(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
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2016/159144 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01)　*B07B 1/46* (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)　*C08F 2/32* (2006.01)
B01J 20/30 (2006.01)　*C08F 20/06* (2006.01)
B07B 1/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2016/060497

(22) 国際出願日: 2016 年 3 月 30 日(30.03.2016)

(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 2015-076259 2015 年 4 月 2 日(02.04.2015) JP

(71) 出願人: 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: 鳥井　一司(TORII, Kazushi); 〒6711282 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 Hyogo (JP). 石▲崎▼　邦彦(ISHIZAKI, Kunihiko); 〒6711282 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 Hyogo (JP). 藤野　眞一(FUJINO, Shinichi); 〒6711282 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 Hyogo (JP). 若林　亮太(WAKABAYASHI, Ryota); 〒6711282 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 Hyogo (JP). 井村　元洋(IMURA, Motohiro); 〒6711282 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 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人ＨＡＲＡＫＥＮＺＯ　ＷＯＲＬＤ　ＰＡＴＥＮＴ　＆　ＴＲＡＤＥＭＡＲＫ(HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

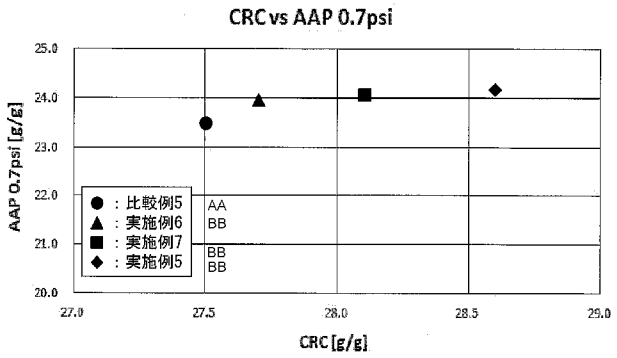
(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW,

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD FOR PRODUCING PARTICULATE WATER-ABSORBING AGENT THAT HAS POLYACRYLIC ACID (SALT)-BASED WATER-ABSORBING RESIN AS MAIN COMPONENT

(54) 発明の名称 : ポリアクリル酸（塩）系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



AA Comparative example
BB Embodiment

(57) **Abstract**: Provided is a method for producing a particulate water-absorbing agent, the method including a polymerization step for obtaining a water-containing gel-type crosslinked polymer by polymerizing an acrylic acid (salt)-based monomer aqueous solution, a drying step for obtaining a dry polymer by drying the water-containing gel-type crosslinked polymer, a sorting step for obtaining a water-absorbing resin powder of a specific particle size by sorting the polymer to be sorted, and a surface crosslinking step for surface-crosslinking the non-surface-crosslinked water-absorbing resin powder, wherein the sorting step is performed before and/or after the surface crosslinking step, and the shape of the holes of the sorting sieve used in the sorting step is a non-regular polygonal or non-circular shape.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/159144 A1

MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

アクリル酸（塩）系単量体水溶液を重合させて含水ゲル状架橋重合体を得る重合工程と、上記含水ゲル状架橋重合体を乾燥させて乾燥重合体を得る乾燥工程と、被分級重合体を分級して特定の粒度の吸水性樹脂粉末を得る分級工程と、表面架橋されていない吸水性樹脂粉末を表面架橋する表面架橋工程とを含む、粒子状吸水剤の製造方法であって、上記分級工程が、上記表面架橋工程の前後の少なくとも一方で実施され、かつ、上記分級工程において、用いられる分級篩の孔の形状が非正多角形又は非円形である、粒子状吸水剤の製造方法を提供する。

明　細　書

発明の名称 ：

ポリアクリル酸（塩）系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、ポリアクリル酸（塩）系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。更に詳しくは、本発明は、加圧下吸水倍率の優れたポリアクリル酸（塩）系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] 吸水性樹脂（ＳＡＰ／Ｓｕｐｅｒ Ａｂｓｏｒｂｅｎｔ Ｐｏｌｙｍｅｒ）は、水膨潤性水不溶性の高分子ゲル化剤であり、紙オムツ、生理用ナプキン及び成人向け失禁用製品等の吸収性物品、農園芸用の土壌保水剤、工業用の止水剤等、様々な用途に利用されている。このような吸水性樹脂は、原料として多くの単量体や親水性高分子が提案されているが、性能及びコストの観点から、アクリル酸及び／又はその塩を単量体として用いたポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂が、最も多く用いられている。

[0003] 上記吸水性樹脂は、重合、乾燥、分級、表面架橋、各種改質剤の添加等の工程を経て製造されている（非特許文献１）。また、主用途である紙オムツの高性能化や薄型化に伴い、吸水性樹脂に対して、例えば、吸水倍率（例えば、ＣＲＣやＦＳＣ）、ゲル強度、水可溶分、吸水速度（例えば、ＦＳＲやＶｏｒｔｅｘ）、加圧下吸水倍率（例えば、ＡＡＰ）、通液性（例えば、ＳＦＣやＧＢＰ）、粒度分布、耐尿性、抗菌性、耐衝撃性、粉体流動性、消臭性（例えば、ｐＨＡＩ（＝（ＣＲＣ＋ＡＡＰ）×（７－ｐＨ））、耐着色性、低粉塵性等の性能向上が求められている。また、一般的に吸水性樹脂の性能向上と生産性向上は両立し難く、性能と生産性の両立は従来から重要な課題であった。

[0004] そこで、吸水性樹脂の性能向上策として、上記重合～各種改質剤の添加の各工程において多くの改良技術が提案されている。特に上記表面架橋工程での改良や改質剤の開発が数多くの提案がなされている（特許文献１７～３７）。これら従来の改良技術に加え、近年、分級工程においても技術改良が行われるようになっている。具体的には、分級時の凝集防止や分級効率の向上による吸水性樹脂の生産性向上策や性能向上策が提案されている（特許文献１～１５）。

[0005] 上記分級操作における吸水性樹脂の性能向上策及び／又は生産性向上策として、分級装置を除電する技術（特許文献１）、分級網の張り張力を所定の範囲とする技術（特許文献２）、分級網の下部にタッピングボールを設置する技術（特許文献３）、実質同じ目開きの分級網を複数使用する技術（特許文献４）、気流下で分級する技術（特許文献５）、減圧下で分級する技術（特許文献６、７）、分級装置を加熱・保温する技術（特許文献８）、分級網の表面にガイドを設ける技術（特許文献９）、表面架橋の前後で分級を行う技術（特許文献１０）、複数の篩を使用する技術（特許文献１１）、所定の振動数で分級装置を振動させる技術（特許文献１２）、水添加後の第２分級工程及びその後の搬送工程を規定する技術（特許文献１３）、粉砕及び分級工程における吸水性樹脂の循環比率を規定する技術（特許文献１４、１５）等が、これまでに提案されてきた。

[0006] また、表面架橋後に更に２回分級操作を行い、表面架橋後の２回目の分級で特定目開き（表面架橋後の１回目の分級網よりも２回目の分級網の長辺の目開きが大きい）のトンキャップ篩を用いた吸水性樹脂の分級方法が開示されている（特許文献１６）。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：国際公開第２０１０／０３２６９４号パンフレット

特許文献2：国際公開第２０１１／１１５２２１号パンフレット

特許文献3：国際公開第２０１１／１１５２１６号パンフレット

特許文献4：国際公開第２０１４／０２１４３２号パンフレット

特許文献5：国際公開第２００８／１２３４７７号パンフレット

特許文献6：国際公開第２００６／０７４８１６号パンフレット

特許文献7：国際公開第２００９／１１３６７８号パンフレット

特許文献8：米国特許第６１６４４５５号明細書

特許文献9：国際公開第２００８／０３７６７２号パンフレット

特許文献10：国際公開第２００８／０３７６７３号パンフレット

特許文献11：国際公開第２００８／０３７６７５号パンフレット

特許文献12：国際公開第２０１４／０３３０８３号パンフレット

特許文献13：国際公開第２０１１／０９９５８６号パンフレット

特許文献14：国際公開第２０１１／０３４１４６号パンフレット

特許文献15：国際公開第２０１１／０３４１４７号パンフレット

特許文献16：国際出願第ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０７７５７７号（国際出願日２０１５年９月２９日のため、未公開）

特許文献17：米国特許第６８０９１５８号明細書

特許文献18：米国特許第４７３４４７８号明細書

特許文献19：米国特許第４７５５５６２号明細書

特許文献20：米国特許第４８２４９０１号明細書

特許文献21：米国特許第６２３９２３０号明細書

特許文献22：米国特許第６５５９２３９号明細書

特許文献23：米国特許第６４７２４７８号明細書

特許文献24：米国特許第６６５７０１５号明細書

特許文献25：米国特許第５６７２６３３号明細書

特許文献26：欧州特許出願公開第０９４０１４９号明細書

特許文献27：国際公開第２００６／０３３４７７号パンフレット

特許文献28：米国特許出願公開第２００５／４８２２１号明細書

特許文献29：米国特許第４７８３５１０号明細書

特許文献30：欧州特許第１８２４９１０号明細書

特許文献31：米国特許第６６０５６７３号明細書

特許文献32：米国特許第６６２０８９９号明細書

特許文献33：米国特許出願公開第２００４／１０６７４５号明細書

特許文献34：米国特許第５６１０２０８号明細書

特許文献35：米国特許第７９１５３６３号明細書

特許文献36：米国特許第５４０９７７１号明細書

特許文献37：国際公開第２０１４／０４１９６９号パンフレット

非特許文献

[0008] 非特許文献1：Ｍｏｄｅｒｎ　Ｓｕｐｅｒａｂｓｏｒｂｅｎｔ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｔｅｃｈｎｏｌｏｇｙ（１９９８）（特に、第３章（ｐ．６９～１１８））

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 特許文献１７～３７での改良技術に加え、上記特許文献１～１５等、これまで吸水性樹脂の分級工程においても様々な改良が実施されてきた。しかしながら、分級効率の向上、通液性の向上や安定化を課題としたものはあるが、加圧下での吸水性能（加圧下吸水倍率）には注目されておらず、加圧下吸水倍率の向上が困難であるという問題点があった。また、未公開の特許文献１６は、特定の分級工程における特定の篩の使用によって吸水性樹脂のゲル弾性率指数（ＥＭＩ）に着目したものであり、他の諸物性は依然として改善の余地があった。

[0010] そこで、上記問題点を改善するために、本発明は、原材料の変更や高額な設備投資を必要とせずに、簡便な手法で、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の吸水性能（例えば、吸水倍率、加圧下吸水倍率、通液性等）を向上させる方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するために、鋭意検討した結果、単に吸水性樹脂の粒径の

みに着目した分級工程において、分級網の網目の形状が非正多角形又は非円形（好ましくは長方形又は長円形）である篩を用いて分級することによって、得られる粒子状吸水剤の吸水性能（特に加圧下吸水倍率（ＡＡＰ）、更には通液性（ＳＦＣやＧＢＰ））が向上することを見い出し、本発明を完成した。

[0012] 即ち、本発明に係る粒子状吸水剤の製造方法は、アクリル酸（塩）系単量体水溶液を重合させて含水ゲル状架橋重合体を得る重合工程と、上記含水ゲル状架橋重合体を乾燥させて乾燥重合体を得る乾燥工程と、被分級重合体を分級する分級工程と、表面架橋されていない吸水性樹脂粉末を表面架橋する表面架橋工程とを含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法であって、上記分級工程が、上記乾燥工程以後で上記表面架橋工程の前後の少なくとも一方で実施され、かつ、上記分級工程において用いられる分級篩の孔の形状が非正多角形又は非円形であることを特徴としている。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、重合工程、乾燥工程、分級工程、及び表面架橋工程を含む粒子状吸水剤の製造方法において、粒子状吸水剤の吸水性能（特に加圧下吸水倍率（ＡＡＰ）、更には通液性（ＳＦＣやＧＢＰ））を向上させることができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]比較例５および実施例５～７の粒子状吸水剤の物性（ＣＲＣ及びＡＡＰ０．７ｐｓｉ）を示す図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明に係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。具体的には、本発明は下記の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て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。

[0016] 〔１〕用語の定義

〔１－１〕「吸水性樹脂」、「吸水性樹脂粉末」、「粒子状吸水剤」

本発明における「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する。なお、「水膨潤性」とは、ＥＲＴ４４１．２－０２で規定するＣＲＣ（遠心分離機保持容量）が５ｇ／ｇ以上であることをいい、「水不溶性」とは、ＥＲＴ４７０．２－０２で規定するＥｘｔ（水可溶分）が５０重量％以下であることをいう。

[0017] 上記吸水性樹脂は、その用途・目的に応じた設計が可能であり、特に限定されないが、カルボキシル基を有する不飽和単量体を架橋重合させた、親水性架橋重合体であることが好ましい。

[0018] また、全量（１００重量％）が架橋重合体である形態に限定されず、上記の各物性（ＣＲＣ，Ｅｘｔ）が上記数値範囲を満たす限り、添加剤等、吸水性樹脂以外のその他の成分を含んだ組成物であってもよい。「吸水性樹脂」に含まれる該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、水等が挙げられる。その他の成分を含んだ吸水性樹脂組成物の場合、吸水性樹脂の含有量としては、吸水性樹脂組成物全体に対して、好ましくは７０～９９．９重量％、より好ましくは８０～９９．７重量％、更に好ましくは９０～９９．５重量％の範囲である。なお、本発明では、吸水性樹脂組成物であっても吸水性樹脂と総称する。

[0019] 本発明における「吸水性樹脂粉末」とは、粉体として一定の流動性を有する吸水性樹脂を意味する。該流動性として、Ｆｌｏｗ Ｒａｔｅ（ＥＲＴ４５０．２－０２）、又はＰＳＤ（ＥＲＴ４２０．２－０２）が測定可能であり、篩分級が可能な吸水性樹脂を意味する。なお、一般的には、粒子径が１ｍｍ以上のものを「粒体」、粒子径が１ｍｍ未満のものを「粉体」と称する場合もあるが、本発明では、これらの「粒体」や「粉体」を区別することなく、後述する表面架橋工程に供給される吸水性樹脂を「吸水性樹脂粉末」と称

する。

[0020] 本発明における「吸水性樹脂」は、出荷前の最終製品に限らず、吸水性樹脂の製造工程における中間体（例えば、重合後の含水ゲル状架橋重合体、乾燥後の乾燥重合体、表面架橋前の吸水性樹脂粉末、表面架橋後の吸水性樹脂粒子等）を指す場合もあり、これら全てを包括して「吸水性樹脂」と総称する。

[0021] 本発明における「粒子状吸水剤」とは、最終製品としての吸水性樹脂を意味する。したがって、表面架橋工程後に分級（以下、「整粒」と称する場合もある）を行う場合には、整粒後の吸水性樹脂が「粒子状吸水剤」に該当する。また、該粒子状吸水剤は、特に表面架橋された吸水性樹脂を主成分として含み、任意成分として後述の添加剤や水が含まれる。なお、上記「主成分」とは、粒子状吸水剤中に占める吸水性樹脂の割合が、好ましくは６０重量％～１００重量％、より好ましくは７０重量％～１００重量％、更に好ましくは８０重量％～１００重量％、特に好ましくは９０重量％～１００重量％であることをいう。

[0022] 〔１－２〕「ポリアクリル酸（塩）」

本発明における「ポリアクリル酸（塩）」とは、ポリアクリル酸及び／又はその塩を指し、主成分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）を繰り返し単位として含み、任意成分としてグラフト成分を含む架橋重合体を意味する。

[0023] 上記「主成分」は、アクリル酸（塩）の使用量（含有量）が、重合に用いられる単量体（内部架橋剤を除く）全体に対して、好ましくは５０～１００モル％、より好ましくは７０～１００モル％、更に好ましくは９０～１００モル％の範囲であり、特に好ましくは実質１００モル％であることを意味する。

[0024] 架橋重合体としての「ポリアクリル酸塩」は、水溶性塩を含み、好ましくは一価塩、より好ましくはアクリル酸金属塩又はアンモニウム塩、更に好ましくはアルカリ金属塩、特に好ましくはナトリウム塩を含む。

[0025] なお、上記「ポリアクリル酸（塩）」を用いた吸水性樹脂を「ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂」と称する。

[0026] 〔１－３〕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 Ｍｅｔｈｏｄ）の略称である。本発明では、特に断りのない限り、ＥＲＴ原本（２００２年改定）に準拠して、吸水性樹脂の物性を測定する。

