

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5914677号
(P5914677)

(45) 発行日 平成28年5月11日(2016.5.11)

(24) 登録日 平成28年4月8日(2016.4.8)

(51) Int.Cl.		F I		
C08J	3/24	(2006.01)	C08J	3/24 CEYZ
B01J	20/30	(2006.01)	B01J	20/30
B01J	20/26	(2006.01)	B01J	20/26 D

請求項の数 17 (全 46 頁)

(21) 出願番号	特願2014-535470 (P2014-535470)	(73) 特許権者	000004628
(86) (22) 出願日	平成25年8月20日 (2013.8.20)		株式会社日本触媒
(86) 国際出願番号	PCT/JP2013/072206		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02014/041968	(74) 代理人	110000338
(87) 国際公開日	平成26年3月20日 (2014.3.20)		特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK
審査請求日	平成27年3月10日 (2015.3.10)	(72) 発明者	木村 一樹
(31) 優先権主張番号	特願2012-199958 (P2012-199958)		兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内
(32) 優先日	平成24年9月11日 (2012.9.11)	(72) 発明者	渡辺 雄介
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアクリル酸（塩）系吸水剤の製造方法及びその吸水剤

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

表面架橋剤を添加する表面架橋剤添加工程及び表面架橋工程を有するポリアクリル酸（塩）系吸水剤の製造方法であって、

該表面架橋剤添加工程と同時及び/又は該表面架橋工程後に通液向上剤を添加する通液向上剤添加工程を行い、かつ該表面架橋工程において用いられる加熱装置の加熱部内の雰囲気の高温度が 100 ~ 300 で、かつ最低露点が 45 未満であり、

前記表面架橋剤添加工程に供される吸水性樹脂粉末の温度が 30 ~ 100 であり、かつ、

前記表面架橋工程において、吸水性樹脂粉末の高温度が 175 ~ 230 となるように加熱することを特徴とする吸水剤の製造方法。

10

【請求項 2】

前記ポリアクリル酸（塩）系吸水剤の製造工程において微粉回収工程を有することを特徴とする請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記通液向上剤添加工程に用いられる通液向上剤が、多価金属カチオン含有化合物、水不溶性無機微粒子、カチオン性高分子化合物、水溶性ポリシロキサン、炭素数 8 以上のオキシアルキレン基含有アミン化合物から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

20

前記通液向上剤の添加量が、吸水性樹脂粉末 100 質量部に対して 0.01 ~ 5 質量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 5】

前記通液向上剤が、多価金属カチオン含有化合物を含む水溶液を用い、該水溶液が加熱されていることを特徴とする請求項 1 ~ 4 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 6】

温度が 30 以上、100 未満で、露点が -100 以上、30 以下の気体を前記加熱部内に導入することを特徴とする請求項 1 ~ 5 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 7】

前記気体が乾燥空気、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素、蒸気から選ばれる 1 種であることを特徴とする請求項 6 に記載の製造方法。

10

【請求項 8】

前記表面架橋工程における加熱処理時間が 5 ~ 60 分間であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 9】

前記表面架橋剤添加工程において、有機表面架橋剤を用い、該有機表面架橋剤の添加量が吸水性樹脂粉末 100 質量部に対して 0.1 ~ 10 質量部であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 10】

前記表面架橋剤は、多価アルコール化合物及び / 又はアミノアルコール、アルキレンカーボネート、オキサゾリジノン化合物、エポキシ化合物から選ばれる少なくとも 1 種を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 9 の何れか 1 項に記載の製造方法。

20

【請求項 11】

前記表面架橋剤がアルキレンカーボネート又はアルキレンカーボネート水溶液を含み、該アルキレンカーボネート又はアルキレンカーボネート水溶液が加熱された状態で用いることを特徴とする請求項 1 ~ 10 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 12】

前記表面架橋剤添加工程において、表面架橋剤として有機表面架橋剤を複数含む複合有機表面架橋剤を添加することを特徴とする請求項 1 ~ 11 の何れか 1 項に記載の製造方法。

30

【請求項 13】

前記複合有機表面架橋剤の調製において、コリオリ式質量流量計で混合比を制御されることを特徴とする請求項 12 に記載の製造方法。

【請求項 14】

前記表面架橋剤添加工程において、吸水性樹脂粉末 100 質量部に対して 1 ~ 10 質量部の水分量となるように調整された表面架橋剤溶液を用いることを特徴とする請求項 1 ~ 13 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 15】

前記表面架橋工程の前工程及び / 又は後工程において、
吸水性樹脂粉末に含まれる 150 μm 未満の粒子を 5% 未満に制御する工程、及び / 又は標準篩分級で規定される質量平均粒子径が 200 μm 以上、600 μm 以下に制御する工程、を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 14 の何れか 1 項に記載の製造方法。

40

【請求項 16】

界面活性剤添加工程を有することを特徴とする請求項 1 ~ 15 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【請求項 17】

前記表面架橋工程において用いられる加熱装置が、連続攪拌機構を備えた加熱装置であることを特徴とする請求項 1 ~ 16 の何れか 1 項に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

50

【0001】

本発明は、ポリアクリル酸（塩）系吸水剤の製造方法及びその吸水剤に関するものである。更に詳しくは、本発明は、紙おむつ、生理ナプキン、失禁パット等の衛生材料に用いられる吸水剤の製造方法、及びその製造方法によって得られる吸水剤に関するものである。

【背景技術】

【0002】

現在、紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料には、体液を吸収させることを目的としてパルプ等の親水性繊維とアクリル酸（塩）等とを主原料とする吸水剤を構成材料とする吸収体が幅広く利用されている。近年これら紙おむつや生理用ナプキン等の衛生材料は、高機能化かつ薄型化が進み、衛生材料一枚あたりの吸水剤の使用量や、吸水剤と親水性繊維等とからなる吸収体全体に対する吸水剤の含有量が増加する傾向にある。つまり嵩比重の小さい親水性繊維を少なくし、吸水性に優れ、かつ、嵩比重の大きい吸水剤を多く使用することで、吸収体における吸水剤の比率を高め、吸水量を低下させることなく、衛生材料を薄型化することを検討している。

10

【0003】

しかしながら、このような親水性繊維の比率を低くして吸水剤の含有量を増加させた衛生材料は、単純に液体を貯蔵するという観点からは好ましい方向であるが、実際の使用状況における液体の分配・拡散を考えた場合にはむしろ問題が生じる。

【0004】

吸水剤は吸水することにより柔らかいゲル状となるため、単位体積あたりの吸水剤の量が多くなることで、吸水するとゲルブロッキングという現象をひき起こし、衛生材料中の液の液拡散性を劇的に低下させてしまう。その結果、液体が到達しにくくなった衛生材料の中心付近から遠いところに配置された吸水剤は有効に機能せず、吸水剤の含有量を増加させた効果が十分に現れず、実使用条件下での衛生材料の吸収能力は、理論量に対して大きく低下してしまう。

20

【0005】

このような問題を回避し、吸収体の吸収特性を維持するためには親水性繊維と吸水剤との比率はおのずと制限され、衛生材料の薄型化にも限界が生じていた。

【0006】

衛生材料中でのゲルブロッキングの改善を評価する指標として用いられるのは、例えば加圧下での吸収特性を示す加圧下吸収倍率（Absorbency Against Pressure：AAP又はPerformance Under Pressure：PUP）や、生理食塩水流れ誘導性（Saline Flow Conductivity：以下SFCと略／特許文献1）などが挙げられる。

30

【0007】

また、ゲルブロッキングを改善できる公知の技術として、表面処理により吸水剤の内部と外部の架橋密度を変えることが知られている（特許文献2～21）。また、表面処理と通液向上剤としての無機微粒子や多価金属塩等の無機化合物やカチオン性高分子化合物とを組み合わせることにより、吸水性能、特に液拡散性を改善する試みが既に良く知られている（特許文献22～35）。さらに、表面架橋処理の反応環境を制御する技術も知られている（特許文献36～39）。

40

【0008】

しかし、上述した公知の方法では、ゲルブロッキングを防止することができるが、（i）衛生材料中での液拡散性、特に生理食塩水流れ誘導性（Saline Flow Conductivity（以下「SFC」とも称する））やゲル床透過性（Gel Bed Permeability（以下「GBP」とも称する））が所望の性能まで達しない、（ii）SFCやGBPが十分であったとしても、表面架橋反応の速度が遅く、所望の吸収倍率（CRC）まで反応を進行させるための時間がかかりすぎて、吸水剤を高い生産性で製造することができない、さらには使用した表面架橋剤の残存物が吸水性樹脂表面に残るなど、実際の製造において問題点があった。

【0009】

50

すなわち、第1の課題として、上記高機能化に伴う生産性、特に工業的規模における生産性の向上が挙げられる。

【0010】

吸水性樹脂の生産は、中和工程、重合工程、乾燥工程、粉碎工程、分級工程、微粉回収工程、表面架橋工程、造粒工程、改質剤添加剤工程などの多くの工程を含み、工業的な生産（特に水溶液重合での生産）ではこれら多くの工程を連結しての連続生産がなされる。

【0011】

しかし、下記特許文献1～39のように近年の高機能化（例えば高通液性）を適応する技術は、表面架橋工程が生産の律速になることが多く、該工程の生産性向上（反応時間短縮）が重要視されてきた。また、反応時間が長くなると、巨大スケールでの連続生産（例えば100kg/h以上）では加熱反応機中での機械的負荷や反応機底面の吸水性樹脂の自重での負荷により、吸水性樹脂からの微粉が増加する問題もあった。

【0012】

表面架橋工程の生産性向上（反応時間短縮）の方法として、中和率を下げる方法（特許文献40）や反応温度を高める方法があるが、これらの方法では、得られる吸水剤の機能（物性）低下や着色を引き起こすという問題、吸水性樹脂の熱劣化（耐熱性の低下）を避けるため温度に制限があり、更に装置の加熱能力の限界等の問題があった。その他に、反応時間短縮の方法として、表面架橋剤を増量する方法もあるが、増量に伴う原料費が増加するという問題や残存表面架橋剤の問題があった。

【0013】

更に、第2の課題として、表面架橋工程にて使用される表面架橋剤及び/又は表面架橋剤由来の副生成物が生成又は残存するという、残存表面架橋剤の問題がある。特に、近年の衛生材料の薄型化は、1枚当たりの吸水剤の絶対量及び密度の増加と共に成り立っているため、たとえ安全性の高い原料を使用していたとしても、未反応物や副生成物をできるだけ少なくすることが重要であり、その効果的に低減する方法が望まれていた。

【0014】

表面架橋剤の未反応物を低減する方法としては、例えば、表面架橋剤がエポキシ化合物である場合に、飽和無機酸及び有機酸からなる群より選ばれた添加剤を添加する方法（特許文献41）、表面架橋剤がエポキシ化合物である場合に、特定の条件下で水などの求核剤を添加する、もしくは洗浄する方法（特許文献42）、表面架橋剤が多価アルコール、アルキレンカーボネート、オキサゾリジノン化合物、（多価）オキセタン化合物から選ばれた架橋剤である場合に、加熱処理後の吸水性樹脂粉末を気流下で冷却処理すると同時に、気流により当該吸水性樹脂粉末の残存表面架橋剤の少なくとも一部を除去する方法（特許文献43）、表面架橋剤がアミノアルコール、アルキレンカーボネート及び多価アルコールから選ばれるアルコール系化合物（ただしエチレングリコールを除く）である場合に、加熱処理中及び/又は加熱処理後の吸水性樹脂を雰囲気温度60以上の気流下に暴露する方法（特許文献44）などが挙げられる。

【0015】

しかし、これらの方法は、新たな工程を追加することによる生産性の低下や吸水剤の物性（ゲルブッキング性）低下等の問題がある。また、使用する表面架橋剤によっては効果が低く、特に吸水性樹脂との反応性がそれほど高くない多価アルコール化合物やアミノアルコール化合物を表面架橋剤として、あるいはこれら化合物を副生するような表面架橋剤を使用した場合には、効果的に低減する方法がなかった。

【0016】

更に、残存表面架橋剤は安全性の観点のみならず、吸湿時のAnti-Caking性の低下や粉体流動性の低下を引き起こすこともあった。例えば、アルキレンカーボネート化合物ではその分解物である多価アルコール（特にエチレングリコール）が副生することがあり、かかる問題を解決するために、特許文献45、46の方法を提案もした。

【先行技術文献】

【特許文献】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 7 】

- 【特許文献 1】国際公開第 9 5 / 2 6 2 0 9 号パンフレット
- 【特許文献 2】米国特許第 6 2 9 7 3 1 9 号明細書
- 【特許文献 3】米国特許第 6 3 7 2 8 5 2 号明細書
- 【特許文献 4】米国特許第 6 2 6 5 4 8 8 号明細書
- 【特許文献 5】米国特許第 6 8 0 9 1 5 8 号明細書
- 【特許文献 6】米国特許第 4 7 3 4 4 7 8 号明細書
- 【特許文献 7】米国特許第 4 7 5 5 5 6 2 号明細書
- 【特許文献 8】米国特許第 4 8 2 4 9 0 1 号明細書
- 【特許文献 9】米国特許第 6 2 3 9 2 3 0 号明細書 10
- 【特許文献 10】米国特許第 6 5 5 9 2 3 9 号明細書
- 【特許文献 11】米国特許第 6 4 7 2 4 7 8 号明細書
- 【特許文献 12】米国特許第 6 6 5 7 0 1 5 号明細書
- 【特許文献 13】米国特許第 5 6 7 2 6 3 3 号明細書
- 【特許文献 14】欧州特許公開第 0 9 4 0 1 4 9 号明細書
- 【特許文献 15】国際公開第 2 0 0 6 / 0 3 3 4 7 7 号パンフレット
- 【特許文献 16】米国特許第 7 2 0 1 9 4 1 号明細書
- 【特許文献 17】米国特許第 4 7 8 3 5 1 0 号明細書
- 【特許文献 18】欧州特許第 1 8 2 4 9 1 0 号明細書
- 【特許文献 19】国際公開第 2 0 0 2 / 1 0 0 4 5 1 号パンフレット 20
- 【特許文献 20】米国特許第 5 6 1 0 2 0 8 号明細書
- 【特許文献 21】国際公開 9 2 / 0 0 0 1 0 8 号パンフレット
- 【特許文献 22】国際公開第 9 8 / 4 9 2 2 1 号パンフレット
- 【特許文献 23】国際公開第 0 0 / 5 3 6 4 4 号パンフレット
- 【特許文献 24】国際公開第 0 0 / 5 3 6 6 4 号パンフレット
- 【特許文献 25】国際公開第 0 1 / 0 7 4 9 1 3 号パンフレット
- 【特許文献 26】国際公開第 2 0 0 2 / 0 2 0 0 6 8 号パンフレット
- 【特許文献 27】国際公開第 2 0 0 2 / 0 2 2 7 1 7 号パンフレット
- 【特許文献 28】国際公開第 2 0 0 5 / 0 8 0 4 7 9 号パンフレット
- 【特許文献 29】国際公開第 2 0 0 7 / 0 6 5 8 3 4 号パンフレット 30
- 【特許文献 30】国際公開第 2 0 0 8 / 0 9 2 8 4 2 号パンフレット
- 【特許文献 31】国際公開第 2 0 0 8 / 0 9 2 8 4 3 号パンフレット
- 【特許文献 32】国際公開第 2 0 0 8 / 1 1 0 5 2 4 号パンフレット
- 【特許文献 33】国際公開第 2 0 0 9 / 0 8 0 6 1 1 号パンフレット
- 【特許文献 34】日本国公告特許公報「特公平 4 - 4 6 6 1 7 号」
- 【特許文献 35】国際公開第 0 0 / 4 6 2 6 0 号パンフレット
- 【特許文献 36】欧州特許第 1 1 9 1 0 5 1 号明細書
- 【特許文献 37】国際公開第 2 0 1 1 / 1 1 7 2 6 3 号パンフレット
- 【特許文献 38】国際公開第 0 9 / 1 2 5 8 4 9 号パンフレット
- 【特許文献 39】韓国特許 2 0 1 1 / 0 0 4 9 0 7 2 A 40
- 【特許文献 40】国際公開第 2 0 0 6 / 0 4 2 7 0 4 号パンフレット
- 【特許文献 41】欧州特許第 0 6 6 8 0 8 0 号明細書
- 【特許文献 42】国際公開第 9 7 / 0 0 0 3 1 1 4 号パンフレット
- 【特許文献 43】米国特許第 7 3 7 8 4 5 3 号明細書
- 【特許文献 44】国際公開第 2 0 0 6 / 0 3 3 4 7 7 号パンフレット
- 【特許文献 45】国際公開第 2 0 1 2 / 1 0 2 4 0 6 号パンフレット
- 【特許文献 46】国際公開第 2 0 1 2 / 1 0 2 4 0 7 号パンフレット

【非特許文献】

【 0 0 1 8 】

- 【非特許文献 1】Modern Superabsorbent Polymer Te 50

chnology (1998) (特に、p. 39~44、p. 97~103、p. 197~199等)

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0019】

したがって本発明の目的は、上記特許文献1~39のような高機能性(特に高通液性やAnti-Caking性)を有する吸水剤の製造において、吸水剤の生産性を維持又は向上し、残存表面架橋剤の低減やそのAnti-Caking性の向上することができる製造方法を提供することである。

【0020】

すなわち、上述した問題を解決し、ゲルブロッキングを起こし難く、吸水剤含有量の多い薄型の衛生材料・吸収性物品に用いられるのに適した吸水剤であって、液拡散性(例えばSFC)に優れた吸水剤を、実生産時において安定的に生産性高く製造する方法に関するものである。

