重合開始剤を用いて水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合する工程を含み、
前記分散安定剤がトール油脂肪酸エステルを含む、
吸水性樹脂粒子の製造方法。
- [請求項2] 前記トール油脂肪酸エステルが、ソルビトールトール油脂肪酸エステル、ソルビタントール油脂肪酸エステルおよびポリエチレングリコールトール油脂肪酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも1種のものである、請求項1に記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。
- [請求項3] 前記水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対する前記分散安定剤の使用量を0.1～30質量部に設定する、請求項1に記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。
- [請求項4] 前記逆相懸濁重合を2段以上の多段で行う、請求項1に記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。
- [請求項5] 逆相懸濁重合により得られた吸水性樹脂粒子を後架橋する工程をさらに含む、請求項1から4のいずれかに記載の吸水性樹脂粒子の製造方法。
- [請求項6] 水溶性エチレン性不飽和単量体を重合することで得られる、粒子径分布の均一度が3.0以下であり、かつ、生理食塩水保水能が20g/g以上である、吸水性樹脂粒子。
- [請求項7] 中位粒子径が20 μ m以上200 μ m未満である、請求項6に記載の吸水性樹脂粒子。
- [請求項8] 中位粒子径が200 μ m以上600 μ m以下である、請求項6に記載の吸水性樹脂粒子。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069013

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/32(2006.01)i, C08F20/00(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L101/14(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)

C08F2/32, C08F20/00, C08K5/10, C08L101/14

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

CA/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 A	JP 2009-132755 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 18 June 2009 (18.06.2009), claims; examples (Family: none)	6-8 1-5
X A	WO 2012/066888 A1 (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 24 May 2012 (24.05.2012), claims; examples; comparative examples & US 2013/0217846 A1 & EP 2641920 A1 & SG 189955 A1 & CN 103209999 A & KR 10-2013-0140756 A & TW 201223971 A	6-8 1-5

☒ 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
02 October, 2014 (02.10.14)

Date of mailing of the international search report
14 October, 2014 (14.10.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069013

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6-345819 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 20 December 1994 (20.12.1994), claims; examples (Family: none)	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/069013

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

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:
See extra sheet.

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.:

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

International application No.

PCT/JP2014/069013

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The technical feature common to the invention of claim 1 and the invention of claims 6-8 is absorbent resin particles which are obtained by polymerizing a water-soluble ethylenically unsaturated monomer.

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the documents 1 and 2.

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Accordingly, the following two inventions are involved in claims.

Document 1: JP 2009-132755 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.),
18 June 2009 (18.06.2009)

Document 2: WO 2012/066888 A1 (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.),
24 May 2012 (24.05.2012)

(Invention 1) the inventions of claims 1-5

An invention related to "a method for producing absorbent resin particles, which comprises a step wherein a water-soluble ethylenically unsaturated monomer is subjected to reversed phase suspension polymerization using a radical polymerization initiator in the presence of a dispersion stabilizer in a hydrocarbon dispersion medium, and wherein the dispersion stabilizer contains a tall oil fatty acid ester".

(Invention 2) the inventions of claims 6-8

An invention related to "absorbent resin particles which are obtained by polymerizing a water-soluble ethylenically unsaturated monomer, and which have a homogeneity of the particle size distribution of 3.0 or less and a saline holding capacity of 20 g/g or more".

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/32(2006.01)i, C08F20/00(2006.01)i, C08K5/10(2006.01)i, C08L101/14(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（I P C））

Int.Cl. C08F2/32, C08F20/00, C08K5/10, C08L101/14

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CA/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 A	JP 2009-132755 A（住友精化株式会社）2009.06.18, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	6-8 1-5
X A	WO 2012/066888 A1（住友精化株式会社）2012.05.24, 請求の範囲, 実施例, 比較例 & US 2013/0217846 A1 & EP 2641920 A1 & SG 189955 A1 & CN 103209999 A & KR 10-2013-0140756 A & TW 201223971 A	6-8 1-5
A	JP 6-345819 A（日本合成化学工業株式会社）1994.12.20, 特許請求の範囲, 実施例（ファミリーなし）	1-8

☐ 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

0 2 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

1 4 . 1 0 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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）

松元 洋

4 J

4 1 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T 規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

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ろの国際調査機関は認めた。
特別ページを参照。

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。

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。

請求項 1 に係る発明と、請求項 6 ～ 8 に係る発明とは、水溶性エチレン性不飽和単量体を重合することで得られる吸水性樹脂粒子という共通の技術的特徴を有している。しかしながら、当該技術的特徴は、文献 1、2 の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、他に同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

そして、請求の範囲は、請求の範囲には以下に示す 2 の発明が含まれる。

文献 1 : JP 2009-132755 A (住友精化株式会社) 2009. 06. 18

文献 2 : WO 2012/066888 A1 (住友精化株式会社) 2012. 05. 24

(発明 1) 請求項 1 ～ 5 に係る発明

「炭化水素分散媒中において、分散安定剤の存在下にラジカル重合開始剤を用いて水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合する工程を含み、前記分散安定剤がトール油脂肪酸エステルを含む、吸水性樹脂粒子の製造方法」に係る発明。

(発明 2) 請求項 6 ～ 8 に係る発明

「水溶性エチレン性不飽和単量体を重合することで得られる、粒子径分布の均一度が 3. 0 以下であり、かつ、生理食塩水保水能が 20 g / g 以上である、吸水性樹脂粒子」に係る発明。