

(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  
2009年10月8日(08.10.2009)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 2009/123193 A1

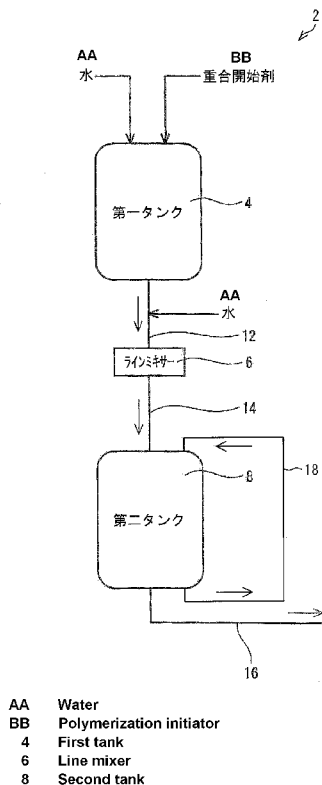
- (51) 国際特許分類:  
C08F 2/10 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)  
C08F 20/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/056659
- (22) 国際出願日: 2009年3月31日(31.03.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願 2008-089389 2008年3月31日(31.03.2008) JP  
特願 2008-089425 2008年3月31日(31.03.2008) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.)  
[JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 松本 幸治 (MATSUMOTO, Koji). 神▲崎▼ 修二(KANZAKI, Shuji).
- (74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所 (HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF MANUFACTURING PARTICULATE WATER ABSORBENT WITH WATER-ABSORBENT RESIN AS MAIN INGREDIENT

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法

[図1]



(57) Abstract: An apparatus (2) is equipped with a first tank (4), a line mixer (6), a second tank (8), a cooling jacket (10), a first pipe (12), a second pipe (14), and a third pipe (16). Sodium persulfate, which is the polymerization initiator, and water are supplied to the first tank (4) to yield an aqueous solution. The aqueous solution is continuously extracted through the first pipe (12) and sent to the line mixer (6). Water is injected into the first pipe (12) between the first tank (4) and the line mixer (6). The water is stirred together with the aqueous sodium persulfate solution in the line mixer (6). The stirring decreases the concentration of the aqueous solution. The aqueous solution is continuously supplied to the second tank (8) through the second pipe (14). The aqueous solution is continuously extracted through the third pipe (16) and an aqueous solution of acrylic acid (acrylate) is continuously added. In this way a manufacturing method can be provided whereby a water absorbent of excellent quality can be obtained with a compact apparatus.

(57) 要約: 装置(2)は、第一タンク(4)、ラインミキサー(6)、第二タンク(8)、冷却ジャケット(10)、第一配管(12)、第二配管(14)及び第三配管(16)を備えている。第一タンク(4)に、重合開始剤である過硫酸ナトリウムと水とが供給され、水溶液が得られる。この水溶液は、第一配管(12)を通じて連続的に取り出され、ラインミキサー(6)へと送られる。第一タンク(4)とラインミキサー(6)との間において、第一配管(12)に水が注入される。この水は、ラインミキサー(6)において過硫酸ナトリウム水溶液と攪拌される。攪拌により、水溶液の濃度が下がる。水溶液は、第二配管(14)を通じて第二タンク(8)に連続的に供給される。水溶液は、第三配管(16)を通じて連続的に取り出され、アクリル酸(塩)の水溶液に連続的に添加される。これにより、コンパクトな装置で品質に優れた吸水剤が得られる製造方法を提供することができる。

WO 2009/123193 A1

NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, 添付公開書類:  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, — 國際調查報告 (條約第 21 條(3))  
TG).

## 明 細 書

### 吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法

#### 技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法に関する。

#### 背景技術

[0002] 紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料に、吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤が利用されている。この吸水性樹脂は、尿、血液等の体液を吸収する。かかる吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸部分中和物の架橋体、澱粉－アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体の鹼化物、アクリロニトリル共重合体の加水分解物及びその架橋体、アクリルアミド共重合体の加水分解物及びその架橋体、カチオン性モノマーの架橋体等が知られている。性能及びコストの観点から、ポリアクリル酸部分中和物の架橋体が、特に好んで用いられている。

[0003] ポリアクリル酸(塩)系の吸水性樹脂、中でもポリアクリル酸部分中和物を含む粒子状吸水剤の製造方法では、まず、アクリル酸塩を含むモノマーが、重合開始剤によって重合され、含水ゲルが得られる。この含水ゲルが乾燥され、かつ粉碎されて、吸水性樹脂粒子が得られる。必要に応じて、この吸水性樹脂粒子の表面が、表面架橋剤によって架橋される。さらに、必要に応じて、この吸水性樹脂粒子の表面に表面改質のための添加剤が添加され、粒子状吸水剤が得られる。

[0004] 従来から、品質に優れた粒子状吸水剤を得るには、例えば、重合工程において、モノマー水溶液と重合開始剤とを十分に混合させる必要があり、そのためには、重合開始剤を水溶液状態とし、かつ、低濃度の水溶液とする必要がある。したがって、多量の水溶液が必要となり、それを貯蔵するタンクも容量の大きいものが必要となる。

[0005] また、製造プラントのトラブルあるいは整備等の理由により、製造プラントの稼働が停止する場合、上記重合開始剤の水溶液等の供給も停止する。この場合、前記水溶液はタンク内で長時間貯蔵されることになるが、この期間中に水溶液中で化学反応が起こり、重合開始剤の機能が損なわれることがある。機能が損なわれた水溶液は廃

棄されるが、タンク容量が大きい場合、廃棄される水溶液の量が多量となり不経済である。更に、廃液処理に多大な時間と費用が費やされる。

- [0006] 更に、吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の別の製造方法として、例えば、ラインミキシングによって、添加剤等を混合する方法がある。しかし、この方法では、得られる溶液の濃度に、ばらつきが生じ、安定しない。したがって、得られる粒子状吸水剤の品質もばらつきが生じ、安定しない。
- [0007] また、以下の従来技術が存在しており、欧州特許第0873185号公報には、モノマーと、所定温度に制御されたタンクに貯蔵された重合開始剤との反応によって得られる粒子状ポリマーが開示されている。
- [0008] 米国特許第7265190号公報には、モノマー液の輸送配管において、このモノマー液に重合開始剤が添加される、吸水性樹脂の製造方法が開示されている。この製造方法では、物性値が所定範囲外である吸水性樹脂を除去することによって、吸水性樹脂の物性値を安定させているが、除去された吸水性樹脂を再混合する必要があり、その工程は複雑である。
- [0009] 米国特許第4985518号公報には、それぞれ別のタンクに貯蔵された重合開始剤とモノマー液とをラインミキサーで混合し、ベルト重合機に供給する、吸水性樹脂の製造方法が開示されている。この製造方法では、重合熱を利用して、重合と同時に乾燥して固体の吸水性樹脂を得るが、得られる吸水性樹脂の吸水物性は低い。
- [0010] 国際公開第2007/028746号パンフレット、国際公開第2007/028747号パンフレット及び国際公開第2007/028751号パンフレットには、アクリル酸と塩基とを混合する連続中和工程を含む吸水性樹脂の製造方法が開示されている。これらの製造方法では、吸水性樹脂の原料(モノマー及び重合開始剤)を含む液は、タンクに貯蔵される。
- [0011] 国際公開第2007/023097号パンフレットには、吸水性樹脂の重合工程が2系列であり、それ以降の製造工程が1系列となる、吸水性樹脂の製造方法が開示されている。この製造方法によって、得られる吸水性樹脂の物性値を安定させているが、この製造方法は複数の重合機が必要となり、工程が複雑である。
- [0012] 同様の製造方法は、米国特許第6716894号公報、米国特許第6817557号公報

、米国特許第7193006号公報、米国特許第6727345号公報、及び国際公開第2007/023097号パンフレットにも開示されている。

特許文献1:欧州特許第0873185号公報

特許文献2:米国特許第7265190号公報

特許文献3:米国特許第4985518号公報

特許文献4:国際公開第2007/028746号パンフレット

特許文献5:国際公開第2007/028747号パンフレット

特許文献6:国際公開第2007/028751号パンフレット

特許文献7:米国特許第6716894号公報

特許文献8:米国特許第6817557号公報

特許文献9:米国特許第7193006号公報

特許文献10:米国特許第6727345号公報

特許文献11:国際公開第2007/023097号パンフレット

## 発明の開示

### 発明が解決しようとする課題

[0013] 吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤は、その用途に応じて、種々の物性値（無加圧下吸収倍率、加圧下吸収倍率、吸水速度、通液性、ゲル安定性等）を制御する必要がある。しかし、多量かつ連続的な粒子状吸水剤の生産においては、物性値の安定に困難が伴う。粒子状吸水剤の物性値のわずかなばらつきによって、紙オムツや生理用ナプキン等の最終製品の品質が損なわれることもある。また、多くの物性を同時に制御するため、生産性の低下や、スペックアウトに伴う廃棄ロスもある。粒子状吸水剤を大量に製造するプラントにおいて、上記各文献に開示された製造方法を適用しても、依然として、得られる粒子状吸水剤の物性は安定しないという問題がある。

[0014] そこで、本発明が解決しようとする課題は、容量の大きいタンクを必要とせず、しかも、品質安定性に優れた粒子状吸水剤が得られる、吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法を提供することにある。

### 課題を解決するための手段

- [0015] 本発明者らは、粒子状吸水剤の連続生産における物性の安定を目的とし、鋭意検討の結果、本発明を完成させた。具体的には、まず、本発明者らは、上記特許文献1～11等で着目されなかった、重合開始剤を含む液及び改質剤を含む液に着目した。そして、本発明者らは、重合工程、混合工程等が厳密に管理されても、重合開始剤を含む液及び改質剤を含む液の濃度のわずかなばらつきや変化(例えば、分解に伴う濃度低下等)が、粒子状吸水剤の品質のばらつきを招来することを突き止めた。更に、改質剤の調整に特定の工程を付与することで、得られる粒子状吸水剤の物性が安定化あるいは高物性化できることを見出し、本発明を完成させた。
- [0016] すなわち、本発明に係る吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法は、(1)吸水性樹脂のモノマーの水溶液に、重合開始剤を含む液を混合する工程、(2)上記モノマーの重合によって含水ゲル(「含水ゲル状重合体」とも称する。)を得る工程、(3)上記含水ゲルを乾燥し、乾燥重合体を得る工程、及び、(4)上記モノマーの水溶液又は上記重合体に、改質剤を含む液を添加する工程を含んでおり、上記重合開始剤を含む液又は改質剤を含む液が、(a)2種以上の液を準備する工程及び(b)上記2種以上の液を別個に又は合一して連続的にタンクに供給しつつ、このタンクから上記2種以上の液の混合液を連続的に取り出す工程を経て得られる。この製造方法においては、上記モノマーの水溶液又は上記重合体に、改質剤を含む液を添加する工程(4)は必須ではなく、上記工程(a)及び(b)が、複数回実施されることが好ましい。
- [0017] ここで、「改質剤を添加する重合体」とは、重合で得られた含水ゲル状重合体若しくはその乾燥重合体を指すが、好ましくは乾燥重合体である。即ち、乾燥した吸水性樹脂粒子に改質剤(好ましくは表面架橋剤)が添加される。
- [0018] 好ましくは、上記工程(b)において、タンクの内部の混合液を循環ループにて循環させる。この循環ループにおいて、上記混合液を冷却又は加熱してもよい。また、上記タンクにおいて、上記混合液を冷却又は加熱してもよい。好ましくは、上記工程(a)で準備される1つの液が、水溶液である。
- [0019] 好ましくは、上記工程(a)において、1種以上の重合開始剤の水溶液と、水とを準備してもよい。好ましくは、上記工程(a)において準備される重合開始剤の水溶液の

濃度が20質量%以上、50質量%以下であり、上記工程(b)の後における希釈後の重合開始剤の水溶液の濃度が1質量%以上、25質量%以下である。好ましくは、上記重合開始剤の量が、モノマー1モルに対して0.001質量部以上、2質量部以下である。

[0020] 好ましくは、上記工程(a)において、改質剤として、1種以上の表面架橋剤の液と、水とを準備する。好ましくは、上記表面架橋剤の量が、重合体の固形分100質量部に対して0.001質量部以上、10質量部以下である。

[0021] 好ましくは、上記工程(a)において、表面架橋後の重合体のための改質剤の水溶液と、分散助剤の液とを準備する。好ましくは、上記改質剤の量が、重合体の固形分100質量部に対して0.0001質量部以上、10質量部以下である。

[0022] 好ましくは、上記(a)において、改質剤としての表面架橋剤、及び、表面架橋後の改質剤が使用される。

[0023] 好ましくは、改質剤(重合体の表面改質剤)が表面架橋剤、界面活性剤、キレート剤、消臭剤、抗菌剤、還元剤、および、着色防止剤からなる群から選ばれる1種類である。

[0024] また、本発明に係る吸水性樹脂を主成分とする吸水剤の他の製造方法は、(1)吸水性樹脂のモノマーの水溶液に、重合開始剤を含む液を混合する工程、(2)上記モノマーの重合によって含水ゲル(含水ゲル状重合体とも称する)を得る工程及び(3)上記含水ゲルを乾燥し、乾燥重合体を得る工程を含んでおり、上記重合開始剤を含む液が、(a)2種以上の液を準備する工程及び(b)上記2種以上の液を別個に又は合一して連続的にタンクに供給しつつ、このタンクから上記2種以上の液の混合液を連続的に取り出す工程を経て得られる。

[0025] さらに、上記(b)工程において、上記タンクへの上記2種以上の液を供給する液量 $x$ 、及び、上記タンクから上記2種以上の液を取り出す液量 $y$ の比率 $x/y$ が0.95以上、1.05以下の範囲内にて液量 $x$ 及び液量 $y$ の流量を制御し、かつ、上記タンク内の保有液量を、タンク容量の10%以上、90%以下の範囲内にて制御することが好ましい。

[0026] 好ましくは、上記吸水性樹脂がポリアクリル酸および/またはポリアクリル酸塩(以

下、ポリアクリル酸および／またはポリアクリル酸塩をポリアクリル酸(塩)と適宜略す)系吸水性樹脂であり、上記重合が連続ニーダー重合又は連続ベルト重合である。

[0027] 好ましくは、上記吸水剤の生産量が、1ラインあるいは1プラント当たり、1000kg/h r以上の連続生産である。

[0028] 好ましくは、上記改質剤として、オキサゾリジノン化合物、アルキレンカーボネート化合物、多価アルコール化合物、及びオキセタン化合物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の脱水エステル化反応性表面架橋剤が、乾燥重合体に添加される。

