

(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
2021年9月23日(23.09.2021)



(10) 国際公開番号

WO 2021/187526 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) *A61F 13/53* (2006.01)
A61F 13/15 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2021/010818

(22) 国際出願日: 2021年3月17日(17.03.2021)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2020-047376 2020年3月18日(18.03.2020) JP

(71) 出願人: 住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA
CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵
庫 県 加 古 郡 播 磨 町 宮 西 3 4 6 番 地
の 1 Hyogo (JP).

(72) 発明者: 居藤 崇志(ITO Takashi); 〒6728076 兵
庫 県 姫 路 市 飾 磨 区 入 船 町 1 番 地 住 友 精
化 株 式 会 社 内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki
et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二
丁 目 1 番 1 号 丸 の 内 M Y P L A Z A
(明 治 安 田 生 命 ビ ル) 9 階 創 英 国 際 特
許 法 律 事 務 所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,

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

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

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) Title: PRODUCTION METHODS FOR GRANULAR WATER ABSORBENT RESIN COMPOSITION, ABSOR-
BENT BODY, AND ABSORBENT ARTICLE

(54) 発明の名称: 粒子状吸水性樹脂組成物、吸収体及び吸収性物品の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a production method for a granular water absorbent resin composition, said production method involving: obtaining water absorbent resin particles that include polymer particles obtained via a granulation step; and obtaining a granular water absorbing resin composition by mixing the water absorbent resin particles that include the polymer particles obtained via a granulation step with water absorbent resin particles that include polymer particles obtained without undergoing a granulation step. A granulated particle group prior to further grinding includes at least 70 mass% granulated particles that would not traverse a JIS-standard sieve that has an aperture of 850 μ m, and the water absorbent resin particles obtained via a granulation step constitute 40-80 mass% of the total amount of the granular water absorbent resin composition.

(57) 要約: 造粒工程を経て得られる重合体粒子を含む吸水性樹脂粒子を得ること、及び該造粒工程を得て得られる重合体粒子を含む吸水性樹脂粒子と、造粒工程を経ずに得られる重合体粒子を含む吸水性樹脂粒子とを混合することにより、粒子状吸水性樹脂組成物を得ることを含み、再粒子化前の造粒粒子群のうち、目開き850 μ mのJIS標準篩を通過しない造粒粒子の存在率が70質量%以上であり、造粒工程を経て得られる吸水性樹脂粒子の割合が、粒子状吸水性樹脂組成物の全量に対して40~80質量%である、粒子状吸水性樹脂組成物の製造方法が開示される。



WO 2021/187526 A1

明 細 書

発明の名称：

粒子状吸水性樹脂組成物、吸収体及び吸収性物品の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、粒子状吸水性樹脂組成物、吸収体及び吸収性物品の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 尿等の水を主成分とする液体を吸収するための吸収性物品には、吸水性樹脂粒子を含む吸収体が用いられている。吸水性樹脂粒子の製造においては、重合により得られたブロック状の重合体を粉砕等の処理により粒子化する工程が行われている。粉砕により発生する、粒子径 $180\mu\text{m}$ 未満の粒子等の小さい粒子は、造粒により粒子径を増大させて使用されている（例えば特許文献1）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2005-54151号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 吸収性物品は、体重等により加圧される使用態様を考慮して、加圧下における液体吸収性に優れることが求められる。

[0005] 本発明は、加圧下での吸収性に優れる吸収性物品をもたらすことのできる粒子状吸水性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の粒子状吸水性樹脂組成物の製造方法は、エチレン性不飽和単量体を含む単量体を重合して含水ゲル状重合体を得ることと、該含水ゲル状重合体を粒子化して粒子径 $180\mu\text{m}$ 未満の微粉を含む粒子群を得ることと、該

粒子群を造粒して造粒粒子を含む造粒粒子群を得ることと、該造粒粒子群を再度粒子化して重合体粒子を得ることと、を含む方法によって、造粒工程を経て得られる重合体粒子を含む吸水性樹脂粒子を得ること、及び該造粒工程を得て得られる重合体粒子を含む吸水性樹脂粒子と、造粒工程を経ずに得られる重合体粒子を含む吸水性樹脂粒子とを混合することにより、粒子状吸水性樹脂組成物を得ることを含み、再粒子化前の造粒粒子群のうち、目開き $850\mu\text{m}$ の J I S 標準篩を通過しない造粒粒子の存在率が 70 質量%以上であり、造粒工程を経て得られる吸水性樹脂粒子の混合割合が、粒子状吸水性樹脂組成物の全量に対して 40～80 質量%である。

[0007] 上記方法において、再粒子化前の造粒粒子群のうち、目開き 31.5 mm の J I S 標準篩を通過しない造粒粒子の存在率が 5 質量%以上であることが好ましい。

[0008] 本発明はまた、上記方法により粒子状吸水性樹脂組成物を得ることと、該粒子状吸水性樹脂組成物を含む吸収体を得ることと、を含む、吸収体の製造方法を提供する。

[0009] 本発明はまた、上記方法により吸収体を得ることと、該吸収体を液体不透過性シート及び液体透過性シートの間に配置することと、を含む、吸収性物品の製造方法を提供する。

発明の効果

[0010] 本発明により、加圧下での吸収性に優れる吸収性物品をもたらすことのできる粒子状吸水性樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]吸収性物品の一例を示す模式断面図である。

[図2]実施例で使用した攪拌翼の概形を示す平面図である。

[図3]加圧下吸収倍率の測定装置を示す概略図である。

[図4]荷重下吸水量の測定方法を示す概略図である。

[図5]短時間加圧下吸収時間試験の測定方法を示す概略図である。

発明を実施するための形態

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

[0013] 本明細書において、「アクリル」及び「メタクリル」を合わせて「（メタ）アクリル」と表記する。「アクリレート」及び「メタクリレート」も同様に「（メタ）アクリレート」と表記する。「（ポリ）」とは、「ポリ」の接頭語がある場合及びない場合の双方を意味するものとする。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「水溶性」とは、25℃において水に5質量%以上の溶解性を示すことをいう。本明細書に例示する材料は、単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。「生理食塩水」とは、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液をいう。目開きXの篩を通過する粒子とは、粒子が目開きXの篩を通過可能な大きさを有していることを意味し、実際に粒子が目開きXの篩を通過する工程を必要とするものではない。

[0014] 本実施形態に係る粒子状吸水性樹脂組成物の製造方法は、造粒工程を得て得られる重合体粒子を含む吸水性樹脂粒子（以下、「造粒吸水性樹脂粒子」ともいう。）と、造粒工程を経ずに得られる吸水性樹脂粒子（以下、「無造粒吸水性樹脂粒子」ともいう。）とを混合することを含む。本実施形態に係る粒子状吸水性樹脂組成物は、少なくとも上記2種の吸水性樹脂粒子を含む混合物である。

[0015] <造粒吸水性樹脂粒子>

造粒吸水性樹脂粒子の製造方法は、エチレン性不飽和単量体を含む単量体を重合して含水ゲル状重合体を得ることと、該含水ゲル状重合体を粒子化して粒子径180μm未満の微粉を含む粒子群を得ることと、該粒子群を造粒

して造粒粒子を含む造粒粒子群を得ることと、該造粒粒子群を再度粒子化して重合体粒子を得ることと、を含む。以下、造粒吸水性樹脂粒子の製造方法について詳述する。

[0016] [重合]

まず、エチレン性不飽和単量体を含む単量体を重合させて含水ゲル状重合体を得る。含水ゲル状重合体は、エチレン性不飽和単量体を含む単量体の重合により形成された架橋重合体が水を含みゲル状となったものであってよい。吸水性樹脂粒子は、エチレン性不飽和単量体を含む単量体の重合により形成された架橋重合体を含むことができる。架橋重合体は、エチレン性不飽和単量体に由来する単量体単位を有する。すなわち、吸水性樹脂粒子は、エチレン性不飽和単量体に由来する構造単位を有することができる。

[0017] 重合は、例えば水溶液重合法により行うことができる。以下、水溶液重合法による単量体の重合について説明する。

[0018] エチレン性不飽和単量体は水溶性であることが好ましい。エチレン性不飽和単量体としては例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の α 、 β -不飽和カルボン酸及びその塩等のカルボン酸系単量体；(メタ)アクリルアミド、N，N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の非イオン性単量体；N，N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N，N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体及びその4級化物等；ビニルスルホン酸、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それらの塩等のスルホン酸系単量体等が挙げられる。エチレン性不飽和単量体は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0019] エチレン性不飽和単量体は、(メタ)アクリル酸及びその塩、(メタ)アクリルアミド、並びにN，N-ジメチルアクリルアミドからなる群から選ば

れる少なくとも1種を含むことが好ましく、(メタ)アクリル酸及びその塩から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。また、(メタ)アクリル酸及びその塩と、他のエチレン性不飽和単量体を共重合させてもよい。この場合、エチレン性不飽和単量体の総量のうち、上記(メタ)アクリル酸及びその塩が70～100モル%用いられることが好ましく、80～100モル%用いられることがより好ましく、90～100モル%用いられることが更に好ましい。エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸及びその塩の少なくとも一方を含むことが好ましい。

[0020] エチレン性不飽和単量体が(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のように酸基を有する場合、必要に応じてその酸基があらかじめアルカリ性中和剤により中和されたものを用いることができる。このようなアルカリ性中和剤としては、例えば水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩；アンモニア等が挙げられる。これらのアルカリ性中和剤は、中和操作を簡便にするために水溶液の状態にして用いてもよい。アルカリ性中和剤は1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。なお、酸基の中和は、原料であるエチレン性不飽和単量体の重合前に行ってもよく、重合中又は重合後に行ってもよい。

[0021] アルカリ性中和剤によるエチレン性不飽和単量体の中和度は、得られる吸水性樹脂粒子の浸透圧を高めることで吸水性能を高め、かつ余剰のアルカリ性中和剤の存在に起因する安全性等に問題が生じないようにする観点から、通常、10～100モル%であることが好ましく、30～90モル%であることがより好ましく、40～85モル%であることが更に好ましく、50～80モル%であることがより更に好ましい。ここで、中和度は、エチレン性不飽和単量体が有する全ての酸基に対する中和度とする。

[0022] エチレン性不飽和単量体は、通常、水溶液の状態で用いることが好適である。エチレン性不飽和単量体を含む水溶液（以下、単に「単量体水溶液」という）におけるエチレン性不飽和単量体の濃度は、20質量%以上飽和濃度

以下とすればよく、25～70質量%が好ましく、30～50質量%がより好ましい。

[0023] エチレン性不飽和単量体の使用量は、単量体全量（吸水性樹脂粒子を得るための単量体全量。例えば、架橋重合体の構造単位を与える単量体の全量。以下同様。）に対して70～100モル%であってよく、80～100モル%、90～100モル%、95～100モル%、又は100モル%であってよい。なかでも、（メタ）アクリル酸及びその塩の割合が単量体全量に対して70～100モル%であってよく、80～100モル%、90～100モル%、95～100モル%、又は100モル%であってよい。「（メタ）アクリル酸及びその塩の割合」は、（メタ）アクリル酸及びその塩の合計量の割合を意味する。

[0024] 吸水性樹脂粒子は、例えば、エチレン性不飽和単量体に由来する構造単位を有する架橋重合体を含む吸水性樹脂粒子であって、エチレン性不飽和単量体が、（メタ）アクリル酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物を含み、（メタ）アクリル酸及びその塩の割合が、吸水性樹脂粒子を得るための単量体全量に対して70～100モル%であるものであってよい。

[0025] 単量体水溶液は、重合開始剤を含んでいてよい。単量体水溶液に含まれる単量体の重合は、単量体水溶液に重合開始剤を添加し、必要により加熱、光照射等を行うことで開始される。重合開始剤としては、光重合開始剤又はラジカル重合開始剤が挙げられ、なかでも水溶性ラジカル重合開始剤が好ましく用いられる。重合開始剤は、例えばアゾ系化合物、過酸化物等であってよい。

[0026] アゾ系化合物としては、例えば、2, 2'-アゾビス[2-(N-フェニルアミノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[N-(4-クロロフェニル)アミノ]プロパン}二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[N-(4-ヒドロキシフェニル)アミノ]プロパン}二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(N-ベンジルアミノ)プロパン]二塩酸塩、2,

2'-アゾビス[2-(N-アリルアミジノ)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[N-(2-ヒドロキシエチル)アミジノ]プロパン}二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-メチル-2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(4, 5, 6, 7-テトラヒドロ-1H-1, 3-ジアゼピン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(5-ヒドロキシ-3, 4, 5, 6-テトラヒドロピリミジン-2-イル)プロパン]二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩、2, 2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミド)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]二硫酸塩二水和物、2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物、2, 2'-アゾビス[2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)プロピオンアミド]等のアゾ系化合物等を挙げることができる。良好な吸水性能を有する吸水性樹脂粒子が得られやすいという観点から、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、2, 2'-アゾビス{2-[1-(2-ヒドロキシエチル)-2-イミダゾリン-2-イル]プロパン}二塩酸塩及び2, 2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンアミジン]四水和物が好ましい。これらのアゾ系化合物は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0027] 過酸化物としては、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類；メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、*t*-ブチルクミルパーオキシド、*t*-ブチルパーオキシアセテート、*t*-ブチルパーオキシイソブチレート、*t*-ブチルパーオキシピバレート等の有機過酸化物類；過酸化水素等の過酸化物が挙げられる。これらの過酸化物のなかでも、良好

な吸水性能を有する吸水性樹脂粒子が得られる観点から、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム又は過酸化水素を用いることが好ましく、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム又は過硫酸ナトリウムを用いることがより好ましい。これらの過酸化物は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0028] 重合開始剤と還元剤とを組み合わせ用いて、レドックス重合開始剤として用いることもできる。還元剤としては、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、及びL-アスコルビン酸等が挙げられる。

[0029] 重合開始剤の総使用量は、急激な重合反応を回避し、重合反応時間を短縮する観点から、重合に用いられるエチレン性不飽和単量体100モルに対して0.001～1モルが好ましく、0.005～0.5モルがより好ましく、0.008～0.3モルが更に好ましく、0.01～0.2モルがより更に好ましい。

[0030] 単量体水溶液は、内部架橋剤を含むことが好ましい。内部架橋剤を含むことにより、得られる架橋重合体が、その内部架橋構造として、重合反応による自己架橋に加え、内部架橋剤による架橋を有することができる。内部架橋剤としては、例えば重合性不飽和基を2個以上有する化合物が用いられ、好ましくは、重合性不飽和基を2個有する化合物が使用される。例えば、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、及び（ポリ）グリセリン等のポリオール類のジ又はトリ（メタ）アクリル酸エステル類；上記ポリオールとマレイン酸及びフマル酸等の不飽和酸類とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；N，N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド等のビスアクリルアミド類；ポリエポキシドと（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるジ又はトリ（メタ）アクリル酸エステル類；トリレンジイソシアネートやヘキサメチレンジイソシアネート等のポリイソシアネートと（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ（メタ）アクリル酸カルバミルエステル類；アリル化澱

粉；アリル化セルロース；ジアリルフタレート；N，N'，N''-トリアリルイソシアヌレート；ジビニルベンゼン等が挙げられる。

[0031] また、上記重合性不飽和基を2個以上有する化合物の他に、反応性官能基を2個以上有する化合物を内部架橋剤として用いることができる。例えば、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、及び（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル等のグリシジル基含有化合物；（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、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。これらのなかでは、低温での反応性に優れている観点から、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、及び（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテルが好ましい。これら内部架橋剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] 内部架橋剤を使用する場合、その使用量は、得られる吸水性樹脂粒子の吸水能等の吸水性能を十分に高めるために、エチレン性不飽和単量体100モルに対して、0.0001モル以上が好ましく、0.001モル以上がより好ましく、0.003モル以上が更に好ましく、0.01モル以上がより更に好ましい。