[0027] 〔１－３－１〕「ＣＲＣ」（ＥＲＴ４４１．２－０２）

「ＣＲＣ」は、Ｃｅｎｔｒｉｆｕｇｅ Ｒｅｔｅｎｔｉｏｎ Ｃａｐａｃｉｔｙ（遠心分離機保持容量）の略称であり、無加圧下吸水倍率（以下、「吸水倍率」と称する場合もある）を意味する。具体的には、吸水性樹脂０．２００ｇを不織布製の袋に入れた後、大過剰の０．９重量％塩化ナトリウム水溶液中に３０分間浸漬して自由膨潤させ、その後、遠心分離機（２５０Ｇ）で３分間、水切りした後の吸水倍率（単位；ｇ／ｇ）のことをいう。

[0028] 〔１－３－２〕「ＡＡＰ」（ＥＲＴ４４２．２－０２）

「ＡＡＰ」は、Ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ Ａｇａｉｎｓｔ Ｐｒｅｓｓｕｒｅの略称であり、加圧下吸水倍率を意味する。具体的には、吸水性樹脂０．９００ｇを、大過剰の０．９重量％塩化ナトリウム水溶液に対して、１時間、２．０６ｋＰａ（０．３ｐｓｉ、２１ｇ／ｃｍ^2）の荷重下で膨潤させた後の吸水倍率（単位；ｇ／ｇ）のことをいう（以下、「ＡＡＰ０．３ｐｓｉ」と表記する）。また、荷重条件を４．８３ｋＰａ（０．７ｐｓｉ、５０ｇ／ｃｍ^2）に変更して測定する場合もある（以下、「ＡＡＰ０．７ｐｓｉ」と表記する）。なお、ＥＲＴ４４２．２－０２には、Ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ Ｕｎｄｅｒ Ｐｒｅｓｓｕｒｅと表記されているが、ＡＡＰと実質的に同一内容である。

[0029] 〔１－３－３〕「Ｅｘｔ」（ＥＲＴ４７０．２－０２）

「Ｅｘｔ」は、Ｅｘｔｒａｃｔａｂｌｅｓの略称であり、水可溶分（水可溶成分量）を意味する。具体的には、吸水性樹脂１．０ｇを０．９重量％塩化ナトリウム水溶液２００ｍｌに添加し、５００ｒｐｍで１６時間撹拌した後、該水溶液中に溶解した物質の量（単位；重量％）のことをいう。なお、水可溶分の測定には、ｐＨ滴定が使用される。

[0030] 〔１－３－４〕「ＰＳＤ」（ＥＲＴ４２０．２－０２）

「ＰＳＤ」とは、Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｓｉｚｅ Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎの略称であり、篩分級によって測定される粒度分布を意味する。なお、重量平均粒子径（Ｄ５０）及び粒度分布の対数標準偏差（σζ）は、米国特許第７６３８５７０号に記載された「（３）Ｍａｓｓ－Ａｖｅｒａｇｅ Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｄｉａｍｅｔｅｒ（Ｄ５０） ａｎｄ Ｌｏｇａｒｉｔｈｍｉｃ Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｄｅｖｉａｔｉｏｎ（σζ） ｏｆ Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｄｉａｍｅｔｅｒ Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ」と同様の方法で測定する。

[0031] 〔１－４〕その他

本明細書において、範囲を示す「Ｘ～Ｙ」は「Ｘ以上、Ｙ以下」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）」を意味し、「ｐｐｍ」は「重量ｐｐｍ」又は「質量ｐｐｍ」を意味する。更に、「質量」と「重量」、「質量％」と「重量％」及び「質量部」と「重量部」はそれぞれ同義語として扱う。また、「～酸（塩）」は「～酸及び／又はその塩」を、「（メタ）アクリル」は「アクリル及び／又はメタクリル」をそれぞれ意味する。

[0032] 〔２〕粒子状吸水剤の製造方法

〔２－１〕重合工程

本工程は、含水ゲル状架橋重合体（以下、「含水ゲル」と称する）を得る工程である。以下、アクリル酸（塩）を主成分として含む単量体水溶液（すなわち、アクリル酸（塩）系単量体水溶液）を重合して含水ゲルを得る工程を例に挙げて、説明する。

[0033] （ａ）単量体（内部架橋剤を除く）

本発明に係る製造方法で得られる粒子状吸水剤は、アクリル酸（塩）を主成分として含む単量体水溶液を原料として使用することで得られる。なお、該単量体水溶液中の単量体濃度（固形分濃度）は、通常１０～９０重量％、好ましくは２０～８０重量％の範囲である。

[0034] 更に、単量体を水溶液で重合するときには、必要に応じて、界面活性剤、ポリアクリル酸（塩）、澱粉、セルロース、ポリビニルアルコール等の高分子化合物、各種キレート剤、各種添加剤を、単量体に対して好ましくは３０重量％以下、より好ましくは０．００１～２０重量％の範囲で添加することもできる。

[0035] また、上記単量体水溶液の重合によって得られる含水ゲルは、吸水性能の観点から、重合体の酸基の少なくとも一部が中和されていることが好ましい。該中和は、アクリル酸の重合前（単量体）、重合中又は重合後（含水ゲル）に実施されるが、粒子状吸水剤の生産性やＡＡＰ（加圧下吸水倍率）の向上等の観点から、アクリル酸の重合前に中和を実施することが好ましい。つまり、中和されたアクリル酸（すなわち、アクリル酸の部分中和塩）を単量体として使用することが好ましい。

[0036] 上記中和の中和率は、特に限定されないが、酸基に対して、好ましくは１０～１００モル％、より好ましくは３０～９０モル％、更に好ましくは４０～８０モル％、特に好ましくは５０～７５モル％の範囲である。該中和率が１０モル％未満の場合、特に、ＣＲＣ（遠心分離機保持容量）が著しく低下することがあり好ましくない。

[0037] また、本発明においてアクリル酸（塩）を主成分として使用する場合、アクリル酸（塩）以外の親水性又は疎水性の不飽和単量体（以下、「他の単量体」と称する）を使用することもできる。このような他の単量体としては、特に限定されないが、メタクリル酸、（無水）マレイン酸、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリロキシアルカンスルホン酸、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニルアセトアミド、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，

Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ステアリルアクリレートやそれらの塩等が挙げられる。これら他の単量体を使用する場合、その使用量は、得られる吸水性樹脂の吸水特性を損なわない程度であれば、特に限定されないが、全単量体の重量に対して、好ましくは５０重量％以下、より好ましくは２０重量％以下である。なお、上記他の単量体を使用する場合、その使用量の下限は、種類や目的、効果に応じて適宜決定され、特に限定されないが、全単量体の重量に対して、約１重量％程度である。

[0038] （ｂ）中和の塩

上述したように、本発明では中和されたアクリル酸（すなわち、アクリル酸の部分中和塩）を単量体として使用することが好ましい。

[0039] 上記中和に使用される塩基性物質としては、特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物、炭酸（水素）ナトリウム、炭酸（水素）カリウム等の炭酸（水素）塩、等の一価の塩基性物質が挙げられる。中でも、水酸化ナトリウムが特に好ましい。

[0040] なお、中和時の温度（中和温度）等の中和処理条件については、国際公開第２００７／０２８７５１号や米国特許第６３８８０００号に開示されている条件が、本発明に好ましく適用される。

[0041] （ｃ）架橋剤（内部架橋剤）

本発明の架橋方法においては、重合時に架橋剤を使用しない自己架橋でもよいが、得られる粒子状吸水剤の吸水性能の観点から、架橋剤（以下、「内部架橋剤」と称する）を使用することが好ましい。本発明で使用できる内部架橋剤は、特に限定されないが、重合性二重結合を１分子あたり２つ以上有する化合物（重合性架橋剤）や、カルボキシル基と反応して共有結合を形成することができる官能基を１分子あたり２つ以上有する多官能化合物（反応性架橋剤）が挙げられる。

[0042] 具体的には、上記重合性架橋剤として、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリオキシエチレン）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アリロキシアルカン等が挙げられる。また、上記反応性架橋剤としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；プロパンジオール、グリセリン、ソルビトール等の多価アルコール等の共有結合性架橋剤；アルミニウム塩等の多価金属化合物等のイオン結合性架橋剤、が挙げられる。中でも、吸水性能の観点から、アクリル酸との重合性架橋剤が好ましく、アクリレート系、アリル系、アクリルアミド系の重合性架橋剤がより好ましい。これらの内部架橋剤は１種のみを単独で用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0043] 上記内部架橋剤の使用量は、物性の観点から、内部架橋剤を除く上記単量体に対して、好ましくは０．００１～５モル％、より好ましくは０．００５～２モル％、更に好ましくは０．０１～１モル％、特に好ましくは０．０３～０．５モル％の範囲である。

[0044] （ｄ）単量体水溶液中のその他の成分

本発明で得られる粒子状吸水剤の諸物性を改善するために、任意成分として、上記単量体水溶液に、以下の物質を添加することができる。すなわち、澱粉、ポリアクリル酸（塩）、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン等の水溶性樹脂又は吸水性樹脂を、単量体に対して、好ましくは５０重量％以下、より好ましくは２０重量％以下、更に好ましくは１０重量％以下、特に好ましくは３重量％以下で添加することができる。なお、該添加量の下限は、種類や目的、効果に応じて適宜決定され特に限定されないが、単量体に対して、０．００１重量％程度であることが好ましい。

[0045] 更に、上記以外の添加剤として、炭酸塩、アゾ化合物、気泡等の発泡剤、界面活性剤、キレート剤、ヒドロキシカルボン酸や還元性無機塩を、単量体に対して、好ましくは５重量％以下、より好ましくは１重量％以下で添加することができる。なお、該添加量の下限は、種類や目的、効果に応じて適宜

決定され特に限定されないが、単量体に対して、０．００１重量%程度であることが好ましい。

[0046] また、粒子状吸水剤の経時着色の防止や耐尿性の向上を目的とする場合、好ましくはキレート剤、ヒドロキシカルボン酸、還元性無機塩が使用され、より好ましくはキレート剤が使用される。この場合、単量体やその重合体に対して、好ましくは１０～５０００ｐｐｍ、より好ましくは１０～１０００ｐｐｍ、更に好ましくは５０～１０００ｐｐｍ、特に好ましくは１００～１０００ｐｐｍの範囲で使用される。該キレート剤、ヒドロキシカルボン酸、還元性無機塩については、国際公開第２００９／００５１１４号、欧州特許第２０５７２２８号、同第１８４８７５８号に開示される化合物が、本発明に適用される。

[0047] （ｅ）重合開始剤

本発明の重合工程で使用される重合開始剤は、重合形態によって適宜選択され特に限定されないが、例えば、熱分解型重合開始剤、光分解型重合開始剤、レドックス系重合開始剤等が挙げられる。

[0048] 上記熱分解型重合開始剤として、具体的には、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。また、上記光分解型重合開始剤として、具体的には、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。更に、上記レドックス系重合開始剤として、具体的には、上記過硫酸塩や過酸化物に、Ｌ－アスコルビン酸、亜硫酸水素ナトリウム等の還元性化合物を組み合わせた系が挙げられる。なお、該熱分解型重合開始剤と該光分解型重合開始剤とを併用することもできる。

[0049] 上述した重合開始剤は、上記単量体に対して、好ましくは０．０００１～

１モル％、より好ましくは０．００１～０．５モル％の範囲で使用される。該使用量が１モル％を超える場合、粒子状吸水剤の着色を引き起こすことがある。また、該使用量が０．０００１モル％を下回る場合、残存モノマーを増加させるおそれがある。したがって、該重合開始剤の使用量は、該範囲内とすることが好ましい。

[0050] また、上記重合開始剤を使用する代わりに、放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射することによって重合を行ってもよく、これらの活性エネルギー線と上記重合開始剤とを併用して重合してもよい。

[0051] （ｆ）重合形態

本発明においては、上記単量体水溶液を重合するに際して、得られる粒子状吸水剤の吸水性能や重合制御の容易性等の観点から、水溶液重合、逆相懸濁重合、気相又は有機相における液滴重合等が採用される。中でも、逆相懸濁重合、気相又は有機相における液滴重合のように、得られる粒子状吸水剤の粒子形状が、球形又は球形に近い形状、球形粒子が造粒した形状の重合形態が好ましく採用される。なお、該気相又は有機相における液滴重合のうち、気相における液滴重合を「気相液滴重合」、有機相における液滴重合を「液相液滴重合」と称する。また、上記「有機相」は「疎水性有機溶媒相」を意味し、代表的にはｎ－ヘプタンやシクロヘキサン等の飽和炭化水素が使用される。以下、同様である。

[0052] 上記逆相懸濁重合、気相液滴重合、液相液滴重合は、気相又は有機相に上記単量体水溶液の液滴（通常、直径１ｍｍ以下の液滴）を分散させて重合する形態である。これらの重合形態は、重合と同時に得られる重合体の粒子径を制御することができるため、通常は粉砕工程が不要である（必要に応じて粉砕することも可能である）。また、これらの重合形態で得られる粒子状吸水剤は、上述したように、球形又は球形に近い形状、これらの球形粒子が造粒した造粒形状となるため、本発明の分級方法が好ましく適用される。

[0053] 上記水溶液重合の好ましい形態として、米国特許第４８９３９９９号、同第６２４１９２８号、米国特許出願公開第２００５／２１５７３４号等に開

示されたベルト重合や、米国特許第６９８７１５１号、同第６７０１４１号等に開示されたニーダー重合が挙げられる。なお、上記水溶液重合は、重合開始温度を好ましくは３０℃以上、より好ましくは３５℃以上、更に好ましくは４０℃以上、特に好ましくは５０℃以上、最も好ましくは６０℃以上（上限は沸点）とする高温開始重合や、単量体濃度を好ましくは３５重量％以上、より好ましくは４０重量％以上、更に好ましくは４５重量％以上（上限は飽和濃度）とする高濃度重合、高温開始重合と高濃度重合とを併用した高温開始・高濃度重合とすることもできる。なお、該重合開始温度は、単量体水溶液の重合装置供給直前の液温で規定されるが、米国特許第６９０６１５９号、同第７０９１２５３号等に開示される条件等を適用することができる。

[0054] 上記逆相懸濁重合の好ましい形態として、米国特許第４９７３６３２号、国際公開第２００７／１２６００２号、同第２０１３／０５１４１７号等に開示された条件（例えば、疎水性有機溶媒、界面活性剤、モノマーの滴下、共沸脱水等）を、本発明に好ましく適用することができる。

[0055] 上記気相液滴重合の好ましい形態として、国際公開第２００８／０９５９０１号、同第２００９／０２７３５６号、同第２０１０／００３８５５号、同第２０１０／００３８９７号、同第２０１０／０５７９１２号、同第２０１１／０２３５７２号、同第２０１１／０２６８７６号等に開示された条件等を、本発明に好ましく適用することができる。

[0056] 上記液相液滴重合の好ましい形態として、国際出願ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８４０４７号（国際出願日：２０１５年１２月３日）等に開示された条件等を、本発明に好ましく適用することができる。

[0057] また、得られる粒子状吸水剤の物性向上と乾燥効率との観点から、重合時に水分を蒸発させることで、含水ゲルの固形分濃度を高めることが好ましい。つまり、（重合後の含水ゲルの固形分－重合前の単量体の固形分）で規定される固形分上昇度を、好ましくは１重量％以上、より好ましくは２～４０重量％、更に好ましくは３～３０重量％の範囲とする。なお、重合後の含水

ゲルの固形分は、上限を８０重量％以下とすることが好ましい。

[0058] また、上述した重合形態は何れも、空気雰囲気下で実施可能であるが、着色防止の観点から、窒素やアルゴン等の不活性ガスの雰囲気下（例えば、酸素濃度１容積％以下）で実施することが好ましい。なお、逆相懸濁重合や液相液滴重合を採用する場合には、反応容器の上部空間を、必要に応じて不活性ガスの雰囲気下とすればよい。また、単量体又は単量体を含む溶液中の溶存酸素を不活性ガスで置換（例えば、溶存酸素濃度；１ｍｇ／Ｌ未満）した後に、重合することが好ましい。また、上述した重合形態は何れも、減圧下、常圧下、加圧下で実施することができる。

[0059] 更に、上述した重合形態は何れも、粒子状吸水剤の１ラインあたりの生産量が多い大スケールでの製造に好ましく適用される。該生産量として、好ましくは０．５ｔ／ｈｒ以上、より好ましくは１ｔ／ｈｒ以上、更に好ましくは５ｔ／ｈｒ以上、特に好ましくは１０ｔ／ｈｒ以上である。

[0060] 本発明の重合工程は、水溶液重合及び逆相懸濁重合だけでなく、当該分野で周知の気相又は有機相での噴霧重合又は液滴重合が採用されてもよい。溶液重合や連続水溶液重合で得られた吸水性樹脂は、その形状が不定形粒子となるが、上記噴霧重合や液滴重合で得られた吸水性樹脂は、逆相懸濁重合の場合と同様に、球状の粒子又はその造粒物が得られる。

