

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2022年6月16日(16.06.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/124137 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) B01J 20/26 (2006.01)
C08L 101/14 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/043855
- (22) 国際出願日: 2021年11月30日(30.11.2021)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2020-204039 2020年12月9日(09.12.2020) JP
- (71) 出願人:住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者:田邊 友花(TANABE Yuka); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人:長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS,

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: RESIN PARTICLE COMPOSITION

(54) 発明の名称: 樹脂粒子組成物

(57) Abstract: This resin particle composition has water-absorbing resin particles and a fixing member layer, and is configured such that, when a caking test is performed in the order of (1) through (5), at least a portion of the particles remain on a sieve used, the sieve having an aperture of 850 μm.

(57) 要約: 本開示に係る樹脂粒子組成物は、吸水性樹脂粒子と、定着部材層とを有し、(1)~(5)の順に行われるケーキング試験後に、用いた目開き850μmの篩上に粒子の少なくとも一部が残存する。



WO 2022/124137 A1

明 細 書

発明の名称：樹脂粒子組成物

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂粒子組成物に関する。

背景技術

[0002] 樹脂粒子のなかでも、生活における必須要素である水を吸収して保持する特性を有する吸水性樹脂粒子は、紙おむつ、生理用品等の衛生材料、保水剤、土壌改良剤等の農園芸材料、止水剤、結露防止剤等の工業資材などの分野で広く用いられている。吸水性樹脂粒子は通常、接着力がない粉末であるため、上記用途では、不織布等の繊維質基材上に吸水性樹脂粒子を散布してサンドイッチ状に形成した吸収体として用いている。このとき、吸水性樹脂粒子を基材に固定させるために、接着剤を塗布した繊維質基材上に吸水性樹脂粒子を散布する方法が行われている（例えば特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：国際出願第2011/043256号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 接着剤により繊維質基材に吸水性樹脂粒子を固着させる方法では、基材に塗布された接着剤に接している吸水性樹脂粒子のみが固着され、それ以外の粒子は固着されず吸収体内で遊離している。そのため、吸収体製造工程及び運搬時に吸収体の端から脱落することがある。

[0005] 本発明は、吸収体から脱落しにくい樹脂粒子組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の樹脂粒子組成物は、吸水性樹脂粒子と定着部材層とを有し、下記（1）～（5）の順に行われるケーキング試験後に、用いた目開き850 μ

mの篩上に粒子の少なくとも一部が残存する。

(1) 内径52mmの円形ステンレス製シャーレの底に、直径50mmの円形剥離紙を敷き、該剥離紙の上に、粒径850 μ m未満の樹脂粒子組成物2.0gを散布する。

(2) 散布した樹脂粒子組成物の上に、直径50mmの円形剥離紙、外形50mmで質量20gの円形ステンレス製シャーレ、及び直径45mmの円柱状重り780gをこの順に重ねることにより測定サンプルを得る。

(3) 測定サンプルを熱風乾燥機により80 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥させた後、室温まで放冷する。

(4) 放冷後の該剥離紙から樹脂粒子組成物を取り外して回収し、回収した樹脂粒子組成物の全量を目開き850 μ mの篩上に載せる。

(5) 上記篩をロータップ式篩振盪機にて5秒間振盪した後に篩上に樹脂粒子組成物が残存するかを確認する。

[0007] 上記樹脂粒子組成物は、上記ケーキング試験により測定される、下記式で示されるケーキング指数が20%以上であることが好ましい。

ケーキング指数(%) = [目開き850 μ mの篩上に残存した樹脂粒子組成物の質量 / (目開き850 μ mの篩上に残存した樹脂粒子組成物及び目開き850 μ mの篩を通過した樹脂粒子組成物の合計質量)] \times 100

[0008] 上記定着部材層は、エチレン系重合体、ポリエーテル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリウレタン系重合体、及びポリエステル系重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種を含んでよい。

[0009] 上記定着部材の量は、吸水性樹脂粒子100質量部に対して、0.01~10質量部であってよい。

[0010] 上記樹脂粒子組成物は、生理食塩水保水量が30g/g以上であってよい。

発明の効果

[0011] 本発明により、吸収体から脱落しにくい樹脂粒子組成物が提供される。

発明を実施するための形態

[0012] 以下、本発明のいくつかの実施形態について詳細に説明する。ただし、本発明は以下の実施形態に限定されるものではない。

[0013] 本明細書において、「アクリル」及び「メタクリル」を合わせて「(メタ)アクリル」と表記する。「アクリレート」及び「メタクリレート」も同様に「(メタ)アクリレート」と表記する。「(ポリ)」とは、「ポリ」の接頭語がある場合及びない場合の双方を意味するものとする。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。本明細書に例示する材料は、単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「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いう。「室温」とは、25±2℃をいう。「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構造に加え、一部に形成されている形状の構造も包含される。

[0014] 本実施形態に係る樹脂粒子組成物は、吸水性樹脂粒子と、定着部材層とを有する。樹脂粒子組成物は、下記(1)～(5)の順に行われるケーキング試験において測定されるケーキング性を有する。ケーキング性を有するとは、下記のケーキング試験の(5)の工程の後に、用いた目開き850µmの篩上に粒子の少なくとも一部が残存することをいう。

(1) 内径52mmの円形ステンレス製シャーレの底に、直径50mmの円形剥離紙を敷き、該剥離紙の上に、粒径850µm未満の樹脂粒子組成物2.0gを散布する。

(2) 散布した樹脂粒子組成物の上に、直径50mmの円形剥離紙、外形50mmで質量20gの円形ステンレス製シャーレ、及び直径45mmの円柱状重り780gをこの順に重ねることにより測定サンプルを得る。これによ

り樹脂粒子組成物に4000Paの加圧がなされる。

(3) 測定サンプルを熱風乾燥機により80℃で1時間乾燥させた後、室温まで放冷する。

(4) 放冷後の該剥離紙から樹脂粒子組成物を取り外して回収し、回収した樹脂粒子組成物の全量を目開き850μmの篩上に載せる。

(5) 上記篩をロータップ式篩振盪機にて5秒間振盪した後に篩上に樹脂粒子組成物が残存するかを確認する。

[0015] 本実施形態に係る樹脂粒子組成物は、上記ケーキング試験で測定されるケーキング性を有するため、例えば吸収体作製の際に、樹脂粒子組成物と繊維質基材とを重ねて加圧加熱することにより、別途接着剤を用いなくても、繊維質基材に樹脂粒子組成物を固定化することが可能である。上記ケーキング試験は、直接的には樹脂粒子組成物同士の結着性の指標であるが、このようなケーキング性を有する樹脂粒子組成物は、繊維質基材に対しても加圧加熱により結着することが可能である。