【課題を解決するための手段】

【0021】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、親水性不飽和単量体を重合することにより得られるポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂に表面架橋剤及び/又は表面架橋剤溶液を添加する表面架橋剤添加工程及び表面架橋工程を施す吸水剤の製造方法において、(i)該表面架橋剤添加工程後に行われる表面架橋工程において、該工程で用いられる加熱装置の加熱部内の雰囲気、最高温度が100~300で最低露点45未満であり、(ii)通液向上剤を添加する通液向上剤添加工程を該表面架橋剤添加工程と同時及び/又は該表面架橋工程後に行うことで、通液性が高く、また、付加的効果として吸湿時の耐ブロッキング性(Anti-Caking性)に優れた吸水剤が生産性高く得られることを見出し、本発明を完成した。さらに意外なことに、該表面架橋工程に供される前の吸水性樹脂に、分級工程から取り除かれた微粒子を造粒して乾燥・粉碎した粒子をリサイクルすることで、より生産性が高くなり、表面架橋工程後の第2分級工程を経た吸水剤から取り除いた微粒子を含む場合、その向上が顕著に表れることも見出した。

【0022】

すなわち本発明は、表面架橋剤添加工程及び表面架橋工程を有するポリアクリル酸(塩)系吸水剤の製造方法であって、該表面架橋剤添加工程と同時及び/又は該表面架橋工程後に通液向上剤添加工程を行い、かつ該表面架橋工程において用いられる加熱装置の加熱部内の雰囲気、最高温度が100~300で、かつ最低露点45未満であることを特徴とする吸水剤の製造方法である。

【発明の効果】

【0023】

本発明に係る吸水剤の製造方法によると、吸水剤中の残存表面架橋剤を低減でき、そして通液性が高い吸水剤を製造することができ、かつ、工業的規模でボトルネックとなりやすい、高温加熱処理を伴う表面架橋工程の時間を短縮して効率よく吸水剤を容易に製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【0024】

以下、本発明に係るポリアクリル酸(塩)系吸水剤の製造方法について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更実施し得る。具体的には、本発明は以下に示す各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても、本発明の技術的範囲に含まれる。また、本発明では、重量及び質量、重量%及び質量%、重量部及び質量部は同様の意味であり、文中での使用は質量、質量%、質量部に統一する。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 5 】

〔 1 〕用語の定義

(1 - 1) 吸水剤

本明細書において、「吸水剤」とは、吸水性樹脂に表面架橋工程及び通液向上剤を添加する工程（以下「通液向上剤添加工程」とも称する）を施して得られた吸水性樹脂を70質量%以上、好ましくは85質量%以上含む水性液のゲル化剤を意味し、表面架橋剤及び通液向上剤の他に、キレート剤、還元剤、酸化防止剤、着色防止剤等を、吸水性樹脂に対してそれぞれ0～10質量%、好ましくは0.1～1質量%で添加してもよいし含有してもよい。

【 0 0 2 6 】

(1 - 2) 表面架橋吸水性樹脂

本明細書において、「表面架橋吸水性樹脂」とは、吸水性樹脂に表面架橋工程を施して得られた水性溶液のゲル化剤であり、表面架橋剤添加工程及び通液向上剤添加工程後に表面架橋工程を施して得られた場合も表面架橋吸水性樹脂と称する。

【 0 0 2 7 】

(1 - 3) 「ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂」

本明細書における「吸水性樹脂」とは、水膨潤性または水不溶性の高分子ゲル化剤を意味する。尚、上記「水膨潤性」とは、ERT441.2-02で規定するCRC（無加圧下吸収倍率）が5 [g / g] 以上であることをいい、上記「水不溶性」とは、ERT470.2-02で規定するExtr（水可溶分）が0～50質量%であることをいう。

【 0 0 2 8 】

上記吸水性樹脂は、全量（100質量%）が重合体である樹脂に限定されず、上記水膨潤性及び上記水不溶性を維持する範囲内において、添加剤等を含んでもよく、少量の添加剤を含有する吸水性樹脂組成物も本発明における吸水性樹脂と総称する。尚、上記吸水性樹脂の形状は特に限定されないが、上記吸水性樹脂の形状の例としては、シート状、繊維状、フィルム状、ゲル状、粉末状等が挙げられるが、好ましくは粉末状、特に好ましくは後述の粒度や含水率を有する粉末状であり、このような吸水性樹脂を吸水性樹脂粉末と称することもある。

【 0 0 2 9 】

本明細書における「ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂」とは、任意にグラフト成分を含み、繰り返し単位として、アクリル酸及び/又はその塩（以下、「アクリル酸（塩）」と称する）を主成分とする重合体を意味する。

【 0 0 3 0 】

具体的には、本発明における「ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂」とは、重合に用いられる総単量体（架橋剤を除く）のうち、アクリル酸（塩）を50～100モル%含む重合体をいい、好ましくは70～100モル%、より好ましくは90～100モル%、特に好ましくは実質100モル%を含む吸水性樹脂をいう。また、本発明では、ポリアクリル酸塩型（中和型）の重合体も「ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂」と総称する。

【 0 0 3 1 】

(1 - 4) 「EDANA」及び「ERT」

「EDANA」は、欧州不織布工業会（European Disposables and Nonwovens Associations）の略称であり、「ERT」は、欧州標準（ほぼ世界標準）である吸水性樹脂の測定方法（EDANA Recommended Test Methods）の略称である。尚、上記ERTは、吸水性樹脂の物性測定法であるが、本明細書では、特に断りのない限り、ERT原本（公知文献：2002年改定）に準拠して、吸水性樹脂の物性を測定する。

【 0 0 3 2 】

(a) 「CRC」（ERT441.2-02）

「CRC」は、Centrifuge Retention Capacity（遠心分離機保持容量）の略称であり、無加圧下吸収倍率（以下、単に「吸収倍率」と称することもある）を意味する。具体的には、不織布中の吸水性樹脂0.200gを、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液（生理

10

20

30

40

50

食塩水)に無加圧下で30分間、自由膨潤させ、次いで、更に遠心分離機で水切りした後の吸収倍率(単位; [g/g])を意味する。

【0033】

(b)「AAP」(ERT442.2-02)

「AAP」は、Absorption Against Pressureの略称であり、加圧下吸収倍率を意味する。具体的には、吸水性樹脂0.900gを、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)に対して、荷重下で1時間膨潤させた後の吸収倍率(単位; [g/g])を意味する。尚、本明細書において、ERT442.2-02とは、荷重が4.83kPa(0.7psi)である点で異なる。

【0034】

(c)「PSD」(ERT420.2-02)

「PSD」とは、Particle Size Distributionの略称であり、篩分級により測定される粒度分布を意味する。尚、質量平均粒子径(D50)及び粒子径分布幅は、米国特許第2006/204755号の「Average Particle Diameter and Distribution of Particle Diameter」に記載された方法により測定する。

【0035】

(1-6)「通液性」

荷重下又は無荷重下における膨潤した吸水性樹脂の粒子間を流れる液の流れ性を「通液性」という。上記「通液性」の代表的な測定方法として、SFC(Saline Flow Conductivity/生理食塩水流れ誘導性)や、GBP(Gel Bed Permeability/ゲル床透過性)が挙げられる。

【0036】

「SFC(生理食塩水流れ誘導性)」は、荷重2.07kPaでの吸水性樹脂0.9gに対する0.69質量%塩化ナトリウム水溶液の通液性をいい、米国特許第5669894号明細書に開示されたSFC試験方法に準じて測定する。また、「GBP」は、荷重下又は自由膨張での吸水性樹脂に対する0.69質量%塩化ナトリウム水溶液の通液性をいい、国際公開第2005/016393号に開示されたGBP試験方法に準じて測定する。

【0037】

(1-7)その他

本明細書において、範囲を示す「X~Y」は、X及びYを含む「X以上、Y以下」であることを意味する。また、重量の単位である「t(トン)」は、「Metric ton(メトリックトン)」を意味する。更に、特に注釈のない限り、「ppm」は「質量ppm」を意味する。また、「~酸(塩)」は「~酸及び/又はその塩」を意味し、「(メタ)アクリル」は「アクリル及び/又はメタクリル」を意味する。また、物性等の測定に関しては、特に断りのない限り、室温(20~25)、相対湿度40~50%RHで測定する。

【0038】

(2)ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂粉末の製造方法

(2-1)アクリル酸(塩)系単量体水溶液の調製工程

本明細書において、「アクリル酸(塩)系単量体水溶液」とは、アクリル酸(塩)を主成分とする単量体の水溶液(以下「単量体水溶液」とも称する)であって、必要により架橋剤、グラフト成分又は微量成分(キレート剤、界面活性剤、分散剤等)等の吸水性樹脂粉末を構成する成分が調合されたものを指し、そのままの状態では重合開始剤を添加して重合に供されるものをいう。

【0039】

上記アクリル酸(塩)は、未中和でも、塩型(完全中和型又は部分中和型)でもよい。また、上記単量体水溶液は、飽和濃度を超過してもよく、アクリル酸(塩)の過飽和水溶液やスラリー水溶液(水分散液)であっても、本発明におけるアクリル酸(塩)系単量体水溶液として扱う。尚、得られる吸水性樹脂粉末の物性の観点から、飽和濃度以下のアクリル酸(塩)系単量体水溶液を用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 0 】

単量体の溶媒としては、水が好ましい。単量体の溶媒が水の場合、アクリル酸（塩）系単量体を水溶液として扱う。ここで、「水溶液」とは、溶媒の100質量%が水であることに限定されず、水溶性有機溶剤（例えば、アルコール等）を0～30質量%、好ましくは0～5質量%を併用してもよい。本明細書ではこれらを「水溶液」として扱う。

【 0 0 4 1 】

本明細書において、「調製中のアクリル酸（塩）系単量体水溶液」とは、上記アクリル酸（塩）を主成分とする単量体水溶液に、すべての構成成分が混合される前のアクリル酸（塩）の水溶液をいい、具体的にはアクリル酸水溶液、完全中和又は部分中和のアクリル酸塩水溶液が該当する。

10

【 0 0 4 2 】

調製中のアクリル酸（塩）系単量体水溶液を更に中和したり、溶媒である水を混合したり、上記微量成分等を混合したりすることで、最終的なアクリル酸（塩）系単量体水溶液とする。尚、この最終的なアクリル酸（塩）系単量体水溶液に関して、重合装置に投入される前又は重合装置に投入された後重合が開始する前の状態を、「重合工程前の調製後のアクリル酸（塩）系単量体水溶液」という。

【 0 0 4 3 】

（単量体）

本発明のアクリル酸（塩）系単量体は、重合により吸水性樹脂となるものであれば特に限定されず、例えば、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、ビニルスルホン酸、アリルトルエンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルフォスフェート等のアニオン性不飽和単量体（塩）；メルカプト基含有不飽和単量体；フェノール性水酸基含有不飽和単量体；（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有不飽和単量体；N,N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体等が挙げられる。

20

【 0 0 4 4 】

上記アクリル酸（塩）系単量体の含有量（使用量）としては、単量体（内部架橋剤を除く）全体に対して、通常50モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95モル%以上（上限は100モル%）である。尚、本発明におけるポリアクリル酸（塩）は、未中和（中和率0モル%）のものに限定されず、部分中和あるいは完全中和（中和率100モル%）であるものを含む概念である。

30

【 0 0 4 5 】

本発明におけるアクリル酸（塩）系単量体又は重合後の含水ゲル状架橋重合体の中和率は、特に限定されないが、得られる吸水性樹脂粉末の物性又は表面架橋剤の反応性の観点から、40～90モル%が好ましく、50～80モル%がより好ましく、60～74モル%が更に好ましい。

40

【 0 0 4 6 】

上記中和率が低い場合は、得られる吸水性樹脂の吸水速度（例えば、FSR）が低下する傾向にあり、逆に中和率が高い場合は、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末と表面架橋剤、特に後述の脱水反応性表面架橋剤、更にはアルキレンカーボネートとの反応性が低下し、吸水性樹脂の生産性の低下又は通液性（例えば、SFC）や加圧下吸収倍率（例えば、AAPやPUP）が低下する傾向にあるため、上記範囲内の中和率が好ましい。

【 0 0 4 7 】

最終製品として得られる吸水剤の無加圧下吸収倍率（CRC）や加圧下吸収倍率（AAP）の観点から、アクリル酸（塩）系単量体又は含水ゲル状架橋重合体は、一部又は全部

50

が塩型でもよく、アルカリ金属塩（ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩）、アンモニウム塩、アミン類等の一価塩が好ましく、中でもアルカリ金属塩がより好ましく、更にナトリウム塩及び/又はカリウム塩が好ましく、コストや物性の観点から特にナトリウム塩が好ましい。

【0048】

（重合禁止剤）

本発明におけるアクリル酸（塩）系単量体は、重合禁止剤を含有する。該重合禁止剤としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2008/096713号に開示されるN-オキシル化合物、マンガン化合物、置換フェノール化合物等が挙げられる。これらの中でも、置換フェノール類が好ましく、置換フェノール類の中でもメトキシフェノール類が特に好ましい。

10

【0049】

上記メトキシフェノール類としては、例えば、o, m, p-メトキシフェノール、又はメチル基、t-ブチル基、水酸基等の1又は2以上の置換基を有するメトキシフェノール類等が挙げられるが、本発明においてはp-メトキシフェノールが特に好ましい。

【0050】

尚、上記アクリル酸（塩）系単量体中の上記重合禁止剤の含有量は、上記アクリル酸（塩）系単量体の全量に対して10～200ppmが好ましく、以下順に、5～160ppm、10～160ppm、10～100ppm、10～80ppmが好ましく、10～70ppmが最も好ましい。上記含有量が200ppmを超える場合、得られる吸水剤の色調が悪化（黄ばみや黄変といった着色）するおそれがある。また、上記含有量が5ppm未満の場合、即ち、蒸留等の精製によって上記重合禁止剤を除去した場合、意図しない重合を引き起こす危険性が高くなるおそれがある。

20

【0051】

（内部架橋剤）

本発明では、重合に際して、必要に応じて内部架橋剤が用いられる。該内部架橋剤としては、特に限定されず公知のものが使用でき、例えば、N, N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチルロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、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、グリセリン、1,4-ブタンジオール、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらの中から、反応性を考慮して、1種又は2種以上を使用することができ、中でも2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を使用することが好ましい。

30

40

【0052】

また、内部架橋剤を2種以上併用する場合、内部架橋剤が有する官能基の反応性を変えることで内部架橋構造を変化させることができるため、アミド化合物、（メタ）アクリレート化合物、アリル化合物、アミン化合物、イミン化合物、アルコール化合物、カーボネート化合物、グリシジル化合物から異なる官能基を有する内部架橋剤を選択して併用することが好ましい。

【0053】

上記内部架橋剤の使用量は、所望する吸水剤の物性により適宜決定できるが、上記アクリル酸（塩）系単量体全体に対して、0.001～5モル%が好ましく、0.005～2モル%がより好ましく、0.01～1モル%が更に好ましい。また、内部架橋剤を2種以

50

上併用する場合には、それぞれの内部架橋剤の使用量が上記アクリル酸（塩）系単量体全体に対して、0.001～5モル%が好ましく、0.005～2モル%がより好ましく、0.01～1モル%が更に好ましい。

【0054】

該使用量（2種以上の併用の場合にはその総量）が0.001モル%未満の場合、得られる吸水剤の水可溶分が多くなり、加圧下での吸水量を十分に確保できないおそれがある。一方、該使用量が5モル%を超える場合、得られる吸水剤の架橋密度が高くなり、吸水量が不十分となるおそれがある。尚、上記内部架橋剤は、重合工程前の調製後のアクリル酸（塩）系単量体水溶液に全量添加してもよいし、一部を重合開始後に添加してもよい。

【0055】

（分散剤）

本発明にて使用できる分散剤としては特に限定されず、吸水性高分子分散剤、吸水性を示す親水性高分子分散剤又は水溶性高分子分散剤が好ましく、水溶性高分子分散剤がより好ましい。また、上記分散剤の重量平均分子量は、分散剤の種類によって適宜決定されるが、500～10000000が好ましく、5000～5000000がより好ましく、10000～3000000が特に好ましい。

【0056】

上記分散剤の種類は、特に限定されず、例えば、澱粉、澱粉誘導体、セルロース、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシメチルセルロース（ナトリウム）、ヒドロキシエチルセルロース、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子が挙げられる。これらの中でも本発明の吸水剤の親水性が損なわれない観点から、澱粉、セルロース、PVAから選ばれる水溶性高分子分散剤が好ましい。

【0057】

上記分散剤の使用量は、アクリル酸（塩）系単量体100質量部に対して、0～50質量部が好ましく、0.01～20質量部がより好ましく、0.05～10質量部が更に好ましく、0.1～5質量部が特に好ましい。上記分散液が50質量部を超える場合、吸水剤の吸収特性が低下するおそれがある。

【0058】

（2-2）重合工程

（重合方法）

本発明の吸水性樹脂粉末を得るための重合方法としては、噴霧重合、液滴重合、バルク重合、沈殿重合、水溶液重合又は逆相懸濁重合等を挙げることができるが、本発明の課題を解決するためには、単量体水溶液である水溶液重合又は逆相懸濁重合が好ましい。

【0059】

上記水溶液重合は、分散溶媒を用いずに単量体水溶液を重合する方法であり、例えば、米国特許第4625001号、同第4873299号、同第4286082号、同第4973632号、同第4985518号、同第5124416号、同第5250640号、同第5264495号、同第5145906号、同第5380808号、欧州特許第0811636号、同第0955086号、同第0922717号等が開示されている重合方法である。

【0060】

上記逆相懸濁重合は、単量体水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させて重合する方法であり、例えば、米国特許第4093776号、同第4367323号、同第4446261号、同第4683274号、同第5244735号等が開示されている重合方法である。本発明における上記逆相懸濁重合は、これらの特許文献が開示された単量体、重合開始剤等を適用することができる。

【0061】

上記重合時における単量体水溶液の濃度は、特に制限されないが、20質量%～飽和濃度以下が好ましく、25～80質量%がより好ましく、30～70質量%が更に好ましい。該濃度が20質量%未満の場合、生産性が低くなるおそれがある。尚、単量体のスラリー

10

20

30

40

50

ー（アクリル酸塩の水分散液）での重合は物性の低下が見られるため、飽和濃度以下で重合を行うことが好ましい（参照；日本国公開特許公報「特開平1-318021号公報」）。