[0029] 好ましくは、上記改質剤として、共有結合性あるいはイオン結合性を有する複数の表面架橋剤が、乾燥重合体に同時に又は別々に添加される。

[0030] 好ましくは、上記重合開始剤が、還元剤を用いた水溶性熱分解型重合開始剤である。

[0031] 好ましくは、上記粒子状吸水剤が、ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂を主成分とし、4.8kPa荷重下での生理食塩水の加圧下吸収倍率(AAP)が15~35g/g、及び／又は、通液性(SFC)が $30(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上である。

[0032] 本発明の他の目的、特徴、及び優れた点は、以下に示す記載によって十分分かるであろう。また、本発明の利点は、添付図面を参照した次の説明によって明白になるであろう。

#### 図面の簡単な説明

[0033] [図1]図1は、本発明に係る製造方法に用いられる一連の装置が示された概念図である。

[図2]図2は、本発明に係る製造方法に用いられる他の一連の装置が示された概念図である。

[図3]図3は、本発明に係る製造方法に用いられる更に他の一連の装置が示された概念図である。

[図4]図4は、本発明の実施形態で使用することができるジャケット式の冷却／加熱設備を備えた貯蔵タンクの周辺の概略を示す概念図である。

[図5]図5は、本発明の実施形態で使用することができるコイル式の冷却／加熱設備を備えた貯蔵タンクの周辺の概略を示す概念図である。



[図6]図6は、本発明の実施形態で使用することができる貯蔵タンクを、その外部に備えられた多管式熱交換器の周辺の概略を示す概念図である。

#### 符号の説明

- [0034] 2、20、44・・・装置  
4、22、46・・・第一タンク  
6、28、52・・・ラインミキサー  
8、24、48・・・第二タンク  
26、50・・・第三タンク  
30、54・・・第四タンク  
12、32、58・・・第一配管  
14、34、60・・・第二配管  
16、36、62・・・第三配管  
18、38、64・・・第四配管  
40、66・・・第五配管  
42、68・・・第六配管  
100・・・ジャケット  
101・・・コイル  
102・・・熱交換器

#### 発明を実施するための最良の形態

- [0035] 以下、本発明に係る吸水性樹脂を主成分とする粒子状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はなく、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。

- [0036] (1)用語の定義

##### (a)「吸水性樹脂」

本明細書において、「吸水性樹脂」とは、水膨潤性水不溶性の高分子ゲル化剤を意味し、以下の物性を有するものをいう。即ち、吸収倍率(CRC/実施例で規定)が、必須に5g/g以上、好ましくは10~100g/g、更に好ましくは20~80g/gであり、水可溶分(Extractables/ERT470. 2-02(2002)で規定)が、必須に0~50

質量%、好ましくは0～30質量%、更に好ましくは0～20質量%、特に好ましくは0～10質量%である高分子ゲル化剤をいう。なお、該吸水性樹脂は、全量(100%)が重合体である形態に限定されず、上記性能を維持する範囲において、後述する添加剤等を含んでいてもよい。

[0037] (b)「ポリアクリル酸(塩)」

本明細書において、「ポリアクリル酸(塩)」(ポリアクリル酸および/またはポリアクリル酸塩)とは、繰り返し単位として、アクリル酸(塩)を主成分とする重合体を意味する。具体的には、架橋剤を除く単量体として、アクリル酸(塩)を、必須に50～100モル%、好ましくは70～100モル%、更に好ましくは90～100モル%、特に好ましくは、実質100モル%含む重合体を意味する。重合体としての塩は、必須に水溶性塩を含み、好ましくは一価塩、更に好ましくはアルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩である。その中でも特にアルカリ金属塩が好ましく、更にはナトリウム塩が好ましい。

[0038] (c)「吸水剤」

本明細書において、「吸水剤」とは、吸水性樹脂を主成分とする水性液のゲル化剤を意味する。なお、前記水性液としては、水に限らず、尿、血液、糞、廃液、湿気や蒸気、氷、水と有機溶媒及び/又は無機溶媒との混合物、雨水、地下水等であってもよく、水を含めば特定に制限されるものではない。中でも前記水性液としては、より好ましくは、尿、特に人尿を挙げることができる。本発明に係る吸水性樹脂(ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂)の含有量は、全体に対して、好ましくは70～99.9重量%であり、より好ましくは80～99.7重量%であり、さらに好ましくは90～99.5重量%である。吸水性樹脂以外のその他の成分としては、吸水速度や粉末(粒子)の耐衝撃性の観点から、水が好ましく、必要により後述の添加剤が含まれる。

[0039] (d)「EDANA」および「ERT」

「EDANA」は、European Disposables and Nonwovens Associationの略称であり、「ERT」は、欧州標準(ほぼ世界標準)の吸水性樹脂の測定法(ERT/EDANA Recommended Test Methods)の略称である。本明細書においては、特に断りのない限り、ERT原本(公知文献:2002年改定)を参照して、吸水性樹脂の物性を測定している。

## [0040] (e) 粒子

本明細書において、「粒子」とは、篩分級で規定される粒径が5mm以下の流動性を有する固体を意味する。固体であれば、含水率について特に制限されないが、通常、30重量%未満、更に好ましくは20重量%以下である。また、粒径の下限としては、例えば、1nmである。更に、粉体として一定の流動性を有していればよく、例えば、Flow Rate(ERT450. 2-02(2002)で規定)が測定可能な固体、あるいは(ERT420. 2-02(2002)で規定)で篩分級が可能な固体を意味する。固体の形状については、特に制限されず、不定形破碎状粒子、球状、略球状やそれらの造粒物(凝集物)が挙げられるが、好ましくは、不定形破碎状粒子が含まれる。

[0041] なお、本明細書において、範囲を示す「X~Y」は、X以上、Y以下であることを示す。また、重量の単位である「トン(t)」は、「メトリック・トン(Metric ton)」を意味する。

## (2) 粒子状吸水剤の製造方法

本発明における製造工程は、重合工程、乾燥工程、粉碎工程、分級工程、表面架橋工程、冷却工程、添加剤の添加工程、整粒工程及び充填工程を経て粒子状吸水剤が得られる。以下、これらの工程を詳説する。

## [0042] [重合工程]

本発明における重合工程では、吸水性樹脂のモノマーの重合反応により含水ゲルが得られる。重合方法としては、特に限定されないが、例えば、水溶液重合、逆相懸濁重合、バルク重合、沈殿重合等が挙げられる。これらの中でも、重合反応の制御が容易であるとの観点、及び品質に優れた粒子状吸水剤が得られるとの観点から、水溶液重合及び逆相懸濁重合がより好ましく、水溶液重合が更に好ましく、連続水溶液重合が特に好ましい。連続水溶液重合の方法としては、例えば、一軸型又は多軸型(好ましくは双腕型)等のニーダー中で得られる含水ゲルを碎きながら重合する方法(以下、「連続ニーダー重合」と称する)や、所定の容器中や駆動するベルト上にモノマー水溶液を供給して重合する方法(以下、「連続ベルト重合」と称する)等が挙げられる。

[0043] 本発明の実施形態に係る粒子状吸水剤を得るための吸水性樹脂のモノマーとしては、特に限定されないが、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及び2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸等の酸基含有モノマー及びその塩;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)アクリルアミド及び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)アクリレート及び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。これらのモノマーは単独で用いてもよく、適宜2種以上を混合して用いてもよい。

- [0044] 得られる粒子状吸水剤の性能及びコストの点から、ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂が好ましく、そのため、アクリル酸及び/又はその塩(例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム、アンモニウム、アミン類等の塩、中でもコスト面からナトリウム塩が好ましい)を主成分として用いることが好ましい。モノマー(架橋剤を除く)全量に占めるアクリル酸及び/又はその塩の比率は50モル%以上が好ましく、80モル%以上がより好ましく、95モル%が特に好ましい(上限は100モル%である)。
- [0045] 酸基含有モノマーが用いられる場合、その全部又は一部が中和されることが好ましい。本発明において、「中和されていないモノマー」及び「中和によって生じた塩」の両方が、モノマーと称される。塩を用いることにより、重合反応の効率が高められ、粒子状吸水剤に含まれる未反応モノマー(残存モノマー)が低減される。
- [0046] 前記モノマーが酸基含有モノマーの場合、その中和率は、特に制限はなく、必要に応じて、重合後に重合ゲルが中和されてもよい。衛生用品など人体に触れる可能性のある用途では、重合後の中和は必要とされない。この中和率は、重合体として30~100モル%が好ましく、40~95モル%がより好ましく、50~90モル%が更に好ましい。中和率がこの範囲に設定されることにより、粒子状吸水剤に含まれる残存モノマー量や残存する塩基性物質の量が抑制されるため、安全性に優れ、更に経済性にも優れる。
- [0047] 上記重合工程において、前述のモノマーを水溶液として使用する場合、該水溶液(

以下、「モノマー水溶液」と称する)中のモノマー濃度は、特に制限されないが、20～65質量%が好ましく、30～65質量%がより好ましく、40～60質量%が特に好ましい。モノマー濃度を上記範囲内とすることで、優れた生産性が達成され得る。また、高品質な粒子状吸水剤が得られる。上記濃度範囲のモノマー水溶液を重合することで、固形分濃度が80質量%未満、更には20～70質量%の含水ゲル状重合体が得られる。

[0048] 上記重合工程においては、必要に応じて、モノマー水溶液に内部架橋剤を添加してもよい。内部架橋剤の添加により、粒子状吸水剤が尿や血液等の体液等を吸収したときに、この粒子状吸水剤の溶解を抑制することができる。上記内部架橋剤としては、特に制限されないが、1分子内に、2個以上の重合性不飽和基や反応性基を有する化合物が挙げられ、その中でも、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物が好ましい。具体的には、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)アクリレート等が挙げられる。これらの中から反応性を考慮して、1種又は2種以上の内部架橋剤を併用してもよい。

[0049] 上記内部架橋剤の使用量は、所望する粒子状吸水剤の物性により適宜決定すればよいが、通常、モノマー成分に対して0.001～5モル%が好ましく、0.01～5モル%がより好ましい。内部架橋剤の使用量を0.001モル%以上とすることにより、粒子状吸水剤の水可溶分が抑制される。また、内部架橋剤の使用量を5モル%以下とすることにより、吸収倍率に優れた粒子状吸水剤が得られる。

[0050] 上記重合工程において、更に、必要に応じて、発泡剤、親水性高分子、界面活性剤、連鎖移動剤等をモノマー水溶液や重合中のゲルに添加してもよい。上記発泡剤としては、炭酸(水素)塩、二酸化炭素、アゾ化合物、不活性有機溶媒等が挙げられる。上記親水性高分子としては、澱粉・セルロース、澱粉・セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、吸水性樹脂等のポリアクリル酸(塩)架橋体等が挙げられる。上記連鎖移動剤としては、次亜リン酸(塩)等が挙げられる。これらの添加剤の使用量は、本発明の効果が損なわれない範囲内で適宜決定される。具体的には、モノマー100質量部に対して、発泡剤は30質量部以下が好ましく、親水性高分子は30質量部以下が好ましく、連鎖移動剤は1重量部以下が好ましい。

[0051] 上記重合工程において、モノマー水溶液に重合開始剤が添加される。重合開始剤のラジカル作用により、モノマーの重合が促進される。前記の重合開始剤としては、特に制限はなく、重合させるモノマー成分の種類、重合条件等に応じて、通常吸水性樹脂の重合において利用されているものの中から、1種又は2種以上を選択して使用すればよい。具体的には、熱分解型開始剤や光分解型開始剤が用いられる。熱分解型開始剤としては、特に制限されないが、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム及び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及びメチルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物；アゾニトリル化合物、アゾアミジン化合物、環状アゾアミジン化合物、アゾアミド化合物、アルキルアゾ化合物、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド及び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。また、光分解型開始剤としては、特に制限されないが、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。これらの重合開始剤の中でも、低コストであり、かつ、残存モノマーが低減されるとの理由から、熱分解型開始剤が好ましく、水溶性熱分解型重合開始剤、中でも過硫酸塩が特に好ましい。また、2種以上の重合開始剤を併用してもよい。

[0052] また、本発明では、重合開始剤溶液の滞留量や貯蔵量を削減することができるため、該重合開始剤溶液の経過時間的な分解や劣化が低減される。その結果として、得られる粒子状吸水剤の物性を安定させることができ、特に巨大スケールでの連続

生産時に最も効果を発揮する。この観点から、上記重合開始剤のうち、必要により還元剤を併用した、水溶性の熱分解型重合開始剤が最も好ましい。水溶性の熱分解重合開始剤としては、特に制限されないが、例えば、過硫酸塩、過酸化水素、水溶性アゾ開始剤等が挙げられ、中でも過硫酸塩が好ましい。還元剤としては、下記の還元剤のうち、水溶性のものが好適に使用することができる。

- [0053] また、還元剤の併用はこれらの重合開始剤の分解を促進しうるので、両者を組み合わせてレドックス系開始剤とすることもできる。前記の還元剤としては、特に限定されないが、例えば、亜硫酸ナトリウム及び亜硫酸水素ナトリウム等の(重)亜硫酸(塩);L-アスコルビン酸(塩);第一鉄塩等の還元性金属(塩);アミン類等が挙げられる。
- [0054] 上記重合工程に用いられる重合開始剤及び必要により使用される還元剤の使用量は、モノマー1モルに対して、それぞれ0.001~2質量部が好ましく、0.01~0.5質量部がより好ましい。重合開始剤及び必要により使用される還元剤の使用量をそれぞれ0.001質量部以上とすることで、残存モノマーが低減される。また、重合開始剤及び必要により使用される還元剤の使用量をそれぞれ2質量部以下とすることで、吸水性樹脂中の水可溶分が抑制される。
- [0055] なお、本発明の重合工程においては、前述の重合開始剤の代わりに、放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線が照射されて、モノマーが重合されてもよい。
- [0056] 上記重合開始剤は、通常、水に溶解させて使用する。その際、重合開始剤の水溶液濃度は、1~25質量%が好ましく、1~15質量%がより好ましく、1~5質量%が特に好ましい。重合開始剤の水溶液濃度を上記の範囲内とすることで、得られる粒子状吸水剤の物性が安定する。また、重合開始剤の水溶液濃度が1質量%より低いと、重合開始剤水溶液の使用量が多くなり、得られる含水ゲルの水分濃度も高くなる。その結果として、含水ゲルの乾燥に多大なエネルギーが必要となり、コストアップとなる。更に、重合開始剤の水溶液濃度が25質量%より高いと、モノマー水溶液中での重合開始剤の拡散が不十分となり、得られる粒子状吸水剤の物性が不安定となる。
- [0057] 本発明において、好ましく使用される重合装置は、ニーダー型重合装置又はベルト型重合装置である。ニーダー型重合装置を用いる重合方法は、米国特許第6867269号公報、米国特許第6987151号公報及び米国特許第6710141号公報に開示