[0016] 本実施形態に係る樹脂粒子組成物は、下記式で示されるケーキング指数が20%以上であることが好ましい。ケーキング指数は、上記ケーキング試験の(5)の工程後に、目開き850μmの篩上に残存した樹脂粒子組成物の質量、及び目開き850μmの篩を通過した樹脂粒子組成物の質量を測定することにより算出することができる。

ケーキング指数(%) = [目開き850μmの篩上に残存した樹脂粒子組成物の質量 / (目開き850μmの篩上に残存した樹脂粒子組成物及び目開き850μmの篩を通過した樹脂粒子組成物の合計質量)] × 100

[0017] 本実施形態に係る樹脂粒子組成物のケーキング指数は、20%以上、25%以上、30%以上、35%以上、40%以上、45%以上、50%以上、55%以上、60%以上、65%以上、70%以上、75%以上、78%以上、80%以上、85%以上、90%以上、又は95%以上であってよい。本実施形態に係る樹脂粒子組成物のケーキング指数は、100%以下、99%以下、98%以下、97%以下、又は95%以下であってよい。

- [0018] 本実施形態に係る樹脂粒子組成物は、吸水性樹脂粒子と定着部材層とを有している。本実施形態に係る樹脂粒子組成物は、吸水性樹脂粒子の表面の少なくとも一部に定着部材層が設けられていてよい。定着部材層は、吸水性樹脂粒子の表面の少なくとも一部に固定されていることが好ましい。
- [0019] 本実施形態に係る樹脂粒子組成物は、吸収体等に用いられる繊維質基材への固定化能を有しながらも、吸水性樹脂粒子が本来有する吸水性能を高く維持することができる。
- [0020] 本実施形態に係る樹脂粒子組成物の生理食塩水保水量（以下、単に「保水量」という場合もある。）は、例えば、30 g/g以上、35 g/g以上、38 g/g以上、又は40 g/g以上であってよく、50 g/g以下、48 g/g以下、45 g/g以下、又は43 g/g以下であってよい。
- [0021] 本実施形態に係る樹脂粒子組成物に用いられる吸水性樹脂粒子の生理食塩水保水量は、例えば、33 g/g以上、35 g/g以上、38 g/g以上、40 g/g以上、又は42 g/g以上であってよく、55 g/g以下、52 g/g以下、50 g/g以下、48 g/g以下、45 g/g以下、又は43 g/g以下であってよい。
- [0022] 本実施形態に係る樹脂粒子組成物の保水量に対する吸水性樹脂粒子の保水量の比率（すなわち、樹脂粒子組成物の保水量÷吸水性樹脂粒子の保水量×100）は、例えば、60%以上、70%以上、75%以上、80%以上、又は85%以上であってよく、110%以下、105%以下、100%以下、98%以下、95%以下、又は90%以下であってよい。
- [0023] 本実施形態に係る樹脂粒子組成物の中位粒子径は、例えば、20 μm以上、60 μm以上、80 μm以上、100 μm以上、150 μm以上、200 μm以上、又は250 μm以上であってよく、800 μm以下、700 μm以下、600 μm以下、500 μm以下、450 μm以下、400 μm以下、又は380 μm以下であってよい。
- [0024] [定着部材層]
定着部材層は、熱溶融性樹脂を含むことが好ましい。定着部材は、その8

0質量%、90質量%以上、95質量%以上、98質量%以上、99質量%以上、又は100質量%が熱溶融性樹脂であってよい。定着部材層を形成する熱溶融性樹脂のガラス転移温度は、例えば、20℃以上、25℃以上、30℃以上、35℃以上、40℃以上、又は50℃以上であってよく、90℃以下、80℃以下、75℃以下、70℃以下、65℃以下、60℃以下、55℃以下、又は50℃以下であってよい。定着部材層を形成する熱溶融性樹脂の融点は、例えば、70~175℃、70~140℃、又は75~100℃であってよい。

[0025] 定着部材層を形成する樹脂（すなわち定着部材）としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・ブテン共重合体、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体等のエチレン系重合体；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリエーテル系重合体；ナイロン6、ナイロン66等のポリアミド系重合体；エーテル系ポリウレタン、エステル系ポリウレタン、カーボネート系ポリウレタン等のポリウレタン系重合体；ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリエステル系重合体；ポリオキシメチレン、ポリアセトアルデヒド、ポリプロピオンアルデヒド、ポリブチルアルデヒド等のポリアセタール；ポリフッ化ビニル；ポリフッ化ビニリデン；ポリシロキサン；などが挙げられる。これらの樹脂は、単独で用いてもよく、複数種を組み合わせ用いてもよい。

[0026] なお、ポリウレタンは、ポリオールとポリイソシアネートとの反応物である。ポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリブタジエンポリオール、水素化ポリブタジエンポリオール等が挙げられる。ポリイソシアネートとしては、例えば、ジフェニルメタンジイソシアネート、ジメチルジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート等の芳香族イソシアネート；ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート等の脂環族イソシアネート；ヘキサメチレ

ンジイソシアネート等の脂肪族イソシアネートが挙げられる。

[0027] 定着部材層は、吸水前の状態にある吸水性樹脂粒子から容易に脱落しないよう、その表面に化学的及び／又は物理的に結合していることが好ましい。なお、物理的な結合は、例えば、吸水性樹脂粒子の表面に存在する微細凹部に定着部材層が入り込むことによって生じるアンカー効果によって実現される。定着部材層は、吸水性樹脂粒子の表面だけでなく、吸水性樹脂粒子の内部に含まれていてもよい。本発明の効果を発現しやすくする観点から、定着部材層は、その含有量の大部分が表面近傍に露出して固定されることが好ましい。表面近傍に固定される定着部材層の量は、樹脂粒子組成物に含まれる定着部材層全量に対し、70質量%以上、又は90質量%以上であってよい。

[0028] 定着部材層の熱溶融性樹脂は、JIS Z0237に従って測定される引きはがし粘着力が1～500N/25mm、又は5～300N/25mmであってよい。

[0029] 吸水性樹脂粒子の表面面積に対する定着部材層による占有割合（すなわち被覆率）は、30%以上、40%以上、50%以上、60%以上、70%以上、80%以上、85%以上、90%以上、95%以上、98%以上、又は99%以上であってよく、100%以下、99%以下、98%以下、95%以下、90%以下、又は80%以下であってよい。被覆率は、RAMAN touch（ナノフォトン社製）により算出される。

[0030] 樹脂粒子組成物の定着部材層の厚みは、0.001～100μm、0.01～50μm、又は0.1～30μmであってよい。

[0031] 樹脂粒子組成物において、定着部材層の量は、吸水性樹脂粒子100質量部に対して、0.01質量部以上、0.05質量部以上、0.1質量部以上、0.5質量部以上、1質量部以上、1.5質量部以上、2質量部以上、3質量部以上、4質量部以上、又は5質量部以上であってよく、10質量部以下、8質量部以下、又は6質量部以下であってよい。

[0032] [吸水性樹脂粒子]