【0062】

また、重合を促進して吸水剤の物性を向上させるため、重合時に必要に応じて溶存酸素の脱気工程（例えば、不活性ガスでの置換工程）を設けてもよい。その他、吸水剤の吸水速度の向上、表面積の増加又は乾燥速度の向上などを目的として、重合時に気泡（特に不活性気体）又は各種発泡剤（例えば有機又は無機炭酸塩、アゾ化合物、尿素化合物）を含有させて、重合時や乾燥時に例えば体積が1.001～10倍になるように発泡させてもよい。

10

【0063】

更に、重合中の発泡を促進させるためや、得られた重合ゲルの流動性等の取り扱い性を向上させるために、後述の界面活性剤とは別に、重合工程に供される単量体水溶液及び/又は重合工程中に界面活性剤を添加しても良い。当該目的で用いられる界面活性剤は、国際公開第2011/078298号パンフレットの段落〔0115〕～〔0123〕に記載の界面活性剤が適用できる。

【0064】

本発明における重合工程は、常圧、減圧、加圧のいずれでも行うことができるが、常圧（101.3kPa（1気圧））（又はその近傍（常圧±10%））にて行うことが好ましい。また、重合開始時の温度は、使用する重合開始剤の種類にもよるが、15～130

20

が好ましく、20～120 がより好ましい。

【0065】

（重合開始剤）

本発明にて使用される重合開始剤は、重合形態によって適宜決定され、特に限定されないが、例えば、光分解型重合開始剤、熱分解型重合開始剤、レドックス系重合開始剤等が挙げられる。これらの重合開始剤により、本発明における重合が開始される。

【0066】

上記光分解型重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾ化合物等が挙げられる。

【0067】

上記熱分解型重合開始剤としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、t-ブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物；2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス〔2-（2-イミダゾリン-2-イル）プロパン〕ジヒドロクロリド等のアゾ化合物等が挙げられる。

30

【0068】

上記レドックス系重合開始剤としては、例えば、上記過硫酸塩や過酸化物にL-アスコルビン酸や亜硫酸水素ナトリウム等の還元性化合物を併用した系が挙げられる。

【0069】

上記光分解型重合開始剤と熱分解型重合開始剤とを併用することも、好ましい態様である。更に、紫外線、電子線、 γ 線等の活性エネルギー線を単独で、あるいは上記重合開始剤と併用しても良い。

40

【0070】

上記重合開始剤の使用量は、上記単量体全量に対して、0.0001～1モル%が好ましく、0.0005～0.5モル%がより好ましい。該使用量が1モル%を超える場合、吸水性樹脂粉末の色調悪化が生じるおそれがある。また、該使用量が0.0001モル%未満の場合、残存モノマーが増加するおそれがある。

【0071】

（更に好適な重合方法）

本発明における、アクリル酸（塩）系単量体水溶液の重合方法として、吸水性樹脂粉末

50

の物性（例えば、吸水速度や通液性）や重合制御の容易性等の観点から、逆相懸濁重合、噴霧重合、液滴重合又は水溶液重合の少なくとも1種、特に水溶液重合が採用される。

【0072】

上記水溶液重合の好ましい態様の一例として、重合開始温度を好ましくは40以上、より好ましくは50以上、更に好ましくは60以上、特に好ましくは70以上、最も好ましくは80以上（上限は沸点）とする高温開始水溶液重合、又は、単量体濃度を好ましくは40質量%以上、より好ましくは45質量%以上、更に好ましくは50質量%以上（上限は90質量%以下、好ましくは80質量%以下、更に好ましくは70質量%以下）とする高濃度水溶液重合、更に、これらを組み合わせた高濃度・高温開始水溶液重合を挙げることができる。

10

【0073】

重合形態としては、ニーダー重合又はベルト重合が好ましく、上記水溶液重合の好ましい形態としては、連続ベルト重合（米国特許第4893999号、同第6241928号、米国特許出願公開第2005/215734号、国際公開第2008/114847号パンフレット等）に開示）、連続ニーダー重合、バッチニーダー重合（米国特許第6987151号、同第6710141号、国際公開第2008/114848号パンフレット等）に開示）等が挙げられる。

【0074】

更に、上記好ましい態様と好ましい重合形態とを組み合わせた、高温開始連続水溶液重合、高濃度連続水溶液重合、高濃度・高温開始連続水溶液重合を挙げることができる。

20

【0075】

別の好ましい一例としては、重合開始温度を好ましくは15以上、単量体濃度を30質量%以上とするバッチ若しくは連続ニーダー重合を挙げることができる。

【0076】

また、上記重合に際して、重合開始時間（重合開始剤を添加した時点から重合が開始するまでの時間）は、0を超えて300秒以内が好ましく、1～240秒がより好ましい。

【0077】

上述した水溶液重合を用いることにより、高生産性で吸水性樹脂粉末を生産することができる。尚、上記重合方法は、1ライン当りの生産量が多い巨大スケールでの製造装置において好ましく採用され、上記生産量としては、0.5[t/hr]以上が好ましく、1[t/hr]以上がより好ましく、5[t/hr]以上が更に好ましく、10[t/hr]以上が特に好ましい。

30

【0078】

（2-3）ゲル粉碎工程

本工程は、上記重合工程等（特に水溶液重合）を経て得られる、含水ゲル状架橋重合体（以下、「含水ゲル」と称する）をゲル粉碎し、粒子状の含水ゲル（以下、「粒子状含水ゲル」と称する）を得る任意の工程である。

【0079】

水溶液重合において上記含水ゲルのゲル粉碎、特に混練によるゲル粉碎によって細粒化することで、得られる吸水性樹脂の吸水速度と通液性との両立が図れ、更に耐衝撃性も向上する。即ち、本発明の課題を解決するためには、ゲル粉碎を行わない逆相懸濁重合を採用するよりも水溶液重合を採用する方が好ましく、特に重合中（例えば、ニーダー重合）又は重合後（例えば、ベルト重合、更に必要によりニーダー重合）に、ゲル粉碎を行う水溶液重合を採用する方が好ましい。

40

【0080】

本発明で使用できるゲル粉碎機は、特に限定されないが、例えば、バッチ式又は連続式の双腕型ニーダー等、複数の回転攪拌翼を備えたゲル粉碎機、1軸押出機、2軸押出機、ミートチョッパー等が挙げられる。中でも、先端に多孔板を有するスクリュウ型押出機が好ましく、先端に多孔板を有するスクリュウ型押出機の例としては、日本国公開特許公報「特開2000-063527号公報」に開示されたスクリュウ型押出機が挙げられる。

50

【 0 0 8 1 】

本発明のゲル粉碎工程において、ゲル粉碎前の含水ゲルの温度（ゲル温度）は、粒子状含水ゲルの粒度制御や吸水性樹脂の物性の観点から、60～120 が好ましく、65～110 がより好ましい。上記ゲル温度が60 未満の場合、含水ゲルの特性上、硬度が増し、ゲル粉碎時に粒子形状や粒度分布の制御が困難となるおそれがある。また、上記ゲル温度が120 を超える場合、含水ゲルの軟度が増し、粒子形状や粒度分布の制御が困難となるおそれがある。尚、上記ゲル温度は、重合時の温度や重合後の加熱又は冷却等で制御することができる。

【 0 0 8 2 】

また、ゲル粉碎後の粒子状含水ゲルの質量平均粒子径（D50）（篩分級で規定）は、0.5～3mmが好ましく、0.6～2mmがより好ましく、0.8～1.5mmが更に好ましい。また、粒子径5mm以上の粗大粒子状含水ゲルの割合は、粒子状含水ゲル全体の10質量%以下が好ましく、5質量%以下がより好ましく、1質量%以下が更に好ましい。

10

【 0 0 8 3 】

本発明において、重合工程及びゲル粉碎工程は、重合時に含水ゲル状架橋重合体がゲル粉碎されるニーダー重合方法、連続ベルト重合で得られた含水ゲル状架橋重合体をゲル粉碎工程に供する方法のいずれでも実施することが出来る。

【 0 0 8 4 】

（ 2 - 4 ）乾燥工程

本工程は、上記重合工程等を経て得られる含水ゲルを乾燥して乾燥重合体を得る工程である。尚、上記重合工程が水溶液重合である場合、含水ゲルの乾燥前及び/又は乾燥後に、ゲル粉碎（細粒化）が行われる。また、乾燥工程で得られる乾燥重合体（凝集物）はそのまま粉碎工程に供給されてもよい。

20

【 0 0 8 5 】

本工程における乾燥方法としては、特に限定されず、種々の方法を採用することができる。具体的に乾燥方法としては、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、疎水性有機溶媒での共沸脱水乾燥、高温の水蒸気を用いた高湿乾燥等が挙げられ、これらの1種又は2種を併用することもできる。乾燥温度は100～300 が好ましく、150～250 がより好ましい。

30

【 0 0 8 6 】

また、乾燥時間としては、含水ゲルの表面積や含水率、乾燥機の種類等に依存するため、特に限定されないが、例えば、1分間～5時間が好ましく、5分～1時間がより好ましい。更に、乾燥減量（粉末又は粒子1gを180 で3時間乾燥した場合の乾燥前後の質量変化）から求められる樹脂固形分は、80質量%以上が好ましく、85～99質量%がより好ましく、90～98質量%が更に好ましい。

【 0 0 8 7 】

（ 2 - 5 ）粉碎・分級工程

本工程は、上記乾燥工程にて得られた乾燥重合体を、粉碎及び/又は分級する工程であり、好ましくは特定粒度の吸水性樹脂粉末を得る工程である。尚、上記（2-3）ゲル粉碎工程とは、粉碎対象物が乾燥工程を経ている点で異なる。また、粉碎工程後の吸水性樹脂を「粉碎物」と称することもある。

40

【 0 0 8 8 】

（ 粒度分布 ）

表面架橋前の吸水性樹脂粉末の質量平均粒子径（D50）は、得られる吸水性樹脂の吸水速度や通液性、加圧下吸収倍率等の観点から、200～600μmの範囲が好ましく、200～550μmの範囲がより好ましく、250～500μmの範囲が更に好ましく、350～450μmの範囲が特に好ましい。また、標準篩分級で規定される粒子径150μm未満の微粒子は少ない程よく、得られる吸水性樹脂の通液性等の観点から、該微粒子の含有量は0～5質量%が好ましく、0～3質量%がより好ましく、0～1質量%が更に

50

好ましい。

【0089】

更に、標準篩分級で規定される粒子径850 μm 以上の粗大粒子も少ない程よく、得られる吸水性樹脂の吸水速度等の観点から該粗大粒子の含有量は、0～5質量%が好ましく、0～3質量%がより好ましく、0～1質量%が更に好ましい。更に、710 μm 以上の大粒子の含有量は、0～20質量%が好ましく、0～10質量%がより好ましく、0～5質量%が更に好ましく、0～3質量%がより更に好ましく、0～1質量%が特に好ましい。

【0090】

また、粒子径の分布範囲は、好ましくは150 μm 以上、850 μm 未満、より好ましくは150 μm 以上、710 μm 未満の範囲において、得られる吸水性樹脂の吸水速度や通液性、加圧下吸収倍率等の面から、95質量%以上含まれるのが好ましく、98質量%以上含まれるのがより好ましく、99質量%以上含まれるのが更に好ましい(上限は100質量%)。

10

【0091】

吸水性樹脂粉末の質量平均粒子径又は粒子径(以下、単に「粒度」とも称する)を制御することは、重合工程、ゲル粉碎工程、又は乾燥工程後の粉碎・分級工程で行うことができるが、特に乾燥後の分級工程にて行うことが好ましい。また、上記粒度の測定は、JIS標準篩(Z8801-1(2000))を用いて、国際公開第2004/69915号やEDANA-ERT420.2-02で規定される方法に準じて行う。

20

【0092】

また、本発明における吸水性樹脂粉末の形状としては、球状やその凝集物でも、含水ゲル又は乾燥重合体に対して粉碎工程を経て得られた不定形破砕状でもよいが、得られる吸水性樹脂の吸水速度の観点から、不定形破砕状又はその造粒物が好ましい。

【0093】

本発明の課題をより解決するためには、上記粒度は、好ましくは表面架橋後、更に好ましくは最終製品である吸水剤にも適用される。

【0094】

(2-6) 微粉回収工程

本発明に係る製造方法において、乾燥工程後に分級工程(表面架橋工程後の第2分級工程を含む。以下同じ。)を含み、上記分級工程において、目開き150 μm の標準篩を通過した吸水性樹脂微粒子を分離した後、該吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を乾燥工程以前の工程に回収(再利用)することが好ましい。尚、上記分級工程にて除去される粗大粒子を、必要に応じて再粉碎してもよく、また、上記分級工程で除去される微粒子を、廃棄しても、他の用途に使用しても、本微粉回収工程に供してもよい。

30

【0095】

上記微粒子を除去することにより、得られる吸水性樹脂の通液性(例えばSFC)が向上し、更に本工程により、得られる吸水性樹脂の吸水速度(例えばFSR)を更に向上させることができる。

【0096】

即ち、本発明に係る製造方法において、微粉回収工程とは、乾燥工程及び必要により粉碎、分級工程にて発生する吸水性樹脂微粒子(特に粒子径150 μm 以下の粒子を70質量%以上含んだもの。以下、「微粉」と称することもある)を分離した後、そのままの状態、あるいは水和又は造粒して、乾燥工程以前に回収、好ましくは、重合工程、ゲル粉碎工程又は乾燥工程にて回収する工程を指す。

40

【0097】

微粉を回収することで、吸水性樹脂及び吸水剤の粒度を制御することができるとともに、本工程により得られる吸水性樹脂の吸水速度を更に向上することができる。

【0098】

回収する微粉としては表面架橋前の微粉でもよく、表面架橋後の微粉でもよい。微粉の

50

回収量は乾燥重合体の1～40質量%が好ましく、5～30質量%がより好ましい。

【0099】

本発明における好適な微粉回収方法は、重合前の単量体水溶液、重合中の含水ゲル又は乾燥工程における乾燥機に、吸水性樹脂微粉子又はその水和物や造粒物、必要により無機微粒子等を混合する方法である。尚、重合前の単量体水溶液における回収方法は国際公開第92/001008号、同第92/020723号に、重合中の含水ゲルにおける回収方法は国際公開第2007/074167号、同第2009/109563号、同第2009/153196号、同第2010/006937号に、また、乾燥工程（乾燥機）における回収方法は米国特許第6228930号等に、それぞれ例示されるが、本発明における微粉回収方法は、これらの微粉回収方法が好ましく適用される。

10

【0100】

（2-7）表面架橋剤添加工程

本工程は、表面架橋剤に供する表面架橋剤を含有する吸水性樹脂粉末を調製する工程である。一般に、表面架橋剤は、後述の有機表面架橋剤の添加や、吸水性樹脂粉末表面での単量体の重合、又は、過硫酸塩等のラジカル重合開始剤の添加及び加熱・紫外線照射等によって行われる。本発明における表面架橋剤添加工程では、上記分級工程にて得られる吸水性樹脂粉末、更には微粉回収工程を含む吸水性樹脂粉末に有機表面架橋剤を添加することが好ましい。また、後述する通液向上剤添加工程を同時に行ってもよい。

【0101】

（有機表面架橋剤）

本発明にて使用できる有機表面架橋剤としては、得られる吸水性樹脂粉末の物性の観点から、例えば、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物又はそのハロエポキシ化合物との縮合物、オキサゾリン化合物、（モノ）オキサゾリジノン化合物、（ジ）オキサゾリジノン化合物、（ポリ）オキサゾリジノン化合物、オキセタン化合物、アルキレンカーボネート化合物等が挙げられ、これらの中でも特に脱水高温反応が必要となる、多価アルコール化合物、アルキレンカーボネート化合物、オキサゾリジノン化合物等からなる脱水反応性架橋剤が好ましい。

20

【0102】

上記脱水反応性表面架橋剤とは、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末の官能基であるカルボキシル基と、表面架橋剤の官能基の水酸基又はアミノ基との脱水エステル化反応、あるいは脱水アミド化反応する表面架橋剤であり、アルキレンカーボネート化合物やオキサゾリジノン化合物のように環状架橋剤から水酸基やアミノ基を生成及び経由する表面架橋剤も脱水反応性表面架橋剤に分類される。

30

【0103】

上記有機表面架橋剤の具体例としては、（ジ）エチレングリコール、（トリ）エチレングリコール、（テトラ）エチレングリコール、（ポリ）エチレングリコール、（ジ）プロピレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、（ポリ）グリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ペンタエリスリトール、ソルビトール等のポリアルコール化合物；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ジ）グリセロ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、グリシドール等のエポキシ化合物；2-オキサゾリドン、N-ヒドロキシエチル-2-オキサゾリドン、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；1,3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,5-ジメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、1,3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,6-ジメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、1,3-ジオキサパン-2-オン等のアルキレ

40

50

ンカーボネート化合物；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、及び、その多価アミン付加物（例えばハーキュレス製カイメン；登録商標）； γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤；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、3-クロロメチル-3-メチルオキセタン、3-クロロメチル-3-エチルオキセタン、多価オキセタン化合物などのオキセタン化合物、2-イミダゾリジノン等の環状尿素化合物等が挙げられる。

【0104】

これらの中でも、有機表面架橋剤は、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、アルキレンカーボネート化合物から選択されることが好ましく、多価アルコール化合物から選択された化合物と、多価アルコール以外の有機表面架橋剤（エポキシ化合物、オキサゾリン化合物、アルキレンカーボネート化合物）から選択された化合物とを併用することがさらに好ましい。

【0105】

得られる吸水性樹脂粉末の物性がより高いという観点から、特に多価アルコールと多価アルコール以外（好ましくはエポキシ化合物又はアルキレンカーボネート、特にアルキレンカーボネート）とを併用することが好適である。好適な表面架橋方法としては、特許文献45（国際公開第2012/102406号パンフレット）及び特許文献46（国際公開第2012/102407号パンフレット）に記載の方法が適用される。

【0106】

有機表面架橋剤として、多価アルコール、アルキレンカーボネート、オキサゾリジノン化合物、オキセタン化合物、アミノアルコール化合物から複数の化合物を併用することが好ましく、特に多価アルコールと、アルキレンカーボネート、オキサゾリジノン化合物、オキセタン化合物から選ばれる環状化合物とを併用することがより好ましく、特許文献45、46に記載されているように、多価アルコールとアルキレンカーボネートとを併用すること更に好ましい。特許文献45、46の(2-8)、(2-9)、(3-3)~(3-9)に記載されている方法を本発明における表面架橋剤添加工程として適用することが特に好ましく、かかる記載は本願の記載とする。

