

(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
2010年9月10日(10.09.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/100936 A1

(51) 国際特許分類:

C08J 3/12 (2006.01) B29B 7/94 (2006.01)
B29B 7/36 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2010/001521

(22) 国際出願日:

2010年3月4日(04.03.2010)

(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 2009-050381 2009年3月4日(04.03.2009) JP
特願 2009-197091 2009年8月27日(27.08.2009) JP
特願 2010-022690 2010年2月4日(04.02.2010) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 角永憲資(KADONAGA, Kenji). 竜田賢治(TADA, Kenji). 笹部昌純(SASABE, Masazumi). 加藤誠司(KATO, Seiji).

(74) 代理人: 特許業務法人原謙三国际特許事務所(HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE-

MARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋2丁目北2番6号 大和南森町ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

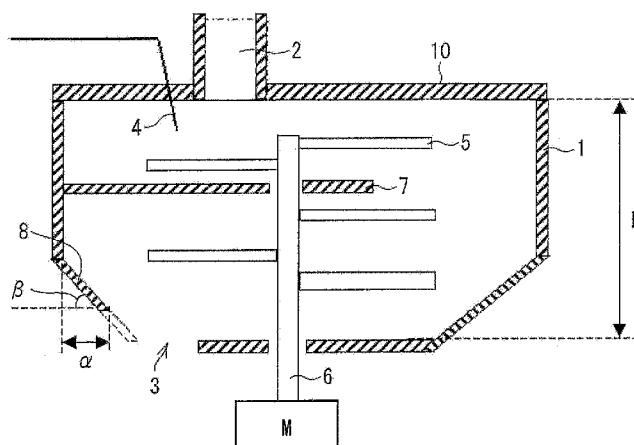
— 国際調査報告(条約第21条(3))

[続葉有]

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING WATER-ABSORBING RESIN

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂の製造方法

[図1]



(57) Abstract: A process for producing a water-absorbing resin having a crosslinked surface, the process comprising, in the following order, a step in which a surface-crosslinking agent and water are added to a polyacrylate-based water-absorbing resin in a mixer and a step in which the water-absorbing resin mixture taken out of the mixer is reacted with the surface-crosslinking agent in a reactor by heating or irradiation with actinic energy rays, wherein some or all of the water to be added within the mixer is added in the form of water vapor. By using the process, a water-absorbing resin having a crosslinked surface and having excellent material properties can be efficiently obtained at low cost with high productivity.

(57) 要約:

[続葉有]



本発明は、ポリアクリル酸塩系吸水性樹脂に表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程、混合機から取り出した吸水性樹脂混合物を反応機中で加熱または活性エネルギー線照射で表面架橋剤と反応させる工程を順次含む、表面架橋された吸水性樹脂の製造方法であって、混合機中での水の添加の一部または全部を水蒸気で添加する製造方法である。これにより、物性に優れた、表面架橋された吸水性樹脂を、低コストで高い生産性を確保しながら効率的に得ることができる吸水性樹脂の製造方法を提供することができる。

明 細 書

発明の名称：吸水性樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、物性に優れた吸水性樹脂であって、低コストで高い生産性を確保しながら効率的に得ることができる吸水性樹脂の製造方法に関するものである。より詳しくは、粒子状吸水性樹脂と添加剤との混合の際、特定構造の混合装置を使用し、および／または特定の条件で混合する吸水性樹脂の改質および製造方法に関するものである。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂は、自重の数倍から数百倍という多量の水溶液を吸収する性質から紙オムツや生理用ナプキン、成人用失禁製品等の衛生材料、土壤用保水剤等の各種用途に幅広く利用され、大量に生産および消費されている。このような吸水性樹脂（高吸水性樹脂、吸水性ポリマーとも呼ばれる）は、例えば、日本工業規格（J I S）K 7223-1996に記載されており、また、市販の多くの参考図書でも紹介されており、既に公知である。

[0003] 近年、特に紙オムツや生理用ナプキン、成人用失禁製品等の衛生用品用途では、製品の薄型化のために吸水性樹脂の使用量を増やし、パルプ纖維の使用量を減らす傾向にある。これにより、吸収体内において従来パルプが行ってきた液体の通液性や拡散性といった機能を吸水性樹脂が担う必要が生じる。そのような機能の優劣を評価する公知の指標として、吸水性樹脂の加圧下の吸水倍率や通液性が提唱されており、その値の大きいものが望まれている。一方で、この薄型化の傾向は衛生用品1枚当りの吸水性樹脂の使用量増加につながり、従って、低コストの吸水性樹脂に対する要望が高まる。

[0004] 一般に、吸水性樹脂は、親水性単量体および架橋剤を含む水溶液を重合することにより得られる含水ゲル状重合体を乾燥し、表面処理を行うことで製造される。上記親水性単量体としては、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸（塩）がよく知られている。この単量体を重合して得られた含水ゲル状重合体

は、塊状または含水ゲル粒子の凝集体として得られ、通常は、ニーダーやミートチョッパー等の粉碎機を用いて、1～10mm程度の粒径に粗粉碎（粗解碎）される。そして、この粗粉碎（粗解碎）された含水ゲルは、固体分量95重量%程度まで乾燥される。

[0005] 乾燥後の粉碎工程では、粉碎機で重量平均粒子径の値が150μm以上850μm以下となるように粉碎され、粒子状吸水性樹脂が得られる。このとき、目的とする粒子径（粒径）範囲以外の粒子も含まれている。そこで、この乾燥後の粉碎物を分級機で篩分けして、目的とする粒径範囲の大きさの粒子状吸水性樹脂を調整する。用途によっての違いはあるが、衛生用品に用いられる粒子状吸水性樹脂としては、通常、150μm以上850μm未満の範囲にある粒径のものが好ましく用いられる。

[0006] 上記粒子状吸水性樹脂は、表面処理工程を経て、衛剤（衛生用品）向け等に望ましい加圧下の吸水倍率や通液性等の物性を得る。表面処理工程とは、通常、上記粒子状吸水性樹脂と表面架橋剤あるいは重合性単量体を光や熱で反応させることにより、粒子状吸水性樹脂の表面近傍に高架橋層を設ける工程（表面架橋工程）、または、上記粒子状吸水性樹脂に、通液性向上剤、消臭剤、着色防止剤、抗菌剤、ブロッキング防止剤等の機能性を付与する添加剤（表面処理剤）を添加して、粒子状吸水性樹脂の表面近傍に添加剤層を設ける工程（添加工程）をいう。

[0007] なお、ポリ（メタ）アクリル酸塩を主成分とする吸水性樹脂の表面架橋においては、表面架橋剤はカルボキシル基と反応可能な官能基を持つ架橋剤、または重合性単量体を含んでいる。

[0008] これまで検討されてきた表面架橋技術は、例えば、表面架橋剤の併用についての技術（特許文献1）、吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する装置についての技術（特許文献2）、吸水性樹脂と表面架橋剤とを反応させるための加熱装置についての技術（特許文献3）、吸水性樹脂と表面架橋剤とを反応させるための加熱温度の昇温制御についての技術（特許文献4）、高含水率の吸水性樹脂の表面架橋処理についての技術（特許文献5）等が挙げられる

。また、通常の表面架橋と異なり、表面架橋剤を使用せずに、熱を加えることで吸水性樹脂の改質を行う技術（特許文献6、7）も知られている。

- [0009] また、各種表面架橋剤も提案されており、オキサゾリン化合物（特許文献8）、ビニルエーテル化合物（特許文献9）、エポキシ化合物（特許文献10）、オキセタン化合物（特許文献11）、多価アルコール化合物（特許文献12）、ポリアミドポリアミンーエピハロ付加物（特許文献13、14）、ヒドロキシアクリルアミド化合物（特許文献15）、オキサゾリジノン化合物（特許文献16）、ビスまたはポリーオキサゾリジノン化合物（特許文献17）、2-オキソテトラヒドロー1,3-オキサゾリジン化合物（特許文献18）、アルキレンカーボネート化合物（特許文献19）等が知られている。
- [0010] また、単量体を重合して表面架橋する技術（特許文献20、21）や過硫酸塩等でラジカル架橋する技術（特許文献22）も知られている。なお、ラジカル架橋反応には吸水性樹脂中の水分の維持が必要であるから、特許文献21および22では、過熱水蒸気雰囲気下で加熱乾燥することが記載されている。
- [0011] さらに、表面架橋剤の混合に添加剤を併用する技術も提案され、添加剤としてアルミニウム塩等の水溶性カチオン（特許文献24、25）、アルカリ（特許文献26）、有機酸や無機酸（特許文献27）等が知られている。また、表面架橋剤の混合機に特定の混合機を使用する技術（特許文献27）も知られている。
- [0012] また、加熱工程において、表面架橋を2度行う技術（特許文献29）、加熱処理装置を複数用いる技術（特許文献30）、予め表面架橋前の吸水性樹脂を加熱しておく技術（特許文献31、32）も提案されている。さらに、上記特許文献20および21以外にも、カルボキシルとの反応性の表面架橋剤を混合した吸水性樹脂の加熱工程において、加熱反応のために水蒸気を使用する技術（特許文献33、34）も提案されている。
- [0013] 粒子状吸水性樹脂と表面処理剤とを混合する技術については、混合機内に

おいて粒子状吸水性樹脂の動きを制御する方法がいくつか考案されている。例えば、攪拌羽根の起こす気流により混合槽を移動する粒子状吸水性樹脂の動きを制御する方法がある。

- [0014] 例えば、特許文献28には、攪拌羽根の向きにより、混合槽中を粒子状吸水性樹脂が排出口へ向かって移動する速度を、粒子状吸水性樹脂の分散過程と混合過程で変化させることが記載されている。
- [0015] また特許文献35では混合機中において、排出口側へ向かって移動する粒子状吸水性樹脂と、それとは逆向きに投入口側へ移動する粒子状吸水性樹脂との割合を、攪拌羽根により調整して、混合性を高めていることが記載されている。さらに表面処理剤の付着した粒子状吸水性樹脂は凝集して混合性を悪くするため、混合過程において粒子状吸水性樹脂が凝集しないように、粒子状吸水性樹脂に十分な運動エネルギーを持たせることが特許文献35に記載されている。
- [0016] また、上記特許文献35には、粒子状吸水性樹脂と添加剤との混合に用いられる混合機として、パターソン・ケリー（Patterson-Kelly）ミキサー、DRAIS乱流ミキサー、レディゲ（Lodige）ミキサー、ルベルク（Ruberg）ミキサー、スクリューミキサー、パンミキサー、流動床ミキサー、MTIミキサー、Schugミキサーなどの装置が記載されている。
- [0017] さらに、粒子状吸水性樹脂が付着することを防ぎ、混合性を高めるために、混合機の内壁に撥水性の基材を用いる技術が特許文献2に記載されている。また、特許文献2では粒子状吸水性樹脂と表面架橋剤との混合に用いる混合機としてヘンシェルミキサー（三井三池機械株式会社製）、ニュースピードミキサー（岡田精工株式会社製）、ヘビーデューティーマトリックス（奈良機械製作所株式会社製）、タービュライザーおよびサンドターポ（共にホソカワミクロン株式会社製）などが記載されている。
- [0018] 混合槽内の粒子状吸水性樹脂の動きを制御する別の方法として、横型混合機、すなわち攪拌羽根の回転軸が水平方向である混合機に、高さが回転円周

直径の 50 %以下の堰を、出口付近や攪拌羽根間に設置することにより、混合槽内の滞留時間が制御できること、およびショートパスを防ぐことができる事が特許文献 36 に記載されている。

[0019] 一方、一連の吸水性樹脂の生産過程で発生した、目的とする粒径範囲より小さな粒子状吸水性樹脂は微粉と呼ばれ、特に粒子径が $150 \mu\text{m}$ より小さい微粉は、オムツなどの吸收物品中で目詰まりすることによって通液性を低下させる要因となることから、衛剤（衛生用品）向けには使用が不適当である。