[0033] 内部架橋剤の添加は、架橋重合体を不溶化させ、好適な吸水能をもたらすものの、内部架橋剤の添加量の増大は、得られる吸水性樹脂粒子の吸水能の低下につながる。したがって、内部架橋剤の量は、エチレン性不飽和単量体100モルに対して、例えば0.50モル以下であることが好ましく、より好ましくは0.25モル以下であり、更に好ましくは0.10モル以下である。

[0034] 単量体水溶液には、必要に応じて、連鎖移動剤、増粘剤等の添加剤が含まれていてもよい。連鎖移動剤としては、例えば、チオール類、チオール酸類、第2級アルコール類、次亜リン酸、亜リン酸等が挙げられる。増粘剤とし

ては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸中和物、ポリアクリルアミド等が挙げられる。これらは1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。単量体水溶液には、水溶性有機溶媒等の、水以外の溶媒が適宜配合されてもよい。

[0035] 重合方式としては、例えば、単量体水溶液を攪拌しない状態（例えば、静置状態）で重合する静置重合方式、又は反応装置内で単量体水溶液を攪拌しながら重合する攪拌重合方式であってよい。静置重合方式である水溶液静置重合により含水ゲル状重合体を得ることが好ましい。静置重合方式では、重合完了時、反応容器中に存在した単量体水溶液と略同じ体積を占める単一のブロック状の含水ゲル状重合体を得ることができる。

[0036] 製造の形態は、回分、半連続、連続等であってよい。例えば、水溶液静置連続重合においては、ベルトコンベア状の連続重合装置に単量体水溶液を連続的に供給しながら重合反応を行い、例えば帯状等の連続的な形状の含水ゲルを得ることができる。

[0037] 重合温度は、使用する重合開始剤によって異なるが、重合を迅速に進行させ、重合時間を短くすることにより生産性を高める観点から、0～130℃が好ましく、10～110℃がより好ましい。重合時間は、使用する重合開始剤の種類や量、反応温度等に応じて適宜設定されるが、1～200分が好ましく、5～100分がより好ましい。

[0038] 単量体を重合して得られるブロック状の含水ゲル状重合体の含水率は、粗砕工程が実施しやすいという観点から、30～80質量%が好ましく、40～75質量%がより好ましく、50～70質量%が更に好ましい。含水ゲル状重合体の含水率は、単量体水溶液の水分量、重合後の乾燥、加湿等の操作により調整される。なお、含水ゲル状重合体の含水率とは、含水ゲル状重合体の総質量に占める水の含量を質量%で表したものである。

[0039] [粒子化]

次に、含水ゲル状重合体を粒子化して、粒子径 $180\mu\text{m}$ 未満の微粉を含む粒子群を得る。粒子化工程は、最終的に粒子径 $180\mu\text{m}$ 未満の微粉を含む粒子群が得られればよく、粒子化工程中に、例えば、重合して得られた含水ゲル状重合体を粗砕して粗砕物を得る工程、及び、粗砕物を更に粉碎して粒子群を得る工程を含んでいてよい。粒子化工程は、含水ゲル状重合体、粗砕物及び／又は粒子群を乾燥する工程を含んでいてよい。粗砕物は、乾燥工程を経た後で粉碎に供されることが好ましい。粒子化工程はさらに、粉碎して得られた粒子群を分級する工程を含んでいてもよい。粒子化工程により得られる粒子群は、粒子径 $180\mu\text{m}$ 未満である微粉のみからなっているてもよい。以下、粒子化工程中の各工程について詳述する。

[0040] (粗砕)

粒子化工程は、含水ゲル状重合体を粗砕して粗砕物を得る工程を含むことができる。含水ゲル状重合体を粗砕して得られる粗砕物は、含水ゲル状であってよい。粗砕物は、粒子状であってよく、粒子が連なったような細長い形状であってもよい。粗砕物の最小辺のサイズは、例えば、 $0.1\sim 15\text{mm}$ 程度であってよく、 $1.0\sim 10\text{mm}$ 程度であることが好ましい。粗砕物の最大辺のサイズは、 $0.1\sim 200\text{mm}$ 程度であってよく、 $1.0\sim 150\text{mm}$ 程度であることが好ましい。

[0041] 粗砕装置としては、例えば、ニーダー（例えば、加圧式ニーダー、双腕型ニーダー等）、ミートチョッパー、カッターミル、ファーマミル等を用いることができる。なかでも、双腕型ニーダー、ミートチョッパー、カッターミルがより好ましい。粗砕装置は後述の粉碎装置と同一種類であってもよい。粗砕工程においては、裁断機を用いて含水ゲル状重合体を例えば 5cm 角程度の大きさに裁断してもよい。裁断機によって含水ゲル状重合体を裁断した後に、粗砕装置を用いて更に粗砕してもよい。上述の重合工程が、ニーダー等の装置によって攪拌重合により行われる場合は、重合工程及び粗砕工程が実質的に同時に行われてもよい。

[0042] (乾燥)

粒子化工程は、含水ゲル状重合体、粗砕物及び／又は粉碎物を乾燥する工程を含むことができる。含水ゲル重合体、粗砕物又は粉碎物中の、水を含む溶媒を加熱及び／又は送風により除去することで、これらの乾燥物を得ることができる。乾燥は、含水ゲル状重合体を粗砕した後、かつ粉碎前に行うことが好ましい。すなわち粒子化工程は、含水ゲル状の粗砕物を乾燥して乾燥粗砕物を得る工程を含むことが好ましい。

[0043] 乾燥の方法は、自然乾燥、加熱乾燥、減圧乾燥の方法であってよい。乾燥は、例えば常圧下又は減圧下であってよく、乾燥効率を高めるために窒素等の気流下等で行ってもよい。乾燥は、複数の方法を組み合わせて用いてもよい。乾燥が常圧で行われる場合の乾燥温度は、好ましくは70～250℃であり、より好ましくは80～200℃である。乾燥工程は粗砕物の含水率が20質量%以下、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下になるまで行う。乾燥温度は、120℃以上、150℃以上又は180℃以上であってよい。

[0044] (粉碎)

粒子化工程は、含水ゲル状重合体、粗砕物及び／又はこれらの乾燥物を粉碎する工程を含むことができる。含水ゲル状重合体、粗砕物及び／又はこれらの乾燥物を粉碎することにより、微粉を含む粒子群が得られる。粉碎は、粗砕及び乾燥の後に行われることが好ましい。すなわち粒子化工程は、乾燥粗砕物を粉碎して微粉を含む粒子群を得る工程を含むことが好ましい。

[0045] 粉碎には、例えば、ローラーミル（ロールミル）、スタンプミル、ジェットミル、高速回転粉碎機（ハンマーミル、ピンミル、ロータビータミル等）、容器駆動型ミル（回転ミル、振動ミル、遊星ミル等）等の粉碎機を使用することができる。好ましくは、高速回転粉碎機が使用される。粉碎機は、出口側に多孔板やスクリーン、グリッド等の、粉碎粒子の最大粒子径を制御する開口部を有していてもよい。開口部の形状は多角形、円形等であってよく、開口部の最大径は0.1～5mm、0.3～3.0mm、又は0.5～1.5mmであってよい。

[0046] 粉砕は、粒子群の少なくとも一部が粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 未満の微粉となるように行えばよい。粉砕は、例えば、粒子径 $850\ \mu\text{m}$ 未満程度の、造粒せずに使用可能な適切な粒子径を有する重合体粒子を得ることを主目的として粉砕しつつ、粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 未満の微粉が一部発生するような方法で行うことができる。

[0047] 粒子化工程により得られる粒子群全量のうち、粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 未満である微粉の存在率は、例えば $1\sim100$ 質量%であってよく、 $30\sim60$ 質量%であることが好ましい。なお、粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 未満とは、目開き $180\ \mu\text{m}$ の JIS 標準篩を通過できるものをいう。

[0048] 粒子化工程により得られる粒子群には、粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 以上 $850\ \mu\text{m}$ 未満の粒子（目開き $850\ \mu\text{m}$ の JIS 標準篩を通過し、かつ目開き $180\ \mu\text{m}$ の JIS 標準篩を通過しない粒子）が含まれていてよく、粒子径 $250\ \mu\text{m}$ 以上 $850\ \mu\text{m}$ 未満の粒子（目開き $850\ \mu\text{m}$ の JIS 標準篩を通過し、かつ目開き $250\ \mu\text{m}$ の JIS 標準篩を通過しない粒子）が含まれていてよい。

[0049] （分級）

粒子化工程はさらに、粉砕により得られた、粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 未満の微粉を含む粒子群を分級する工程を含んでいてよい。分級とは、ある粒子群を粒子径に応じて粒度分布の異なる 2 つ以上の粒子群に分ける操作のことをいう。分級により、粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 未満である微粉のみからなる粒子群を分取してもよく、粒子群における粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 未満である微粉の存在率を高めてもよい。必要に応じて分級後の粒子の一部を再度粉砕してもよく、粉砕工程と分級工程とを繰り返してもよい。

[0050] 粒子群の分級には、公知の分級方法を使用することができ、例えば、スクリーン分級、風力分級等であってよい。スクリーン分級とはスクリーンを振動させることによって、スクリーン上の粒子を、スクリーンの網目を通過する粒子と通過しない粒子とに分級する方法をいう。風力分級とは、空気の流れを利用して粒子を分級する方法をいう。分級方法としては、スクリーン分

級を用いることが好ましい。スクリーン分級としては、振動篩、ロータリシフタ、円筒攪拌篩、ブロワシフタ、ロータップ式振とう器、電動振動式振とう機等が挙げられる。

[0051] [造粒]

次いで、粒子径 $180\text{ }\mu\text{m}$ 未満の微粉を含む粒子群を造粒して、造粒粒子を含む造粒粒子群を得る。造粒は、得られる造粒粒子群のうち、目開き $850\text{ }\mu\text{m}$ の J I S 標準篩を通過しない造粒粒子の存在率が 70 質量%以上となるように行う。本明細書において造粒とは、粒子同士を凝集させて、元の粒子よりも粒子径が大きい粒子を得ることをいう。

[0052] 造粒に供する粒子群において、粒子径 $180\text{ }\mu\text{m}$ 未満である微粉の存在率は、10 質量%以上、20 質量%以上、30 質量%以上、40 質量%以上、50 質量%以上、60 質量%以上、70 質量%以上、80 質量%以上、90 質量%以上、95 質量%以上又は 98 質量%以上であってよく、100 質量%、98 質量%以下、95 質量%以下、90 質量%以下、80 質量%以下、70 質量%以下、60 質量%以下、50 質量%以下、40 質量%以下又は 30 質量%以下であってよい。

[0053] 造粒は、例えば、粒子群と水とを混合することにより行うことができる。水は、水溶性塩類、エチレン性不飽和単量体等の水溶性の重合性単量体、架橋剤又は親水性有機溶媒等の成分を含む水性液として用いられてもよい。架橋剤としては、例えば上述の内部架橋剤又は後述の表面架橋剤を用いることができる。水性液中の水の割合は、例えば 90～100 質量%であってよい。粒子群と水とを混合する方法としては、例えば水を少量ずつ滴下してもよく、全量を一度に添加してもよく、噴霧してもよく、水蒸気の状態でも混合してもよい。

[0054] 水の混合量は、粒子群 100 質量部に対して 55 質量部以上であることが好ましく、60 質量部以上であることがより好ましい。水の混合量が 55 質量部以上であることによって、より均一に粒子群と水とを混合することができる。水の混合量は、粒子群 100 質量部に対して 115 質量部以下である

ことが好ましく、105質量部以下であることがより好ましい。水の混合量が115質量部以下であることにより、その後行われる乾燥をより効率的に行うことができる。

[0055] 混合時の温度は、例えば40～150℃であってよく、60～100℃が好ましい。混合時の温度は、80～95℃であってもよい。造粒は、あらかじめ混合温度まで加温された水と、粒子群とを混合することにより行うことが好ましい。より均一に造粒を行う観点から、造粒は、混合容器内であらかじめ攪拌されている粒子群中に、あらかじめ加温された水を一度に全量投入することにより行うことが好ましい。

[0056] 得られる造粒粒子の粒子径をより増大させ、混合をより均一に行う観点から、粒子群と水との混合時間は、混合に用いる粒子群及び水の全量を同一の混合容器内に投入してから、10～100秒であることが好ましく、15～90秒であることがより好ましい。

[0057] 粒子群と水との混合は、例えば、攪拌翼を有する各種攪拌機を用いて行うことができる。攪拌翼としては、平板翼、格子翼、パドル翼、プロペラ翼、アンカー翼、タービン翼、ファウドラ翼、リボン翼、フルゾーン翼、マックスブレンダー翼等を用いることができる。平板翼は、軸（攪拌軸）と、軸の周囲に配置された平板部（攪拌部）とを有している。さらに、平板部は、スリット等を有していてもよい。攪拌翼として平板翼を用いると、より均一に造粒を行うことができ、比較的大きいサイズの造粒粒子群が得られやすい傾向がある。攪拌型混合機としては、例えば、モルタルミキサー、連続ニーダー、レディゲミキサー等が挙げられる。

[0058] 得られる造粒粒子の粒度分布をより好ましい範囲とする観点から、粒子群と水との混合条件は、例えば、水の混合量が粒子群100質量部に対して55～115質量部、混合温度が40～150℃、混合時間が粒子群及び水の全量を同一容器内に投入してから10～100秒の組合せであってよく、水の混合量が粒子群100質量部に対して60～105質量部、混合温度が60～100℃、混合時間が粒子群及び水の全量を同一容器内に投入してから

15～90秒の組合せであってもよい。粒子群と水との混合条件は、得られる造粒粒子群において所定の粒子径を有する造粒粒子の割合が一定以上となるように設定すればよい。混合中又は混合後に肉眼等で粒子を確認し、必要であれば、加温、加水、粒子群の追加等を行って更に混合してもよい。

[0059] [造粒粒子群の粒度分布の測定]

造粒粒子の粒度分布の測定は、造粒工程後に行うことができる。造粒粒子群の粒度分布の測定には、造粒により得られた造粒粒子群を乾燥せずにそのまま用いることが好ましい。粒度分布の測定は、造粒によって得られた造粒粒子群の全部又は一部を用いて行うことができる。粒度分布の測定に用いる造粒粒子群の量は、例えば30g以上又は100g以上であってよく、30～100gであってもよい。

[0060] 造粒粒子群の粒度分布は、各目開きのJIS標準篩を用いて造粒粒子群を分級することにより測定する。分級は、例えば振動強度を7に設定した電磁振動式ふるい振とう機オクタゴン200（endecotts社製）を用いて、測定サンプルが投入された所定の目開きを有するJIS標準篩及び受け皿を上下方向に10分間振動させて粒子を振とうさせることにより行うことができる。

[0061] 造粒により得られる造粒粒子群において、目開き850 μ mのJIS標準篩を通過しない造粒粒子の存在率は70質量%以上であり、75質量%以上であることが好ましく、77質量%以上、80質量%以上、85質量%以上又は88質量%以上であってもよい。造粒粒子群において、目開き850 μ mのJIS標準篩を通過しない造粒粒子の存在率は、例えば100質量%であってよく、98質量%以下、95質量%以下、90質量%以下、88質量%以下、85質量%以下又は80質量%以下であってもよい。

[0062] 造粒により得られる造粒粒子群において、目開き9.5mmのJIS標準篩を通過しない造粒粒子の存在率は、例えば55質量%以上であってよく、60質量%以上であることが好ましい。該存在率は70質量%以上、80質量%以上又は85質量%以上であってもよい。造粒粒子群において、目開き

9. 5 mmのJIS標準篩を通過しない造粒粒子の存在率は、例えば100質量%であってよく、98質量%以下、95質量%以下、93質量%以下、90質量%以下、88質量%以下、85質量%以下、80質量%以下、75質量%以下又は70質量%以下であってもよい。