【0107】

上記多価アルコールは、炭素数が2~8であり、好ましくは炭素数3~6であり、特に好ましくは炭素数3ないし4の多価アルコールである。具体的には、上記多価アルコールとして、例えば、ジオールが好ましく、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールが挙げられる。

【0108】

脱水反応性表面架橋剤として多価アルコールと多価アルコール以外の表面架橋剤とを併用する場合、その比率（質量比）は、多価アルコールの質量：多価アルコール以外の脱水反応性表面架橋剤の合計質量として表したときに、通常、1：9~9：1、好ましくは2：8~8：2、より好ましくは3：7~7：3、特に好ましくは5：5~7：3である。前記併用される多価アルコール以外の脱水反応性表面架橋剤は、前記環状化合物が好ましく、アルキレンカーボネートより好ましく、エチレンカーボネートが更に好ましい。

【0109】

本発明における多価アルコール化合物としては、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオールが好適に使用される。また、本発明におけるエポキシ化合物としてはポリグリシジル化合物が好適に使用される。本発明におけるオキサゾリン化合物としては、2-オキサゾリジノンが好適に使用され、本発明におけるアルキレンカーボネート化合物としては1,3-ジオキソラン-2-オンが好適に使用される。

【0110】

上記有機表面架橋剤を混合する溶媒の温度は、適宜決定されるが、温度が低すぎると溶

10

20

30

40

50

解度が低くなり過ぎ、粘度が高くなり過ぎるおそれがある。特に、後述の固体の非高分子有機化合物を表面架橋剤に、特にエチレンカーボネートを表面架橋剤として使用する場合、室温以上に加温（30～100 が好ましく、35～70 がより好ましく、40～65 が更に好ましい）した水を溶媒に使用することが好ましい。

【0111】

すなわち、非高分子有機化合物（特に固体の表面架橋剤、さらには固体の多価アルコールやアルキレンカーボネート等の環状化合物）と混合する他の化合物、特に水が加温されているのが好ましく、上述の温度範囲であることがより好ましい。

【0112】

アルキレンカーボネート化合物又は上記多価アルコール化合物、特に固体のアルキレンカーボネート化合物は、水と混合する前に予め加熱することが好ましい。加熱温度は、水添加後の表面架橋剤溶液の温度より高温であることが好ましい。具体的には、固体のアルキレンカーボネート化合物の場合は、多価アルコール、特に固体の多価アルコールも加熱溶解するのが好ましく、その温度は、30～100 が好ましく、35～70 がより好ましく、40～65 が更に好ましい。

【0113】

（混合比調整）

本発明における表面架橋剤溶液の混合調整比は、表面架橋剤溶液の濃度又は比率の微妙な振れに依存し、特に一日又は季節ごとの気温変化により表面架橋剤溶液の濃度や比率の微妙な振れが起こる場合がある。そのため、本発明における表面架橋剤溶液の混合は、好ましくは、質量流量計、特にコリオリ式質量流量計で流量を測定し、吸水性樹脂粉末に混合することが好ましい。

【0114】

運動している質量が運動方向に対して垂直の振動に遭遇すると、その質量の速さに応じたコリオリの力が発生する。コリオリ質量流量計は、この効果を正確に発生させるための共振する計測チューブを備えており、流体（＝質量）が計測チューブの中を移動すると、コリオリの力が発生する。出口と入口のセンサにより、計測チューブの振動位相のずれが検知され、マイクロ・プロセッサは、この情報を解析、使用して質量流量を算出する。さらに、コリオリ質量流量計は、計測チューブの共振周波数により流体密度の直接的な測定が可能であり、また、温度の影響を補正するために計測チューブの温度も測定する。この信号は、プロセスの温度に相当し、出力信号としても使用できる。コリオリ式質量流量計は、所定比率での表面架橋剤の調製だけでなく、調製後の表面架橋剤の吸水性樹脂への添加にも好適に使用される。

【0115】

（溶媒及び濃度）

上記有機表面架橋剤を用いる場合、上記有機表面架橋剤の使用量は、全添加処理での総量が、添加前の上記吸水性樹脂100質量部に対して、0.001～15質量部であることが好ましく、0.01～5質量部であることがさらに好ましい。

【0116】

有機表面架橋剤として、多価アルコール化合物及び多価アルコール以外の化合物から選択される化合物の2種類を用いる場合には、添加前の上記吸水性樹脂100質量部に対して、多価アルコール化合物の全添加処理での総量が0.001～10質量部であることが好ましく、0.01～5質量部であることがさらに好ましく、また、多価アルコール以外の化合物の全添加処理での総量が0.001～10質量部であることが好ましく、0.01～5質量部であることがさらに好ましい。

【0117】

表面架橋剤溶液は水を含むことが好ましい。つまり、表面架橋剤溶液は表面架橋剤水溶液であることが好ましい。該水の量は、添加処理前の上記吸水性樹脂100質量部に対する全添加処理の総量で、0.5～20質量部が好ましく、0.5～10質量部がより好ましい。尚、表面架橋剤の結晶水や水和水等も該水の量に含まれる。

【0118】

更に、表面架橋剤添加工程において親水性有機溶媒を使用してもよく、該親水性有機溶媒の量は、添加処理前の上記吸水性樹脂100質量部に対して、0質量部を超え10質量部以下が好ましく、0質量部を超え5質量部以下がより好ましい。該親水性有機溶媒としては、炭素数1～炭素数4、さらには炭素数2～炭素数3の一級アルコール、その他、アセトン等の炭素数4以下の低級ケトン等が挙げられる。上記親水性有機溶媒として、特に沸点が150未満、より好ましくは100未満の揮発性アルコール類は表面架橋処理時に揮発してしまうので残存物が残らず、より好ましい。

【0119】

上記親水性有機溶媒として、具体的には、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、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、メトキシ（ポリ）エチレングリコール等のエーテル類； γ -カプロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体等の多価アルコール類等が挙げられる。

【0120】

更に、吸水性樹脂粉末に表面架橋剤溶液を混合する際に、水不溶性微粒子や界面活性剤を、本発明の効果を妨げない範囲内で添加してもよい。具体的には、添加処理前の吸水性樹脂100質量部に対して、水不溶性微粒子や界面活性剤を、0質量部を超え10質量部以下、好ましくは0質量部を超え5質量部以下、より好ましくは0質量部を超え1質量部以下を共存させることができる。この際、本発明における界面活性剤等として、米国特許第7473739号等に開示されているものを使用することができる。

【0121】

上記表面架橋剤溶液中の表面架橋剤濃度は適宜決定される。全ての添加処理にて用いられるそれぞれの上記表面架橋剤溶液中の全表面架橋剤合計量で表すと、本発明における表面架橋剤溶液中の表面架橋剤濃度は、1～80質量%、さらには5～60質量%、10～40質量%、15～30質量%の水溶液とされる。なお、残余として、上記親水性有機溶媒やその他の成分を含んでいてもよい。

【0122】

上記表面架橋剤溶液の温度は、用いる表面架橋剤の溶解度又は該溶液の粘度等に基づいて適宜決定される。上記表面架橋剤溶液の温度は、-10～100が好ましく、5～70がより好ましく、10～65が更に好ましく、25～50が特に好ましい。上記表面架橋剤溶液の温度が高いと、表面架橋剤溶液と吸水性樹脂粉末との混合前又は反応前に、(1)上記表面架橋剤が環状表面架橋剤の場合、上記環状表面架橋剤が加水分解（例えば、エチレンカーボネートからエチレングリコールへの分解、オキサゾリジノンからエタノールアミンへの分解）したり、(2)上記表面架橋剤溶液に含まれる水や親水性有機溶媒が揮発するなどして混合性が低下したりすることがあるので好ましくない。また、上記表面架橋剤溶液の温度が低すぎると、(1)上記表面架橋剤溶液が凝固したり、(2)上記表面架橋剤が析出したりする恐れがある。

【0123】

(界面活性剤)

本発明におけるポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末は、界面活性剤を含んでいてもよく、本発明に係る製造方法に包含される何れかの工程にて界面活性剤を混合することが好ましい。

【0124】

本発明における吸水性樹脂粉末の表面を界面活性剤で被覆することで、高吸水速度及び高通液性の吸水性樹脂粉末を得ることができる。尚、本発明における界面活性剤としては特に限定されないが、国際公開第97/017397号や米国特許第6107358号に開示された界面活性剤、即ち、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン

10

20

30

40

50

性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。これらの界面活性剤は、アクリル酸（塩）系単量体や吸水性樹脂粉末との重合性又は反応性を有するものであってもよい。具体的な界面活性剤の化合物は、上記特許文献45, 46の(2-1)に記載した化合物が適用される。

【0125】

使用する界面活性剤の種類や使用量は適宜決定される。本発明における界面活性剤は、好ましくは米国特許第2006/204755号に記載されている表面張力の範囲で使用される。具体的には、本発明における界面活性剤の使用量は、吸水性樹脂に対して0~0.5重量部、さらには0.00001~0.1重量部、0.001~0.05重量部の範囲で使用される。上述した界面活性剤の中でも、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、又はシリコン系界面活性剤を用いることが好ましく、ノニオン性界面活性剤又はシリコン系界面活性剤を用いることが更に好ましい。

10

【0126】

（表面架橋剤溶液と酸又は塩基との併用）

上記表面架橋剤溶液は、表面架橋剤の反応や均一な混合を促進するため、上記有機表面架橋剤、上記親水性有機溶媒、上記界面活性剤及び上記水不溶性微粒子の他に、酸又は塩基を含んでいてもよい。

【0127】

上記酸又は塩基として、有機酸又はその塩、無機酸又はその塩、無機塩基を使用することができる。上記酸又は塩基の量は、上記表面架橋剤溶液の添加処理前の上記吸水性樹脂100質量部に対して0~10質量部、より好ましくは0.001~5質量部、更に好ましくは0.01~3質量部で適宜使用される。上記有機酸としては、炭素数が1~6、より好ましくは2~4の水溶性有機酸、水溶性飽和有機酸、ヒドロキシル基含有の飽和有機酸が挙げられ、特にヒドロキシル基含有の飽和有機酸が好ましい。

20

【0128】

上記酸又は塩基の他の例としては、非架橋性の水溶性無機塩基類（好ましくは、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アルカリ金属水酸化物、及び、アンモニアあるいはその水酸化物）や、非還元性アルカリ金属塩pH緩衝剤（好ましくは炭酸水素塩、リン酸二水素塩、リン酸水素塩等）などが挙げられる。

【0129】

（表面架橋剤溶液の添加方法）

添加処理により、上記表面架橋剤を吸水性樹脂粉末に添加する。該添加処理の方法は特に限定されず、例えば、(1)吸水性樹脂を親水性有機溶媒に浸漬し、表面架橋剤を吸水性樹脂に吸着させる方法、(2)吸水性樹脂に直接、表面架橋剤溶液を噴霧若しくは滴下して混合する方法等が挙げられる。所定量の表面架橋剤を吸水性樹脂に均一に添加する観点から、(2)の方法が好ましい。更に、該添加処理中は、表面架橋剤を均一に添加するために、吸水性樹脂を攪拌しながら行うことが好ましく、更に表面架橋剤を噴霧することが好ましい。

30

【0130】

添加処理において、組成の異なる2種類以上の上記表面架橋剤を用いる場合、例えば異なる噴霧ノズルを用いて同時に添加しても良いが、均一に添加する観点から単一組成の表面架橋剤を調整した後に添加することが好ましい。また、表面架橋剤が単一組成であれば、添加処理装置の大きさや処理量及び噴霧ノズルの噴霧角等を勘案して、複数の噴霧ノズルを用いても良い。

40

【0131】

上記添加処理に用いられる装置（以下、「混合装置」と称することもある）としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクレーパー型混合機、流動型炉、ロータリーディスク混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクレーパー型押出機、タービュラザー、プロシエアミキサー等が好適である。さらに、商業生産等の大規模生産においては、上記混

50

合装置は、連続混合できる装置が好ましい。また、各々の添加処理は、同じ装置を用いても良いし、異なる装置を用いても良い。

【0132】

本工程に供される吸水性樹脂粉末は、加熱・保温されていることが好ましく、上記吸水性樹脂粉末の温度は、好ましくは30～100、より好ましくは35～80、更に好ましくは40～70の範囲である。上記吸水性樹脂粉末の温度が低い場合、表面架橋剤の析出や吸水性樹脂の吸湿などにより、表面処理が不十分或いは不均一になる等のおそれがある。また上記吸水性樹脂粉末の温度が過度に高い場合、特に表面架橋剤溶液が表面架橋剤水溶液であって水の沸点を超える温度の場合、表面架橋剤水溶液中の水が蒸発する等により、表面架橋剤の析出などが起こる恐れがある。さらに、本工程を経て得られた上記表面架橋剤溶液と吸水性樹脂粉末との混合物の温度は、好ましくは30～100、より好ましくは30～90、さらに好ましくは30～80の範囲である。上記混合物の温度が上記範囲であることにより、添加した表面架橋剤が後段の表面架橋工程で有効に反応し、かつ、適度な流動性を保つことができるという効果を奏する。

10

【0133】

(2-8) 表面架橋工程

本工程は、吸水性樹脂粉末の加圧下吸収倍率や通液性を向上させるために、吸水性樹脂粉末の表面又は表面近傍を架橋処理するために加熱処理を行う工程である。本工程は、上記表面架橋剤添加工程と同時に実施する、又は上記表面架橋剤添加工程の後に実施することができ、品質安定化の観点から上記表面架橋剤添加工程の後に実施することが好ましい。本発明に係る製造方法において、本工程の実施は一回でもよく、同じ条件又は別の条件で複数回行ってよい。ただし、少なくとも1回は、特定の露点に制御された雰囲気下で本工程を行うことで、本発明に係る吸水剤を得ることが出来る。

20

【0134】

(加熱装置)

本発明にて用いられる加熱装置としては、公知の乾燥機又は加熱炉に所定の雰囲気とするための気体排出機構及び/又は気体供給機構を具備せしめた連続式又は回分式(バッチ式)加熱装置が挙げられ、連続式加熱装置が好ましい。

【0135】

該加熱装置の加熱方式としては、伝導伝熱型、輻射伝熱型、熱風伝熱型、誘電加熱型が好適である。加熱方式として好ましくは、伝導伝熱及び/又は熱風伝熱型の加熱方式であり、より好ましくは伝導伝熱型の方式である。

30

【0136】

該加熱装置の制御温度は、吸水性樹脂を後述する温度に加熱することが出来ればよく、表面架橋工程の最初から最後まで一定の温度である必要はない。但し、部分的な過加熱などを防ぐため、加熱装置の温度は、100～300であることが好ましく、120～280であることがより好ましく、150～250であることが更に好ましく、170～230であることが特に好ましい。

【0137】

また、加熱の効率を高め、均一な加熱処理を行うために、被加熱物を連続で攪拌及び/又は流動させる機構を備えている装置が好ましい。攪拌及び/又は流動させる方式としては、溝型攪拌式、スクリュウ型、回転型、円盤型、捏和型、流動槽式等が好ましく、攪拌翼(パドル)による攪拌方式や回転レトルト炉のような伝熱面自体の運動による攪拌方式がより好ましい。尚、該攪拌及び/又は流動機構は、均一な加熱処理を行うことを目的としているため、処理量が少ない場合、例えば、被乾燥物の厚みが1cmに満たないような場合には用いなくても構わない。

40

【0138】

該加熱装置は、被加熱物から発生する蒸気を排出するための気体排出機構を備え、該機構の調整、例えば排出量により加熱部(加熱装置内部)の雰囲気露点及び温度を制御することも出来る。尚、該加熱部は、ヒーターや誘電コイル等のいわゆる熱源ではなく、被

50

加熱物を昇温させるための場所である。

【0139】

上記排出機構は、単なる排気口だけでなく加熱処理物の出口から気体が排出される場合には該出口も排出機構に該当する。更に、上記排出機構は、ブロー等を用いて排出される気体量や圧力を調整することが好ましい。また、上記加熱装置において排気の箇所は1箇所に限らず、上記加熱装置の大きさと露点及び温度の調整状態とを勘案して複数設けることが出来る。

【0140】

該加熱装置は、気体供給機構を備え、該機構の調整、例えば供給量により加熱部の雰囲気露点及び温度を制御することも出来る。

10

【0141】

上記雰囲気の温度の調整を、上記加熱装置の加熱部位であって被加熱物である吸水性樹脂が無い部分を用いて行うことも出来る。この場合には、金属又はセラミック製のリング状物や網状物等の充填物を用いて供給する気体（供給気体）の加熱効率を高めることができる。

【0142】

下記に示す雰囲気温度及び露点の安定性から、上記加熱部において気流を一定方向に制御することが好ましい。特に、連続処理できる装置を用いる場合、気流の方向は、被加熱物の投入口から排出口への流れに対して、鉛直方向ないし水平方向が好ましく、水平方向がより好ましく、向流及びノ又は併流が更に好ましく、併流が特に好ましい。尚、一定方向とは、あらゆる点において同一の方向を意味するのではなく、マクロ的観点からの物質の流れの方向が変動しないことを意味している。例えば、攪拌等による気流の部分的及びノ又は一時的な乱流状態や渦流状態は、本発明における気流の制御の対象外である。一方、上記投入口からの吸気と上記排出口からの排気の状態が、加熱処理の途中で上記投入口からの排気と上記排出口からの吸気の状態に変わった場合を、一定方向ではないという。

20

【0143】

大型の加熱装置で、複数の気体排出口や複数の気体供給口を備えている場合、特に連続処理形式の加熱装置を用いる場合には、個々の点において経時的に気流の方向が変動しなければ、例えば、向流の点と併流の点とが加熱部内に共存していても構わない。