されている。また、ベルト型重合装置は、サイドに堰を有するエンドレスベルトを備えている。このエンドレスベルトはスチールからなり、表面にフッ素樹脂がコーティングされている。このエンドレスベルトに、モノマー水溶液と重合開始剤の水溶液との混合液が連続的に供給され、水溶液重合がなされる。この方法は、ベルト重合法と称される。ベルト型重合装置を用いる重合方法は、米国特許第4893999号公報、米国特許第6241928号公報及び米国特許出願公開第2005/215734号公報等に開示されている。

[0058] 従来、上記に掲げた重合装置で連続重合を行うと、重合開始時間(誘導時間)や重合時間にバラつきが生じ、大きな問題となっていた。そこで、本発明者らは、原材料に含まれる不純物や原材料の温度ムラ等、要因を追求した結果、重合開始剤の水溶液濃度のわずかなブレや変化(例えば、自然分解による濃度低下等)に原因があることを突き止めた。本発明を実施することで、連続ベルト重合及び連続ニーダー重合を安定的に操業させることを可能にした。

[0059] 本発明においては、重合時の温度(重合開始温度及び最高到達温度)は、モノマー成分の種類、重合開始剤の種類等に応じ、適宜決定されるため、特に制限されないが、10~140°Cが好ましく、20~120°Cがより好ましい。重合時の温度(重合開始温度)を10°C以上とすることで、重合時間の短縮化が図れ生産性が向上する。また、重合時の温度(最高到達温度)を140°C以下とすることで、得られる吸水剤の物性が向上する。重合時間についても、モノマー成分の種類、重合開始剤の種類、温度等に応じ、適宜決定されるため、特に制限されないが、0.1分~10時間が好ましく、1分~1時間がより好ましい。また、重合工程は、常圧下で行われてもよく、減圧下で行われてもよく、加圧下で行われてもよい。

[0060] [乾燥工程]

本発明における乾燥工程は、前述の重合工程で得られた含水ゲル(含水ゲル状重合体とも称する。)を乾燥する工程である。重合工程で得られた含水ゲルは、通常、解砕処理により0.1~5mm程度の粒子状態にして、乾燥工程に供されることが好ましい。上記乾燥工程では、種々の乾燥法が採用され得る。熱風乾燥又は共沸脱水のような、乾燥機又は熱炉が用いられた方法が採用される。乾燥効率及び含水ゲル



の劣化防止という観点から、上記乾燥工程の温度は、80～300℃が好ましく、100～250℃がより好ましく、120～220℃が更に好ましく、150～200℃が特に好ましい。

また、乾燥時間は、特に制限されないが、得られる乾燥重合体が所望の固形分率となるように、適宜決定すればよい。乾燥工程において得られる重合体の固形分率(180℃で3時間加熱した後の残存量)が、80重量%以上、更には90重量%以上であることが、粉砕のし易さの点で好ましい。一般に、含水ゲルの粒子径、乾燥温度、風量等にも拠るが、生産効率の点から、乾燥時間は、15分～2時間とすることが好ましい。

[0061] [粉砕工程]

本発明における粉砕工程は、含水ゲル又は乾燥工程で得られた重合体(乾燥重合体とも称する。)を粉砕する工程である。この粉砕により、吸水性樹脂粒子が得られる。粉砕は、所望の粒径(好ましくは、重量平均粒子径200～800  $\mu$  m)の吸水性樹脂粒子がより多く得られるように行うことが好ましい。粉砕方法については、特に制限はなく、従来公知の方法を採用することができる。

[0062] [分級工程]

本発明における分級工程は、前述の粉砕工程で得られた吸水性樹脂粒子を分級する工程である。分級工程において、吸水性樹脂粒子が篩い分けられる。この分級工程において、所望の粒径(好ましくは、重量平均粒子径200～800  $\mu$  m)を有する粒子を選択して目的とする粒子状吸水剤が得られる。分級方法については、特に制限はなく、従来公知の方法を採用することができる。なお、重量平均粒子径は、米国特許出願公開第2006/0204755公報に開示された方法によって、測定される。

[0063] [微粉リサイクル工程]

本発明における微粉リサイクル工程は、粉砕工程あるいは分級工程での粒度調整時に発生する微粉(例えば、目開き150  $\mu$  mの篩通過物)を、重合工程や乾燥工程に戻す工程である。該微粉リサイクル工程は、必須ではなく、目的とする粒子状吸水剤の物性によって、その要否が決定される。

[0064] [表面架橋工程]

本発明における表面架橋工程は、前述の分級工程で得られた吸水性樹脂粒子の表面近傍を、表面架橋剤を用いて架橋する工程である。本発明では、改質剤が表面架橋剤である場合に好ましく適用することができる。前記した吸水性樹脂粒子は、内部に架橋構造を有しているが、凝集を抑制するという観点から、この吸水性樹脂粒子が更に架橋されて、その表面あるいは表面近傍の架橋密度が内部のそれよりも高められる。なお、「表面あるいは表面近傍」とは、表層の部分であり、通常は、数 $10\mu\text{m}$ 以下、又は粒子半径の $1/10$ 以下である部分を指すが、その厚みは目的に応じて適宜決定される。

[0065] 本発明における表面架橋の方法としては、特に制限されないが、以下の方法を挙げることができる。

(1) 有機表面架橋剤及び／又は水溶性無機表面架橋剤による方法

(2) 吸水性樹脂粒子の表面において、架橋性モノマーを架橋重合させる方法(例えば、米国特許第7201941号明細書に開示された方法)

又は

(3) 過硫酸塩等でラジカル架橋させる方法(例えば、米国特許第4783510号明細書に開示された方法)

また、生産性の観点から、この架橋反応が、加熱又は放射線(好ましくは欧州特許第1824910号明細書に開示された紫外線)の照射によって促進されることが好ましい。吸水性樹脂粒子の表面あるいは表面近傍が表面架橋されることにより、優れた加圧下吸収倍率、換言すれば、圧力に対する吸収力を高めることができる。

[0066] 本発明において「表面架橋」とは、吸水性樹脂粒子の表面あるいは表面近傍の領域が、化学的あるいは物理的に修飾されて表面架橋がなされたことを意味する。部分中和架橋ポリアクリル酸の場合を例にとると、「化学的な修飾」とは、粒子表面近傍に存在する官能基(特にカルボキシル基)と反応し得る官能基を2個以上有する有機表面架橋剤(例えば、多価アルコール、多価グリシジル化合物、多価アミン等)により、表面架橋がなされた状態を意味する。この例以外にも、例えば、3価アルミニウム等の多価金属による表面カルボキシル基のイオン結合による表面架橋も含まれる。本発明においては、表面架橋における結合の形態は、特に限定されず、表面あるいは

表面近傍が架橋された吸水性樹脂粒子が、粒子状吸水剤となる。

[0067] 上記表面架橋工程で用いられる表面架橋剤としては、特に制限されないが、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、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、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、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, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール、1, 2-シクロヘキサジオール、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、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、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリ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、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物及びその無機塩又は有機塩（例えばアジリジニウム塩）；2, 4-トリレンジイソシアネート、ヘキサレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1, 2-エチレンビスオキサゾリン等の多価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、 $\alpha$ -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の多価金属の化合物（例えば水酸化物、塩化物等）；2-オキサゾリジノン等のオキサゾリジノン化合物（米国特許第6559239号公報に例示）；オキセタン化合物；環状尿素化合物等が

挙げられる。これらの中でも、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(塩)、アルキレンカーボネート化合物及びオキサゾリジノン化合物が好ましい。2種以上の表面架橋剤を併用してもよい。

[0068] また、上記表面架橋剤として例示した、オキサゾリジノン化合物、アルキレンカーボネート化合物、多価アルコール化合物、及びオキセタン化合物からなる群から選ばれる脱水反応性表面架橋剤の1種又は2種以上を、改質剤として、表面架橋工程で使用してもよい。これらのうち、多価アルコールが好ましく、必要により、他の表面架橋剤(例えば、オキサゾリジノン化合物)が併用される。前述した脱水反応性表面架橋剤は、安全性が高く、高物性の粒子状吸水剤が得られる。なお、前記多価アルコールとしては、炭素数2~10の多価アルコールが好ましく、炭素数3~8の多価アルコールがより好ましい。

[0069] 一方、反応性の低い表面架橋剤を使用した場合、高温での脱水反応(例えば、吸水性樹脂のカルボキシル基と表面架橋剤とのエステル化反応あるいはアミド化反応)を必要とする。そのため、得られる粒子状吸水剤の物性が安定せず、更に小スケールや実験室レベルに比して、特に実機レベル(1000kg/hr以上の連続生産)では、粒子状吸水剤の物性低下が見られ易かったが、本発明では、かかる問題を解決し、高物性で、安全性の高い粒子状吸水剤を安定的に得ることができる。

[0070] 本発明における表面架橋工程では、改質剤として、複数の表面架橋剤を同時に又は別々に添加することが好ましい。複数の表面架橋剤の組み合わせとして、上記脱水反応性表面架橋剤同士の組み合わせ、あるいは、上記脱水反応性表面架橋剤とイオン結合性表面架橋剤との組み合わせが挙げられる。これらの複数の表面架橋剤は、同時に又は別々に添加すればよく、また、添加の回数は一度でもよく、複数回でもよい。

[0071] 上記イオン結合性表面架橋剤としては、特に制限されないが、例えば、後述の多価金属塩あるいは水酸化物が好ましい。これらの複数の表面架橋剤を併用することで、通液性(SFC)等の物性を向上させることができる。

[0072] 従来、複数の表面架橋剤を使用する場合、それぞれ1種のフレが僅かであっても、併用時にはフレが大きくなり物性低下をもたらすことがあった。しかし、本発明では、

かかる問題を解決し、高物性の粒子状吸水剤を得ることができる。即ち、本発明では改質剤として、複数の表面架橋剤や脱水反応性表面架橋剤を使用する場合に、効果をより発揮する。

[0073] 上記表面架橋剤の使用量は、重合体(吸水性樹脂粒子)の固形分100質量部に対して、0.001~10質量部が好ましく、0.01~5質量部がより好ましい。表面架橋剤の使用量をこの範囲内に設定することにより、吸水性樹脂粒子の表面近傍の架橋密度を内部のそれよりも高くすることができる。また、表面架橋剤の使用量が10質量部を超える場合は、不経済であるため好ましくなく、表面架橋剤の使用量が0.001質量部未満の場合には、吸水剤の加圧下吸水倍率等の性能を向上させる上で、十分な改良効果が得られないので、好ましくない。

[0074] 上記表面架橋工程では、吸水性樹脂粒子と表面架橋剤との混合にあたり、溶媒として水を用いることが好ましい。当該水の使用量は、吸水性樹脂粒子の種類、吸水性樹脂粒子の粒径、含水率等にもよるが、吸水性樹脂粒子の固形分100質量部に対して、0.01~20質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましい。この水溶液に、必要に応じて、親水性有機溶媒が混合されてもよい。用いられる親水性有機溶媒としては、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及び*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;ジオキサン及びテトラヒドロフラン等のエーテル類;N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類;ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。親水性有機溶媒の使用量は、吸水性樹脂粒子の固形分100質量部に対して、20質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。

[0075] 本発明において、表面架橋剤の水溶液(表面架橋剤水溶液)の濃度は、5~50質量%が好ましく、10~40質量%がより好ましい。表面架橋剤の水溶液濃度を上記範囲内とすることで、得られる吸水剤の物性が安定し、高い架橋密度のものが得られるとともに、水溶液の粘度が抑制され、表面架橋剤が均一に分散するため、好ましい。また、2種以上の表面架橋剤が用いられる場合、それぞれの濃度の合計が、上記範囲内に設定される。

[0076] 上記吸水性樹脂粒子の表面に表面架橋剤水溶液を付着させる方法としては、特に制限されないが、例えば、表面架橋剤水溶液を噴霧させる方法、又は滴下させる方法が採用される。表面架橋剤を均一に付着させることから、噴霧させる方法が好ましい。噴霧される液滴の平均粒径は0.1~300 $\mu$ mが好ましく、0.1~200 $\mu$ mがより好ましい。

[0077] 上記表面架橋剤と吸水性樹脂粒子との反応は、常温下で行われてもよく、高温下で行われてもよい。しかしながら、高温下で行われることが好ましい。本発明では、高温下で反応がなされる処理は、加熱処理と称される。加熱処理の雰囲気温度は、特に制限されないが、80~250°Cが好ましく、100~250°Cがより好ましく、150~250°Cが特に好ましい(特に、上記脱水エステル化反応性表面架橋剤において好ましく適用される)。加熱処理の雰囲気温度を上記の範囲とすることで、均一に表面架橋することができる、高い生産性を確保することができる。更に、吸水性樹脂粒子の劣化を防止することもできる。加熱処理時間としては、1分~2時間が好ましい。加熱処理は、粒子が静置された状態で行われてもよく、粒子が攪拌されつつ行われてもよい。

[0078] [冷却工程]

本発明における冷却工程は、表面架橋工程の後、任意に実施される工程であり、例えば、前述の表面架橋工程で加熱され表面近傍が架橋されて得られる粒子状吸水剤が冷却される工程である。この冷却工程で用いられる冷却装置としては、特に制限はないが、例えば、米国特許第6378453号公報等に例示される、内壁その他の伝熱面の内部に冷却水が通水されている2軸攪拌乾燥機等が用いられる。

[0079] [添加剤の添加工程]

本発明では、上記表面架橋剤以外の改質剤(添加剤)を吸水性樹脂粒子に添加する添加工程が更に設けられてもよい。この添加工程は、上記重合工程以降に設けられることが好ましく、上記乾燥工程以降に設けられることがより好ましい。上記表面架橋工程、上記冷却工程又はその他の工程において、添加剤が添加されてもよい。即ち、上記改質剤(添加剤)は、表面架橋剤、界面活性剤、キレート剤、消臭剤、抗菌剤、還元剤、および、着色防止剤から少なくとも1種類が選ばれる。

[0080] 本発明においては、上記改質剤(添加剤)を溶液、特に水溶液として、表面架橋剤

と同時又は別々に添加する場合に、好ましく適用することができる。即ち、上記改質剤(添加剤)溶液を所定濃度で作成後、上記の方法で希釈すればよい。上記工程(a)において、改質剤としての表面架橋剤及び表面架橋後の改質剤が更に使用される。