[0063] 造粒により得られる造粒粒子群において、目開き31. 5 mmのJIS標準篩を通過しない造粒粒子の存在率は、例えば5質量%以上であってよく、10質量%以上又は15質量%以上であることが好ましい。該存在率は、20質量%以上、25質量%以上、30質量%以上、35質量%以上、40質量%以上、45質量%以上、50質量%以上、55質量%以上、60質量%以上、65質量%以上、70質量%以上、75質量%以上、80質量%以上、85質量%以上又は90質量%以上であってもよい。

[0064] 造粒により得られる造粒粒子群において、目開き31. 5 mmのJIS標準篩を通過しない造粒粒子の存在率は、例えば100質量%であってよく、98質量%以下、95質量%以下、93質量%以下、90質量%以下、85質量%以下、80質量%以下、75質量%以下、70質量%以下、65質量%以下、60質量%以下、55質量%以下、50質量%以下、45質量%以下、40質量%以下、35質量%以下、30質量%以下又は25質量%以下であってもよい。

[0065] 粒度分布の測定に用いた造粒粒子は、造粒吸水性樹脂粒子の製造工程に戻し、造粒吸水性樹脂粒子の製造に続けて用いてもよい。造粒によって得られた造粒粒子群のうち一部のみを粒度分布の測定に用いた場合は、粒度分布の測定に用いた造粒粒子を造粒吸水性樹脂粒子の製造に用いなくてもよい。

[0066] [再粒子化]

次いで、造粒により得られた造粒粒子群を再度粒子化して重合体粒子を得る。造粒によって粒子径が増大した粒子を再度粒子化することにより、所望の粒子径を有する重合体粒子を得ることができる。

[0067] 再粒子化工程は、最終的に所望の粒子径を有する重合体粒子が得られればよく、再粒子化工程中に、例えば、造粒粒子を粗砕して造粒粗砕物を得る工

程、及び、造粒粗碎物を更に粉砕して造粒粉砕物（重合体粒子）を得る工程を含んでいてよい。再粒子化工程は、造粒粒子、造粒粗碎物又は造粒粉砕物を乾燥する工程を含んでいてもよい。造粒粗碎物は、乾燥工程を経てから粉砕に供されることが好ましい。再粒子化工程はさらに、粉砕して得られた造粒粉砕物を分級する工程を含んでいてもよい。

[0068] 再粒子化工程は、造粒粒子を粗碎して造粒粗碎物を得る工程を含むことができる。造粒粗碎物は含水ゲル状であってよい。造粒粗碎物の最小辺のサイズは、例えば0.1～15mm程度であってよく、1.0～10mm程度であることが好ましい。粗碎は、例えば、造粒粒子のうち最小辺のサイズが5mmを超えるもの又は10mmを超えるもの等の、サイズが大きいもののみに対して行ってもよい。再粒子化において用いる粗碎装置は、上述の粒子化工程における粗碎に用いられるものと同様であってよい。

[0069] 再粒子化工程は、造粒粒子、造粒粗碎物又は造粒粉砕物を乾燥する工程を含むことができる。乾燥により、造粒乾燥物を得ることができる。再粒子化工程における乾燥は、造粒粗碎物に対して行うことが好ましい。すなわち再粒子化工程における乾燥工程は、粗碎後に行うことが好ましい。乾燥温度は、120℃以上、150℃以上、又は180℃以上であってよい。乾燥が常圧で行われる場合の乾燥温度は、好ましくは70～250℃であり、より好ましくは80～200℃である。乾燥は、最終的に得られる重合体粒子の含水率が、10質量%以下になるまで行うことが好ましく、5質量%以下になるまで行うことがより好ましい。乾燥方法としては、上述の粒子化工程における乾燥と同様の方法を適用できる。

[0070] 再粒子化工程は、造粒粒子、造粒粗碎物及び／又はこれらの乾燥物を粉砕する工程を含むことができる。再粒子化工程において、粉砕は、粗碎及び乾燥の後に行われることが好ましい。再粒子化工程は、造粒粗碎物を乾燥後、粉砕して重合体粒子を得る工程を含むことが好ましい。再粒子化工程における粉砕に用いられる粉砕機は、上述の粒子化工程における粉砕に用いられるものと同様であってよい。

[0071] 上記製造方法によれば、再粒子化によって得られる重合体粒子の粒度分布がより好適なものとなりやすい。具体的には、再粒子化によって得られる重合体粒子において、粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 以上 $850\ \mu\text{m}$ 未満である粒子の収率を向上させることができ、粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 未満の微粉の発生率を抑制することができる。粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 以上 $850\ \mu\text{m}$ 未満である重合体粒子の収率が高いことは、造粒強度がより高いことを示す。

[0072] 再粒子化工程は、粉碎後の重合体粒子を更に分級する工程を含んでもよい。再粒子化後の粒子の分級方法は、上述の粒子化工程において示した分級方法と同様であってよく、スクリーン分級を用いることが好ましい。

[0073] 再粒子化によって粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 未満である微粉が再度得られた場合、造粒を再度行うことにより、所望の粒子径まで粒子径を増大させてもよい。再粒子化後に行われる造粒では、上述の一度目の造粒のように粒子径の大きい造粒粒子を得る必要はなく、最終的に必要とする粒子径（例えば粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 以上 $850\ \mu\text{m}$ 未満の範囲）になるまで造粒を行えばよい。再粒子化及び造粒の工程は複数回繰り返してもよい。

[0074] [表面架橋]

吸水性樹脂粒子の製造方法は、重合体粒子の表面架橋を行う工程を含んでもよい。表面架橋は、例えば、表面架橋を行うための架橋剤（表面架橋剤）を重合体粒子に対して添加して反応させることにより行うことができる。表面架橋剤の添加は、再粒子化工程における粉碎後のいずれかのタイミングで行えばよく、再粒子化工程の中で、乾燥の前又は後に行ってもよく、分級の前又は後に行ってもよい。再粒子化工程において粉碎後に分級を行う場合は、表面架橋剤の添加は、再粒子化工程における乾燥及び分級の後に行うことが好ましい。また、表面架橋は、造粒吸水性樹脂粒子単独に対して行ってもよく、後述の造粒吸水性樹脂粒子と無造粒吸水性樹脂粒子との混合後にまとめて行ってもよい。表面架橋剤を添加し表面架橋処理を行うことにより、重合体粒子の表面近傍の架橋密度が高まるため、得られる吸水性樹脂粒子の吸水性能を高めることができる。

[0075] 表面架橋剤の添加は、例えば、表面架橋剤溶液の添加、又は表面架橋剤溶液の噴霧添加により行うことができる。表面架橋剤の添加形態は、表面架橋剤を均一に分散する観点から、表面架橋剤を水及び／又はアルコール等の溶媒に溶解し、表面架橋剤溶液として添加することが好ましい。また、表面架橋工程は、1回又は2回以上の複数回に分割して実施してもよい。

[0076] 表面架橋剤は、例えば、エチレン性不飽和単量体由来の官能基との反応性を有する官能基（反応性官能基）を2個以上含有するものであってよい。表面架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等のポリオール類；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物；エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロルヒドリン等のハロエポキシ化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物等の反応性官能基を2個以上有する化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノール等のオキセタン化合物；1,2-エチレンビスオキサゾリン等のオキサゾリン化合物；エチレンカーボネート等のカーボネート化合物；ビス[N,N-ジ(β -ヒドロキシエチル)]アジプアミド等のヒドロキシアシルアミド化合物等が挙げられる。これらのなかでも、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）エチレングリコールトリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジル

エーテル等のポリグリシジル化合物及び／又はエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール等のポリオール類が好ましく、ポリグリシジル化合物がより好ましい。これらの表面架橋剤は、1種を単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。例えばポリグリシジル化合物とポリオール類とを組み合わせ使用してよい。

[0077] 表面架橋剤の添加量は、吸水性樹脂粒子（重合体粒子）の表面近傍の架橋密度を適度に高める観点から、通常、重合に使用したエチレン性不飽和単量体の総量100モルに対して、好ましくは0.0001～4.0モル、より好ましくは0.001～2.0モルである。

[0078] 表面架橋工程は、エチレン性不飽和単量体100質量部に対して1～200質量部の範囲の水の存在下で行うことが好ましい。適宜、水及び／又はアルコール等の水溶性有機溶媒を用いることで水分量を調整することができる。表面架橋工程時の水分量を調整することによって、より好適に吸水性樹脂粒子（重合体粒子）の粒子表面近傍における架橋を施すことができる。

[0079] 表面架橋剤の処理温度は、使用する表面架橋剤に応じて適宜設定され、20～250℃であってよい。表面架橋剤による処理時間は、1～200分又は5～100分であってよい。

[0080] 表面架橋は、一度のみ行ってもよく、複数のタイミングで行ってもよい。表面架橋は、粉碎工程後の実施に代えて、又は粉碎工程後の実施に加えて、粗砕後粉碎前に実施してもよい。

[0081] <無造粒吸水性樹脂粒子>

無造粒吸水性樹脂粒子の製造方法は、例えば、エチレン性不飽和単量体を重合して含水ゲル状重合体を得ること（重合工程）と、含水ゲル状重合体を粒子化して重合体粒子を得ること（粒子化工程）とを含んでいてよい。無造粒吸水性樹脂粒子の製造における重合工程は、上述の造粒吸水性樹脂粒子における重合と同様の態様を適用できる。

[0082] 無造粒吸水性樹脂粒子の製造における粒子化工程は、例えば、重合して得

られた含水ゲル状重合体を粗砕して粗砕物を得る工程、及び、粗砕物を更に粉砕して粉砕物（重合体粒子）を得る工程を含んでいてよい。粒子化工程は、含水ゲル状重合体、粗砕物及び／又は粉砕物を乾燥する工程を含んでいてよい。粗砕物は、乾燥工程を経た後で粉砕に供されることが好ましい。粒子化工程はさらに、粉砕して得られた重合体粒子を分級する工程を含んでいてもよい。無造粒吸水性樹脂粒子における粒子化工程は、得られる粒子群が粒子径 $180\text{ }\mu\text{m}$ 未満の微粉を含む必要がないこと以外は、上述の造粒吸水性樹脂粒子における粒子化工程と同様の態様を適用できる。

[0083] 無造粒吸水性樹脂粒子の製造方法は、さらに、重合体粒子の表面架橋を行う工程を含んでもよい。表面架橋剤の添加は、粉砕後のいずれかのタイミングで行えばよく、乾燥の前又は後に行ってもよく、分級の前又は後に行ってもよい。その他の表面架橋の具体的な態様は上述の造粒吸水性樹脂粒子における表面架橋工程と同様の態様を適用できる。

[0084] 造粒工程を経ずに得られる重合体粒子分級等の粒度調整により、粒子径が $180\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $850\text{ }\mu\text{m}$ 以下とされていることが好ましい。

[0085] <吸水性樹脂粒子>

粒子状吸水性樹脂組成物に含まれる、造粒吸水性樹脂粒子及び無造粒吸水性樹脂粒子は、上述の、造粒工程を経て得られる重合体粒子及び造粒工程を経ずに得られる重合体粒子をそれぞれ含む。以下、造粒吸水性樹脂粒子及び無造粒吸水性樹脂粒子に共通しうる事項について説明する。造粒吸水性樹脂粒子及び無造粒吸水性樹脂粒子を総称して単に吸水性樹脂粒子と称する場合もある。

[0086] 造粒吸水性樹脂粒子及び無造粒吸水性樹脂粒子は、それぞれの重合体粒子のみからなるものであってもよく、重合体粒子に加えて、例えば、ゲル安定剤、金属キレート剤（エチレンジアミン4酢酸及びその塩、ジエチレントリアミン5酢酸及びその塩、例えばジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム等）、流動性向上剤（滑剤）等の追加成分を更に含んでもよい。追加成分は、重合体粒子の内部、表面上又はこれらの両方に配置され得る。

[0087] 吸水性樹脂粒子は、重合体粒子の表面上に配置された複数の無機粒子を含んでいてもよい。例えば、重合体粒子と無機粒子とを混合することにより、重合体粒子の表面上に無機粒子を配置することができる。無機粒子は、非晶質シリカ等のシリカ粒子であってよい。無機粒子は、通常、重合体粒子の大きさと比較して微小な大きさを有する。例えば、無機粒子の平均粒子径は、 $0.1 \sim 50 \mu\text{m}$ 、 $0.5 \sim 30 \mu\text{m}$ 、又は、 $1 \sim 20 \mu\text{m}$ であってよい。平均粒子径は、粒子の特性に応じて、細孔電気抵抗法又はレーザー回折・散乱法によって測定できる。

[0088] 吸水性樹脂粒子が、表面上に配置された無機粒子を含む場合、無機粒子の含有量は、重合体粒子の全質量100部を基準として、0.05質量部以上、0.1質量部以上、0.15質量部以上又は0.2質量部以上であってよく、5.0質量部以下、3.0質量部以下、1.0質量部以下、0.5質量部以下又は0.3質量部以下であってよい。

[0089] 吸水性樹脂粒子の形状は、例えば、破碎状、不定形状、不定形破碎状、又はこれらの粒子が凝集して形成された形状であってよい。これらの吸水性樹脂粒子の中位粒子径は、 $130 \sim 800 \mu\text{m}$ 、 $200 \sim 850 \mu\text{m}$ 、 $250 \sim 700 \mu\text{m}$ 、 $300 \sim 600 \mu\text{m}$ 又は $300 \sim 450 \mu\text{m}$ であってよい。

[0090] 吸水性樹脂粒子のCRC（遠心分離機保持容量、Centrifuge Retention Capacity）は、例えば、 25 g/g 以上、 28 g/g 以上、 30 g/g 以上又は 32 g/g 以上であってよく、 40 g/g 以下、 38 g/g 以下、 36 g/g 以下、 34 g/g 以下又は 33 g/g 以下であってよい。CRCは、EDANA法（NWSP 241.0. R2（15）、page. 769～778）を参考に、後述の実施例に記載の方法によって測定される。

[0091] 吸水性樹脂粒子の、 2.07 kPa （ 0.3 psi ）加圧下の吸収倍率（AAP、Absorption Against Pressure）は、例えば、 10 g/g 以上、 18 g/g 以上、 20 g/g 以上又は 22 g/g 以上であってよく、 30 g/g 以下、 28 g/g 以下、 26 g/g 以下、 2

4 g / g 以下、20 g / g 以下又は15 g / g 以下であってよい。吸水性樹脂粒子の2.07 kPa 加圧下の吸収倍率は、後述の実施例に記載の方法によって測定される。

[0092] 吸水性樹脂粒子の、Vortexによる吸水速度は、例えば、30秒以上、32秒以上、34秒以上、36秒以上、38秒、40秒以上、42秒以上、44秒以上、46秒以上、48秒以上であってよく、90秒以下、80秒以下、70秒以下、60秒以下、55秒以下、50秒以下、又は40秒以下であってよい。Vortex法による吸水速度は、(日本工業規格JIS K 7224 (1996)) に準拠して測定する。具体的には、底面が平らな100 mL ビーカーにおいて、600 rpm (rpm = min⁻¹) で攪拌された生理食塩水50 ± 0.1 g 中に吸水性樹脂粒子2.0 ± 0.002 g を添加し、吸水性樹脂粒子の添加後から、渦が消失し液面が平坦になるまでの時間 [秒] として吸水速度を得ることができる。

[0093] <吸水性樹脂粒子の混合>

本実施形態に係る粒子状吸水性樹脂組成物の製造方法は、造粒吸水性樹脂粒子と無造粒吸水性樹脂粒子とを混合する工程を含む。造粒吸水性樹脂粒子と無造粒吸水性樹脂粒子との混合割合は、粒子状吸水性樹脂組成物全量に対して、造粒吸水性樹脂粒子が40～80質量%であり、無造粒吸水性樹脂粒子が20～60質量%である。