[0020] しかし、微粉を廃棄すると収率の低下や、廃棄コストの問題があるため、微粉は適宜回収され、再利用されることが知られている。例えば上記微粉をモノマー調製液に添加して再利用する方法（例えば、特許文献 37 参照。）や、上記微粉を重合時あるいは重合後のゲル状物に添加して混合し再使用する方法（例えば、特許文献 38 参照。）などが知られている。しかし、上記のように微粉をモノマー調製液やゲル状物に添加する方法は混合が難しいという問題を有している。

[0021] 他の微粉の回収方法として、微粉に添加剤として結着剤を加え、粒径が $150 \mu\text{m}$ 以上になるように微粉同士を結着して回収される方法（例えば、特許文献 39 参照。）が知られている。

[0022] 一般的に、微粉の結着剤としては、効率や安全性、製造コスト等の面から、水溶液または微粒子の水分散液などの結着剤が好適である。また、微粉と結着剤の混合性を増すために、結着剤として温水を用いるもの（特許文献 40）や水蒸気を用いるもの（特許文献 41）が知られている。上記の方法には微粉と結着剤の混合に高速攪拌型混合機、例えばタービュライザー（ホソカワミクロン社製）、レディゲミキサー（Lodige 社製）、およびモルタルミキサー（西日本試験機社製）が用いられると記載されている。また、特定の混合機を用いて微粉同士を結着させる方法（特許文献 42）も知られている。

先行技術文献

特許文献

[0023] 特許文献1：米国特許第5422405号明細書

特許文献2：日本国公開特許公報「特開平4-214734号公報」

特許文献3：日本国公開特許公報「特開2004-352941号公報」

特許文献4：米国特許第6514615号明細書

特許文献5：米国特許第6875511号明細書

特許文献6：米国特許第5206205号明細書

特許文献7：欧州特許第0603292号明細書

特許文献8：米国特許第6297319号明細書

特許文献9：米国特許第6372852号明細書

特許文献10：米国特許第6265488号明細書

特許文献11：米国特許第6809158号明細書

特許文献12：米国特許第4734478号明細書

特許文献13：米国特許第4755562号明細書

特許文献14：米国特許第4824901号明細書

特許文献15：米国特許第6239230号明細書

特許文献16：米国特許第6559239号明細書

特許文献17：米国特許第6472478号明細書

特許文献18：米国特許第6657015号明細書

特許文献19：米国特許第5672633号明細書

特許文献20：米国特許出願公開第2005/48221号明細書

特許文献21：日本国公開特許公報「特開平2-160814号公報」

特許文献22：米国特許第4783510号明細書

特許文献23：欧州特許第1824910号明細書

特許文献24：米国特許第6605673号明細書

特許文献25：米国特許第6620899号明細書

特許文献26：米国特許出願公開第2004/106745号明細書

特許文献27：米国特許第5610208号明細書

- 特許文献28：米国特許第6071976号明細書
- 特許文献29：米国特許第5672633号明細書
- 特許文献30：米国特許出願公開第2007/0149760号明細書
- 特許文献31：日本国公開特許公報「特開平7-242709号公報」
- 特許文献32：日本国公開特許公報「特開平7-224204号公報」
- 特許文献33：日本国公開特許公報「特開平1-113406号公報」
- 特許文献34：日本国公開特許公報「特開平1-297430号公報」
- 特許文献35：国際公開公報第2004/037900号パンフレット
- 特許文献36：日本国公開特許公報「特開2004-352940号公報」
- 特許文献37：日本国公開特許公報「特開平04-227705号公報」
- 特許文献38：日本国公開特許公報「特開平03-152104号公報」
- 特許文献39：日本国公開特許公報「特開2000-189794号公報」
- 特許文献40：米国特許第6458921号明細書
- 特許文献41：日本国公開特許公報「特開2005-054151号公報」
- 特許文献42：米国特許第6133193号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0024] しかしながら、上記多くの表面架橋剤（特許文献8～19）やその併用（特許文献1）、その混合装置（特許文献2、28）、表面架橋の助剤（特許文献24～27）、その加熱処理方法（特許文献3、4、29～34）等、多くの技術が提供されているにもかかわらず、これらの表面架橋技術だけでは、ユーザーからの、吸水性樹脂の加圧下吸収倍率や通液性等の物性に対する、高まる要求に対応していくのが困難であった。また、表面架橋剤の変更や新たな助剤の使用に伴って、コストアップ、安全性低下、他の物性低下（例えば、吸水性樹脂の色調悪化）等が見られる場合もあった。
- [0025] さらに、上記手法は、実験室レベルの小スケールやバッチ式（回分式）での製造では一定の効果を示すが、工業的スケール（例えば、単位時間あたり1t以上）の連続生産では小スケールほどの効果を示さないことがあった。

- [0026] また、上記のように粒子状吸水性樹脂と添加剤とを混合するために、多くの混合機、混合方法に関する技術も提案されている。しかし、これらの技術についても、ラボスケールでの混合では高物性の吸水性樹脂を作ることができても、吸水性樹脂を大量生産するために、 $1 \text{ t} / \text{hr}$ を越えるような大きな処理量で連続混合を行うと、付着の発生や、混合性の悪化による物性の低下が度々見られる。
- [0027] このような現象は上記の混合槽内の粒子状吸水性樹脂の動きを制御する技術にもかかわらず、混合ムラが起こっていると解される。上記の混合機を回転軸方向に長くすれば、一般にはショートパスを低減させることができる。しかし、混合槽内の粒子状吸水性樹脂の動きを制御するためにより多くの攪拌羽根を設置しなければならず、付着しやすい突起物を増やすことになる。
- [0028] さらに、不要に長時間滞留する吸水性樹脂が存在するため、物性の向上につながらないこともある。また、特許文献2のように、横型混合機では堰を増やしたり、堰を大きくしたりすれば、混合槽が閉塞しやすくなる。そのために、吸水性樹脂を大量生産するために混合機一台あたりの処理量を少なくして、混合機の数を増やすざるを得ず、機器コストが高くなり、ラインの枝分けによる工程の複雑化を招くことになる。
- [0029] 添加剤が表面架橋剤であるとき、均一な混合ができなければ、表面架橋層が粒子状吸水性樹脂の表面の一部しか形成されないために、吸水性樹脂の加圧下における吸収倍率や通液性などの物性が大きく損なわれてしまう。また、他の表面処理剤についても、効果を発揮するために使用量が増えたり、物性を損ねたりする。
- [0030] また、微粉は重量に対して表面積が大きく、特に均一混合するのが困難である。その結果、微粉と結着剤との混合においては、得られる結着物の結着力が弱く、崩れやすい。そこで、微粉全体に結着剤を行きわたらせるために、従来技術では結着剤としての水の添加量が多く、結着物の含水率が50重量%を超えており、乾燥に必要なエネルギーが大きくなることが問題であった。

[0031] 一方、特許文献40のように水蒸気のみを用いて結着する方法は、結着物の含水率を低くすることができますが、開示されている方法では、微粉が十分に結着するために長時間混合しており、連続的に運転するのは困難である。

[0032] 本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、物性に優れた、表面架橋された吸水性樹脂を、低成本で高い生産性を確保しながら効率的に得ることができる吸水性樹脂の製造方法、特に、吸水性樹脂と添加剤との混合方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0033] 本発明者らは各種検討を行った結果、上記課題を解決するために、本発明の吸水性樹脂の製造方法は、粒子状吸水性樹脂に、表面架橋剤および水を混合機中に添加する工程と、混合機から取り出した吸水性樹脂混合物を反応機中で加熱または活性エネルギー線照射で表面架橋剤と反応させる工程とを順次含む、表面架橋された吸水性樹脂粒子の製造方法であって、上記混合機中で添加する水の一部または全部を水蒸気で添加することを特徴とする。

[0034] 本願発明によれば、吸水性樹脂の表面架橋において、表面架橋剤の変更や新たな助剤を使用せずに、表面架橋後の吸水性樹脂の物性（例えば、加圧下吸水倍率（A A P）、通液性（S F C）等）を向上させることができる。また、従来、生産工程におけるスケールアップ時に物性低下を伴っていたが、本願発明によれば、連続生産やスケールアップ時でも物性の低下がほとんどない。

[0035] 本発明の他の目的、特徴、および優れた点は、以下に示す記載によって十分分かるであろう。また、本発明の利点は、添付図面を参照した次の説明によって明白になるであろう。

発明の効果

[0036] 本発明の吸水性樹脂の製造方法は、粒子状吸水性樹脂と添加剤とを均一に混合することにより、物性に優れた粒子状吸水性樹脂を、高い生産性を確保しながら効率的に得ることができる。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]本実施の形態に係る方法に用い得る混合機の一例の概略構成を示す断面図である。

[図2]本実施の形態に係る方法に用い得る混合機の別の一例の概略構成を示す断面図である。

[図3]本実施の形態に係る方法に用い得る混合機のさらに別の例の概略構成を示す断面図である。

[図4]実施例1～6、8～11および14～37、比較例3で用いた混合機の概略構成を示す断面図である。

[図5]実施例12および13、比較例6で用いた混合機の概略構成を示す断面図である。

[図6]比較例2、5および7で用いた横型混合機の概略構成を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0038] 以下、本発明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して実施し得るものである。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。なお、本明細書において、「質量」と「重量」とは同義であるものとする。

[0039] 本発明の実施形態について、以下に説明する。なお、用語の定義を〔1〕、代表的な吸水性樹脂の製造方法は下記〔2〕に示すが、本発明の特徴部分である表面処理を行う工程は〔2-6〕に示す。そのうち、表面架橋を行う工程は下記〔2-6-1〕に、通液性向上剤などの機能性を付与するための添加剤を添加する工程は〔2-6-2〕に、微粉同士を結着する工程は下記〔2-7〕に、それぞれ示す。これらの各工程はバッチ方式で行ってもよく、連続的に行ってもよいが、工業的には各行程は連結されて、全体として連続製造されることが好ましい。特に粒子状吸水性樹脂と添加剤との混合は連

続的に行われる。

[0040] [1] 用語の定義

(1-1) 「吸水性樹脂」

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、ERT 441. 2-02で規定するCRC（無加圧下吸水倍率）が通常5 [g/g] 以上であることをいい、また、「水不溶性」とは、ERT 470. 2-02で規定するEx t（水可溶分）が通常0～50重量%（特には20重量%以下）であることをいう。

[0041] 上記吸水性樹脂は、その用途に応じて適宜設計可能であり、特に限定されるものではないが、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。また、全量（100重量%）が重合体である形態に限定されず、上記性能を維持する範囲内において、添加剤等を含んでもよい。

[0042] (1-2) 「ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂」

本発明における「ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂」とは、繰り返し単位として、アクリル酸および／またはその塩（以下、アクリル酸（塩）と称する）を主成分とする吸水性樹脂を意味する。

[0043] 具体的には、重合に用いられる総単量体（架橋剤を除く）のうち、アクリル酸（塩）を通常30～100モル%、好ましくは50～100モル%を含む重合体をいい、好ましくは70～100モル%、より好ましくは90～100モル%、特に好ましくは実質100モル%を含む吸水性樹脂（水膨潤性・水不溶性架橋剤重合体）をいう。

[0044] (1-3) 「EDANA」および「ERT」

「EDANA」は、欧洲不織布工業会（European Disposables and Nonwovens Associations）の略称であり、「ERT」は、欧洲標準（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。なお、本発明においては、特に断りのない限り、ERT原本（公