30

【0144】

上記気流の流量は、特に連続生産では装置サイズによって変わるため装置内の雰囲気温度や露点を所定の範囲に制御できる量を用いれば特に制限されないが、少なくとも $0 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ を超え、 $10000 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ 以下であることが好ましく、少なくとも $0 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ を超え、 $5000 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ 以下であることがより好ましく、少なくとも $0 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ を超え、 $3000 \text{ Nm}^3 / \text{hr}$ であることがさらに好ましい。また、処理される吸水性樹脂粉末の量に対する比率では、 $3000 \text{ Nm}^3 / \text{ton}$ 以下であることが好ましく、 $1000 \text{ Nm}^3 / \text{ton}$ 以下であることがさらに好ましい。尚、 Nm^3 とは、標準状態（0、1気圧）に換算した気体の体積であり、0、1気圧の条件下で存在する気体の体積ではない。

40

【0145】

上記流量及び上記比率は、排出された気体の合計流量、該流量と装置に投入された加熱処理前の吸水性樹脂の重量とによって規定される値である。尚、装置の運転開始時及び運転終了時等の連続生産における定常状態で無い場合には上記比率を外れることがある。

【0146】

上記供給気体は、適宜減圧されても加圧されてもよく、適宜加熱されても冷却されてもよい。上記供給気体は、通常、室温付近（例えば、0～50）の空気が実質常圧（ 101.3 kPa （1気圧） $\pm 10\%$ 、好ましくは $\pm 5\%$ 、より好ましくは $\pm 1\%$ ）で供給されればよい。

【0147】

50

上記加熱部の気体の圧力は常圧（ 101.3 kPa （ 1 気圧））からわずかに減圧になっていることが好ましい。その範囲としては大気圧に対して差圧が $0 \sim -10 \text{ kPa}$ であることが好ましく、 $0 \sim -5 \text{ kPa}$ であることがより好ましく、 $0 \sim -2 \text{ kPa}$ であることがさらに好ましい。

【0148】

工業的連続生産を行う際には、上記の機構を備えた回分処理方式や連続処理方式の加熱装置を用いることが出来る。

【0149】

上記回分式（バッチ式）加熱装置の場合には、被加熱物を実質的に均等に分配した1枚又は複数のトレー等に静置する方法や、単槽又は複数の槽に被加熱物を充填して攪拌翼等で攪拌しながら加熱する方法、流動槽に被加熱物を充填して攪拌翼等で攪拌しながら加熱する方法等が用いられる。また上記連続処理方式の場合には、ベルトや複数のトレーに被加熱物を実質的に均等に分配して移送する方式や、攪拌翼やスクリュウ等で攪拌しながら移送する方式や、加熱面の傾斜により移送する方式などが用いられる。

10

【0150】

本発明における加熱装置は、具体的には、連続攪拌機構を備えた加圧水蒸気（高压スチーム）を熱源とする伝導伝熱式加熱装置であることが好ましい。さらに、連続生産を効率よく行うためには、被加熱物が排出口方向へ自然流下しうるような傾斜（水平面を基準とし下方に 0 度超）を有している加熱装置であることが好ましい。加熱装置の傾斜は、下向きの傾斜角が大きすぎると加熱時間にムラができる恐れがあるので、水平面に対して 0 を超えて 20 度以下であることが好ましく、 0 を超えて 10 度以下であることがさらに好ましい。

20

【0151】

尚、加熱処理の前後の両方で添加処理を行う場合には、上記添加処理と同一の装置を用いて、あるいは異なる装置を用いて添加処理を行っても良い。特に連続式の生産装置を用いる場合には、加熱前の添加処理と加熱処理とを同じ装置を用いて、加熱後の添加処理は別装置を用いるのが、生産効率上、好ましい。

【0152】

また、上述した加熱、攪拌、気体排出、気体供給のそれぞれの方式において同一又は異なる方式を組み合わせた複数の加熱装置を用いることも出来る。

30

【0153】

後述する雰囲気露点及び温度の制御には、加熱装置の壁面又は吸水性樹脂からの伝熱や、加熱装置中の吸水性樹脂から発生する水蒸気による露点の上昇を考慮して、上述した気体の排出量や、供給気体の温度、流量、露点等を適宜、制御すればよい。

【0154】

（雰囲気露点及び温度）

本工程における雰囲気露点及び温度とは、上記加熱装置の加熱部中の被加熱物の上部空間に存在する気体の雰囲気露点及び温度を意味する。

【0155】

上記露点を調整する方法として、上記供給気体として蒸気、ドライエア、窒素、ヘリウム、アルゴン、乾燥空気を利用する方法と本工程の加熱により吸水性樹脂粉末に含まれる水から発生した水蒸気を利用する方法が挙げられる。具体的な露点を調整する方法は、上記加熱装置に露点を測定する機器を設け、必要に応じて上記の気体を投入し調整する方法や、上記気体排出ガスの流量や圧力を変更すること等により調整する方法が挙げられる。本発明では、必要に応じて複数の方法を適宜組み合わせてもよい。

40

【0156】

上記雰囲気露点の温度は、上記加熱部での結露防止のため、上記露点以上の温度であることが好ましい。具体的な雰囲気露点の温度は $100 \sim 300$ 、より好ましくは $100 \sim 250$ 、更に好ましくは $100 \sim 230$ の範囲である。尚、露点は、 45 未満であり、下限は -30 以上が好ましく、 -10 以上であることがより好ましく、 0 以上である

50

ことが更に好ましい。

【0157】

上記雰囲気露点や温度は、加熱部内の位置や処理時間の経過に伴い変化するが、装置内において一定範囲（それぞれ上記範囲を超えず、変化の幅が20以内であることが好ましく、10以内であることがより好ましく、5以内であることが更に好ましく、2以内であることが特に好ましい変化の幅である）に制御されていると特に好ましい。

【0158】

上記温度及び露点は、上記加熱部で加熱されている吸水性樹脂粉末の鉛直上方の上記雰囲気露点の測定値であり、用いる装置により鉛直方向で測定露点の温度が異なる場合には、最も高い露点がかかる露点である。尚、加熱処理の工程中（例えば、連続処理方式においては上記加熱部へ投入された直後及び/又は加熱部から排出される直前）には、上記範囲を外れることがある。本発明の効果を十分に得るためには、加熱部の吸水性樹脂粉末温度が初めて170になった時点以後、より好ましくは150になった時点以後、更に好ましくは130になった時点以後、特に好ましくは100になった時点以後で、上記露点の雰囲気になっていれば良い。

【0159】

尚、上述した気体の流量の範囲であれば、上記装置の気体排出機構内の適当な測定点における露点及び温度を、本発明における雰囲気露点及び温度としてもよい。具体的には、上記加熱部から該測定点まで、他の気体との混合がなく、ガス洗浄装置等による処理が行われず、加熱器や冷却器等を用いた強制的な温度変化処理が行われず、更に上記加熱部から該測定点までの排出気体の到達時間が1秒以内であればよい。

【0160】

上記表面架橋工程の加熱処理は、該工程における被加熱物である吸水性樹脂粉末の最高温度が雰囲気露点の露点よりも高くなればよく、該温度が175～300であることが好ましく、175～250であることがより好ましく、180～230であることが特に好ましい。該温度が175未満の場合、表面架橋のための共有結合の形成が不十分なおそれがあり、該温度が300を超える場合、得られる吸水性樹脂が劣化する恐れがある。また、上記加熱処理の時間は、上記温度の条件を満たせば特に制限されないが、通常1～120分間であり、5～60分間が好ましい。

【0161】

また、必要に応じて加熱装置から取り出した吸水性樹脂を、過度の架橋反応の抑制や後工程での取り扱い性向上を目的として、好ましくは100未満、さらには0～95、40～90に冷却してもよい。

【0162】

(2-9) 添加剤の添加工程

本発明に係る製造方法では、添加剤（通液向上剤）、特に水不溶性微粒子化合物及び多価カチオン性化合物から選ばれる添加剤を添加することを必須にする。上記水不溶性微粒子化合物及び多価カチオン性化合物から選ばれる添加剤の添加工程は、上記表面架橋剤添加工程と同時に実施してもよく、上記表面架橋工程後に実施してもよい。

【0163】

上記表面架橋剤添加工程と同時に実施するとは、上記添加剤は上記表面架橋剤又は上記表面架橋剤溶液に混合してからの添加、上記表面架橋剤又は上記表面架橋剤溶液とは混合せずに同時に添加、上記表面架橋剤添加工程の前段階での添加、の何れかであり、複数の組合せでも該当する。

【0164】

上記表面架橋剤添加工程及び上記添加剤の添加工程をそれぞれ複数回実施する場合には、最後の表面架橋剤添加工程が最後の添加剤の添加工程よりも後でなければより好ましく、最初の添加剤の添加工程が最初の表面架橋剤添加工程の前に実施されなければより好ましい。尚、1回しか添加しない場合には、該添加工程が最初の添加工程であり最後の添加工程となる。

10

20

30

40

50

【0165】

例えば、表面架橋剤添加工程後に添加剤の添加工程を実施する、表面架橋剤添加工程と添加剤の添加工程を同時に実施する、両工程を同時に実施した後に更に添加剤の添加工程を実施する、等の形態が例示される。

【0166】

上記添加剤の添加工程は、最初の表面架橋剤添加工程よりも前に実施されなければよく、少なくとも上記表面架橋剤添加工程を1回実施した後に少なくとも本工程を1回実施するのが好ましく、全ての表面架橋剤添加工程後に1回実施するのがより好ましい。

【0167】

本発明で、水不溶性微粒子化合物及びカチオン性化合物から選ばれる添加剤を使用するが、好ましくは、通液向上剤やAnti-Caking剤、特に通液向上剤として効果を発揮するように使用するため、以下、代表的な作用をもって本発明では、上記ないし下記添加剤を通液向上剤と総称して呼ぶこともある。

【0168】

(通液向上剤)

本発明における通液向上剤は、不溶性微粒子化合物及び多価カチオン性化合物から選択される添加剤、又は通液向上剤を未使用の場合に比べてSFCないし自由膨潤GBPを向上(好ましくは下記範囲でのSFC向上)させる添加剤をさす。なお、GBPはWO2004/096304で規定されている。

【0169】

本発明における水不溶性微粒子化合物及びカチオン性化合物は、吸水性樹脂の表面で立体的スペーサーないし静電的スペーサーとして作用し、得られる吸水剤に対して“通液向上(例えば、未使用に比べて後述のSFCで 1×10^{-7} 以上、さらには 10×10^{-7} 以上の向上)”、“Anti-Caking性向上(例えば後述の吸湿時のブロッキング性が1%以上、さらには5%以上の向上)”、“ゲル強度向上”、“自由膨潤倍率FSC向上(例えばERT440.2-02規定でFSCが0.5g/g、さらには1g/g以上向上)”、その他、添加剤によっては、“消臭・抗菌”、“残存表面架橋剤の低減”などの作用をなすことができるが、本発明において、その効果や使用目的は特に問わない。

【0170】

本発明に係る製造方法において必須に添加される添加剤ないし通液向上剤は、水不溶性無機微粒子、多価カチオン性化合物(カチオン性高分子化合物又は水溶性多価金属カチオン含有化合物)から選択されることが好ましい。本明細書中にて「水溶性」化合物とは、25の水100gに対して1g以上、さらには5g以上溶解する化合物をいい、「水不溶性」化合物とは、25の水100gに対して1g未満、さらには0.5g未満、0.1g未満しか溶解しない化合物をさす。

【0171】

(無機微粒子)

上記無機微粒子としては、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、タルク、金属リン酸塩(例えばリン酸カルシウム、リン酸バリウム、リン酸アルミニウム)、金属硼酸塩(例えばホウ酸チタン、ホウ酸アルミニウム、ホウ酸鉄、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸マンガン、及びホウ酸カルシウム)、珪酸またはその塩、粘土、珪藻土、ゼオライト、ベントナイト、カオリン、ハイドロタルサイト、活性白土等の水不溶性微粒子状無機粉体、乳酸カルシウム、乳酸アルミニウム、金属石鹼(長鎖脂肪酸の多価金属塩)等の有機微粉末が挙げられる。上記無機微粒子は、体積平均粒子径は10 μ m以下が好ましく、1 μ m以下がより好ましい。

【0172】

上記無機微粒子は、粉体で吸水性樹脂に混合してもよいし、水分散体(スラリー、例えばコロイダルシリカ)で吸水性樹脂に混合してもよく、表面架橋剤やその水溶液に分散させて吸水性樹脂に混合してもよい。

【0173】

10

20

30

40

50

(カチオン性高分子化合物)

カチオン性高分子化合物は、特に限定されないが、米国特許5382610号、同7098284号、WO2009/110645号、WO2009/041731号、WO2009/041727号に記載のカチオン性高分子化合物が好適に使用できる。本発明におけるカチオン性高分子化合物は、上記文献に記載されている中でも、ポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン、ジメチルアミン/アンモニア/エピクロロヒドリンの縮合物が好ましい。

【0174】

上記カチオン性高分子化合物の分子量は、重量平均分子量1000~5000000が好ましく、2000~1000000がより好ましく、10000~500000がさらに好ましい。

10

【0175】

上記カチオン性高分子化合物は、混合を容易にする観点から水溶性であることが好ましい。ここで、水溶性とは、25℃の水100gに対して1g以上溶解することをいう。

【0176】

上記カチオン性高分子化合物は吸水性樹脂に直接混合してもよいし、溶液、特に水溶液で混合してもよく、表面架橋剤やその水溶液に溶解させて混合してもよい。

【0177】

(水溶性多価金属カチオン含有化合物)

上記水溶性多価金属カチオン含有化合物は、2価以上、好ましく3価以上の、金属カチオンを含有する化合物を指す。該3価以上の金属カチオンとしては、アルミニウム、ジルコニウム、チタニウムが例示され、これらの中でもアルミニウムが好ましい。該多価金属カチオン含有化合物としては、無機系表面架橋剤である硫酸アルミニウム、塩化アルミニウム、塩化酸化ジルコニウム、炭酸ジルコニウムアンモニウム、炭酸ジルコニウムカリウム、炭酸ジルコニウムカリウム、硫酸ジルコニウム、酢酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウムなどの多価金属の無機塩、酢酸アルミニウム、乳酸アルミニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、チタントリエタノールアミネート、チタンラクテートなどの多価金属の有機塩等の多価金属化合物等が挙げられる。中でも、多価金属カチオンとしてアルミニウムを含有する化合物であることが好ましい。

20

【0178】

これらは吸水性樹脂に粉体として直接混合してもよいし、溶液又は分散液でもよく、特に水溶液で混合してもよく、表面架橋剤やその水溶液に溶解させて混合してもよい。

30

【0179】

水不溶性微粒子化合物及び多価カチオン性化合物から選ばれる添加剤ないし通液向上剤の量としては、添加される吸水性樹脂100質量部に対して0.001~5質量部であることが好ましく、0.01~2質量部であることがより好ましく、0.01~1質量部であることがさらに好ましい。尚、水溶性多価金属カチオン含有化合物の場合には、多価金属カチオン量に換算した値である。

【0180】

本発明に係る製造方法において、水溶性多価金属カチオン含有化合物を複数回添加してもよい。例えば水溶性多価金属カチオン含有化合物を2回添加する場合、その添加する比率(1回目/2回目)としては1/99~99/1、好ましくは10/90~90/10の範囲に規定される。上記の範囲を超えると、極めて1回での添加と同じ状況に近くなり複数回添加の効果が乏しくなるため好ましくない。

40

【0181】

なお、カチオン性高分子化合物等の非金属性イオン架橋剤は、上述した混合時に粘着性を発現することがあるため、最後の加熱処理後に添加することが好ましい。

【0182】

水溶性多価金属カチオン含有化合物を混合する際に溶媒を使用する場合、水ないし架橋剤水溶液が好ましく、必要により水には親水性有機溶媒(アルコールないしポリグリコー

50

ル)や界面活性剤を併用して分散性や溶解性や混合性を向上させてもよい。使用する水の量は、添加剤の種類や添加方法で適宜決定されるが、例えば、吸水性樹脂100質量部に対して0質量部(乾式混合)~50質量部、さらには0.1~10質量部、0.5~5質量部である。

【0183】

さらに上記以外の通液向上剤としては、国際公開2009/093708号パンフレット記載の水溶性ポリシロキサンや、国際公開2008/108343号パンフレット記載の1~3級アミン化合物なども好ましく使用される。

【0184】

(その他の添加剤添加工程)

本工程は表面架橋吸水性樹脂に種々の機能を付与するために、その他の添加剤を添加する工程であり、一つ又は複数の工程から構成される。上記添加剤としては、上述した通液向上剤、消臭剤、香料、抗菌剤、発泡剤、キレート剤、界面活性剤、着色防止剤、顔料、染料、肥料、酸化剤、還元剤等の添加物を含有し、機能を付与あるいは高めたものであってもよい。

【0185】

これら添加物の使用割合は表面架橋吸水性樹脂粒子10質量%未満、好ましくは5質量%未満、より好ましくは1質量%未満である。また、これらの添加剤は、上記表面架橋工程と同時に添加しても別途添加してもよい。

【0186】

(3) ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂粉末の物性

(3-1) AAP(加圧下吸収倍率)

上記重合後の表面架橋を達成する手段の一例として、4.8kPaの加圧下での0.9重量%の塩化ナトリウム水溶液に対する吸収倍率(AAP)が15(g/g)以上、好ましくは17(g/g)以上、より好ましくは19(g/g)以上を示す吸水性樹脂粉末である。なお、吸水性樹脂粉末のAAPは高いほど好ましいが、他の物性(例えばSFC)とのバランスの観点から、吸水性樹脂粉末のAAPは、好ましくは、上限40(g/g)以下、より好ましくは35(g/g)以下、更に好ましくは30(g/g)以下である。なお、吸水性樹脂粉末のAAPは、表面架橋、CRC及び通液向上剤により制御できる。

【0187】

(3-2) CRC(無加圧下吸収倍率)

本発明における吸水性樹脂粉末は、無加圧下吸収倍率(CRC)が20(g/g)以上、好ましくは23(g/g)以上、より好ましくは25(g/g)以上を示す吸水性樹脂粉末である。無加圧下吸収倍率が低いとおむつ等の衛生材料に使用する場合の効率が悪くなるおそれがある。なお、吸水性樹脂粉末のCRCは高いほど好ましいが、他の物性(例えばSFC)とのバランスの観点から、吸水性樹脂粉末のCRCは、好ましくは、上限60(g/g)以下、より好ましくは50(g/g)以下、更に好ましくは35(g/g)以下である。吸水性樹脂粉末のCRCは、重合時ないし表面架橋での架橋密度で制御できる。

【0188】

(3-3) SFC(生理食塩水流れ誘導性)

上記重合及びその粒度制御した表面架橋を達成する手段の一例として、加圧下での溶液の通液特性を示す0.69重量%生理食塩水流れ誘導性(SFC)が10($\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g}$)以上、より好ましくは15($\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g}$)以上、より好ましくは30($\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g}$)以上を示す吸水性樹脂粉末である。

【0189】

上記生理食塩水流れ誘導性(SFC)は衛生材料中の吸水性樹脂組成物の含有率(wt%)にもよるが、吸水性樹脂組成物が高含有率になる程より高い生理食塩水流れ誘導性(SFC)が必要となる。なお、SFCも他の物性(例えばCRC)とのバランスの観点か

10

20

30

40

50

ら、好ましくは、上限 $1000 (\times 10^{-7} \text{ cm}^3 \cdot \text{sec} / \text{g})$ 以下程度とされる。SFCは上記粒度とCRCや重合時ないし表面架橋での架橋密度（特に表面架橋）で制御できる。

【0190】

(3-4) Extr.