[0061] 上記逆相懸濁重合や、気相又は有機相における液滴重合で得られる粒子状吸水剤は、上述したように、重合時に球形状又は球形に近い形状となる。したがって、重合後のゲル粉砕や乾燥後の粉砕を必要としない場合がある。また、該重合形態で得られる粒子状吸水剤は、嵩比重が高くコンパクトとなるため、粉体の耐衝撃性に優れたものとなる。なお、上記「球形状又は球形に近い形状」とは、真球状のみならず、扁平球状や、凹凸や凝集物も含まれる概念である。

[0062] また、上記逆相懸濁重合や、気相又は有機相における液滴重合で得られる粒子状吸水剤は、上述したように、球形状又は球形に近い形状となるが、その度合いを示す指標として、国際公開第２００８／００９５８０号で規定さ

れる「真球度（球形度）」が本発明に適用される。

[0063] つまり、本発明の粒子状吸水剤は、その真球度（球形度）として、好ましくは０．８０以上、より好ましくは０．８４以上、更に好ましくは０．８７以上、更により好ましくは０．９０以上、特に好ましくは０．９３以上、最も好ましくは０．９６以上を有する。なお、本発明の効果の観点から、上記の真球度を有する球形状の粒子又はその造粒物に対して、本発明の分級方法が好ましく適用される。

[0064] 〔２－２〕ゲル粉砕工程（任意）

本工程は、上記重合工程で得られた含水ゲルをゲル粉砕し、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。

[0065] 上記重合工程で得られた含水ゲルはそのまま乾燥することもできるが、重合時又は重合後、必要に応じてゲル粉砕機（ニーダー、ミートチョッパー、カッターミル等）を用いてゲル粉砕解砕され粒子状とされる。

[0066] 上記重合工程が、逆相懸濁重合や、気相液滴重合、液相液滴重合の場合、これらの重合形態で得られる含水ゲルは、その形状が既に球形状又は球形に近い形状となっているため、通常、ゲル粉砕工程は必要とされない。しかしながら、これらの重合形態であっても、必要に応じて、ゲル粉砕を実施してもよい。

[0067] なお、上記ゲル粉砕の好ましい形態として、国際公開第２０１１／１２６０７８号等に開示される条件等を本発明に好ましく適用することもできる。

[0068] また、上記重合工程が、逆相懸濁重合や液相液滴重合の場合には、有機溶媒中に含水ゲルが分散している状態のため、該有機溶媒と含水ゲルとを分離する工程（分離工程）を、ゲル粉砕工程の代わりに設置することもできる。

[0069] 〔２－３〕乾燥工程

本工程は、上記重合工程及び／又はゲル粉砕工程若しくは分離工程で得られた粒子状含水ゲルを乾燥させて、所望する樹脂固形分を有する乾燥重合体を得る工程である。本発明においては、乾燥工程を重合工程と同時に行うこともできるが、好ましくは別途、重合工程後に乾燥工程が設置される。

[0070] なお、上記樹脂固形分は、乾燥減量（試料１ｇを１８０℃で３時間加熱した際の重量変化）から求められる値であり、本発明では、好ましくは８０重量％以上、より好ましくは８５～９９重量％、更に好ましくは９０～９８重量％、特に好ましくは９２～９７重量％の範囲である。該樹脂固形分が８０重量％未満の場合、樹脂固形分あたりの吸水倍率の低下や、乾燥重合体の凝集、粒子状吸水剤の物性低下、搬送性の低下が見られるため、好ましくない。該樹脂固形分が９９重量％を超える場合、乾燥時間を長時間とする必要があり、更に粒子状吸水剤の粉体特性（帯電防止、耐衝撃性、搬送性等）の低下が見られるため、好ましくない。

[0071] また、上記乾燥重合体の樹脂固形分は、表面架橋前の吸水性樹脂粉末や、最終製品である粒子状吸水剤の樹脂固形分に実質的に相当する。

[0072] 本発明における上記粒子状含水ゲルの乾燥方法として、特に限定されないが、例えば、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、流動層乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒との共沸脱水による乾燥（特に逆相懸濁重合法での乾燥工程で使用）、高温の水蒸気を利用した高湿乾燥等が挙げられる。

[0073] また、上記各乾燥形態における乾燥温度ついても特に限定されず、好ましくは１００～３００℃、より好ましくは１５０～２５０℃の範囲から適宜選択される。

[0074] 上記乾燥工程の好ましい形態として、国際公開第２００６／１００３００号、同第２０１１／０２５０１２号、同第２０１１／０２５０１３号、同第２０１１／１１１６５７号等に開示される条件等を、本発明に好ましく適用することができる。

[0075] 上記乾燥工程を経て得られる乾燥重合体には、乾燥が不十分で粉砕することが困難な大粒径（直径が１ｃｍ以上）の粒体（本発明では「未乾燥物」という）が含まれることがある。この場合、必要に応じて、下記の粉砕工程を行う前に上記未乾燥物を分級、除去してもよく、当該分級においても、本発明の分級を適用することができる。

[0076] 〔２－４〕粉砕工程（任意）

本工程は、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体を粉砕する任意の工程である。なお、上記逆相懸濁重合や、上記気相又は有機相における液滴重合を採用する場合、これらの重合形態では、球形状又は球形に近い形状の粒子状含水ゲルが得られるため、該粉砕工程は特に必要としない場合があり、その場合は上記乾燥重合体がそのまま分級工程に導入される。

[0077] 本工程で使用される粉砕機は、特に限定されず、従来から知られている粉砕機が挙げられる。具体的には、ロールミル、ハンマーミル、ロールグラニュレーター、ジョークラッシャー、ジャイレクトリークラッシャー、コーンクラッシャー、ロールクラッシャー、カッターミル等を挙げることができる。中でも、粒度制御の観点から、多段のロールミル又は多段のロールグラニュレーターが好ましい。なお、粒子状含水ゲルを乾燥する場合、乾燥中に上記粒子状含水ゲルが凝集し、ブロック状の凝集物となることもある。この場合は、該凝集物を粉砕する前に、粗解砕（凝集をほぐす操作）すればよい。

[0078] なお、上記粉砕工程の好ましい形態として、国際公開第２０１１／０３４１４６号（特許文献１４）、同第２０１１／０３４１４７号（特許文献１５）等に開示される条件等を、本発明に好ましく適用することができる。

[0079] 〔２－５〕分級工程

本発明は、分級工程が、上記乾燥工程以降で下記表面架橋工程の前後の少なくとも一方で実施され、かつ、分級工程において用いられる分級篩の孔の形状が非正多角形又は非円形であることを特徴としている。

[0080] 上記孔の形状が非正多角形又は非円形である分級篩は、表面架橋前の分級又は表面架橋後の分級で、好ましくは表面架橋前の分級又は表面架橋後の分級で複数回行われる場合の１回目若しくは３回目以降の分級の何れか１箇所以上で、より好ましくは表面架橋前の分級又は表面架橋後の分級で複数回行われる場合の１回目の分級の何れか１箇所以上で、更に好ましくは表面架橋後の分級で複数回行われる場合の１回目の分級で、用いられる。

[0081] 本発明の製造方法は、特許文献１６のように表面架橋後に２回の分級を行

う必要はなく、非正多角形又は非円形である分級篩を用いて表面架橋前または後の１回の分級だけでも高物性の粒子状吸水剤が得られる。

[0082] 以下、本発明の分級工程について、詳細に説明する。

[0083] 本工程は、粒子状吸水剤の物性向上を目的として実施される工程であり、特定の粒度（重量平均粒子径（Ｄ５０）、粒子径分布等）の吸水性樹脂を得る工程である。本工程は、上記乾燥工程以降で、下記表面架橋工程の前後の何れか一方で実施することができる。つまり、本工程は、好ましくは後述する表面架橋工程の前後の少なくとも一方で、より好ましくは表面架橋工程後で、更に好ましくは表面架橋工程の前後の両方で、実施される。

[0084] 本工程を表面架橋工程後に実施することで、表面架橋剤の混合時又は加熱処理時に発生する凝集粒子や、物理的な破壊等によって発生する微粉を排除することができ、その結果として優れた性能を有する粒子状吸水剤が得られるため、好ましい。

[0085] また、本工程に供給される吸水性樹脂のことを便宜上「被分級重合体」と総称する。すなわち、被分級重合体は、上述した乾燥工程（または粉砕工程）の後に得られる表面架橋されていない吸水性樹脂や、表面架橋された後の吸水性樹脂が該当する。

[0086] なお、粒子状吸水剤の粒度は、重合工程（特に逆相懸濁重合や、気相又は有機相における液滴重合）、粉砕工程、微粉回収工程、造粒工程等でも調整することができる。しかしながら、実施の簡便さ等の観点から、分級工程で粒度調整を制御することが好ましい。

[0087] 本工程において、網目の形状が非正多角形又は非円形である分級網を用いた篩分級を行うことによって、粒子状吸水剤の吸水性能（特に加圧下吸水倍率（ＡＡＰ）、更には通液性（ＳＦＣやＧＢＰ））が向上する。また、長時間の連続生産においても、物性低下（特に加圧下吸水倍率（ＡＡＰ））を低減することができる。

[0088] さらに、本工程において、孔の形状が非正多角形又は非円形である分級篩を用いて、粗大粒子を除去することもできる。粗大粒子の除去は、乾燥工程

以降の吸水性樹脂を、上記非正多角形又は非円形である分級篩を用いて分級することにより行われることが好ましい。

[0089] また、気相又は液相の液滴重合若しくは逆相懸濁重合においては、単量体水溶液が液滴状となりその液滴の大きさを調整することによって吸水性樹脂の粒子径を制御することができ、重合後に、球状の粒子又はその造粒物が得られる。その際、過大に凝集した造粒物や粗大一次粒子が混入することがあるが、これらの混入物を除去する場合に、本発明の製造方法が好ましく適用される。特に、球状粒子を目的とする場合に、目的粒度の球状粒子と目的外の粗大粒子や一次粒子との分離、除去に本発明の製造方法が好ましく適用される。具体的には、気相又は液相の液滴重合若しくは逆相懸濁重合で得られる吸水性樹脂は、粗大粒子を除去した後に表面架橋したり、表面架橋後に粗大粒子を除去したりして、目的粒度の粒子状吸水剤、特に球状粒子又はその造粒物である粒子状吸水剤を得ることができる。

[0090] （分級篩（特に分級網））

本発明に係る粒子状吸水剤の製造方法においては、分級工程で揺動式の分級装置（以下、「分級装置」と称する）が用いられる。該分級装置は、得られる粒子状吸水剤の粒度を特定範囲に調整するための篩を有しており、該「篩」を「分級篩」と称する場合もある。

[0091] また、本明細書において、「分級網」とは、本発明の分級工程で使用される篩に使用される網（以下、「篩網」）のことを指し、該篩網には、例えば、平織、綾織、杉綾織、クリンプ織、ロッククリンプ織、フラットトップ織、トンキャップ織（別称；長目織）、タイロッド織、絡み織、ひし形織、亀甲織、ヘリンリボン織、丸型織等の網篩の他、長方形穴打ち抜き網や長円穴打ち抜き網等の板篩も、上記篩網に該当する。

[0092] なお、本発明では、網目の形状が、垂直な二方向に長手及び短手を有する長方形又は長円形（楕円形を含む）である分級網を使用する。具体的には、トンキャップ織、タイロッド織等の長目金網を分級網として使用する。

[0093] また、上記網篩はＪＩＳ　Ｚ８８０１－１（２０００）等、上記板篩はＪ

ＩＳ　Ｚ８８０１－２（２０００）等をそれぞれ参照して適宜選択される。更に、ＪＩＳの他、ＡＳＴＭ、ＴＹＬＥＲ等で規定される篩を用いることもでき、これらの規格で規定される篩を標準篩という（以下、ＪＩＳで規定される篩を「ＪＩＳ標準篩」と称する）。

[0094] また、本発明で用いられる上記分級網として、金網、樹脂網等の網篩や、板篩を採用することができるが、上記金網を有する金属篩（金属網篩）であることが好ましい。なお、篩の網面（金属篩網）を構成する金属の線径及び形状（例えば、横網と縦網の線径と形状）は、均一であっても異なっていてもよく、丸線及び／又は平線の金属からなる織網であることが好ましい。上記金属網（金属網篩）の材質は、ステンレスが好ましく、必要に応じてテフロン（登録商標）等の樹脂コートとすることもできる。

[0095] 後述する実施例（表１～表３）及び図１で示すように、長目金網を分級網として使用することで、得られる粒子状吸水剤の加圧下吸水倍率（ＡＡＰ）や、ＣＲＣとＡＡＰの合計値、更には通液性（ＳＦＣ）が向上する。更に、重合形態として、逆相懸濁重合や気相又は有機相における液滴重合を採用する場合には、得られる粒子状吸水剤が球状又はその造粒物であるため、網目の形状が正方形である従来の分級網では目詰まりが多発していたが、本発明の製造方法では、網目の形状が非正多角形又は非円形の分級網（板篩又は網篩）を使用するため、分級網での目詰まりを低減することができる。その結果として生産効率や分級効率の向上を図ることができる。

[0096] （目開き）

本発明で用いられる分級網の目開きは、長径（ｘ１）及び短径（ｘ２）の何れもが、好ましくは１０μｍ～１００ｍｍ、より好ましくは２０μｍ～１０ｍｍの範囲となればよいが、得られる粒子状吸水剤の物性の観点から、短径（ｘ２）の目開きの上限として、好ましくは６００μｍ～１０００μｍであり、具体的には６００μｍ、７１０μｍ、８５０μｍ、１０００μｍ等の中から適宜選択される。一方、短径の目開き（ｘ２）の下限として、好ましくは４５μｍ～３００μｍ（より好ましくは１０６μｍ～２００μｍ）であ

り、具体的には４５μｍ、７５μｍ、１０６μｍ、１５０μｍ、１７５μｍ、２１２μｍ、２５０μｍ、３００μｍ等の中から適宜選択される。

[0097] また、一つの分級装置に設置される分級網は、単数でも複数でもよい。分級網が単数の場合は、粒子状吸水剤の用途・目的に応じて、短径の目開きが上記上下限の範囲内となるように選択すればよい。また、複数の分級網とする場合には、短径の目開きが上記上限及び下限のそれぞれから適宜選択すればよく、３枚以上の分級網とする場合には、短径の目開きが上記上下限の範囲内の分級網を適宜追加すればよい。更に必要に応じて分級後に分級物を再混合することもできる。

[0098] 更に、複数の分級網を使用する場合には、実質同一の目開きを有する複数の分級網を使用することもできる。例えば、短径（ｘ２）の目開きとして、８５０μｍの分級網と１５０μｍの分級網を合計３枚使用する場合、（１）８５０μｍの分級網２枚と１５０μｍの分級網１枚の組み合わせや、（２）８５０μｍの分級網１枚と１５０μｍの分級網２枚の組み合わせ等、所謂ダブルスクリーンを採用することができる。なお、上下限で分級する場合、分級効率の向上等を目的に１５０μｍと８５０μｍとの間の目開きを有する中間の分級網（例えば、４５０μｍ）を追加して使用することもできる。

[0099] 上記長目金網において、その網目の長径（ｘ１）（長手方向に沿った長さ）及び短径（ｘ２）（短手方向に沿った長さ）の比率（「長径（ｘ１）／短径（ｘ２）」で規定）は、タイロッド織金網のように１０以上とすることもできるが、好ましくは１．２～１０、より好ましくは１．３～５、更に好ましくは１．４～４の範囲である。なお、本発明の実施例で使用されているトンキャップ織金網の上記比率（ｘ１／ｘ２）は２．５～３．５である。

[0100] 本発明の分級で使用される分級網は、目開きの形状が非正多角形又は非円形であることを必須としているが、複数の分級網を使用する場合や複数の箇所（例えば、表面架橋前と表面架橋後での分級や、表面架橋前での複数箇所での分級等）で分級工程を行う場合には、すべての分級網の目開きの形状が非正多角形又は非円形である必要はなく、目開きの形状が正方形や円形であ

る板篩（ＪＩＳ　Ｚ８８０１－２（２０００）や網篩（ＪＩＳ　Ｚ８８０１－１（２０００）を使用してもよい。

[0101] （分級助剤）

本発明の分級工程の前後の少なくとも一方において、吸水性樹脂以外の分級助剤を添加してもよい。該分級助剤としては、特に制限されないが、被分級重合体に対して比重の大きい無機微粒子又は有機微粒子が挙げられ、好ましくは無機微粒子、より好ましくは水不溶性の無機微粒子が使用される。分級工程の前に添加された場合、被分級重合体の分級時に分級助剤が混合され、分級（特に篩分級）された後に、吸水性樹脂微粉と分級助剤が混合状態で除去される。分級された吸水性樹脂微粉と分級助剤は、必要に応じて分離した後、さらに再使用することもできる。