吸水性樹脂粒子は、例えば、エチレン性不飽和単量体を含む単量体の重合により形成された架橋重合体を含んでいてもよい。該架橋重合体は、エチレン性不飽和単量体に由来する単量体単位を有することができる。吸水性樹脂粒子は、例えば、エチレン性不飽和単量体を含む単量体を重合させる工程を含む方法により、製造することができる。重合方法としては、逆相懸濁重合法、水溶液重合法、バルク重合法、沈殿重合法等が挙げられる。

[0033] エチレン性不飽和単量体は、水溶性エチレン性不飽和単量体であってもよい。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、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)アクリルアミド等が挙げられる。エチレン性不飽和単量体がアミノ基を有する場合、当該アミノ基は4級化されていてもよい。エチレン性不飽和単量体は、単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。

[0034] エチレン性不飽和単量体が酸基を有する場合、その酸基をアルカリ性中和剤によって中和してから重合反応に用いてもよい。エチレン性不飽和単量体における、アルカリ性中和剤による中和度は、例えば、エチレン性不飽和単量体中の酸性基の10~100モル%、50~90モル%、又は60~80モル%であってもよい。

[0035] 工業的に入手が容易である観点から、エチレン性不飽和単量体は、(メタ)アクリル酸及びその塩、アクリルアミド、メタクリルアミド、並びに、N,N-ジメチルアクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含んでいてもよい。エチレン性不飽和単量体が、(メタ)アクリル酸及びその塩、並びに、アクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含んでいてもよい。

- [0036] 吸水性樹脂粒子を得るための単量体としては、上述のエチレン性不飽和単量体以外の単量体が使用されてもよい。このような単量体は、例えば、上述のエチレン性不飽和単量体を含む水溶液に混合して用いることができる。エチレン性不飽和単量体の使用量は、単量体全量に対して70～100モル%であってもよい。(メタ)アクリル酸及びその塩の割合が単量体全量に対して70～100モル%であってもよい。
- [0037] 重合の際に自己架橋による架橋が生じ得るが、内部架橋剤を用いることで架橋を施してもよい。内部架橋剤を用いると、吸水性樹脂粒子の吸水特性(保水量等)を制御しやすい。内部架橋剤は、通常、重合反応の際に反応液に添加される。
- [0038] 吸水性樹脂粒子は、表面近傍の架橋(表面架橋)が行われたものであってもよい。また、吸水性樹脂粒子は、重合体粒子(架橋重合体)のみから構成されていてもよいが、例えば、ゲル安定剤、金属キレート剤、及び流動性向上剤(滑剤)等から選ばれる各種の追加の成分を更に含んでもよい。追加の成分は、重合体粒子の内部、重合体粒子の表面上、又はそれらの両方に配置され得る。追加の成分は、流動性向上剤(滑剤)であってもよい。流動性向上剤は無機粒子を含んでもよい。無機粒子としては、例えば、非晶質シリカ等のシリカ粒子が挙げられる。
- [0039] 吸水性樹脂粒子の形状は、例えば略球状、破碎状又は多孔質状であってもよく、これらの形状を有する一次粒子が凝集した形状であってもよい。なかでも、吸収体作製時における樹脂粒子の分散のしやすさの観点から、略球状、又はその凝集形状であることが好ましい。
- [0040] [樹脂粒子組成物の製造方法]
- 本実施形態に係る樹脂粒子組成物は、例えば、吸水性樹脂粒子と定着部材とを混合して、該吸水性樹脂粒子の表面の少なくとも一部に定着部材層を形成する工程を含んでよい。
- [0041] 混合に用いられる定着部材の量は、吸水性樹脂粒子100質量部に対して、0.1質量部以上、0.5質量部以上、1質量部以上、2質量部以上、又

は3質量部以上であってよく、10質量部以下、8質量部以下、又は6質量部以下であってもよい。

[0042] 定着部材は、例えば、上述の定着部材層を形成し得る熱溶融性樹脂である。樹脂とは、通常、繰り返し単位から構成される重合体を含む。定着部材は、熱溶融性重合体そのものだけでなく、その単量体、前駆体等の形成材料を含んでもよい。

[0043] 例えば、定着部材層がポリウレタンを含む場合、定着部材は、ポリウレタンそのものを含んでいてもよいし、該ポリウレタンの形成材料であるポリオール及びポリイソシアネートを含んでいてもよい。

[0044] 定着部材が、重合体の形成材料（前駆体以外）を含む場合、本実施形態に係る樹脂粒子組成物の製造方法は、好ましくは、吸水性樹脂粒子と定着部材とを混合した後、該定着部材を重合する工程を更に備える。以下、樹脂粒子組成物の具体的な製造方法について、定着部材の状態別に説明する。

[0045] <固体状の定着部材を用いる場合>

この場合、粒子複合化装置を用いて吸水性樹脂粒子の表面に定着部材を固定させ、定着部材層を形成し得る。具体的には、該粒子複合化装置に所定量の吸水性樹脂粒子と固体（例えば粉状）の定着部材を投入する。その後、装置に備えられた攪拌翼の回転により、吸水性樹脂粒子及び定着部材に応力（圧縮応力及び剪断応力）を加え、該応力により吸水性樹脂粒子の表面に定着部材を圧着させることにより樹脂粒子組成物を作製する。

[0046] この場合、粒子複合化装置に投入する吸水性樹脂粒子及び定着部材の量を適宜調整することにより、定着部材層の厚みや被覆率などを任意に調整し得る。なお、吸水性樹脂粒子と定着部材とは別々に粒子複合化装置に投入してもよいが、より均一な分散及び被覆が期待できることから、あらかじめ吸水性樹脂粒子と定着部材を混合した状態で粒子複合化装置に投入することが好ましい。粒子複合化装置を用いた場合、吸水性樹脂粒子の表面の少なくとも一部に定着部材層が固定された樹脂粒子組成物が得られやすい。粒子複合化装置としては、例えば、粒子複合化装置ノビルタMINI（スギノマシン株

式会社製)を使用できる。

[0047] <液状の定着部材を用いる場合>

液状の定着部材(以下、単に「定着部材液」と称する。)は、例えば、定着部材を溶融させて得ることもでき、定着部材を任意の溶媒又は分散媒に溶解又は分散させて得ることもできる。均一な厚みの定着部材層を形成しやすいことから、定着部材液は、定着部材を任意の溶媒又は分散媒に溶解又は分散させて得ることが好ましい。定着部材液が溶液となるか分散液となるかは、定着部材の性質及び用いる媒質によって定まる。

[0048] 溶媒又は分散媒としては、例えば、水、親水性化合物、水と親水性化合物の混合物、炭化水素化合物等が挙げられる。親水性化合物は、水に略均一に溶解する化合物である。親水性化合物としては、例えば、メタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール；エチレングリコール等のグリコール；メチルセロソルブ、エチルセロソルブ等のセロソルブ；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン；酢酸エチル等のエステル；テトラヒドロフラン等のエーテルなどが挙げられる。炭化水素化合物としては、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*-オクタン等の鎖状脂肪族炭化水素；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式炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素などが挙げられる。これらは、単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。

