(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
2020年10月29日(29.10.2020)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2020/218161 A1

(51) 国際特許分類:
*C08J 3/16* (2006.01) *A61L 15/20* (2006.01)
*A61F 13/53* (2006.01) *A61L 15/60* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/016748

(22) 国際出願日： 2020年4月16日(16.04.2020)

(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 2019-082042 2019年4月23日(23.04.2019) 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).

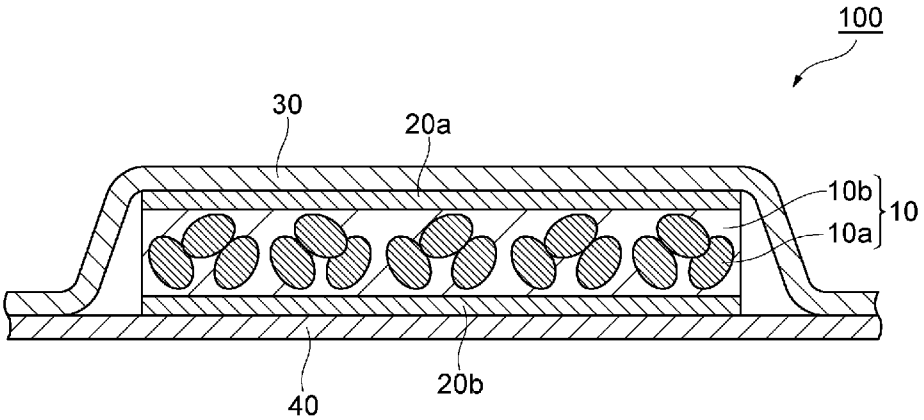
(72) 発明者:河原 徹(**KAWAHARA Toru**); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 谷口 海紗生(**TANIGUCHI Misaki**); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).

(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 MY PLAZA (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,

(54) **Title:** WATER-ABSORBING RESIN PARTICLES AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR, ABSORBENT BODY, AND ABSORBENT ARTICLE

(54) 発明の名称： 吸水性樹脂粒子及びその製造方法、吸収体、並びに、吸収性物品




(57) **Abstract:** Water-absorbing resin particles 10a, wherein the gel repulsion force reduction rate as measured according to the following procedures (1)-(5) is 5% or greater. (1) A gel of these water-absorbing resin particles swollen to 30 times is prepared within a recess of a container having said recess, which is open to a vertical direction upper side. (2) A flat surface of a jig having said flat surface is made to contact a surface of the gel from the vertical direction upper side. (3) An operation in which the jig is pressed against the gel by 1mm in the vertical direction is performed, and the maximum value $L_1$ of the load undertaken by the jig during this

WO 2020/218161 A1

[続葉有]

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, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

**(84)** 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

operation is obtained. (4) An operation in which the jig is withdrawn from the gel by 0.5mm and then the jig is pressed against the gel by 0.5mm in the vertical direction is repeated 29 times, and the maximum value $L_{30}$ of the load undertaken by the jig during the final operation of these repeated operations is obtained. (5) The ratio of the difference between the load maximum value $L_1$ and the load maximum value $L_{30}$ to the load maximum value $L_1$ is obtained as the gel repulsion force reduction rate.

**(57)** 要約:下記(1)～(5)の手順により測定されるゲル反発力減少率が5%以上である、吸水性樹脂粒子10a。(1)鉛直方向の上側に開口した凹部を有する容器の凹部内に当該吸水性樹脂粒子の30倍膨潤のゲルを準備する。(2)平坦面を有する治具の平坦面をゲルの表面に鉛直方向の上側から接触させる。(3)鉛直方向に治具をゲルに1mm押し込む操作を行い、当該操作中に治具に負荷される荷重の最大値$L_1$を得る。(4)鉛直方向に治具をゲルから0.5mm引き戻した後に治具をゲルに0.5mm押し込む操作を29回繰り返し、当該繰り返し操作における最後の操作中に治具に負荷される荷重の最大値$L_{30}$を得る。(5)荷重の最大値$L_1$と荷重の最大値$L_{30}$との差分の荷重の最大値$L_1$に対する割合をゲル反発力減少率として得る。

# 明　細　書

## 発明の名称 ：

## 吸水性樹脂粒子及びその製造方法、吸収体、並びに、吸収性物品

## 技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂粒子及びその製造方法、吸収体、並びに、吸収性物品に関する。

## 背景技術

[0002] 従来、水を主成分とする液体（例えば尿）を吸収するための吸収性物品には、吸水性樹脂粒子を含有する吸収体が用いられている。例えば、下記特許文献１には、おむつ等の吸収性物品に好適に用いられる粒子径を有する吸水性樹脂粒子が開示されている。また、特許文献２には、尿のような体液を収容するのに効果的な吸収性部材として、特定の食塩水流れ誘導性、圧力下性能等を有するヒドロゲル吸収性重合体を使用する方法が開示されている。

## 先行技術文献

## 特許文献

[0003] 特許文献1：特開平０６－３４５８１９号公報

特許文献2：特表平０９－５１０８８９号公報

## 発明の概要

## 発明が解決しようとする課題

[0004] 吸収性物品に供された液が吸収性物品に充分吸収されなければ、余剰の液はその表面を流れる等して吸収性物品の外に漏れるといった不具合が生じ得る。そのため、吸収性物品に対しては、優れた吸液量が求められ、特に、使用対象（おむつの使用者、液体の発生源等）に装着された状態において吸収性物品に液が供給された際に、多くの液を吸液しつつモレが生じにくいことが求められる。

[0005] 本発明の一側面は、使用対象に装着された状態において液が供給された際に優れた吸液量を有する吸収性物品を得ることが可能な吸水性樹脂粒子及び

その製造方法を提供することを目的とする。また、本発明の他の一側面は、当該吸水性樹脂粒子を用いた吸収体及び吸収性物品を提供することを目的とする。

## 課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一側面は、下記（１）～（５）の手順により測定されるゲル反発力減少率が５％以上である、吸水性樹脂粒子を提供する。

（１）鉛直方向の上側に開口した凹部を有する容器の前記凹部内に当該吸水性樹脂粒子の３０倍膨潤のゲルを準備する。

（２）平坦面を有する治具の前記平坦面を前記ゲルの表面に鉛直方向の上側から接触させる。

（３）鉛直方向に前記治具を前記ゲルに１ｍｍ押し込む操作を行い、当該操作中に前記治具に負荷される荷重の最大値$L_1$を得る。

（４）鉛直方向に前記治具を前記ゲルから０．５ｍｍ引き戻した後に前記治具を前記ゲルに０．５ｍｍ押し込む操作を２９回繰り返し、当該繰り返し操作における最後の操作中に前記治具に負荷される荷重の最大値$L_{30}$を得る。

（５）前記荷重の最大値$L_1$と前記荷重の最大値$L_{30}$との差分の前記荷重の最大値$L_1$に対する割合を前記ゲル反発力減少率として得る。

[0007] 上述の吸水性樹脂粒子によれば、使用対象に装着された状態において優れた吸液量を有する吸収性物品を得ることができる。

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

[0009] 本発明の他の一側面は、上述の吸収体を備える、吸収性物品を提供する。

[0010] 本発明の他の一側面は、下記（１）～（５）の手順により測定されるゲル反発力減少率に基づき吸水性樹脂粒子を選定する工程を備える、吸水性樹脂粒子の製造方法を提供する。

（１）鉛直方向の上側に開口した凹部を有する容器の前記凹部内に当該吸水性樹脂粒子の３０倍膨潤のゲルを準備する。

（２）平坦面を有する治具の前記平坦面を前記ゲルの表面に鉛直方向の上側

から接触させる。

（３）鉛直方向に前記治具を前記ゲルに１ｍｍ押し込む操作を行い、当該操作中に前記治具に負荷される荷重の最大値$L_1$を得る。

（４）鉛直方向に前記治具を前記ゲルから０．５ｍｍ引き戻した後に前記治具を前記ゲルに０．５ｍｍ押し込む操作を２９回繰り返し、当該繰り返し操作における最後の操作中に前記治具に負荷される荷重の最大値$L_{30}$を得る。

（５）前記荷重の最大値$L_1$と前記荷重の最大値$L_{30}$との差分の前記荷重の最大値$L_1$に対する割合を前記ゲル反発力減少率として得る。

[0011] 上述の吸水性樹脂粒子の製造方法によれば、使用対象に装着された状態において優れた吸液量を有する吸収性物品を得ることが可能な吸水性樹脂粒子を得ることができる。

## 発明の効果

[0012] 本発明の一側面によれば、使用対象に装着された状態において液が供給された際に優れた吸液量を有する吸収性物品を得ることが可能な吸水性樹脂粒子及びその製造方法を提供することができる。また、本発明の他の一側面によれば、当該吸水性樹脂粒子を用いた吸収体及び吸収性物品を提供することができる。本発明の他の一側面によれば、吸液への樹脂粒子、吸収体及び吸収性物品の応用を提供することができる。本発明の他の一側面によれば、吸収性物品における吸液量の調整への樹脂粒子、吸収体及び吸収性物品の応用を提供することができる。

## 図面の簡単な説明

[0013] [図1]吸収性物品の一例を示す断面図である。

[図2]実施例で使用した撹拌翼の概形を示す平面図である。

[図3]吸水性樹脂粒子の荷重下の吸水量の測定装置を示す概略図である。

[図4]吸水性樹脂粒子の無加圧ＤＷの測定装置を示す概略図である。

## 発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実

施することができる。

[0015] 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。「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。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て用いられてもよい。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。「生理食塩水」とは、０．９質量％塩化ナトリウム水溶液をいう。

[0016] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子においては、下記（１）～（５）の手順により測定されるゲル反発力減少率が５％以上である。

（１）鉛直方向の上側に開口した凹部を有する容器の前記凹部内に当該吸水性樹脂粒子の３０倍膨潤のゲルを準備する。

（２）平坦面を有する治具の前記平坦面を前記ゲルの表面に鉛直方向の上側から接触させる。

（３）鉛直方向に前記治具を前記ゲルに１ｍｍ押し込む操作を行い、当該操作中に前記治具に負荷される荷重の最大値$L_1$を得る。

（４）鉛直方向に前記治具を前記ゲルから０．５ｍｍ引き戻した後に前記治具を前記ゲルに０．５ｍｍ押し込む操作を２９回繰り返し、当該繰り返し操作における最後の操作中に前記治具に負荷される荷重の最大値$L_{30}$を得る。

（５）前記荷重の最大値$L_1$と前記荷重の最大値$L_{30}$との差分の前記荷重の最大値$L_1$に対する割合を前記ゲル反発力減少率として得る。

[0017] このような吸水性樹脂粒子によれば、使用対象に装着された状態において液が供給された際に優れた吸液量を有する吸収性物品を得ることが可能であり、使用対象に装着された状態において吸収性物品に液が供給された際に、多くの液を吸液しつつモレが生じにくい吸収性物品を得ることができる。このような効果が得られる原因は明らかではないが、本発明者は下記のように推察している。但し、原因は下記の内容に限定されない。すなわち、ゲル反発力減少率が上記範囲内であるとき、膨潤したゲルが円滑に動きやすい。この場合、吸収性物品が使用対象に装着された状態において吸水性樹脂粒子がゲル化した際にゲルが使用対象の装着箇所の形状にフィットしやすく、装着箇所における吸収性物品の内部に隙間が生じていたとしても当該隙間をゲルが埋めやすい。これにより、当該隙間から液が漏出することが抑制されることから、多くの液を吸液しつつモレが生じにくい。

[0018] ゲル反発力減少率の試験における工程（１）で用いる３０倍膨潤のゲルは、吸水性樹脂粒子１質量部と生理食塩水２９質量部とを混合することにより得ることができる。工程（１）において、容器は有底の凹部を有しており、凹部の開口方向が鉛直方向の上側に位置するように容器を配置する。容器は、例えば、平坦である底面を有する。容器において、凹部を形成する側壁は、後続の各工程の操作の妨げにならない形状を有していればよく、例えば、治具と側壁とが接触しない形状を有している。凹部における開口方向に垂直な断面は、例えば円形を呈している。容器の材質としては、ガラスを用いることができる。

[0019] 工程（２）では、平坦面を有しており、かつ、ゲルに接触したときに負荷される荷重を検出器に伝達可能な治具を用いることができる。平坦面の形状は例えば円形であり、円形の平坦面の直径は４．９ｃｍであってよい。治具は、例えば、ゲルに接触する平坦面を有する平板部を備えている。平板部は、工程（３）及び工程（４）の操作時にその全体がゲルに浸漬しないことが好ましい。平板部の高さは、１ｍｍ以上であってよく、１ｍｍを超えていてよい。工程（２）において治具をゲルの表面に接触させた後に治具をゲルか