[0102] また、上記分級助剤は、吸水性樹脂の表面を被覆することで分級効率を向上させるが、吸水性樹脂の表面に分級助剤（特に水不溶性の無機微粒子）を残存させることで、吸水性能（例えば、通液性やＡｎｔｉ－Ｃａｋｉｎｇ性）を向上させることもできる。

[0103] 本発明で使用される分級助剤の比重は、分級効率の観点から、被分級重合体の比重（ポリアクリル酸ナトリウムの場合で約１．６ｇ／ｃｍ^3）よりも大きいことが好ましく、通常、２ｇ／ｃｍ^{3}以上、より好ましくは２．０ｇ／ｃｍ^3～４．０ｇ／ｃｍ^3、更に好ましくは２．３ｇ／ｃｍ^3～３．５ｇ／ｃｍ^3、特に好ましくは２．５ｇ／ｃｍ^3～３．０ｇ／ｃｍ^{3}の分級助剤が使用される。また、その見かけ比重（嵩比重）は、０．５ｇ／ｃｍ^{3}以上が好ましい。

[0104] 用いられる無機微粒子、特に水不溶性微粒子としては、好ましくは、水不溶性多価金属塩または水酸化物や酸化物の粉末であり、より好ましくは水不溶性多価金属塩の粉末であり、カルシウム塩、アルミニム塩が例示され、炭酸カルシウム（２．７１１ｇ／ｃｍ^3（方解石）、２．９３ｇ／ｃｍ^3）、硫酸カルシウム（２．９６ｇ／ｃｍ^3（無水物）、２．３２ｇ／ｃｍ^3（２水和物））、酸化カルシウム（３．３５ｇ／ｃｍ^3）等が使用される。

[0105] 本発明は、被分級重合体の分級効率向上や得られる粒子状吸水剤の通液性

向上のため、分級助剤を吸水性樹脂微粉とともに除去（好ましくは、添加した分級助剤の１０重量％以上、以下順に、３０重量％以上、５０重量％以上、７０重量％以上が好ましく、９０重量％以上が特に好ましい。）する。なお、分級助剤と吸水性樹脂微粉の混合物における分級助剤の割合は、使用される分級助剤に応じた測定方法を適宜採用することで測定される。

[0106] （張り張力（テンション））

本発明で用いられる上記分級網の張り張力（テンション）は、好ましくは３５Ｎ／ｃｍ以上、より好ましくは４０Ｎ／ｃｍ以上、更に好ましくは４５Ｎ／ｃｍ以上、特に好ましくは５０Ｎ／ｃｍ以上である。また、テンションの上限は、好ましくは１００Ｎ／ｃｍ以下、より好ましくは８０Ｎ／ｃｍ以下更に好ましくは６０Ｎ／ｃｍ以下である。

[0107] 上記張り張力（テンション）が３５Ｎ／ｃｍ以上であれば、被分級重合体の分級効率の低下を防止でき、得られる粒子状吸水剤の吸水性能が向上する。また、上記張り張力（テンション）が１００Ｎ／ｃｍ以下であれば、金属篩網の耐久性を確保することができるため、連続運転が可能となる。

[0108] 上記張り張力（テンション）は、国際公開第２０１１／１１５２２１号（特許文献２）等に開示された内容が本発明にも適用される。

[0109] （ガイド）

本発明で用いられる上記分級網には、被分級重合体を効率良く分級するためにガイドが設置されていることが好ましい。このようなガイドの設置によって、より効率的に分級を行うことができる。該ガイドは、被分級重合体を分級網の中心部に誘導する等の働きをしており、その長さは分級網の直径の５～４０％の範囲内で適宜決定される。

[0110] （分級条件）

本発明に係る粒子状吸水剤の製造方法における分級工程において、上述した分級網の網目の形状が非正多角形又は非円形であればよく、その他の分級条件については公知の方法が本発明にも適用される。

[0111] 具体的には、分級効率を高めるために使用するタッピング材や分級助剤、

分級網での詰まりを防止するためのエアーブラシ、分級網の破損監視等は、国際公開第２０１１／１１５２１６号（特許文献３）、同第２０１１／１１５２２１号（特許文献２）に記載された内容が本発明に適用される。

[0112] また、分級網を含めた分級装置の材質や表面粗さ、除電分級、雰囲気露点、減圧度等については、国際公開第２０１４／０２１４３２号（特許文献４）等に記載された下記の内容が本発明に適用される。

[0113] 本発明においては、上記分級装置に供給される被分級重合体（吸水性樹脂）と分級装置（特に分級篩）との温度差（ΔＴ）を、好ましくは２０℃以内、より好ましくは１０℃以内に調整する。なお、本発明の粒子状吸水剤を工業的規模で製造する場合、被分級重合体の流動性の観点から、被分級重合体を、好ましくは室温（２０℃～２５℃）以上、より好ましくは４０℃～１００℃、更に好ましくは５０℃～８０℃に加温する。該加熱は所定温度に外部から加熱してもよく、又は乾燥工程や表面架橋工程で上記の温度範囲に加熱乾燥又は加熱処理された吸水性樹脂を、所定温度まで冷却又は保温することで上記温度範囲に制御してもよい。

[0114] また、分級時の雰囲気（特に篩内部の気流）露点は、特に限定されないが、好ましくは４０℃以下、より好ましくは２０℃以下、更に好ましくは１５℃以下、特に好ましくは１０℃以下、特に好ましくは０℃以下である。また、分級装置内又は分級篩の温度は、好ましくは４０℃～１２０℃、より好ましくは５０℃～１１０℃、更に好ましくは６０℃～１００℃、特に好ましくは６５℃～９０℃、最も好ましくは７０℃～８０℃である。

[0115] （分級装置）

本発明において用いられる分級装置として、以下の軌跡を有する揺動式篩分級装置が好ましい。該揺動式篩分級装置は、軌跡のラジアル勾配Ｒ、タンジェンシャル勾配Ｔ、エキセントリック勾配Ｅ及び回転数Ｆの組み合わせによって三次元運動（篩網面が螺旋状に振動）を制御するものであればよく、特に限定されない。なお、該揺動式篩分級装置の軌跡におけるラジアル勾配Ｒ、タンジェンシャル勾配Ｔ、エキセントリック勾配Ｅの測定は、国際公開

第２０１４／０２１４３２号（特許文献４）に記載された方法に準拠して測定される。

[0116] 上記ラジアル勾配Ｒは、好ましくは５ｍｍ～４０ｍｍ、より好ましくは５ｍｍ～２０ｍｍ、更に好ましくは５ｍｍ～１５ｍｍである。該ラジアル勾配Ｒが５ｍｍ未満の場合、篩網上での試料の滞留時間が延び、篩網に対して負荷が大きくなるため、篩網の寿命が短くなるおそれがある。一方、該ラジアル勾配Ｒが４０ｍｍを超える場合、試料が篩網の周辺部に移動しやすく過度に排出速度が上がるため、分級効率が低下するおそれがある。該ラジアル勾配Ｒは、分級装置に振動を発生させる錘で調整することができる。

[0117] 上記タンジェンシャル勾配Ｔは、好ましくは０．１ｍｍ～２５ｍｍ、より好ましくは２ｍｍ～２０ｍｍ、更に好ましくは４ｍｍ～１５ｍｍである。該タンジェンシャル勾配Ｔが０．１ｍｍ未満の場合、篩網上での試料の“跳ね”が小さいため、分級効率が低下するおそれがある。一方、該タンジェンシャル勾配Ｔが２５ｍｍを超える場合、試料が篩網の中央部に集積しやすく、排出が困難となるおそれがある。なお、該タンジェンシャル勾配Ｔは、分級装置の調整ボルト等で調整することができる。

[0118] 上記エキセントリック勾配Ｅは、好ましくは４０ｍｍ～８０ｍｍ、より好ましくは５０ｍｍ～８０ｍｍ、更に好ましくは５０ｍｍ～７０ｍｍである。該エキセントリック勾配Ｅが４０ｍｍ未満の場合、分級効率が低下するおそれがある。一方、該エキセントリック勾配Ｅが８０ｍｍを超える場合、篩網上に残留する試料が篩網を通過したり、分級装置が故障したりするおそれがある。なお、該エキセントリック勾配Ｅは、分級装置内で偏心を起こす錘で調整することができる。

[0119] 上記回転数Ｆは、好ましくは６０ｒｐｍ～６００ｒｐｍ、より好ましくは１００ｒｐｍ～５００ｒｐｍ、更に好ましくは１５０ｒｐｍ～４００ｒｐｍである。該回転数Ｆが６０ｒｐｍ未満の場合、分級効率の低下を招くおそれがある。一方、該回転数Ｆが６００ｒｐｍを超える場合、篩網上の試料がダメージを受けたり、篩網が破損しやすくなったりおそれがある。

[0120] また、上記分級装置として揺動式篩分級装置以外に、分級篩の振動を付与する分級機械として、バイブレーティングスクリーン（篩面に垂直な振動成分を付与する装置）、シフター（垂直方向の振動成分は無視できる装置）等を用いることもできる。

[0121] 更に篩面は水平式であっても、傾斜式であってもよい。傾斜式の篩面を有する分級装置を使用する場合、振動方向は、篩の目開きの長径方向又は短径方向の何れかに一致させればよいが、本発明の課題解決の観点からは、篩の目開きの長径方向に振動させることが好ましい。なお、分級装置の振動形態は、例えば、粉体工学便覧（第１版；日刊工業新聞社）の５２９～５３０頁、図２．２２、図２．２３等に記載されている内容が、本発明にも適用される。

[0122] （分級装置の温度）

本発明において、上記分級装置を加熱した状態及び／又は保温した状態で使用することが好ましい。かような状態とするには、該分級装置の設置箇所の雰囲気温度を上昇させる、又は、該分級装置を断熱材等で被覆する、等を行えばよい。なお、分級装置の温度（篩網の温度）としては好ましくは４０℃～８０℃、より好ましくは４５℃～６０℃である。該分級装置の温度が４０℃以上であれば、得られる粒子状吸水剤の物性の低下が抑制されるため、好ましい。また、該分級装置の温度が８０℃以下であれば、分級効率が悪化しないため、好ましい。

[0123] （分級前の被分級重合体の物性）

本発明の効果を得るには、分級工程に供給される被分級重合体は、以下の物性を有することが好ましい。

[0124] 即ち、上記被分級重合体の加圧下吸水倍率（ＡＡＰ０．７ｐｓｉ）は、好ましくは１０ｇ／ｇ以上、より好ましくは１５ｇ／ｇ以上、更に好ましくは２０ｇ／ｇ以上、特に好ましくは２２ｇ／ｇ以上、最も好ましくは２４ｇ／ｇ以上である。ＡＡＰ０．７ｐｓｉの上限値は、特に限定されないが、他の物性とのバランスから、好ましくは４０ｇ／ｇ以下である。該ＡＡＰ０．７

ｐｓｉを上記範囲内とすることで、紙オムツ等の吸収性物品の吸収体に好ましく適用される。また、ＡＡＰ０．３ｐｓｉは、好ましくは２０ｇ／ｇ以上、より好ましくは２４ｇ／ｇ以上、更に好ましくは２８ｇ／ｇ以上（上限は４５ｇ／ｇ程度）である。

[0125] また、上記被分級重合体の嵩比重は、好ましくは０．５０ｇ／ｃｍ^{3}以上、より好ましくは０．６０～０．８０ｇ／ｃｍ^{3}の範囲である。該嵩比重を上記範囲内とすることで、紙オムツ等の吸収性物品を製造する際、粒子状吸水剤の取扱性を良好にできるため、好ましい。

[0126] 更に、上記被分級重合体の５０重量％以上が、好ましくは粒子径６００μｍ未満、より好ましくは５００μｍ未満、更に好ましくは４００μｍ未満である。このような粒度とすることで、表面架橋前（吸水性樹脂粉末）、表面架橋後（吸水性樹脂粒子）、及び最終製品（粒子状吸水剤）において、所望する粒度となるため、好ましい。

[0127] （分級後の吸水性樹脂粉末の粒度）

本発明の粒子状吸水剤の物性向上の観点から、分級後の吸水性樹脂粉末（表面架橋前）について、以下の粒度となるように制御することが好ましい。

[0128] 即ち、吸水性樹脂粉末（表面架橋前）の重量平均粒子径（Ｄ５０）が、好ましくは２００μｍ～６００μｍ、より好ましくは２００μｍ～５５０μｍ、更に好ましくは２５０μｍ～５００μｍ、特に好ましくは３００μｍ～４５０μｍの範囲である。

[0129] また、吸水性樹脂粉末（表面架橋前）の、粒子径が１５０μｍ未満である粒子（以下、「微粉」と称する場合もある）の割合が、吸水性樹脂粉末全体に対して、好ましくは５重量％以下、より好ましくは３重量％以下、更に好ましくは１重量％以下である。

[0130] また、吸水性樹脂粉末（表面架橋前）の、粒子径が８５０μｍ以上である粒子（以下、「粗大粒子」と称する場合もある）の割合が、吸水性樹脂粉末全体に対して、好ましくは５重量％以下、より好ましくは３重量％以下、更に好ましくは１重量％以下である。

[0131] また、吸水性樹脂粉末（表面架橋前）の、粒子径が１５０μｍ以上８５０μｍ未満である粒子の割合が、吸水性樹脂粉末全体に対して、好ましくは９５重量％以上、より好ましくは９８重量％以上である。上限としては１００重量％である。

[0132] 更に、吸水性樹脂粉末（表面架橋前）の、粒度分布の対数標準偏差（σζ）が、好ましくは０．２０～０．４０、より好ましくは０．２５～０．３９、更に好ましくは０．２７～０．３８の範囲である。

[0133] 繰り返しになるが、本発明では上記粒度を有する吸水性樹脂粉末を表面架橋することが好ましく、表面架橋後の吸水性樹脂粒子及び最終製品である粒子状吸水剤についても、同様の粒度が適用される。即ち、上記粒度を有する、吸水性樹脂粉末、吸水性樹脂粒子及び粒子状吸水剤を得るために、乾燥工程後で表面架橋工程の前後の何れか一方において、分級工程が必須に実施される。なお、表面架橋工程前及び表面架橋工程後の両方において、分級工程が実施されることが好ましい。ここで、表面架橋工程前及び表面架橋工程後の両方で分級工程を実施する場合、孔の形状が非正多角形又は非円形である分級篩は少なくとも一方の分級工程で使用され、好ましくは両方の分級工程で使用される。

[0134] 上述した粒度は、ＪＩＳ標準篩を用いて、ＥＤＡＮＡ・ＥＲＴ４２０．２－０２（「ＰＳＤ」）や国際公開第２００４／０６９９１５号に記載された方法で測定される。

[0135] （収率）

本発明の分級操作において、被分級重合体に対する得られる吸水性樹脂（吸水性樹脂粉末や粒子状吸水剤）の割合で定義される「収率」は、好ましくは７５重量％以上、より好ましくは７７重量％以上、更に好ましくは８０重量％以上である。該範囲の収率とすることで、生産性向上となるため、好ましい。

[0136] （市販品の分級）

本発明は、表面架橋の前後の少なくとも一方において、分級篩の孔の形状

が非多角形又は非円形である分級篩を使用することを特徴するが、表面架橋後の分級の一形態として、市販の表面架橋された吸水性樹脂を対象としてもよい。市販の表面架橋された吸水性樹脂についての粒度調整や物性向上についても本発明を適用することができ、かような分級方法についても、本発明の製造方法とみなす。

[0137] なお、市販の吸水性樹脂について、その表面架橋の状態は以下の手法により確認することができる。先ず、国際公開第２０１４／０４１９６９号（特許文献３７）の図１～図３に示されるように、膨潤時の表面架橋層の割れを顕微鏡写真で確認することができる。上記以外にも、ＡＡＰが３６ｇ／ｇと高い値を示すこと（表面架橋されていない状態ではＡＡＰは１０ｇ／ｇ程度又はそれ以下）に加え、残存表面架橋剤、表面架橋に起因する粒度ごとの吸水特性の変化、吸水性樹脂表面の顕微ＩＲ分析等で確認することができる。

[0138] （先行文献との対比）

上記特許文献１～１５（吸水性樹脂の分級による生産性向上策や性能向上策）や、上記特許文献１７～３７（分級以外に着目した吸水性樹脂の性能向上策）では、本発明である“孔の形状が非正多角形又は非円形である分級篩”による吸水性樹脂の分級について、開示されていない。

[0139] また、特許文献１６（未公開の先願）では、ゲル弾性指数（ＥＭＩ）の向上を目的に、表面架橋後の吸水性樹脂について、目開きが１５０μｍ～８５０μｍの少なくとも２種類の篩を用いて１回目の分級をした後に、更に特定の長方形の目開きを有する篩網で２回目の分級をする製造方法が開示されている。即ち、表面架橋後の分級工程が２回行われ、そのうちの２回目において、長方形の目開きを有する篩網（いわゆるトンキャップ篩）を使用することが開示されている（参照　特許文献１６の段落〔０１１７〕～〔０１３２〕、実施例１）。