[0049] 定着部材液中における定着部材の濃度は特に限定されず、目的とする厚みの定着部材層を得るため、吸水性樹脂粒子の量を考慮して適宜調整し得るが、例えば、1~50質量%、3~30質量%、又は5~20質量%であってよい。

[0050] 定着部材液を用いる場合、定着部材層は、例えば、(1)吸水性樹脂粒子

が分散した炭化水素分散媒に定着部材液を添加する方法、（２）炭化水素分散媒に定着部材液及び吸水性樹脂粒子を略同時に添加する方法、（３）乾燥状態にある吸水性樹脂粒子に定着部材液を接触させる方法、（４）吸水性樹脂粒子の存在下で定着部材を重合させる方法、又は（５）吸水性樹脂粒子の存在下で、架橋剤を用いて定着部材（前駆体を含む）を架橋させる方法により形成し得る。以下、各方法について具体的に説明する。

[0051] 上記（１）の方法の一例について説明する。まず、還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び攪拌機を備えたセパラブルフラスコを準備する。続いて、該フラスコに、炭化水素分散媒及び吸水性樹脂粒子を投入し、高温（例えば、 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ ）を維持しつつ十分に攪拌する。一方、ビーカーに、溶媒又は分散媒と、定着部材とを加えて混合し、定着部材液を調製する。定着部材液を上記フラスコ内に添加して十分に攪拌した後、高温（例えば、 $100\sim 125^{\circ}\text{C}$ ）に設定した油浴にフラスコを浸漬し、炭化水素分散媒と水との共沸蒸留により、炭化水素分散媒を還流しながら、反応系に含まれ得る水を系外へ抜き出す。その後、炭化水素分散媒を蒸発させることにより、定着部材が吸水性樹脂粒子の表面に固定された樹脂粒子組成物が得られる。

[0052] 上記（２）の方法の一例について説明する。まず、還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び攪拌機を備えたセパラブルフラスコを準備する。続いて、該フラスコに、炭化水素分散媒、吸水性樹脂粒子、及び定着部材液を投入し、高温（例えば、 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ ）を維持しつつ十分に攪拌する。その後、炭化水素分散媒を蒸発させることにより、定着部材が吸水性樹脂粒子の表面に固定された樹脂粒子組成物が得られる。

[0053] 上記（３）の方法は様々であるが、以下、その代表例として（３－１）ナスフラスコを用いた方法、（３－２）噴霧器を用いた方法、（３－３）各種造粒機を用いた方法について説明する。

[0054] （３－１）

ナスフラスコに定着部材液を投入し、続けて吸水性樹脂粒子を投入する。該ナスフラスコをエバポレーターに取り付け、回転させながら加熱し、減圧

条件下で定着部材液に含まれる溶媒又は分散媒を留去する。これにより定着部材が吸水性樹脂粒子の表面に固定された樹脂粒子組成物が得られる。

[0055] (3-2)

攪拌翼を備えたセパラブルフラスコに、吸水性樹脂粒子を加えて攪拌する。攪拌翼による攪拌で巻き上げられた吸水性樹脂粒子に、定着部材液を噴霧する。定着部材液の噴霧は、例えば、2流体型ノズルを用いて行うことができる。均一な分散及び被覆が期待できることから、定着部材液は窒素等の不活性ガスの気流により霧状にして噴霧されることが望ましい。その後、フラスコの内容物を取り出し、熱風乾燥機にて加熱した後、室温まで冷却することで樹脂粒子組成物が得られる。

[0056] (3-3)

樹脂粒子組成物の製造に用いられる造粒機としては、例えば、転動造粒機、攪拌造粒機、流動層造粒機等が挙げられる。

[0057] 転動造粒機を用いる場合、転動造粒機に備え付けられた、傾斜した浅い円形容器を回転させておき、該円形容器に吸水性樹脂粒子を供給するとともに定着部材液を適量添加する。そうすると、定着部材液に含まれる溶媒又は分散媒により、転動中の吸水性樹脂粒子の一部が凝集しつつその表面に定着部材層が形成される。なお、吸水性樹脂粒子及び定着部材液の添加工程は必要により複数回行い得る。

[0058] 攪拌造粒機を用いる場合、攪拌造粒機に備え付けられたミキサーに吸水性樹脂粒子を投入し、攪拌による混合を行うとともに定着部材液を添加する。そうすると、定着部材液に含まれる溶媒又は分散媒により、攪拌中の吸水性樹脂粒子の一部が凝集しつつその表面に定着部材層が形成される。吸水性樹脂粒子及び定着部材液の添加工程は必要により複数回行い得る。なお、吸水性樹脂粒子の過度な凝集は、ミキサーの剪断力を制御することによって抑制し得る。

[0059] 流動層造粒機を用いる場合、まず、流動層造粒機に備え付けられた、下部から熱風を送り出すことができる容器に吸水性樹脂粒子を投入し、あらかじめ

め吸水性樹脂粒子を流動化しておく。その後、該容器に備え付けられたノズルから定着部材液を散布すると、定着部材液に含まれる溶媒又は分散媒により、攪拌中の吸水性樹脂粒子の一部が凝集しつつその表面に定着部材層が形成される。定着部材液の散布は必要により複数回行い得る。なお、吸水性樹脂粒子の過度な凝集は、定着部材液の散布量や散布頻度を調整することで抑制し得る。流動層造粒機としては、例えば、流動層造粒機 F B D / S G (ミューチュアル株式会社製) を使用できる。

[0060] 上記 (4) の方法の一例について説明する。まず、公知の逆相懸濁重合法により、セパラブルフラスコ内に含水したゲル状の吸水性樹脂粒子を作製する。吸水性樹脂粒子は、1 段重合で得られたものであってもよく、2 段以上の多段重合で得られたものであってもよい。他方、定着部材、重合開始剤、及び必要により内部架橋剤を含んだ定着部材の単量体水溶液を用意する。定着部材は、例えば、定着部材層がポリウレタンを含む場合、ポリオール及びポリイソシアネートを含む。

[0061] 続いて、セパラブルフラスコ内から、共沸蒸留により炭化水素分散媒を還流させながら水のある程度抜き出した後、該フラスコに上記定着部材の単量体水溶液を投入し、重合反応を開始させる。その後、フラスコ内の炭化水素分散媒を蒸発させることにより、定着部材層 (定着部材の重合体) が吸水性樹脂粒子の表面に固定された樹脂粒子組成物が得られる。

[0062] (5 - 1)

上記 (5) の方法の一例について説明する。まず、公知の逆相懸濁重合法により、セパラブルフラスコ内に含水したゲル状の吸水性樹脂粒子を作製する。吸水性樹脂粒子は、1 段重合で得られたものであってもよく、2 段以上の多段重合で得られたものであってもよい。他方、定着部材 (前駆体を含む) 及び架橋剤を含んだ前駆体水溶液を用意する。