ら引き離してから工程（３）を行ってもよい。

[0020] 工程（３）では、鉛直方向に治具をゲルに１ｍｍ押し込む操作を行い、当該操作中に治具に負荷される１回目の荷重の最大値$L_1$（単位：Ｎ）を得る。工程（４）では、鉛直方向に治具をゲルから０．５ｍｍ引き戻した後に治具をゲルに０．５ｍｍ押し込む操作を２９回繰り返し、当該繰り返し操作（往復操作）における最後の操作中に治具に負荷される荷重の最大値$L_{30}$（単位：Ｎ）を得る。工程（３）及び工程（４）では、ゲル反発力として、例えば、治具に負荷される鉛直方向の荷重を得ることができる。工程（３）及び工程（４）において、治具をゲルに押し込むことに伴い荷重が増加し、治具をゲルから引き戻すことに伴い荷重が減少する。工程（３）及び工程（４）において、治具がゲルに１ｍｍ押し込まれた際に各操作中の荷重の最大値が得られる傾向にある。工程（４）では、１ｍｍ押し込む操作を２９回繰り返すことにより各操作における荷重の最大値が２９回計測可能であり、繰り返し操作における最後の操作において、工程（３）及び工程（４）の取得回数を積算して３０回目の荷重の最大値$L_{30}$が得られる。工程（３）及び工程（４）における治具の走査速度は、例えば１０ｍｍ／ｍｉｎであってよい。そして、工程（５）では、下記式のとおり、１回目の荷重の最大値$L_1$と３０回目の荷重の最大値$L_{30}$との差分の荷重の最大値$L_1$に対する割合をゲル反発力減少率として得る。

ゲル反発力減少率［％］＝（$L_1-L_{30}$）／$L_1\times100$

[0021] ゲル反発力減少率は、吸収性物品において優れた吸液量を得やすい観点から、６％以上、７％以上、８％以上、９％以上、又は、１０％以上が好ましい。ゲル反発力減少率は、吸収性物品において優れた吸液量を得やすい観点から、４０％以下、３５％以下、３０％以下、２５％以下、２２％以下、２０％以下、１５％以下、又は、１２．５％以下が好ましい。これらの観点から、ゲル反発力減少率は、５～４０％が好ましい。ゲル反発力減少率としては、室温（２５±２℃）におけるゲル反発力減少率を用いることができる。

[0022] 工程（３）で得られる荷重の最大値$L_1$は、吸収性物品において優れた吸液

量を得やすい観点から、１．００Ｎ以上、１．２０Ｎ以上、１．４０Ｎ以上、１．６０Ｎ以上、１．７０Ｎ以上、１．８０Ｎ以上、又は、１．９０Ｎ以上が好ましい。荷重の最大値Ｌ$_1$は、吸収性物品において優れた吸液量を得やすい観点から、６．００Ｎ以下、５．５０Ｎ以下、５．００Ｎ以下、４．５０Ｎ以下、４．００Ｎ以下、３．５０Ｎ以下、又は、３．００Ｎ以下が好ましい。これらの観点から、荷重の最大値Ｌ$_1$は、１．００～６．００Ｎが好ましい。

[0023] 工程（４）で得られる荷重の最大値Ｌ$_{30}$は、吸収性物品において優れた吸液量を得やすい観点から、０．９５Ｎ以上、１．００Ｎ以上、１．２０Ｎ以上、１．４０Ｎ以上、１．５０Ｎ以上、１．６０Ｎ以上、又は、１．７０Ｎ以上が好ましい。荷重の最大値Ｌ$_{30}$は、吸収性物品において優れた吸液量を得やすい観点から、５．５０Ｎ以下、５．００Ｎ以下、４．７５Ｎ以下、４．５０Ｎ以下、４．００Ｎ以下、３．５０Ｎ以下、３．００Ｎ以下、２．５０Ｎ以下、又は、２．２０Ｎ以下が好ましい。これらの観点から、荷重の最大値Ｌ$_{30}$は、０．９５～５．５０Ｎが好ましい。

[0024] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、水を保水可能であればよく、吸液対象の液は水を含むことができる。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、尿、汗、血液（例えば経血）等の体液の吸収性に優れている。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、本実施形態に係る吸収体の構成成分として用いることができる。

[0025] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の生理食塩水の保水量（無加圧下の保水量）は、下記の範囲が好ましい。保水量は、吸収性物品において優れた吸液量を得やすい観点から、１０ｇ／ｇ以上、１５ｇ／ｇ以上、２０ｇ／ｇ以上、２５ｇ／ｇ以上、３０ｇ／ｇ以上、又は、３５ｇ／ｇ以上が好ましい。保水量は、吸収性物品において優れた吸液量を得やすい観点から、８０ｇ／ｇ以下、７０ｇ／ｇ以下、６５ｇ／ｇ以下、６０ｇ／ｇ以下、５５ｇ／ｇ以下、５２ｇ／ｇ以下、５０ｇ／ｇ以下、４８ｇ／ｇ以下、又は、４５ｇ／ｇ以下が好ましい。これらの観点から、保水量は、１０～８０ｇ／ｇが好ましい

。保水量としては、室温（２５±２℃）における保水量を用いることができる。保水量は、後述する実施例に記載の方法によって測定できる。

[0026] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の荷重４．１４ｋＰａ下における生理食塩水の吸水量は、下記の範囲が好ましい。吸水量は、吸収性物品において優れた吸液量を得やすい観点から、１ｍＬ／ｇ以上、３ｍＬ／ｇ以上、５ｍＬ／ｇ以上、８ｍＬ／ｇ以上、１０ｍＬ／ｇ以上、１２ｍＬ／ｇ以上、１５ｍＬ／ｇ以上、又は、１８ｍＬ／ｇ以上が好ましい。吸水量は、吸収性物品における過度の膨潤を抑制しやすい観点から、４０ｍＬ／ｇ以下、３５ｍＬ／ｇ以下、３０ｍＬ／ｇ以下、２８ｍＬ／ｇ以下、２５ｍＬ／ｇ以下、又は、２２ｍＬ／ｇ以下が好ましい。これらの観点から、吸水量は、１～４０ｍＬ／ｇが好ましい。吸水量としては、室温（２５±２℃）における吸水量を用いることができる。吸水量は、後述する実施例に記載の方法によって測定できる。

[0027] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の無加圧ＤＷの１０分値は、吸収性物品において優れた吸液量を得やすい観点から、３０ｍＬ／ｇ以上、３５ｍＬ／ｇ以上、４０ｍＬ／ｇ以上、４５ｍＬ／ｇ以上、又は、５０ｍＬ／ｇ以上が好ましい。無加圧ＤＷの１０分値は、８０ｍＬ／ｇ以下、７５ｍＬ／ｇ以下、７０ｍＬ／ｇ以下、又は、６５ｍＬ／ｇ以下であってよい。これらの観点から、無加圧ＤＷの１０分値は、３０～８０ｍＬ／ｇであってよい。無加圧ＤＷの１０分値は、後述する実施例に記載の方法によって測定できる。無加圧ＤＷの１０分値は、吸水性樹脂粒子が、無加圧下で、生理食塩水と接触してから１０分経過するまでに生理食塩水を吸収した量で表される吸水速度である。無加圧ＤＷは、生理食塩水の吸収前の吸水性樹脂粒子１ｇ当たりの吸収量［ｍＬ］で表される。

[0028] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の形状としては、略球状、破砕状、顆粒状等が挙げられる。また、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、各々が単一の粒子からなる形態のほかに、微細な粒子（一次粒子）が凝集した形態（二次粒子）であってもよい。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子（吸水前の吸水

性樹脂粒子）の中位粒子径は、下記の範囲が好ましい。中位粒子径は、吸収性物品において優れた吸液量を得やすい観点から、１００μｍ以上、１４０μｍ以上、２００μｍ以上、２５０μｍ以上、２８０μｍ以上、３００μｍ以上、３１０μｍ以上、３２０μｍ以上、３３０μｍ以上、３４０μｍ以上、又は、３５０μｍ以上が好ましい。中位粒子径は、吸収性物品の触感を柔らかく保ちやすい観点から、６００μｍ以下、５５０μｍ以下、５００μｍ以下、４５０μｍ以下、４００μｍ以下、又は、３８０μｍ以下が好ましい。これらの観点から、中位粒子径は、１００～６００μｍが好ましい。本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、後述する製造方法により得られた時点で所望の粒度分布を有していてよいが、篩による分級を用いた粒度調整等の操作を行うことにより粒度分布を調整してもよい。

[0029] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、例えば、重合体粒子として、エチレン性不飽和単量体を含有する単量体を重合させて得られる架橋重合体（エチレン性不飽和単量体に由来する構造単位を有する架橋重合体）を含むことができる。すなわち、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、エチレン性不飽和単量体に由来する構造単位を有することが可能であり、エチレン性不飽和単量体に由来する構造単位を有する架橋重合体を含む重合体粒子を含むことができる。エチレン性不飽和単量体としては、水溶性エチレン性不飽和単量体を用いることができる。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。これらの中では、得られる吸水性樹脂粒子の良好な吸水特性（保水量等）の確保、及び、重合反応の制御が容易である観点から、逆相懸濁重合法又は水溶液重合法が好ましい。以下においては、エチレン性不飽和単量体を重合させる方法として、逆相懸濁重合法を例にとって説明する。

[0030] エチレン性不飽和単量体は水溶性であることが好ましく、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て用いられてもよい。上述の単量体のカルボキシル基、アミノ基等の官能基は、後述する表面架橋工程において架橋が可能な官能基として機能し得る。

[0031] これらの中でも、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一種の化合物を含むことが好ましく、（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一種の化合物を含むことがより好ましい。吸水特性（保水量等）を更に高める観点から、エチレン性不飽和単量体は、（メタ）アクリル酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことが更に好ましい。すなわち、吸水性樹脂粒子は、（メタ）アクリル酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種に由来する構造単位を有することが好ましい。

[0032] 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（吸水性樹脂粒子を得るための単量体全量。例えば、架橋重合体の構造単位を与える単量体の全量。以下同様）に対して７０～１００モル％であることが好ましい。中でも、（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％であることがより好ましい。「（メタ）アクリル酸及びその塩の割合」は、（メタ）アクリル酸及びその塩の合計量の割合を意味する。

[0033] 本実施形態によれば、吸水性樹脂粒子の一例として、エチレン性不飽和単

量体に由来する構造単位を有する架橋重合体を含む吸水性樹脂粒子であって、前記エチレン性不飽和単量体が、（メタ）アクリル酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも１種の化合物を含み、前記（メタ）アクリル酸及びその塩の割合が、前記吸水性樹脂粒子を得るための単量体全量（例えば、前記架橋重合体の構造単位を与える単量体の全量）に対して７０～１００モル％である、吸水性樹脂粒子を提供することができる。

[0034] エチレン性不飽和単量体は、通常、水溶液として用いることが好適である。エチレン性不飽和単量体を含む水溶液（以下、単に「単量体水溶液」という）におけるエチレン性不飽和単量体の濃度は、２０質量％以上飽和濃度以下が好ましく、２５～７０質量％がより好ましく、３０～５５質量％が更に好ましい。水溶液において使用される水としては、水道水、蒸留水、イオン交換水等が挙げられる。

[0035] 単量体水溶液は、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、得られる吸水性樹脂粒子の浸透圧を高くし、吸水特性（保水量等）を更に高める観点から、エチレン性不飽和単量体中の酸性基の１０～１００モル％であることが好ましく、５０～９０モル％であることがより好ましく、６０～８０モル％であることが更に好ましい。アルカリ性中和剤としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩；アンモニアなどが挙げられる。アルカリ性中和剤は、単独で用いられてもよく、２種以上を組み合わせて用いられてもよい。アルカリ性中和剤は、中和操作を簡便にするために水溶液の状態で用いられてもよい。エチレン性不飽和単量体の酸基の中和は、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の水溶液を上述の単量体水溶液に滴下して混合することにより行うことができる。

[0036] 逆相懸濁重合法においては、界面活性剤の存在下、炭化水素分散媒中で単量体水溶液を分散し、ラジカル重合開始剤等を用いてエチレン性不飽和単量

体の重合を行うことができる。ラジカル重合開始剤としては、水溶性ラジカル重合開始剤を用いることができる。

[0037] 界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤等が挙げられる。ノニオン系界面活性剤としては、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピルアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等が挙げられる。アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルメチルタウリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルのリン酸エステル等が挙げられる。界面活性剤は、単独で用いられてもよく、２種以上を組み合わせて用いられてもよい。