[0081] この添加剤としては、例えば、(A)消臭成分、(B)多価金属塩、(C)無機粒子((D)複合含水酸化粒子を含む)、(E)キレート剤及び(F)その他の添加剤が挙げられる。これらの添加剤の添加により、吸水剤に種々の機能が付与される。また、上記の改質剤(添加剤)を溶液や分散液、特に水溶液として添加する場合、上記重合開始剤や表面架橋剤と同様に、本発明の方法が好ましく適用されて、得られる粒子状吸水剤の物性が向上あるいは安定化する。当該溶液の濃度は、飽和濃度以上を含め適宜決定されるが、通常、0.1~90質量%が好ましく、1~50質量%がより好ましい。

[0082] (A) 消臭成分

本発明の製造方法で得られる粒子状吸水剤には、消臭性を発揮させるために、消臭成分、好ましくは植物成分を配合することができる。該植物成分としては、好ましくは、ポリフェノール類、フラボン類及びカフェインから選ばれる1種又は2種以上の化合物であり、タンニン、タンニン酸、五倍子、没食子及び没食子酸から選ばれる1種又は2種以上の化合物が、特に好ましい。また、他の植物成分が添加されてもよい。他の植物成分としては、ツバキ、ヒカサキ及びモッコク等のツバキ科植物由来の成分;イネ、ササ、竹、トウモロコシ及び麦等のイネ科植物由来の成分;コーヒー等のアカネ科植物由来の成分等が挙げられる。植物成分の形態は、エキス(精油)であっても植物自体であってもよい。植物加工業や食物加工業における製造工程で副生する植物滓、抽出滓等が添加されてもよい。

[0083] (B) 多価金属塩

本発明の製造方法で得られる粒子状吸水剤には、吸水性樹脂粒子の通液性及び流動性を向上させる目的で、多価金属の塩又は水酸化物、更には多価金属塩を配合することができる。更に、多価金属塩の添加により、吸水性樹脂粒子が吸湿したときのブロッキングが抑制される。多価金属は、イオン結合性表面架橋剤としても作用

し、通液性の向上に寄与する。したがって、上記共有結合性表面架橋剤と同時又は別々に併用することもできる。なお、多価金属が吸水性樹脂と反応しうる場合、表面架橋剤として使用してもよい。

[0084] この多価金属塩としては、有機酸の多価金属塩及び無機の多価金属塩が例示される。好ましい無機の多価金属塩として、例えば、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ビス硫酸カリウムアルミニウム、ビス硫酸ナトリウムアルミニウム、カリウムミョウバン、アンモニウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、アルミン酸ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム及び硝酸ジルコニウム等が例示される。これらの中でも、アルミニウム化合物(塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ビス硫酸カリウムアルミニウム、ビス硫酸ナトリウムアルミニウム、カリウムミョウバン、アンモニウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、アルミン酸ナトリウム等)が好ましく、硫酸アルミニウムが特に好ましい。硫酸アルミニウム18水塩、硫酸アルミニウム14～18水塩等の含水結晶粉末が、最も好適に使用することができる。これらは1種のみ用いてもよいし、2種以上の多価金属塩が併用されてもよい。上記多価金属塩は、ハンドリング性及び粒子状吸水剤との混合性の観点から、溶液状態で用いられることが好ましく、特に水溶液状態で用いられるのが好ましい。

[0085] その他、有機酸の多価金属塩は、例えば、米国特許第7282262号明細書及び米国特許出願公開第2006/0073969号明細書に例示されている。本発明に用いられる有機酸の多価金属塩は、その分子内に炭素数が7個以上有する多価金属塩が、好適に用いられる。その中でも、炭素数が12個以上でかつ不飽和結合を有しない長鎖脂肪酸が、特に好ましい。この脂肪酸としては、例えば、ラウリン酸、ミスチン酸、パルミチン酸及びステアリン酸が例示される。

[0086] 上記多価金属塩は、粒子状であることが好ましい。混合性の観点より、吸水性樹脂粒子の粒子径よりも小さな粒子径を有する多価金属塩が好ましい。多価金属塩の質量平均粒子径は500  $\mu$  m以下が好ましく、400  $\mu$  m以下がより好ましい。多価金属塩に含まれる、150  $\mu$  m以下の粒子の比率は20質量%以上が好ましく、30質量%以



上がより好ましい。

[0087] 上記多価金属塩は、水溶液として吸水性樹脂粒子と混合されることが好ましい。高濃度の水溶液が用いられることにより、多価金属イオンの吸水性樹脂粒子の内部への浸透と拡散とが抑制される。この観点から、水溶液の濃度は飽和濃度に対して50%以上が好ましく、60%以上がより好ましく、70%以上がより好ましく、80%以上がより好ましく、90%以上が特に好ましい。飽和濃度の水溶液や飽和濃度を越えた分散液が用いられてもよい。

[0088] (C)無機粒子

本発明の製造方法で得られる粒子状吸水剤に、吸湿時のブロッキング防止のために、無機粒子、特に水不溶性無機粒子を添加してもよい。本発明に使用される無機粒子としては、特に制限されないが、例えば、二酸化珪素や酸化チタン等の金属酸化物；天然ゼオライトや合成ゼオライト等の珪酸及びその塩；カオリン；タルク；クレー；ベントナイト等が挙げられる。これらの中でも、二酸化珪素及び珪酸(塩)の粒子がより好ましく、コールターカウンター法により測定された平均粒子径が0.001~200  $\mu$ mの二酸化珪素及び珪酸(塩)が、更に好ましい。

[0089] (D)複合含水酸化物粒子

また、上記の無機粒子には、複合含水酸化物が含まれてもよい。この粒子により、粒子状吸水剤の流動性及び消臭機能が高められる。本発明に使用される複合含水酸化物としては、例えば、亜鉛及び珪素を含む複合含水酸化物や、亜鉛及びアルミニウムを含む複合含水酸化物等を用いることができる。

[0090] (E)キレート剤

本発明の製造方法で得られる吸水剤は、キレート剤を含んでいてもよい。キレート剤の添加により、尿等の体液に対する吸水剤の吸収倍率が高められる。上記キレート剤としては、特に制限されないが、高分子キレート剤及び非高分子キレート剤が例示される。酸基含有非高分子キレート剤が、好ましい。酸基含有非高分子キレート剤における酸基の数は2~100が好ましく、2~50がより好ましく、2~10が特に好ましい。前記の好ましい酸基としては、リン酸基及びカルボン酸基が例示される。分子中に窒素を有する、アミノアルボン酸系キレート剤又はアミノリン酸系キレート剤も好まし

い。好ましいキレート剤の具体例としては、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、trans-1, 2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸、ビス(2-ヒドロキシエチル)グリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、エチレンジアミン-2-プロピオン酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸及びビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン二酢酸並びにこれらの塩等のアミノカルボン酸系金属キレート剤；エチレンジアミン-N, N'-ジ(メチレンホスフィン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスフィン酸)、ニトリロ酢酸-ジ(メチレンホスフィン酸)、ニトリロジ酢酸-(メチレンホスフィン酸)、ニトリロ酢酸-β-プロピオン酸-メチレンホスホン酸、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、シクロヘキサレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン-N, N'-ジ酢酸-N, N'-ジ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン-N, N'-ジ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ポリメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)及び1-ヒドロキシエチリデンジホスホン酸並びにこれらの塩等のリン化合物が挙げられる。キレート剤が、モノマー又はモノマーの水溶液に添加されてもよい。

[0091] (F)その他の添加剤

その他、吸水性樹脂粒子には、必要に応じて、消毒剤、抗菌剤、香料、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、肥料、酸化剤、還元剤、界面活性剤、着色防止剤、水性塩類等の添加剤を添加してもよい。上記還元剤としては、硫黄あるいはリンを含有する無機還元剤が好ましく、例えば、米国特許出願公開第2006/74160号公報等に開示されているものが使用できる。また、上記界面活性剤としては、例えば、米国特許第6599989号公報に開示されているものが使用できる。更に、上記着色防止剤としては、有機又は無機の着色防止剤が例示される。

[0092] これらの添加剤や改質剤の使用量は、目的及び添加剤の種類に応じて適宜決定される。通常、それぞれの添加剤の量は、重合体(吸水性樹脂粒子)の固形分100質量部に対して10質量部以下が好ましく、0.0001~5質量部がより好ましく、0.002~3質量部が特に好ましい。キレート剤が添加される場合、その使用量は、吸水性

樹脂粒子100質量部に対して0.0005質量部以上が好ましく、0.001質量部以上がより好ましく、0.05質量部以上がさらに好ましく、0.1質量部以上が特に好ましい。キレート剤の使用量は1.0質量部以下が好ましく、0.5質量部以下がより好ましく、0.2質量部以下が特に好ましい。

[0093] 通液性の観点から好ましい添加剤は、高分子ポリアミン及び多価金属塩(B)である。特に、多価金属塩(B)が好ましい。多価金属塩(B)の添加後、この多価金属塩(B)と吸水性樹脂粒子とが混合されることが好ましい。混合のための装置の具体例としては、円筒型混合機、スクルー型混合機、スクルー型押出機、タービュライザー、ナウター型混合機、V型混合機、リボン型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、ロールミキサー、転動式混合機及びレディゲミキサーが挙げられる。

[0094] 好ましくは、多価金属塩は、水溶液として吸水性樹脂粒子に添加される。水溶液の液滴の大きさは適宜調整され得る。水溶液の濃度は、飽和濃度に対して50質量%以上が好ましい。濃度が上記範囲に設定されることにより、多価金属イオン(例えばアルミニウムイオン)が吸水性樹脂粒子の内部に浸透及び拡散することが抑制される。この観点から、濃度は60質量%以上がより好ましく、70質量%以上がより好ましく、80質量%以上がより好ましく、90質量%以上が特に好ましい。水溶液の濃度が飽和濃度であってもよい。

[0095] [整粒工程]

本発明では、粒子状吸水剤の粒度を再調整する整粒工程を設けてもよい。粒子状吸水剤の製造過程においては、前述した分級工程で粒子状吸水性樹脂の粒径を調整したにも関わらず、冷却工程後の粒子状吸水剤に、大きな粒径を有する凝集物が含まれる場合がある。そのため、前記凝集物を解砕処理及び分級処理する必要がある。この解砕処理及び分級処理の方法、順序及び回数については、特に制限されないが、例えば、分級処理によって粒径の大きい凝集物を篩い分けた後、該凝集物を解砕処理し、その後、更に分級処理する方法が挙げられる。この一連の操作により、所望の粒子径(好ましくは、重量平均粒子径200~800 $\mu$ m)を持った粒子状吸水剤が得られる。なお、生産効率の観点から、該整粒工程は、冷却工程後に設けられ

ることが好ましい。このような整粒方法は、米国特許第7347330号公報、米国特許出願公開第2005/0113252号公報等に例示されている。

[0096] [包装工程]

本発明では、前述した整粒工程に包装工程を設けてもよい。包装工程は、整粒工程で整粒された粒子状吸水剤が包装される工程である。粒子状吸水剤を包装する方法について、特に制限されないが、例えば、ホッパーに貯蔵された粒子状吸水剤を、充填装置によって包装材容器に充填する方法が挙げられる。前記包装材容器としては、例えば、フレキシブルコンテナバッグ等の貯蔵バッグが挙げられる。本発明に係る製造方法では、フレキシブルコンテナバッグに充填された粒子状吸水剤が、所定の検査を経て出荷される。

[0097] 図1～図3は、いずれも本発明の実施の形態を示す概略説明図であり、本発明の製造過程における、重合開始剤溶液、表面架橋剤溶液及び添加剤溶液等の作成工程に好ましく適用できる装置概略図である。また、図4～図6は、ラインミキサー通過後の貯蔵タンクにおける、液の冷却方法又は加熱方法を説明する概略図である。冷却方法又は加熱方法は、特に制限されず、対象とする物質の性質、作成液の濃度、作成頻度等の条件により適宜決定すればよい。

[0098] 以下、重合開始剤溶液、表面架橋剤溶液及び添加剤溶液の作成工程について、詳説する。

[0099] [重合開始剤溶液作成工程]

本発明における重合開始剤溶液の作成は、図1～図3のいずれの装置に対しても適用することができるが、その中でも特に好ましく適用できる図1の装置図を用いて、説明する。

[0100] 図1に示された装置2は、第一タンク4、ラインミキサー6、第二タンク8、第一配管12、第二配管14、第三配管16及び第四配管18(循環ループ)を有している。第一配管12は、第一タンク4とラインミキサー6を接続している。第二配管14は、ラインミキサー6と第二タンク8を接続している。第三配管16は、第二タンク8と次工程を接続している。第四配管18は、第三配管16の途中から分岐し、再度、第二タンク8に接続している。これにより、第三配管16の一部及び第四配管18は循環ループ(以後、単に「循

環ループ1」と称する。)を形成している。

- [0101] なお、本発明において、循環ループ(閉流路)とは、液体の流れの始点と終点とが一致する配管系を意味する。循環ループは、その中間にタンク、熱交換器、ポンプ等の機器を配置してもよい。曲線形状の循環ループ(狭義の循環ループ)であってもよく、直線配管が結合されてなる多角形状の循環ループであってもよい。循環ループにおいて、配管が三次元的に配置されてもよい。
- [0102] 第一タンク4において、重合開始剤(例えば、過硫酸ナトリウム等)と水とをバッチ形式で供給し、重合開始剤の水溶液(母液)を作成する。
- [0103] この際、第一タンク4における重合開始剤の水溶液(母液)濃度は20～50質量%が好ましく、25～45質量%がより好ましい。当該重合開始剤は固体である場合が多く、本発明での製造方法においては、先ず重合開始剤の水溶液を母液として取り扱うことが好ましく、重合開始剤の水溶液(母液)濃度を上記範囲のように高濃度とすることができる。これによって、第一タンク4の容量を小さくすることができ、省スペース化を図ることができる。
- [0104] 次いで、第一タンク4で作成された重合開始剤の水溶液(母液)は、第一配管12を通じて連続的に取り出された後、所望する重合開始剤の水溶液濃度となるように、新たに水が注入されて希釈され、ラインミキサー6へと送られる。ラインミキサー6を通過した重合開始剤の水溶液は、第二配管14を通じて第二タンク8に連続的に投入され、所定量の水溶液が第二タンク8に貯蔵される。その後、第二タンク8に貯蔵された水溶液は、第三配管16を通じて連続的に取り出され、モノマー水溶液に連続的に添加される。
- [0105] 上記ラインミキサー6においては、重合開始剤の水溶液と水とが十分に混合されないため、第二配管14を通過する水溶液の濃度が、安定しないことが見いだされた。したがって、従来、仮に上記第二配管14を通過する重合開始剤の水溶液を直接モノマー水溶液に添加した場合、得られる粒子状吸水剤の品質も安定しない。そこで、本発明においては、上記第二配管14を通過した重合開始剤の水溶液を、一旦、第二タンク8に貯蔵する。そして、循環ループ1によって、第二タンク8内部の水溶液を循環させ、水と溶質とが十分に混合するようにする。