知文献：2002年改定）に準拠して、吸水性樹脂等の物性を測定する。

[0045] (a) 「CRC」（ERT 441. 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」と称することもある）を意味する。具体的には、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液に対する30分間の自由膨潤後さらに遠心分離機で水切りした後の吸水倍率（単位：[g/g]）である。

[0046] (b) 「AAP」（ERT 442. 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、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液に対する1時間、2.06 kPaでの荷重下膨潤後の吸水倍率（単位：[g/g]）であるが、本発明においては、1時間、4.83 kPa荷重下での吸水倍率（単位：[g/g]）とした。

[0047] (c) 「Ext」（ERT 470. 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、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液200 gに対して、吸水性樹脂1 gを16時間攪拌した後、溶解したポリマー量をpH滴定で測定した値（単位：重量%）である。

[0048] (1-4) 「通液性」

荷重下または無荷重下における膨潤ゲルの粒子間を流れる液の流れを「通液性」という。この「通液性」の代表的な測定方法として、SFC（Saline Flow Conductivity）や、GBP（Gel Bead Permeability）がある。

[0049] 「SFC（生理食塩水流れ誘導性）」は、荷重0.3psiにおける吸水性樹脂に対する0.69重量%生理食塩水の通液性をいう。米国特許第5669894号明細書に記載されたSFC試験方法に準じて測定される。

[0050] 「GBP」は、荷重下または自由膨張における吸水性樹脂に対する0.69重量%生理食塩水の通液性をいう。国際公開第2005/016393号

パンフレットに記載されたG B P試験方法に準じて測定される。

[0051] (1-5) 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」であることを意味し、(メタ)アクリル酸等に用いられる「(メタ)アクリル」はアクリルまたはメタクリルを意味する。また、重量の単位である「t (トン)」は、「Metric ton (メトリック トン)」であることを意味し、さらに、特に注釈のない限り、「ppm」は「重量 ppm」または「質量 ppm」を意味する。

[0052] [2] 吸水性樹脂の製造方法

(2-1) アクリル酸(塩)水溶液

(a) 单量体

本発明で使用できる不飽和单量体として、アクリル酸、メタクリル酸、(無水)マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(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)アクリレート等の親水性モノマー類、並びにそれらの塩が挙げられる。

[0053] これらの单量体のうちで、例えば、アクリル酸単独、または、アクリル酸とアクリル酸以外の单量体とを併用して、または、アクリル酸以外の单量体のみから、吸水性樹脂を適宜得ることができる。不飽和单量体で、吸水性樹脂の物性(吸水倍率や水可溶分、残存モノマー、通液性等)の観点から、アクリル酸および/またはその塩が好ましい。

[0054] 不飽和单量体としてアクリル酸および/またはその塩を使用する場合、アクリル酸1～50モル%とアクリル酸のアルカリ金属塩50～99モル%とからなるアクリル酸(塩)が最も好適に使用される。

[0055] また、重合体の繰り返し単位として、酸基含有单量体さらにはアクリル酸を使用する場合、酸基は一価塩、好ましくはアルカリ金属塩ないしアンモニウム塩、より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が用いられる。酸基は、重合前または重合後に0～100モル%、好ましくは20～100モル%、より好ましくは50～99モル%、さらに好ましくは60～90モル%の範囲で中和される。

[0056] (b) 架橋剤

任意に使用できる架橋剤としては、例えば、N, N'－メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、(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、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(β-アクリロイルオキシプロピオネート)、トリメチロールプロパントリ(β-アクリロイルオキシプロピオネート)、ポリ(メタ)アリロキシアルカン等の分子内に重合性二重結合を少なくとも2個有する化合物；ポリグリシジルエーテル(エチレングリコールジグリシジルエーテル)、ポリオール(エチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセリン、ソルビトール)等のカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る化合物の1種または2種以上が挙げられる。

[0057] 架橋剤を使用する場合には、得られる吸水性樹脂の吸収特性等を考慮して、分子内に重合性二重結合を少なくとも2個有する化合物を必須に用いることが好ましい。また、架橋剤は、物性面から、前記单量体に対して0.0001～5モル%、好ましくは0.005～2モル%の範囲で使用される。

[0058] (c) 濃度

これらの单量体は、通常、水溶液で重合され、その单量体濃度は、通常10～90重量%、好ましくは20～80重量%、より好ましくは30～70重量%、特に好ましくは30～60重量%の範囲である。

[0059] また、水溶液には、界面活性剤、ポリアクリル酸(塩)やその架橋体(吸

水性樹脂)、澱粉、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、各種添加剤等を、前記単量体に対して0重量%を超える30重量%以下の範囲で併用してもよい。なお、本願で水溶液とは、飽和濃度を超えた分散液も含むが、好ましくは飽和濃度以下で重合される。

[0060] (2-2) 重合工程

(a) 重合方法

本発明の吸水性樹脂は、前記不飽和単量体を架橋重合し、含水ゲル状重合体を得ることにより製造される。重合は、性能面や重合の制御の容易さから、通常、噴霧重合、滴下重合、水溶液重合または逆相懸濁重合、特に、従来、その不定形状粒子のために粒度制御が困難であった水溶液重合、さらには連続水溶液重合で行われる。

[0061] 逆相懸濁重合とは、単量体水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させる重合法であり、例えば、米国特許第4093776号、同第4367323号、同第4446261号、同第4683274号、同第5244735号等の米国特許に記載されている。一方、水溶液重合とは、分散溶媒を用いずに単量体水溶液を重合する方法であり、例えば、米国特許第4625001号、同第4873299号、同第4286082号、同第4973632号、同第4985518号、同第5124416号、同第5250640号、同第5264495号、同第5145906号、同第5380808号等の米国特許や、欧州特許第0811636号、同第0955086号、同第0922717号、同第1178059号等の欧州特許に記載されている。なお、重合に際し、これらに記載されている単量体、架橋剤、重合開始剤、その他の添加剤等も本発明では使用可能である。

[0062] 本発明の効果をより発揮させる点から、好ましくは水溶液重合または逆相懸濁重合、さらに好ましくは水溶液重合、より好ましくは連続水溶液重合、特に好ましくは連続ベルト重合または連続ニーダー重合が適用される。

[0063] 物性や乾燥効率の観点から、かかる重合時の重合熱によって、重合溶媒の少なくとも一部を揮発させることができ、例えば、重合前後で固形分を

0. 1重量%以上、好ましくは1～40重量%、より好ましくは2～30重量%、特に好ましくは3～20重量%程度上昇させればよい。固形分上昇は重合時の温度（例えば、沸点で重合）、気流や形状（重合ゲルの粒径やシート厚み）などで適宜決定される。

[0064] これらの重合は、空気雰囲気下でも実施できるが、窒素やアルゴン等の不活性気体雰囲気下、例えば、酸素濃度1容積%以下で行われる。また、単量体成分は、その溶存酸素が不活性気体で十分に置換されて、酸素濃度が1[mg/L] (ppm) 未満となった後に重合に用いられることが好ましい。

[0065] 本発明では実験室スケールよりも実機スケール、中でも巨大スケールの製造や粉碎での粒度制御により効果を発揮する。そこで、特に1ラインで不飽和単量体水溶液を重合して吸水性樹脂を1[t/hr]以上、さらには2[t/hr]以上、よりさらには5[t/hr]以上、特に10[t/hr]以上の巨大スケールで製造ないし粉碎する連続重合および連続粉碎において、本発明は好適に採用し得る。生産の上限は例えば100[t/hr]等適宜決定される。

[0066] よって、好ましい連続重合として、連続ニーダー重合（例えば、米国特許第6987151号、同第6710141号、米国特許出願公開第2008/0080300号）、連続ベルト重合（例えば、米国特許第4893999号、同第6241928号および米国特許出願公開第2005/215734号）が挙げられる。

[0067] 水溶液重合の重合方法については、単量体水溶液を静置状態で重合する静置重合法、攪拌装置内で重合する攪拌重合法などがある。静置重合法では、エンドレスベルトを用いる方法が好ましい。攪拌重合法では、一軸攪拌機でも可能であるが、ニーダーなどの複数攪拌軸の攪拌機が好ましく用いられる。

[0068] 本発明における重合方法の、より具体的な例としては、特開2005-307195号公報に記載されているような、エンドレスベルトを用いた高モノマー濃度での連続重合法が挙げられる。かかる連続ベルト重合ないし連続

ニーダー重合が、本発明にも好適に適用される。

[0069] なお、連続重合では、高温開始（例えば、単量体の温度が30°C以上であり、より好ましくは35°C以上、さらに好ましくは40°C以上、特に好ましくは50°C以上であり、上限は沸点である）、高単量体濃度（例えば、30重量%以上、より好ましくは35重量%以上、さらに好ましくは40重量%以上、特に好ましくは45重量%以上であり、上限は飽和濃度である）での重合が好ましい一例として例示できる。

[0070] (b) 重合開始剤

本発明で使用される重合開始剤は、重合の形態によって適宜選択される。このような重合開始剤としては、好ましくは水溶性重合開始剤、さらには、光分解型重合開始剤、熱分解型重合開始剤、レドックス系重合開始剤等を例示することができる。また、本発明においては、光分解型重合開始剤と熱分解型重合開始剤とを併用することも好ましい。

[0071] 光分解型重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾ化合物等が挙げられる。

[0072] また、熱分解型重合開始剤としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、t-ブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物；アゾニトリル化合物、アゾアミジン化合物、環状アゾアミジン化合物、アゾアミド化合物、アルキルアゾ化合物、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、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。

[0073] レドックス系重合開始剤としては、例えば、前記過硫酸塩や過酸化物に、L-アスコルビン酸や亜硫酸水素ナトリウムのような還元性化合物を併用し、両者を組み合わせた系が挙げられる。重合開始剤の量は、前記モノマーに対し、0.0001~1モル%、好ましくは0.001~0.5モル%の範囲で使用される。

[0074] (2-3) 含水ゲル状重合体を細粒化する工程

乾燥効率、乾燥後の粉碎効率並びに物性の面から、乾燥前の含水ゲル状重合体が、重合中ないし重合後に細粒化されていることが好ましい。

[0075] 本発明で水溶液重合（特に連続ベルト重合を用いる場合）により得られる、例えば、塊状、シート状等の含水ゲル状重合体（含水架橋重合体）は、粉碎装置によって粉碎され、粒子状の含水ゲルとされた後、乾燥される。また、噴霧重合、滴下重合、逆相懸濁重合では、重合によって粒子状の含水ゲルが得られるが、重合後の粒子状の含水ゲルはそのまま乾燥してもよく、また、必要によりさらに粉碎ないし結着させて粒度を調整してもよい。

[0076] 上記粒子状の含水ゲルの好ましい粒径としては、標準篩分級により求められる重量平均粒子径（D₅₀）が0.5～10mmの範囲内であることが好ましく、1～5mmの範囲内であることがより好ましく、さら好ましくは1～3mm、特に好ましくは1～2mmである。

[0077] なお、含水ゲル状重合体を細粒化する工程で、上記の範囲内に制御する方法としては、米国特許第6906159号、同第5275773号、同第6100305号、同第6140395号、同第6875511号、米国特許出願公開第2004/234607号、同第2005/46069号等が採用される。

[0078] (2-4) 乾燥工程

上記の含水ゲル重合体、好ましくは粒子状含水ゲル重合体は、粉碎が可能となる固形分量になるまで乾燥される。ここで、乾燥工程に供される親水性架橋重合体（含水ゲル状重合体）の形態は、ニーダー、ミートチョッパーおよびカッターなどによる粗碎含水ゲル並びにその凝集物、シート状含水ゲルである。この乾燥工程の中に適宜、凝集物の解碎工程や粗碎工程を入れてもよい。このような技術として、例えば、米国特許第6187902号が採用される。

[0079] 本発明での乾燥方法としては、目的の含水率となるように種々の方法を採用することができ、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ

波乾燥、疎水性有機溶媒との共沸による脱水、高温の水蒸気を用いた高温乾燥等が挙げられる。また、これらの乾燥に用いる乾燥機としては、伝導伝熱型乾燥機、輻射伝熱型乾燥機（例；赤外線乾燥）、熱風伝熱型乾燥機、誘電加熱型乾燥機（例；マイクロ波乾燥）、およびこれらを併用したものが挙げられる。これらの乾燥は減圧下で行ってもよいが、好ましくは、乾燥効率から熱風伝熱型乾燥機が用いられる。

[0080] 热風乾燥方法としては、静置状態で乾燥を行う方法、攪拌状態で乾燥を行う方法、振動状態で乾燥を行う方法、流動状態で乾燥を行う方法、気流で乾燥を行う方法等がある。これらの中でも、効率面から、流動層乾燥または静置乾燥（さらには通気バンド乾燥）、さらには連続静置乾燥（連続通気バンド乾燥）を用いた熱風乾燥が使用される。

[0081] 乾燥温度は、通常60～250°C、好ましくは100～250°C、より好ましくは100～220°C、さらに好ましくは120～200°C、特に好ましくは150～190°Cの温度範囲（特に熱風温度）で行われる。

[0082] 乾燥時間は、重合体の表面積、含水率、および乾燥機の種類、風量に依存し、目的とする含水率になるよう選択される。例えば、乾燥時間は、1分～5時間、1分～1時間の範囲内で適宜選択すればよい。

[0083] この乾燥により親水性架橋重合体の固形分量は、好ましくは70～95重量%、より好ましくは80～95重量%、さらに好ましくは85～95重量%、特に好ましくは90～95重量%に上昇する。

[0084] (2-5) 粒度を制御する工程

乾燥により得られた乾燥物は、粒径制御のため、粉碎、および必要により分級される。これらの方法については、例えば、国際公開第2004/69915号（米国特許出願公開第2006/024755号）に記載されている。

[0085] 衛材向けであれば、好ましくは重量平均粒子径が100～1000μm、より好ましくは200～800μm、特に好ましくは300～600μmである。また、衛材向けであれば、粒径が150μm以上850μm未満の範

囲にあるものが 80 重量%以上であることが好ましく、90 重量%以上であることがより好ましい。この粒子状吸水性樹脂は後述する「(2-6) 表面処理工程」に送られる。

[0086] この工程で発生する、粒度が 150 μm 以下の微粉は、吸水性樹脂の物性を低下させ、また、安全衛生上問題となるため、分級して取り除かれる。この分級して微粉を取り除く工程は、後述のとおり、加熱乾燥工程の途中または後に行って構わない。この微粉は適宜回収され、再度粒状に成形される、あるいは単量体水溶液に回収される等の工程を経る。

[0087] 一方、粒度を制御する重合機に回収される、または後述する「(2-7) 微粉同士を結着する工程」で、重合機、乾燥機に回収される、等の工程を経る。

[0088] (2-6) 表面処理工程

(2-6-1) 表面架橋工程

表面架橋工程は本発明の特徴的な部分である。すなわち、本発明の吸水性樹脂の製造方法は、粒子状吸水性樹脂に表面架橋剤および水を混合機中に添加する工程、混合機から取り出した吸水性樹脂混合物を反応機中で加熱または活性エネルギー線照射で表面架橋剤と反応させる工程を順次含む、表面架橋された吸水性樹脂粒子の製造方法であって、混合機中の水の添加の一部または全部を水蒸気で添加することを特徴とする。

[0089] 上記の方法では、表面架橋剤と粒子状吸水性樹脂とが混合された後、続いて表面架橋剤と粒子状吸水性樹脂のカルボキシル基との反応を促進するために加熱ないし活性エネルギーの照射を行うことで、表面架橋された吸水性樹脂粒子が得られる。

[0090] 以下に本工程の実施方法の詳細を示す。

[0091] (a) カルボキシル基と反応しうる架橋剤

本発明において表面架橋剤としては、種々の有機架橋剤または無機架橋剤を例示することができるが、例えば、上記文献 1 ~ 34 に例示の公知の架橋剤を用いることができる。本発明では、表面架橋剤は吸水性樹脂の架橋を行

うものであれば特に制限なく使用でき、単量体を重合して表面架橋する技術（特許文献20、21）や過硫酸塩などでラジカル架橋する技術（特許文献22）も架橋剤として使用ないし包含できる。物性や取り扱い性の観点から、好ましくは、吸水性樹脂のカルボキシル基（特にポリアクリル酸の中和または未中和のカルボキシル基）と反応、特に共有結合またはイオン結合で反応、さらには共有結合で反応する表面架橋剤が使用できる。

[0092] 例えば、表面架橋剤としては、水酸基、アミノ基、ないしそれらの誘導体を有する化合物が挙げられる。さらには多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物またはそのハロエポキシ化合物との縮合物、オキサゾリン化合物、モノ、ジまたはポリ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等が挙げられる。

[0093] これら表面架橋剤の中でも、物性面（特に高い加圧下吸水倍率や通液性）や安全性の面から、表面架橋剤がカルボキシル基と脱水反応しうる架橋剤（脱水反応性架橋剤）、特に、多価アルコール化合物（特許文献12）、オキサゾリジノン化合物（特許文献16～18）、アルキレンカーボネート（特許文献19）、オキセタン（特許文献11）から選ばれる脱水反応性架橋剤が好適に使用できる。

[0094] かかる脱水反応性架橋剤は、吸水性樹脂のカルボキシル基と脱水反応を経て共有結合を形成するため、水蒸気添加（水添加）では実質的に反応しない。つまり、その後、混合機から取り出した吸水性樹脂混合物を反応機中で加熱ないし活性エネルギー照射することによって脱水反応を行い、優れた吸水性樹脂を提供する。

[0095] カルボキシル基と脱水反応しうる表面架橋剤としてより具体的には、米国特許第6228930号、同第6071976号、同第6254990号等に例示されている化合物を挙げることができる。例えば、モノ、ジ、トリ、テトラまたはポリエチレングリコール、モノプロピレングリコール、1,3-エチレンジオール、ジエチレンジオール、2,3,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリ

グリセリン、2-ブテン-1,4-ジオール、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、ペニタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物；2-オキサゾリジノン等のオキサゾリジノン化合物；エチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート化合物；オキセタン化合物；2-イミダゾリジノン等の環状尿素化合物等が挙げられる。

[0096] なお、ポリアミンや多価金属塩は、粒子状吸水性樹脂のカルボキシル基とイオン架橋しうる表面架橋剤としても使用でき、後述の通液性向上剤としても使用できる。また、これら表面架橋は一度でもよく、粒子状吸水性樹脂に対して、同じまたは別の表面架橋剤を用いて複数回行ってもよい。

[0097] 好ましい表面架橋剤として、上記特許文献33に開示されていない脱水反応性架橋剤、特に、多価アルコール、（モノまたは多価）オキサゾリジノン、（モノまたは多価）アルキレンカーボネート、（モノまたは多価）オキセタンが例示され、これら脱水反応性架橋剤は架橋剤ないしその開環物が有する水酸基やアミノ基が吸水性樹脂のカルボキシ基と脱水反応して架橋することで、特許文献33に開示のないAAPやSFCを向上させることができる。また、水蒸気で水を添加する際、好ましくは、これら脱水反応性架橋剤は溶液、特に水溶液として粒子状吸水性樹脂に添加されることで、特許文献33に開示のないAAPやSFCを向上させることができる。

[0098] すなわち、水溶液で水を添加するに際して、好ましい形態として、架橋剤、特に脱水反応性架橋剤は溶液、特に水溶液として吸水性樹脂に添加された加熱処理で脱水反応を行うことで、AAPやSFCを向上させることができ

る。脱水反応は水の存在下では殆ど（あるいは全く）進行しないため、脱水反応の進行は表面架橋前後の吸水性樹脂粒子の水分量の減少（同義語；固形分の上昇）でも容易に確認でき、表面架橋剤（水溶液）の添加前の粒子状吸水性樹脂に比べて、表面架橋後の吸水性樹脂粒子の水分が減少、特に3重量%以下、2重量%以下、1重量%以下、0.5重量%以下への減少で確認できる。上記特許文献33は表面架橋において、水溶液の使用による不均一の解消のために、水蒸気の使用や水蒸気での吸水性樹脂の重量増加（0.7重量部まで、特に0.02～0.1重量部）を開示するが、液体の水の使用を開示しないし、また、脱水反応や反応後の水分量を開示しない。本願は表面架橋前後で、添加した水や水蒸気を脱水反応時に除去して吸水性樹脂粒子の水分を減少させることが好ましい。

- [0099] 表面架橋剤の使用量は、用いる化合物やそれらの組み合わせ等にもよるが、粒子状吸水性樹脂100重量部に対して、0.001～10重量部の範囲内が好ましく、0.01～5重量部の範囲内がより好ましい。
- [0100] 本発明において、表面架橋剤とともに水が使用される。この際、使用される水の量は、粒子状吸水性樹脂100重量部に対し、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部の範囲である。また、本発明において、水以外に、親水性有機溶媒を用いることも可能である。この際、使用される親水性有機溶媒の量は、粒子状吸水性樹脂100重量部に対して、0重量部を超える10重量部以下の範囲、好ましくは0重量部を超える5重量部以下の範囲である。
- [0101] 親水性有機溶媒を用いる場合には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン、メトキシ（ポリ）エチレングリコール等のエーテル類； ε -カプロラクタム、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコ

ール、トリエチレンギリコール、テトラエチレンギリコール、ポリエチレンギリコール、1, 3-プロパンジオール、ジプロピレンギリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペントンジオール、ポリプロピレンギリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペントンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサンジメタノール、1, 2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペニタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール類等が挙げられる。

[0102] なお、多価アルコール類は、温度や時間を適宜選択することによって架橋剤として用いてもよいし、全く反応させず、溶媒として用いてもよいし、これら性質をそれぞれ有する複数の多価アルコールを併用してもよい。水を含めこれらの溶液は凝固点や沸点にもよるが混合性を考慮して、0～100°C、好ましくは5～50°Cで用いられる。

[0103] また、粒子状吸水性樹脂への架橋剤溶液の混合に際し、本発明の効果を妨げない範囲、例えば、0重量%を超え10重量%以下の範囲内、好ましくは0重量%を超え5重量%以下の範囲内、より好ましくは0重量%を超え1重量%以下の範囲内で、水不溶性微粒子粉体や界面活性剤を共存させてもよい。好ましい界面活性剤やその使用方法は、例えば、米国特許第7381775号に例示されている。また、これらと同時に水蒸気を混合槽に入れてもよい。これらの表面架橋剤は本発明の混合方法により良好に混合される。

[0104] (b) 表面架橋工程に供給される粒子状吸水性樹脂

上記「(2-5) 粒度を制御する工程」を経た粒子状吸水性樹脂は、好ましくは、加熱もしくは保温された貯蔵設備に一時的に保存され、フィーダーによって定量的に表面架橋工程に供給される。好ましいフィーダーはサークルフィーダーまたはスクリューフィーダーである。