[0063] 続いて、セパラブルフラスコ内から、共沸蒸留により炭化水素分散媒を還流させながら水のある程度抜き出した後、該フラスコに上記前駆体水溶液を投入し、架橋反応を開始させる。その後、フラスコ内の炭化水素分散媒を蒸

発させることにより、定着部材層（定着部材の架橋物である定着部材の重合体）が吸水性樹脂粒子の表面に固定された樹脂粒子組成物が得られる。

[0064] (5-2)

上記(5)の方法の他例について説明する。まず、上記5-1と同様に含水したゲル状の吸水性樹脂粒子を作製する。続いて、この粒子を脱水し、乾燥した吸水性樹脂粒子を得る。乾燥した吸水性樹脂粒子を適当な分散媒（例えば、*n*-ヘプタンなど）に分散させ、その状態で定着部材A（例えば、ポリオール）及び定着部材B（例えば、ポリイソシアネート）を順に添加し、必要に応じて加熱することにより、定着部材Aと定着部材Bの重合反応によって生成された重合体（定着部材層）が吸水性樹脂粒子の表面に固定された樹脂粒子組成物が得られる。

[0065] 定着部材液を用いて定着部材層を形成すると、吸水性樹脂粒子に均一に定着部材が接触しやすいため、得られる樹脂粒子組成物が吸収体における脱落防止を発現しやすいと考えられる。特に、上記(1)、(2)、(3)の流動層造粒機を用いた方法、(4)、及び(5)の方法は、その他の方法に比べてより均一な厚みの定着部材層が得られやすいと考えられる。

[0066] 本実施形態に係る樹脂粒子組成物は、紙おむつ、生理用品等の衛生材料、保水剤、土壌改良剤等の農園芸材料、止水剤、結露防止剤等の工業資材などの分野に用いることが好適である。

実施例

[0067] 以下、実施例を挙げて本発明について更に具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

[0068] [実施例1]

(吸水性樹脂粒子の作製)

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び、攪拌機として、翼径5cm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11cm、2L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293gを入れ、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）0.736gを添加した。フラスコ内の混合液を攪拌しつつ80℃まで昇温して分散剤を溶解し、その後50℃まで冷却した。

[0069] 内容積300mLのビーカーに、水溶性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92.0g（1.03モル）を入れ、外部より冷却しつつ、20.9質量%の水酸化ナトリウム水溶液147.7gを滴下して75モル%の中和を行った。その後、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース0.092g（住友精化株式会社、HEC AW-15F）、水溶性ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム0.0736g（0.272ミリモル）、及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0.010g（0.057ミリモル）を加えて溶解し、第1段目の単量体水溶液を調製した。

[0070] n-ヘプタン6.62gに界面活性剤としての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）0.736gを加熱溶解して界面活性剤溶液を調製した。第1段目の単量体水溶液をフラスコに添加して10分間攪拌した後、上記界面活性剤溶液を添加して、攪拌機の回転数を500rpmとして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。

[0071] 次に、内容積500mLの別のビーカーに水溶性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128.8g（1.44モル）を入れ、外部より冷却しつつ、27質量%の水酸化ナトリウム水溶液159.0gを滴下して75モル%の中和を行った。その後、水溶性ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム0.090g（0.333ミリモル）、及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0.0116g（0.067ミリモル）を加えて溶解し、第2段目の単量体水溶液を調製した。

[0072] 攪拌機の回転数を1000rpmとして攪拌しながら、上記フラスコ系内を25℃に冷却した後、第2段目の単量体水溶液の全量を第1段目の重合ス

ラリー液に添加して、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分間行って、含水ゲル状重合体を得た。

[0073] 得られた含水ゲル状重合体に、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0.589g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、*n*-ヘプタンを還流しながら、257.2gの水を系外へ抜き出した。その後、フラスコに表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.42g(0.507ミリモル)を添加し、83℃で2時間保持した。

[0074] その後、*n*-ヘプタン及び水を125℃の油浴で加熱して蒸発させて乾燥させることによって、重合体粒子の乾燥品を得た。重合体粒子を目開き850 μ mの篩に通過させ、吸水性樹脂粒子を231.2g得た。

[0075] 上記操作を繰り返し、得られた吸水性樹脂粒子を目開き250 μ mの篩で分級し、粒子径250~850 μ mの吸水性樹脂粒子(A)を500g以上入手した。吸水性樹脂粒子(A)の保水量は41g/gであった。

[0076] (樹脂粒子組成物の作製)

内容積1Lのポリビーカーに、定着部材としてエチレン-アクリル酸ナトリウム共重合体(住友精化株式会社、ザイクセンN)の25%水分散エマルジョン20.0g、及びイオン交換水30.0gを投入して混合し、定着部材液を得た。

[0077] 流動層造粒機(パウレック株式会社、FD-MP-01)のコンテナに、吸水性樹脂粒子(A)500.0gを投入し、コンテナの下部から50℃の温風で送風した。次に、送風で巻き上げられている吸水性樹脂粒子に、定着部材液50.0gを乾燥させながら噴霧した。定着部材液を噴霧した後、粒子を50℃で30分間乾燥した。乾燥後、中位粒子径362 μ mの樹脂粒子組成物504.5gを得た。

[0078] [実施例2]

定着部材液を、ポリウレタン（第一工業製薬株式会社、スーパーフレックス210）の35%水分散エマルジョン57.1gをイオン交換水342.9gで希釈したものに変更したこと以外は、実施例1と同様に行い、中位粒子径345 μ mの樹脂粒子組成物508.1gを得た。

[0079] [実施例3]

定着部材液を、ナイロン共重合体（住友精化株式会社、セポルジョンPA200）の40%水分散エマルジョン62.5gをイオン交換水187.5gで希釈したものに変更したこと以外は、実施例1と同様に行い、中位粒子径336 μ mの樹脂粒子組成物502.3gを得た。

[0080] [実施例4]

定着部材液を、ポリエチレングリコール（富士フィルム和光純薬株式会社、ポリエチレングリコール6,000）20.0gをイオン交換水180.0gで溶解したものに変更したこと、流動層造粒機での温風温度及び乾燥温度を60 $^{\circ}$ Cに変更したこと以外は、実施例1と同様に行い、中位粒子径347 μ mの樹脂粒子組成物508.3gを得た。

[0081] [実施例5]

定着部材液を、エチレン-アクリル酸ナトリウム共重合体（SK global chemical、プリマコール）25.0gをテトラヒドロフラン225.0gに溶解したものに変更したこと、流動層造粒機での温風温度及び乾燥温度を40 $^{\circ}$ Cに変更したこと以外は、実施例1と同様に行い、中位粒子径337 μ mの樹脂粒子組成物502.0gを得た。

[0082] [実施例6]

（吸水性樹脂粒子の作製）

[0083] 還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び、攪拌機として、翼径5cmの4枚傾斜パドル翼（フッ素樹脂にて表面処理したもの）を2段で有する攪拌翼を備えた内径11cm、2L容の、4箇所の側壁バッフル付き丸底円筒型セパラブルフラスコ（バッフル長さ：10cmバッフル幅：7mm）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451.