- [0106] この方法により、第二タンク8に貯蔵される重合開始剤の水溶液濃度が安定する。このとき、第二タンク8に貯蔵される重合開始剤の水溶液濃度は、1～25質量%が好ましく、5～20質量%がより好ましい。該水溶液濃度を上記範囲に設定することで、該水溶液濃度がより安定しやすくなる。更に、第三配管16を通過する重合開始剤の水溶液濃度が安定するため、品質に優れた吸水剤を製造することができる。
- [0107] また、仮に、重合開始剤の水溶液をバッチ形式で作成する場合、該重合開始剤の水溶液は低濃度となるため、多量の水溶液が必要となる。したがって、容量の大きいタンクが必要となるため、好ましくない。更に、多量の重合開始剤水溶液が用いられると、その貯蔵時に経時的な分解(濃度低下)を起こしやすく、重合時間等のフレ(変動)の原因となりうる。
- [0108] 図1に示された装置2では、第二タンク8に重合開始剤の水溶液を連続的に投入し、第二タンク8から水溶液が連続的に取り出されるため、第二タンク8の液面をほぼ一定に制御して稼働させることができる。
- [0109] 換言すれば、第二タンク8へ投入する重合開始剤の水溶液の液量 $x$ 、及び、第二タンク8から取り出される液量 $y$ の比率 $x/y$ は、0.95～1.05の範囲内が好ましく、この範囲内となるように、液量 $x$ 及び液量 $y$ の流量を制御し、かつ、第二タンク8内部に貯蔵される液量を、第二タンク8の容量の10～90%の範囲内で制御することが好ましい。従って、第二タンク8の容量を小さくすることができ、第二タンク8での滞留時間も短くすることができる。なお、上記液量 $x$ 及び液量 $y$ には、循環ループ1を通過する循環液量は含まないものとする。即ち、液量 $x$ はラインミキサー6を通過する液量を、液量 $y$ は次工程に供給される量を、それぞれ意味するものとする。
- [0110] また、上記の流量制御は、各配管を通過する液量を流量計で測定し、上記比率 $x/y$ が上記範囲内となるように、コントロールバルブを作動させることによって、行うことができる。
- [0111] 本発明における、第二タンク8の容量としては特に限定されないが、吸水剤の生産量及び重合開始剤の水溶液の投入量等から、最適な容量が決定される。例えば、粒子状吸水剤の生産量が23,000kg/hr、重合開始剤の水溶液の供給量が600kg/hrの場合、第二タンク8の容量は0.8～1.2m<sup>3</sup>、保有液量は500Lとなる。また、

第一タンク4の容量についても、特に限定されないが、 $2\sim 4\text{m}^3$ となる。この装置2は、省スペースに寄与する。

[0112] 本発明においては、重合開始剤の劣化を防止するため、第二タンク8に貯蔵された重合開始剤の水溶液を冷却することが望まれる。該水溶液を冷却する方法は、特に制限されないが、例えば、第二タンク8に設置したジャケット、コイル、プレート式熱交換器、多管式熱交換器等の冷却装置によって、第二タンク8に貯蔵された水溶液を冷却することができる。この際、第二タンク8の容量が小さいため、出力の小さい冷却装置であっても、十分に該水溶液を冷却することができる。すなわち、この装置2は、省エネルギーにも寄与する。また、循環ループに代えて、攪拌機を第二タンク8内部に設置し、混合液を流動させることもできる。この場合、ジャケットあるいはコイルによる冷却が好ましい。

[0113] 上記第二タンク8における重合開始剤の水溶液の温度は、 $2\sim 20^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $5\sim 15^{\circ}\text{C}$ がより好ましい。該水溶液の温度を上記範囲に設定することで、特別な冷媒を用いることもなく、経済的に優位となる。

[0114] 本発明において、第一タンク4における重合開始剤の水溶液(母液)濃度 $C_1$ と、第二タンク8における重合開始剤の水溶液濃度 $C_2$ との比( $C_1/C_2$ )は、 $2\sim 50$ が好ましく、 $5\sim 45$ が特に好ましい。上記比(希釈比)を上記範囲内とすることで、第一タンク4及び第二タンク8の容量を小さくすることができる。

[0115] 図1に示された装置2は、重合開始剤の水溶液濃度が低い場合、換言すれば、重合開始剤の水溶液が多量に用いられる場合に、顕著な効果を発揮する。すなわち、重合反応の誘導時間が短い場合においても、重合開始剤の水溶液とモノマー水溶液とが十分に混合されうるため、得られる吸水剤の物性は安定する。なお、誘導時間とは、モノマー水溶液に重合開始剤の水溶液が添加されてから、重合が開始するまでの時間であり、本発明は、誘導時間が5分以下、更には1分以下の場合に適している。

[0116] [表面架橋剤溶液作成工程]

本発明における表面架橋剤溶液の作成は、図1～図3のいずれの装置に対しても適用することができるが、その中でも特に好ましく適用できる図2の装置図を用いて、

説明する。

- [0117] 図2に示された装置20は、第一タンク22、第二タンク24、第三タンク26、ラインミキサー28、第四タンク30、第一配管32、第二配管34、第三配管36、第四配管38、第五配管40及び第六配管42(循環ループ)を有している。第一配管32は、第一タンク22とラインミキサー28を接続している。第二配管34は、第二タンク24と第一配管32を接続している。第三配管36は、第三タンク26と第二配管34を接続している。第四配管38は、ラインミキサー28と第四タンク30を接続している。第五配管40は、第四タンク30と次工程を接続している。第六配管42は、第五配管40の途中から分岐し、再度、第四タンク30に接続している。これにより、第五配管40の一部及び第六配管42は循環ループ(以後、単に「循環ループ2」と称する。)を形成している。
- [0118] 本発明において、第一タンク22、第二タンク24、第三タンク26は、それぞれ表面架橋剤を含む混合液を作成するための原材料を貯蔵するタンクである。すなわち、第一タンク22には、第一の表面架橋剤(以後、第一表面架橋剤と称する。)が貯蔵され、第二タンク24には、他の表面架橋剤(以後、第二表面架橋剤と称する。)が貯蔵され、第三タンク26には、水が貯蔵されている。したがって、第一タンク22及び第二タンク24には、それぞれ表面架橋剤の原液が貯蔵されるため、保有量を少なくすることができ、タンク容量を小さくすることができる。なお、第三タンク26を設けず、水を直接、第二配管34に投入してもよい。
- [0119] 第一タンク22に貯蔵された第一表面架橋剤は、第一配管32を通じて連続的に取り出され、ラインミキサー28へと送られる。第二タンク24に貯蔵された第二表面架橋剤は、第二配管34を通じて連続的に取り出され、第一配管32へと送られる。第三タンク26に貯蔵された水は、第三配管36を通じて連続的に取り出され、第二配管34へと送られる。第一表面架橋剤、第二表面架橋剤及び水は、ラインミキサー28において混合される。ラインミキサー28を通過した表面架橋剤の混合液は、第四配管38を通じて第四タンク30に連続的に投入され、所定量の混合液が第四タンク30に貯蔵される。その後、第四タンク30に貯蔵された混合液は、第五配管40を通じて連続的に取り出され、アクリル酸(塩)の重合体からなる吸水性樹脂粒子に連続的に添加される。
- [0120] 上記ラインミキサー28においては、表面架橋剤と水とが十分に混合されないため、



第四配管38を通過する混合液の混合比が、安定せず、均一にならない。したがって、仮に、上記第四配管38を通過する表面架橋剤の混合液を、直接、吸水性樹脂粒子に添加した場合、得られる粒子状吸水剤の品質も安定しない。そこで、本発明においては、上記第四配管38を通過する表面架橋剤の混合液を、一旦、第四タンク30に貯蔵する。そして、循環ループ2によって第四タンク30内部の混合液を循環させ、3種の液が十分に混ざり合うようにする。

[0121] この方法により、第四タンク30に貯蔵される表面架橋剤混合液の混合比が安定する。このとき、第四タンク30に貯蔵される表面架橋剤混合液の混合比は、特に制限されないが、例えば、2種類の表面架橋剤を併用する場合は、第一表面架橋剤:1~30質量%、第二表面架橋剤:1~30質量%、水:40~98質量%とすることが好ましい。1種の表面架橋剤あるいは3種以上の表面架橋剤を使用する場合であっても、水の含有量が40~98質量%となるように、表面架橋剤の含有量を適宜決定すればよい。該混合液の混合比を上記の範囲に設定することで、該混合液の混合比がより安定しやすくなる。更に、第五配管40を通過する表面架橋剤混合液の混合比が安定するため、品質に優れた粒子状吸水剤を製造することができる。また、複数の表面架橋剤として、2種以上の上記共有結合性表面架橋剤の併用、あるいは、上記共有結合性表面架橋剤と上記イオン結合性表面架橋剤(例えば、アルミニウム塩)との併用が好ましく使用できる。複数の表面架橋剤を使用する場合でも、得られる粒子状吸水剤の物性が安定し、製造装置もコンパクトとなる。

[0122] 仮に、上記2種の表面架橋剤と水とをバッチ混合し、吸水性樹脂粒子への添加に適した混合液を作成する場合、多量の混合液が必要となる。従って、大型のタンクが必要となり、好ましくない。

[0123] 図2に示された装置20では、第四タンク30に表面架橋剤の混合液を連続的に投入し、第四タンク30から混合液が連続的に取り出されるため、第四タンク30の液面をほぼ一定に制御して稼働させることができる。

[0124] 換言すれば、第四タンク30への表面架橋剤の混合液の液量 $x$ 、及び、第四タンク30から取り出される液量 $y$ の比率 $x/y$ は、0.95~1.05の範囲内が好ましく、この範囲内となるように、液量 $x$ 及び液量 $y$ の流量を制御し、かつ、第四タンク30内部に貯

蔵される液量を、第四タンク30の容量の10%～90%の範囲内で制御することが好ましい。従って、第四タンク30の容量を小さくすることができ、第四タンク30での滞留時間も短くすることができる。なお、上記液量x及び液量yには、循環ループ2を通過する循環液量は含まないものとする。即ち、液量xはラインミキサー28を通過する液量を、液量yは次工程に供給される量を、それぞれ意味するものとする。

[0125] 本発明における、第四タンク30の容量としては特に限定されないが、吸水剤の生産量及び表面架橋剤の混合液の投入量等から、最適な容量が決定される。例えば、吸水剤の生産量が23,000kg/hr、表面架橋剤の混合液の投入量が600kg/hrの場合、第四タンク30の容量は0.8～1.2m<sup>3</sup>、保有液量は500Lとなる。また、第一タンク22、第二タンク24、第三タンク26の容量についても、特に限定されないが、10～40m<sup>3</sup>となる。この装置2は、省スペースに寄与する。

[0126] [添加剤溶液作成工程]

本発明における添加剤溶液の作成は、図1～図3のいずれの装置に対しても適用することができるが、その中でも特に好ましく適用できる図3の装置図を用いて、説明する。

[0127] 図3に示された装置44は、第一タンク46、第二タンク48、第三タンク50、ラインミキサー52、第四タンク54、第一配管58、第二配管60、第三配管62、第四配管64、第五配管66、及び第六配管68(循環ループ)を有している。第一配管58は、第一タンク46とラインミキサー52を接続している。第二配管60は、第二タンク48と第一配管58を接続している。第三配管62は、第三タンク50と第一配管58を接続している。第四配管64は、ラインミキサー52と第四タンク54を接続している。第五配管66は、第四タンク54と次工程を接続している。第六配管68は、第五配管66の途中から分岐し、再度、第四タンク54に接続している。これにより、第五配管66の一部及び第六配管68は循環ループ(以後、単に「循環ループ3」と称する。)を形成している。

[0128] 本発明において、第一タンク46、第二タンク48、第三タンク50は、それぞれ添加剤を含む混合液を作成するための原材料を貯蔵するタンクである。すなわち、第一タンク46には、添加剤の水溶液(母液)が貯蔵され、第二タンク48には、第一の分散助剤(以後、第一分散助剤と称する。)が貯蔵され、第三タンク50には、第二の分散助

剤(以後、第二分散助剤と称する。)貯蔵されている。したがって、第一タンク46、第二タンク48、及び第三タンク50には、それぞれ添加剤水溶液(母液)、分散助剤の原液あるいは水溶液(母液)が貯蔵されるため、保有量を少なくすることができ、タンク容量を小さくすることができる。なお、添加剤は、吸水性樹脂粒子の表面を改質し、分散助剤によって、前記添加剤の分散性が高められる。

[0129] 第一タンク46に貯蔵された添加剤の水溶液(母液)は、第一配管58を通じて連続的に取り出され、ラインミキサー52へと送られる。第二タンク48に貯蔵された第一分散助剤は、第二配管60を通じて連続的に取り出され、第一配管58へと送られる。第三タンク50に貯蔵された第二分散助剤は、第三配管62を通じて連続的に取り出され、第一配管58へと送られる。添加剤の水溶液(母液)、第一分散助剤及び第二分散助剤は、ラインミキサー52において混合される。ラインミキサー52を通過した添加剤の混合液は、第四配管64を通じて第四タンク54に連続的に投入され、所定量の混合液が第四タンク54に貯蔵される。その後、第四タンク54に貯蔵された混合液は、第五配管66を通じて連続的に取り出され、アクリル酸(塩)の重合体からなる吸水性樹脂粒子に連続的に添加される。

[0130] 上記ラインミキサー52においては、添加剤と分散助剤とが十分に混合されないため、第四配管64を通過する混合液の混合比が、安定しない。したがって、仮に、上記第四配管64を通過する添加剤の混合液を、直接、吸水性樹脂粒子に添加した場合、得られる粒子状吸水剤の品質も安定しない。そこで、本発明においては、上記第四配管64を通過する添加剤の混合液を、一旦、第四タンク54に貯蔵する。そして、循環ループ3によって第四タンク54内部の混合液を循環させ、3種の液が十分に混ざり合うようにする。

[0131] この方法により、第四タンク54に貯蔵される添加剤混合液の混合比が安定する。このとき、第四タンク54に貯蔵される添加剤混合液の混合比は、合計3種類の添加剤や助剤を水溶液で添加する場合、剤の種類やその状態(溶液又はニートの液状物)によって適宜決定されるが、例えば、