[0140] 一方、本発明は、表面架橋前の分級、又は表面架橋後の分級で複数回行われる場合の１回目若しくは３回目以降の目的粒度への分級において、“孔の形状が非正多角形又は非円形である分級篩”を使用することを特徴としてい

る。本発明の分級を行うことで、分級効率の向上や、加圧下吸水倍率（ＡＡＰ）、更には通液性（例えば、ＳＦＣ）等の性能向上を達成することができる。

[0141] 上記表面架橋後の分級で複数回行われる場合の１回目の目的粒度への分級は、上記特許文献１６に記載された凝集物の除去のことではなく、製品粒度への調整を目的とした分級を指す。つまり、本発明では、特許文献１６（未公開の先願）以外の吸水性樹脂を対象とすることができ、好ましくは特許文献１６の段落〔０１１７〕及び実施例１に記載された吸水性樹脂以外の吸水性樹脂を対象とする。なお、特許文献１６の段落〔０１１７〕及び実施例１に記載された吸水性樹脂とは、表面架橋された吸水性樹脂を１５０μｍ以上８５０μｍ以下の目開きを有する少なくとも２種類の篩を用いて分級し、用いた篩のうち最も目開きが小さい篩上に残存した吸水性樹脂のことをいう。したがって、特許文献１６に記載された吸水性樹脂は本発明の分級の対象外とする。

[0142] 〔２－６〕表面架橋工程

本工程は、上述した各工程を経て得られる吸水性樹脂粉末の表面層に、更に架橋密度の高い部分を設ける工程であり、混合工程、加熱処理工程及び冷却工程（任意）から構成される。該表面架橋工程において、吸水性樹脂粉末の表面でラジカル架橋や表面重合、表面架橋剤との架橋反応等が行われ、表面架橋された吸水性樹脂粉末（以下、「吸水性樹脂粒子」と称する）が得られる。

[0143] （表面架橋剤）

本発明で使用される表面架橋剤としては、特に限定されないが、有機又は無機の表面架橋剤が挙げられる。中でも、粒子状吸水剤の物性や表面架橋剤の取扱性の観点から、カルボキシル基と反応する有機表面架橋剤（脱水縮合性表面架橋剤）が好ましい。例えば、米国特許７１８３４５６号に開示される１種又は２種以上の表面架橋剤が挙げられる。より具体的には、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、ハロエポキシ化合物、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、オキサゾリジノン化合物、多価金属塩、アルキレンカーボネート化合物、環状尿素化合物等が挙げられる。中でも、本発明の効果の観点から、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から選択される少なくとも１種の脱水エステル反応性表面架橋剤を使用することが好ましい。該有機表面架橋剤の使用量（複数の表面架橋剤を使用する場合はその合計の使用量）は、吸水性樹脂粉末１００重量部に対して、好ましくは０．００１～１０重量部、より好ましくは０．０１～５重量部の範囲である。

[0144] また、上記表面架橋剤は水溶液として吸水性樹脂粉末に添加することが好ましく、この場合、水の使用量は、吸水性樹脂粉末１００重量部に対して、好ましくは０．１～２０重量部、より好ましくは０．５～１０重量部の範囲である。更に必要に応じて、親水性有機溶媒を併用してもよく、その使用量は、吸水性樹脂粉末１００重量部に対して、好ましくは１０重量部以下、より好ましくは５重量部以下である。なお、該親水性有機溶媒としては、低級アルコール類、ケトン類、エーテル類、多価アルコール類等から、１種又は２種以上を適宜選択することができる。

[0145] また、後述の「添加工程」で添加される各添加剤を５重量部以下の範囲内で表面架橋剤（水溶液）に混合して添加したり、別途、混合工程で添加したりすることもできる。

[0146] （混合工程）

本工程は、上記吸水性樹脂粉末と上記表面架橋剤とを混合して加湿混合物を得る工程である。該混合方法については特に限定されないが、例えば、予め表面架橋剤溶液を作成しておき、該溶液を吸水性樹脂粉末に対して、好ましくは噴霧又は滴下して、より好ましくは噴霧して、混合する方法が挙げられる。

[0147] 上記混合を行う装置としては、特に限定されないが、好ましくは高速攪拌型混合機、より好ましくは高速攪拌型連続混合機が挙げられる。また、逆相懸濁重合等の疎水性有機溶媒中で吸水性樹脂粉末を重合する場合や、更に乾

燥する場合、疎水性有機溶媒に表面架橋剤を添加して、吸水性樹脂粉末を表面架橋してもよい。

[0148] （加熱処理工程）

本工程は、上記混合工程から排出された加湿混合物を加熱して、吸水性樹脂粉末の表面上で架橋反応を起こさせる工程である。

[0149] 上記架橋反応を行う装置としては、特に限定されないが、好ましくはパドルドライヤーが挙げられる。また、逆相懸濁重合法では、重合や乾燥で使用した装置をそのまま用いて、表面架橋を行ってもよい。

該架橋反応での加熱処理時の加熱温度は、使用される表面架橋剤の種類に応じて適宜決定されるが、好ましくは７０～３００℃、より好ましくは１２０～２５０℃、更に好ましくは１５０～２５０℃の範囲である。また、該加熱処理時の加熱時間は、１分～２時間の範囲が好ましい。

[0150] （冷却工程）

本工程は、上記加熱処理工程後に必要に応じて設置される任意の工程であり、加熱処理された混合物を所定の温度まで強制冷却する工程である。

[0151] 上記冷却を行う装置としては、特に限定されないが、加熱処理工程と同一仕様の装置を使用することが好ましく、パドルドライヤーがより好ましい。熱媒を冷媒に変更することで、冷却装置として使用できるためである。なお、上記加熱処理された混合物は、該冷却工程において、好ましくは４０～８０℃、より好ましくは５０～７０℃の範囲に、必要に応じて強制冷却される。なお、冷却工程以降で分級工程（「整粒工程」と称する場合もある）を行う場合には、上記分級工程で述べた条件を満たすように、冷却することが好ましい。また、上記表面架橋（加熱処理）された混合物、即ち表面架橋された吸水性樹脂粉末を便宜上、「吸水性樹脂粒子」と称する。

[0152] 〔２－７〕添加工程

本工程は、最終製品である粒子状吸水剤に様々な付加機能を付与することや、吸水性能の向上を目的として実施される、任意の工程であり、上記表面架橋工程で得られる吸水性樹脂粒子に添加剤を添加する工程である。該添加

剤の添加は、上記表面架橋工程と同時又は別途、行われる。

[0153] 上記添加剤として、水、アミノ多価カルボン酸等のキレート剤、有機還元剤、無機還元剤、酸化剤、ヒドロキシカルボン酸化合物、界面活性剤、リン原子を有する化合物、金属石鹸等の有機粉末、ポリエチレングリコール等の水溶性高分子、消臭剤、抗菌剤、パルプや熱可塑性繊維等が挙げられる。

[0154] なお、水の添加によって、粒子状吸水剤の衝撃安定性や吸水速度が向上する。粒子状吸水剤の含水率は、上記〔２－３〕乾燥工程に記載した樹脂固形分から求められる（含水率＝１００－樹脂固形分；単位：重量％）範囲である。また、吸水性能の一例として、通液性が挙げられるが、該通液性を向上させる添加剤として、以下の多価金属塩、カチオン性ポリマー、無機微粒子等が挙げられ、これらのうち少なくとも１種以上が使用される。

[0155] （多価金属塩）

本発明で使用できる多価金属として、好ましくはアルミニウム、ジルコニウム等が挙げられる。また、使用できる多価金属塩として、好ましくは乳酸アルミニウム又は硫酸アルミニウムが挙げられ、より好ましくは硫酸アルミニウムである。

[0156] 上記多価金属塩の添加量としては、吸水性樹脂粒子１ｇに対して、金属カチオンが好ましくは３．６×１０$^{-5}$モル未満、より好ましくは２．８×１０$^{-5}$モル未満、更に好ましくは２．０×１０$^{-5}$モル未満である。

[0157] （カチオン性ポリマー）

本発明で使用できるカチオン性ポリマーとして、好ましくは米国特許第７０９８２８４号等に例示される化合物があげられ、中でもビニルアミンポリマーが好ましい。

[0158] 上記カチオン性ポリマーの添加量としては、吸水性樹脂粒子１００重量部に対して、好ましくは２．５重量％未満、より好ましくは２．０重量％未満、更に好ましくは１．０重量％未満である。

[0159] （無機微粒子）

本発明で使用できる無機微粒子として、好ましくは米国特許第７６３８５

７０号等に例示される化合物があげられ、中でも二酸化ケイ素が好ましい。

[0160] 上記無機微粒子の添加量としては、吸水性樹脂粒子１００重量部に対して、好ましくは２．０重量％未満、より好ましくは１．５重量％未満、更に好ましくは１．０重量％未満である。

[0161] 〔２－８〕その他の工程

上述した工程以外に、必要に応じて、微粉リサイクル工程、造粒工程、微粉除去工程、除鉄工程等を設けてもよい。更に、輸送工程、貯蔵工程、梱包工程等を含むこともできる。

[0162] 〔３〕粒子状吸水剤の物性

本発明に係る製造方法で得られる粒子状吸水剤は、上述した重合工程や表面架橋工程等を経て得られるポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂を主成分とする、粒子状の吸水剤である。該粒子状吸水剤は、紙オムツ等の吸収性物品の吸収体に使用する場合、下記〔３－１〕～〔３－４〕に掲げた各物性のうち、好ましくは少なくとも１以上、より好ましくはＡＡＰを含む２つ以上、更に好ましくはＡＡＰを含む３つ以上、特に好ましくは４つ全ての物性を、下記の範囲内に制御することが好ましい。

[0163] 〔３－１〕ＣＲＣ（遠心分離機保持容量）

本発明で得られる粒子状吸水剤のＣＲＣ（遠心分離機保持容量）は、通常５ｇ／ｇ以上、好ましくは１０ｇ／ｇ以上、より好ましくは２０ｇ／ｇ以上、更に好ましくは２５ｇ／ｇ以上、特に好ましくは２７ｇ／ｇ以上である。ＣＲＣの上限値は、特に限定されないが、他の物性とのバランスから、好ましくは５０ｇ／ｇ以下、より好ましくは４５ｇ／ｇ以下、更に好ましくは４０ｇ／ｇ以下である。上記ＣＲＣが５ｇ／ｇ未満の場合、粒子状吸水剤の吸水量が低く、紙オムツ等、吸収性物品中の吸収体への使用に適さないおそれがある。また、上記ＣＲＣが５０ｇ／ｇを超える場合、かような粒子状吸水剤を吸収体に使用すると、液の取り込み速度に優れる吸収性物品を得ることができないおそれがあるため、好ましくない。なお、ＣＲＣは、上述した内部架橋剤や表面架橋剤等で制御することができる。

[0164] 〔３－２〕ＡＡＰ（加圧下吸水倍率）

本発明で得られる粒子状吸水剤のＡＡＰ０．７ｐｓｉ（加圧下吸水倍率）は、好ましくは１０ｇ／ｇ以上、より好ましくは１５ｇ／ｇ以上、更に好ましくは２０ｇ／ｇ以上、特に好ましくは２２ｇ／ｇ以上、最も好ましくは２４ｇ／ｇ以上である。ＡＡＰの上限値は、特に限定されないが、他の物性とのバランスから、好ましくは４０ｇ／ｇ以下である。上記ＡＡＰが１０ｇ／ｇ未満の場合、かような粒子状吸水剤を吸収体に使用すると、吸収体に圧力が加わった際の液の戻り（通常、「リウェット（Ｒｅ－Ｗｅｔ）」とも称される）が少ない吸収性物品を得ることができないおそれがあるため、好ましくない。また、ＡＡＰ０．３ｐｓｉは、好ましくは２０ｇ／ｇ以上、より好ましくは２４ｇ／ｇ以上、更に好ましくは２８ｇ／ｇ以上（上限は４５ｇ／ｇ程度）である。

[0165] 〔３－３〕Ｅｘｔ（水可溶分）

本発明で得られる粒子状吸水剤のＥｘｔ（水可溶分）は、通常５０重量％以下、好ましくは３５重量％以下、より好ましくは２５重量％以下、更に好ましくは１５重量％以下、特に好ましくは１０重量％以下である。上記Ｅｘｔが５０重量％を超える場合、得られる粒子状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、かような粒子状吸水剤を吸収体に使用すると、吸収体に圧力が加わった際の液の戻り（リウェット）が少ない粒子状吸水剤を得ることができないおそれがあるため、好ましくない。なお、Ｅｘｔは、上述した内部架橋剤等で制御することができる。

[0166] 〔３－４〕含水率

本発明で得られる粒子状吸水剤の含水率は、上記〔２－３〕乾燥工程に記載した樹脂固形分から求められる範囲とすることが好ましい。該樹脂固形分は、乾燥減量から求められる値であり、（１００－樹脂固形分）が含水率となる。したがって、本発明の粒子状吸水剤の含水率は、好ましくは２０重量％以下、より好ましくは１重量％～１５重量％、更に好ましくは２重量％～１０重量％、特に好ましくは３重量％～８重量％である。上記範囲の含水率

とすることで、粒子状吸水剤の衝撃安定性や吸水速度が向上するため、好ましい。

[0167] 〔４〕粒子状吸水剤の用途

本発明に係る製造方法によって得られる粒子状吸水剤の用途は、特に限定されず、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の衛生用品、農園芸用の保水剤、廃液固化剤や、工業用の止水材等、様々な吸収性物品に使用することができる。

[0168] 本発明は以下の構成を有するものである。

[0169] １．アクリル酸（塩）系単量体水溶液を重合させて含水ゲル状架橋重合体を得る重合工程と、上記含水ゲル状架橋重合体を乾燥させて乾燥重合体を得る乾燥工程と、被分級重合体を分級する分級工程と、表面架橋されていない吸水性樹脂粉末を表面架橋する表面架橋工程とを含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法であって、

上記分級工程が、上記乾燥工程以後で上記表面架橋工程の前後の少なくとも一方で実施され、かつ、

上記分級工程において用いられる分級篩の孔の形状が非正多角形又は非円形である、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法。

[0170] ２．上記分級篩の孔の形状が長方形又は長円形である、１に記載の製造方法。

[0171] ３．上記分級工程が上記表面架橋工程の後に実施される、１又は２に記載の製造方法。

[0172] ４．上記分級篩の孔の長径と短径との比率が１．２以上である、１～３の何れかに記載の製造方法。

[0173] ５．上記分級工程に供給される被分級重合体の加圧下吸水倍率（ＡＡＰ）が２０ｇ／ｇ以上である、１～４の何れかに記載の製造方法。

[0174] ６．上記分級工程に供給される被分級重合体の嵩比重が０．５０ｇ／ｃｍ^{3}以上である、１～５の何れかに記載の製造方法。

[0175] ７．上記分級工程に供給される被分級重合体の５０重量％以上が、粒子径６００μｍ未満である、１～６の何れかに記載の製造方法。

[0176] ８．上記分級篩が、線径及び形状が異なる金属篩網を有している、１～７の何れかに記載の製造方法。

[0177] ９．上記金属篩網が丸線及び／又は平線から構成される、８に記載の製造方法。

[0178] １０．上記分級工程が分級装置により行われ、当該分級装置が、揺動式の分級装置である、１～９の何れかに記載の製造方法。

[0179] １１．上記含水ゲル状架橋重合体が、気相又は有機相における液滴重合によって得られる、１～１０の何れかに記載の製造方法。

[0180] １２．上記分級工程に供給される被分級重合体及び／又は上記分級工程で得られる吸水性樹脂粉末に、分級助剤を添加する工程を更に含む、１～１１の何れかに記載の製造方法。

[0181] １３．上記分級工程に供給される被分級重合体の温度が、４０℃～１００℃である、１～１２の何れかに記載の製造方法。

[0182] １４．上記分級工程で使用される分級装置の温度が、４０℃～８０℃である、１０～１３の何れかに記載の製造方法。

[0183] １５．上記分級工程において、孔の形状が非正多角形又は非円形である分級篩を用いて、乾燥工程以降の吸水性樹脂を分級し、粗大粒子を除去する、１～１４の何れかに記載の製造方法。