4 g を入れ、界面活性剤としてソルビタンモノラウレート（ノニオンLP-20R、HLB値：8.6、日油株式会社製）1.288 g を添加した。フラスコ内の混合物を回転数300 rpmで攪拌しつつ50℃まで昇温して界面活性剤を溶解させた後、40℃まで冷却した。

[0084] 内容積500 mLの三角フラスコに、水溶性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）を入れ、外部より冷却しつつ、20.9質量%水酸化ナトリウム水溶液147.7 gを滴下して75モル%の中和を行った。その後、水溶性ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム0.1012 g（0.374ミリモル）を加えて溶解し、単量体水溶液を調製した。

[0085] 調製した単量体水溶液を上述のセパラブルフラスコに添加した後、系内を窒素で十分に置換した。その後、攪拌機の回転数700 rpmでフラスコ内を攪拌しつつ、フラスコを70℃の水浴に浸漬した。そのまま60分間保持して重合を完了させることにより含水ゲル状重合体を得た。

[0086] その後、攪拌機の回転数1000 rpmで攪拌しつつ、生成した含水ゲル状重合体、n-ヘプタン及び界面活性剤を含む重合液を10分間混合した。その後、反応液を含むフラスコを125℃の油浴に浸漬し、n-ヘプタンと水との共沸蒸留によりn-ヘプタンを還流しながら97.0 gの水を系外へ抜き出した。その後、表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.14 g（エチレングリコールジグリシジルエーテル：0.475ミリモル）を添加した後、内温83℃で2時間保持した。

[0087] n-ヘプタン6.62 gに界面活性剤であるソルビタンモノラウレート（商品名：ノニオンLP-20R、HLB値8.6、日油株式会社製）0.074 gを溶解し、界面活性剤溶液を調製した。該界面活性剤溶液を上記フラスコ内に添加した。

[0088] その後、水及びn-ヘプタンを120℃にて蒸発させ、系内からの蒸発物がほとんど留出されなくなるまで乾燥させることにより乾燥品を得た。この乾燥品を目開き850 μmの篩に通過させ、吸水性樹脂粒子を91.2 g得

た。

[0089] 上記操作を繰り返し、吸水性樹脂粒子（B）を500g以上入手した。吸水性樹脂粒子（B）の保水量は38g/g、中位粒子径は205 μ mであった。

[0090] （樹脂粒子組成物の作製）

定着部材液を、エチレン-アクリル酸ナトリウム共重合体（住友精化株式会社、ザイクセンN）の25%水分散エマルジョン100.0gをイオン交換水150.0gで希釈したものに変更したこと、及び、吸水性樹脂粒子（A）の代わりに吸水性樹脂粒子（B）を用いたこと以外は、実施例1と同様な操作を行い、中位粒子径213 μ mの樹脂粒子組成物506.3gを得た。

[0091] [実施例7]

（吸水性樹脂粒子の作製）

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び、攪拌機として、翼径5cm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11cm、2L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293gを入れ、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）0.736gを添加した。フラスコ内の混合液を攪拌しつつ80 $^{\circ}$ Cまで昇温して分散剤を溶解し、その後50 $^{\circ}$ Cまで冷却した。

[0092] 内容積300mLのビーカーに、水溶性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92.0g（1.03モル）を入れ、外部より冷却しつつ、20.9質量%の水酸化ナトリウム水溶液147.7gを滴下して75モル%の中和を行った。その後、増粘剤としてヒドロキシエチルセルロース0.092g（住友精化株式会社、HEC AW-15F）、水溶性ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム0.0736g（0.272ミリモル）、及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0.010g（0.057ミリモル）を加えて溶解し、第1段目の単量

体水溶液を調製した。

- [0093] n-ヘプタン6.62g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)0.736gを加熱溶解して界面活性剤溶液を調製した。第1段目の単量体水溶液をフラスコに添加して、10分間攪拌した後、該界面活性剤溶液を上記フラスコに添加して、攪拌機の回転数を500rpmとして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。
- [0094] 次に、内容積500mLの別のビーカーに水溶性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128.8g(1.44モル)を入れ、外部より冷却しつつ、27質量%の水酸化ナトリウム水溶液159.0gを滴下して75モル%の中和を行った。その後、水溶性ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム0.090g(0.333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0.0116g(0.067ミリモル)を加えて溶解し、第2段目の単量体水溶液を調製した。
- [0095] 攪拌機の回転数を1000rpmとして攪拌しながら、上記フラスコ系内を44℃に冷却した。その後、第2段目の水性液の全量を第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分間行って、含水ゲル重合体を得た。
- [0096] 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、n-ヘプタンを還流しながら、260.1gの水を系外へ抜き出した。その後、フラスコに表面架橋剤として2質量%のエチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.42g(0.507ミリモル)を添加し、83℃で2時間保持した。
- [0097] その後、水及び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850μm

の篩に通過させ、吸水性樹脂粒子を229.8g得た。

[0098] 上記操作を繰り返し、吸水性樹脂粒子(C)を500g以上入手した。吸水性樹脂粒子(C)の保水量は43g/g、中位粒子径は72 μ mであった。

[0099] (樹脂粒子組成物の作製)

定着部材液を、エチレン-アクリル酸ナトリウム共重合体(住友精化株式会社、ザイクセンN)の25%水分散エマルジョン100.0gをイオン交換水150.0gで希釈したものに変更したこと、及び、吸水性樹脂粒子(A)の代わりに吸水性樹脂粒子(C)を用いたこと以外は、実施例1と同様に行い、中位粒子径86 μ mの樹脂粒子組成物504.8gを得た。

[0100] [比較例1]

定着部材液を、ポリビニルアルコール(株式会社クラレ、クラレポバール3-80)25.0gをイオン交換水332.5gとエタノール142.5gとの混合液に溶解したものに変更したこと以外は、実施例1と同様に行い、中位粒子径345 μ mの樹脂粒子組成物504.4gを得た。

[0101] [比較例2]

定着部材液を、メタクリル酸メチル(富士フィルム和光純薬株式会社、メタクリル酸メチルポリマー)25.0gをアセトン475.0gに溶解したものに変更したこと、流動層造粒機での温風温度及び乾燥温度を30 $^{\circ}$ Cに変更したこと以外は、実施例1と同様に行い、中位粒子径339 μ mの樹脂粒子組成物505.3gを得た。