[0094] 吸水性樹脂粒子同士の混合は、例えば市販のシェーカーを用いて2種の吸水性樹脂粒子を攪拌することにより行うことができる。

[0095] 造粒吸水性樹脂粒子の混合割合は、粒子状吸水性樹脂組成物全量に対して、45質量%以上であることが好ましく、48質量%以上、50質量%以上、60質量%以上又は70質量%以上であってよい。造粒吸水性樹脂粒子の混合割合は、粒子状吸水性樹脂組成物全量に対して、77質量%以下であることが好ましく、75質量%以下、70質量%以下、65質量%以下又は60質量%以下であってよい。

[0096] 造粒吸水性樹脂粒子の混合割合は、造粒吸水性樹脂粒子と無造粒吸水性樹脂

脂粒子との合計量に対して、45質量%以上であることが好ましく、48質量%以上、50質量%以上、60質量%以上又は70質量%以上であってよい。造粒吸水性樹脂粒子の混合割合は、粒子状吸水性樹脂組成物全量に対して、77質量%以下であることが好ましく、75質量%以下、70質量%以下、65質量%以下又は60質量%以下であってよい。

[0097] <粒子状吸水性樹脂組成物>

本実施形態に係る製造方法により得られる粒子状吸水性樹脂組成物の中位粒子径は、130~800 μ m、200~850 μ m、250~700 μ m、300~600 μ m又は400~500 μ mであってよい。

[0098] 粒子状吸水性樹脂組成物のCRC（遠心分離機保持容量、Centrifuge Retention Capacity）は、例えば、25g/g以上、28g/g以上、30g/g以上又は32g/g以上であってよく、40g/g以下、38g/g以下、36g/g以下、34g/g以下又は33g/g以下であってよい。

[0099] 粒子状吸水性樹脂組成物の2.07kPa（0.3psi）加圧下の吸収倍率は、例えば、15g/g以上、18g/g以上、20g/g以上又は22g/g以上であってよく、30g/g以下、28g/g以下、26g/g以下、24g/g以下、22g/g以下又は18g/g以下であってよい。

[0100] 粒子状吸水性樹脂組成物のVortexによる吸水速度は、例えば、30秒以上、32秒以上、34秒以上、36秒以上、38秒、40秒以上、42秒以上、44秒以上、46秒以上、48秒以上であってよく、90秒以下、80秒以下、70秒以下、60秒以下、55秒以下、50秒以下又は40秒以下であってよい。

[0101] 粒子状吸水性樹脂組成物の2.07kPa荷重下での吸収量（AUL、Absorption Under Load）の3分値は、例えば、8ml/g以上、10ml/g以上、13ml/g以上、15ml/g以上又は17ml/g以上であってよく、22ml/g以下、20ml/g以下、18ml/g以下又は15ml/g以下であってよい。

[0102] 粒子状吸水性樹脂組成物の2.07kPa荷重下での吸収量の15分値は、例えば、14ml/g以上、16ml/g以上、20ml/g以上、22ml/g以上又は24ml/g以上であってよく、30ml/g以下、28ml/g以下、26ml/g以下、24ml/g以下又は20ml/g以下であってよい。荷重下吸収量の3分値及び15分値の具体的な測定方法は後述の実施例に示す。

[0103] 粒子状吸水性樹脂組成物の、2.07kPa荷重下吸収量の15分値に対する3分値の割合は、例えば、50%以上、55%以上、60%以上、65%以上又は70%以上であってよく、80%以下、75%以下、70%以下又は65%以下であってよい。

[0104] 本実施形態に係る製造方法により得られる粒子状吸水性樹脂組成物は、加圧下での使用時の吸収性能に優れる。このような効果が得られる理由は明らかではないが、本発明者は次のように推察している。ただし、本発明は以下の機構に限定されない。本実施形態に係る造粒吸水性樹脂粒子の製造方法では、微粉を造粒する際に、粒子径の大きい造粒粒子が一定以上の割合で得られる程度に十分に混練して造粒を行う。粒子径の大きい造粒粒子がより多く得られるということは、それだけ混練の程度が高いといえる。一旦そのような造粒工程を経た粒子は、その後再度粒子化して得られる粒子が、内部により多くの細かい空隙を有し、複数の突起を有するなど、より複雑な形状を有すると考えられる。このような形状を有する重合体粒子を含む造粒吸水性樹脂粒子を、無造粒吸水性樹脂粒子と特定の割合で混合することにより、加圧下で吸水して膨潤した際に形成されるゲル層の空隙が比較的大きく、液通りが良好になると考えられる。

[0105] 本実施形態に係る製造方法により得られる粒子状吸水性樹脂組成物は、尿、血液等の体液の吸収性に優れており、例えば、紙おむつ、生理用ナプキン、タンポン等の衛生用品、ペットシート、犬又は猫のトイレ配合物等の動物排泄物処理材などの分野に応用することができる。

[0106] 粒子状吸水性樹脂組成物は、吸収体に好適に用いることができる。本実施

形態に係る製造方法により得られる粒子状吸水性樹脂組成物を含む吸収体は、吸水性能に優れる。本実施形態に係る吸収体の製造方法は、例えば、上述の方法により粒子状吸水性樹脂組成物を得ることと、粒子状吸水性樹脂組成物を含む吸収体を得ることを含む。

[0107] 吸収体における粒子状吸水性樹脂組成物の含有量は、吸収体が吸収性物品に使用された際に十分な液体吸収性能を得る観点から、吸収体の1平米あたり100～1000g（すなわち100～1000g/m²）であることが好ましく、より好ましくは150～800g/m²、更に好ましくは200～700g/m²である。吸収性物品としての十分な液体吸収性能を発揮させる観点から、上記含有量は100g/m²以上であることが好ましい。ゲルブロッキング現象の発生を抑制する観点から、上記含有量は1000g/m²以下であることが好ましい。

[0108] 吸収体における粒子状吸水性樹脂組成物の質量割合は、粒子状吸水性樹脂組成物及び繊維状物の合計に対し、2%～100%であってよく、10%～80%であることが好ましく、20%～70%であることがより好ましい。吸収体の構成としては、例えば、粒子状吸水性樹脂組成物及び繊維状物が均一混合された形態であってよく、シート状又は層状に形成された繊維状物の間に粒子状吸水性樹脂組成物が挟まれた形態であってもよく、その他の形態であってもよい。

[0109] 繊維状物としては、例えば、微粉碎された木材パルプ、コットン、コットンリントー、レーヨン、セルロースアセテート等のセルロース系繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリオレフィン等の合成繊維が挙げられる。

[0110] 吸収体の使用前及び使用中における形態保持性をより高めるために、繊維状物に接着性バインダーを添加することによって繊維同士を接着させてもよい。接着性バインダーとしては、例えば、熱融着性合成繊維、ホットメルト接着剤、接着性エマルジョン等が挙げられる。

[0111] 熱融着性合成繊維としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体等の全融型バインダー、ポリプロピレンとポリ

エチレンとのサイドバイサイドや芯鞘構造からなる非全融型バインダーが挙げられる。上述の非全融型バインダーにおいては、ポリエチレン部分のみ熱融着する。ホットメルト接着剤としては、例えば、エチレンー酢酸ビニルコポリマー、スチレンーイソプレンースチレンブロックコポリマー、スチレンーブタジエンースチレンブロックコポリマー、スチレンーエチレンーブチレンースチレンブロックコポリマー、スチレンーエチレンープロピレンースチレンブロックコポリマー、アモルファスポリプロピレン等のベースポリマーと粘着付与剤、可塑剤、酸化防止剤等との配合物が挙げられる。

[0112] 接着性エマルジョンとしては、例えば、メチルメタクリレート、スチレン、アクリロニトリル、2-エチルヘキシルアクリレート、ブチルアクリレート、ブタジエン、エチレン、及び酢酸ビニルからなる群より選択される少なくとも1つ以上の単量体の重合物が挙げられる。これら接着性バインダーは、単独で用いられてもよいし、2種以上を組み合わせ用いられてもよい。

[0113] 吸収体は、無機粒子（例えば非晶質シリカ）、消臭剤、顔料、染料、抗菌剤、香料、粘着剤等の添加剤を更に含んでもよい。これらの添加剤により、吸収体に種々の機能を付与することができる。粒子状吸水性樹脂組成物中の吸水性樹脂粒子自体が無機粒子を含む場合、吸収体は吸水性樹脂粒子中の無機粒子とは別に無機粒子を含んでもよい。無機粒子としては、例えば、二酸化ケイ素、ゼオライト、カオリン、クレイ等が挙げられる。

[0114] 吸収体の形状は、特に限定されず、例えばシート状であってよい。吸収体の厚さ（例えば、シート状の吸収体の厚さ）は、例えば0.1～20mm、0.3～15mmであってよい。

[0115] 上記吸収体は、吸収性物品に好適に用いることができる。本実施形態に係る吸収性物品の製造方法は、例えば、吸収体を液体不透過性シート及び液体透過性シートの間に配置することを含む。本実施形態に係る製造方法により得られる粒子状吸水性樹脂組成物を含む吸収性物品は、特に加圧下において優れた吸水性能を発揮する。

[0116] 吸収性物品は、吸収体、液体不透過性シート及び液体透過性シートを備え

ていてよい。液体透過性シート（液体透過性トップシート）は、吸液対象の液体が浸入する側の最外部に配置されるものである。液体不透過性シート（液体不透過性バックシート）は、吸液対象の液体が浸入する側とは反対側の最外部に配置されるものである。吸収性物品は更にコアラップを備えていてよい。コアラップは、吸収体を保形するものである。

[0117] 吸収性物品としては、おむつ（例えば紙おむつ）、トイレトレーニングパンツ、失禁パッド、衛生用品（生理用ナプキン、タンポン等）、汗取りパッド、ペットシート、簡易トイレ用部材、動物排泄物処理材などが挙げられる。

[0118] 図1は、吸収性物品の一例を示す断面図である。図1に示す吸収性物品100は、吸収体10と、コアラップ20a、20bと、液体透過性トップシート30と、液体不透過性バックシート40と、を備える。吸収性物品100において、液体不透過性バックシート40、コアラップ20b、吸収体10、コアラップ20a、及び液体透過性トップシート30がこの順に積層している。図1において、部材間に間隙があるように図示されている部分があるが、当該間隙が存在することなく部材間が密着していてよい。

[0119] 吸収体10は、粒子状吸水性樹脂組成物10aと、繊維状物を含む繊維層10bと、を有する。粒子状吸水性樹脂組成物10aは、繊維層10b内に分散している。

[0120] コアラップ20aは、吸収体10に接した状態で吸収体10の一方面側（図1中、吸収体10の上側）に配置されている。コアラップ20bは、吸収体10に接した状態で吸収体10の他方面側（図1中、吸収体10の下側）に配置されている。吸収体10は、コアラップ20aとコアラップ20bとの間に配置されている。

[0121] コアラップ20a及びコアラップ20bは、例えば、吸収体10と同等の大きさの主面を有している。コアラップを用いることにより、吸収体の保形性を維持し、吸収体を構成する粒子状吸水性樹脂組成物等の脱落や流動を防止することができる。コアラップとしては、例えば、不織布、織布、ティッ

シュ、液体透過孔を有する合成樹脂フィルム、網目を有するネット状シート等が挙げられ、経済性の観点から、粉碎パルプを湿式成形してなるティッシュが好ましく用いられる。

[0122] 液体透過性トップシート30は、吸収対象の液体が浸入する側の最外部に配置されている。液体透過性トップシート30は、コアラップ20aに接した状態でコアラップ20a上に配置されている。液体不透過性バックシート40は、吸収性物品100において液体透過性トップシート30とは反対側の最外部に配置されている。液体不透過性バックシート40は、コアラップ20bに接した状態でコアラップ20bの下側に配置されている。液体透過性トップシート30及び液体不透過性バックシート40は、例えば、吸収体10の主面よりも広い主面を有しており、液体透過性トップシート30及び液体不透過性バックシート40の外縁部は、吸収体10及びコアラップ20a、20bの周囲に延在している。

[0123] 液体透過性トップシート30としては、不織布、多孔質シートなどが挙げられる。不織布としては、例えば、サーマルボンド不織布、エアスルー不織布、レジンボンド不織布、スパンボンド不織布、メルトブロー不織布、スパンボンド／メルトブロー／スパンボンド不織布、エアレイド不織布、スパンレース不織布、ポイントボンド不織布等が挙げられる。なかでも、サーマルボンド不織布、エアスルー不織布、スパンボンド不織布、スパンボンド／メルトブロー／スパンボンド不織布が好ましく用いられる。

[0124] 液体透過性トップシート30の構成素材としては、当該技術分野で公知の樹脂又は繊維を用いることができ、吸収性物品に用いられた際の液体浸透性、柔軟性及び強度の観点から、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリトリメチレンテレフタレート（PTT）、ポリエチレンナフタレート（PEN）等のポリエステル、ナイロン等のポリアミド、レーヨン、その他の合成樹脂又は合成繊維、綿、絹、麻、パルプ（セルロース）繊維などが挙げられる。構成素材としては、液体透過性トップシート30の強度を高める等の観点

から、合成繊維が好ましく用いられ、なかでもポリオレフィン、ポリエステルであることが好ましい。これらの素材は、単独で用いられてもよく、2種以上の素材を組み合わせ用いられてもよい。

[0125] 液体透過性トップシート30に用いられる不織布は、吸収性物品の液体吸収性能を向上させる観点から、適度な親水性を有していることが望ましい。当該観点から、国際公開第2011/086843号に記載の「不織布の親水度」（紙パルプ試験方法No. 68（2000）に準拠）に従って測定したときの親水度が、5～200のものが好ましく、10～150のものがより好ましい。このような親水性を有する不織布は、上述の不織布のうち、レーヨン繊維のように素材自身が適度な親水度を示すものを用いたものでもよく、ポリオレフィン繊維、ポリエステル繊維のような疎水性の化学繊維に、公知の方法で親水化处理し、適度な親水度を付与したものを用いたものであってもよい。

[0126] 化学繊維の親水化处理の方法としては、例えば、スパンボンド不織布において、疎水性の化学繊維に親水化剤を混合したものをスパンボンド法にて不織布を得る方法、疎水性化学繊維でスパンボンド不織布を作製する際に親水化剤を同伴させる方法、又は疎水性化学繊維でスパンボンド不織布を得た後に親水化剤を含浸させる方法等が挙げられる。親水化剤としては、脂肪族スルホン酸塩、高級アルコール硫酸エステル塩等のアニオン系界面活性剤、第4級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル等のノニオン系界面活性剤、ポリオキシアルキレン変性シリコーン等のシリコーン系界面活性剤、及びポリエステル系、ポリアミド系、アクリル系、ウレタン系の樹脂からなるステイン・リリース剤等が用いられる。

[0127] 液体透過性トップシート30に用いられる不織布は、吸収性物品に良好な液体浸透性、柔軟性、強度及びクッション性を付与すること、並びに吸収性物品の液体浸透速度を速める観点から、適度に嵩高く、目付量大きいことが好ましい。不織布の目付量は、好ましくは5～200 g/m²であり、より

好ましくは $8 \sim 150 \text{ g/m}^2$ であり、更に好ましくは $10 \sim 100 \text{ g/m}^2$ である。また、不織布の厚さは、 $20 \sim 1400 \mu\text{m}$ であることが好ましく、 $50 \sim 1200 \mu\text{m}$ であることがより好ましく、 $80 \sim 1000 \mu\text{m}$ であることが更に好ましい。