[0038] Ｗ／Ｏ型逆相懸濁の状態が良好であり、好適な粒子径を有する吸水性樹脂粒子が得られやすく、工業的に入手が容易である観点から、界面活性剤は、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル及びショ糖脂肪酸エステルからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含むことが好ましい。吸水性樹脂粒子の適切な粒度分布が得られやすい観点、並びに、吸水性樹脂粒子の吸水特性（保水量等）及びそれを用いた吸収性物品の性能が向上しやすい観点から、界面活性剤は、ショ糖脂肪酸エステルを含むことが好ましく、ショ糖ステアリン酸エステルがより好ましい。

[0039] 界面活性剤の使用量は、使用量に対する効果が充分に得られる観点、及び

、経済的である観点から、単量体水溶液１００質量部に対して、０．０５～１０質量部が好ましく、０．０８～５質量部がより好ましく、０．１～３質量部が更に好ましい。

[0040] 逆相懸濁重合では、上述の界面活性剤と共に高分子系分散剤を併せて用いてもよい。高分子系分散剤としては、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸変性ＥＰＤＭ（エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー）、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・ブタジエン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、酸化型エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。高分子系分散剤は、単独で用いられてもよく、２種以上を組み合わせて用いられてもよい。高分子系分散剤としては、単量体の分散安定性に優れる観点から、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、及び、酸化型エチレン・プロピレン共重合体からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。

[0041] 高分子系分散剤の使用量は、使用量に対する効果が充分に得られる観点、及び、経済的である観点から、単量体水溶液１００質量部に対して、０．０５～１０質量部が好ましく、０．０８～５質量部がより好ましく、０．１～３質量部が更に好ましい。

[0042] 炭化水素分散媒は、炭素数６～８の鎖状脂肪族炭化水素、及び、炭素数６～８の脂環式炭化水素からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含

んでいてもよい。炭化水素分散媒としては、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。炭化水素分散媒は、単独で用いられてもよく、２種以上を組み合わせて用いられてもよい。

[0043] 炭化水素分散媒は、工業的に入手が容易であり、かつ、品質が安定している観点から、ｎ－ヘプタン及びシクロヘキサンからなる群より選ばれる少なくとも一種を含んでいてもよい。また、同様の観点から、上述の炭化水素分散媒の混合物としては、例えば、市販されているエクソールヘプタン（エクソンモービル社製：ｎ－ヘプタン及び異性体の炭化水素７５～８５％含有）を用いてもよい。

[0044] 炭化水素分散媒の使用量は、重合熱を適度に除去し、重合温度を制御しやすい観点から、単量体水溶液１００質量部に対して、３０～１０００質量部が好ましく、４０～５００質量部がより好ましく、５０～４００質量部が更に好ましい。炭化水素分散媒の使用量が３０質量部以上であることにより、重合温度の制御が容易である傾向がある。炭化水素分散媒の使用量が１０００質量部以下であることにより、重合の生産性が向上する傾向があり、経済的である。

[0045] ラジカル重合開始剤は水溶性であることが好ましく、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩；メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、ジ－ｔ－ブチルパーオキシド、ｔ－ブチルクミルパーオキシド、ｔ－ブチルパーオキシアセテート、ｔ－ブチルパーオキシイソブチレート、ｔ－ブチルパーオキシピバレート、過酸化水素等の過酸化物；２，２’－アゾビス（２－アミジノプ

ロパン）２塩酸塩、２，２’－アゾビス［２－（Ｎ－フェニルアミジノ）プロパン］２塩酸塩、２，２’－アゾビス［２－（Ｎ－アリルアミジノ）プロパン］２塩酸塩、２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］２塩酸塩、２，２’－アゾビス｛２－［１－（２－ヒドロキシエチル）－２－イミダゾリン－２－イル］プロパン｝２塩酸塩、２，２’－アゾビス｛２－メチル－Ｎ－［１，１－ビス（ヒドロキシメチル）－２－ヒドロキシエチル］プロピオンアミド｝、２，２’－アゾビス［２－メチル－Ｎ－（２－ヒドロキシエチル）－プロピオンアミド］、４，４’－アゾビス（４－シアノ吉草酸）等のアゾ化合物などが挙げられる。ラジカル重合開始剤は、単独で用いられてもよく、２種以上を組み合わせて用いられてもよい。ラジカル重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩、２，２’－アゾビス［２－（２－イミダゾリン－２－イル）プロパン］２塩酸塩、及び、２，２’－アゾビス｛２－［１－（２－ヒドロキシエチル）－２－イミダゾリン－２－イル］プロパン｝２塩酸塩からなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましく、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、及び、過硫酸ナトリウムからなる群より選ばれる少なくとも一種がより好ましい。中でも、過硫酸ナトリウムを用いることにより、保水量等の吸水特性を維持しながらゲル反発力減少率を増加させて好適な範囲に調整しやすい。

[0046] ラジカル重合開始剤の使用量は、エチレン性不飽和単量体１モルに対して０．０５～１０ミリモルであってよい。ラジカル重合開始剤の使用量が０．０５ミリモル以上であると、重合反応に長時間を要さず、効率的である。ラジカル重合開始剤の使用量が１０ミリモル以下であると、急激な重合反応が起こることを抑制しやすい。

[0047] 上述の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、Ｌ－アスコルビン酸等の還元剤と併用して、レドックス重合開始剤として用いることもできる。

[0048] 重合反応の際、重合に用いる単量体水溶液は、連鎖移動剤を含んでいても

よい。連鎖移動剤としては、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、アミン類等が挙げられる。

[0049] 吸水性樹脂粒子の粒子径を制御するために、重合に用いる単量体水溶液は、増粘剤を含んでいてもよい。増粘剤としては、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、ポリエチレングリコール、ポリアクリルアミド、ポリエチレンイミン、デキストリン、アルギン酸ナトリウム、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサイド等が挙げられる。なお、重合時の撹拌速度が同じであれば、単量体水溶液の粘度が高いほど、得られる粒子の中位粒子径は大きくなる傾向にある。

[0050] 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。内部架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等のポリオール類のジ又はトリ（メタ）アクリル酸エステル類；上述のポリオール類と不飽和酸（マレイン酸、フマール酸等）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（メタ）アクリルアミド等のビス（メタ）アクリルアミド類；ポリエポキシドと（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるジ又はトリ（メタ）アクリル酸エステル類；ポリイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等）と（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ（メタ）アクリル酸カルバミルエステル類；アリル化澱粉、アリル化セルロース、ジアリルフタレート、Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリアリルイソシアヌレート、ジビニルベンゼン等の、重合性不飽和基を２個以上有する化合物；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリン

トリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、α－メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；イソシアネート化合物（２，４－トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等）などの、反応性官能基を２個以上有する化合物などが挙げられる。内部架橋剤は、単独で用いられてもよく、２種以上を組み合わせて用いられてもよい。内部架橋剤としては、ポリグリシジル化合物が好ましく、ジグリシジルエーテル化合物がより好ましく、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、及び、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種が更に好ましい。

[0051] 内部架橋剤の使用量は、吸収性物品において優れた吸液量を得やすい観点、及び、得られる重合体が適度に架橋されることにより水溶性の性質が抑制され、充分な吸水量が得られやすい観点から、エチレン性不飽和単量体１モル当たり、３０ミリモル以下が好ましく、０．０１～１０ミリモルがより好ましく、０．０１２～５ミリモルが更に好ましく、０．０１５～１ミリモルが特に好ましく、０．０２～０．１ミリモルが極めて好ましく、０．０２５～０．０６ミリモルが非常に好ましい。

[0052] エチレン性不飽和単量体、ラジカル重合開始剤、界面活性剤、高分子系分散剤、炭化水素分散媒等（必要に応じて更に内部架橋剤）を混合した状態において撹拌下で加熱し、油中水系において逆相懸濁重合を行うことができる。

[0053] 逆相懸濁重合を行う際には、界面活性剤（必要に応じて更に高分子系分散剤）の存在下で、エチレン性不飽和単量体を含む単量体水溶液を炭化水素分散媒に分散させる。このとき、重合反応を開始する前であれば、界面活性剤、高分子系分散剤等の添加時期は、単量体水溶液の添加の前後どちらであってもよい。

[0054] その中でも、得られる吸水性樹脂に残存する炭化水素分散媒の量を低減し

やすい観点から、高分子系分散剤を分散させた炭化水素分散媒に単量体水溶液を分散させた後に界面活性剤を更に分散させてから重合を行うことが好ましい。

[0055] 逆相懸濁重合は、１段、又は、２段以上の多段で行うことができる。逆相懸濁重合は、生産性を高める観点から、２～３段で行うことが好ましい。

[0056] ２段以上の多段で逆相懸濁重合を行う場合には、１段目の逆相懸濁重合を行った後、１段目の重合反応で得られた反応混合物にエチレン性不飽和単量体を添加して混合し、１段目と同様の方法で２段目以降の逆相懸濁重合を行えばよい。２段目以降の各段における逆相懸濁重合では、エチレン性不飽和単量体の他に、上述のラジカル重合開始剤及び／又は内部架橋剤を、２段目以降の各段における逆相懸濁重合の際に添加するエチレン性不飽和単量体の量を基準として、上述のエチレン性不飽和単量体に対する各成分のモル比の範囲内で添加して逆相懸濁重合を行うことが好ましい。なお、２段目以降の各段における逆相懸濁重合では、必要に応じて内部架橋剤を用いてもよい。内部架橋剤を用いる場合は、各段に供するエチレン性不飽和単量体の量を基準として、上述のエチレン性不飽和単量体に対する各成分のモル比の範囲内で添加して逆相懸濁重合を行うことが好ましい。

[0057] 重合反応の温度は、使用するラジカル重合開始剤によって異なるが、重合を迅速に進行させ、重合時間を短くすることにより、経済性を高めると共に、容易に重合熱を除去して円滑に反応を行う観点から、２０～１５０℃が好ましく、４０～１２０℃がより好ましい。反応時間は、通常、０．５～４時間である。重合反応の終了は、例えば、反応系内の温度上昇の停止により確認することができる。これにより、エチレン性不飽和単量体の重合体は、通常、含水ゲルの状態で得られる。

[0058] 重合後、得られた含水ゲル状重合体に重合後架橋剤を添加して加熱することで架橋を施してもよい。重合後に架橋を行うことで含水ゲル状重合体の架橋度を高めて吸水特性（保水量等）を更に向上させることができる。

[0059] 重合後架橋剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１

，４－ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等のポリオール；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル等の、２個以上のエポキシ基を有する化合物；エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、α－メチルエピクロルヒドリン等のハロエポキシ化合物；２，４－トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の、２個以上のイソシアネート基を有する化合物；１，２－エチレンビスオキサゾリン等のオキサゾリン化合物；エチレンカーボネート等のカーボネート化合物；ビス［Ｎ，Ｎ－ジ（β－ヒドロキシエチル）］アジプアミド等のヒドロキシアルキルアミド化合物などが挙げられる。これらの中でも、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物が好ましい。架橋剤は、単独で用いられてもよく、２種以上を組み合わせて用いられてもよい。

[0060] 重合後架橋剤の量は、得られる含水ゲル状重合体が適度に架橋されることにより、好適な吸水特性（保水量等）が得られやすい観点から、エチレン性不飽和単量体１モル当たり、３０ミリモル以下が好ましく、１０ミリモル以下がより好ましく、０．０１～５ミリモルが更に好ましく、０．０１２～１ミリモルが特に好ましく、０．０１５～０．１ミリモルが極めて好ましく、０．０２～０．０５ミリモルが非常に好ましい。

[0061] 重合後架橋剤の添加時期としては、重合に用いられるエチレン性不飽和単量体の重合後であればよく、多段重合の場合は、多段重合後に添加されることが好ましい。なお、重合時及び重合後の発熱、工程遅延による滞留、架橋剤添加時の系の開放、及び架橋剤添加に伴う水の添加等による水分の変動を考慮して、重合後架橋剤は、含水率（後述）の観点から、［重合直後の含水率±３質量％］の領域で添加することが好ましい。

[0062] 引き続き、得られた含水ゲル状重合体から水分を除去するために乾燥を行うことにより重合体粒子（例えば、エチレン性不飽和単量体に由来する構造単位を有する重合体粒子）が得られる。乾燥方法としては、例えば、（ａ）含水ゲル状重合体が炭化水素分散媒に分散した状態で、外部から加熱することにより共沸蒸留を行い、炭化水素分散媒を還流させて水分を除去する方法、（ｂ）デカンテーションにより含水ゲル状重合体を取り出し、減圧乾燥する方法、（ｃ）フィルターにより含水ゲル状重合体をろ別し、減圧乾燥する方法等が挙げられる。中でも、製造工程における簡便さから、（ａ）の方法を用いることが好ましい。