[0102] 得られた樹脂粒子組成物について、以下の項目で評価した。なお、特に断りのない限り、測定は温度25 \pm 2 $^{\circ}$ C、湿度50 \pm 10%の環境下で実施した。

[0103] [ケーキング指数の測定]

片面がシリコーンコーティングされた剥離紙(リンテック株式会社製、KA-4GシロBD)を直径50mmの円形に切り取った。内径52mmの円形ステンレス製シャーレの中に、円形の剥離紙をシリコーンコーティングさ

れた表面が上になるよう敷いた。該剥離紙の上に、粒径 $850\mu\text{m}$ 以上の粒子をあらかじめ除いた樹脂粒子組成物 $2.0\pm 0.002\text{g}$ を均一に撒布した。該樹脂粒子組成物の上に、上記と同様の剥離紙を、シリコンコーティングされた表面が樹脂粒子組成物と接するよう置き、外径 50mm で質量 20g の円形ステンレス製シャーレ、及び直径 45mm の円柱状の重り 780g をこの順に重ね、測定サンプルを作製した。

- [0104] 測定サンプルを内温 80°C に設定した熱風乾燥機の中に入れ、1時間静置した。測定サンプルを熱風乾燥機から取り出して室温まで放冷した。その後、測定サンプルから剥離紙とともに樹脂粒子組成物を取り出し、下部に受け皿を付した目開き $850\mu\text{m}$ の篩（内径 200mm ）上で、剥離紙から樹脂粒子組成物を注意深く取り外し、樹脂粒子組成物の全量を該篩に載せた。該篩をロータップ式振盪機（飯田製作所社製、ふるい振盪機ロータップ型）を用いて5秒間振動させた後、篩上に残った樹脂粒子組成物の質量 W_a [g]、篩を通過した樹脂粒子組成物の質量 W_b [g]をそれぞれ測定し、樹脂粒子組成物総量に対する篩上に残った樹脂粒子組成物量の割合としてのケーキング指数を、下記式から算出した。結果を表1に示す。

$$\text{ケーキング指数} [\%] = [W_a / (W_a + W_b)] \times 100$$

- [0105] [生理食塩水保水量の測定]

吸水性樹脂粒子及び樹脂粒子組成物の生理食塩水の保水量を下記手順で測定した。まず、測定粒子を $2.0\pm 0.002\text{g}$ 量り取った綿袋（メンブロード60番、横 100mm ×縦 200mm ）を内容積 500mL のビーカー内に設置した。測定粒子の入った綿袋内に生理食塩水 500g を、ママコができないように一度に注ぎ込んだ後、綿袋の上部を輪ゴムで縛り、30分静置させることで測定粒子を膨潤させた。30分経過後の綿袋を、遠心力が 167G となるように設定した脱水機（株式会社コクサン製、品番：H-122）を用いて1分間脱水した後、脱水後の膨潤ゲルを含んだ綿袋の質量 W_c [g]を測定した。吸水性樹脂粒子または樹脂粒子組成物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_d [g]を測定し、下記式から吸水

性樹脂粒子及び樹脂粒子組成物の生理食塩水の保水量を算出した。結果を表1に示す。

$$\text{保水量 [g/g]} = (W_c - W_d) / 2.0$$

[0106] [中位粒子径の測定]

樹脂粒子組成物の上述の中位粒子径は下記手順により測定した。すなわち、JIS標準篩を上から、目開き600 μ mの篩、目開き500 μ mの篩、目開き425 μ mの篩、目開き300 μ mの篩、目開き250 μ mの篩、目開き180 μ mの篩、目開き150 μ mの篩、及び受け皿の順に組み合わせた。組み合わせた最上の篩に、樹脂粒子組成物50g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、各篩上に残った粒子の質量を全量に対する質量百分率として算出し粒度分布を求めた。この粒度分布に関して粒子径の大きい方から順に篩上を積算することにより、篩の目開きと篩上に残った粒子の質量百分率の積算値との関係を対数確率紙にプロットした。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て得た。

[0107] [表1]

	定着部材					ケーキング指数 [%]	保水量 [g/g]
	種類	ガラス転移温度 [°C]	融点 [°C]	噴霧溶液状態	添加量[質量%] (対吸水性樹脂粒子)		
実施例1	エチレン-アクリル酸共重合体	52	80-95	エマルジョン分散	1	80	40
実施例2	ポリウレタン	41	170	エマルジョン分散	4	40	40
実施例3	ナイロン共重合体	25	120-130	エマルジョン分散	5	28	41
実施例4	ポリエチレングリコール	50-65	-	溶解	4	45	41
実施例5	エチレン-アクリル酸共重合体	25	77	溶解	5	96	39
実施例6	エチレン-アクリル酸共重合体	52	80-95	エマルジョン分散	5	96	35
実施例7	エチレン-アクリル酸共重合体	52	80-95	エマルジョン分散	5	95	41
比較例1	ポリビニルアルコール	85-100	-	溶解	5	0	40
比較例2	アクリル樹脂	90	105	溶解	5	0	40

[0108] 実施例では、一定以上のケーキング指数を有する樹脂粒子組成物が得られた。このような樹脂粒子組成物を吸収体作製時に加圧加熱して組み込むことにより、粒子が脱落しにくい吸収体を製造することが可能である。

請求の範囲

[請求項1]

吸水性樹脂粒子と定着部材層とを有し、

下記(1)～(5)の順に行われるケーキング試験後に、用いた目開き850 μ mの篩上に粒子の少なくとも一部が残存する、樹脂粒子組成物。

(1) 内径52mmの円形ステンレス製シャーレの底に、直径50mmの円形剥離紙を敷き、該剥離紙の上に、粒径850 μ m未満の樹脂粒子組成物2.0gを散布する。

(2) 散布した樹脂粒子組成物の上に、直径50mmの円形剥離紙、外形50mmで質量20gの円形ステンレス製シャーレ、及び直径45mmの円柱状重り780gをこの順に重ねることにより測定サンプルを得る。

(3) 測定サンプルを熱風乾燥機により80 $^{\circ}$ Cで1時間乾燥させた後、室温まで放冷する。

(4) 放冷後の該剥離紙から樹脂粒子組成物を取り外して回収し、回収した樹脂粒子組成物の全量を目開き850 μ mの篩上に載せる。

(5) 前記篩をロータップ式篩振盪機にて5秒間振盪した後に前記篩上に樹脂粒子組成物が残存するかを確認する。

[請求項2]

前記ケーキング試験により測定される、下記式で示されるケーキング指数が20%以上である、請求項1に記載の樹脂粒子組成物。

ケーキング指数(%) = [目開き850 μ mの篩上に残存した樹脂粒子組成物の質量 / (目開き850 μ mの篩上に残存した樹脂粒子組成物及び目開き850 μ mの篩を通過した樹脂粒子組成物の合計質量)] \times 100

[請求項3]