[0128] 液体不透過性バックシート40は、吸収体10に吸収された液体がバックシート40側から外部へ漏れ出すのを防止する。液体不透過性バックシート40には、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）等のポリオレフィン樹脂を主体とした液不透過性フィルム、通気性の樹脂フィルム、スパンボンド又はスパンレース等の不織布に通気性の樹脂フィルムが接合された複合フィルム、耐水性のメルトブローン不織布を高強度のスパンボンド不織布で挟んだスパンボンド／メルトブロー／スパンボンド（SMS）不織布などを用いることができる。吸収性物品の着用感を損なわないよう、柔軟性を確保する観点から、バックシート40は、低密度ポリエチレン（LDPE）樹脂を主体とした目付量 $10 \sim 50 \text{ g/m}^2$ の樹脂フィルムを使用することができる。また、通気性素材を用いた場合、装着時のムレが低減されて、着用者に与える不快感を軽減することもできる。

[0129] 吸収体10、コアラップ20a、20b、液体透過性トップシート30、及び、液体不透過性バックシート40の大小関係は、特に限定されず、吸収性物品の用途等に応じて適宜調整される。また、コアラップ20a、20bを用いて吸収体10を保形する方法は、特に限定されず、図1に示すように複数のコアラップにより吸収体が挟持されていてよく、1枚のコアラップにより吸収体が被覆されていてもよい。

[0130] 吸収体10は、液体透過性トップシート30に接着されていてもよい。吸収体10と液体透過性トップシート30とを接着することで、液体がより円滑に吸収体に導かれるため、液体漏れ防止により優れた吸収性物品が得られやすい。吸収体10がコアラップにより挟持又は被覆されている場合、少なくともコアラップと液体透過性トップシート30とが接着されていることが好ましく、更にコアラップと吸収体10とが接着されていることがより好ま

しい。接着方法としては、例えば、ホットメルト接着剤を液体透過性トップシート30に対してその幅方向へ所定間隔で縦方向ストライプ状、スパイラル状等の形状に塗布して接着する方法、デンプン、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン及びその他の水溶性高分子から選ばれる水溶性バインダーを用いて接着する方法等が挙げられる。また、吸収体10が熱融着性合成繊維を含む場合は、その熱融着によって接着する方法を採用してもよい。

実施例

[0131] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0132] 製造例1（無造粒吸水性樹脂粒子の製造）

〔重合〕

攪拌機を備えた内径11cm、内容積2Lの丸底円筒型セパラブルフラスコに、509.71g（7.07モル）の100%アクリル酸を入れた。このアクリル酸を攪拌しながらセパラブルフラスコ内にイオン交換水436.47gを加えた後、氷浴下で444.68gの48質量%水酸化ナトリウムを滴下することにより、単量体濃度45.1質量%のアクリル酸部分中和液（中和率75.4モル%）1390.86gを調製した。このアクリル酸部分中和液の調製を繰り返し行い、必要量を得た。

[0133] 上記で調製したアクリル酸部分中和液2781.72gに、イオン交換水406.89g及びポリエチレングリコールジアクリレート（ $n=9$ ）2.90g（日油株式会社、ブレンマーADE-400A）を加えて反応液（単量体水溶液）を得た。次に、この反応液を窒素ガス雰囲気下で30分間窒素ガス置換した。次いで、温度計及び窒素吹込み管を備えた、開閉可能な蓋付きのシグマ型羽根を2本有するジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーを用意した。該ステンレス製双腕型ニーダーに上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、2.0質量%の過硫酸ナトリウム水溶液92.63g（7.780ミリ

モル) 及び 0.5 質量% の L-アスコルビン酸水溶液 15.85 g を加えたところ、およそ 1 分後に温度が上昇し始め、重合が開始した。6 分後に重合中の最高温度は 93℃ を示し、その後、ジャケット温度を 60℃ に保ちながら攪拌し続け、重合を開始してから 60 分後に、生成した含水ゲル状重合体を取り出した。得られた含水ゲル状重合体を喜連ローヤル社製ミートチョッパー 12VR-750SDX に順次投入して細分化(粗砕)し、含水ゲル状粗砕物を得た。ミートチョッパーの出口に位置するプレートの穴の径は 6.4 mm とした。

[0134] [乾燥]

含水ゲル状粗砕物を目開き 0.8 cm × 0.8 cm の金網上に広げ、160℃ で 60 分間熱風乾燥して、粗砕乾燥物を得た。

[0135] [粉砕]

次いで、遠心粉砕機 (Retsch 社製 ZM200、スクリーン口径 1 mm、12000 rpm) を用いて上記粗砕乾燥物を粉砕することにより、不定形破砕状の微粉を含む粒子群 (A) を得た。

[0136] [分級]

目開き 850 μm の JIS 標準篩、目開き 250 μm の JIS 標準篩、及び目開き 180 μm の JIS 標準篩を用いて粒子群 (A) を分級した。分級により、目開き 850 μm の JIS 標準篩を通過し、かつ目開き 250 μm の JIS 標準篩を通過しなかった画分である吸水性樹脂粒子 (A1)、及び目開き 180 μm の JIS 標準篩を通過した画分である微粉 (a1) を得た。

[0137] 分級後の吸水性樹脂粒子 (A1) 25 g に、エチレンカーボネート 0.0783 g と、プロピレングリコール 0.125 g と、イオン交換水 0.5 g とからなる表面架橋剤溶液を 25℃ で 35 分間混合して混合液を得た。その後、該混合物を 200℃ で 35 分間加熱処理することにより、表面架橋された吸水性樹脂粒子 (A2) を得た。

[0138] 表面架橋された吸水性樹脂粒子 (A2) を、目開き 850 μm の JIS 標

準篩及び目開き $250\mu\text{m}$ のJIS標準篩で分級した。分級により、目開き $850\mu\text{m}$ のJIS標準篩を通過し、かつ目開き $250\mu\text{m}$ のJIS標準篩を通過しなかった画分である吸水性樹脂粒子(A3)を得た。

[0139] 吸水性樹脂粒子(A3) 25gに対して、二酸化ケイ素(製品名アエロジル200、日本アエロジル製) 0.075gを混合することにより、製造例1として無造粒吸水性樹脂粒子(A4)を得た。混合は吸水性樹脂粒子25gを容量225mlのマヨネーズ瓶に二酸化ケイ素とともに入れ、ペイントシェーカー(東洋製機製作所製)を用いて750(cycle/min(CPM))の条件下で3分間振とうして十分攪拌することにより行った。吸水性樹脂粒子(A4)のCRCは34g/gであり、中位粒子径は $467\mu\text{m}$ であった。

[0140] 製造例2(造粒吸水性樹脂粒子の製造)

[造粒]

微粉(a1)のうち40gを、攪拌機を備えた内径11cm、内容積2Lの丸底円筒型セパラブルフラスコ(2L容器は 80°C のバスで保温されている)に入れた。攪拌機には、攪拌翼として図2に概形を示す攪拌翼200を取り付けた。攪拌翼200は、軸200a及び平板部200bを備えている。平板部200bは、軸200aに溶接されるとともに、湾曲した先端を有している。平板部200bには、軸200aの軸方向に沿って延びる4つのスリットSが形成されている。4つのスリットSは平板部200bの幅方向に配列されており、内側の二つのスリットSの幅は1cmであり、外側二つのスリットSの幅は0.5cmである。平板部200bの長さは約10cmであり、平板部200bの幅は約6cmである。

[0141] 上記攪拌機の攪拌翼を284rpmで回転させながら、上記フラスコ内に 90°C に加熱したイオン交換水40gを一度に投入した。90秒間上記フラスコ中で微粉と水とを攪拌することにより、造粒粒子を得た。フラスコから、得られた内容物(造粒粒子群)の全量を取り出し、その全量を用いて後述の造粒粒子群の粒度分布を測定した。

[0142] [再粒子化]

粒度分布測定後、造粒粒子のうち10mmを超えるものを3~10mmの大きさになるよう裁断（粗砕）した。裁断したものを含む造粒粒子の全量を150℃で60分間熱風乾燥して、造粒粒子の粗砕乾燥物を得た。次いで、遠心粉碎機（Retsch社製ZM200、スクリーン口径1mm、6000rpm）を用いて当該粗砕乾燥物を粉碎し、造粒及び再粉碎を経た吸水性樹脂粒子（B1）を得た。吸水性樹脂粒子（B1）を目開き850 μ mのJIS標準篩及び目開き180 μ mのJIS標準篩で分級した。分級により、目開き850 μ mのJIS標準篩を通過し、かつ目開き180 μ mのJIS標準篩を通過しなかった画分である吸水性樹脂粒子（B2）を得た。この段階で、後述の造粒粉碎後の粒子収率を測定した。

[0143] [表面架橋]

吸水性樹脂粒子（B2）25gに、エチレンカーボネート0.0783gと、プロピレングリコール0.125gと、イオン交換水0.5gとからなる表面架橋剤溶液を25℃で35分間混合して混合液を得た。その後、該混合物を200℃で35分間加熱処理することにより、表面架橋された吸水性樹脂粒子（B3）を得た。

[0144] 表面架橋された吸水性樹脂粒子（B3）を、目開き850 μ mのJIS標準篩及び目開き250 μ mのJIS標準篩で分級した。分級により、目開き850 μ mのJIS標準篩を通過し、かつ目開き250 μ mのJIS標準篩を通過しなかった画分である吸水性樹脂粒子（B4）を得た。

[0145] 吸水性樹脂粒子（B4）25gに対して、二酸化ケイ素（製品名アエロジル200、日本アエロジル製）0.075gを混合することにより、製造例2として造粒吸水性樹脂粒子（B5）を得た。混合は製造例1と同様に行った。吸水性樹脂粒子（B5）のCRCは31g/gであり、中位粒子径は419 μ mであった。

[0146] 製造例3（造粒吸水性樹脂粒子の製造）

造粒工程において、内容積2Lの丸底円筒型セパラブルフラスコ中での攪

拌時間を15秒間に変更したこと以外は、製造例2と同様に実施し、製造例3として造粒吸水性樹脂粒子(B6)を得た。吸水性樹脂粒子(B6)のCRCは30g/gであり、中位粒子径は467 μ mであった。

[0147] 製造例4 (造粒吸水性樹脂粒子の製造)

造粒工程において、90℃に加熱したイオン交換水の添加量を25gに変更したこと以外は製造例2と同様に実施し、製造例4として造粒吸水性樹脂粒子(B7)を得た。吸水性樹脂粒子(B7)のCRCは32g/gであり、中位粒子径は446 μ mであった。

[0148] 製造例5 (無造粒吸水性樹脂粒子の製造)

[重合]

攪拌機を備えた内径11cm、内容積2Lの丸底円筒型セパラブルフラスコに509.09g(7.06mol)の100%アクリル酸を入れた。このアクリル酸を攪拌しながらセパラブルフラスコ内にイオン交換水435.98gを加えた後、氷浴下で447.03gの48質量%水酸化ナトリウムを滴下することにより、単量体濃度45.0質量%のアクリル酸部分中和液(中和率75.9mol%)1392.10gを調製した。このアクリル酸部分中和液の調製を繰り返し行い、必要量を得た。

[0149] 上記で調製したアクリル酸部分中和液2784.19gに、イオン交換水406.49g及びポリエチレングリコールジアクリレート(n=9)0.970g(日油株式会社、ブレンマーADE-400A)を加えて反応液(単量体水溶液)を得た。次に、この反応液を窒素ガス雰囲気下で30分間窒素ガス置換した。次いで、温度計と窒素吹込み管を備えた、開閉可能な蓋付きのシグマ型羽根を2本有するジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーを用意した。該ニーダーに上記反応液を供給し、反応液を30℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、2.0質量%の過硫酸ナトリウム水溶液92.52g(7.771ミリmol)及び0.5質量%L-アスコルビン酸水溶液15.83gを加えたところ、およそ1分後に温度が上昇し始め、重合が開始した。3分後に重合中の最高温度は90℃

を示し、その後、ジャケット温度を60℃に保ちながら攪拌し続けた。重合を開始してから60分後に、生成した含水ゲル状重合体を取り出した。

[0150] [粗砕]

得られた含水ゲル状重合体を喜連ローヤル社製ミートチョッパー12VR-750SDXに順次投入して細分化（粗砕）し、含水ゲル状粗砕物を得た。ミートチョッパーの出口に位置するプレートの穴の径は6.4mmとした。

[0151] [乾燥]

含水ゲル状粗砕物を目開き0.8cm×0.8cmの金網上に広げ、160℃で60分間熱風乾燥して、粗砕乾燥物を得た。

[0152] [粉碎]

次いで、遠心粉碎機（Retech社製ZM200、スクリーン口径1mm、12000rpm）を用いて粗砕乾燥物を粉碎することにより、不定形破碎状の粉碎物（D）を得た。

[0153] [分級]

目開き850μmのJIS標準篩、目開き250μmのJIS標準篩、及び目開き180μmのJIS標準篩を用いて、不定形破碎状の粉碎物（D）を分級した。分級により、目開き850μmのJIS標準篩を通過し、かつ目開き250μmのJIS標準篩を通過しなかった画分である吸水性樹脂粒子（D1）を得た。

[0154] [表面架橋]

吸水性樹脂粒子（D1）25gに、エチレンカーボネート0.235gと、プロピレングリコール0.125gと、イオン交換水2.0gとからなる表面架橋剤溶液を25℃で35分間混合して混合物を得た。その後、該混合物を200℃で35分間加熱処理することにより、表面架橋された吸水性樹脂粒子（D2）を得た。

[0155] 表面架橋された吸水性樹脂粒子（D2）を目開き850μmのJIS標準篩及び目開き250μmのJIS標準篩で分級することにより、目開き85

0 μm の J I S 標準篩を通過し、かつ目開き 250 μm の J I S 標準篩を通過しなかった画分である吸水性樹脂粒子 (D3) を得た。

[0156] 吸水性樹脂粒子 (D3) 25 g に対して、二酸化ケイ素 (製品名アエロジル 200、日本アエロジル製) 0.075 g を混合することにより、製造例 5 として無造粒吸水性樹脂粒子 (D4) を得た。混合は製造例 1 と同様に行った。吸水性樹脂粒子 (D4) の CRC は 35 g/g であり、中位粒子径は 505 μm であった。

[0157] 製造例 6 (造粒吸水性樹脂粒子の製造)

[重合]

攪拌機を備えた内径 11 cm、内容積 2 L の丸底円筒型セパラブルフラスコに 509.71 g (7.07 モル) の 100% アクリル酸を入れた。このアクリル酸を攪拌しながらセパラブルフラスコ内にイオン交換水 436.47 g を加えた後、氷浴下で 444.68 g の 48 質量% 水酸化ナトリウムを滴下することにより、単量体濃度 45.1 質量% のアクリル酸部分中和液 (中和率 75.4 モル%) 1390.86 g を調製した。このアクリル酸部分中和液の調製を繰り返し行い、必要量を得た。

[0158] 上記で調製したアクリル酸部分中和液 2781.72 g に、イオン交換水 407.89 g 及びポリエチレングリコールジアクリレート ($n=9$) 1.90 g (日油株式会社、ブレンマー ADE-400A) を加えて反応液 (単量体水溶液) を得た。次に、この反応液を窒素ガス雰囲気下で 30 分間窒素ガス置換した。次いで、温度計と窒素吹込み管を備えた、開閉可能な蓋付きのシグマ型羽根を 2 本有するジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーを用意した。該ニーダーに上記反応液を供給し、反応液を 30°C に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を攪拌しながら、2.0 質量% の過硫酸ナトリウム水溶液 92.63 g (7.780 ミリモル) 及び 0.5 質量% の L-アスコルビン酸水溶液 15.85 g を加えたところ、およそ 1 分後に温度が上昇し始め、重合が開始した。5 分後に重合中の最高温度は 80.9°C を示し、その後、ジャケット温度を 60°C に保ちながら攪拌し続けた。

重合を開始してから60分後に、生成した含水ゲル状重合体を取り出した。

[0159] [粗砕]