[0184] １６．孔の短径の目開きが６００μｍ～１０００μｍである分級篩を用いて、吸水性樹脂の粗大粒子を除去する、１５に記載の製造方法。

[0185] １７．上記分級工程において、孔の形状が非正多角形又は非円形である分級篩を用いて、乾燥工程以降の吸水性樹脂を分級して微粒子を除去し、かつ、

分級篩の孔の短径の目開きが４５μｍ～３００μｍである、１～１３の何れかに記載の製造方法。

[0186] １８．分級装置内又は分級篩の温度が４０℃～１２０℃で、及び／又は、

雰囲気露点が４０℃以下で分級を行う、１０～１３および１５～１７の何れかに記載の製造方法。

[0187] １９．孔の形状が非正多角形又は非円形である分級篩が、表面架橋前の分級又は表面架橋後の分級で複数回行われる場合の１回目若しくは３回目以降の分級の何れか１箇所以上で、使用される、１、２および４～１８の何れかに記載の製造方法。

[0188] ２０．分級篩の孔の形状が非正多角形又は非円形である分級工程が、下記の吸水性樹脂以外の吸水性樹脂に対して実施される、１～１９の何れかに記載の製造方法。

[0189] 表面架橋された吸水性樹脂を１５０μｍ以上８５０μｍ以下の目開きを有する少なくとも２種類の篩を用いて分級し、用いた篩のうち最も目開きが小さい篩上に残存した吸水性樹脂

実施例

[0190] 以下、製造例、実施例及び比較例にしたがって本発明を説明するが、本発明はこれらに限定され解釈されるものではない。また、特に断りのない限り、室温（２０～２５℃）／相対湿度４０～５０％ＲＨの条件下で、吸水性樹脂の物性の測定等を行った。

[0191] ［粒子状吸水剤の物性測定］

以下、粒子状吸水剤の物性測定について説明するが、測定対象が例えば吸水性樹脂粉末である場合、粒子状吸水剤を吸水性樹脂粉末に読み替えて適用する。

[0192] （ａ）ＣＲＣ

本発明の粒子状吸水剤のＣＲＣ（遠心分離機保持容量／０．９重量％塩化ナトリウム水溶液の吸水倍率３０分値）は、ＥＤＡＮＡ法（ＥＲＴ４４１．２－０２）に準拠して測定した。なお、粒子径が８５０μｍ以上の粗大粒子であって吸水速度が遅い粒子状吸水剤（下記、実施例１１（表４））の場合は、２時間値も測定した。

[0193] （ｂ）ＡＡＰ

本発明の粒子状吸水剤のＡＡＰ（加圧下吸水倍率６０分値）は、ＥＤＡＮＡ法（ＥＲＴ４４２．２－０２）に準拠して測定した。なお、本発明において、表３では荷重条件を２．０６ｋＰａ（０．３ｐｓｉ）で測定した値を、表１及び表２では、荷重条件を４．８３ｋＰａ（０．７ｐｓｉ）に変更して測定した値をそれぞれ記載した。

[0194] （ｃ）Ｅｘｔ

本発明の粒子状吸水剤のＥｘｔ（水可溶分）は、ＥＤＡＮＡ法（ＥＲＴ４７０．２－０２）に準拠して測定した。

[0195] （ｄ）ＰＳＤ

本発明の粒子状吸水剤のＰＳＤは、ＥＤＡＮＡ法（ＥＲＴ４２０．２－０２）に準拠して測定した。なお、重量平均粒子径（Ｄ５０）及び粒度分布の対数標準偏差（σζ）については、米国特許第７６３８５７０号に記載された「（３）Ｍａｓｓ－Ａｖｅｒａｇｅ Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｄｉａｍｅｔｅｒ（Ｄ５０） ａｎｄ Ｌｏｇａｒｉｔｈｍｉｃ Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｄｅｖｉａｔｉｏｎ（σζ） ｏｆ Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｄｉａｍｅｔｅｒ Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ」に準拠して測定した。

[0196] （ｅ）嵩比重

本発明の粒子状吸水剤の嵩比重は、ＥＤＡＮＡ法（ＥＲＴ４６０．２－０２）に準拠して測定した。

[0197] （ｆ）ＳＦＣ

本発明の粒子状吸水剤のＳＦＣ（食塩水流れ誘導性）は、米国特許第５６６９８９４号に準拠して測定した。

[0198] （ｇ）ＣＲＣ＋ＡＡＰ

本発明の粒子状吸水剤のＣＲＣ＋ＡＡＰは、米国特許第７９１５３６３号（特許文献３５）及び米国特許第５４０９７７１号（特許文献３６）に準じて、上記（ａ）及び（ｂ）で求めたＣＲＣ及びＡＡＰについて、その和（ＣＲＣ＋ＡＡＰ）を求めた。

[0199] （ｈ）ｐＨ

本発明の粒子状吸水剤のｐＨは、ＥＤＡＮＡ法（ＥＲＴ４００．２－０２）に準拠して測定した。

[0200] ［製造例１］連続液滴重合法による球状の吸水性樹脂粉末の製造例

特願２０１４－２４６９１４号（及びその国際出願（ＰＣＴ／ＪＰ２０１５／０８４０４７）；国際出願日２０１５年１２月３日）を参照して、連続液滴重合法による球状の吸水性樹脂粉末（１）を製造した。

[0201] 先ず、混合装置としてスタティックミキサー（株式会社ノリタケカンパニーリミテド製；Ｔ３－１５）、供給装置としてニードル形状のステンレス（ＳＵＳ３１６）製チューブ（内径０．１ｍｍ、外径１／１６インチ）、反応装置としてＰＦＡ製チューブ（内径４ｍｍ、外径６ｍｍ、全長６０ｍ）を螺旋状に成形したもの、分離装置として重力沈降を利用した固液分離装置を、それぞれ使用した。

[0202] 重合反応の準備段階として、ｎ－ヘプタン及びハイドロフルオロエーテル（商品名：Ｎｏｖｅｃ（登録商標）７３００／住友スリーエム株式会社）を重量比１．０：２．８で混合して得た混合溶媒（比重１．１８ｇ／ｍＬ）を、上記反応装置、上記分離装置及びこれらを接続する配管内へ投入した。続いて、送液ポンプを稼働させて、流量２４０ｍＬ／分で循環を開始した。更に、上記反応装置において単量体組成物が投入される領域に存在する有機溶媒の温度（以下、「設定温度」と称する。）が８５℃となるように熱交換器を稼働させた。

[0203] 次に、アクリル酸、４８．５重量％の水酸化ナトリウム水溶液及びイオン交換水を混合し、更に、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均重合度：９）及びジエチレントリアミン５酢酸・３ナトリウムを配合することで、単量体水溶液（１）を作製した。単量体水溶液（１）に、液温を２５℃に保ちながら窒素ガスを吹き込むことで窒素置換を行った。また、別途、過硫酸ナトリウム及びイオン交換水を混合することで、１０重量％の過硫酸ナトリウム水溶液（１）を作製した。過硫酸ナトリウム水溶液（１）に窒素ガスを吹き込むことで窒素置換を行った。

[0204] 続いて、上記操作で得られた単量体水溶液（１）と過硫酸ナトリウム水溶液（１）とを、それぞれ別個に上記混合装置（スタティックミキサー）へ供給して混合することで、単量体組成物（１）を調製した。単量体組成物（１）のモノマー濃度は４５重量％、中和率は７５モル％であった。また、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は単量体に対して０．０８モル％、キレート剤であるジエチレントリアミン５酢酸・３ナトリウムは単量体に対して１００ｐｐｍ、重合開始剤である過硫酸ナトリウムは単量体に対して０．１ｇ／モルであった。

[0205] 次に、上記混合装置（スタティックミキサー）にて調製した単量体組成物（１）を、速やかに上記供給装置へ送液し、その後、上記ニードル形状のステンレス製チューブ（内径０．１ｍｍ）を用いて、流量１０ｍＬ／分（１１．８ｇ／分）で、上記反応装置内を満たしている有機溶媒中へ、該有機溶媒の循環方向と同じ方向（並流）となるように投入した。なお、該有機溶媒に投入する前の単量体組成物（１）の液温を２５℃に保持した。上記ニードルによって投入された単量体組成物（１）は、該有機溶媒中で液滴状に分散した。上記単量体組成物（１）と上記有機溶媒との比（Ｗ／Ｏ比）は４．２容積％であった。

[0206] 単量体組成物（１）からなる液滴（以下、単に「液滴」と称する。）は、有機溶媒と共に反応装置内を移動し、重合反応の進行に伴って、微小な球状の含水ゲル（以下、「球形ゲル」と称する。）に変化しながら移動し、投入してから約６０秒後には投入口から約２０ｍの位置に到達していた。この位置において、微小な球形ゲル同士が付着した凝集物を確認した。更に、投入してから約９０秒後に（投入口から約３０ｍの位置にて）、直径２～３ｍｍの微小な球形ゲルの凝集体からなる含水ゲル（１）を確認した。

[0207] 上記一連の操作で得られた含水ゲル（１）は、上記有機溶媒と共に連続的に反応装置から排出された。なお、実施例１において、単量体組成物（１）の反応装置への投入開始から、最初の含水ゲル（１）の反応装置からの排出までの重合時間は１８１秒であった。また、含水ゲル（１）の排出口近傍で

の有機溶媒の液温は８５℃であった。

[0208] 上記反応装置から排出された含水ゲル（１）と有機溶媒とは、そのまま分離装置へ連続的に供給された。該分離装置において、重力沈降を利用して、含水ゲル（１）と該有機溶媒とを分離した。なお、該分離装置で分離された該有機溶媒を、熱交換器で設定温度８５℃に調整した後、再度、反応装置へ供給した。得られた含水ゲル（１）は、微小な球形ゲルが付着凝集した形状をしており、重量平均粒子径がおよそ３００μｍの１次粒子が粒径約２ｍｍ～３ｍｍに軽く凝集した形状（球状のゲル粒子の造粒物）であった。

[0209] 上記操作で得られた含水ゲル（１）について、１８０℃で５０分間乾燥を行い、更に凝集を解すことで乾燥重合体（１）とした。なお、該乾燥重合体（１）の形状は球状又はその造粒物のため、そのまま分級工程に供給した。したがって、製造例１における被分級重合体（１）は、該乾燥重合体（１）と同一のものである。

[0210] 続いて、上記被分級重合体（１）を、目開き４ｍｍのＪＩＳ標準篩を用いて分級し、更に目開きが７１０μｍ及び１５０μｍのＪＩＳ標準篩で分級することで、球状粒子及びその造粒物の混合物である吸水性樹脂粉末（１）を得た。

[0211] ［実施例１］

製造例１で得られた球状粒子及びその造粒物からなる吸水性樹脂粉末（１）１００重量部に対して、炭酸エチレン０．４重量部、プロピレングリコール０．７重量部及び水３重量部からなる表面架橋剤溶液を均一に混合した後に、１９５℃で３０分間加熱処理を行った。

[0212] その後、得られた球状粒子及びその造粒物からなる吸水性樹脂粒子（約１０ｇ）を、長方形の目開き（開口部の長径が６３６μｍ、短径が２５３μｍ（長径と短径の比率；２．５１）、網の線径が１７０μｍ）を有する網（一般名称でトンキャップ（Ｔｏｎｃａｐ）網ともいう。）を張った篩（内径７５ｍｍ）で分級し、篩を通過した粒子を除去した。なお、篩分けの操作は、揺動式分級装置として、３次元揺動式分級装置であるロータップ型篩振盪機

（商品名：「ＥＳ－６５型篩振盪機」、株式会社飯田製作所製）により５分間行った。篩分けによって得られた粒子を粒子状吸水剤（１）とした。粒子状吸水剤（１）の諸物性を表１に示した。

[0213] ［比較例１－１］

上記実施例１において、トンキャップ網を用いて篩分けを行う前の吸水性樹脂粒子を、比較粒子状吸水剤（１－１）とした。比較粒子状吸水剤（１－１）の諸物性を表１に示した。

[0214] ［比較例１－２］

上記実施例１において、トンキャップ網の代わりに、正方形の目開き（開口部の１辺が２５０μｍ、網の線径が１６０μｍ）を有する網を張ったＪＩＳ標準篩（ＪＩＳ　Ｚ８８０１－１；内径７５ｍｍ）を使用した以外は、実施例１と同様の操作（表面架橋及び分級）を行って、比較粒子状吸水剤（１－２）を得た。得られた比較粒子状吸水剤（１－２）の諸物性を表１に示した。

[0215] ［実施例２］

上記実施例１において、加熱処理の時間を３０分間から５０分間に変更した以外は、実施例１と同様の操作（表面架橋及び分級）を行って、粒子状吸水剤（２）を得た。得られた粒子状吸水剤（２）の諸物性を表１に示した。

[0216] ［比較例２－１］

上記実施例２において、トンキャップ網を用いて篩分けを行う前の吸水性樹脂粒子を、比較粒子状吸水剤（２－１）とした。比較粒子状吸水剤（２－１）の諸物性を表１に示した。

[0217] ［比較例２－２］

上記実施例２において、トンキャップ網の代わりに、正方形の目開き（開口部の１辺が２５０μｍ、網の線径が１６０μｍ）を有する網を張ったＪＩＳ標準篩（ＪＩＳ　Ｚ８８０１－１；内径７５ｍｍ）を使用した以外は、実施例１と同様の操作（表面架橋及び分級）を行って、比較粒子状吸水剤（１－２）を得た。得られた比較粒子状吸水剤（１－２）の諸物性を表１に示し

た。

[0218] ［実施例３］

上記実施例１において、表面架橋剤水溶液をエチレングリコールジグリシジルエーテル０．０２重量部、炭酸エチレン０．３重量部、プロピレングリコール０．５重量部及び水２．５重量部からなる表面架橋剤溶液に変更した以外は、実施例１と同様の操作（表面架橋及び分級）を行って、粒子状吸水剤（３）を得た。得られた粒子状吸水剤（３）の諸物性を表１に示した。

[0219] ［比較例３－１］

上記実施例３において、トンキャップ網を用いて篩分けを行う前の吸水性樹脂粒子を、比較粒子状吸水剤（３－１）とした。比較粒子状吸水剤（３－１）の諸物性を表１に示した。

[0220] ［比較例３－２］

上記実施例３において、トンキャップ網の代わりに、正方形の目開き（開口部の１辺が２５０μｍ、網の線径が１６０μｍ）を有する網を張ったＪＩＳ標準篩（ＪＩＳ　Ｚ８８０１－１、内径７５ｍｍ）を使用した以外は、実施例１と同様の操作（表面架橋及び分級）を行って、比較粒子状吸水剤（３－２）を得た。得られた比較粒子状吸水剤（３－２）の諸物性を表１に示した。

[0221] ［実施例４］

実施例３において、加熱処理の時間を３０分間から６０分間に変更した以外は、実施例３と同様の操作（表面架橋及び分級）を行って、粒子状吸水剤（４）を得た。得られた粒子状吸水剤（４）の諸物性を表１に示した。

[0222] ［比較例４－１］

上記実施例４において、トンキャップ網を用いて篩分けを行う前の吸水性樹脂粒子を、比較粒子状吸水剤（４－１）とした。比較粒子状吸水剤（４－１）の諸物性を表１に示した。

[0223] ［比較例４－２］

上記実施例４において、トンキャップ網の代わりに、正方形の目開き（開

口部の１辺が２５０μｍ、網の線径が１６０μｍ）を有する網を張ったＪＩＳ標準篩（ＪＩＳ　Ｚ８８０１－１；内径７５ｍｍ）を使用した以外は、実施例１と同様の操作（表面架橋及び分級）を行って、比較粒子状吸水剤（４－２）を得た。得られた比較粒子状吸水剤（４－２）の諸物性を表１に示した。

[0224] [表1]

				CRC [g/g]	AAP [g/g]	CRC+AAP [g/g]
例1	篩分け前	比較例1-1	比較粒子状吸水剤(1-1)	30.7	24.4	55.1
	JIS篩	比較例1-2	比較粒子状吸水剤(1-2)	30.5	24.5	55.0
	トンキャップ篩	実施例1	粒子状吸水剤(1)	30.8	24.8	55.6
例2	篩分け前	比較例2-1	比較粒子状吸水剤(2-1)	27.7	24.5	52.2
	JIS篩	比較例2-2	比較粒子状吸水剤(2-2)	27.9	24.5	52.4
	トンキャップ篩	実施例2	粒子状吸水剤(2)	27.8	24.8	52.6
例3	篩分け前	比較例3-1	比較粒子状吸水剤(3-1)	31.1	25.9	57.0
	JIS篩	比較例3-2	比較粒子状吸水剤(3-2)	31.4	26.0	57.4
	トンキャップ篩	実施例3	粒子状吸水剤(3)	32.1	26.4	58.5
例4	篩分け前	比較例4-1	比較粒子状吸水剤(4-1)	28.4	24.7	53.1
	JIS篩	比較例4-2	比較粒子状吸水剤(4-2)	28.6	24.9	53.5
	トンキャップ篩	実施例4	粒子状吸水剤(4)	28.4	25.2	53.6