前記定着部材が、エチレン系重合体、ポリエーテル系重合体、ポリアミド系重合体、ポリウレタン系重合体、及びポリエステル系重合体からなる群から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1又は2に記載の樹脂粒子組成物。

- [請求項4] 前記定着部材の量が、前記吸水性樹脂粒子100質量部に対して、0.01～10質量部である、請求項1～3のいずれか一項に記載の樹脂粒子組成物。
- [請求項5] 生理食塩水保水量が30g/g以上である、請求項1～4のいずれか一項に記載の樹脂粒子組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/043855

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08L 101/00</i> (2006.01)i; <i>C08L 101/14</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/26</i> (2006.01)i FI: C08L101/14; C08L101/00; 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) C08L101/00; C08L101/14; 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 2020-97731 A (SDP GLOBAL CO LTD) 25 June 2020 (2020-06-25) claims, paragraphs [0006], [0174], production examples, examples 1-11	1-5
X	WO 2015/178481 A1 (SDP GLOBAL CO LTD) 26 November 2015 (2015-11-26) claims, paragraphs [0008], [0013]-[0015], [0104], production examples, examples 1-3	1-5
X	JP 2007-229403 A (ECO LIFE NT KENKYUSHO:KK) 13 September 2007 (2007-09-13) claims, paragraphs [0014]-[0015], [0019]-[0020], examples	1-5
X	JP 2012-218320 A (SUMITOMO SEIKA CHEM CO LTD) 12 November 2012 (2012-11-12) claims, paragraphs [0020]-[0026], examples	1-5
A	JP 2012-189346 A (TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK) 04 October 2012 (2012-10-04)	1-5
A	JP 2013-144445 A (ASAHI KASEI CHEMICALS CORP) 25 July 2013 (2013-07-25)	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 January 2022		Date of mailing of the international search report 08 February 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2021/043855

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020-97731	A	25 June 2020	(Family: none)	
WO	2015/178481	A1	26 November 2015	US 2017/0190847 A1 claims, paragraphs [0010], [0015]-[0019], [0123], production examples, examples 1-3 EP 3147331 A1 KR 10-2017-0005491 A CN 106459598 A	
JP	2007-229403	A	13 September 2007	(Family: none)	
JP	2012-218320	A	12 November 2012	(Family: none)	
JP	2012-189346	A	04 October 2012	WO 2012/120812 A1	
JP	2013-144445	A	25 July 2013	US 2009/0177174 A1 WO 2006/121148 A1 EP 1880842 A1 KR 10-2008-0003410 A CN 101175632 A TW 200643036 A	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08L 101/00(2006.01)i; C08L 101/14(2006.01)i; B01J 20/26(2006.01)i FI: C08L101/14; C08L101/00; B01J20/26 D</p>																							
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08L101/00; C08L101/14; B01J20/26</p> <p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>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）</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年													
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																						
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																						
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																						
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																						
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-97731 A (SDPグローバル株式会社) 25.06.2020 (2020 - 06 - 25) 請求の範囲、[0006]、[0174]、製造例、実施例1-11</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>WO 2015/178481 A1 (SDPグローバル株式会社) 26.11.2015 (2015 - 11 - 26) 請求の範囲、[0008]、[0013]-[0015]、[0104]、製造例、実施例1-3</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2007-229403 A (有限会社エコライフNT研究所) 13.09.2007 (2007 - 09 - 13) 請求の範囲、[0014]-[0015]、[0019]-[0020]、実施例</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2012-218320 A (住友精化株式会社) 12.11.2012 (2012 - 11 - 12) 請求の範囲、[0020]-[0026]、実施例</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2012-189346 A (田中貴金属工業株式会社) 04.10.2012 (2012 - 10 - 04)</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-144445 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 25.07.2013 (2013 - 07 - 25)</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			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 2020-97731 A (SDPグローバル株式会社) 25.06.2020 (2020 - 06 - 25) 請求の範囲、[0006]、[0174]、製造例、実施例1-11	1-5	X	WO 2015/178481 A1 (SDPグローバル株式会社) 26.11.2015 (2015 - 11 - 26) 請求の範囲、[0008]、[0013]-[0015]、[0104]、製造例、実施例1-3	1-5	X	JP 2007-229403 A (有限会社エコライフNT研究所) 13.09.2007 (2007 - 09 - 13) 請求の範囲、[0014]-[0015]、[0019]-[0020]、実施例	1-5	X	JP 2012-218320 A (住友精化株式会社) 12.11.2012 (2012 - 11 - 12) 請求の範囲、[0020]-[0026]、実施例	1-5	A	JP 2012-189346 A (田中貴金属工業株式会社) 04.10.2012 (2012 - 10 - 04)	1-5	A	JP 2013-144445 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 25.07.2013 (2013 - 07 - 25)	1-5
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 2020-97731 A (SDPグローバル株式会社) 25.06.2020 (2020 - 06 - 25) 請求の範囲、[0006]、[0174]、製造例、実施例1-11	1-5																					
X	WO 2015/178481 A1 (SDPグローバル株式会社) 26.11.2015 (2015 - 11 - 26) 請求の範囲、[0008]、[0013]-[0015]、[0104]、製造例、実施例1-3	1-5																					
X	JP 2007-229403 A (有限会社エコライフNT研究所) 13.09.2007 (2007 - 09 - 13) 請求の範囲、[0014]-[0015]、[0019]-[0020]、実施例	1-5																					
X	JP 2012-218320 A (住友精化株式会社) 12.11.2012 (2012 - 11 - 12) 請求の範囲、[0020]-[0026]、実施例	1-5																					
A	JP 2012-189346 A (田中貴金属工業株式会社) 04.10.2012 (2012 - 10 - 04)	1-5																					
A	JP 2013-144445 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 25.07.2013 (2013 - 07 - 25)	1-5																					
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																							
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>"&" 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献	"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献										
* 引用文献のカテゴリー	"T" 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																						
"A" 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	"X" 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																						
"E" 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	"Y" 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																						
"L" 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	"&" 同一パテントファミリー文献																						
"O" 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																							
"P" 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																							
<p>国際調査を完了した日</p> <p>28.01.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>08.02.2022</p>																						
<p>名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>岡部 佐知子 4J 4149</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3457</p>																						

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/043855

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2020-97731 A	25.06.2020	(ファミリーなし)	
WO 2015/178481 A1	26.11.2015	US 2017/0190847 A1 Claims, [0010], [0015]- [0019], [0123], Production Examples, Examples1-3 EP 3147331 A1 KR 10-2017-0005491 A CN 106459598 A	
JP 2007-229403 A	13.09.2007	(ファミリーなし)	
JP 2012-218320 A	12.11.2012	(ファミリーなし)	
JP 2012-189346 A	04.10.2012	WO 2012/120812 A1	
JP 2013-144445 A	25.07.2013	US 2009/0177174 A1 WO 2006/121148 A1 EP 1880842 A1 KR 10-2008-0003410 A CN 101175632 A TW 200643036 A	