得られた含水ゲル状重合体を喜連ローヤル社製ミートチョッパー12VR-750SDXに順次投入して細分化（粗砕）し、含水ゲル状粗砕物を得た。ミートチョッパーの出口に位置するプレートの穴の径は6.4mmとした。

[0160] [乾燥]

含水ゲル状粗砕物を目開き0.8cm×0.8cmの金網上に広げ、160℃で60分間熱風乾燥して、粗砕乾燥物を得た。

[0161] [粉碎]

次いで、遠心粉碎機（Retesch社製ZM200、スクリーン口径1mm、12000rpm）を用いて粗砕乾燥物を粉碎することにより、不定形破碎状の粉碎物（E）を得た。

[0162] [分級]

目開き850 μ mのJIS標準篩、目開き250 μ mのJIS標準篩及び目開き180 μ mのJIS標準篩を用いて、不定形破碎状の粉碎物（E）を分級した。分級により、目開き850 μ mのJIS標準篩を通過し、かつ目開き250 μ mのJIS標準篩を通過しなかった画分である吸水性樹脂粒子（E1）と、目開き180 μ mのJIS標準篩を通過した画分である微粉（e1）を得た。

[0163] [造粒]

微粉（e1）のうち40gを、攪拌機を備えた内径11cm、内容積2Lの丸底円筒型セパラブルフラスコ（2L容器は80℃のバスで保温されている）に入れた。攪拌機には、攪拌翼として図2に概形を示す攪拌翼200を取り付けた。攪拌翼200は、製造例1で用いたものと同様である。

[0164] 攪拌機の攪拌翼を284rpmで回転させながら、上記フラスコ内に、90℃に加熱したイオン交換水40gを一度に投入した。90秒間上記フラスコ中で微粉と水とを攪拌することにより、造粒粒子を得た。上記フラスコか

ら内容物（造粒粒子）全量を取り出し、その全量を用いて後述の造粒粒子粒度分布を測定した。

[0165] [再粒子化]

粒度分布測定後、造粒粒子のうち10mmを超えるものを3～10mmの大きさになるよう裁断（粗砕）した。裁断したものを含む造粒粒子の全量を150℃で60分間熱風乾燥して、造粒粒子の粗砕乾燥物を得た。次いで、遠心粉碎機（Retsch社製ZM200、スクリーン口径1mm、6000rpm）を用いて当該粗砕乾燥物を粉碎し、造粒及び再粉碎を経た吸水性樹脂粒子（F1）を得た。吸水性樹脂粒子（F1）をさらに目開き850μmのJIS標準篩及び目開き180μmのJIS標準篩で分級した。分級により、目開き850μmのJIS標準篩を通過し、かつ目開き180μmのJIS標準篩を通過しなかった画分である吸水性樹脂粒子（F2）を得た。

[0166] [表面架橋]

吸水性樹脂粒子（F2）25gに、エチレンカーボネート0.0783gと、プロピレングリコール0.125gと、イオン交換水0.5gとからなる表面架橋剤溶液を25℃で35分間混合して混合物を得た。その後、該混合物を200℃で35分間加熱処理することにより、表面架橋された吸水性樹脂粒子（F3）を得た。

[0167] 表面架橋された吸水性樹脂粒子（F3）を、目開き850μmのJIS標準篩及び目開き250μmのJIS標準篩で分級した。分級により、目開き850μmのJIS標準篩を通過し、かつ目開き250μmのJIS標準篩を通過しなかった画分である吸水性樹脂粒子（F4）を得た。

[0168] 吸水性樹脂粒子（F4）25gに対して、二酸化ケイ素（製品名アエロジル200、日本アエロジル製）0.075gを混合することにより、製造例6として造粒吸水性樹脂粒子（F5）を得た。混合は製造例1と同様に行った。吸水性樹脂粒子（F5）のCRCは37g/gであり、中位粒子径は413μmであった。

[0169] <造粒粒子群の粒度分布の測定>

造粒吸水性樹脂粒子の製造過程において、造粒により得られた造粒粒子群の全量、又は任意の量（30g～100g程度）をサンプリングしたものを、造粒粒子群の粒度分布測定用のサンプルとした。JIS規格の目開きがそれぞれ106mm、53mm、31.5mm、9.5mm、2.8mm、850 μ m、及び180 μ mの篩、並びに受け皿を上からこの順に設置し、目開き106mmの篩上に測定サンプルを投入した。振動強度を7に設定した電磁振動式ふるい振とう機オクタゴン200（endecotts社製）を用いて、上記篩及び受け皿を上下方向に10分間振動させて測定サンプルを10分間振とうすることにより測定サンプルを分級した。

[0170] 各篩上に残存した造粒粒子の合計量及び測定に供したサンプル量に基づき、式（1）、（2）、（3）より31.5mm以上の造粒粒子存在率、850 μ m以上の造粒粒子存在率及び9.5mm以上の造粒粒子存在率をそれぞれ算出した。結果を表1に示す。なお、測定サンプルは測定後に元の製造工程に戻して、吸水性樹脂粒子の製造に引き続き用いた。

式（1）：「31.5mm以上の造粒粒子存在率％」＝（目開き106mm、53mm、及び31.5mmの各篩上に残存した造粒粒子の合計量）／（測定に供したサンプル量）

式（2）：「850 μ m以上の造粒粒子存在率％」＝（目開き106mm、53mm、31.5mm、9.5mm、2.8mm、及び850 μ mの各篩上に残存した造粒粒子の合計量）／（測定に供したサンプル量）

式（3）：「9.5mm以上の造粒粒子存在率％」＝（目開き106mm、53mm、31.5mm、及び9.5mmの各篩上に残存した造粒粒子の合計量）／（測定に供したサンプル量）

[0171] ＜造粒粉碎後の粒子収率＞

造粒吸水性樹脂粒子の製造過程において、造粒、乾燥及び再粉碎を経た後であって、表面架橋前である粒子を回収し、目開き180 μ m及び850 μ mのJIS標準篩を用いて分級した。回収した全粒子のうち、目開き850 μ mの篩を通過し、かつ目開き180 μ mの篩を通過しない粒子の質量割合

を算出し、粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 以上 $850\ \mu\text{m}$ 未満の粒子の収率とした。結果を表 1 に示す。造粒及び再粉碎後における、粒子径 $180\ \mu\text{m}$ 以上 $850\ \mu\text{m}$ 未満の粒子の収率が高いほど、造粒強度が高いといえ好ましい。

[0172] [表1]

	造粒粒子群粒度分布			造粒粉碎後の収率		
	31.5mm 以上[%]	9.5mm 以上[%]	850 μm 以上[%]	180~850 μm 収率[%]	AAP [g/g]	Vortex [s]
製造例1	-	-	-	-	27	87
製造例2	90	90	90	59	25	49
製造例3	75	85	87	52	22	46
製造例4	21	61	79	37	21	44
製造例5	-	-	-	-	23	81
製造例6	76	87	89	55	11	46

[0173] <中位粒子径>

吸水性樹脂粒子及び粒子状吸水性樹脂組成物の中位粒子径は下記手順により測定した。JIS標準篩を上から、目開き $600\ \mu\text{m}$ の篩、目開き $500\ \mu\text{m}$ の篩、目開き $425\ \mu\text{m}$ の篩、目開き $300\ \mu\text{m}$ の篩、目開き $250\ \mu\text{m}$ の篩、目開き $180\ \mu\text{m}$ の篩、目開き $150\ \mu\text{m}$ の篩及び受け皿の順に組み合わせた。組み合わせた最上の篩に、粒子 $50\ \text{g}$ を入れ、ロータップ式振とう器（株式会社飯田製作所製）を用いて JIS Z 8815（1994）に準じて分級した。分級後、各篩上に残った粒子の質量を全量に対する質量百分率として算出し粒度分布を求めた。この粒度分布に関して粒子径の大きい方から順に篩上を積算することにより、篩の目開きと篩上に残った粒子の質量百分率の積算値との関係に対数確率紙にプロットした。確率紙上のプロットを直線で結ぶことにより、積算質量百分率 $50\ \text{質量}\%$ に相当する粒子径を中位粒子径として得た。

[0174] <CRC>

EDANA法（NWSP 241.0. R2（15）、page. 769～778）を参考に、吸水性樹脂粒子及び粒子状吸水性樹脂組成物のCRCを下記の手順で測定した。測定は、温度 $25\ ^\circ\text{C} \pm 2\ ^\circ\text{C}$ 、湿度 $50\ \% \pm 10\ \%$

の環境下で行った。

[0175] 60 mm × 170 mmの大きさの不織布（製品名：ヒートパックMWA-18、日本製紙パピリア株式会社製）を長手方向に半分に折ることで60 mm × 85 mmの大きさに調整した。長手方向に延びる両辺のそれぞれにおいて不織布同士をヒートシールで圧着することにより60 mm × 85 mmの不織布バッグを作製した（幅5 mmの圧着部を長手方向に沿って両辺に形成した）。不織布バッグの内部に測定対象粒子を0.2 g精秤し収容した。その後、短手方向に延びる残りの一辺をヒートシールで圧着することにより不織布バッグを閉じた。

[0176] 不織布バッグが折り重ならない状態で、ステンレス製バット（240 mm × 320 mm × 45 mm）に収容された生理食塩水1000 g上に不織布バッグを浮かべることにより、不織布バッグの全体を完全に湿らせた。不織布バッグを生理食塩水に投入してから1分後にスパチュラにて不織布バッグを生理食塩水に浸漬することにより、ゲルが収容された不織布バッグを得た。

[0177] 不織布バッグを生理食塩水に投入してから30分（浮かべた時間1分、及び、浸漬時間29分の合計）後に生理食塩水の中から不織布バッグを取り出した。そして、遠心分離機（株式会社コクサン製、型番：H-122）に不織布バッグを入れた。遠心分離機における遠心力が250 Gに到達した後、3分間不織布バッグの脱水を行った。脱水後、ゲルの質量を含む不織布バッグの質量 M_a を秤量した。測定対象粒子を収容することなく不織布バッグに対して上述の操作と同様の操作を施し、不織布バッグの質量 M_b を測定した。下記式に基づきCRCを算出した。 M_c は、測定に用いた粒子の質量0.2 gの精秤値である。

$$CRC [g/g] = \{ (M_a - M_b) - M_c \} / M_c$$

[0178] <加圧下吸収倍率（AAP）>

図3に示す測定装置110を用いて、吸水性樹脂粒子及び粒子状吸水性樹脂組成物の2.07 kPa（0.3 psi）加圧下の吸収倍率（AAP）を測定した。測定は、温度25℃±2℃、湿度50%±10%の環境下で行った。

た。まず、 2.07 kPa の圧力になるように調整した重り112（断面：円形）、内径 60 mm のプラスチック製の円筒114、及び、円筒114の一端（底面）に配置された $400\text{ }\mu\text{m}$ メッシュ（目開き $38\text{ }\mu\text{m}$ ）の金網116を備える測定装置110を準備した。重り112は、円板部112aと、円板部112aに垂直な方向に円板部112aの中央から延びる棒状部112bと、棒状部112bに挿入される貫通孔を中央に有する円柱部112cと、を有している。重り112の円板部112aは、円筒114の内部において円筒114の長手方向に移動可能であるように円筒114の内径と略同等の径を有している。円柱部112cの径は円板部112aの径よりも小さい。円筒114の一端は、開放されているものの金網116によって遮蔽されており、円筒114の他端は、重り112が挿入できるように開放されている。円筒114の内部において金網116上に 0.90 g の測定対象粒子120を均一に散布した。そして、円筒114の内部に重り112を挿入して測定対象粒子120上に重り112を載せた後、測定装置110の全体の質量（測定装置110及び吸液前の測定対象粒子120の総質量） $W_a\text{ [g]}$ を測定した。

[0179] 直径 150 mm のステンレスシャーレ130の凹部における底面の中央に直径 90 mm 、厚さ 7 mm のガラスフィルター140（ISO 4793 P-250）を置いた後、水面がガラスフィルター140の上面と同じ高さになるように $0.90\text{ 質量\%}$ の塩化ナトリウム水溶液（ $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ）を加えた。ガラスフィルター140上に直径 90 mm の1枚のろ紙150（ADVANTEC東洋株式会社、製品名：（No. 3）、厚さ 0.23 mm 、保留粒子径 $5\text{ }\mu\text{m}$ ）を載せ、表面が全て濡れるようにし、かつ、過剰の液を除いた。そして、ろ紙150上に上述の測定装置110を載せ、測定対象粒子120に液を荷重下で吸収させた。1時間後、測定装置110を持ち上げ、測定装置110の全体の質量（測定装置110及び吸液後の測定対象粒子120の総質量） $W_b\text{ [g]}$ を測定した。

[0180] W_a 及び W_b から、下記式に基づき 2.07 kPa 加圧下の吸収倍率（A

A P) $[g/g]$ を算出した。結果を表 1 及び 3 に示す。

$$A A P [g/g] = (W b [g] - W a [g]) / 0.90 [g]$$

[0181] <V o r t e x 吸水速度>

吸水性樹脂粒子及び粒子状吸水性樹脂組成物の生理食塩水の吸水速度を V o r t e x 法に基づき下記手順で測定した。測定は、温度 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 、湿度 $50\% \pm 10\%$ の環境下で行った。まず、恒温水槽にて $25 \pm 0.2^{\circ}\text{C}$ の温度に調整した 0.9 質量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水） 50 ± 0.1 g を内容積 100 mL のビーカーに量りとった。次に、マグネチックスターラーバー（ $8\text{ mm } \phi \times 30\text{ mm}$ 、リング無し）を用いて回転数 600 rpm で攪拌することにより渦を発生させた。測定粒子 2.0 ± 0.002 g を塩化ナトリウム水溶液中に一度に添加した。測定粒子の添加後から、液面の渦が収束する時点までの時間 [秒] を測定し、当該時間を吸水性樹脂粒子又は粒子状吸水性樹脂組成物の吸水速度として得た。結果を表 1 及び 3 に示す。

[0182] <粒子状吸水性樹脂組成物>

（比較例 1）

製造例 1 の吸水性樹脂粒子（A 4）を単独で比較例 1 として用いた。

[0183] （比較例 2）

製造例 1 の吸水性樹脂粒子（A 4） 15 g 及び製造例 2 の吸水性樹脂粒子（B 5） 5 g を 100 mL のマヨネーズ瓶に投入した後、ペイントシェーカー（株式会社東洋精機製作所製）にて 30 分振盪することにより均一混合して、比較例 2 の粒子状吸水性樹脂組成物を得た。この粒子状吸水性樹脂組成物の C R C は 33 g/g であり、中位粒子径は $455\text{ }\mu\text{m}$ であった。

[0184] （比較例 3）

製造例 1 の吸水性樹脂粒子（A 4） 13 g 及び製造例 2 の吸水性樹脂粒子（B 5） 7 g を 100 mL のマヨネーズ瓶に投入した後、ペイントシェーカー（株式会社東洋精機製作所製）にて 30 分振盪することにより均一混合して、比較例 3 の粒子状吸水性樹脂組成物を得た。この粒子状吸水性樹脂組成

物のCRCは33 g / gであり、中位粒子径は450 μ mであった。

[0185] (比較例4)

製造例2の吸水性樹脂粒子(B5)を単独で比較例4として用いた。

[0186] (比較例5)

製造例3の吸水性樹脂粒子(B6)を単独で比較例5として用いた。

[0187] (比較例6)

製造例4の吸水性樹脂粒子(B7)を単独で比較例6として用いた。

[0188] (比較例7)

製造例5の吸水性樹脂粒子(D4)を単独で比較例7として用いた。

[0189] (比較例8)

製造例6の吸水性樹脂粒子(F5)を単独で比較例8として用いた。

[0190] (実施例1)