[0063] 重合反応時の撹拌機の回転数を調整することによって、あるいは、重合反応後又は乾燥の初期において凝集剤を系内に添加することによって吸水性樹脂粒子の粒子径を調整することができる。凝集剤を添加することにより、得られる吸水性樹脂粒子の粒子径を大きくすることができる。凝集剤としては、無機凝集剤を用いることができる。無機凝集剤（例えば粉末状無機凝集剤）としては、シリカ、ゼオライト、ベントナイト、酸化アルミニウム、タルク、二酸化チタン、カオリン、クレイ、ハイドロタルサイト等が挙げられる。凝集効果に優れる観点から、凝集剤としては、シリカ、酸化アルミニウム、タルク及びカオリンからなる群より選ばれる少なくとも一種が好ましい。

[0064] 逆相懸濁重合において、凝集剤を添加する方法としては、重合で用いられるものと同種の炭化水素分散媒又は水に凝集剤を予め分散させてから、撹拌下で、含水ゲル状重合体を含む炭化水素分散媒中に混合する方法が好ましい。

[0065] 凝集剤の添加量は、重合に使用するエチレン性不飽和単量体１００質量部に対して、０．００１～１質量部が好ましく、０．００５～０．５質量部がより好ましく、０．０１～０．２質量部が更に好ましい。凝集剤の添加量が上述の範囲内であることによって、目的とする粒度分布を有する吸水性樹脂粒子が得られやすい。

[0066] 吸水性樹脂粒子の製造においては、乾燥工程（水分除去工程）又はそれ以

降の工程において、表面架橋剤を用いて含水ゲル状重合体の表面部分（表面及び表面近傍）の表面架橋が行われることが好ましい。表面架橋を行うことで、吸水性樹脂粒子のゲル反発力減少率、吸水特性（保水量等）などを制御しやすい。表面架橋は、含水ゲル状重合体が特定の含水率であるタイミングで行われることが好ましい。表面架橋の時期は、含水ゲル状重合体の含水率が５～５０質量％である時点が好ましく、１０～４０質量％である時点がより好ましく、１５～３５質量％である時点が更に好ましい。なお、含水ゲル状重合体の含水率（質量％）は、次の式で算出される。

含水率＝［Ｗｗ／（Ｗｗ＋Ｗｓ）］×１００

Ｗｗ：全重合工程の重合前の単量体水溶液に含まれる水分量から、乾燥工程により系外部に排出された水分量を差し引いた量に、凝集剤、表面架橋剤等を混合する際に必要に応じて用いられる水分量を加えた含水ゲル状重合体の水分量。

Ｗｓ：含水ゲル状重合体を構成するエチレン性不飽和単量体、架橋剤、開始剤等の材料の仕込量から算出される固形分量。

[0067] 表面架橋剤としては、例えば、反応性官能基を２個以上有する化合物を挙げることができる。表面架橋剤としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等のポリオール類；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、α－メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；２，４－トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物；３－メチル－３－オキセタンメタノール、３－エチル－３－オキセタンメタノール、３－ブチル－３－オキセタンメタ

ノール、３－メチル－３－オキセタンエタノール、３－エチル－３－オキセタンエタノール、３－ブチル－３－オキセタンエタノール等のオキセタン化合物；１，２－エチレンビスオキサゾリン等のオキサゾリン化合物；エチレンカーボネート等のカーボネート化合物；ビス［Ｎ，Ｎ－ジ（β－ヒドロキシエチル）］アジプアミド等のヒドロキシアルキルアミド化合物などが挙げられる。表面架橋剤は、単独で用いられてもよく、２種以上を組み合わせて用いられてもよい。表面架橋剤としては、ポリグリシジル化合物が好ましく、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、及び、ポリグリセロールポリグリシジルエーテルからなる群より選ばれる少なくとも一種がより好ましい。

[0068] 表面架橋剤の使用量は、好適な吸水特性（保水量等）が得られやすい観点から、重合に使用するエチレン性不飽和単量体１モルに対して、０．０１～２０ミリモルが好ましく、０．０５～１０ミリモルがより好ましく、０．１～５ミリモルが更に好ましく、０．１５～１ミリモルが特に好ましく、０．２～０．５ミリモルが極めて好ましい。

[0069] 表面架橋後において、公知の方法で水及び炭化水素分散媒を留去すること、加熱減圧下で乾燥すること等により、表面架橋された乾燥品である重合体粒子を得ることができる。

[0070] 重合反応は、撹拌翼を有する各種撹拌機を用いて行うことができる。撹拌翼としては、平板翼、格子翼、パドル翼、プロペラ翼、アンカー翼、タービン翼、ファウドラー翼、リボン翼、フルゾーン翼、マックスブレンド翼等を用いることができる。平板翼は、軸（撹拌軸）と、軸の周囲に配置された平板部（撹拌部）とを有している。平板部は、スリット等を有していてもよい。撹拌翼として平板翼を用いた場合には、重合体粒子における架橋反応を均一に行いやすく、保水量等の吸水特性を維持しながらゲル反発力減少率を増加させて好適な範囲に調整しやすい。

[0071] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子は、重合体粒子に加えて、例えば、ゲル安定剤、金属キレート剤（エチレンジアミン４酢酸及びその塩、ジエチレントリアミン５酢酸及びその塩、例えばジエチレントリアミン５酢酸５ナトリウム等）、流動性向上剤（滑剤）等の追加成分を更に含むことができる。追加成分は、重合体粒子の内部、重合体粒子の表面上、又は、これらの両方に配置され得る。

[0072] 吸水性樹脂粒子は、重合体粒子の表面上に配置された複数の無機粒子を含んでいてもよい。例えば、重合体粒子と無機粒子とを混合することにより、重合体粒子の表面上に無機粒子を配置することができる。この無機粒子は、非晶質シリカ等のシリカ粒子であってもよい。

[0073] 吸水性樹脂粒子が、重合体粒子の表面上に配置された無機粒子を含む場合、無機粒子の含有量は、重合体粒子の全質量を基準として下記の範囲であってよい。無機粒子の含有量は、０．０５質量％以上、０．１質量％以上、０．１５質量％以上、又は、０．２質量％以上であってよい。無機粒子の含有量は、５．０質量％以下、３．０質量％以下、１．０質量％以下、又は、０．５質量％以下であってよい。

[0074] ここでの無機粒子は、通常、重合体粒子の大きさと比較して微小な大きさを有する。例えば、無機粒子の平均粒子径は、０．１～５０μｍ、０．５～３０μｍ、又は、１～２０μｍであってよい。平均粒子径は、粒子の特性に応じて、細孔電気抵抗法又はレーザー回折・散乱法によって測定できる。

[0075] 本実施形態に係る吸収体は、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子を含有する。本実施形態に係る吸収体は、繊維状物を含有していてもよく、例えば、吸水性樹脂粒子及び繊維状物を含む混合物である。吸収体の構成としては、例えば、吸水性樹脂粒子及び繊維状物が均一混合された構成であってよく、シート状又は層状に形成された繊維状物の間に吸水性樹脂粒子が挟まれた構成であってもよく、その他の構成であってもよい。

[0076] 繊維状物としては、微粉砕された木材パルプ；コットン；コットンリンター；レーヨン；セルロースアセテート等のセルロース系繊維；ポリアミド、

ポリエステル、ポリオレフィン等の合成繊維；これらの繊維の混合物などが挙げられる。繊維状物の平均繊維長は、通常０．１～１０ｍｍであり、０．５～５ｍｍであってもよい。繊維状物は、単独で用いられてもよく、２種以上を組み合わせて用いられてもよい。繊維状物としては、親水性繊維を用いることができる。

[0077] 吸収体の使用前及び使用中における形態保持性を高めるために、繊維状物に接着性バインダーを添加することによって繊維同士を接着させてもよい。接着性バインダーとしては、熱融着性合成繊維、ホットメルト接着剤、接着性エマルジョン等が挙げられる。接着性バインダーは、単独で用いられてもよく、２種以上を組み合わせて用いられてもよい。

[0078] 熱融着性合成繊維としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン－プロピレン共重合体等の全融型バインダー；ポリプロピレンとポリエチレンとのサイドバイサイド又は芯鞘構造からなる非全融型バインダーなどが挙げられる。上述の非全融型バインダーにおいては、ポリエチレン部分のみ熱融着することができる。

[0079] ホットメルト接着剤としては、例えば、エチレン－酢酸ビニルコポリマー、スチレン－イソプレン－スチレンブロックコポリマー、スチレン－ブタジエン－スチレンブロックコポリマー、スチレン－エチレン－ブチレン－スチレンブロックコポリマー、スチレン－エチレン－プロピレン－スチレンブロックコポリマー、アモルファスポリプロピレン等のベースポリマーと、粘着付与剤、可塑剤、酸化防止剤等との混合物が挙げられる。

[0080] 接着性エマルジョンとしては、例えば、メチルメタクリレート、スチレン、アクリロニトリル、２－エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、ブタジエン、エチレン、及び、酢酸ビニルからなる群より選ばれる少なくとも一種の単量体の重合物が挙げられる。

[0081] 本実施形態に係る吸収体は、無機粉末（例えば非晶質シリカ）、消臭剤、抗菌剤、顔料、染料、香料、粘着剤等を含有してもよい。吸水性樹脂粒子が無機粒子を含む場合、吸収体は、吸水性樹脂粒子中の無機粒子とは別に無機

粉末を含有してよい。

[0082] 本実施形態に係る吸収体の形状は、例えばシート状であってよい。吸収体の厚さ（例えば、シート状の吸収体の厚さ）は、０．１～２０ｍｍ又は０．３～１５ｍｍであってよい。

[0083] 吸収体における吸水性樹脂粒子の含有量は、充分な吸収特性を得やすい観点から、吸水性樹脂粒子及び繊維状物の合計に対して、２～１００質量％、１０～８０質量％又は２０～６０質量％であってよい。

[0084] 吸収体における吸水性樹脂粒子の含有量は、充分な吸収特性を得やすい観点から、吸収体１ｍ$^2$当たり、１００～１０００ｇが好ましく、１５０～８００ｇがより好ましく、２００～７００ｇが更に好ましい。吸収体における繊維状物の含有量は、充分な吸収特性を得やすい観点から、吸収体１ｍ$^2$あたり、５０～８００ｇが好ましく、１００～６００ｇがより好ましく、１５０～５００ｇが更に好ましい。

[0085] 本実施形態に係る吸収性物品は、本実施形態に係る吸収体を備える。本実施形態に係る吸収性物品の他の構成部材としては、吸収体を保形すると共に吸収体の構成部材の脱落や流動を防止するコアラップ；吸液対象の液が浸入する側の最外部に配置される液体透過性シート；吸液対象の液が浸入する側とは反対側の最外部に配置される液体不透過性シート等が挙げられる。吸収性物品としては、おむつ（例えば紙おむつ）、トイレトレーニングパンツ、失禁パッド、衛生材料（生理用ナプキン、タンポン等）、汗取りパッド、ペットシート、簡易トイレ用部材、動物排泄物処理材などが挙げられる。

[0086] 図１は、吸収性物品の一例を示す断面図である。図１に示す吸収性物品１００は、吸収体１０と、コアラップ２０ａ，２０ｂと、液体透過性シート３０と、液体不透過性シート４０と、を備える。吸収性物品１００において、液体不透過性シート４０、コアラップ２０ｂ、吸収体１０、コアラップ２０ａ、及び、液体透過性シート３０がこの順に積層している。図１において、部材間に間隙があるように図示されている部分があるが、当該間隙が存在することなく部材間が密着していてよい。

[0087] 吸収体１０は、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子１０ａと、繊維状物を含む繊維層１０ｂと、を有する。吸水性樹脂粒子１０ａは、繊維層１０ｂ内に分散している。

[0088] コアラップ２０ａは、吸収体１０に接した状態で吸収体１０の一方面側（図１中、吸収体１０の上側）に配置されている。コアラップ２０ｂは、吸収体１０に接した状態で吸収体１０の他方面側（図１中、吸収体１０の下側）に配置されている。吸収体１０は、コアラップ２０ａとコアラップ２０ｂとの間に配置されている。コアラップ２０ａ，２０ｂとしては、ティッシュ、不織布、織布、液体透過孔を有する合成樹脂フィルム、網目を有するネット状シート等が挙げられる。コアラップ２０ａ及びコアラップ２０ｂは、例えば、吸収体１０と同等の大きさの主面を有している。