注）粒子状吸水剤のpHは何れも約6.1であった。

（まとめ）

実施例１～４の全てにおいて、目開きの形状が長方形であるトンキャップ網を分級篩として使用した実施例１～４の粒子状吸水剤は、目開きの形状が正方形であるＪＩＳ標準篩を使用した比較例１－２～４－２の比較粒子状吸水剤に対して、＋０．３ｇ／ｇ～＋０．４ｇ／ｇの高いＡＡＰを示した。また、実施例１～４の全てにおいて、篩分け前の比較粒子状吸水剤に対しても、＋０．３ｇ／ｇ～＋０．５ｇ／ｇの高いＡＡＰを示した。

[0225] また、ＣＲＣとＡＡＰとの和（ＣＲＣ＋ＡＡＰ）についても、実施例１～４の全てにおいて、比較例１－２～４－２の比較粒子状吸水剤に対して、＋０．１ｇ／ｇ～＋１．１ｇ／ｇ向上していた。更に篩分け前の比較粒子状吸水剤に対しても、＋０．４ｇ／ｇ～＋１．５ｇ／ｇの高いＣＲＣ＋ＡＡＰを示した。

[0226] ［製造例２］水溶液重合による不定形破砕状の吸水性樹脂の製造例

ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造装置として、重合工程、ゲル粉砕工程、乾燥工程、粉砕工程、分級工程、表面架橋工程、冷却工程、整粒工程、及び各工程間を連結する輸送工程から構成される連続製造装置を用意した。なお、製造例２は、上記分級工程までの製造例であり、表面架橋工程以降は以下の実施例５～９及び比較例５での実施となる。

[0227] 上記工程はそれぞれ１系列又は２系列以上であってもよい。２系列以上の場合、生産能力は各系列の合計量で示す。該連続製造装置を用いて、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末を主成分とする粒子状吸水剤を連続的に製造した。

[0228] 先ず、アクリル酸１９３．３重量部、４８重量％の水酸化ナトリウム水溶液６４．４重量部、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均ｎ数：９）１．２６重量部、０．１重量％のエチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）５ナトリウム水溶液５２重量部及び脱イオン水１３４重量部からなる単量体水溶液（２）を作成した。

[0229] 次に、４０℃に調温した上記単量体水溶液（２）を定量ポンプで連続供給した後、更に４８重量％の水酸化ナトリウム水溶液９７．１重量部を連続的にラインミキシングした。なお、中和熱によって単量体水溶液（２）の液温は８５℃まで上昇した。

[0230] 続いて、４重量％の過硫酸ナトリウム水溶液８．０５重量部を連続的にラインミキシングした後、両端に堰を備えた平面状の重合ベルトを有する連続重合機に、厚みが約７．５ｍｍとなるように連続的に供給した。その後、重合（重合時間３分間）が連続的に行われ、帯状の含水ゲル状架橋重合体（２）を得た。

[0231] 上記帯状の含水ゲル状架橋重合体（２）を重合ベルトの進行方向に対して幅方向に、切断長が約３００ｍｍとなるように等間隔に連続して切断した。スクリュー押出機に供給しゲル粉砕した後、通気ベルト上で１８５℃で３０分乾燥した。

[0232] 次いで、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体（２）全量を３段ロールミルに連続供給して粉砕（粉砕工程）し、その後更に、目開き７１０μｍ及び１７５μｍのＪＩＳ標準篩で分級することで、不定形破砕状の吸水性樹脂粉末（２）を得た。

[0233] 上記吸水性樹脂粉末（２）は、重量平均粒子径（Ｄ５０）が３５０μｍ、粒度分布の対数標準偏差（σζ）が０．３３、ＣＲＣが３１．６ｇ／ｇ、水可溶分が６．８重量％、１５０μｍ通過粒子（目開き１５０μｍの篩を通過する粒子の割合）が０．６重量％であった。

[0234] ［比較例５］

製造例２で得られた吸水性樹脂粉末（２）１００重量部に対して、エチレンカーボネート０．３重量部、プロピレングリコール０．６重量部及び脱イオン水３．０重量部からなる共有結合性表面架橋剤溶液を均一に混合し、２０８℃で４０分間程度加熱処理した。その後冷却を行い、２７．５重量％の硫酸アルミニウム水溶液（酸化アルミニウム換算で８重量％）１．１７重量部、６０重量％の乳酸ナトリウム水溶液０．１９６重量部及びプロピレングリコール０．０２９重量部からなるイオン結合性表面架橋剤溶液を均一に混合した。

[0235] 上記操作で得られた比較吸水性樹脂粒子（５）について、下記の目開きを有する分級篩が設置された揺動式分級装置を用いて、５分間分級を行い、粒度制御した。なお、本分級操作が、上記製造例２に記載した整粒工程に該当する。

[0236] 比較例５における分級操作（整粒工程）は、目開き５００μｍ及び２５０μｍのＪＩＳ標準篩（ＪＩＳ　Ｚ８８０１－１）を用いて行った。なお、該分級操作に供される比較吸水性樹脂粒子（５）の温度は４０℃、重量は約１０ｇであった。また、上記揺動式分級装置は保温状態であり、分級操作時の雰囲気の露点は約６℃、篩の内径は７５ｍｍであった。該揺動式分級装置は、３次元揺動式分級装置であるロータップ型篩振とう機（商品名：ＥＳ－６５型篩振とう機；株式会社飯田製作所製）を用いた。

[0237] 上記目開き５００μｍのＪＩＳ篩は、粗大粒子除去用の篩であり、「Ｏｎ－Ｃｕｔ篩」という場合がある。また、上記目開き２５０μｍのＪＩＳ標準篩は、微粉除去用の篩であり、「Ｐａｓｓ－Ｃｕｔ篩」という場合がある。また、上記目開き５００μｍのＪＩＳ篩および上記目開き２５０μｍのＪＩＳ標準篩を、それぞれ「ＪＩＳ－５００」および「ＪＩＳ－２５０」と表記する場合がある。

[0238] 上記５００μｍ～２５０μｍ相当への篩分けによって、比較粒子状吸水剤（５）を得た。比較粒子状吸水剤（５）の諸物性を表２及び図１に示した。

[0239] ［実施例５］

比較例５において、分級操作（整粒工程）で使用した２種類の目開きを有するＪＩＳ標準篩を、それぞれに対応するトンキャップ篩（内径７５ｍｍ）に変更した以外は、比較例５と同じ操作を行った。

[0240] 即ち、比較例５におけるＯｎ－Ｃｕｔ篩を孔（目開き）の形状が長方形（長径が１４８０μｍ×短径が５００μｍ、長径と短径の比率；２．９６、網の線径が３００μｍ／３３０μｍ）である網篩（「ＴｏｎＣａｐ　５００／１４８０」と表記することもある）に、比較例５におけるＰａｓｓ－Ｃｕｔ篩を孔（目開き）の形状が長方形（長径が６３６μｍ×短径が２５３μｍ、長径と短径の比率；２．５１、網の線径が１７０μｍ）である網篩（「ＴｏｎＣａｐ　２５３／６３６」と表記することもある）に、それぞれ変更して、分級操作（整粒工程）を行った。

[0241] 上記分級操作（整粒工程）によって、粒子状吸水剤（５）を得た。粒子状吸水剤（５）の諸物性を表２及び図１に示した。

[0242] ［実施例６］

比較例５において、分級操作（整粒工程）で使用した２種類の目開きを有するＪＩＳ標準篩のうち、目開き５００μｍのＪＩＳ標準篩に対応するトンキャップ篩（内径７５ｍｍ）に変更した以外は、比較例５と同じ操作を行った。

[0243] 即ち、比較例５におけるＯｎ－Ｃｕｔ篩を孔（目開き）の形状が長方形（

長径が１４８０μｍ×短径が５００μｍ、長径と短径の比率；２．９６、網の線径が３００μｍ／３３０μｍ）である網篩に変更して、分級操作（整粒工程）を行った。

[0244] 上記分級操作（整粒工程）によって、粒子状吸水剤（６）を得た。粒子状吸水剤（６）の諸物性を表２及び図１に示した。

[0245] ［実施例７］

比較例５において、分級操作（整粒工程）で使用した２種類の目開きを有するＪＩＳ標準篩のうち、目開き５００μｍのＪＩＳ標準篩に対応するトンキャップ篩（内径７５ｍｍ）に変更し、Ｐａｓｓ－Ｃｕｔ篩の目開きを３５０μｍに変更した以外は、比較例５と同じ操作を行った。

[0246] 即ち、比較例５におけるＯｎ－Ｃｕｔ篩を孔（目開き）の形状が長方形（長径が１４８０μｍ×短径が５００μｍ、長径と短径の比率；２．９６、網の線径が３００μｍ／３３０μｍ）である網篩に変更し、比較例５におけるＰａｓｓ－Ｃｕｔ篩を目開き３５０μｍのＪＩＳ標準篩（「ＪＩＳ－３５０」と表記することもある）に変更して、分級操作（整粒工程）を行った。

[0247] 上記分級操作（整粒工程）によって、粒子状吸水剤（７）を得た。粒子状吸水剤（７）の諸物性を表２及び図１に示した。

[0248] [表2]

	On-Cut篩 [μm]	Pass-Cut篩 [μm]		CRC [g/g]	AAP 0.7psi [g/g]	CRC+AAP [g/g]	SFC [1)]
比較例5	JIS-500	JIS-250	比較粒子状吸水剤(5)	27.5	23.5	51.0	124
実施例5	TonCap 500/1480	TonCap 253/636	粒子状吸水剤(5)	28.6	24.2	52.8	-
実施例6	同上	JIS-250	粒子状吸水剤(6)	27.7	24	51.7	129
実施例7	同上	JIS-350	粒子状吸水剤(7)	28.1	24.1	52.2	-

1) SFCの単位；[×10-7・cm3・s・g-1]

（まとめ）

表２及び図１に示したように、孔の形状が長方形であるトンキャップ篩を用いて分級することによって、孔の形状が正方形であるＪＩＳ標準篩を用いて分級した場合に対して、物性が向上することが分かる。

[0249] 具体的には、トンキャップ篩で分級した粒子状吸水剤（５）～（７）は、ＪＩＳ標準篩で分級した比較粒子状吸水剤（５）に対して、ＡＡＰで＋０．５ｇ／ｇ～＋０．７ｇ／ｇ、ＣＲＣで＋０．２ｇ／ｇ～＋１．１ｇ／ｇ、ＣＲＣ＋ＡＡＰで＋０．７ｇ／ｇ～＋１．８ｇ／ｇの高い物性を示した。また、実施例５～７の結果から、Ｏｎ－Ｃｕｔ篩及びＰａｓｓ－Ｃｕｔ篩の両方について、トンキャップ篩を用いることがより好ましいことが分かる。

[0250] また、通液性（例えば、ＳＦＣやＧＢＰ）は、無荷重下での吸水倍率（例えば、ＣＲＣ）と相反する物性であり、その両立は困難であるが、上記比較例５（ＣＲＣ＝２７．５ｇ／ｇでＳＦＣ＝１２４）及び実施例６（ＣＲＣ＝２７．７ｇ／ｇでＳＦＣ＝１２９）との対比から分かるように、製品粒度に調整する際にトンキャップ篩を用いることで、これらの両立が可能（ＣＲＣが＋０．２ｇ／ｇ、ＳＦＣが＋５）であることが判明した。

[0251] ［実施例８、９］

実施例５において、分級操作に供される吸水性樹脂粒子の温度を２０℃（実施例８）、分級操作時の雰囲気の露点を４５℃（実施例９）に、それぞれ変更した以外は、実施例５と同様の操作を行って、粒子状吸水剤（８）、粒子状吸水剤（９）をそれぞれ得た。

[0252] 実施例８、９において、短期間の分級では実施例５と同等の結果が得られたが、長期間繰り返し分級した場合には、篩網への粒子状吸水剤の付着が見られた。つまり、特許文献１６（未公開先願）には開示のない本発明の分級条件（分級時の温度や雰囲気の露点）が更に好ましいことが分かる。

[0253] ［比較例６］

逆相懸濁重合及びその後の表面架橋で得られたと推定される市販の真球状ポリアクリル酸ナトリウム塩系吸水性樹脂（出願人の測定値でＣＲＣが５８ｇ／ｇ、ＡＡＰ０．３ｐｓｉが３６ｇ／ｇ）（以下、「比較吸水性樹脂粒子（６）」とする）について、以下の分級操作を行った。

[0254] 即ち、下記の目開きを有する分級篩が設置された揺動式分級装置を用いて、真球状ポリアクリル酸ナトリウム塩系吸水性樹脂について５分間分級を行

い、粒度制御した。

[0255] 比較例６における分級操作（整粒工程）は、目開き２５０μｍ及び１０６μｍのＪＩＳ標準篩（ＪＩＳ　Ｚ８８０１－１）を用いて行った。なお、該分級操作に供される比較吸水性樹脂粒子（６）の温度は４０℃、重量は約１０ｇであった。また、分級操作時の雰囲気の露点は約６℃、篩の内径は７５ｍｍであった。該揺動式分級装置は、３次元揺動式分級装置であるロータップ型篩振とう機（商品名：ＥＳ－６５型篩振とう機；株式会社飯田製作所製）を用いた。

[0256] なお、比較例６では、上記目開き２５０μｍのＪＩＳ篩が粗大粒子除去用の篩（Ｏｎ－Ｃｕｔ篩）に該当し、上記目開き１０６μｍのＪＩＳ標準篩（「ＪＩＳ－１０６」と表記することもある）が微粉除去用の篩（Ｐａｓｓ－Ｃｕｔ篩）に該当する。

[0257] 上記２５０μｍ～１０６μｍ相当への篩分けによって、ほぼ真球状（球形度０．８以上）の比較粒子状吸水剤（６）を得た。比較粒子状吸水剤（６）の諸物性を表３に示した。

[0258] ［実施例１０］

比較例６において、分級操作（整粒工程）で使用した２種類の目開きを有するＪＩＳ標準篩のうち、目開き２５０μｍのＪＩＳ標準篩に対応するトンキャップ篩（内径７５ｍｍ）に変更した以外は、比較例６と同じ操作を行った。

[0259] 即ち、比較例６におけるＯｎ－Ｃｕｔ篩を孔（目開き）の形状が長方形（長径が６３６μｍ×短径が２５３μｍ、長径と短径の比率；２．９６、網の線径が３００μｍ／３３０μｍ）である網篩に変更して、分級操作（整粒工程）を行った。

[0260] 上記分級操作（整粒工程）によって、ほぼ真球状（球形度０．８以上）の粒子状吸水剤（１０）を得た。粒子状吸水剤（１０）の諸物性を表３に示した。

[0261]

[表3]

	On-Cut篩 [μm]	Pass-Cut篩 [μm]		CRC [g/g]	AAP 0.3psi [g/g]	CRC+AAP [g/g]	収率 [wt%]
比較例6	JIS-250	JIS-106	比較粒子状吸水剤(6)	48.8	38.6	87.4	58.8
実施例10	TonCap 253/636	同上	粒子状吸水剤(10)	53.9	37.4	91.3	82.2

注)比較例6,実施例10では、AAPの荷重条件を0.7psiから0.3psiに変更
注)収率は、5分間分級した後の250-106μmの粒子の割合

（まとめ）

表３に示したように、孔の形状が長方形であるトンキャップ篩を用いて分級することによって、孔の形状が正方形であるＪＩＳ標準篩を用いて分級した場合に対して、物性が向上することが分かる。

[0262] 具体的には、トンキャップ篩で分級した粒子状吸水剤（１０）は、ＪＩＳ標準篩で分級した比較粒子状吸水剤（６）に対して、ＣＲＣで＋５．１ｇ／ｇ、ＣＲＣ＋ＡＡＰで＋３．９ｇ／ｇの高い物性を示した。また、収率が５８．８重量％から８２．２重量％に大きく向上することが分かる。なお、上記「収率」は篩った吸水性樹脂粒子の全量に対する得られる粒子状吸水剤の収量のことである。

[0263] また、比較例６及び実施例１０で扱ったほぼ真球状（球形度０．８以上）の吸水性樹脂は、逆相懸濁重合法によって得ることができる。詳細には、液滴状（粒子径が数１０μｍ～数１００μｍ）のアクリル酸塩水溶液（固形分濃度が３０重量％～４５重量％）を界面活性剤の存在下で疎水性有機溶媒中で重合（逆相懸濁重合）し、続いて疎水性有機溶媒中で固形分濃度が７０重量％～９０重量％となるまで共沸脱水を行い、その後疎水性有機溶媒中に表面架橋剤（例えば、エチレングリコールジグリシジルエーテル）を添加して表面架橋を行い、その後更に疎水性有機溶媒から吸水性樹脂を濾過又は疎水性有機溶媒の蒸留による除去を行い、疎水性有機溶媒の除去後に再乾燥を行うことで得られる。つまり、比較例６及び実施例１０は、市販の吸水性樹脂の分級であると共に、逆相懸濁重合法による表面架橋された球状の吸水性樹脂及びその造粒物の分級のモデル実施例でもある。