製造例1の吸水性樹脂粒子(A4)10g及び製造例2の吸水性樹脂粒子(B5)10gを100mLのマヨネーズ瓶に投入した後、ペイントシェーカー(株式会社東洋精機製作所製)にて30分振盪することにより均一混合して、実施例1の粒子状吸水性樹脂組成物を得た。この粒子状吸水性樹脂組成物のCRCは32 g / gであり、中位粒子径は443 μ mであった。

[0191] (実施例2)

製造例1の吸水性樹脂粒子(A4)5g及び製造例2の吸水性樹脂粒子(B5)15gを100mLのマヨネーズ瓶に投入した後、ペイントシェーカー(株式会社東洋精機製作所製)にて30分振盪することにより均一混合して、実施例2の粒子状吸水性樹脂組成物を得た。この粒子状吸水性樹脂組成物のCRCは32 g / gであり、中位粒子径は431 μ mであった。

[0192] (実施例3)

製造例1の吸水性樹脂粒子(A4)10g及び製造例4の吸水性樹脂粒子(B7)10gを100mLのマヨネーズ瓶に投入した後、ペイントシェーカー(株式会社東洋精機製作所製)にて30分振盪することにより均一混合して、実施例3の粒子状吸水性樹脂組成物を得た。この粒子状吸水性樹脂組

成物のCRCは33 g／gであり、中位粒子径は467 μ mであった。

[0193] (実施例4)

製造例5の吸水性樹脂粒子(D4)10g及び製造例6の吸水性樹脂粒子(F5)10gを100mLのマヨネーズ瓶に投入した後、ペイントシェーカー(株式会社東洋精機製作所製)にて30分振盪することにより均一混合して、実施例4の粒子状吸水性樹脂組成物を得た。この粒子状吸水性樹脂組成物のCRCは36 g／gであり、中位粒子径は459 μ mであった。

[0194] [表2]

	製造例1 [g]	製造例2 [g]	製造例3 [g]	製造例4 [g]	製造例5 [g]	製造例6 [g]	合計 [g]	造粒品割合 [%]
比較例1	20.0	—	—	—	—	—	20.0	0.0
比較例2	15.0	5.0	—	—	—	—	20.0	25.0
比較例3	13.0	7.0	—	—	—	—	20.0	35.0
比較例4	—	20.0	—	—	—	—	20.0	100.0
比較例5	—	—	20.0	—	—	—	20.0	100.0
比較例6	—	—	—	20.0	—	—	20.0	100.0
比較例7	—	—	—	—	20.0	—	20.0	100.0
比較例8	—	—	—	—	—	20.0	20.0	100.0
実施例1	10.0	10.0	—	—	—	—	20.0	50.0
実施例2	5.0	15.0	—	—	—	—	20.0	75.0
実施例3	10.0	—	—	10.0	—	—	20.0	50.0
実施例4	—	—	—	—	10.0	10.0	20.0	50.0

[0195] <2. 07 kPa 荷重下での生理食塩水吸水量(AUL)の測定>

吸水性樹脂粒子及び粒子状吸水性樹脂組成物の荷重下の生理食塩水の吸水量(室温、25℃±2℃)を、図4に示す測定装置Yを用いて測定した。測定は、温度25℃±2℃、湿度50%±10%の環境下で行った。測定装置Yは、ビュレット部61、導管62、測定台63、及び、測定台63上に置かれた測定部64から構成される。ビュレット部61は、鉛直方向に伸びるビュレット61aと、ビュレット61aの上端に配置されたゴム栓61bと、ビュレット61aの下端に配置されたコック61cと、コック61cの近傍において一端がビュレット61a内に伸びる空気導入管61dと、空気導入管61dの他端側に配置されたコック61eとを有している。導管62は

、ビュレット部 6 1 と測定台 6 3 との間に取り付けられている。導管 6 2 の内径は 6 mm である。測定台 6 3 の中央部には、直径 2 mm の穴があいており、導管 6 2 が連結されている。測定部 6 4 は、円筒 6 4 a（アクリル樹脂製）と、円筒 6 4 a の底部に接着されたナイロンメッシュ 6 4 b と、重り 6 4 c とを有している。円筒 6 4 a の内径は 20 mm である。ナイロンメッシュ 6 4 b の目開きは $75\ \mu\text{m}$ （200 メッシュ）である。そして、測定時にはナイロンメッシュ 6 4 b 上に測定対象粒子 6 5 が均一に撒布される。重り 6 4 c の直径は 19 mm であり、重り 6 4 c の質量は 59.8 g である。重り 6 4 c は、測定対象粒子 6 5 上に置かれ、測定対象粒子 6 5 に対して 2.07 kPa の荷重を加えることができる。

[0196] 測定装置 Y の円筒 6 4 a の中に 0.100 g の測定対象粒子 6 5 を入れた後、重り 6 4 c を載せて測定を開始した。測定対象粒子 6 5 が吸水した生理食塩水と同容積の空気が、空気導入管より、速やかにかつスムーズにビュレット 6 1 a の内部に供給されるため、ビュレット 6 1 a の内部の生理食塩水の水位の減量が、測定対象粒子 6 5 が吸水した生理食塩水量となる。ビュレット 6 1 a の目盛は、上から下方向に 0 mL から 0.5 mL 刻みで刻印されている。生理食塩水の水位として、吸水開始前のビュレット 6 1 a の目盛り V_a と、吸水開始から 3 分後及び 15 分後のビュレット 6 1 a の目盛り V_b とをそれぞれ読み取り、下記式より荷重下吸水量の 3 分値及び 15 分値を算出した。結果を表 3 に示す。

$$\text{荷重下の吸水量} [\text{mL} / \text{g}] = (V_b - V_a) / 0.1$$

[0197] また、以下の式により荷重下吸水量の 15 分値に対する 3 分値の割合を算出した。結果を表 3 に示す。

$$15\text{分値に対する}3\text{分値の割合}(\%) = (\text{荷重下生理食塩水吸水量の}3\text{分値} / \text{荷重下生理食塩水吸水量の}15\text{分値}) \times 100$$

[0198]

[表3]

	AAP [g/g]	Vortex [g/g]	AUL3分値 [ml/g]	AUL15分値 [ml/g]	(AUL3分値/ AUL15分値)×100
比較例1	27	87	15	28	53.8
比較例2	26	72	17	27	63.0
比較例3	27	67	18	26	66.3
比較例4	25	49	20	27	74.0
比較例5	22	46	18	25	72.0
比較例6	21	44	15	23	67.0
比較例7	23	81	13	23	55.3
比較例8	11	46	9	10	89.6
実施例1	26	60	18	26	69.1
実施例2	26	53	19	25	72.8
実施例3	24	59	15	25	59.7
実施例4	17	58	11	16	65.4

[0199] <短時間加圧下吸収時間の評価>

気流型混合装置（有限会社オーテック社製、パッドフォーマー）を用いて、実施例又は比較例の粒子状吸水性樹脂組成物 8 g 及び粉碎パルプ 8 g を空気抄造によって均一混合することにより、40 cm×12 cmの大きさのシート状の吸収体を作製した。次に、シート状の吸収体と同じ大きさを有する坪量 16 g/m²の2枚のティッシュペーパーで吸収体の上下を挟んだ状態で全体に141 kPaの荷重を30秒間加えてプレスすることにより積層体を得た。さらに、吸収体と同じ大きさを有する坪量 22 g/m²のポリエチレン-ポリプロピレン製のエアスルー型多孔質液体透過性シートを積層体の上面に配置し、両端をカットして30 cm×10 cmの大きさにすることにより吸収性物品を作製した。

[0200] 短時間加圧下吸収時間は、図5に概略を示す方法で測定した。温度 25 ± 2℃、湿度 50% ± 10%の室内において、水平の台の上に吸収性物品を配置した。次に、該吸収性物品の主面の中心部に、シリンダー 71、アクリル板 75を備える測定治具を置いた。シリンダー 71は、内径 4 cmかつ外径 5 cmであり、高さが 18 cmである。シリンダー 71は、底面に、目開き

2 mmのメッシュ73を有する。アクリル板75は、30 cm×10 cmの大きさであり、中央に径5 cmの穴を有する。アクリル板75の該穴には、シリンダー71が設置されている。続いて、測定治具の両端に、それぞれ10 cm×10 cm、重さ2492.25 gの重り77を2つ載せることで、30 cm×10 cmの吸収性物品全体に2.07 kPa (0.3 psi)の荷重をかけた。

[0201] 少量の青色1号で着色して25±1℃に調整した30 mLの生理食塩水をシリンダー71内に一度に投入した。ストップウォッチを用いて、投入から生理食塩水がシリンダー71内から完全に消失するまでの時間を測定し、当該時間を吸収時間（単位：秒）として得た。この操作を3分間隔で更に2回（計3回）行い、吸収時間の合計値を短時間加圧下吸収時間（単位：秒）として得た。短時間吸収時間は短い方が好ましい。結果を表4に示す。

[0202] [表4]

	短時間加圧下吸収時間			
	1st [s]	2nd [s]	3rd [s]	合計 [s]
比較例1	15	136	296	447
比較例2	17	152	270	439
比較例3	17	154	272	443
比較例4	16	150	255	421
比較例5	16	149	312	477
比較例6	16	168	268	452
比較例7	16	133	295	444
比較例8	20	142	307	469
実施例1	17	145	243	405
実施例2	16	146	249	411
実施例3	13	156	249	418
実施例4	14	142	263	419

[0203] 実施例で得られた粒子状吸水性樹脂組成物を用いた吸収性物品は、加圧下での吸収時間が短く、高い吸収性能を有することが示された。

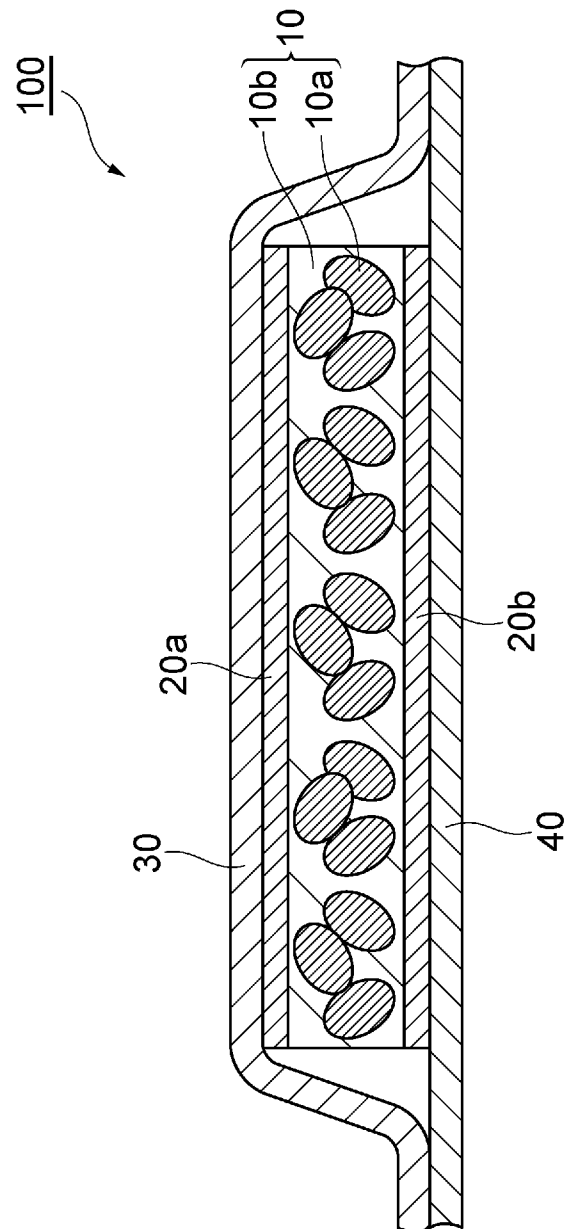
符号の説明

[0204] 10…吸収体、10a…粒子状吸水性樹脂組成物、10b…繊維層、20a, 20b…コアラップ、30…液体透過性トップシート、40…液体不透過性バックシート、61…ビュレット部、61a…ビュレット、61b…ゴム栓、61c…コック、61d…空気導入管、61e…コック、62…導管、63…測定台、64…測定部、64a…円筒、64b…ナイロンメッシュ、64c…重り、65…測定対象粒子、71…シリンダー、73…メッシュ、75…アクリル板、77, 112…重り、100…吸収性物品、110…測定装置、112a…円板部、112b…棒状部、112c…円柱部、114…円筒、116…金網、120…測定対象粒子、130…ステンレスシャーレ、140…ガラスフィルター、150…ろ紙、200…攪拌翼、200a…軸、200b…平板部、S…スリット。

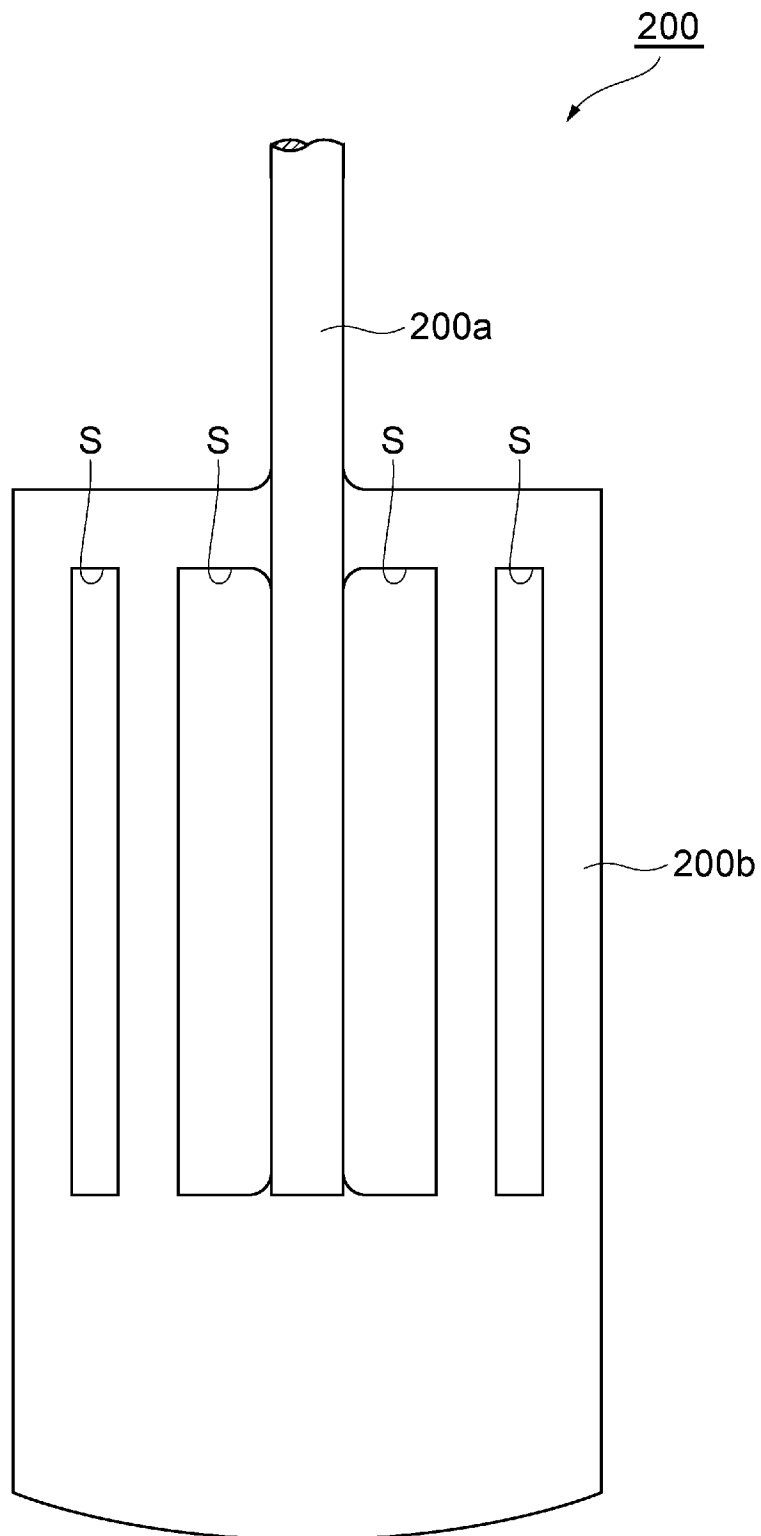
請求の範囲

- [請求項1] エチレン性不飽和単量体を含む単量体を重合して含水ゲル状重合体を得ることと、
前記含水ゲル状重合体を粒子化して粒子径 $180\mu\text{m}$ 未満の微粉を含む粒子群を得ることと、
前記粒子群を造粒して造粒粒子を含む造粒粒子群を得ることと、
前記造粒粒子群を再度粒子化して重合体粒子を得ることと、を含む方法によって、造粒工程を経て得られる重合体粒子を含む吸水性樹脂粒子を得ること、及び
前記造粒工程を得て得られる重合体粒子を含む吸水性樹脂粒子と、造粒工程を経ずに得られる重合体粒子を含む吸水性樹脂粒子とを混合することにより、粒子状吸水性樹脂組成物を得ることを含み、
再粒子化前の前記造粒粒子群のうち、目開き $850\mu\text{m}$ の J I S 標準篩を通過しない造粒粒子の存在率が 70 質量%以上であり、
前記造粒工程を経て得られる吸水性樹脂粒子の混合割合が、粒子状吸水性樹脂組成物の全量に対して 40～80 質量%である、粒子状吸水性樹脂組成物の製造方法。
- [請求項2] 再粒子化前の前記造粒粒子群のうち、目開き 31.5mm の J I S 標準篩を通過しない造粒粒子の存在率が 5 質量%以上である、請求項 1 に記載の方法。
- [請求項3] 請求項 1 又は 2 に記載の方法により粒子状吸水性樹脂組成物を得ることと、
前記粒子状吸水性樹脂組成物を含む吸収体を得ることと、を含む、吸収体の製造方法。
- [請求項4] 請求項 3 に記載の方法により、吸収体を得ることと、
前記吸収体を液体不透過性シート及び液体透過性シートの間に配置することと、を含む、吸収性物品の製造方法。