[0089] 液体透過性シート３０は、吸収対象の液が浸入する側の最外部に配置されている。液体透過性シート３０は、コアラップ２０ａに接した状態でコアラップ２０ａ上に配置されている。液体透過性シート３０としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド等の合成樹脂からなる不織布、多孔質シートなどが挙げられる。液体不透過性シート４０は、吸収性物品１００において液体透過性シート３０とは反対側の最外部に配置されている。液体不透過性シート４０は、コアラップ２０ｂに接した状態でコアラップ２０ｂの下側に配置されている。液体不透過性シート４０としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂からなるシート、これらの合成樹脂と不織布との複合材料からなるシートなどが挙げられる。液体透過性シート３０及び液体不透過性シート４０は、例えば、吸収体１０の主面よりも広い主面を有しており、液体透過性シート３０及び液体不透過性シート４０の外縁部は、吸収体１０及びコアラップ２０ａ，２０ｂの周囲に延在している。

[0090] 吸収体１０、コアラップ２０ａ，２０ｂ、液体透過性シート３０、及び、液体不透過性シート４０の大小関係は、特に限定されず、吸収性物品の用途等に応じて適宜調整される。また、コアラップ２０ａ，２０ｂを用いて吸収

体１０を保形する方法は、特に限定されず、図１に示すように複数のコアラップにより吸収体を包んでよく、１枚のコアラップにより吸収体を包んでもよい。

[0091] 吸収体は、トップシートに接着されていてもよい。吸収体がコアラップにより挟持又は被覆されている場合、少なくともコアラップとトップシートとが接着されていることが好ましく、コアラップとトップシートとが接着されていると共にコアラップと吸収体とが接着されていることがより好ましい。吸収体の接着方法としては、ホットメルト接着剤をトップシートに対して所定間隔で幅方向にストライプ状、スパイラル状等に塗布して接着する方法；デンプン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、その他の水溶性高分子等の水溶性バインダーを用いて接着する方法などが挙げられる。また、吸収体が熱融着性合成繊維を含む場合、熱融着性合成繊維の熱融着によって接着する方法を採用してもよい。

[0092] 本実施形態によれば、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子、吸収体又は吸収性物品を用いた吸液方法を提供することができる。本実施形態に係る吸液方法は、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子、吸収体又は吸収性物品に吸液対象の液を接触させる工程を備える。

[0093] 本実施形態によれば、吸収性物品における吸液量の調整方法であって、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子、吸収体又は吸収性物品を用いた吸液量の調整方法（例えば向上方法）を提供することができる。本実施形態に係る吸液量の調整方法は、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子に関して上述した（１）～（５）の手順により測定されるゲル反発力減少率を調整する調整工程を備える。調整工程では、ゲル反発力減少率を上述の各範囲（例えば５％以上）に調整することができる。

[0094] 本実施形態によれば、本実施形態に係る吸水性樹脂粒子に関して上述した（１）～（５）の手順により測定されるゲル反発力減少率に基づき吸水性樹脂粒子を選定する選定工程を備える、吸水性樹脂粒子の製造方法を提供することができる。選定工程では、ゲル反発力減少率を上述の各範囲（例えば５

％以上）に調整することができる。

[0095] 本実施形態によれば、上述の吸水性樹脂粒子の製造方法により得られた吸水性樹脂粒子を用いた、吸収体の製造方法を提供することができる。本実施形態に係る吸収体の製造方法は、上述の吸水性樹脂粒子の製造方法により吸水性樹脂粒子を得る粒子製造工程を備える。本実施形態に係る吸収体の製造方法は、粒子製造工程の後に、吸水性樹脂粒子と繊維状物とを混合する工程を備えてよい。本実施形態によれば、上述の吸収体の製造方法により得られた吸収体を用いた、吸収性物品の製造方法を提供することができる。本実施形態に係る吸収性物品の製造方法は、上述の吸収体の製造方法により吸収体を得る吸収体製造工程を備える。本実施形態に係る吸収性物品の製造方法は、吸収体製造工程の後に、吸収体と吸収性物品の他の構成部材とを用いて吸収性物品を得る工程を備えてよく、当該工程では、例えば、吸収体と吸収性物品の他の構成部材とを互いに積層することにより吸収性物品を得る。

## 実施例

[0096] 以下、実施例及び比較例を用いて本発明の内容を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0097] ［１．吸水性樹脂粒子の製造］

（実施例１）

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、及び、撹拌機を備えた内径１１ｃｍ、内容積２Ｌの丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。撹拌機には、図２に概形を示す撹拌翼（平板翼）２００を取り付けた。撹拌翼２００は、軸２００ａ及び平板部２００ｂを備えている。平板部２００ｂは、軸２００ａに溶接されていると共に、湾曲した先端を有している。平板部２００ｂには、軸２００ａの軸方向に沿って延びる４つのスリットＳが形成されている。４つのスリットＳは平板部２００ｂの幅方向に配列されており、内側の二つのスリットＳの幅は１ｃｍであり、外側二つのスリットＳの幅は０．５ｃｍである。平板部２００ｂの長さは約１０ｃｍであり、平板部２００ｂの幅は約６ｃｍである。続いて、上述のセパラブルフラスコに、炭化水素分

散媒としてｎ－ヘプタン２９３ｇを添加し、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（三井化学株式会社製、ハイワックス１１０５Ａ）０．７３６ｇを添加することにより混合物を得た。この混合物を撹拌機で撹拌しつつ８０℃まで昇温することにより分散剤をｎ－ヘプタンに溶解させた後、混合物を５０℃まで冷却した。

[0098] 次に、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（アクリル酸：１．０３モル）を添加した。続いて、外部より冷却しつつ、２０．９質量％の水酸化ナトリウム水溶液１４７．７ｇをビーカー内に滴下することにより７５モル％の中和を行った。その後、増粘剤としてヒドロキシルエチルセルロース０．０９２ｇ（住友精化株式会社製、ＨＥＣ　ＡＷ－１５Ｆ）、水溶性ラジカル重合開始剤として過硫酸ナトリウム０．０６４８ｇ（０．２７２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０．０１０ｇ（０．０５７ミリモル）を加えて溶解させることにより第１段目の水性液を調製した。

[0099] そして、撹拌機の回転数４２５ｒｐｍで撹拌しながら上述の第１段目の水性液を上述のセパラブルフラスコに添加した後、１０分間撹拌した。その後、ｎ－ヘプタン６．６２ｇにショ糖ステアリン酸エステル（界面活性剤、三菱化学フーズ株式会社製、リョートーシュガーエステルＳ－３７０、ＨＬＢ値：３）０．７３６ｇを加熱溶解することにより得られた界面活性剤溶液をセパラブルフラスコに添加した。そして、撹拌機の回転数４２５ｒｐｍで撹拌しながら系内を窒素で充分に置換した。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。

[0100] 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（アクリル酸：１．４４モル）を添加した。続いて、外部より冷却しつつ、２７質量％の水酸化ナトリウム水溶液１５９．０ｇをビーカー内に滴下することにより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ナトリウム０．０９０７ｇ（０．３８１ミリモル）を加えると共に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）を加えた後に溶解させることにより第２段目の水性液を調製した。

[0101] 次に、撹拌機の回転数６５０ｒｐｍで撹拌しながら、上述のセパラブルフラスコ内を２５℃に冷却した後、上述の第２段目の水性液の全量を上述の第１段目の重合スラリー液に添加した。続いて、系内を窒素で３０分間置換した後、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分間行うことにより第２段目の含水ゲル状重合体を得た。

[0102] 上述の第２段目の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を撹拌下で添加した。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２７１．０ｇの水を系外へ抜き出した。そして、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（エチレングリコールジグリシジルエーテル：０．５０７ミリモル）を添加した後、８３℃で２時間保持した。

[0103] その後、ｎ－ヘプタンを１２５℃にて蒸発させて乾燥させることによって重合体粒子（乾燥品）を得た。この重合体粒子を目開き８５０μｍの篩に通過させた後、重合体粒子の全質量を基準として０．２質量％の非晶質シリカ（オリエンタルシリカズコーポレーション社製、トクシールＮＰ－Ｓ）を重合体粒子に混合することにより、非晶質シリカを含む吸水性樹脂粒子を２２９．０ｇ得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は３６０μｍであった。

[0104]（実施例２）

第１段目の重合スラリー液の調製において撹拌機の回転数を３５０ｒｐｍへ変更したこと、及び、第２段目の重合後の含水ゲル状重合体において、共沸蒸留により２５７．２ｇの水を系外へ抜き出したこと以外は、実施例１と同様にして、吸水性樹脂粒子２３１．２ｇを得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は３５９μｍであった。

[0105] （実施例３）

第１段目の重合スラリー液の調製において撹拌機の回転数を３５０ｒｐｍへ変更したこと、及び、第２段目の重合後の含水ゲル状重合体において、共沸蒸留により２３８．６ｇの水を系外へ抜き出したこと以外は、実施例１と同様にして、吸水性樹脂粒子２２６．４ｇを得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は３７８μｍであった。

[0106] （実施例４）

第２段目の含水ゲル状重合体の作製において、セパラブルフラスコ内の温度を２５℃に代えて３１℃に変更したこと、及び、第２段目の重合後の含水ゲル状重合体において、共沸蒸留により２７５．８ｇの水を系外へ抜き出したこと以外は、実施例１と同様にして、吸水性樹脂粒子２３２．０ｇを得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は１４８μｍであった。

[0107] （比較例１）

無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体を溶解させる際に、撹拌機として、平板翼に代えて、翼径５ｃｍの４枚傾斜パドル翼を２段有する撹拌翼を用いたこと、第１段目の水性液の調製において、水溶性ラジカル重合開始剤として、過硫酸ナトリウム０．０６４８ｇ（０．２７２ミリモル）に代えて、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩０．０９２ｇ（０．３３９ミリモル）及び過硫酸カリウム０．０１８ｇ（０．０６８ミリモル）を用いると共に、内部架橋剤の使用量を０．０１０ｇ（０．０５７ミリモル）から０．００４６ｇ（０．０２６ミリモル）へ変更したこと、第１段目の重合スラリー液の調製において撹拌機の回転数を５５０ｒｐｍへ変更したこと、第２段目の水性液の調製において、水溶性ラジカル重合開始剤として、過硫酸ナトリウム０．０９０７ｇ（０．３８１ミリモル）に代えて、２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）２塩酸塩０．１２９ｇ（０．４７５ミリモル）及び過硫酸カリウム０．０２６ｇ（０．０９５ミリモル）を用いたこと、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する際の撹拌機の回転数を１０００ｒｐｍへ変更したこと、及び、第２

段目の重合後の含水ゲル状重合体において、共沸蒸留により２３２．０ｇの水を系外へ抜き出したこと以外は、実施例１と同様にして、吸水性樹脂粒子２２８．５ｇを得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は３５４μｍであった。

[0108] （比較例２）

第２段目の重合後の含水ゲル状重合体において、共沸蒸留により２１６．７ｇの水を系外へ抜き出したこと以外は、比較例１と同様にして、吸水性樹脂粒子２２９．０ｇを得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は３４８μｍであった。

[0109] （比較例３）

第２段目の重合後の含水ゲル状重合体において、共沸蒸留により２０７．９ｇの水を系外へ抜き出したこと以外は、比較例１と同様にして、吸水性樹脂粒子２３２．５ｇを得た。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は３６０μｍであった。

[0110] ［２．評価方法］

＜中位粒子径＞

吸水性樹脂粒子の上述の中位粒子径は、温度２５±２℃、湿度５０±１０％の環境下において、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６００μｍの篩、目開き５００μｍの篩、目開き４２５μｍの篩、目開き３００μｍの篩、目開き２５０μｍの篩、目開き１８０μｍの篩、目開き１５０μｍ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、吸水性樹脂粒子５０ｇを入れ、ロータップ式振とう器（株式会社飯田製作所製）を用いてＪＩＳ　Ｚ　８８１５（１９９４）に準じて分級した。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。

[0111] ＜保水量＞

吸水性樹脂粒子の生理食塩水の保水量（室温、２５±２℃）を下記手順で測定した。まず、吸水性樹脂粒子２．０ｇを量り取った綿袋（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。吸水性樹脂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吸水性樹脂粒子を膨潤させた。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Ｗａ［ｇ］を測定した。吸水性樹脂粒子を添加せずに同様の操作を行い、綿袋の湿潤時の空質量Ｗｂ［ｇ］を測定し、下記式から吸水性樹脂粒子の生理食塩水の保水量を算出した。結果を表１に示す。