[0105] また、混合機に供給される粒子状吸水性樹脂の温度が、水蒸気の温度より

低いことが好ましく、より好ましくは10～100°C低い、さらに好ましくは30～90°C低い、特に50～80°C低いことが好ましい。

- [0106] また、表面架橋工程に供給される粒子状吸水性樹脂の温度は、混合機に投入されるときに予め30～150°Cとなっていることが好ましく、より好ましくは40～120°C、さらに好ましくは30～90°C、特に好ましくは40～80°C、最も好ましくは50～70°Cである。吸水性樹脂は付着や凝集が起こりやすく、投入される粒子状吸水性樹脂の温度が30°Cより低いと、付着が生じやすく長時間運転では付着物の成長等により閉塞が起こる場合がある。一方、150°Cより高いと粒子状吸水性樹脂の劣化が起こるおそれがあり、添加剤によっては粒子状吸水性樹脂の混合性が悪化する場合がある。
- [0107] 粒子状吸水性樹脂の温度を水蒸気より低く設定することで、粒子状吸水性樹脂に効率的に水分が吸収される。ただし、粒子状吸水性樹脂の温度が水蒸気の温度より過度に低い場合、例えば、110°C以上、さらには150°C以上低い場合、粒子状吸水性樹脂の凝集が起ったり、その後の加熱処理、すなわち、混合機から取り出した吸水性樹脂混合物を反応機中で加熱し脱水反応を形成するのに不利になったりすることがある。
- [0108] なお、粒子状吸水性樹脂の温度を低く設定することで、水蒸気が粒子状吸水性樹脂の表面で結露して、粒子状吸水性樹脂への均一な水の添加を促すとも推定されるが、粒子状吸水性樹脂への水添加が直接的な水蒸気の吸収であるか、水蒸気の結露水の吸収であるかは特に問わない。
- [0109] また、粒子状吸水性樹脂の温度は、混合機に投入される粒子状吸水性樹脂を取り出し、速やかに一般的な接触型温度計を接触させることにより測定できる。

[0110] (c) 水蒸気

本発明の第一の製造方法は、混合機中に水蒸気を供給することである。好ましくは1気圧より高い蒸気圧の飽和水蒸気を蒸気ラインにより混合機に供給する。1気圧より高い蒸気圧とすることで、プロワー等、気体を供給する装置が不要となり、効率よく水蒸気を供給することができる。

[0111] 供給される水蒸気（好ましくは飽和水蒸気）の好ましい蒸気圧（ゲージ圧）は0.01～1 MPa、より好ましくは0.05～0.9 MPa、さらに好ましくは0.1～0.8 MPaである。0.01 MPa未満では混合性が悪化する。一方、1 MPaより高いと高圧蒸気を混合機内で開放することになるため危険である。また、水蒸気の温度が高く、ポリマーを劣化させる場合がある。

[0112] なお、例えば、化学工学便覧第六版（発行：丸善）400ページに記載されている表を用いることにより飽和水蒸気の蒸気圧を飽和水蒸気の温度に読み替えることができる。好ましい水蒸気の温度は約100～180°Cである。混合機内の露点は、好ましくは60～100°C、さらに好ましくは70～100°C、特に好ましくは80～100°Cとなる。混合機内の露点が60°Cより低くなると、本発明の効果が小さくなってしまう。

[0113] (d) 混合機

本発明において、混合機中で粒子状吸水性樹脂に表面架橋剤を添加し、混合した後、表面架橋剤と粒子状吸水性樹脂とを反応させるために加熱または活性エネルギー線の照射を行う。

[0114] 表面架橋剤と粒子状吸水性樹脂とを反応させるための反応機は、表面架橋剤と粒子状吸水性樹脂とを混合する装置と同一形式であってもよいし、別の形式であってもよい。ただし、混合機は粒子状吸水性樹脂と表面架橋剤とをすばやく混ぜる必要があるので、架橋反応を促進するために十分な時間、加熱または活性エネルギーの照射を行うような装置構造にはなりにくい。よって、混合機と反応機とは、別の形式が好ましい。

[0115] すなわち、混合機と反応機とが連結された連続装置（各工程を連続的に行う装置）であることが好ましい。混合機中における粒子状吸水性樹脂の平均滞留時間は、1秒以上5分未満が好ましく、より好ましくは1秒以上1分未満である。また、連結された反応機中の吸水性樹脂混合物の平均滞留時間は、架橋剤の反応性などで適宜決定され、例えば1分以上、通常6分～10時間、さらには10分～2時間である。

- [0116] 粒子状吸水性樹脂と表面架橋剤とを混合する際に用いられる混合装置は、これら各物質を均一に、かつ確実に混合するために、大きな混合力を備えていることが好ましい。
- [0117] 上記の混合装置としては例えば、円筒型混合機、二重壁円錐混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュー型混合機、双腕型ニーダー、粉碎型ニーダー、回転式混合機、気流型混合機、タービュライザー、バッチ式レディゲミキサー、連続式レディゲミキサー等が好適である。本発明においてさらに好ましい混合機は円筒状の混合槽を持ち、中央の軸を中心にパドルが回転する縦型混合機である。
- [0118] なお、縦型とは回転軸が上下方向（鉛直方向）のものであり、横型とは回転軸が水平方向のものである。横型混合機では混合槽の下部にしつとりとした吸水性樹脂が溜まりやすく、大きな吸水性樹脂の凝集物ができたりパドルに吸水性樹脂が付着したりして、混合性の悪化を招くおそれがある。
- [0119] 本発明においては、上記観点から、粒子状吸水性樹脂と表面架橋剤などの添加剤との混合に、以下の条件（i）～（iii）を、満たす縦型混合装置を使用することが好ましい。
- [0120] （i）300～3000 rpmで攪拌羽根が回転する、
（ii）攪拌羽根の回転軸は少なくとも1本は鉛直方向（縦型混合機）である、
（iii）開口度が5～70%の仕切りにより、混合槽が上下に2室以上に分けられている。
- [0121] 上記縦型混合装置は、本発明の課題を解決するため、本発明者らが各種検討を行った結果、従来の縦型混合機、すなわち回転軸が鉛直方向である混合機の場合、攪拌羽根だけでは、粒子状吸水性樹脂のショートパスを防ぐことができないと考え、混合槽に仕切りを入れることに着目して完成させたものである。
- [0122] つまり、本発明における第二の方法は、粒子状吸水性樹脂と添加剤の混合において、予め粒子状吸水性樹脂の温度を30～150°Cとすること、およ

び以下の条件 (i) ~ (iii) 、

- (i) 300~3000 rpmで搅拌羽根が回転する、
- (ii) 搅拌羽根の回転軸は少なくとも1本は鉛直方向である、
- (iii) 開口度が5~70%の仕切りにより、混合槽が上下に2室以上に分けられている、

を満たす連続混合装置を使用することを特徴とする方法を提供する。

[0123] 上記方法により、粒子状吸水性樹脂と添加剤との混合において、均一な混合を行うことができ、得られる混合物は添加剤の目的に応じて好ましい物性を持つ。さらに、1 t/h r を超えるようなスケールでの吸水性樹脂の製造にも適している。つまり、上記方法では、粒子状吸水性樹脂と添加剤との混合において、高い混合性と、高い処理力、安定運転性を兼ね備えている。

[0124] 以下、上記縦型混合機の混合機構、および好ましい混合条件の詳細を示す。

[0125] 上記縦型混合機における混合槽の好ましい形状は、ドラム型で、中央に搅拌羽根の回転軸を持つ。このような混合槽の胴の部分は本発明を阻害しない程度に膨らみやくびれがあっても構わない。

[0126] 上記縦型混合機に投入された粒子状吸水性樹脂は、二つの過程、(I) 分散、(II) 搅拌混合、を経て排出される。

[0127] 上記(I)分散過程では、搅拌羽根およびそれが回転することによって起きた気流により、粒子状吸水性樹脂が遠心力を得て、側壁に向かって分散される。該縦型混合機の回転速度は300~3000 rpm、好ましくは500~3000 rpmである。搅拌羽根の最大回転直径は通常0.1~1m程度、混合槽の直径は通常0.15~1.2m程度である。回転速度が300 rpmより遅ければ、分散に十分な気流が得られないし、3000 rpmより速ければ、吸水性樹脂が搅拌羽根との衝突でダメージを受け、物性の低下や微粉の増加が問題となり得る。

[0128] 搅拌羽根の回転軸の少なくとも1本は鉛直方向である。ただし、鉛直方向とは厳密なものでなくともよく、混合機の運転を害さない程度で傾いていて

もよい。攪拌羽根の回転軸は1～5本とすることができます、通常1本である。

[0129] 粒子状吸水性樹脂は、混合槽の上面に設けられた投入口より混合槽へ投入される。このとき十分分散される前に粒子状吸水性樹脂が排出口へ向かって落下することを防ぐため、仕切りを設置する。仕切りは投入口の下に用いられることが好ましい。

[0130] 上記連続混合装置の仕切りは開口度が5～70%であり、好ましくは10～50%、特に好ましくは10～30%である。開口度とは、回転軸と直角をなす平面（本発明では水平面）における、ケーシングの内壁で囲まれた内部の面積（S1）、ケーシングの内壁で囲まれた内部における構造物、および粒子状吸水性樹脂が進入できないような構造物内部の空洞部分（例えば回転軸内部の空洞）の面積（S2）に対して、以下の式から求められる値である。

[0131] [数1]

$$\text{開口度} (\%) = (S_1 (\text{cm}^2) - S_2 (\text{cm}^2)) / S_1 (\text{cm}^2) \times 100$$

[0132] 開口度が5%未満では閉塞が発生し易く、開口度が70%より大きいと、粒子状吸水性樹脂が混合機をショートパスし易く、混合性が悪化する傾向にある。なお、開口の形状および場所などは適宜決定され、開口の数も一箇所または複数でもよいが、好ましくは回転軸の外周部、特に内壁周辺に1ヶ所～5ヶ所、さらには1～3ヶ所、で設置される。好適な開口は後述のような仕切り構造を有する。かかる仕切りは、面積がS2の板、特に円盤により形成され、面積（S1-S2）の開口を有し、上下の仕切りであることが好ましい。

[0133] また、ひとつの開口の大きさは吸水性樹脂粒子より大きいことが必須であり、面積が好ましくは重量平均粒子径（D50）の断面積の2倍以上、さらには10倍以上、100倍以上あるか、および／または、ひとつの開口の断面積が1cm²以上、さらには5cm²以上である。開口の上限は処理量で適宜決定されるが6000cm²以下、通常、1000cm²程度である。

- [0134] 上記仕切りは1枚以上あり、上下に2枚以上設置してもよく、混合槽は上下に2室以上に分割される。どの部屋の容積も混合槽の容積の1割以上であることが好ましく、分割方法はこの範囲で適宜選択することができる。
- [0135] 上記仕切りは、混合槽の側壁に取り付けた固定式のものでもよいが、攪拌羽根の回転軸を中心に、回転する構成のものを用いることができる。この方法により、大きな仕切りであっても遠心力により付着が起こりにくい。このような仕切りは、例えば回転軸に板状の構造物を取り付けてもよいし、回転軸の一部を太くして、仕切りとして用いてもよい。また、このような仕切りは攪拌羽根と一体となっていてもよい。すなわち軸に攪拌羽根を取り付けるのではなく、仕切りに攪拌羽根を取り付けることができる。
- [0136] 上記連続混合装置で混合する添加剤は、液体または分散液または固体微粒子の性状を持つ。添加剤が液体または分散液であるとき、本発明に用いる混合機は特に付着の防止などの点で特に大きな効果を発揮するが、添加剤が固体微粒子であっても混合性の良さを否定されるものではないし、速やかに混合されるために、粒子状吸水性樹脂に与えるダメージを低減できる。
- [0137] 添加剤の量は使用目的、性状にもよるが、粒子状吸水性樹脂100重量部に対して、好ましくは100重量部以下、さらに好ましくは70重量部以下であり、0.001重量部以上であることが好ましい。
- [0138] 添加剤の添加方法は滴下、または噴霧であり、吸水性樹脂と均一に混合するためには、好ましくは噴霧である。ただし、液滴が攪拌羽根および気流により、霧状となる場合は、滴下であっても十分な混合を行うことができる。好ましい添加剤の添加位置は上記「(I) 分散」過程の途中か、「(I) 分散」過程終了後である。
- [0139] 上記の添加剤が付着した粒子状吸水性樹脂は上記「(II)攪拌混合」過程に入る。上記連続混合装置では、「(I) 分散」と「(II)攪拌混合」とが行われる領域が大きな仕切りによって分けられており、ショートパスを防いでいる。この仕切りは複数設置されていてもよい。好ましくは攪拌羽根と他の攪拌羽根との間に仕切りを設ける。