[0264] ［製造例３］連続液滴重合法による球状の乾燥重合体の製造例

製造例１において、供給装置をニードル形状のステンレス（ＳＵＳ３１６）製チューブの内径を１ｍｍに変更し、更に重合条件の一部を下記に変更すること以外は、製造例１と同様に乾燥操作まで行って、球状の乾燥重合体（３）を製造した。

[0265] 即ち、重合反応の準備段階として、界面活性剤であるショ糖脂肪酸エステル（第一工業製薬（株）：ＤＫエステルＦ－５０）を３００ｐｐｍ溶解させたｎ－ヘプタンを溶媒として使用し、反応装置における送液ポンプの循環流量を２９０ｍＬ／分とし、単量体組成物が投入される領域に存在する有機溶媒の温度が９０℃となるように熱交換器を稼働させた。

[0266] 次に、アクリル酸、４８．５重量％の水酸化ナトリウム水溶液及びイオン交換水を混合し、更に、ポリエチレングルコールジアクリレート（平均重合度：９）、ジエチレントリアミン５酢酸・３ナトリウム及び過硫酸ナトリウムを配合することで単量体水溶液（３）を作製した。単量体水溶液（３）に、液温を２５℃に保ちながら窒素ガスを吹き込むことで窒素置換を行った。また、別途、２，２－アゾビス（プロパン－２－カルボアミジン）二塩酸及びイオン交換水を混合することで、１０重量％の開始剤水溶液（３）を作製した。

[0267] 続いて、上記操作で得られた単量体水溶液（３）と開始剤水溶液（３）とを別個に混合装置（スタティックミキサー）へ供給して混合することで、単量体組成物（３）を調製した。単量体組成物（３）のモノマー濃度は４３重量％、中和率は７３モル％であった。また、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は単量体に対して０．０３モル％、キレート剤であるジエチレントリアミン５酢酸・３ナトリウムは単量体に対して２００ｐｐｍ、重合開始剤である過硫酸ナトリウムと２，２－アゾビス（プロパン－２－カルボアミジン）二塩酸は単量体に対して各々０．０６ｇ／モルであった。

[0268] 以下、製造例１と同様の重合操作を行った。

[0269] 一連の重合操作で得られた重合後の含水ゲル（３）は、粒子径が約１～２ｍｍの球状の粒子であった。該含水ゲル（３）を１１０℃で１時間乾燥した後、更に８０℃で１時間乾燥を行った。その後、得られた乾燥物の凝集を解すことで乾燥重合体（３）とした。

[0270] ［実施例１１］表面架橋前のトンキャップ篩での分級

製造例３で得られた乾燥重合体（３）３５ｇについて、長方形の目開き（開口部の長径が１２００μｍ、短径が９１１μｍ（長径と短径の比率；１．３２）、網の線径が５００μｍ）を有する網（一般名称でトンキャップ（Ｔｏｎｃａｐ）網ともいう。）を張った篩（内径７５ｍｍ）で分級を行い、篩を通過しない篩上に残った粒子を除去した。なお、篩分けの操作は、揺動式分級装置として、３次元揺動式分級装置であるロータップ型篩振盪機（商品名：「ＥＳ－６５型篩振盪機」、株式会社飯田製作所製）により５分間行った。篩分けによって得られた篩を通過した真球状粒子を吸水性樹脂粉末（１１）とした。

[0271] 上記吸水性樹脂粉末（１１）の収率は、篩った乾燥重合体（３）の全量（３５ｇ）に対して８７重量％であり、トンキャップ篩（長径１２００μｍ、短径９１１μｍ）を通過した吸水性樹脂粉末（１１）の粒度分布（ＥＤＡＮＡ法）は以下の通りであった。つまり、８５０μｍ以上が６３重量％、６００μｍ以上８５０μｍ未満が３６重量％、１５０μｍ以上６００μｍ未満が１重量％、１５０μｍ未満が０重量％であった。

[0272] 続いて、上記トンキャップ篩で分級して得られた吸水性樹脂粉末（１１）１００重量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル０．０１重量部、水５重量部及び２－プロパノール１重量部からなる表面架橋剤溶液を均一に混合した後に、８５℃で１時間加熱処理を行って、表面架橋された吸水性樹脂粒子（１１）を得た。

[0273] 上記吸水性樹脂粒子（１１）は、表面架橋後の分級を行わず、そのまま粒子状吸水剤（１１）とした。粒子状吸水剤（１１）の諸物性を表４に示した。なお、粒子状吸水剤（１１）の粒度分布は、表面架橋を行う前の吸水性樹

脂粉末（１１）とほぼ同じであり、粒子状吸水剤（１１）の形状は、極少量の造粒物が存在しているものの、全体としては真球状（球形度０．８以上）の一次粒子であった。

[0274] ［比較例７］

上記実施例１１の表面架橋前の分級において、トンキャップ網の代わりに、正方形の目開き（開口部の１辺が１０００μｍ、網の線径が５６０μｍ）を有する網を張ったＪＩＳ標準篩（ＪＩＳ　Ｚ８８０１－１；内径７５ｍｍ）を使用した以外は、実施例１１と同様の操作（表面架橋の手前まで）を行って、比較吸水性樹脂粉末（７）を得た。比較吸水性樹脂粉末（７）の収率は、篩った乾燥重合体（３）の全量（３５ｇ）に対して７３重量％であった。

[0275] [表4]

	CRC (30分) [g/g]	CRC (2時間) [g/g]	SFC [1)]	収率 [wt%]
実施例 11	33.0	41.0	46	87.0
比較例 7	-	-	-	73.0

1)SFCの単位 ； [$\times 10^{-7}$・cm^3・s・g^{-1}]

（まとめ）

表４に示すように、表面架橋前のトンキャップ篩での分級でも高い収率を示し、分級後更に表面架橋を行うことで、高い吸水倍率（ＣＲＣ，ＡＡＰ）及び高い通液性（ＳＦＣ）を有する粒子状吸水剤が得られることが分かる。

[0276] （結論）

実施例１～１１及び表１～４、図１に示したように、ＡＡＰやＣＲＣ＋ＡＡＰの向上幅は、現在の吸水性樹脂分野の技術水準においては大幅な向上であり、従来の重合技術や表面架橋技術の最適化では困難な向上幅である。また、本発明は更に通液性や分級効率も向上する。

[0277] 既に述べたように、上記特許文献１～１５及び未公開の先願特許である特許文献１６、更には分級工程以外に着目した吸水性樹脂の生産性や性能の向上策である特許文献１７～３７は、本発明について何も示唆しない。

産業上の利用可能性

[0278] 本発明を用いて製造される粒子状吸水剤は、紙オムツや生理用ナプキンをはじめ各種衛生材料やその他、各種吸水性樹脂の用途に使用することができる。

請求の範囲

[請求項1] アクリル酸（塩）系単量体水溶液を重合させて含水ゲル状架橋重合体を得る重合工程と、上記含水ゲル状架橋重合体を乾燥させて乾燥重合体を得る乾燥工程と、被分級重合体を分級する分級工程と、表面架橋されていない吸水性樹脂粉末を表面架橋する表面架橋工程とを含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法であって、

上記分級工程が、上記乾燥工程以後で上記表面架橋工程の前後の少なくとも一方で実施され、かつ、

上記分級工程において用いられる分級篩の孔の形状が非正多角形又は非円形である、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法。

[請求項2] 上記分級篩の孔の形状が長方形又は長円形である、請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 上記分級工程が上記表面架橋工程の後に実施される、請求項１又は２に記載の製造方法。

[請求項4] 上記分級篩の孔の長径と短径との比率が１．２以上である、請求項１～３の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項5] 上記分級工程に供給される被分級重合体の加圧下吸水倍率（ＡＡＰ）が２０ｇ／ｇ以上である、請求項１～４の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項6] 上記分級工程に供給される被分級重合体の嵩比重が０．５０ｇ／ｃｍ^{3}以上である、請求項１～５の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項7] 上記分級工程に供給される被分級重合体の５０重量％以上が、粒子径６００μｍ未満である、請求項１～６の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項8] 上記分級篩が、線径及び形状が異なる金属篩網を有している、請求項１～７の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項9] 上記金属篩網が丸線及び／又は平線から構成される、請求項８に記載の製造方法。

[請求項10] 上記分級工程が分級装置により行われ、当該分級装置が、揺動式の分級装置である、請求項１～９の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項11] 上記含水ゲル状架橋重合体が、気相又は有機相における液滴重合によって得られる、請求項１～１０の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項12] 上記分級工程に供給される被分級重合体及び／又は上記分級工程で得られる吸水性樹脂粉末に、分級助剤を添加する工程を更に含む、請求項１～１１の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項13] 上記分級工程に供給される被分級重合体の温度が、４０℃～１００℃である、請求項１～１２の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項14] 上記分級工程で使用される分級装置の温度が、４０℃～８０℃である、請求項１０～１３の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項15] 上記分級工程において、孔の形状が非正多角形又は非円形である分級篩を用いて、乾燥工程以降の吸水性樹脂を分級し、粗大粒子を除去する、請求項１～１４の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項16] 孔の短径の目開きが６００μｍ～１０００μｍである分級篩を用いて、吸水性樹脂の粗大粒子を除去する、請求項１５に記載の製造方法。

[請求項17] 上記分級工程において、孔の形状が非正多角形又は非円形である分級篩を用いて、乾燥工程以降の吸水性樹脂を分級して微粒子を除去し、かつ、

分級篩の孔の短径の目開きが４５μｍ～３００μｍである、請求項１～１３の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項18] 分級装置内又は分級篩の温度が４０℃～１２０℃で、及び／又は、雰囲気露点が４０℃以下で分級を行う、請求項１０～１３および１５～１７の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項19] 孔の形状が非正多角形又は非円形である分級篩が、表面架橋前の分

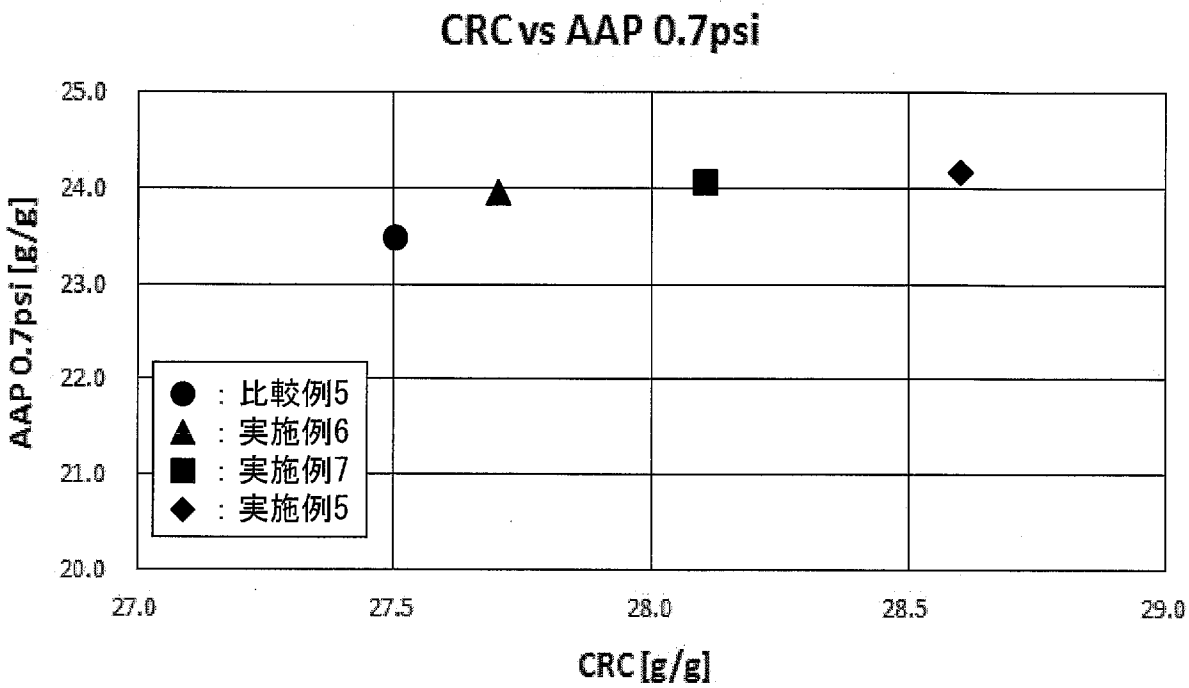
級又は表面架橋後の分級で複数回行われる場合の１回目若しくは３回目以降の分級の何れか１箇所以上で、使用される、請求項１、２および４～１８の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項20] 分級篩の孔の形状が非正多角形又は非円形である分級工程が、下記の吸水性樹脂以外の吸水性樹脂に対して実施される、請求項１～１９の何れか１項に記載の製造方法。

表面架橋された吸水性樹脂を１５０μｍ以上８５０μｍ以下の目開きを有する少なくとも２種類の篩を用いて分級し、用いた篩のうち最も目開きが小さい篩上に残存した吸水性樹脂

[図1]

図 1


CRC vs AAP 0.7psi
AAP 0.7psi [g/g]
25.0
24.0
23.0
22.0
21.0
20.0
27.0
27.5
28.0
28.5
29.0
CRC [g/g]
● : 比較例5
▲ : 実施例6
■ : 実施例7
◆ : 実施例5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/060497

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J3/12(2006.01)i, *B01J20/26*(2006.01)i, *B01J20/30*(2006.01)i, *B07B1/28*(2006.01)i, *B07B1/46*(2006.01)i, *C08F2/32*(2006.01)i, *C08F20/06*(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)
C08J3/00-3/28, B01J20/26, B01J20/30, B07B1/28, B07B1/46, C08F2/32, C08F20/06

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	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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.
A	WO 2011/099586 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 18 August 2011 (18.08.2011), claims; paragraphs [0059] to [0062], [0166] to [0173] & JP 5605855 B & US 2012/0298915 A1 claims; paragraphs [0128] to [0131], [0271] to [0279] & EP 2535369 A1	1-20
A	JP 6-107800 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 April 1994 (19.04.1994), claims; paragraph [0047]; fig. 1, 2 (Family: none)	1-20

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 June 2016 (16.06.16)	28 June 2016 (28.06.16)

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2016/060497

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 10-202187 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 04 August 1998 (04.08.1998), claims; paragraphs [0015] to [0017]; example 1 & US 6164455 A column 5, lines 1 to 25; column 6, lines 12 to 21 & EP 855232 A2 & DE 69809089 D	13,14,18
A	JP 2008-526498 A (BASF SE), 24 July 2008 (24.07.2008), claims; paragraph [0041] & US 2008/0202987 A1 claims; paragraph [0046] & WO 2006/074816 A1 & DE 102005001789 A & CN 101102854 A & AT 513627 T	13,14,18
E,X	WO 2016/052537 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 07 April 2016 (07.04.2016), claims; paragraphs [0044], [0059], [0117] to [0132], [0213]; example 1 (Family: none)	1-6,8,9,11, 15,19,20

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１６／０６０４９７

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J3/12(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B01J20/30(2006.01)i, B07B1/28(2006.01)i, B07B1/46(2006.01)i, C08F2/32(2006.01)i, C08F20/06(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.　C08J3/00-3/28, B01J20/26, B01J20/30, B07B1/28, B07B1/46, C08F2/32, C08F20/06

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	１９７１－２０１６年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１６年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１６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
A	WO 2011/099586 A1 (株式会社日本触媒) 2011.08.18, 請求の範囲,[0059]-[0062],[0166]-[0173] & JP 5605855 B & US 2012/0298915 A1, クレーム,[0128]-[0131],[0271]-[0279] & EP 2535369 A1	1-20
A	JP 6-107800 A (株式会社日本触媒) 1994.04.19, 特許請求の範囲,[0047],図1,図2 (ファミリーなし)	1-20

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１６．０６．２０１６	２８．０６．２０１６

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｓ　９２６７
増田　亮子
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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 10-202187 A (株式会社日本触媒) 1998.08.04, 特許請求の範囲,[0015]-[0017],実施例1 & US 6164455 A,第5欄第1行-第25行,第6欄第12行-第21行 & EP 855232 A2 & DE 69809089 D	13,14,18
A	JP 2008-526498 A (ビーエーエスエフ　ソシエタス・ヨーロピア) 2008.07.24, 特許請求の範囲,[0041] & US 2008/0202987 A1,クレーム,[0046] & WO 2006/074816 A1 & DE 102005001789 A & CN 101102854 A & AT 513627 T	13,14,18
E,X	WO 2016/052537 A1 (株式会社日本触媒) 2016.04.07, 請求の範囲,[0044],[0059],[0117]-[0132],[0213],実施例1（ファミリーなし）	1-6,8,9,11,15,19,20