本発明で得られる吸水性樹脂や吸水剤のExtr.（水可溶分）は、5～20質量%が好ましく、5～18質量%がより好ましく、5～15質量%がさらに好ましい。上記Extr.が20質量%を超える場合、得られる吸水性樹脂あるいは吸水剤のゲル強度が弱く、液透過性に劣ったものとなるおそれがある。また、吸水性樹脂をおむつなどの吸水体に使用すると、吸水体に圧力が加わった際の液の戻り（リウエット）が少ない吸水性樹脂を得ることができないおそれがある。

10

【0191】

なお、Extr.は、上述した内部架橋剤等で適宜制御することができる。しかし、Extr.が5質量%未満の吸水性樹脂あるいは吸水剤は、得るために多量の内部架橋剤を使用する必要があり、コストアップや（検出限界を超える）残存架橋剤の発生に加え、上記CRCを著しく低下させるため、好ましくない。

【0192】

(3-5) 粒度及び機能付与のための添加剤

本発明で得られる吸水性樹脂や吸水剤の粒径や粒度分布は、特に制限は無いが、最後の表面後架橋剤を添加・混合した後に整粒し、1mm未満の粒子、さらに下記の粒径の吸水性樹脂や吸水剤を得ることが好ましい。1mm以上の粒子、特に $850 \mu\text{m}$ 以上の粒子を多く含む場合、該粗大粒子が特に薄型の衛生材料・吸収性物品に用いる際に、装着者への不快感をもたらすばかりでなく、吸収性物品を構成する水不透過性材料、所謂バックシートを擦過傷により破損し、実使用において、尿などの漏洩を招く恐れがあるため好ましくない。よって、 $850 \mu\text{m}$ 以上の粒子は少ない方が好ましく、 $850 \mu\text{m}$ 以上の粒子が0～5質量であることが好ましく、0～3質量%がより好ましく、0～1質量%が更に好ましく、実質的に含まないことが特に好ましい。更に、 $710 \mu\text{m}$ 以上の大粒子の含有量は、0～20質量%が好ましく、0～10質量%がより好ましく、0～5質量%が更に好ましく、0～3質量%がより更に好ましく、0～1質量%が特に好ましい。

20

【0193】

一方、微粒子側は、粒子径 $150 \mu\text{m}$ 未満の粒子の割合は0～3質量%であることが好ましく、0～2質量%であることがより好ましく、0～1.5質量%であることがさらに好ましい。

30

【0194】

更に、上記の範囲を維持しながら、 $150 \mu\text{m}$ 以上、 $850 \mu\text{m}$ 未満の、より好ましくは $150 \mu\text{m}$ 以上、 $710 \mu\text{m}$ 未満の範囲内の粒子が、95質量%以上含まれるのが好ましく、98質量%以上含まれるのがより好ましく、99質量%以上含まれるのが更に好ましく、実質的に全量が該範囲内に含まれるのが最も好ましい。

【0195】

また、本発明で上記工程を経て最終製品として得られる吸水剤は、吸水性樹脂粒子の標準篩分級で規定される質量平均粒子径が $200 \mu\text{m}$ 以上、 $600 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、性能を向上させるために $550 \sim 200 \mu\text{m}$ の範囲であることがより好ましく、 $500 \sim 250 \mu\text{m}$ の範囲であることがさらに好ましく、 $450 \sim 350 \mu\text{m}$ の範囲であることが最も好ましい。また、粒径が 300 ミクロン未満の粒子の比率が10質量%以上であることが好ましく、10～50質量%の範囲であることがより好ましく、10～30質量%の範囲であることがさらに好ましい。

40

【0196】

粒度は粉碎や分級（表面架橋前、さらには表面架橋後）、造粒などで適宜制御できる。

【0197】

これらの範囲を逸脱した場合には、所望の吸収倍率を維持した上で優れた通液性を有す

50

るバランスの良い吸水性樹脂を得ることができないおそれがある。特に、粒子径150 μ m未満の粒子は、通液性を低下させるだけでなく、吸水性樹脂を原料として用いる吸収性物品の製造作業環境において、発塵などによる悪影響を及ぼす恐れがあるため、できるだけ少ない方が好ましい。

【0198】

また、本発明に係る吸水剤は、表面架橋吸水性樹脂粒子の他に、好ましくは、通液向上剤ないし水不溶性微粒子化合物及びカチオン性化合物から選ばれる添加剤を含み、その他、消臭剤、香料、抗菌剤、発泡剤、キレート剤、界面活性剤、着色防止剤、顔料、染料、肥料、酸化剤、還元剤等の添加物を含有し、機能を付与あるいは高めたものであってもよい。これら添加物の使用割合は、吸水性樹脂粒子及び水溶性多価金属塩粒子の合計量に対して10質量%未満、好ましくは5質量%未満、より好ましくは1質量%未満である。

10

【0199】

〔4〕粒子状吸水剤の用途等

本発明における吸水性樹脂は、紙おむつ、生理用ナプキン、失禁パッド、医療用パッド等の衛生材料に使用される。本発明における吸水性樹脂を衛生材料に用いる場合、当該衛生材料は、(a)着用者の体に隣接して配置される液体透過性のトップシート、(b)着用者の身体から遠くに、着用者の衣類に隣接して配置される、液体に対して不透過性のバックシート、及びトップシートとバックシートの間に配置された吸水体を含んでなる構成で使用されることが好ましい。上記吸水体は二層以上であっても良いし、パルプ層などとともに用いても良い。

20

【0200】

本発明における吸水性樹脂を衛生材料に用いる場合、吸液したゲルが所謂ゲルブロッキングを起こし難く、ゲル粒子間の空隙がゲル同士の密着によって塞がることもないので、オムツなどの吸収体中に高濃度で使用した場合においても、2度目以降の尿や体液が吸収体表面で行き場を失うことなく吸収体の内部に拡散することが出来、内部の吸水性樹脂に尿や体液を分配することができる。

【実施例】

【0201】

以下、実施例、比較例及び参考例に従って発明を説明するが、本発明はこれらの実施例等によって限定されて解釈させるものではない。本発明の特許請求の範囲や実施例に記載の諸物性は、(5-7)吸湿ブロッキング率を除いて、室温(23 \pm 2)、湿度50 \pm 10RH%の条件下にて算出した。また、本発明の特許請求の範囲や実施例に記載の諸物性を、以下の測定法(5-1)~(5-8)に従って求めた。尚、特に断りのない限り、各実施例での各工程は実質常圧(大気圧の5%以内、更に好ましくは1%以内)にて行い、同一工程では意図的な加圧又は減圧による圧力変化は加えずに実施した。

30

【0202】

(5-1)無加圧下吸収倍率(CRC)

ERT441.2-0.2に従い、吸水性樹脂0.200gを、大過剰の0.90重量%塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水とも称する)に無加圧下で30分間自由膨潤させ、更に遠心分離で水きり後の吸収倍率(CRC)を求めた。

40

【0203】

(5-2)加圧下の吸収倍率(AAP / Absorbency Against Pressure)

EDANA (European Disposables and Nonwovens Association) 出版の加圧下吸収倍率評価方法、ERT442.2-02に記載の方法に従い、吸水性樹脂0.900gを、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液に対して1時間の測定を行い、4.83kPa(約0.7psi)での過重下で吸水性樹脂の加圧下吸収倍率(g/g)を算出した。

【0204】

(5-3)通液性(SFC)

SFCは周知の測定法であり、米国特許第5562646号に記載の方法にて測定を行った。

50

【 0 2 0 5 】

(5 - 4) 粒度分布 (P S D) (E R T 4 2 0 . 2 - 0 2)

「 P S D 」とは、Particle Size Distributionの略称であり、篩分級により測定される粒度分布を意味する。尚、質量平均粒子径 (D 5 0) 及び粒子径分布幅は、米国特許第 2 0 0 6 / 2 0 4 7 5 5 号の「 (1) Average Particle Diameter and Distribution of Particle Diameter」に記載された方法で測定して算出した。

【 0 2 0 6 】

(5 - 5) E x t r

E D A N A (European Disposables and Nonwovens Association) 出版の水可溶分評価方法、E R T 4 7 0 . 2 - 0 2 記載の方法に準じて測定を行った。

10

【 0 2 0 7 】

具体的には、2 5 0 m l 容量の蓋付きプラスチック容器に 0 . 9 0 質量%食塩水 2 0 0 g をはかり取り、その水溶液中に吸水性樹脂粒子または吸水剤を 1 . 0 0 g 加え 1 6 時間にわたって、スターラー (長さ 3 . 5 c m) を用いて 5 0 0 ± 5 0 r p m で攪拌することにより樹脂中の可溶分 (主に可溶性ポリアクリル酸塩など) を抽出した。

【 0 2 0 8 】

この抽出液を濾紙 1 枚 (A D V A N T E C 東洋株式会社、品名 : (J I S P 3 8 0 1、No . 2)、厚さ 0 . 2 6 m m、保留粒子径 5 μ m) を用いて濾過することにより得られた濾液の 5 0 . 0 g を測り取り測定溶液とした。

【 0 2 0 9 】

先ず 0 . 9 0 質量%食塩水を、0 . 1 N の N a O H 水溶液を用いて p H 1 0 まで滴定を行い、その後、0 . 1 N の H C l 水溶液を用いて p H 2 . 7 まで滴定し、空滴定量 ([b N a O H] m l、[b H C l] m l) を得た。

20

【 0 2 1 0 】

同様の滴定操作を測定溶液についても行うことにより滴定量 ([N a O H] m l、[H C l] m l) を求めた。

【 0 2 1 1 】

例えば既知量のアクリル酸とそのナトリウム塩とからなる吸水性樹脂粒子又は吸水剤の場合、そのモノマーの平均分子量と上記操作により得られた滴定量とをもとに、吸水性樹脂粒子又は吸水剤中の可溶分を以下の計算式：

$$\text{可溶分 (質量 \%)} = 0 . 1 \times (\text{平均分子量}) \times 2 0 0 \times 1 0 0 \times ([\text{H C l}] - [\text{b H C l}]) / 1 0 0 0 / 1 . 0 / 5 0 . 0$$

により算出することができる。未知量の場合は滴定により求めた中和率を用いてモノマーの平均分子量を算出する。

30

【 0 2 1 2 】

(5 - 6) 残存表面架橋剤及び残存副生成物

残存表面架橋剤及び残存副生成物の測定は、吸水性樹脂 1 g を 0 . 9 重量%の塩化ナトリウム水溶液 (生理食塩水) 中に膨潤させ、1 時間攪拌した後に 0 . 4 5 μ m のディスクフィルターでろ過し、得られたろ液を高速液体クロマトグラフィー (H P L C) にて測定し、吸水性樹脂重量に対する残存量を測定した。なお、検出限界 (N . D . レベル) は 1 0 0 p p m 以下であった。

40

【 0 2 1 3 】

(5 - 7) 吸湿ブロッキング率

吸湿ブロッキング率の測定は、吸水性樹脂又は吸水剤 2 . 0 g を雰囲気温度 2 5 、相対湿度 7 0 % R H の条件に設定した恒温恒湿器に 3 0 分間静置させ、吸湿・凝集した塊の質量を測定することで求められ、値が小さいほど耐ケーキング性が高いといえる。

【 0 2 1 4 】

具体的な条件としては、恒温恒湿器は雰囲気温度 2 5 ± 0 . 5 、相対湿度 7 0 ± 3 % R H に調整可能な A D V A N T E C 社製 T H N 0 4 0 F A を使用し、吸水性樹脂又は吸水剤 2 . 0 g の容器に底面直径 5 2 m m、高さ 2 . 5 m m のアルミカップを用いた。上記

50

容器に2.0gのサンプルを秤とり、予め上記条件に設定しておいた恒温恒湿器に30分間静置させた。

【0215】

30分間静置させた後、2mmのJIS標準篩（受け皿を含む）に該容器をひっくり返して、取り出した吸水性樹脂又は吸水剤を移した。なお、測定前にアルミカップ質量を測定しておくことで、ひっくり返しても篩上に落ちなかった吸湿後のサンプル量（ W_{adh} ）は凝集した量として記録した。上記2mm篩に落下した吸湿後のサンプルは、該篩を30回タッピングし、吸湿して凝集した塊と凝集しなかった粒子に分けることで、2mm以上の塊及び2mm未満の粒子の質量（それぞれ W_{on} と W_{pass} ）を測定した。吸湿ブロッキング率（%）は以下の式：

$$\text{吸湿ブロッキング率（\%）} = (W_{adh} + W_{on}) / (W_{adh} + W_{on} + W_{pass}) \times 100$$

を用いて算出した。

【0216】

（5-8）自由膨潤倍率（FSC）

ERT440.2-02に従い、0.9%生理食塩水に対する自由膨潤倍率（FSC）を求めた。なお、上記CRC（ERT441.2-0.2）との主な相違点は、吸水後の水切りが、遠心分離を用いないで、吊り下げた状態で水きりを実施する点である。

【0217】

（参考例1）

アクリル酸421.7g、ポリエチレングリコールジアクリレート（重量平均分子量523、内部架橋剤としての上記ポリエチレングリコールジアクリレートは、エチレンオキシドの平均付加モル数nが9である。）3.06g（0.10mol%）、及び2質量%ジエチレントリアミン五酢酸三ナトリウム塩水溶液（キレスト株式会社）1.29gを混合した溶液（A）、48.5質量%NaOH水溶液352.3gをイオン交換水402.7gで希釈したNaOH水溶液（B）をそれぞれ調製した。

【0218】

マグネチックスターラーを用いて攪拌しながら（B）に（A）を開放系で一気に加え混合した。混合初期に析出物が見られるが、すぐに溶解し、単量体水溶液（単量体濃度43質量%、中和率73モル%）を得た。さらに、上記単量体水溶液に3.6質量%過硫酸ナトリウム水溶液19.4gを添加し、数秒間攪拌した後すぐに、90のホットプレート上に置き、次いで、内面にシリコンシートを貼りつけたステンレス製バット型容器中に開放系にて注いだ。上記ステンレス製バット型容器は、そのサイズが底面200mm×260mm、上面560mm×460mm、高さ140mmであり、中心を通りかつ垂直に切断した場合の断面の図形が台形である。上記ステンレス製バット容器の上面が開放されている状態で重合を開始した。水蒸気を発生し膨張発泡しながら重合が進行し、含水重合体を生成した。重合後、上記含水重合体を取り出した。

【0219】

この含水重合体を16等分した。その後、9.5mmのダイスを有するミートチョッパー（REMACOMHL-3225N）を用いて、イオン交換水を50g/分で添加しながら10秒に1回の速度で、裁断した含水重合体をミートチョッパーに投入し粉碎した。粉碎され細分化された含水重合体を50メッシュ（目開き300μm）の金網上に広げ、190で50分間熱風乾燥した。このようにして、不定形で、容易に粉碎できる、粒子状又は粉末状の吸水性樹脂、或いは粒子状乾燥物凝集体の吸水性樹脂を得た。

【0220】

得られた吸水性樹脂をロールミルにて粉碎し、さらに目開き710μmのJIS標準篩を用いて分級して、篩上に残留した粒子を除去した。次に、上述した操作で目開き710μmのJIS標準篩を通過した粒子を目開き150μmのJIS標準篩を用いて分級することで、目開き150μmのJIS標準篩を通過した吸水性樹脂（F1）及び、粒子状の吸水性樹脂（1）を得た。得られた吸水性樹脂（1）のCRCは33.0g/g、可溶分

10

20

30

40

50

は 8.5% であった。得られた吸水性樹脂 (1) の粒度分布を表 3 に示す。

【0221】

(実施例 1)

参考例 1 にて得られた吸水性樹脂 (1) 100 質量部に対して表面処理剤混合液：2-オキソ-1,3-ジオキソラン/1,2-プロパンジオール/イオン交換水(混合比率(質量比)：0.4/0.7/3.0)を4.1質量部添加して混合した。該混合において、混合機にレディゲミキサー(Gerbrueder Ledige Maschibebau GmbH社製)を用い、表面処理剤混合液をスプレーノズル(いけうち社製1流体空円錐ノズル1/4M-K-008)にて噴霧することにより、上記吸水性樹脂(1)と上記表面処理剤混合液とを混合した。得られた混合物を SUS パット上に均一に撒き、VAISALA社製のHumidity and Temperature Transmitter HMT337, Serial No.G1110105にて測定した雰囲気温度が 19.7、露点が -5 に調湿された乾燥機内に上記 SUS パットを静置し、25分間加熱処理を行った。加熱後の粒子を 710 μm の JIS 標準篩に通し、表面近傍が架橋された表面架橋吸水性樹脂 (1) を得た。