- [0140] 上記「(II)混合」過程では遠心力により、添加剤の付着した粒子状吸水性樹脂が側壁に沿って回転運動しながら滞留層を形成している状態である。この滞留層を攪拌羽根が通過することにより、粒子状吸水性樹脂と添加剤とが激しく混合され、均一混合が達成される。この過程は微粉と結着剤との混合の場合、さらに微粉同士が結着して粒子径が $150\mu\text{m}$ 以上の結着物を形成する。
- [0141] 上記のように遠心力により粒子状吸水性樹脂を側壁に滞留させるとともに、攪拌を行うために、少なくとも一つの攪拌羽根の先端が描く軌道より回転軸側に排出口を設けることが好ましい。さらに好ましくは、物性を向上させる目的で滞留量を制御するために、排出口に長さおよび／または角度が変更可能な堰構造を設ける。
- [0142] この堰構造は側壁（内壁）から回転軸側への水平方向の長さ（ α ）が好ましくは混合槽の最大半径（回転軸と直角をなす平面（本発明では水平面）における、ケーシングの内壁で囲まれた内部の最大半径）の1～40%であり、水平面に対して成す角度（ β ）が好ましくは $10\sim80^\circ$ である。上記堰角度が 80° を超える、または上記張り出し長さが混合槽の最大半径の1%未満であると、粒子状吸水性樹脂が滞留層を形成せず、混合性が悪化する可能性がある。一方堰角度が 10° 未満である、または張り出し長さが混合槽の最大半径の40%を超えていれば排出性が悪化する可能性がある。
- [0143] 本発明における混合方法はいずれもショートパスや不要な滞留を低減する方法であるため、回転軸方向の混合槽の高さは低くてもよい。好ましくは回転軸方向の混合槽の高さをH、混合槽の最大部分の直径（最大直径（回転軸と直角をなす平面（本発明では水平面）における、ケーシングの内壁で囲まれた内部の最大直径））をDとして H/D の値が $0.1\sim1.0$ であることが好ましく、特に好ましくは $0.1\sim0.5$ である。
- [0144] なお、混合槽の最大直径は $0.15\sim1.2\text{m}$ であることが好ましく、混合槽の高さは $0.03\sim1\text{m}$ が好ましい。従って従来にはない、非常にコンパクトな形状を持つ混合機であるが、混合機に投入される吸水性樹脂の量は

、好ましくは混合機の混合槽容積1Lあたり10～300kg/hr、より好ましくは10～150kg/hrという高い処理力で粒子状吸水性樹脂を混合する。このとき混合機一台の処理力は混合機のサイズにもよるが、好ましくは50～30000kg/hrである。

- [0145] 本発明における混合機は内壁が加熱または保温されていることが好ましい。この内壁はケーシングの内面、軸、仕切り、攪拌羽根を含む。この方法としてジャケットに水蒸気、温水を通すこと等による加熱がある。また、軸や仕切りの内部に水蒸気や温水の配管を通して加熱する方法も好ましい。内壁の温度は50～150°Cが好ましい。この範囲より低いと、添加剤によっては内壁に付着する可能性があり、この範囲より高いと、粒子状吸水性樹脂が劣化する可能性がある。
- [0146] 付着を防止するもう一つの方法として、本発明における混合機は内壁が付着しにくい素材で被覆されていることが好ましい。このような方法として例えば水に対する接触角が60°以上の材料（基材）を用いて内壁を被覆すことができる。このような材料として例えばフッ素樹脂を用いることができる。上記連続混合装置がコンパクトであるため、被覆が容易である。特に回転軸方向を短くできるため、粒子状吸水性樹脂との摩擦で磨耗の激しい側壁の面積が小さいのが利点である。
- [0147] 上記連続混合装置においても、粒子状吸水性樹脂と添加剤との混合において水蒸気を導入してもよい。水蒸気を導入することで、粒子状吸水性樹脂の内壁への付着を抑え、添加剤の浸透性を制御できる場合がある。特に微粉と結着剤との混合では、水蒸気が微粉表面で水になり、微粉同士を結着させる効果をもつため好ましい。
- [0148] 混合機に供給される水蒸気は飽和水蒸気であり、混合機内で開放されることが好ましい。水蒸気のゲージ圧は0.1～2.0MPa、好ましくは0.1～1.0MPa、より好ましくは0.1～0.5MPaである。上記ゲージ圧が0.1MPaより低ければ、水蒸気の効果が発揮されず、2.0MPaより高ければ、粒子状吸水性樹脂が劣化するおそれがある。

- [0149] 上記水蒸気の供給量は粒子状吸水性樹脂100 kg/hrに対し、1~100 kg/hr、好ましくは1~50 kg/hr、より好ましくは1~30 kg/hrである。粒子状吸水性樹脂の供給量100 kg/hrに対し、上記水蒸気の供給量が1 kg/hrより少なければ水蒸気の効果が発揮されず、100 kg/hrより多ければ、混合状態が悪化するおそれがある。なお、粒子状吸水性樹脂に吸収される水蒸気は供給される水蒸気の一部だけである。本発明の特徴である混合機は水蒸気を導入すると付着が起こったりすることが少ないため、水蒸気を導入した混合に好適である。
- [0150] 混合機におけるパドルの好ましい回転数は100 rpm以上5000 rpm未満、より好ましくは300 rpm以上2000 rpm未満である。もしパドルの回転数が100 rpm未満であれば、混合槽内に大きな吸水性樹脂の凝集物ができやすい。またパドルの回転数が5000 rpm以上であれば、パドルと吸水性樹脂との衝突により、吸水性樹脂は粉碎されてしまうおそれがある。
- [0151] 混合機中における粒子状吸水性樹脂の滞留時間は1秒以上5分未満が好ましい。より好ましくは1秒以上1分未満である。もし滞留時間が1秒未満であれば十分な混合は得られず、表面架橋後の物性、例えば加圧下吸收倍率が悪化するおそれがある。一方、滞留時間が5分以上であればパドルと吸水性樹脂との衝突により、吸水性樹脂はダメージを受け、表面架橋後の物性が悪化するおそれがある。
- [0152] なお、上記混合機から反応機の入口までに、排気装置が設けられていることが好ましい。混合機は好ましくは排気装置を有する。より好ましくは混合後の吸水性樹脂の排出口付近に排気装置を有する。これは、余分な水蒸気の滞留を防ぐためである。このため、排気装置は保温または加温されていることが好ましい。
- [0153] 好ましくは排気ラインの圧力（排気圧）を-0.01~-1 kPa（ゲージ圧）、より好ましくは-0.05~-0.5 kPaになるようにする。もし排気圧が-0.01 kPa未満であれば、吸水性樹脂が大きな凝集物を作

りやすくなる。また、排気圧が -1 kPa より大きければ、吸水性樹脂が排気ラインに入り、ロスが発生したり、排気装置の能力の低下をもたらしたりする場合がある。

- [0154] また、混合機の内面（内壁や必要により設置される攪拌翼など）の温度が水蒸気より低いことが好ましく、より好ましくは $10\sim100^{\circ}\text{C}$ 低い、さらに好ましくは $30\sim90^{\circ}\text{C}$ 低い、特に好ましくは $50\sim80^{\circ}\text{C}$ 低い。
- [0155] 混合機内面の温度を水蒸気より低く設定することで、粒子状吸水性樹脂に効率的に水分が吸収される。さらに、粒子状吸水性樹脂の付着を防ぐ効果を有する。これは、混合機の内壁で水蒸気の凝縮が起こって水の層を形成し、内壁と粒子状吸水性樹脂が直接接するのを防いでいるためと想像される。
- [0156] ただし、混合機の温度が水蒸気の温度より過度に低い場合、例えば、 110°C 以上、さらには 150°C 以上低い場合、粒子状吸水性樹脂の凝集が起つたり、その後の加熱処理、すなわち、混合機から取り出した吸水性樹脂混合物を反応機中で加熱し脱水反応を形成するのに不利になったりする。
- [0157] なお、混合機内面の温度を低く設定すれば水蒸気が混合機の内面で結露して、粒子状吸水性樹脂と結露した内面とが接触することで、粒子状吸水性樹脂への均一な水の添加を促すとも推定される。しかしながら、本実施の形態では、粒子状吸水性樹脂への水添加が直接的な水蒸気の吸収であるか、水蒸気の結露水の吸収であるかは特に問わない。
- [0158] 上述した縦型混合装置の具体例について、図1～3を用いて以下説明する。
 - 。
- [0159] 図1は、本実施の形態に係る縦型混合装置の一例の概略構成を示す断面図であり、図2は、本実施の形態に係る縦型混合装置の別の一例の概略構成を示す断面図であり、図3は、本実施の形態に係る縦型混合装置の更に別の一例の概略構成を示す断面図である。
- [0160] 図1に示すように、本実施の形態に係る縦型混合装置は、混合層10内に、攪拌のための、鉛直方向に沿って設置された回転軸6と、当該回転軸6に備えられた攪拌羽根5と、混合槽10を上下に2室以上に分ける、混合層1

Oの側壁1に設置された板状の仕切り7とを備える。

[0161] そして、混合層10の上部には、吸水性樹脂粒子を投入するための投入口2と、表面架橋剤を投入するための添加剤投入口4とが設けられている。また、混合層10の下部には、粒子状吸水性樹脂と添加剤との混合物を排出するための排出口3が設けられており、当該排出口3は、堰8によって、その大きさを変化させることができる。

[0162] このような構成によって、投入口2から供給される粒子状吸水性樹脂と、添加剤投入口4から供給される、表面架橋剤等の添加剤とが混合層10で混合される。ここで、混合層10は仕切り7によって上下に2室に分けられているため、十分混合される前に粒子状吸水性樹脂が排出口へ向かって落下することが抑制される。そして、十分に混合された、粒子状吸水性樹脂と添加剤との混合物が排出口3から排出される。

[0163] また、図1に示す縦型混合装置では、仕切り7は側壁1に設置されているが、図2や図3に示すように、仕切り7が攪拌軸6に設置され攪拌羽根5の回転軸を中心に回転する構成であってもよい。なお、図2および図3に示す構成では、攪拌羽根5は、仕切り7に設置されている。

[0164] (e) 供給される水の量

粒子状吸水性樹脂中の水分の増加は、液体の水として混合機に供給されて粒子状吸水性樹脂に取り込まれる水分量と、水蒸気として混合機に供給されて粒子状吸水性樹脂に取り込まれる水分量との和である。なお、水蒸気として混合機に供給されて粒子状吸水性樹脂に取り込まれる水分には、直接的な水蒸気の吸収と、水蒸気の結露水の吸収があり得るが、本発明では特に問わない。

[0165] また、水蒸気として混合機に供給されて粒子状吸水性樹脂に取り込まれる水分量を計算する際、液体の水として混合機に供給される水は通常100%粒子状吸水性樹脂に取り込まれるものとしてよい。すなわち、本発明では水蒸気として混合機に供給されて、粒子状吸水性樹脂に取り込まれる水分量は、粒子状吸水性樹脂中の水分の増加から液体の水として混合機に供給される