A剤:20~95質量%

B剤:1~40質量%、

C剤:0.5~30質量%、

とすることが好ましい。該混合液の混合比を上記の範囲に設定することで、該混合液の混合比がより安定しやすくなる。更に、第五配管66を通過する添加剤混合液の混合比が安定するため、品質に優れた粒子状吸水剤を製造することができる。なお、1種の添加剤あるいは3種以上の添加剤及び助剤を使用する場合の混合比についても、水が40~98質量%となるように、適宜決定すればよい。

[0132] 仮に、上記添加剤と2種の分散助剤とをバッチ混合し、吸水性樹脂粒子への添加に適した混合液を作成する場合、多量の混合液が必要となる。従って、大型のタンクが必要となり、好ましくない。

[0133] 図3に示された装置44では、第四タンク54に添加剤の混合液を連続的に投入し、第四タンク54から混合液が連続的に取り出されるため、第四タンク54の液面をほぼ一定に制御して稼働させることができる。

[0134] 換言すれば、第四タンク54への添加剤の混合液の液量 $x$ 、及び、第四タンク54から取り出される液量 $y$ の比率 $x/y$ は、0.95~1.05の範囲内が好ましく、この範囲内となるように、液量 $x$ 及び液量 $y$ の流量を制御し、かつ、第四タンク54内部に貯蔵される液量を、第四タンク54の容量の10%~90%の範囲内で制御することが好ましい。従って、第四タンク54の容量を小さくすることができ、第四タンク54での滞留時間も短くすることができる。なお、上記液量 $x$ 及び液量 $y$ には、循環ループ3を通過する循環液量は含まないものとする。即ち、液量 $x$ はラインミキサー52を通過する液量を、液量 $y$ は次工程に供給される量を、それぞれ意味するものとする。

[0135] 本発明における、第四タンク54の容量としては特に限定されないが、粒子状吸水剤の生産量及び添加剤の混合液の投入量等から、最適な容量が決定される。例えば、粒子状吸水剤の生産量が23,000kg/hr、添加剤の混合液の投入量が200kg/hrの場合、第四タンク54の容量は0.8~1.2m<sup>3</sup>、保有液量は300Lとなる。また、第一タンク46、第二タンク48、第三タンク50の容量についても、特に限定されないが、10~40m<sup>3</sup>となる。この装置2は、省スペースに寄与する。

[0136] 本発明においては、添加剤の析出を防止するため、第四タンク54に貯蔵された添加剤の混合液を加熱することが望まれる。該混合液を加熱する方法は、特に制限さ

れないが、例えば、第四タンク54に設置したジャケット、コイル、あるいは循環ループ3に設置したプレート式熱交換器、多管式熱交換器等の加熱装置によって、第四タンク54に貯蔵された混合液を加熱することができる。この際、第四タンク54の容量が小さいため、出力の小さい加熱装置であっても、十分に該混合液を加熱することができる。すなわち、この装置44は、省エネルギーにも寄与する。また、循環ループ3に代えて、攪拌機を第四タンク54内部に設置し、混合液を流動させることもできる。この場合、ジャケットあるいはコイルによる加熱が好ましい。

[0137] 上記第四タンク54における添加剤の混合液の温度は、35～70℃が好ましく、40～60℃がより好ましい。該水溶液の温度を上記範囲に設定することで、添加剤の析出を抑えることができ、更に、特別な熱媒を用いることもなく、経済的に優位となる。

[0138] (粒子状吸水剤)

本発明の製造方法により得られる粒子状吸水剤には、未重合の酸基含有モノマーが残存する場合がある。異臭及び衛生の観点から、粒子状吸水剤に含まれる残存モノマー量は、0～500ppmが好ましく、0～300ppmがより好ましく、0～100ppmが特に好ましい。本発明を適用することにより、残存モノマー量が上記範囲内である粒子状吸水剤が、安定して製造される。前述した残存モノマー量の測定は、まず、蓋付きプラスチック容器に、1000gの脱イオン水を用意し、そこに、0.5gの粒子状吸水剤を加え、2時間攪拌する。攪拌後、膨潤ゲル化した吸水剤を、濾紙を用いて濾別し、濾液を液体クロマトグラフィーで分析する。一方、既知濃度のモノマー(アクリル酸)の溶液について同様の分析を行い、得られる検量線を外部標準とする。この外部標準に基づき、濾液の希釈倍率を考慮して残存モノマー量を算出する。

[0139] 本発明は、多くの粒子状吸水剤に適用可能であるが、特に高物性(高AAP/高SFC)の粒子状吸水剤の製造方法に好ましく適用することができる。例えば、粒子状吸水剤がポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂を主成分とし、4.8kPa荷重下での生理食塩水の加圧下吸収倍率(AAP)が15～35g/g、及び/又は、通液性(SFC)が $30(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上である場合に、より顕著な効果を発揮する。このような粒子状吸水剤は、表面架橋されたポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂であることが好ましく、上記表面架橋剤で表面架橋されていることがより好ましい。

- [0140] 本発明における粒子状吸水剤の、生理食塩水に対する無加圧下吸収倍率(本明細書では、「CRC」と称することもある。)は、15～60g/gが好ましく、25～50g/gがより好ましい。CRCを上記の範囲とすることで、体液等の吸収性能がよく、また、低コストで粒子状吸水剤を製造することができる。更に、本発明を適用することにより、無加圧下吸収倍率(CRC)が上記範囲内である粒子状吸水剤が、安定して製造される。
- [0141] 本発明における粒子状吸水剤の、4.8kPa荷重下での生理食塩水の加圧下吸収倍率(AAP:Absorbency against Pressure)は、15～35g/gが好ましく、22～35g/gがより好ましく、24～35g/gが更に好ましく、26～35g/gが特に好ましい。AAPを上記の範囲とすることで、体液等の吸収性能がよく、また、低コストで粒子状吸水剤を製造することができる。更に、本発明を適用することにより、加圧下吸収倍率(AAP)が上記範囲内である粒子状吸水剤が、安定して製造される。本発明においては、得られる粒子状吸水剤のフレが小さい。即ち、AAPの標準偏差 $\sigma$ を、0～0.25に、更には0～0.20に、特に0～0.15に制御することが可能である。
- [0142] 本発明における粒子状吸水剤の、通液性(SFC)は、 $30(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上が好ましく、 $60(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上がより好ましく、 $100(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上が更に好ましい。SFCを上記の範囲とすることで、体液等の吸収性能がよい粒子状吸水剤を製造することができる。なお、通液性(SFC)は、吸水剤が膨潤したときの液透過性を示す値である。更に、本発明を適用することにより、通液性(SFC)が上記範囲内である粒子状吸水剤が、安定して製造される。本発明においては、得られる粒子状吸水剤のフレが小さい。即ち、SFCの標準偏差 $\sigma$ を、0～7に、更には0～5に制御することが可能である。
- [0143] 2種以上の液が連続的にタンクに供給されつつ、このタンクからこれらの液の混合液が連続的に取り出される混合方法は、吸水剤製造の様々な工程において用いられ得る。吸水剤の製造では、大規模プラントが用いられる。この大規模プラントにおいて、安定的に吸水剤が製造される必要がある。さらに、この製造方法では、重合開始剤、表面架橋剤、添加剤等の使用量が厳格に管理される必要がある。このような製造方法において、前述の混合方法は特に効果を発揮する。前述の混合方法は、1

ライン(1プラント)当たりの粒子状吸水剤の生産量が1000kg/hr以上、さらには2000kg/hr以上、さらには4000kg/hr以上である連続的な製造方法において、前述の混合方法は特に効果を発揮する。重合、乾燥、分級、表面架橋等の工程が連続的に行われることにより、大量生産がなされ得る。本発明は、このような大量生産に固有の問題(物性の低下及びばらつき)を解決し得る。

[0144] なお、本発明では、連続生産の中間にバッチ工程(例えば、バッチ重合)が含まれていても、貯蔵工程等を含めて全体のフローが連続化されていれば、連続生産とする。好ましくは、重合、乾燥、分級、表面架橋の各工程は連結され、連続的に生産される。

### 実施例

[0145] 以下、実施例によって本発明の効果が明らかにされるが、この実施例の記載に基づいて本発明が限定的に解釈されるべきではない。

[0146] (CRCの測定)

生理食塩水に対する無加圧下吸収倍率(CRC)は、次のようにして測定される。先ず、0.2gの粒子状吸水剤を正確に量り取り(この質量が粒子状吸水剤の質量W1(g)となる)、不織布製の袋(60mm×85mm)に均一に入れる。次に、上記袋を、25±2℃に調温された生理食塩水中に浸漬し、30分間保持する。30分経過後、食塩水から引き上げ、遠心分離機(株式会社コクサン製の「H-122小型遠心分離機」)を用いて、250G(250×9.81m/s<sup>2</sup>)の条件下で3分間水切りを行う。その後、袋の質量W2(g)を測定する。一方、粒子状吸水剤を含まない袋について同様の測定を行い、その質量W3(g)を測定する。下記の数式により、無加圧下吸収倍率(CRC)を算出する。

[0147] 
$$\text{CRC (g/g)} = ((W2 - W3) / W1) - 1$$

(AAPの測定)

加圧下吸収倍率(AAP)は、次のようにして測定される。先ず、内径が60mmであるプラスチック製の支持円筒を準備する。この支持円筒の底には、ステンレススチール製の金網が溶着されている。この金網の目数は、400メッシュ(目開き38μm)である。一方、外径が60mmより僅かに小さく、支持円筒の壁面との間に隙間が生じず、

かつ上下に摺動し得るピストン(cover plate)を準備する。上記金網の上に、0.900gの粒子状吸水剤を均一に散布する。(このとき、粒子状吸収剤の質量W4を測定しておく。)次に、この粒子状吸水剤の上にピストンを載置し、支持円筒、粒子状吸水剤及びピストンの合計質量W5(g)を測定する。このピストンにおもりを載置することで、該粒子状吸水剤に4.8kPaの圧力が均一に加えられる。次いで、直径150mmのペトリ皿内側に、直径90mm、厚さ5mmのガラスフィルターを配置した後、25±2°Cに調温した生理食塩水を、ガラスフィルターの上面と同レベルになるまで注ぐ。このガラスフィルターの上面に、直径9cmの濾紙(トーヨー濾紙(株)製、No. 2)を1枚載せ、過剰の食塩水を除く。この濾紙に前述の金網が接触するように、支持円筒及びピストンをペトリ皿に配置する。食塩水の液面がガラスフィルターの上面より下がった場合には、食塩水を補充し、液面のレベルが一定となるように保持する。1時間経過後、ペトリ皿から支持円筒及びピストンを取り除き、おもりを省いた質量W6(g)を測定する。この質量W6(g)には、生理食塩水によって膨潤した吸水剤の質量が含まれる。下記の数式により、加圧下吸収倍率(AAP)を算出する。

$$[0148] \quad AAP(g/g) = (W6 - W5) / W4$$

測定は、23±2°Cの環境下で行う。また、この測定方法は、米国特許第6071976号に開示されている。

[0149] (SFCの測定)

通液性(SFC)は、次のようにして測定される。まず、0.900gの粒子状吸水剤を容器に均一に入れる。この粒子状吸水剤を人工尿に浸漬し、2.07kPaの加圧下におく。60分経過後、膨潤した吸水剤(ゲル層)の高さを測定する。粒子状吸水剤が2.07kPaで加圧された状態で、0.69質量%食塩水を、ゲル層に通ずる。このとき、室温は20°Cから25°Cに調整される。コンピューターと天秤とを用いて、ゲル層を通過する液体量を20秒間隔で記録し、通過する液体の流速Fs(T)を算出する。流速Fs(T)は、増加質量(g)を増加時間(s)で割ることにより算出される。食塩水の静水圧が一定となり、安定した流速が得られた時間をTsとし、このTsから10分間に計測されたデータのみを流速計算に使用する。Tsから10分間に計測される流速から、Fs(T=0)の値が得られる。この値は、ゲル層を通過する最初の流速である。Fs(T)を時間に対



してプロットし、最小2乗法により得られる結果に基づいて $F_s(T=0)$ を計算する。通液性(SFC)は、下記の数式によって算出する。

$$[0150] \quad SFC = (F_s(t=0) \cdot L_0) / (\rho \cdot A \cdot \Delta P)$$

この数式において、 $L_0$ はゲル層の高さ(cm)であり、 $\rho$ は食塩水の密度( $g/cm^3$ )であり、 $A$ はゲル層の断面積( $cm^2$ )であり、 $\Delta P$ はゲル層にかかる静水圧( $dyne/cm^2$ )である。また、上記人工尿は、塩化カルシウム二水和物:0.025質量%、塩化カリウム:0.2質量%、塩化マグネシウム六水和物:0.05質量%、硫酸ナトリウム:2質量%、りん酸二水素アンモニウム:0.085質量%、りん酸水素二アンモニウム:0.015質量%の組成を有する水溶液である。この評価は、米国特許第5849405号の明細書に記載されたSFC試験に準じて行われる。

[0151] [実施例1]

重合工程(解砕を含む)、乾燥工程、粉碎工程、分級工程、表面架橋工程(表面架橋剤の噴霧工程及び加熱工程を含む)、冷却工程、添加工程、整粒工程及び貯蔵・充填工程の装置が連結され、これらの工程が連続的になされる製造設備を用い、粒子状吸水剤を連続的に約1800kg/hrで製造した。具体的な製造方法は、以下の通りである。

[0152] 2枚のシグマ型羽根を有しジャケットが装着された双腕型ニーダー(ステンレススチール製)に蓋が取り付けられてなる反応器を準備した。この反応器に、濃度が37質量%であるモノマー水溶液を投入した。このモノマー水溶液は、モノマーとして、アクリル酸及びアクリル酸ナトリウム塩を含む。このモノマー水溶液の中和率は、73モル%である。このモノマー水溶液は、0.06モル%(対モノマー)の、内部架橋剤であるポリエチレングリコールジアクリレート(平均n数:9)を含む。このモノマー水溶液を、窒素ガス雰囲気下で脱気した。一方、重合開始剤である過硫酸ナトリウム水溶液、及びL-アスコルビン酸水溶液をそれぞれ作成した。過硫酸ナトリウム水溶液の以下のようにして作成した。即ち、図1に示した装置2において、モノマー1モルに対して、過硫酸ナトリウム0.12gを添加する際、第一タンク4において30質量%の過硫酸ナトリウム水溶液を作成した後、連続的に水で加え、ラインミキサー6で混合した後、第二タンク8において2質量%の過硫酸ナトリウム水溶液とした。また、同様の方法で、モノ