10

【0222】

得られた表面架橋吸水性樹脂 (1) 100 質量部に対して、硫酸アルミニウム 2.7 質量% 水溶液(酸化アルミニウム換算で 8 質量%) / 乳酸ナトリウム 6.0 質量% 水溶液 / 1,2-プロピレングリコール(混合比率(質量比)：1/0.3/0.025)からなる混合液を 1.2 質量部添加した。添加後、無風条件下、60 で 1 時間にわたって乾燥した。次いで、得られた粒子を目開き 710 μm の JIS 標準篩に通過させて吸水剤 (1) を得た。得られた吸水剤 (1) の物性を表 1 に、その粒度分布を表 3 に示す。

20

【0223】

(実施例 2)

実施例 1 の加熱処理時の露点を 40 に変更し、加熱処理時間を 30 分間に延長し、710 μm を通過した粒子を目開き 150 μm の JIS 標準篩で分級する以外はすべて同じ操作を行い、目開き 150 μm の JIS 標準篩を通過した吸水性樹脂 (F2)、表面架橋吸水性樹脂 (2) 及び吸水剤 (2) を得た。得られた吸水剤 (2) の物性を表 1 に、その粒度分布を表 3 に示す。

【0224】

(比較例 1)

特許文献 38 (国際公開 2009/125849号) に準じて表面架橋を行った。すなわち、実施例 1 の加熱処理時の露点を 80 に変更し、加熱処理時間を 35 分間に延長した以外はすべて同じ操作を行い、比較用表面架橋吸水性樹脂 (1) 及び比較用吸水剤 (1) を得た。得られた比較用吸水剤 (1) の物性を表 1 に、その粒度分布を表 3 に示す。

30

【0225】

(比較例 2)

特許文献 38 に準じて表面架橋を行った。すなわち、実施例 1 の加熱処理時の露点を 90 に変更し、加熱処理時間を 40 分間に延長した以外はすべて同じ操作を行い、比較用表面架橋吸水性樹脂 (2) 及び比較用吸水剤 (2) を得た。得られた比較用吸水剤 (2) の物性を表 1 に、その粒度分布を表 3 に示す。

40

【0226】

(比較例 3)

実施例 1 で得られた表面架橋吸水性樹脂 (1) をそのまま比較吸水剤 (3) とした。

【0227】

(比較例 4)

実施例 2 で得られた表面架橋吸水性樹脂 (2) をそのまま比較吸水剤 (4) とした。

【0228】

(参考例 2)

参考例 1 において、ポリエチレングリコールジアクリレート(量)を 3.06 g から 0.90 g (0.03 mol%) に変更し、ロールミル粉碎後の目開き 710 μm JIS 標準

50

篩を通過した粒子を分級する篩の目開きを75 μm に変更した以外は同じ操作を行い、吸水性樹脂(2)を得た。得られた吸水性樹脂(2)のCRCは47.0 g/g、可溶分は16.1%であった。得られた吸水性樹脂(2)の粒度分布を表3に示す。

【0229】

(比較例5)

特許文献36(欧州特許第119051号)の実施例7に準じて表面架橋を行った。

【0230】

すなわち、参考例2にて得られた吸水性樹脂(2)100質量部に対して、1,3-プロパンジオール/プロピレングリコール/イオン交換水/エタノール(混合比率(質量比):0.5/0.5/3.0/0.5)からなる表面処理剤混合液4.5質量を、実施例1と同様に添加し、混合した。得られた混合物を、内壁(熱媒)温度を185、実施例1に記載のHumidity and Temperature Transmitterにて測定した時の雰囲気温度を97、露点を40に調整したパドル型乾燥機を用いて攪拌しながら60分間加熱処理し、比較用表面架橋吸水性樹脂(5)を得た。得られた比較用表面架橋吸水性樹脂(5)の物性を表1に、その粒度分布を表3に示す。

【0231】

(実施例3)

実施例1の表面架橋にて用いた乾燥機を、比較例5に記載のパドル型乾燥機に変更し、内壁(熱媒)温度を198、雰囲気温度を105、露点を40に調整し、加熱処理時間を30分間に延長した以外は、実施例1と同じ操作を行い、CRCが約27.5 g/gとなるまで表面架橋し、吸水剤(3)を得た。得られた吸水剤(3)の物性を表1に、その粒度分布を表3に示す。

【0232】

(実施例4)

実施例1の表面処理剤混合液中の表面架橋剤溶液として用いた2-オキソ-1,3-ジオキソランを1,3-プロパンジオールに変更し、表面処理剤混合液:1,3-プロパンジオール/1,2-プロパンジオール/イオン交換水(混合比率(質量比):0.3/0.7/3.0)を用い、さらに雰囲気温度を210に調整する以外、実施例1と同じ操作を行い、吸水剤(4)を得た。得られた吸水剤(4)の物性を表1に示す。

【0233】

(実施例5)

実施例1の表面処理剤混合液中の表面架橋剤溶液として用いた2-オキソ-1,3-ジオキソランを1,4-ブタンジオールに変更し、表面処理剤混合液:1,4-ブタンジオール/1,2-プロパンジオール/イオン交換水(混合比率(質量比):0.4/0.7/3.0)を用い、さらに雰囲気温度を210に調整する以外、実施例1と同じ操作を行い、吸水剤(5)を得た。得られた吸水剤(5)の物性を表1に示す。

【0234】

(比較例6)

実施例3における露点を80に変更し、加熱処理時間を40分間に延長した以外は、実施例3と同じ操作を行い、CRCが約27.5 g/gとなるまで表面架橋し、比較吸水剤(6)を得た。得られた比較吸水剤(6)の物性を表1に示す。

【0235】

(参考例3)

シグマ型羽根を2本有する内容積10リットルのジャケット付きステンレス型双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で、アクリル酸436.4g、37質量%アクリル酸ナトリウム水溶液4617.9g、イオン交換水395.96g、ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量523、内部架橋剤としての上記ポリエチレングリコールジアクリレートは、エチレンオキシドの平均付加モル数nが9である。)10.13g(0.08mol%)、1,4-ブタンジオール0.873g(0.04mol%)を溶解させて反応液とした。さらに、上記反応液を25に保ちながら、上記反応液を窒素ガス雰

10

20

30

40

50

雰囲気にて、20分間脱気した。反応器中に溶存する酸素は1ppm以下であった。

【0236】

続いて、上記反応液に20質量%過硫酸ナトリウム水溶液14.53g及び0.1質量%L-アスコルビン酸水溶液24.22gを攪拌しながら添加した。添加してからおよそ34秒後に上記反応溶液が25.5になり重合が開始した。そして、生成したゲルを粉碎しながら、25.5以上、92以下で重合を行い、重合が開始して30分後に生成した含水重合体を取り出した。

【0237】

得られた含水重合体は、粒子径が約5mm以下に細分化された重合体であった。この細分化された含水重合体を50メッシュ(目開き300 μ m)の金網上に広げ、180で45分間熱風乾燥した。

10

【0238】

このようにして、不定形で、容易に粉碎できる、粒子状又は粉末状の吸水性樹脂、或いは粒子状乾燥物凝集体の吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂をロールミルで粉碎し、さらに目開き710 μ mのJIS標準篩で分級して、篩上に残留した粒子を除去した。次に、上述した操作で目開き710 μ mのJIS標準篩を通過した粒子を目開き150 μ mのJIS標準篩で分級することで、目開き150 μ mのJIS標準篩を通過した吸水性樹脂を除去することで、粒子状の吸水性樹脂(3)を得た。得られた吸水性樹脂(3)のCRCは32.1g/gであった。

20

【0239】

(実施例6)

実施例1にて使用した吸水性樹脂(1)を、参考例3にて得られた吸水性樹脂(3)に変更し、表面架橋吸水性樹脂(1)を得る工程の中で、加熱処理時の露点を35に変更し、加熱処理時間を30分間に変更した以外は、実施例1と同じ操作を行い、表面架橋吸水性樹脂(7)を得た。

【0240】

得られた表面架橋吸水性樹脂(7)100質量部に、ジメチルアミン・アンモニア・エピクロルヒドリン樹脂水溶液(センカ株式会社製、ユニセンスKHE102L、平均分子量約70000、1%水溶液のpH約6、固形分濃度50質量%の水溶液)/メタノール(混合比率(質量比):1/1)の混合液4質量部を添加した。添加後、無風条件下、90で1時間乾燥した。次いで、得られた粒子を目開き850 μ mのJIS標準篩に通過させて、吸水剤(6)を得た。得られた吸水剤(6)の物性を表1に示す。

30

【0241】

(比較例7)

実施例6の加熱処理時の露点を90に変更し、加熱処理時間を50分間に延長した以外は、実施例6と同じ操作を行い、比較用表面架橋吸水性樹脂(7)及び比較用吸水剤(7)を得た。得られた比較用吸水剤(7)の物性を表1に示す。

【0242】

(実施例7)

実施例1にて用いた表面処理剤混合液をエチレングリコール/1,2-プロパンジオール/水(混合比率(質量比):0.25/0.7/3.0)3.95質量部に変更し、加熱処理時の雰囲気露点を35に変更し、表面架橋処理のための加熱時間を45分間に変更し、その他は実施例1と同じ操作を行い、吸水剤(7)を得た。得られた吸水剤(7)の物性を表2に示す。

40

【0243】

(実施例8)

実施例1にて用いた表面処理剤混合液をジエチレングリコール/1,2-プロパンジオール/水(混合比率(質量比):0.45/0.7/3.0)4.15質量部に変更し、加熱処理時の雰囲気露点を35に変更し、表面架橋処理のための加熱時間を35分間に変更し、その他は実施例1と同じ操作を行い、吸水剤(8)を得た。得られた吸水剤(8)

50

)の物性を表2に示す。

【0244】

(実施例9)

実施例1にて用いた表面処理剤混合液を1,2-プロピレンカーボネート/1,2-プロパンジオール/水(混合比率(質量比):0.4/0.7/3.0)4.1質量部に変更し、加熱処理時の雰囲気露点を35に変更し、表面架橋処理のための加熱時間を40分間に変更し、その他は実施例1と同じ操作を行い、吸水剤(9)を得た。得られた吸水剤(9)の物性を表2に示す。

【0245】

(実施例10)

実施例1にて用いた表面処理剤混合液を1,3-ブタンジオール/1,2-プロパンジオール/水(混合比率(質量比):0.35/0.7/3.0)4.05質量部に変更し、加熱処理時の雰囲気露点を35に変更し、表面架橋処理のための加熱時間を40分間に変更し、その他は実施例1と同じ操作を行い、吸水剤(10)を得た。得られた吸水剤(10)の物性を表2に示す。

【0246】

(参考例4)

シグマ型羽根を2本有する内容積10リットルのジャケット付きステンレス型双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器中で、73mol%の中和率を有するアクリル酸ナトリウム水溶液5432.0g(単量体濃度39質量%)にポリエチレングリコールジアクリレート11.9g(0.1mol%)を溶解させて反応液とした。次にこの反応液を窒素ガス雰囲気下で、30分間脱気した。続いて、反応液に10質量%過硫酸ナトリウム水溶液29.36g及び0.1質量%L-アスコルビン酸水溶液24.47gを攪拌しながら添加した。添加してからおよそ1分後に重合が開始した。そして、生成したゲルを粉砕しながら、20~95で重合を行い、重合が開始して30分後に生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出した。

【0247】

得られた含水ゲル状架橋重合体は、粒子径が約5mm以下に細分化された重合体であった。この細分化された含水ゲル状架橋重合体を50メッシュ(目開き300μm)の金網上に広げ、180で50分間熱風乾燥した。ロールミルを用いて得られた吸水性樹脂を粉砕し、さらに目開き600μm及び300μmのJIS標準篩で分級し、粒度分布を調整し、吸水性樹脂(4)を得た。得られた吸水性樹脂(4)のCRCは35.2g/g、可溶分は8.5wt%、質量平均粒径は450μmであった。

【0248】

(実施例11)

実施例1にて用いた吸水性樹脂(1)を吸水性樹脂(4)に変更し、表面処理剤混合液をエチレングリコールジグリシジルエーテル/1,3-プロパンジオール/水(混合比率(質量比):0.04/1.0/2.6)3.64質量部に変更し、加熱処理時の雰囲気露点を35に変更し、表面架橋処理のための加熱時間を30分間に変更し、実施例1記載の硫酸アルミニウム27質量%水溶液/乳酸ナトリウム60質量%水溶液/1,2-プロピレングリコール(混合比率(質量比):1/0.3/0.025)からなる混合液を添加した後の篩を目開き600μmのJIS標準篩に変更する以外は、実施例1と同じ操作を行い、吸水剤(11)を得た。得られた吸水剤(11)の物性を表2に示す。

【0249】

(比較例8)

実施例7の露点を35から80に変更し、加熱処理時間を35分間から40分間に変更した以外は、実施例7と同じ操作を行い、比較用吸水剤(8)を得た。得られた比較用吸水剤(8)の物性を表2に示す。

【0250】

(実施例12)

10

20

30

40

50

実施例 11 にて用いた表面処理剤混合液を 1, 3 - プロパンジオール / 水 (混合比率 (質量比) : 1.0 / 2.6) 3.60 質量部に変更し、表面架橋処理のための加熱時間を 40 分間にした以外はすべて同じ操作を行い、吸水剤 (12) を得た。得られた吸水剤 (12) の物性を表 2 に示す。

【0251】

(比較例 9)

比較例 8 の露点を 35 から 80 に変更し、加熱処理時間を 40 分から 50 分に変更した以外は、比較例 8 と同じ操作を行い、比較用吸水剤 (9) を得た。得られた比較用吸水剤 (9) の物性を表 2 に示す。

【0252】

(参考例 5)

2 L の 4 ツ口セパラブルフラスコに還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管を取り付け、n - ヘプタンを 500 mL 計り取った。このフラスコにショ糖ステアリン酸エステル (S - 370 : 三菱フーズ製) (界面活性剤) を 0.92 g 添加し、80 まで昇温し、界面活性剤を 35 まで冷却した。

【0253】

一方、500 mL の三角フラスコに 80.5 質量% のアクリル酸水溶液 92.0 g を計りとり、三角フラスコを氷浴につけて外側から冷却しつつ、20.0 質量% の水酸化ナトリウム水溶液 153.0 g を滴下して 75 mol % の中和を行ったのち、室温にて攪拌し、完全に溶解させた。過硫酸アンモニウム 0.11 g、ポリエチレングリコールジアクリレート 0.47 g (分子量 523、エチレンオキシドの平均付加モル数 n が 9 である。) を上記三角フラスコに加えて溶解し、第 1 段目の単量体水溶液を調製した。

【0254】

攪拌機の回転数を 196 rpm として、上記単量体水溶液を上記セパラブルフラスコに添加し、上記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 分間保持した後、70 の湯浴に上記セパラブルフラスコを浸漬して昇温し、重合を行うことにより、第 1 段目の重合後スラリーを得た。

【0255】

一方、別の 500 mL の三角フラスコに 80.5 質量% のアクリル酸水溶液 143.2 g を計りとり、三角フラスコを氷浴につけて外側から冷却しつつ、20.0 質量% の水酸化ナトリウム水溶液 239.9 g を滴下して 75 mol % の中和を行ったのち、室温にて攪拌し、完全に溶解させた。過硫酸アンモニウム 0.11 g、ポリエチレングリコールジアクリレート 0.74 g を加えて溶解して、第 2 段目の単量体水溶液を調製した。

【0256】

上記重合後スラリーの攪拌回転数を 480 rpm に変更した後、26 ~ 30 に冷却し、上記第 2 段目の単量体水溶液を上記セパラブルフラスコの系内に添加し、窒素で置換しながら 30 分間保持したのち、再度、上記セパラブルフラスコを 70 の水浴に浸漬して昇温し、重合を行なうことにより、第 2 段目の重合後スラリーを得た。

【0257】

次いで、120 の油浴を使用して上記セパラブルフラスコを昇温し、水と n - ヘプタンを共沸することにより、n - ヘプタンを還流しながら、255.0 g の水を系外へ抜き出した後、100 で 2 時間保持した後、n - ヘプタンを蒸発させ、乾燥することによって、球状の 1 次粒子が凝集した 2 次粒子の形態を有する吸水性樹脂 220.0 g を得た。得られた吸水性樹脂の質量平均粒子径は 400 μm、水分率は 6 質量% であった。目開き 600 μm 及び 300 μm の JIS 標準篩で分級し、粒度分布を調整することにより、吸水性樹脂 (5) を得た。得られた吸水性樹脂 (5) の CRC は 35.2 g / g、可溶分は 24.2 wt %、質量平均粒径は 455 μm であった。

【0258】

(実施例 13)

実施例 12 にて用いた吸水性樹脂 (4) を吸水性樹脂 (5) に変更し、表面処理剤混合

10

20

30

40

50

液を 1, 4 ブタンジオール / プロピレングリコール / 水 (混合比率 (質量比) : 0.3 / 0.5 / 2.7) 3.50 質量部に変更し、加熱温度を 180 に変更し、表面架橋処理のための加熱時間を 45 分間にした以外は、実施例 12 と同じ操作を行い、吸水剤 (14) を得た。得られた吸水剤 (14) の物性を表 2 に示す。

【0259】

(比較例 10)

実施例 13 の露点を 80 に変更し、加熱処理時間を 55 分間に変更した以外は、実施例 13 と同じ操作を行い、比較用吸水剤 (10) を得た。得られた比較用吸水剤 (10) の物性を表 2 に示す。

【0260】

(参考例 6)

断熱効果のある重合容器 (デュワー瓶) 中で、アクリル酸 155.0 g、トリアリルイソシアヌレート 0.81 g (0.15 mol %)、及び脱イオン水 494.0 g を攪拌・混合しながら 3 に保った。この混合物中に窒素を流入して溶存酸素量を 1 ppm 以下とした後、1% 過酸化水素水溶液 15.5 g、2% アスコルビン酸水溶液 1.94 g 及び 2% の 2, 2'-アゾビス [2-メチル-プロピオンアミド] ジヒドロクロライド水溶液 23.23 g を添加・混合して重合を開始させた。混合物の温度が 67 に達した後、65 で約 5 時間重合することにより含水ゲルを得た。