水分量を引いたものとする。

- [0166] 液体の水として粒子状吸水性樹脂に取り込まれる水分量は、粒子状吸水性樹脂100重量部に対し、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部の範囲である。一方、水蒸気として供給されて粒子状吸水性樹脂に取り込まれた水分量は、粒子状吸水性樹脂100重量部に対し、好ましくは0.1～10重量部、より好ましくは0.5～5重量部の範囲である。
- [0167] 水蒸気を取り込むことにより増加する水分の量が0.1重量部未満であれば、本発明の効果は小さい。一方、10重量部を超えると粒子状吸水性樹脂の凝集物が多くて安定運転が難しくなるおそれがある。供給される水蒸気のすべてが、粒子状吸水性樹脂に取り込まれるわけではないので、好ましくは粒子状吸水性樹脂に取り込まれる水分量の1.1～5倍、より好ましくは1.5～3倍の水蒸気を混合機に供給する必要がある。混合機に供給される水蒸気の量は市販の流量計で測定することが可能である。
- [0168] すなわち、本発明では好ましくは粒子状吸水性樹脂に添加される水は液体および水蒸気が併用されてなる。その際、液体の水は水のみであってもよく、また、水と有機溶媒との混合物で添加してもよいが、物性面からは、粒子状吸水性樹脂に添加される水は、表面架橋剤水溶液および水蒸気が併用されてなる。
- [0169] 粒子状吸水性樹脂100重量部に対して、水0.1～10重量部が混合され、かつ、液体として供給された水が、供給水全体の0～95重量%であることが好ましく、さらには20～90重量%、特に40～80重量%が好ましい。
- [0170] なお、従来、単量体や表面架橋剤を混合後の吸水性樹脂混合物の加熱処理において、加熱反応のために水蒸気を使用する技術（特許文献20、21、33、34）も提案され、また、吸水性樹脂の造粒に水蒸気を使用する技術（特開平2005-054151号）も提案されている。これに対して、本発明では、表面架橋剤の混合時に、水蒸気、好ましくは水蒸気と液体の水（

特に架橋剤水溶液)を使用することで、高物性の吸水性樹脂を達成した。

[0171] (f) 表面架橋剤を反応させる工程

表面架橋剤を混合後の吸水性樹脂混合物は、反応機中で加熱または活性エネルギー照射が行われる。好ましくは、吸水性樹脂混合物は加熱処理され、必要によりその後に冷却処理される。加熱温度は、好ましくは70～300°C、より好ましくは120～250°C、さらに好ましくは150～250°Cの範囲である。また、加熱時間は、好ましくは1分以上、通常6分～10時間、さらに好ましくは10分～2時間である。

[0172] 加熱処理は、通常の乾燥機または加熱炉を用いて行うことができる。好ましくは、パドルが付いた乾燥機を用いることで、凝集物形成や熱ムラを防止することができる。また、特許文献20～22等、重合性やラジカル反応性の表面架橋剤を使用する場合、反応機中で加熱または活性エネルギー線照射を行ってもよい。

[0173] (g) 生産量

本発明の表面架橋方法では小ケールやバッチ反応では効果が小さい場合もあり、連続巨大スケールの連続生産に好適に使用でき、通常、0.1 [t/hr] 以上、好ましくは、1 [t/hr]、さらには2～100 [t/hr] の連続生産に好適に使用できる。

[0174] (h) 昇温(第2の製造方法)

本発明では上記水蒸気添加を達成手段の一例として、表面架橋剤および水を混合機中に添加する工程において、粒子状吸水性樹脂の温度に対して、得られた吸水性樹脂混合物(通常、粒子状吸水性樹脂100重量部に対して、表面架橋剤0.001～10重量部、水0.5～10重量部を混合したもの)の温度を、2°C以上昇温、さらには3～60°C昇温、4～50°C昇温、5～40°C昇温、6～30°C昇温させることが好ましい。

[0175] この温度制御は、水蒸気添加量や混合機中の滞留時間、混合機内壁の温度を制御することで行われる。好ましくは上記第一の製造方法である水蒸気がされ、混合機内壁が前記範囲に加熱される。混合前の粒子状吸水性樹脂の温

度にもよるが、混合機から取り出した吸水性樹脂混合物の温度は、好ましくは50～140°C、さらに好ましくは60～110°C、特に好ましくは70～95°Cである。

- [0176]かかる表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程で、吸水性樹脂混合物が昇温されることで、吸水性樹脂表面への表面架橋剤の浸透や拡散が促進および最適化されるとも推定される。このため、従来に比べて優れた物性を達成するうえに、その後の反応時間も短縮され、その結果省エネルギー化されるという利点を有する。
- [0177]すなわち、本発明は第2の製造方法として、粒子状吸水性樹脂に、表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程と、混合機から取り出した吸水性樹脂混合物を反応機中で加熱または活性エネルギー線照射で表面架橋剤と反応させる工程とを順次含む、表面架橋された吸水性樹脂粒子の製造方法であって、上記表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程において、粒子状吸水性樹脂の温度に対して、得られる吸水性樹脂混合物の温度を2°C以上昇温させる製造方法も提供する。好ましい昇温は水蒸気の利用であるが、その他、「混合機内壁の温度や滞留時間を制御して行ってもよい。
- [0178]また、本発明における表面架橋処理の別の形態としては、ラジカル重合性化合物を含む処理液を粒子状吸水性樹脂に添加した後に、活性エネルギーを照射して表面架橋処理する方法が挙げられ、例えば、日本国特許出願「特願2003-303306号」（米国特許第7201941号）に記載されている。また、上記処理液に界面活性剤を添加し、活性エネルギーを照射して表面架橋処理することもできる。
- [0179]さらに、本発明における表面架橋処理の別の形態としては、過酸化物ラジカル開始剤を含む水性液を粒子状吸水性樹脂に添加した後に、加熱して表面架橋処理する方法が挙げられ、例えば、日本国公開特許公報「特公平07-8883号公報」（米国特許第4783510号）に記載されている。
- [0180]（2-6-2）通液性向上剤
本発明の吸水性樹脂の製造方法により得られた吸水性樹脂粒子は、表面架

橋と同時または表面架橋後に、さらに通液性向上剤が添加されることが好ましい。通液性向上剤を添加することにより、より従来技術との差が顕著に現れ、本発明が明確化される。通液性向上剤が添加されることによって、上記吸水性樹脂粒子は通液性向上剤層を有することになる。これにより、上記吸水性樹脂粒子は、さらに、通液性に優れることになる。

- [0181] 上記粒子状吸水性樹脂は、さらにその他の機能性付与剤、例えば消臭剤、着色防止剤、抗菌剤、ブロッキング防止剤などを同時、または別工程で添加することができる。
- [0182] 通液性向上剤としては、ポリアミン、多価金属塩、水不溶性微粒子、水分散微粒子が例示でき、特に、硫酸アルミニウム等の多価金属塩、特に水溶性多価金属塩が好ましく、米国特許第7179862号、同第7157141号、同第6831142号、米国特許出願公開第2004/176557号、同第2006/204755号、同第2006/73969号、同第2007/106013号、欧州特許第1165631号に記載の技術が適用される。なお、ポリアミンや水不溶性微粒子は、国際公開第2006/082188号、同第2006/082189号、同第2006/082197号等に例示される。
- [0183] なお、ポリアミンや多価金属塩は、粒子状吸水性樹脂のカルボキシル基とイオン架橋しうるイオン反応性の表面架橋剤としても使用できる。上記表面架橋は一度でもよく、脱水反応性表面架橋剤を使用後または使用前にイオン反応性架橋剤を別途使用するなどして、複数回行ってもよい。
- [0184] 通液性向上剤の使用量は、吸水性樹脂粒子100重量部に対して、0.001～5重量部の範囲内が好ましく、0.01～1重量部の範囲内がより好ましい。通液性向上剤の使用量が、上記範囲内であれば、表面架橋された吸水性樹脂粒子の加圧下吸水倍率（AAP）、生理食塩水流れ誘導性（SFC）を向上させることができる。
- [0185] 上記通液性向上剤の添加は、必要により水および／または親水性有機溶媒と予め混合または分散した後、吸水性樹脂粒子に噴霧あるいは滴下混合する

方法が好ましく、噴霧する方法がより好ましい。なお、上記通液性向上剤の添加は、吸水性樹脂粒子の流動層内での冷却工程で行われることが好ましい。

[0186] この通液向上剤の添加は表面架橋剤の添加と同時にあっても、表面架橋工程の加熱処理後または冷却処理後に行ってもよく、どちらでも本発明の混合方法が適用可能である。

[0187] (2-7) 微粉同士を結着する工程

本発明のもう一つの実施形態である微粉同士を結着する工程では、上述した、(i)～(iii)を満たす縦型混合装置により、微粉と結着剤とが混合され、結着物となって排出されることが好ましい。

[0188] この微粉の大部分は「(2-5)粒度を制御する工程」における粉碎、または「(2-6)表面処理工程」におけるプロセスダメージにより発生した微粉である。

[0189] 微粉同士を結着する工程に供される微粉は、粒径が $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下であるものが50～100重量%、好ましくは70～100重量%含まれている。結着剤は水が90～100重量%含まれていることが好ましい。また、この液に無機金属塩、無機微粒子、有機溶剤を混ぜて使ってもよい。さらに水蒸気を混合機に入れることが好ましい。

[0190] 上記結着剤の添加量は、粒子状吸水性樹脂100重量部に対し好ましくは100重量部以下、さらに好ましくは70重量部以下であり、好ましくは10重量部以上である。

[0191] 上記の方法により微粉は結着剤により結着し、粒径が $150\text{ }\mu\text{m}$ 以上の結着物を形成させることができる。この結着物は光学顕微鏡によって個々の粒子が形状を保ったまま複数集まり凝集している事実や、吸液時に複数の不連続粒子として膨張する事実で確認することができる。この結着物は固形分が50～90重量%、好ましくは60～90重量%、特に好ましくは60～80重量%である。

[0192] 上記縦型混合装置は混合性のよい混合機であるため、上記縦型混合装置を

用いれば、結着剤の量が従来に比べ少なくてよく、結着物の固形分を高くできる。このため、この結着物の乾燥に必要なエネルギーは少なくてすむ。またこの混合機は混合槽容積1Lあたり10～300kg/hr、より好ましくは10～150kg/hrという高い処理力を持たせることが可能である。

[0193] 上記縦型混合装置を用いると、ショートパスと不必要的滞留が防止されるため、従来に比べ、崩れにくく、粒度の揃った結着物が得られるのが特徴である。特徴的な実施形態においては、結着物は混合機の側壁を転がるように動くため、ほぼ球形である。

[0194] 上記縦型混合装置の特徴として、排出口の堰構造により、この結着物の重量平均粒子径を0.5～5mmの範囲で制御できることが挙げられる。上記結着物は「(2-2)重合工程」、「(2-3)含水ゲル状重合体を細粒化する工程」、「(2-4)乾燥工程」、「(2-5)粒度を制御する工程」、「(2-6)表面処理工程」のいずれかの工程に戻されて再使用されることが好ましい。

[0195] なお、この結着物は、乾燥されて、重量平均粒子径の値が300μm以上600μm以下の粒子状吸水性樹脂になるように粉碎ないし分級されることが好ましい。この工程において乾燥された結着物が、再度微粉に戻る割合が少ないと、本発明の効果である結着物の崩れにくさを確かめることができる。

[0196] (2-8) 表面架橋された吸水性樹脂粒子に添加されるその他の物質
表面架橋された吸水性樹脂粒子は、重合中または重合後に、滑剤、キレート剤、消臭剤、抗菌剤、水、界面活性剤、水不溶性微粒子、酸化防止剤、還元剤等が吸水性樹脂粒子に0～30重量%、さらには0.01～10重量%程度で添加混合されうる。好適に使用できるキレート剤は、米国特許第6599989号、国際公開第2008/090961号等に、界面活性剤や滑剤は、米国特許第6107358号、同第7473739号等に例示されている。