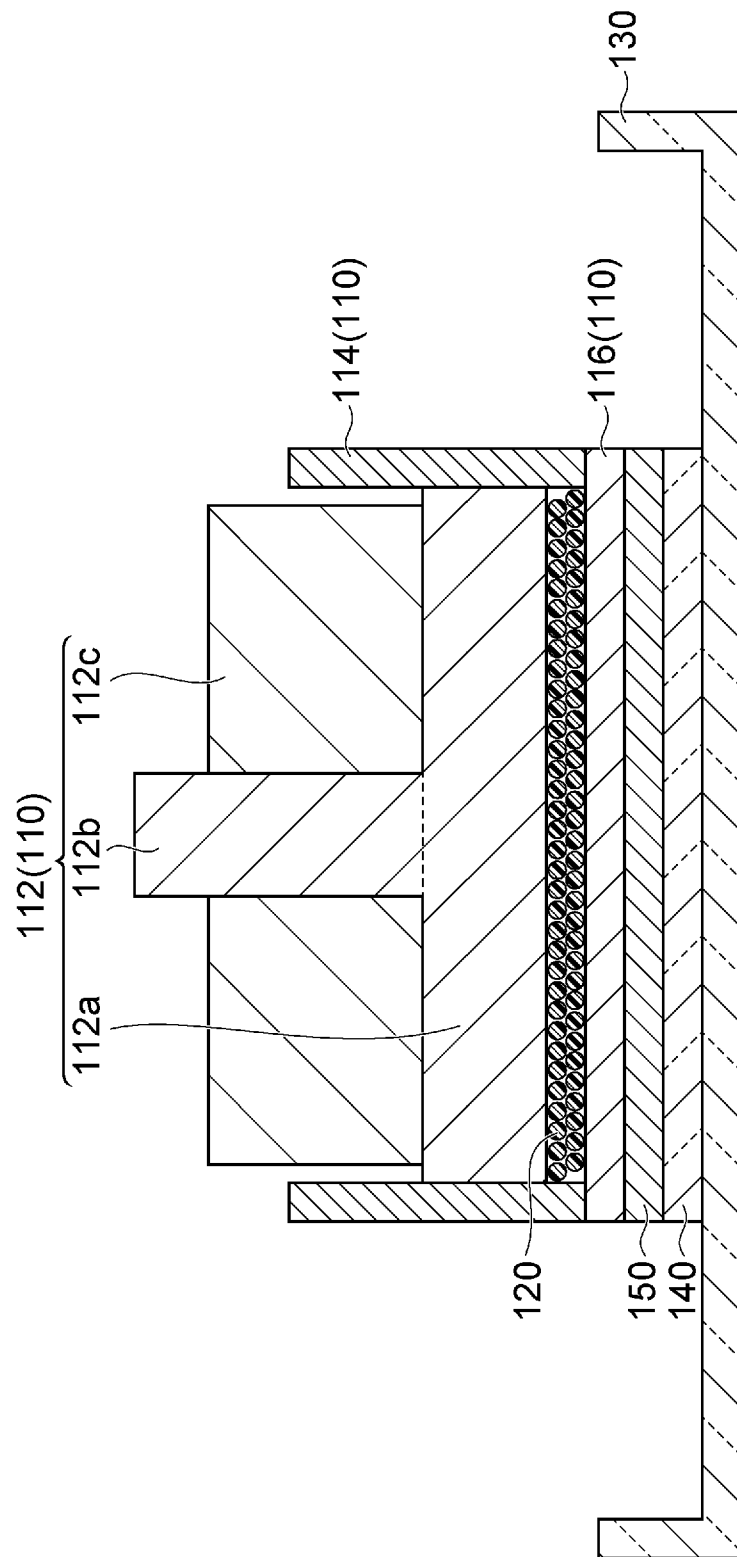
[図1]



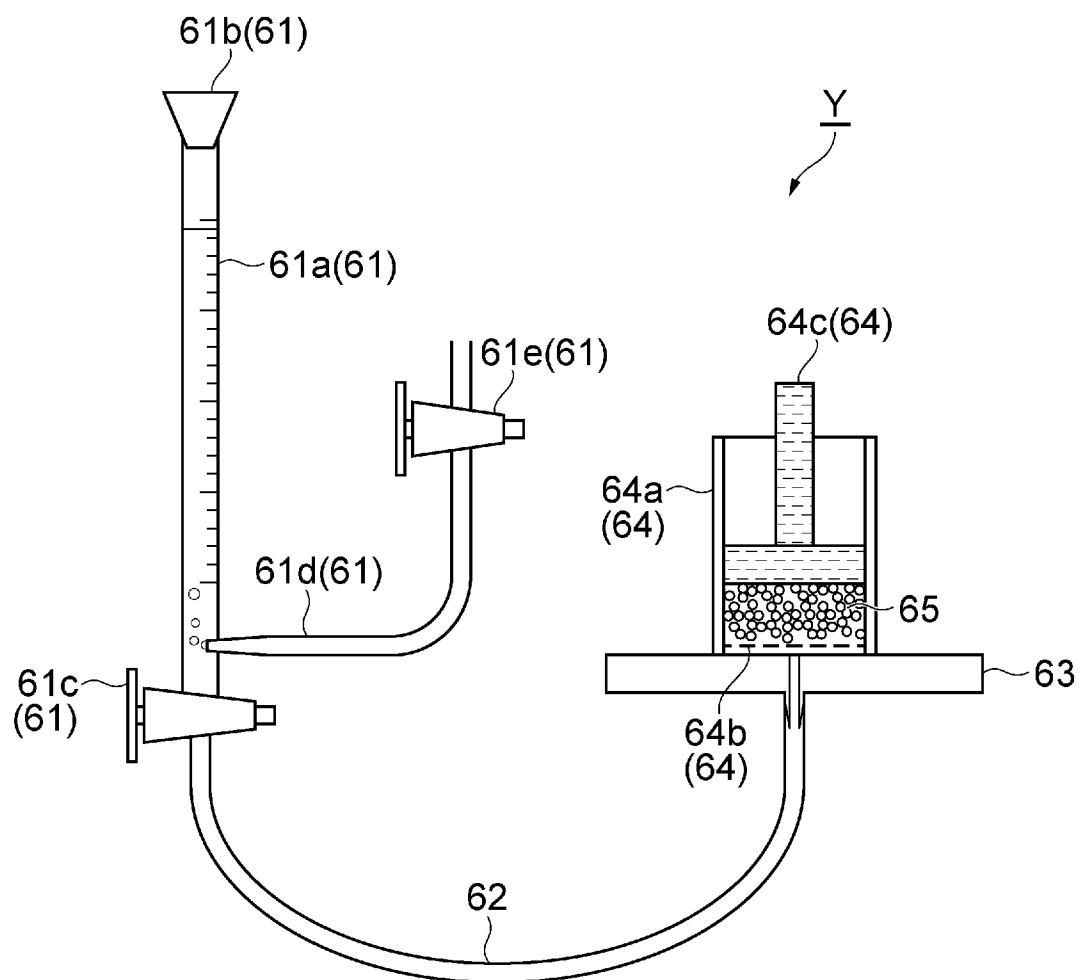
[図2]



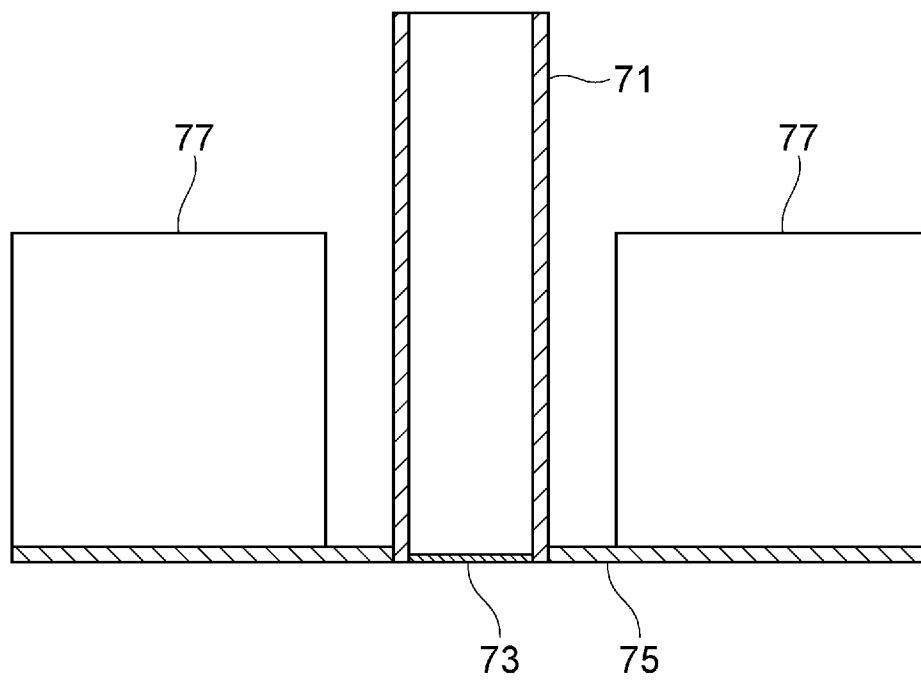
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/010818

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 3/12 (2006.01)i; A61F 13/15 (2006.01)i; A61F 13/53 (2006.01)i

FI: C08J3/12 A CEY; A61F13/15 320; A61F13/53 300

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; C08F; B01J20/00-20/28, 20/30-20/34; A61F13/15, 13/53

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

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021

Registered utility model specifications of Japan 1996-2021

Published registered utility model applications of Japan 1994-2021

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 11-140194 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 25 May 1999 (1999-05-25) claims, paragraphs [0001], [0017], [0034], [0036], [0044], [0045], [0053], [0056]-[0058], [0066], [0068], examples	1-4
A	JP 11-106514 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 20 April 1999 (1999-04-20) entire text	1-4
A	JP 2005-15787 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 20 January 2005 (2005-01-20) entire text	1-4
A	JP 2013-34942 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 21 February 2013 (2013-02-21) entire text	1-4
A	JP 2016-529368 A (LG CHEM, LTD.) 23 September 2016 (2016-09-23) entire text	1-4
A	WO 96/13542 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 09 May 1996 (1996-05-09) entire text	1-4



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

"I" 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

20 May 2021 (20.05.2021)

Date of mailing of the international search report

01 June 2021 (01.06.2021)

Name and mailing address of the ISA/

Japan Patent Office

3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,

Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application no.

PCT/JP2021/010818

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 11-140194 A	25 May 1999	US 2003/0008946 A1 claims, paragraphs [0002], [0066], [0069], [0081]- [0084], [0095], [0098]-[0101], [0114], [0117], examples EP 885917 A2	
JP 11-106514 A	20 Apr. 1999	US 2003/0008946 A1 EP 885917 A2	
JP 2005-15787 A	20 Jan. 2005	US 2004/0249120 A1 DE 102004026787 A CN 1636629 A	
JP 2013-34942 A	21 Feb. 2013	(Family: none)	
JP 2016-529368 A	23 Sep. 2016	US 2016/0175813 A1 WO 2015/030367 A1 EP 3015479 A1 KR 10-2015-0024767 A CN 105492466 A	
WO 96/13542 A1	09 May 1996	JP 2004-2891 A US 6133193 A EP 789047 A1 KR 10-1997-0707217 A CN 1171129 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/12(2006.01)i; A61F 13/15(2006.01)i; A61F 13/53(2006.01)i FI: C08J3/12 A CEY; A61F13/15 320; A61F13/53 300		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） C08J3/00-3/28; C08F; B01J20/00-20/28, 20/30-20/34; A61F13/15, 13/53 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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 11-140194 A（株式会社日本触媒）25.05.1999（1999-05-25） 特許請求の範囲、[0001]、[0017]、[0034]、[0036]、[0044]、 [0045]、[0053]、[0056]～[0058]、[0066]、[0068]、実施例	1-4
A	JP 11-106514 A（株式会社日本触媒）20.04.1999（1999-04-20） 全文	1-4
A	JP 2005-15787 A（株式会社日本触媒）20.01.2005（2005-01-20） 全文	1-4
A	JP 2013-34942 A（株式会社日本触媒）21.02.2013（2013-02-21） 全文	1-4
A	JP 2016-529368 A（エルジー・ケム・リミテッド）23.09.2016（2016-09-23） 全文	1-4
A	WO 96/13542 A1（株式会社日本触媒）09.05.1996（1996-05-09） 全文	1-4
☐ 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の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.05.2021		国際調査報告の発送日 01.06.2021
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 芦原 ゆりか 4F 9161 電話番号 03-3581-1101 内線 3430

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/010818

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	11-140194	A	25.05.1999	US	2003/0008946	A1	
				クレーム, [0002], [0066], [0069], [0081]－ [0084], [0095], [0098]－ [0101], [0114], [0117], 実施例			
				EP	885917	A2	
JP	11-106514	A	20.04.1999	US	2003/0008946	A1	
				EP	885917	A2	
JP	2005-15787	A	20.01.2005	US	2004/0249120	A1	
				DE	102004026787	A	
				CN	1636629	A	
JP	2013-34942	A	21.02.2013	(ファミリーなし)			
JP	2016-529368	A	23.09.2016	US	2016/0175813	A1	
				WO	2015/030367	A1	
				EP	3015479	A1	
				KR	10-2015-0024767	A	
				CN	105492466	A	
WO	96/13542	A1	09.05.1996	JP	2004-2891	A	
				US	6133193	A	
				EP	789047	A1	
				KR	10-1997-0707217	A	
				CN	1171129	A	