【0261】

次にこの含水ゲル 500 g を、シグマ型羽根を 2 本有する内容積 2.5 リットルのジャケット付きステンレス型双腕型ニーダーで解砕しながら、48.5% 水酸化ナトリウム水溶液 90.1 g を添加して混合し、細断ゲルを得た。さらに細断ゲルを通気型バンド乾燥機 (160、風速 2 m / 秒) で 65 分間乾燥し、吸水性樹脂を得た。得られた吸水性樹脂をロールミルで粉碎し、さらに目開き 850 μm 及び 150 μm の JIS 標準篩で分級して、吸水性樹脂 (6) を得た。得られた吸水性樹脂 (6) の CRC は 34.8 g / g、可溶分は 8.4 wt %、質量平均粒径は 420 μm であった。

【0262】

(実施例 14)

実施例 13 にて用いた吸水性樹脂 (5) を吸水性樹脂 (6) に変更し、表面架橋処理のための加熱時間を 35 分にした以外は、実施例 13 と同じ操作を行い、吸水剤 (14) を得た。得られた吸水剤 (14) の物性を表 2 に示す。

【0263】

(比較例 11)

実施例 14 の露点を 35 から 80 に変更し、加熱処理時間を 45 分間に変更した以外は、実施例 14 と同じ操作を行い、比較用吸水剤 (11) を得た。得られた比較用吸水剤 (11) の物性を表 2 に示す。

【0264】

(参考例 7)

参考例 1 にて得られた目開き 150 μm の JIS 標準篩を通過した吸水性樹脂 (F1) 100 質量部に対して実施例 2 で得られた目開き 150 μm の JIS 標準篩を通過した吸水性樹脂 (F2) 20 質量部を混合し、米国特許 6228930 号に記載された Granulation Example 1 の方法に準じて造粒した。得られた造粒粒子 200 質量部及び参考例 1 にてミートチョッパー (REMACOM HL-3225N) を用いて粉碎した得られた含水重合体 800 質量部を混ぜながら、50 メッシュ (目開き 300 μm) の金網上に広げた。以降の操作は参考例 1 と同じ操作を行い、粒子状の吸水性樹脂 (7) を得た。得られた吸水性樹脂 (7) の CRC は 32.5 g / g、可溶分は 8.9 wt % であった。

【0265】

(実施例 15)

実施例 1 にて用いた吸水性樹脂 (1) を吸水性樹脂 (7) に変更し、加熱処理時間を 2 分にした以外は、実施例 1 と同じ操作を行い、吸水剤 (15) を得た。得られた吸水剤

10

20

30

40

50

(1 5) の物性を表 2 に示す。

【 0 2 6 6 】

(比較例 1 2)

比較例 2 にて用いた吸水性樹脂 (1) を吸水性樹脂 (7) に変更し、加熱処理時間を 40 分にした以外は比較例 2 と同じ操作を行い、比較用吸水剤 (1 2) を得た。得られた比較用吸水剤 (1 2) の物性を表 2 に示す。

【 0 2 6 7 】

(実施例 1 6)

実施例 2 の加熱処理を行ってから 3 分間の露点を 80 に変更し、以降の露点を 40 に変更した以外は実施例 2 と同じ操作を行い、吸水剤 (1 6) を得た。得られた吸水剤 (1 6) の物性を表 2 に示す。

【 0 2 6 8 】

【表 1】

	露点 (°C)	加熱処理時間 (分)	CRC (g/g)	FSC (g/g)	AAP (g/g)	SFC ($\times 10^{-7} \text{cm}^3 \cdot \text{sec/g}$)	残存EG (ppm)	残存PD (ppm)	残存BD (ppm)	残存PG (ppm)	吸湿ブロッキング率 (%)
吸水剤(1)	-5°C	25分	27.6	51	22.4	63	375	-	-	3480	0
吸水剤(2)	40°C	30分	27.5	53	22.7	99	470	-	-	3630	0
吸水剤(3)	40°C	30分	27.6	53	22.9	102	436	-	-	3658	0
吸水剤(4)	-5°C	25分	27.8	53	23.3	102	-	1243	-	3701	0
吸水剤(5)	-5°C	25分	27.6	52	23.3	98	-	-	1500	3744	0
吸水剤(6)	35°C	30分	27.0	-	21.8	131	-	-	-	-	-
比較用 吸水剤(1)	80°C	35分	27.8	49	23.4	117	713	-	-	3763	4
比較用 吸水剤(2)	90°C	40分	27.5	51	23.5	110	756	-	-	4006	11
比較用 吸水剤(3)	-5°C	25分	27.7	41	24.8	54	-	-	-	-	100
比較用 吸水剤(4)	40°C	30分	27.5	44	23.5	66	-	-	-	-	100
比較用表面架橋 吸水性樹脂(5)	40°C	60分	31.0	50	21.7	13	-	2424	-	2689	100
比較用表面架橋 吸水性樹脂(6)	80°C	40分	27.4	51	23.1	99	702	-	-	3899	13
比較用 吸水剤(7)	90°C	50分	27.9	-	21.3	83	-	-	-	-	-

【 0 2 6 9 】

10

20

30

40

る。尚、いずれも吸水剤中に含まれている質量 p p m の値である。

【 0 2 7 1 】

【 表 3 】

粒度分布(%)	on710 μ m	on600 μ m	on500 μ m	on300 μ m	on150 μ m	150 μ m pass	D50(μ m)
吸水性樹脂(1)	0.0	7.5	17.2	55.8	19.0	0.5	399
吸水性樹脂(2)	0.0	7.1	16.3	52.8	18.5	5.3	386
吸水剤(1)	0.0	7.8	17.5	55.7	18.6	0.4	401
吸水剤(2)	0.0	8.2	17.6	54.3	19.3	0.6	400
吸水剤(3)	0.0	7.4	16.5	54.3	21.0	0.8	392
比較用 吸水剤(1)	0.0	7.5	16.9	55.4	19.4	0.8	397
比較用 吸水剤(2)	0.0	7.2	16.9	55.2	19.8	0.9	395
比較用表面架橋 吸水性樹脂(5)	0.0	6.8	15.9	52.6	19.0	5.7	383
比較用表面架橋 吸水性樹脂(6)	0.0	6.9	15.9	53.5	22.4	1.3	385

【 0 2 7 2 】

表3の「on710 μ m」とは、目開き710 μ mの篩上に残った吸水性樹脂又は吸水剤の質量%を表し、「on600 μ m」、「on500 μ m」、「on300 μ m」、「on150 μ m」もそれぞれ同様である。また、「150 μ m pass」は目開き150 μ mの篩を通過した吸水性樹脂又は吸水剤の質量%を表し、「D50(μ m)」は、上

10

20

30

40

50

記質量平均粒子径を表している。

【0273】

(まとめ)

実施例1, 2及び比較例1, 2は、同じ吸水性樹脂(1)(CRCが33g/g)に対して同じ表面架橋剤で196の加熱によって同じ吸水倍率(CRCが約27.5g/g)まで表面架橋したものを対比するものである。

【0274】

実施例1, 2(露点が45未満)では、「反応時間が25~35分、残存エチレングリコール375~470ppm、吸湿ブロッキング0%」に対して、比較例1, 2(露点が45以上)では、「反応時間が35~40分、残存エチレングリコール713~756ppm、吸湿ブロッキング4~11%」であり、実施例1, 2と比較例1, 2とを対比すると、露点を45未満に低く制御することで生産性が1.6倍程度まで上昇(反応時間40分/25分)し、残存エチレングリコール、吸湿ブロッキング性も向上することがわかる。かかる効果は実施例3でのパドルドライヤーでの連続表面架橋でも確認された。

【0275】

同様に実施例11と比較例8、実施例12と比較例9、実施例13と比較例10、実施例14と比較例11とを対比しても、同じ吸水倍率に達するまでの反応時間が速くなることが分かる。

【0276】

実施例15と比較例12とを比較すると、表面処理後の微粉を含んだ造粒物を混ぜた吸水性樹脂を使用した場合、露点を45未満に低く制御することにより生産性が約1.8倍(反応時間40分/22分)と更に向上することが分かる。

【0277】

実施例16と実施例2とを比較すると、加熱処理の初期3分間の露点を80にしても以降の露点が45未満であれば、反応時間への影響がないことが分かる。

【0278】

比較例3, 4の条件では、通液性はそれほど高くなく、且つ、吸湿ブロッキング性が低いことがわかる。実施例1, 2と比較例3, 4との対比において、特許文献36や特許文献38に開示のない特定添加剤が通液性や吸湿ブロッキング性に重要であることがわかる。

【0279】

比較例5は、特許文献36の実施例7に準じて表面架橋を行ったが、吸湿ブロッキング性(100%)で、かつ、通液性も低いことがわかる。

【0280】

実施例3~5を比較すると、表面架橋剤としてはアルキレンカーボネート(特に2-オキソ-1, 3-ジオキソラン)が露点を低く制御し、特定化合物を添加する本発明の方法の中でも、残存表面架橋剤量が少なく、有効であることがわかる。

【0281】

実施例2, 3と比較例6との対比で明らかのように、静置加熱による表面処理から大スケールで連続生産(例えば、100kg/hr以上、特に1トン/hr以上)の場合(実施例2と3の対比)、連続攪拌パドルによる粉体への機械的ダメージが増加し、さらに反応時間の増加(実施例3と比較例6)によって機械的ダメージが増加し吸水性樹脂の微粉が増加していることが分かる。本発明の方法では反応時間短縮(生産性向上)だけでなく、かかる連続生産時の機械的ダメージによる微粉増加問題も低減する。

【0282】

(従来技術との対比)

本発明は、特許文献1~36に開示のない方法で高物性の吸水剤を得るだけでなく、生産性の向上や残存表面架橋剤の低減(やそのAnti-Caking性向上)することもできる。本発明は、特許文献36~39、特に特許文献36に開示のない特定添加剤を使用することで通液性や吸湿ブロッキング性を向上できる。本発明は特許文献40~44に

10

20

30

40

50

開示のない方法で、残存表面架橋剤を低減、特にアルキレンカーボネート（特に 2 - オキソ - 1 , 3 - ジオキソラン）由来のエチレングリコールを低減できる。

【 0 2 8 3 】

本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。さらに、各実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を組み合わせることにより、新しい技術的特徴を形成することができる。

【 0 2 8 4 】

（本発明のまとめ）

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、親水性不飽和単量体を重合することにより得られるポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂に表面架橋剤及び/又は表面架橋剤溶液を添加する表面架橋剤添加工程及び表面架橋工程を施す吸水剤の製造方法において、（i）該表面架橋剤添加工程後に行われる表面架橋工程において、該工程で用いられる加熱装置の加熱部内の雰囲気、最高温度が 100 ~ 300 で最低露点が 45 未満であり、（ii）通液向上剤を添加する通液向上剤添加工程を該表面架橋剤添加工程と同時及び/又は該表面架橋工程後に行うことで、通液性が高く、また、付加的効果として吸湿時の耐ブロッキング性（Anti-Caking 性）に優れた吸水剤が生産性高く得られることを見出し、本発明を完成した。さらに意外なことに、該表面架橋工程に供される前の吸水性樹脂に、分級工程から取り除かれた微粒子を造粒して乾燥・粉碎した粒子をリサイクルすることで、より生産性が高くなり、表面架橋工程後の第 2 分級工程を経た吸水剤から取り除いた微粒子を含む場合、その向上が顕著に表れることも見出した。

【 0 2 8 5 】

すなわち、本発明は、表面架橋剤添加工程及び表面架橋工程を有するポリアクリル酸（塩）系吸水剤の製造方法であって、該表面架橋剤添加工程と同時及び/又は該表面架橋工程後に通液向上剤添加工程を行い、かつ該表面架橋工程において用いられる加熱装置の加熱部内の雰囲気、最高温度が 100 ~ 300 で、かつ最低露点が 45 未満であることを特徴とする吸水剤の製造方法である。

【 0 2 8 6 】

上記表面架橋工程において、吸水性樹脂粉末の最高温度が 175 ~ 230 に加熱することが好ましく、180 ~ 300 であることがより好ましく、180 ~ 250 であることが更に好ましく、180 ~ 230 であることが特に好ましい。該加熱温度が 175 未満では、表面架橋のための共有結合が不十分な場合があり、300 を超えると吸水性樹脂が劣化する恐れがあるため好ましくない。

【 0 2 8 7 】

また、上記ポリアクリル酸（塩）系吸水剤の製造工程において微粉回収工程を有することが好ましい。

【 0 2 8 8 】

上記通液向上剤添加工程は 1 回以上行えばよく、上記表面架橋剤添加工程時に行ってもよく、上記表面架橋工程後に行っても良く、上記表面架橋剤添加工程時及び上記表面架橋工程後の 2 回にわたって行ってもよい。

【 0 2 8 9 】

上記表面架橋剤添加工程に供される上記ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の温度は、30 ~ 100 であることが好ましく、35 ~ 80 であることがより好ましく、40 ~ 70 であることが更に好ましい。該温度が 30 未満では、該吸水性樹脂が吸湿して流動性が低下するなど製造上の取扱いに困難をきたす恐れがあり、100 を越えると添加した表面架橋剤溶液の急激な蒸発により表面架橋剤の均一な添加の妨げとなるため好ましくない。

【 0 2 9 0 】

上記加熱処理が行われる雰囲気、最低露点は、45 未満であり、下限は - 30 以上

10

20

30

40

50

が好ましく、-10 以上であることがより好ましく、0 以上であることが更に好ましい。

【0291】

また、上記加熱処理時間は1～120分間であり、5～60分間がより好ましい。

【0292】

上記通液向上剤添加工程において用いられる通液向上剤は、水不溶性無機微粒子、カチオン性高分子化合物、及び2価以上の金属カチオンを含有する水溶性多価金属カチオン含有化合物、水溶性ポリシロキサン、炭素数8以上のオキシアルキレン基含有アミン化合物から選ばれる。

【0293】

上記通液向上剤の添加量は、吸水性樹脂100質量部に対して0.01～5質量部であることが好ましく、0.01～2質量部であることがより好ましく、0.01～1質量部であることがさらに好ましい。

【0294】

上記の表面架橋処理を行う系内露点を制御するために、温度が30 以上、100 未満で露点-100 以上、30 以下の気体を、上記加熱部に導入することが好ましい。また、乾燥空気、窒素、ヘリウム、アルゴン、二酸化炭素、蒸気から選ばれる気体を導入することがより好ましい。

【0295】

上記表面架橋処理において用いられる表面架橋剤溶液は、加熱処理によって吸水性樹脂の表面近傍に存在するカルボキシル基と共有結合を形成する有機表面架橋剤を含むことが好ましい。上記有機表面架橋剤としては、多価アルコール、オキサゾリン化合物、エポキシ化合物、アルキレンカーボネート化合物、オキサタン化合物から選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。特に、アルキレンカーボネート化合物又はアルキレンカーボネート化合物とその他の1種以上の上記有機表面架橋剤であることが好ましく、2種以上を含む複合有機表面架橋剤を用いるとさらに好ましい。

【0296】

また、上記有機表面架橋剤の添加量は、上記吸水性樹脂100質量部に対して、0.01～10質量部であることが好ましく、0.1～5質量部であることがより好ましい。

【0297】

上記表面架橋剤溶液は水を含んでいてもよく、その量は上記吸水性樹脂100質量部に対して、0～10質量部であることが好ましく、1～5質量部であることがより好ましい。

【0298】

上記表面架橋剤の計量及び/又は上記表面架橋剤溶液の計量において、コリオリ式質量流量計を用いるのが好ましい。該質量流量計は被測定物の温度等による測定誤差が発生しにくく、正確な計量が可能となる。

【0299】

上記表面架橋剤添加工程において、吸水性樹脂粉末100質量部に対して1～10質量部の水分量となるように調整された上記有機表面架橋剤溶液を用いることが好ましい。

【0300】

本発明の吸水剤は、150 μ m未満の微粉も少ない方が好ましく、5質量%未満が好ましい。更に、該吸水剤の質量平均粒子径は200 μ m以上、600 μ m以下が好ましく、200～550 μ mの範囲がより好ましく、250～500 μ mの範囲が更に好ましく、350～450 μ mの範囲が最も好ましい。

【0301】

上記吸水剤の粒子径や粒度分布は、上記表面架橋剤添加工程に供される吸水性樹脂にも同様に適用されるのが好ましく、そのために上記表面架橋剤添加工程前に、解砕工程及び/又は分級工程を行うのが好ましい。

【0302】

10

20

30

40

50

より高物性の吸水剤を得るためには、界面活性剤添加工程を行うのが好ましく、上記表面架橋剤溶液添加工程と同時及び／又は表面架橋工程の後に実施してもよい。尚、同時の実施とは、表面架橋剤と界面活性剤とをそれぞれ同時に添加する形態及び／又は表面架橋剤と界面活性剤とを混合してから添加する形態である。

【0303】

加熱の効率を高め、均一な加熱処理を行うために、被加熱物を連続で攪拌及び／又は流動させる機構を備えている装置が好ましい。攪拌及び／又は流動させる方式としては、溝型攪拌式、スクリー型、回転型、円盤型、捏和型、流動槽式等が好ましく、攪拌翼（パドル）による攪拌方式や回転レトルト炉のような伝熱面自体の運動による攪拌方式が、より好ましい。尚、該攪拌及び／又は流動機構は、均一な加熱処理を行うことを目的として

10

いるため、処理量が少ない場合、例えば、被乾燥物の厚みが1cmに満たないような場合には用いなくても構わない。

【産業上の利用可能性】

【0304】

本発明の製造方法は、高物性（特に高通液性やAnti-Caking性）、高生産性、低残存表面架橋剤の吸水剤を得ることができるため、紙おむつなどの衛生材料にも安価で安全性の高い吸水剤を大量に供給できる。

フロントページの続き

- (72)発明者 町田 さやか
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 藤本 拓
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内
- (72)発明者 角永 憲資
兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内

審査官 中尾 奈穂子

- (56)参考文献 特開2002-201290(JP,A)
国際公開第2008/120742(WO,A1)
特表2009-509723(JP,A)
特開2004-352776(JP,A)
国際公開第2012/102406(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 3/00 - 3/28
B01J 20/00 - 20/281
B01J 20/30 - 20/34