マー1モルに対して、L-アスコルビン酸が0.005gとなるように、0.5質量%水溶液を作成した。これらの水溶液を別個にモノマー水溶液に添加することで、重合反応が開始され、ゲルが得られた。このゲルを解砕しつつ、重合反応を進行させた。重合の開始から30分後に、反応器から含水ゲルを取り出した。

[0153] 該重合においては、誘導時間は約30秒、ピーク温度時間は約10分で安定した。所望濃度の重合開始剤水溶液を2段階で作成することで、装置がコンパクトとなり、重合も安定する。

[0154] さらに、この含水ゲルを、連続式の通風バンド乾燥機の多孔板の上に載置した。この乾燥機を185°Cの条件で30分間運転し、含水ゲルを乾燥させて、乾燥重合体を得た。この乾燥重合体を3段ロールミルに連続的に供給し、粉碎して吸水性樹脂粒子(1)を得た。この粒子を、目開きが850 $\mu$ mである金属製篩網及び目開きが150 $\mu$ mである金属製篩網を有する分級機に投入し、分級を行った。この分級によって選ばれた粒子では、粒度が150 $\mu$ mから850 $\mu$ mであるものの比率は、98質量%であった。この吸水性樹脂粒子(1)を、高速連続混合機(タービュライザー、回転速度:1000rpm)に連続的に供給した。供給量は、1800kg/hrであった。この混合機にて、吸水性樹脂粒子(1)の表面に表面架橋剤の水溶液を噴霧した。この水溶液は、吸水性樹脂100質量部に対し、0.3質量部の1,4-ブタンジオール、0.5質量部のプロピレングリコール及び2.7質量部の純水を含む。この溶液は、図2に示された装置20で連続的に調製され、上記混合機に連続的に供給された。この装置では、第四タンク(容量:1000リッター)に、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール及び純水が連続的に供給された。第一タンクから第四タンクへの1,4-ブタンジオールの供給量は、5.4kg/hrであった。第二タンクから第四タンクへのプロピレングリコールの供給量は、9.0kg/hrであった。第三タンクから第四タンクへの純水の供給量は、48.6kg/hrであった。

[0155] この吸水性樹脂粒子を、パドルドライヤーに連続的に供給し、198°Cの温度下で40分間加熱した。さらに、同様のパドルドライヤーにて、吸水性樹脂粒子を60°Cまで強制的に冷却した。この冷却のとき、ほぼ90°Cの温度ゾーンにおいて、粒子に添加剤の溶液を添加した。この溶液は、吸水性樹脂100質量部に対し、0.5質量部の硫

酸アルミニウム14-18水塩、0.2質量部の乳酸ナトリウム及び0.03質量部のプロピレングリコールを含む。

[0156] パドルドライヤーから粒子を取り出し、目開きが850  $\mu$ mである金属製篩網を有する分級機に投入し、分級を行った。この篩網を通過しなかった粒子を粉碎し、この篩網を通過した粒子と混合した。この処理により、目開きが850  $\mu$ mである篩網を全ての粒子が通過する粒子状吸水剤を得た。この粒子状吸水剤を、包装材に充填した。

[0157] [比較例1]

バッチ処理にて表面架橋剤の水溶液を調製した他は実施例1と同様にして、粒子状吸水剤を得た。この方法では、容量が2000リッターである大型タンクに、190リッターのプロピレングリコール、140リッターの1,4-ブタンジオール及び1110リッターの純水が投入された。この大型タンクでの攪拌により、表面架橋剤の溶液が得られた。この大型タンクから、容量が600リッターである中継タンクにこの溶液が適宜移され、この中継タンクからこの溶液が上記パドルドライヤーに連続的に供給された。

[0158] [実施例2]

実施例1の重合工程における重合開始剤水溶液を、図1に示した装置2で作成した以外は実施例1と同様の操作を行った。即ち、モノマー1モルに対して、過硫酸ナトリウム0.12gを添加する際、第一タンク4において30質量%の過硫酸ナトリウム水溶液を作成した後、連続的に水で加え、ラインミキサー6で混合した後、第二タンク8において2質量%の過硫酸ナトリウム水溶液とした。この2質量%の過硫酸ナトリウム水溶液を用いて、重合を連続的に実施した。該重合において、誘導時間は約30秒、ピーク温度時間は約10分で安定した。該重合後、実施例1と同様の乾燥を行い、吸水物性が安定した吸水性樹脂粒子(2)を得た。所望濃度の重合開始剤水溶液を2段階で作成することで、装置がコンパクトとなり、重合も安定する。

[0159] [物性値の測定]

吸水剤の加圧下吸収倍率(AAP)及び通液性(SFC)を測定した。10回のサンプリングと測定とを行い、標準偏差 $\sigma$ を算出した。この結果が、下記の表1に示されている。

[0160] [表1]

表1 評価結果

		実施例 1	比較例 1
混合に要するタンク		第四タンク (容量:1000L)	大型タンク (容量:2000L)
			中継タンク (容量: 600L)
標準偏差	AAP	0.22	0.32
	SFC	4.15	8.20

- [0161] 上記表1に示される通り、実施例1の製造方法に要する設備(タンク1基;全容量1000L)は、比較例1の製造方法に要する設備(タンク2基;全容量2600L)に比べてコンパクトであり、かつメンテナンスも容易である。さらに、実施例1の製造方法で得られた粒子状吸水剤は、比較例1の製造方法で得られた粒子状吸水剤に比べて、同じ使用量の表面架橋剤(ブタンジオール/プロピレングリコール/硫酸アルミニウム(後添加))にも関わらず、物性の安定性(AAP/SFCの標準偏差 $\sigma$ )に優れている。この評価結果から、本発明の優位性は明らかである。
- [0162] 本発明に係る粒子状吸水剤の製造方法では、重合開始剤を含む液及び/又は改質剤を含む液を作成する際、均一に混合することができ、濃度ムラのない混合液が連続的に得られる。そのため、吸水性樹脂との混合においても、均一に混合することができるため、高品質な吸水剤が安定的にかつ連続的に生産することができる。更に、混合液を作成するタンク容量を小さくすることができるため、プラントの小型化を図ることができ、省スペースが達成される。同時に、重合開始剤を含む液及び/又は改質剤を含む液の滞留量や貯蔵量を削減することができるため、該重合開始剤を含む液及び/又は改質剤を含む液の経過時間的な分解や劣化が低減される。その結果として、得られる粒子状吸水剤の物性を安定させることができ、特に巨大スケールでの連続生産時に最も効果を発揮する。更に、製造プラント停止に残存する重合開始剤を含む液及び/又は改質剤を含む液の廃棄量が少なく、地球環境にもやさしい。
- [0163] 発明の詳細な説明の項においてなされた具体的な実施形態または実施例は、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限

定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する請求の範囲内において、いろいろと変更して実施することができるものである。

#### 産業上の利用可能性

[0164] 本発明に係る製造方法で得られた吸水剤は、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料に適している。さらにこの吸水剤は、農業資材、土木資材等にも用いられ得る。

## 請求の範囲

- [1] (1) 吸水性樹脂のモノマーの水溶液に、重合開始剤を含む液を混合する工程、  
(2) 上記モノマーの重合によって含水ゲルを得る工程、  
(3) 上記含水ゲルを乾燥し、乾燥重合体を得る工程、  
及び、  
(4) 上記モノマーの水溶液又は上記重合体に、改質剤を含む液を添加する工程  
を含んでおり、  
上記重合開始剤を含む液又は改質剤を含む液が、  
(a) 2種以上の液を準備する工程  
及び  
(b) 上記2種以上の液を別個に又は合一して連続的にタンクに供給しつつ、このタンクから上記2種以上の液の混合液を連続的に取り出す工程を経て得られる、吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法。
- [2] 上記工程 (b) において、タンクの内部の混合液を循環ループにて循環させる請求項1に記載の製造方法。
- [3] 上記循環ループにおいて、上記混合液を冷却又は加熱する請求項2に記載の製造方法。
- [4] 上記タンクにおいて、上記混合液を冷却又は加熱する請求項1から3のいずれかに記載の製造方法。
- [5] 上記工程 (a) で準備される1つの液が水溶液である請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。
- [6] 上記工程 (a) において、1種以上の重合開始剤の水溶液と、水とを準備する請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。
- [7] 上記工程 (a) において準備される重合開始剤の水溶液の濃度が20質量%以上、50質量%以下であり、上記工程 (b) の後における希釈後の重合開始剤の水溶液の濃度が1質量%以上、25質量%以下である請求項6に記載の製造方法。
- [8] 上記重合開始剤の量が、モノマー1モルに対して0.001質量部以上、2質量部以下である請求項6又は7に記載の製造方法。

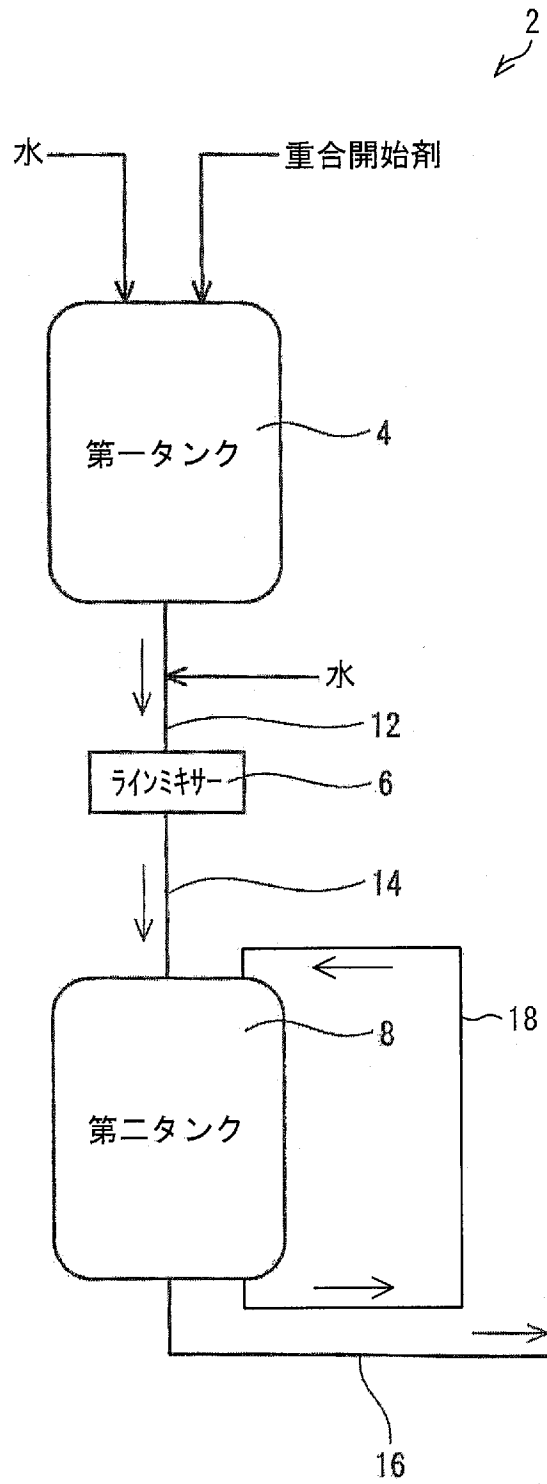
- [9] 上記工程(a)において、改質剤として、1種以上の表面架橋剤の液と、水とを準備する請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。
- [10] 上記表面架橋剤の量が、重合体の固形分100質量部に対して0.001質量部以上、10質量部以下である請求項9に記載の製造方法。
- [11] 上記工程(a)において、改質剤としての表面架橋剤、及び、表面架橋後、改質剤が更に使用される請求項1から4のいずれかに記載の製造方法。
- [12] 上記改質剤の量が、重合体の固形分100質量部に対して0.0001質量部以上、10質量部以下である請求項11に記載の製造方法。
- [13] 上記改質剤が、表面架橋剤、界面活性剤、キレート剤、消臭剤、抗菌剤、還元剤、および、着色防止剤からなる群から選ばれる少なくとも1種類である請求項1から12のいずれかに記載の製造方法。
- [14] (1)吸水性樹脂のモノマーの水溶液に、重合開始剤を含む液を混合する工程、  
(2)上記モノマーの重合によって含水ゲルを得る工程  
及び  
(3)上記含水ゲルを乾燥し、乾燥重合体を得る工程  
を含んでおり、  
上記重合開始剤を含む液が、  
(a)2種以上の液を準備する工程  
及び  
(b)上記2種以上の液を別個に又は合一して連続的にタンクに供給しつつ、このタンクから上記2種以上の液の混合液を連続的に取り出す工程を経て得られる、吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法。
- [15] 上記(b)工程において、上記タンクへの上記2種以上の液を供給する液量x、及び、上記タンクから上記2種以上の液を取り出す液量yの比率 $x/y$ が0.95以上、1.05以下の範囲内にて液量x及び液量yの流量を制御し、かつ、  
上記タンク内の保有液量を、タンク容量の10%以上、90%以下の範囲内にて制御する請求項1から14のいずれかに記載の製造方法。
- [16] 上記吸水性樹脂がポリアクリル酸および／またはポリアクリル酸塩系の吸水性樹脂