保水量［ｇ／ｇ］＝（Ｗａ－Ｗｂ）／２．０

[0112] ＜荷重下の吸水量＞

吸水性樹脂粒子の荷重下の生理食塩水の吸水量（室温、２５℃±２℃）を、図３に示す測定装置Ｙを用いて測定した。測定装置Ｙは、ビュレット部６１、導管６２、測定台６３、及び、測定台６３上に置かれた測定部６４から構成される。ビュレット部６１は、鉛直方向に伸びるビュレット６１ａと、ビュレット６１ａの上端に配置されたゴム栓６１ｂと、ビュレット６１ａの下端に配置されたコック６１ｃと、コック６１ｃの近傍において一端がビュレット６１ａ内に伸びる空気導入管６１ｄと、空気導入管６１ｄの他端側に配置されたコック６１ｅとを有している。導管６２は、ビュレット部６１と測定台６３との間に取り付けられている。導管６２の内径は６ｍｍである。測定台６３の中央部には、直径２ｍｍの穴があいており、導管６２が連結されている。測定部６４は、円筒６４ａ（アクリル樹脂製）と、円筒６４ａの底部に接着されたナイロンメッシュ６４ｂと、重り６４ｃとを有している。円筒６４ａの内径は２０ｍｍである。ナイロンメッシュ６４ｂの目開きは７５μｍ（２００メッシュ）である。そして、測定時にはナイロンメッシュ６

４ｂ上に測定対象の吸水性樹脂粒子６５が均一に撒布される。重り６４ｃの直径は１９ｍｍであり、重り６４ｃの質量は１１９．６ｇである。重り６４ｃは、吸水性樹脂粒子６５上に置かれ、吸水性樹脂粒子６５に対して４．１４ｋＰａの荷重を加えることができる。

[0113] 測定装置Ｙの円筒６４ａの中に０．１００ｇの吸水性樹脂粒子６５を入れた後、重り６４ｃを載せて測定を開始した。吸水性樹脂粒子６５が吸水した生理食塩水と同容積の空気が、空気導入管より、速やかにかつスムーズにビュレット６１ａの内部に供給されるため、ビュレット６１ａの内部の生理食塩水の水位の減量が、吸水性樹脂粒子６５が吸水した生理食塩水量となる。ビュレット６１ａの目盛は、上から下方向に０ｍＬから０．５ｍＬ刻みで刻印されており、生理食塩水の水位として、吸水開始前のビュレット６１ａの目盛りＶａと、吸水開始から６０分後のビュレット６１ａの目盛りＶｂとを読み取り、下記式より荷重下の吸水量を算出した。結果を表１に示す。

荷重下の吸水量［ｍＬ／ｇ］＝（Ｖｂ－Ｖａ）／０．１

[0114] ＜無加圧ＤＷ＞

吸水性樹脂粒子の無加圧ＤＷは、図４に示す測定装置Ｚを用いて測定した。測定は１種類の吸水性樹脂粒子に関して５回実施し、最低値と最高値とを除いた３点の測定値の平均値を求めた。

[0115] 測定装置Ｚは、ビュレット部７１、導管７２、平板状の測定台７３、ナイロンメッシュ７４、架台７５、及び、クランプ７６を有する。ビュレット部７１は、目盛が記載されたビュレット７１ａと、ビュレット７１ａの上部の開口を密栓するゴム栓７１ｂと、ビュレット７１ａの下部の先端に連結されたコック７１ｃと、ビュレット７１ａの下部に連結された空気導入管７１ｄ及びコック７１ｅとを有する。ビュレット部７１はクランプ７６で固定されている。測定台７３は、その中央部に形成された直径２ｍｍの貫通孔７３ａを有しており、高さが可変の架台７５によって支持されている。測定台７３の貫通孔７３ａとビュレット部７１のコック７１ｃとが導管７２によって連結されている。導管７２の内径は６ｍｍである。

[0116] 測定は温度２５℃、湿度５０±１０％の環境下で行った。まずビュレット部７１のコック７１ｃとコック７１ｅを閉め、２５℃に調節された生理食塩水７７をビュレット７１ａ上部の開口からビュレット７１ａに入れた。ゴム栓７１ｂでビュレット７１ａの開口の密栓した後、コック７１ｃ及びコック７１ｅを開けた。気泡が入らないように導管７２内部を生理食塩水７７で満たした。貫通孔７３ａ内に到達した生理食塩水７７の水面の高さが、測定台７３の上面の高さと同じになるように、測定台７３の高さを調整した。調整後、ビュレット７１ａ内の生理食塩水７７の水面の高さをビュレット７１ａの目盛で読み取り、その位置をゼロ点（０秒時点の読み値）とした。

[0117] 測定台７３上の貫通孔７３ａの近傍にてナイロンメッシュ７４（１００ｍｍ×１００ｍｍ、２５０メッシュ、厚さ：約５０μｍ）を敷き、その中央部に、内径３０ｍｍ、高さ２０ｍｍのシリンダーを置いた。このシリンダーに１．００ｇの吸水性樹脂粒子７８を均一に散布した。その後、シリンダーを注意深く取り除き、ナイロンメッシュ７４の中央部に吸水性樹脂粒子７８が円状に分散されたサンプルを得た。次いで、吸水性樹脂粒子７８が載置されたナイロンメッシュ７４を、その中心が貫通孔７３ａの位置になるように、吸水性樹脂粒子７８が散逸しない程度にすばやく移動させて、測定を開始した。空気導入管７１ｄからビュレット７１ａ内に気泡が最初に導入された時点を吸水開始（０秒）とした。

[0118] ビュレット７１ａ内の生理食塩水７７の減少量（すなわち、吸水性樹脂粒子７８が吸水した生理食塩水７７の量）を０．１ｍＬ単位で順次読み取り、吸水性樹脂粒子７８の吸水開始から起算して１０分後の生理食塩水７７の減量分Ｗｃ［ｇ］を読み取った。Ｗｃから、下記式により無加圧ＤＷの１０分値を求めた。無加圧ＤＷは、吸水性樹脂粒子７８の１．００ｇ当たりの吸水量である。

無加圧ＤＷ値［ｍＬ／ｇ］＝Ｗｃ／１．００

[0119] ＜ゲル反発力減少率＞

（膨潤ゲルの作製）

２５℃の生理食塩水１４５ｇが入った容器（２００ｍＬガラスビーカー、ハリオサイエンス株式会社製、商品名：ビーカー、品番：Ｂ－２００　ＳＣＩ、内径：６４ｍｍ、高さ：９０ｍｍ）に吸水性樹脂粒子５．０ｇを６００ｒｐｍの撹拌下で投入した。撹拌には、スターラーチップ（長さ：４０ｍｍ、直径：８ｍｍ、リングなし）を用いた。生理食塩水の水面は、撹拌しない状態で底面から４．８ｃｍの高さに位置している。吸水性樹脂粒子が膨潤し、液表面の渦が収束したことが確認された後、撹拌を止めた。その後１０分間静置し、３０倍膨潤ゲルを得た。

[0120] （ゲル反発力減少率の測定）

ゲル反発力減少率の測定には、ＥＺｔｅｓｔ（株式会社島津製作所製、商品名：ＥＺｔｅｓｔ、型番：ＥＺ－ＳＸ）を用いる。ＥＺｔｅｓｔに備えられた治具をＥＺｔｅｓｔのロードセルに装着し、島津オートグラフ用ソフトウェア　トラペジウムＸ（株式会社島津製作所製）を用いて、鉛直方向における治具の位置を調整できる。測定台上に置かれた３０倍膨潤ゲルに対して、治具をゲルの表面に接触させた際に治具に負荷される荷重の応答をロードセルが感知し、その荷重が試験力として測定画面上に表示される。治具は、円板部と棒状部とを備えている。円板部は、表裏に平坦面を有する直径４．９ｃｍ、厚さ１．２ｃｍの円盤状である。棒状部の長さは１４ｃｍである。棒状部の一端は円板部の平坦面の中央に接続されており、棒状部の他端はロードセルに接続される。容器の高さ方向の中心軸が円板部の中央に位置するように容器の位置を調整される。治具と容器の内壁の間のクリアランスは７．５ｍｍである。

[0121] 測定は温度２５±２℃、湿度５０±１０％の環境下で行った。上述のように調整された測定機において、３０倍膨潤ゲルが収容された上述の容器を測定台に置いた。次に、治具に接続しているロードセルが０．０１Ｎの試験力を感知するまで治具を下げ、治具とゲル表面とを接触させた。次に、治具を０．０５ｍｍ上昇させることにより治具を測定開始位置に配置した。

[0122] 続いて、１０ｍｍ／ｍｉｎの速度で治具をゲルに１ｍｍ押し込み、このと

きの試験力の最大値$L_1$（１サイクル目の最大試験力。単位［Ｎ］）を測定した。

[0123] 次に、１０ｍｍ／ｍｉｎの速度で治具をゲルから０．５ｍｍ引き戻した後に、１０ｍｍ／ｍｉｎの速度で治具をゲルに０．５ｍｍ押し込む往復操作を行った。この往復操作を更に２８回繰り返し、２８回目の往復操作（すなわち、積算して３０回目の往復操作）における試験力の最大値$L_{30}$（３０サイクル目の最大試験力。単位［Ｎ］）を測定した。

[0124] そして、試験力の最大値$L_1$及び$L_{30}$に基づき、下記式よりゲル反発力減少率（２５℃）を算出した。結果を表１に示す。

ゲル反発力減少率［％］＝（（$L_1-L_{30}$）／$L_1$）×１００

[0125] ＜吸収性物品の評価＞

（試験液の作製）

塩化ナトリウム６０．０ｇ、塩化カルシウム二水和物１．８ｇ、塩化マグネシウム六水和物３．６ｇ、１質量％トリトンＸ溶液（和光純薬工業株式会社製のトリトンＸ－１００と水との混合物）１５．０ｇ、脱イオン水５９１９．６ｇ、及び、食用青色１号（着色用）を混合することにより試験液を得た。

[0126] （送液ポンプのキャリブレーション）

ＩＮＴＥＧＲＡ社製の送液ポンプ（ＤＯＳＥＩＴ　Ｐ９１０、投入口径：０．５ｃｍφ）を組み立てた。試験条件として、試験液の投入量４０ｍＬ、投入速度８ｍＬ／秒に設定した。試験液をチューブ（内径：０．５ｃｍ）の先端まで送液した。チューブの先端をメスシリンダー内に入れた後、送液ポンプを駆動させることにより試験液をメスシリンダーの中に注入した。メスシリンダーの値を読み取り、試験液の注入量が設定値（４０ｍＬ）であることを確認することによりキャリブレーションを行った。

[0127] （吸収性物品の作製）

気流型混合装置（有限会社オーテック社製、パッドフォーマー）を用いて、吸水性樹脂粒子１０ｇ及び粉砕パルプ８ｇを空気抄造によって均一混合す

ることにより、４０ｃｍ×１２ｃｍの大きさのシート状の吸収体を作製した。次に、シート状の吸収体と同じ大きさを有する坪量１６ｇ／ｍ$^2$の２枚のティッシュッペーパーで吸収体の上下を挟んだ状態で全体に１９６ｋＰａの荷重を３０秒間加えてプレスすることにより積層体を得た。

[0128] プロクター・アンド・ギャンブル・ジャパン株式会社製のおむつ（商品名：パンパースさらさらケア、テープタイプ、Ｌサイズ、２０１８年購入）から、もともとのトップシート及び吸収コアを取り去り、短手方向の両端部のそれぞれに接着された一対のサイドギャザーを有するバックシートを採取した。バックシートの中央部が露出するようにサイドギャザーを短手方向にめくり上げた。次に、ウエストギャザーを覆わないように、バックシートにおける長手方向の両端部（幅：３ｃｍ）を除いた中央領域にポリエチレンシート（１２ｃｍ×４２ｃｍ）をテープ糊で貼り付けて補強した。上述のごとく作製した吸収体をポリエチレンシートの中心に載置した。続いて、吸収体の外周部に沿って、バックシート上にテープ糊を配置した後に、坪量２２ｇ／ｍ$^2$のポリエチレン－ポリプロピレン製のエアスルー型多孔質液体透過性シート（１５．５ｃｍ×４７ｃｍ）を吸収体の上部からバックシートに貼り付けた。そして、一対のサイドギャザーにおけるバックシートの中央部側の部分（めくり上げていた部分）をテープ糊で液体透過性シートに貼付けつつ元の位置に戻し、当該部分が液体透過性シートに重なった状態の吸収性物品（おむつ）を得た。

[0129] （吸収性物品の吸液量の測定）

温度２５±２℃、湿度５０±１０％の環境下において、カトーテック株式会社製のドール（女の子用マネキン、立位、下腹部からももまでの子供用人体模型、透明）を準備した。ドールの寸法は下記のとおりである。上述の試験液を恒温槽で温度２５±２℃に調整した。ドールの排尿部へ繋がるチューブと、送液ポンプのチューブとを連結した後、試験液をドールの排尿部の液出口まで送液した。