であり、上記重合が連続ニーダー重合又は連続ベルト重合である請求項1から15のいずれかに記載の製造方法。

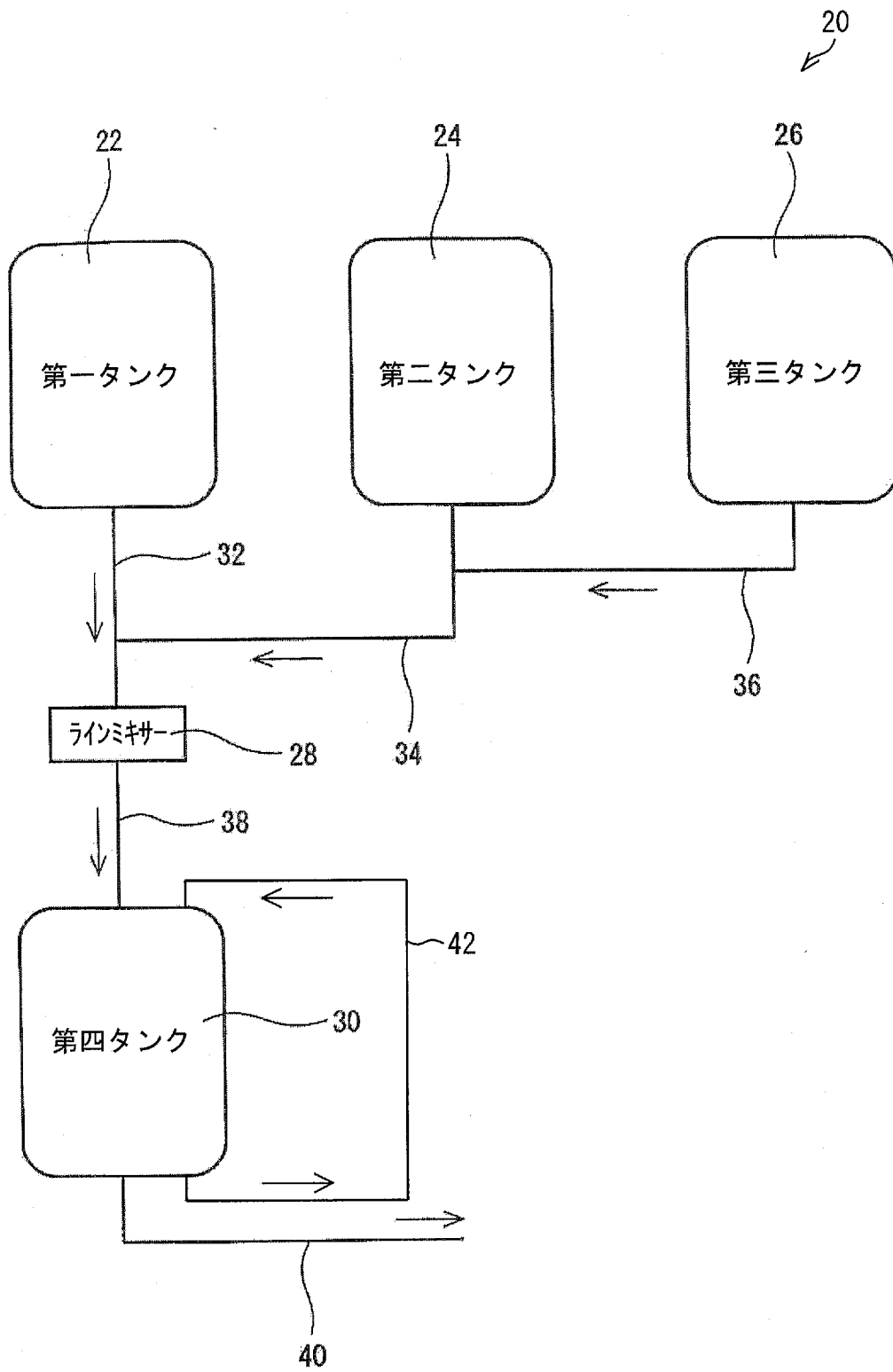
- [17] 上記吸水剤の生産量が、1ラインあるいは1プラント当たり、1000kg/hr以上の連続生産である請求項1から16のいずれかに記載の製造方法。
- [18] 上記改質剤として、オキサゾリジノン化合物、アルキレンカーボネート化合物、多価アルコール化合物、及びオキセタン化合物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の脱水エステル化反応性表面架橋剤が、乾燥重合体に添加される請求項1から13のいずれかに記載の製造方法。
- [19] 上記改質剤として、共有結合性あるいはイオン結合性を有する複数の表面架橋剤が、乾燥重合体に同時に又は別々に添加される請求項1から13のいずれかに記載の製造方法。
- [20] 上記重合開始剤が、還元剤を用いた水溶性熱分解型重合開始剤である請求項1から19のいずれかに記載の製造方法。
- [21] 上記粒子状吸水剤が、ポリアクリル酸および／またはポリアクリル酸塩系吸水性樹脂を主成分とし、4.8kPa荷重下での生理食塩水の加圧下吸収倍率が15～35g/g、及び／又は、通液性が $30(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上である請求項1から20のいずれかに記載の製造方法。



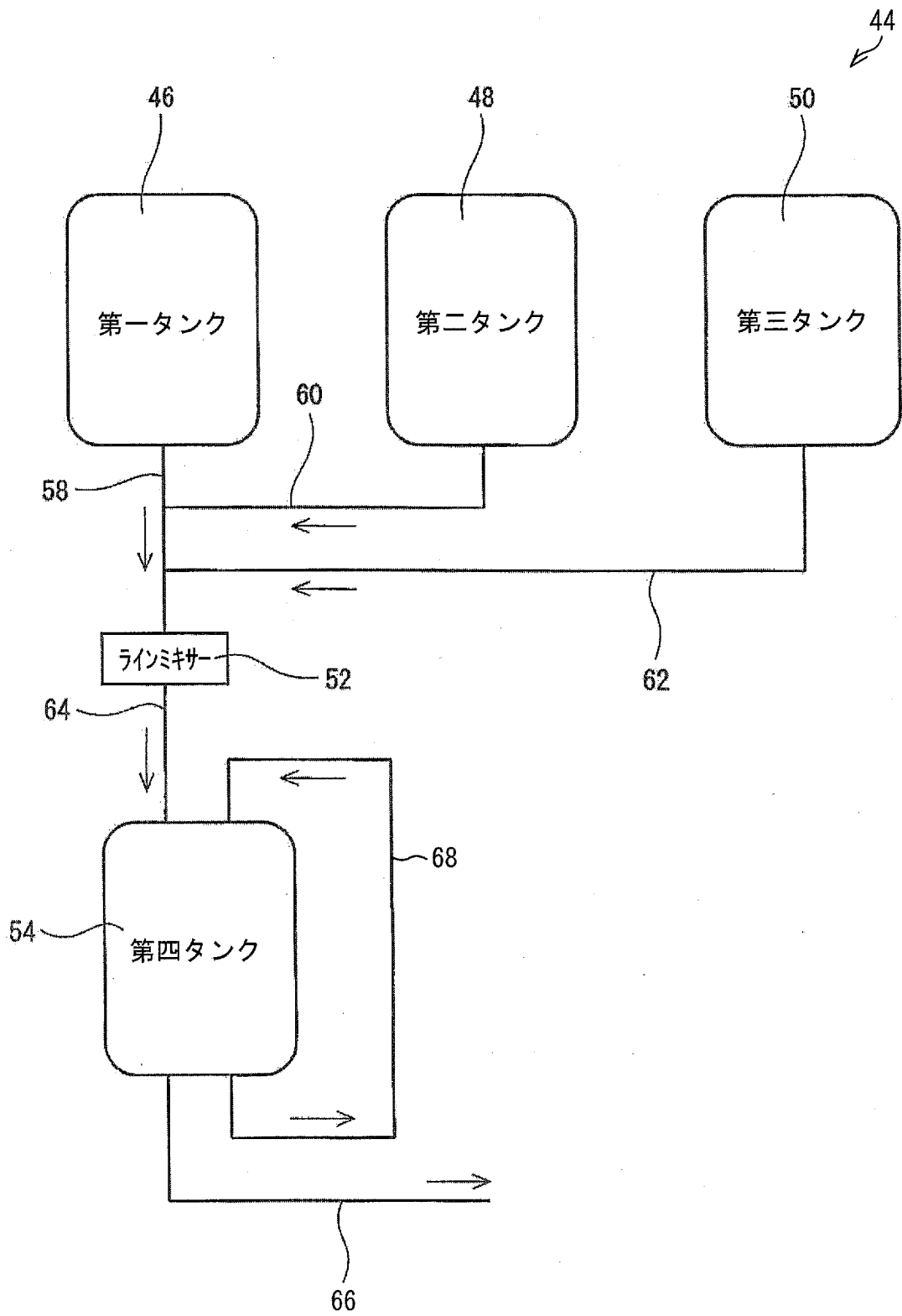
[図1]



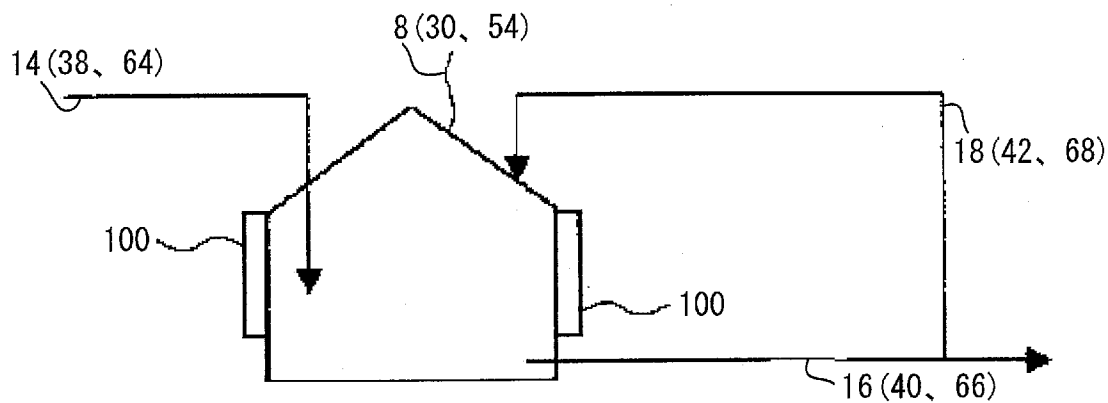
[図2]



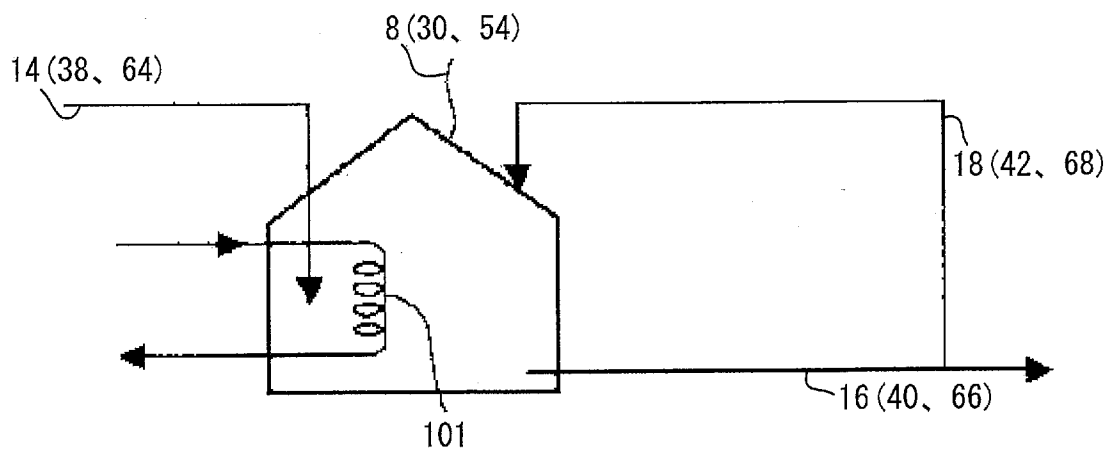
[図3]



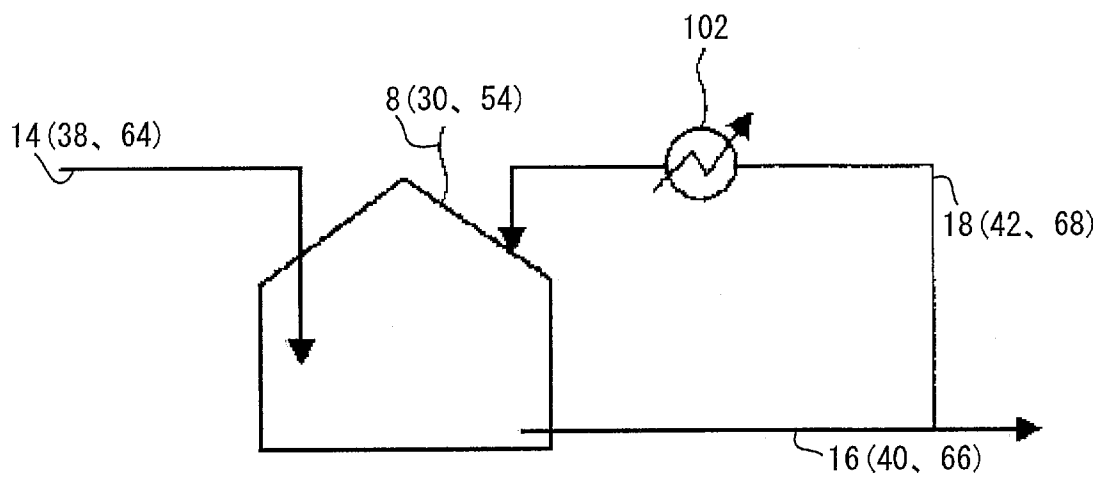
[図4]



[図5]



[図6]



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2009/056659

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08F2/10(2006.01) i, C08F20/04(2006.01) i, C08J3/20(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08F2/10, C08F20/04, C08J3/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 2006-160846 A (Asahi Kasei Chemicals Corp.), 22 June, 2006 (22.06.06), Claims; Par. Nos. [0033], [0035]; examples 1, 2; Fig. 1 (Family: none)	1, 5, 11-21
A	JP 2004-155963 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 03 June, 2004 (03.06.04), Claims & US 7265190 B2 & EP 1418000 A2 & KR 10-2004-0041011 A & CN 1498903 A	1-21
A	JP 2003-082107 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 March, 2003 (19.03.03), Claims & US 2003/0020199 A1 & EP 1426157 A1 & WO 2003/004237 A1 & CN 1464826 A	1-21

Further documents are listed in the continuation of Box C.       See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 17 June, 2009 (17.06.09)	Date of mailing of the international search report 30 June, 2009 (30.06.09)
---	--

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2009/056659

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 11-240903 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 07 September, 1999 (07.09.99), Claims (Family: none)	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08F2/10(2006.01)i, C08F20/04(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野  
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))  
 Int.Cl. C08F2/10, C08F20/04, C08J3/20

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 1971-2009年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2009年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2009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 2006-160846 A (旭化成ケミカルズ株式会社) 2006.06.22, 特許請求の範囲, [0033], [0035], 実施例 1, 2 及び図 1 (ファミリーなし)	1, 5, 11-21
A	JP 2004-155963 A (株式会社日本触媒) 2004.06.03, 特許請求の範囲 & US 7265190 B2 & EP 1418000 A2 & KR 10-2004-0041011 A & CN 1498903 A	1-21

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、一般的な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日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 17.06.2009	国際調査報告の発送日 30.06.2009
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) ▲吉▼澤 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-082107 A (株式会社日本触媒) 2003.03.19, 特許請求の範囲 & US 2003/0020199 A1 & EP 1426157 A1 & WO 2003/004237 A1 & CN 1464826 A	1-21
A	JP 11-240903 A (株式会社日本触媒) 1999.09.07, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-21