お腹周り（おへその位置周り）の長さ：４７５ｍｍ

お尻周りの長さ：４６５ｍｍ

足の付け根周りの長さ：２８０ｍｍ

股の間の長さ（両足の付け根間の長さ）：３６ｍｍ

おへそと排尿部との間の長さ：１４５ｍｍ

[0130] 上述の吸収性物品の質量Ｗ１を測定した後、ドールに吸収性物品を装着させた。吸収性物品におけるファスニングテープの固定位置は、バックシートの表面に印字されているテープ止め位置「１」を採用した。この際、吸収性物品のギャザーがドールの股部分に接触していること、ギャザーが立っていること、吸収性物品の前後で装着部分の長さに偏りがないこと、並びに、背中及びおなか周囲にゆるみがないことを確認した。

[0131] ドールを仰向けでバット内に設置した。５分毎に４０ｍＬの試験液を投入速度８ｍＬ／秒で送液し、吸収性物品からのモレ（背中側又は股側からの液体流出）が生じるまで送液を繰り返した。モレが生じた後、ドールから吸収性物品を外し、吸収性物品の質量Ｗ２を測定した。そして、試験液の吸液量「Ｗ２－Ｗ１」を算出した。結果を表１に示す。吸液量が大きい場合、モレが生じるまでに吸収可能な液量が多いことを示す。

[0132] [表1]

| | 吸水性樹脂粒子 | | | | | | 吸収性物品 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 保水量 [g/g] | 荷重下吸水量 [mL/g] | 無加圧DW [mL/g] | 試験力の最大値 | | | 吸液量 [g] |
| | | | | 1サイクル目 [N] | 30サイクル目 [N] | 減少率 [%] | |
| 実施例1 | 52 | 9 | 65 | 4.82 | 4.23 | 12.1 | 308 |
| 実施例2 | 41 | 18 | 60 | 1.98 | 1.78 | 10.1 | 310 |
| 実施例3 | 32 | 26 | 51 | 1.61 | 1.48 | 7.8 | 258 |
| 実施例4 | 52 | 2 | 37 | 2.56 | 2.19 | 14.5 | 306 |
| 比較例1 | 51 | 18 | 47 | 5.01 | 4.80 | 4.1 | 228 |
| 比較例２ | 40 | 28 | 52 | 2.58 | 2.48 | 3.9 | 230 |
| 比較例3 | 32 | 26 | 44 | 1.38 | 1.37 | 0.3 | 230 |

[0133] 表１によれば、ゲル反発力減少率を調整することが、使用対象に装着された状態において液が供給された際に優れた吸液量を有する吸収性物品を得る

ことに有効であることが確認される。

## 符号の説明

[0134] １０…吸収体、１０ａ，６５，７８…吸水性樹脂粒子、１０ｂ…繊維層、２０ａ，２０ｂ…コアラップ、３０…液体透過性シート、４０…液体不透過性シート、６１，７１…ビュレット部、６１ａ，７１ａ…ビュレット、６１ｂ，７１ｂ…ゴム栓、６１ｃ，７１ｃ，７１ｅ…コック、６１ｄ，７１ｄ…空気導入管、６１ｅ…コック、６２，７２…導管、６３，７３…測定台、６４…測定部、６４ａ…円筒、６４ｂ，７４…ナイロンメッシュ、６４ｃ…重り、７３ａ…貫通孔、７５…架台、７６…クランプ、７７…生理食塩水、１００…吸収性物品、２００…撹拌翼、２００ａ…軸、２００ｂ…平板部、Ｓ…スリット、Ｙ，Ｚ…測定装置。

# 請求の範囲

[請求項1] 下記（１）～（５）の手順により測定されるゲル反発力減少率が５％以上である、吸水性樹脂粒子。

（１）鉛直方向の上側に開口した凹部を有する容器の前記凹部内に当該吸水性樹脂粒子の３０倍膨潤のゲルを準備する。

（２）平坦面を有する治具の前記平坦面を前記ゲルの表面に鉛直方向の上側から接触させる。

（３）鉛直方向に前記治具を前記ゲルに１ｍｍ押し込む操作を行い、当該操作中に前記治具に負荷される荷重の最大値$L_1$を得る。

（４）鉛直方向に前記治具を前記ゲルから０．５ｍｍ引き戻した後に前記治具を前記ゲルに０．５ｍｍ押し込む操作を２９回繰り返し、当該繰り返し操作における最後の操作中に前記治具に負荷される荷重の最大値$L_{30}$を得る。

（５）前記荷重の最大値$L_1$と前記荷重の最大値$L_{30}$との差分の前記荷重の最大値$L_1$に対する割合を前記ゲル反発力減少率として得る。

[請求項2] 前記ゲル反発力減少率が５～４０％である、請求項１に記載の吸水性樹脂粒子。

[請求項3] （メタ）アクリル酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種に由来する構造単位を有する、請求項１又は２に記載の吸水性樹脂粒子。

[請求項4] 請求項１～３のいずれか一項に記載の吸水性樹脂粒子を含有する、吸収体。

[請求項5] 請求項４に記載の吸収体を備える、吸収性物品。

[請求項6] おむつである、請求項５に記載の吸収性物品。

[請求項7] 下記（１）～（５）の手順により測定されるゲル反発力減少率に基づき吸水性樹脂粒子を選定する工程を備える、吸水性樹脂粒子の製造方法。

（１）鉛直方向の上側に開口した凹部を有する容器の前記凹部内に当

該吸水性樹脂粒子の３０倍膨潤のゲルを準備する。

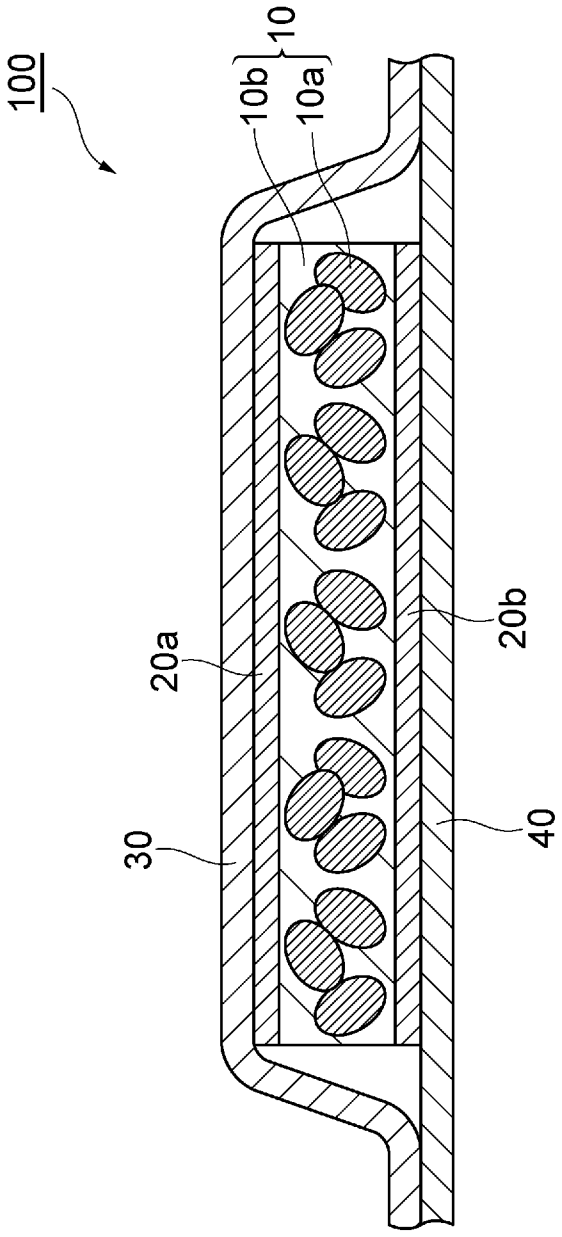
（２）平坦面を有する治具の前記平坦面を前記ゲルの表面に鉛直方向の上側から接触させる。

（３）鉛直方向に前記治具を前記ゲルに１ｍｍ押し込む操作を行い、当該操作中に前記治具に負荷される荷重の最大値$L_1$を得る。

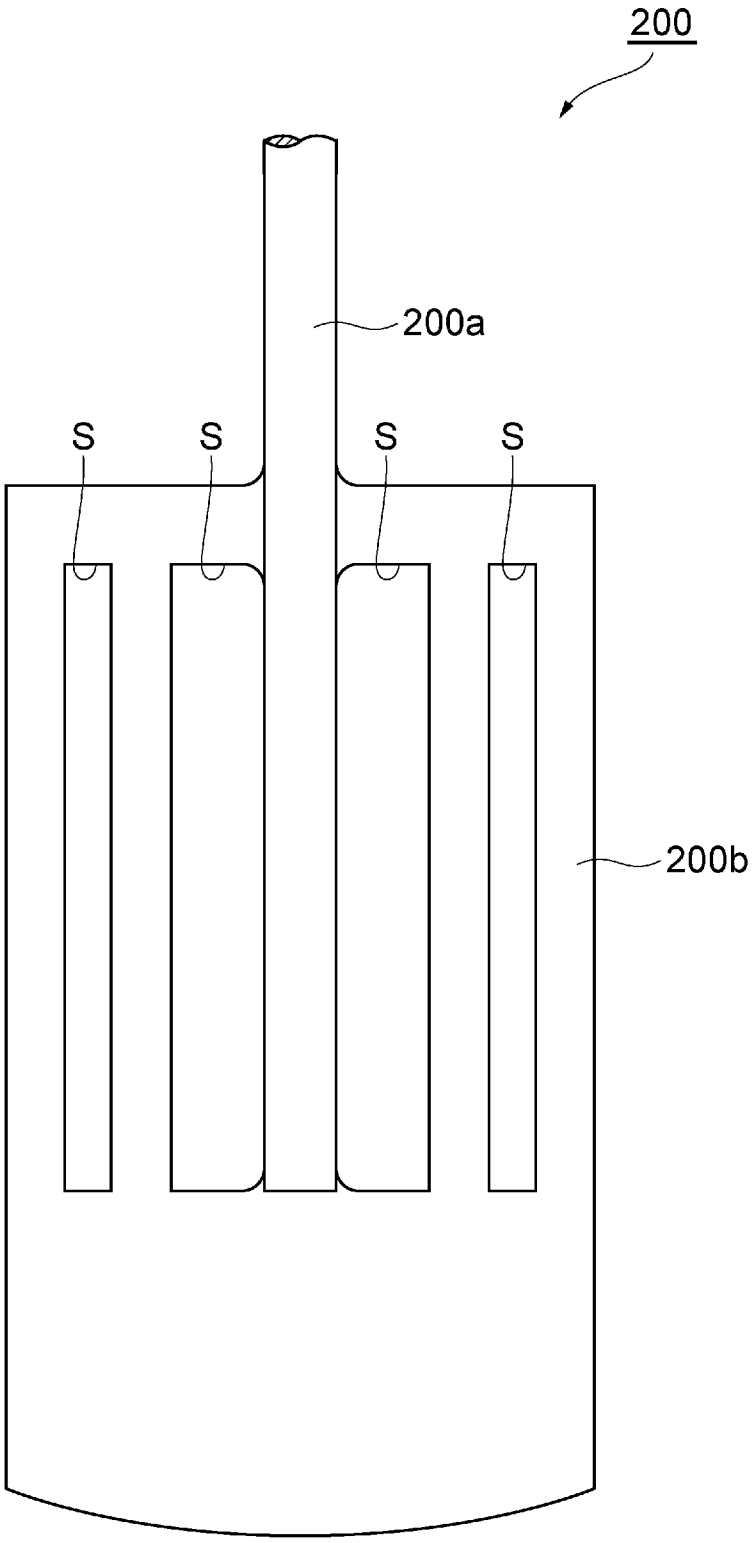
（４）鉛直方向に前記治具を前記ゲルから０．５ｍｍ引き戻した後に前記治具を前記ゲルに０．５ｍｍ押し込む操作を２９回繰り返し、当該繰り返し操作における最後の操作中に前記治具に負荷される荷重の最大値$L_{30}$を得る。

（５）前記荷重の最大値$L_1$と前記荷重の最大値$L_{30}$との差分の前記荷重の最大値$L_1$に対する割合を前記ゲル反発力減少率として得る。

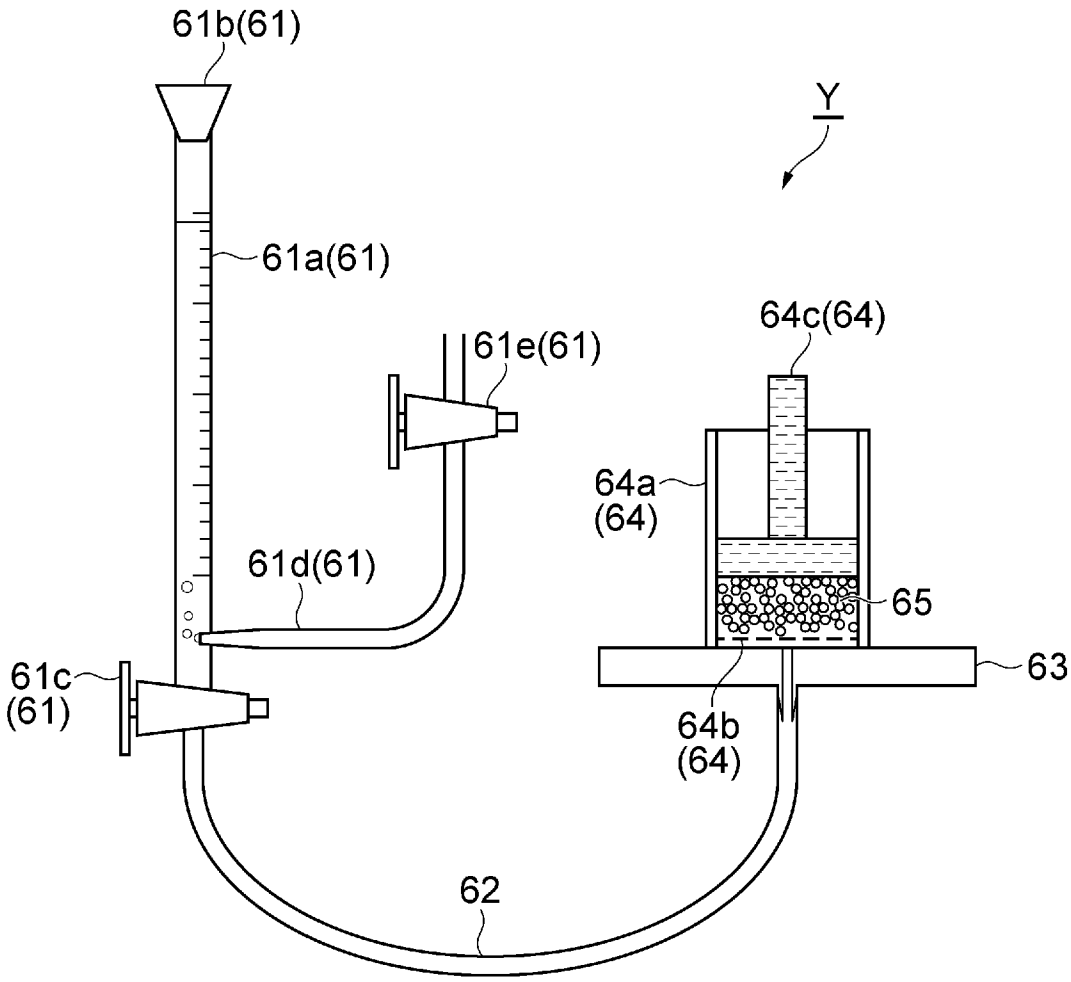
[図1]



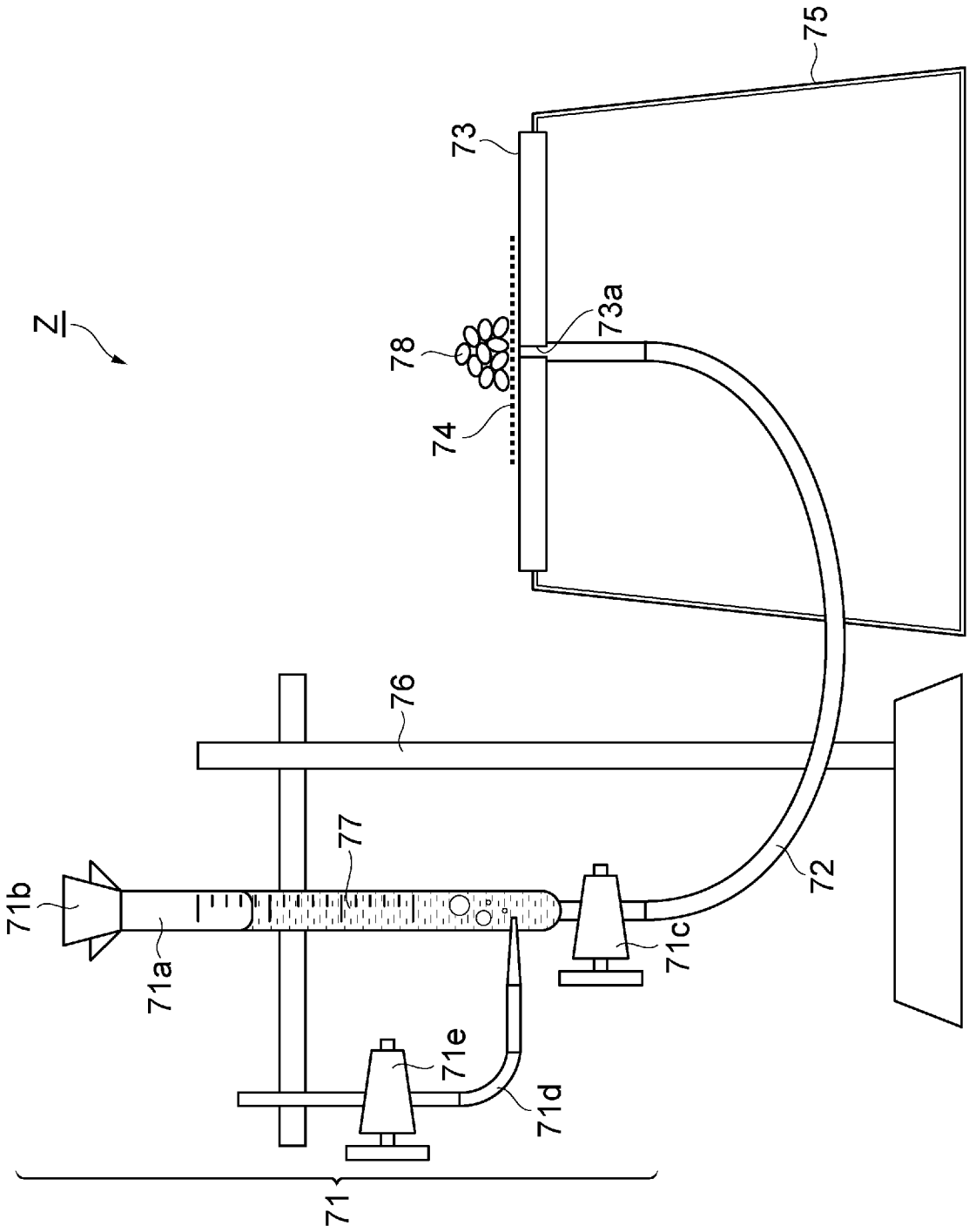
[図2]



[図3]



[図4]



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/016748

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J 3/16(2006.01)i; A61F 13/53(2006.01)i; A61L 15/20(2006.01)i; A61L 15/60(2006.01)i
FI: C08J3/16 CEY; A61F13/53 300; A61U5/20 200; A61U5/60 200
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J3/00-C08J3/28; A61F13/53; A61U5/20; A61U5/60

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 | 1971-2020 |
| Registered utility model specifications of Japan | 1996-2020 |
| Published registered utility model applications of Japan | 1994-2020 |

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 2003-026706 A (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 29.01.2003 (2003-01-29) claims, paragraph [0002], examples | 1, 3-6 |
| X | JP 2001-158802 A (KAO CORP.) 12.06.2001 (2001-06-12) claims, paragraph [0002], examples | 1, 3-6 |
| A | WO 2017/169246 A1 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 05.10.2017 (2017-10-05) entire text | 1-7 |
| A | WO 2016/182082 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 17.11.2016 (2016-11-17) entire text | 1-7 |
| A | WO 2012/033025 A1 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 15.03.2012 (2012-03-15) entire text | 1-7 |
| A | JP 2009-506132 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 12.02.2009 (2009-02-12) entire text | 1-7 |
| A | JP 2005-132957 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 26.05.2005 (2005-05-26) entire text | 1-7 |

☒ 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 | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 08 July 2020 (08.07.2020) | 21 July 2020 (21.07.2020) |

| Name and mailing address of the ISA/ | Authorized officer |
|---|---|
| Japan Patent Office<br>3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,<br>Tokyo 100-8915, Japan | Telephone No. |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.
PCT/JP2020/016748

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 2007-177153 A (TOAGOSEI CO., LTD.) 12.07.2007 (2007-07-12) entire text | 1-7 |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/016748

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|---|---|---|
| JP 2003-026706 A | 29 Jan. 2003 | (Family: none) | |
| JP 2001-158802 A | 12 Jun. 2001 | (Family: none) | |
| WO 2017/169246 A1 | 05 Oct. 2017 | US 2019/0105628 A1<br>entire text<br>EP 3438161 A1<br>CN 108884238 A | |
| WO 2016/182082 A1 | 17 Nov. 2016 | (Family: none) | |
| WO 2012/033025 A1 | 15 Mar. 2012 | US 2013/0158495 A1<br>entire text<br>EP 2615117 A1<br>CN 103080139 A | |
| JP 2009-506132 A | 12 Feb. 2009 | US 2009/0137694 A1<br>entire text<br>EP 1757645 A1<br>CN 101242939 A | |
| JP 2005-132957 A | 26 May 2005 | (Family: none) | |
| JP 2007-177153 A | 12 Jul. 2007 | (Family: none) | |

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/016748

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J 3/16(2006.01)i; A61F 13/53(2006.01)i; A61L 15/20(2006.01)i; A61L 15/60(2006.01)i
FI: C08J3/16 CEY; A61F13/53 300; A61L15/20 200; A61L15/60 200

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C08J3/00-C08J3/28; A61F13/53; A61L15/20; A61L15/60

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 | １９７１－２０２０年 |
| 日本国実用新案登録公報 | １９９６－２０２０年 |
| 日本国登録実用新案公報 | １９９４－２０２０年 |

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献のカテゴリー* | 引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する請求項の番号 |
|---|---|---|
| X | JP 2003-026706 A (住友精化株式会社) 29.01.2003 (2003-01-29)<br>特許請求の範囲，段落[0002]，[実施例] | 1,3-6 |
| X | JP 2001-158802 A (花王株式会社) 12.06.2001 (2001-06-12)<br>特許請求の範囲，段落[0002]，[実施例] | 1,3-6 |
| A | WO 2017/169246 A1 (住友精化株式会社) 05.10.2017 (2017-10-05)<br>全文 | 1-7 |
| A | WO 2016/182082 A1 (株式会社日本触媒) 17.11.2016 (2016-11-17)<br>全文 | 1-7 |
| A | WO 2012/033025 A1 (住友精化株式会社) 15.03.2012 (2012-03-15)<br>全文 | 1-7 |
| A | JP 2009-506132 A (株式会社日本触媒) 12.02.2009 (2009-02-12)<br>全文 | 1-7 |
| A | JP 2005-132957 A (大日本インキ化学工業株式会社) 26.05.2005 (2005-05-26)<br>全文 | 1-7 |

☑ 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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

| 国際調査を完了した日 | 国際調査報告の発送日 |
|---|---|
| 08.07.2020 | 21.07.2020 |

| 名称及びあて先 | 権限のある職員（特許庁審査官） |
|---|---|
| 日本国特許庁(ISA/JP)<br>〒100-8915<br>日本国<br>東京都千代田区霞が関三丁目４番３号 | 飛彈　浩一　4F 5815<br>電話番号 03-3581-1101 内線 3430 |

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 |
|---|---|---|
| A | JP 2007-177153 A (東亞合成株式会社) 12.07.2007 (2007-07-12)<br>全文 | 1-7 |

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/JP2020/016748

| 引用文献 | 公表日 | パテントファミリー文献 | 公表日 |
|---|---|---|---|
| JP 2003-026706 A | 29.01.2003 | （ファミリーなし） | |
| JP 2001-158802 A | 12.06.2001 | （ファミリーなし） | |
| WO 2017/169246 A1 | 05.10.2017 | US 2019/0105628 A1<br>全文<br>EP 3438161 A1<br>CN 108884238 A | |
| WO 2016/182082 A1 | 17.11.2016 | （ファミリーなし） | |
| WO 2012/033025 A1 | 15.03.2012 | US 2013/0158495 A1<br>全文<br>EP 2615117 A1<br>CN 103080139 A | |
| JP 2009-506132 A | 12.02.2009 | US 2009/0137694 A1<br>全文<br>EP 1757645 A1<br>CN 101242939 A | |
| JP 2005-132957 A | 26.05.2005 | （ファミリーなし） | |
| JP 2007-177153 A | 12.07.2007 | （ファミリーなし） | |