[0197] 重合後に添加混合する場合には、乾燥前、乾燥後、粉碎前または粉碎後に添加混合することができる。また、吸水性樹脂粒子は、吸水性樹脂の特性を阻害しない限り、他の物質を添加してもよい。他の物質を添加する方法としては、特に限定されるものではない。なお、本発明では吸水性樹脂に少量の添加剤（例えば、0を超えて30重量%）を含む場合でも、すなわち、吸水性樹脂組成物である場合でも、吸水性樹脂と総称する。

[0198] (2-9) その他の工程

上記の工程以外に、必要により、整粒工程、微粉除去工程、微粉リサイクル工程等を設けてもよい。例えば、米国特許第5264495号、米国特許第5369148号、米国特許第5478879号、米国特許第6228930号、米国公開公報第2006／247351号、国際公開公報第2006／101271号等に記載の工程が挙げられる。

[0199] [3] 吸水性樹脂の物性

衛生材料、特に紙オムツを目的とする場合、上記重合や表面架橋をもって、下記(a)～(h)に挙げる好ましい物性の範囲の少なくとも1つ、さらにはAPPを含め2つ以上、特に3つ以上を満たすように制御されることは好ましい。下記範囲を満たさない場合、後述の高濃度おむつでは十分な性能を発揮しないことがある。

[0200] (a) 初期着色

かかる吸水性樹脂は初期着色に優れ、例えば、ハンターL a b 表面色系において、L値(Lightness)が好ましくは85以上、より好ましくは87以上、さらに好ましくは89以上であり、b値が-5～10、より好ましくは-5～5、さらに好ましくは-4～4であり、また、a値は-2～2、少なくとも-1～1、好ましくは-0.5～1、最も好ましくは0～1である。YI値は10以下、さらには8以下、特に6以下であり、WB値は70以上、さらには75以上、特に77以上である。さらに、かかる吸水性樹脂は経時着色にも優れ、長期保存の促進試験（モデル）である高温高湿でも十分な白色度を示す。

[0201] (b) 加圧下吸水倍率 (A A P)

加圧下吸水倍率 (A A P) は、荷重をかけた状態での、吸水性樹脂の吸水倍率を示している。

[0202] 紙オムツでのモレを防止するため、上記重合を達成手段の一例として、1 . 9 kPa の加圧下さらには 4.8 kPa の加圧下での 0.9 質量% の塩化ナトリウム水溶液に対する吸水倍率 (A A P) が、好ましくは 10 [g/g] 以上、より好ましくは 15 [g/g] 以上、さらに好ましくは 20 [g/g] 以上、より好ましくは 22 [g/g] 以上、さらに好ましくは 24 [g/g] 以上に制御される。また、上限としては、他の物性とのバランスから、28 [g/g] 以下が好ましく、27 [g/g] 以下がより好ましく、特に好ましくは 26 [g/g] である。

[0203] (c) 生理食塩水流れ誘導性 (S F C)

生理食塩水流れ誘導性 (S F C) は、吸水性樹脂の膨潤時の通液性を示す値であり、その値が大きいほど高い通液性を有することを示している。

[0204] 紙オムツでのモレを防止するため、上記重合を達成手段の一例として、加圧下での液の通液特性である S F C は、 $1 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、好ましくは $10 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、好ましくは $20 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、より好ましくは $50 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、さらに好ましくは $70 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、特に好ましくは $80 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、最も好ましくは $100 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上に制御される。

[0205] (d) 無加圧下吸水倍率 (C R C)

無加圧下吸水倍率 (C R C) は、好ましくは $10 [g/g]$ 以上であり、より好ましくは $20 [g/g]$ 以上、さらに好ましくは $25 [g/g]$ 以上、特に好ましくは $30 [g/g]$ 以上に制御される。C R C は高いほど好ましく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、通常 $100 [g/g]$ 以下、好ましくは $50 [g/g]$ 以下、より好ましくは $45 [g/g]$ 以下、さらに好ましくは $40 [g/g]$ 以下である。

[0206] (e) 水可溶分 ($E \times t$)

水可溶分は、好ましくは0～35質量%以下、より好ましくは25質量%以下であり、さらに好ましくは15質量%以下、特に好ましくは10質量%以下である。

[0207] (f) 残存モノマー

上記重合を達成手段の一例として、残存モノマー（残存単量体）量は通常500 ppm以下、好ましくは0～400 ppm、より好ましくは0～300 ppm、特に好ましくは0～200 ppmを示す。

[0208] (g) 含水率（固形分量）

吸水速度や耐衝撃性からも好ましくは所定量の水が残存（例えば、含水率0.1～10重量%、さらに好ましくは1～8重量%）するように調整される。

[0209] また、下記式

$$\text{固形分量 (重量\%)} = 100 - \text{含水率 (重量\%)}$$

で定義される固形分量は、85～99.9重量%が好ましく、90～99.9重量%がより好ましく、95～99.9重量%がさらに好ましい。固形分量が上記範囲を外れると、物性が低下することがある。

[0210] (h) 重量平均粒子径 (D₅₀)

上記工程等を経た、最終的な吸水性樹脂としては、物性面から重量平均粒子径 (D₅₀) が300～600 μmであること好ましく、350～500 μmであることがさらに好ましい。850～150 μmの割合が90～100重量%、さらには95～100重量%特に98～100重量%に制御されることが好ましい。

[0211] [4] 吸収体および／または吸収性物品（吸水性樹脂の用途）

本発明に係る吸水性樹脂は、吸水を目的とした用途に用いられ、吸収体や吸収性物品として広く使用されるが、特に、尿や血液等の体液を吸収するための衛生材料として好適に用いられる。特に、従来、原料由来の臭気、着色等が問題になっていた高濃度オムツ（1枚のオムツに多量の吸水性樹脂を使

用したもの)に使用され、特に前記吸収性物品中の吸収体上層部に使用された場合に、特に優れた性能が発揮される。

- [0212] 具体的には、本発明の吸水性樹脂の製造方法により得られた、表面架橋処理をした吸水性樹脂粒子に、通液性向上剤、界面活性剤、滑剤等の他の物質を添加することにより、粒子状吸水剤を製造する。そして、この粒子状吸水剤を用いて、吸収体や吸収性物品を製造する。なお、他の物質を添加する方法としては、特に限定されるものではない。
- [0213] ここで、上記吸収体とは、粒子状吸水剤(吸水性樹脂)と親水性纖維とを主成分として成型された吸収剤のことである。上記吸収体は、粒子状吸水剤と親水性纖維とを用いて、例えば、フィルム状、筒状、シート状に成型され、製造される。
- [0214] 上記吸収体では、粒子状吸水剤と親水性纖維との合計質量に対する粒子状吸水剤の含有量(コア濃度)が、20～100重量%、30～100重量%、40～100重量%、50～100重量%、60～100重量%、70～100重量%の順に好ましく、75～95重量%が最も好ましい。上記吸収体は、粒子状吸水剤のコア濃度が高いほど、吸収体や紙オムツ等の作製における粒子状吸水剤の吸収特性低下効果が顕著に表れてくるものとなる。また、上記吸収体は、厚みが0.1～5mmの薄型であることが好ましい。
- [0215] 上記吸収性物品とは、上記吸収体、通液性を有する表面シート、及び液不透過性を有する背面シートを備える吸収性物品である。上記吸収性物品の製造方法は、まず、例えば纖維材料と粒子状吸水剤とをブレンドないしサンドイッチすることで吸収体(吸収コア)を作製する。次に、上記吸収体を、通液性を有する表面シートと液不透過性を有する背面シートとでサンドイッチして、必要に応じて、弾性部材、拡散層、粘着テープ等を装備することで、吸収性物品、特に大人用紙オムツや生理用ナプキンとされる。上記吸収体は、密度0.06～0.50g/cc、坪量0.01～0.20g/cm²の範囲に圧縮成型されて用いられる。なお、用いられる纖維材料としては、親水性纖維、例えば粉碎された木材パルプ、コットンリンターや架橋セルロース

繊維、レーヨン、綿、羊毛、アセテート、ビニロン等を例示できる。好みは、それらをエアレイドしたものである。

[0216] 上記吸水性物品は、優れた吸収特性を示すものである。このような吸収性物品としては、具体的には、近年成長の著しい大人用紙オムツをはじめ、子供用オムツ、生理用ナプキン、いわゆる失禁パッド等の衛生材料等が挙げられる。ただし、それらに限定されるものではない。上記吸水性物品は、吸収性物品の中に存在する粒子状吸水剤の優れた吸収特性により、戻り量も少なく、ドライ感が著しく、装着している本人・介護の人々の負担を大きく低減することができる。

[0217] **[実施例]**

以下に、製造例、実施例、比較例によって本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。異なる実施例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例についても、本発明の範囲に含まれる。

[0218] なお、以下では、便宜上、「質量部」を単に「部」と、「リットル」を単に「L」と記すことがある。また、「質量%」を「wt%」と記すことがある。また、本発明の特徴である混合機の堰構造の説明において、堰構造の側壁から回転軸側への水平方向の長さを単に堰長さ（ α ）、水平面に対して成す角度を単に堰角度（ β ）と表記する。

[0219] また、実施例において使用される電気機器は、特に指定がない場合、全て200Vまたは100Vで使用した。さらに、吸水性樹脂は、特に指定がない場合、25±2°C、相対湿度50%RHの条件下で使用した。下記、測定法や製造例、実施例、比較例で例示された試薬や器具は適宜相当品で代替されてよい。

[0220] **[物性の測定方法]**

＜粒径＞

粒径の分布および重量平均粒子径（D50）は、以下で説明するように、試料を標準篩にかけることにより測定した。

- [0221] 粉碎物の粒径分布の測定方法については、粉碎物 10.0 g を、室温（20～25°C）、湿度 50 RH% の条件下で、目開き 850 μm、710 μm、600 μm、500 μm、425 μm、300 μm、212 μm、150 μm、45 μm の J I S 標準篩（THE IIDA TESTING SIEVE EVE：径 8 cm）に仕込み、振動分級器（IIDA SIEVE SHAKER、TYPE：ES-65 型、SER. No. 0501）により、5 分間、分級を行った。
- [0222] 乾燥前の粒子状含水ゲル粒径は、日本国特許公報第 3175790 号に記載の方法に従った。すなわち、サンプリングした含水ゲル状重合体（固体分 α 重量%）25 g を、20 重量% 塩化ナトリウム水溶液 1200 g 中に投入し、スターラーチップを 300 rpm で回転させ、60 分間攪拌した。
- [0223] 攪拌終了後、篩（目開き 9.5 mm、8.0 mm、4.0 mm、2.0 mm、0.85 mm、0.60 mm、0.30 mm、0.075 mm）に上記分散液を投入し、上から 6000 g の 20 重量% 塩化ナトリウム水溶液をゆっくり注ぎ、粒子状含水ゲル状重合体を分級した。分級されたそれぞれの篩上の粒子状含水ゲル状重合体を充分に水切り後、秤量した。
- [0224] 篩の目開きは、下記式に従い、含水ゲル状重合体の固体分 100 重量% 相当の篩の目開き R (100) に換算した。対数確率紙に固体分 100 重量% 相当の、すなわち乾燥換算時の含水ゲル状重合体の粒度分布をプロットした。
- [0225] [数2]

$$R(100) \text{ (mm)} = 3^{\frac{\alpha}{25}} \times r \text{ (mm)}$$

- [0226] 重量平均粒子径 (D_{50}) は、米国特許第 5051259 号等にあるように、一定目開きの標準篩で粒子全体の 50 重量% に対応する標準篩の粒子径

のことである。上記粒径分布の測定法により得られた、粒子状吸水性樹脂、乾燥物、および含水ゲル状重合体の粒径分布を用いて、各粒子径の残留百分率（R）を対数確率紙にプロットした。これにより、R = 50%に相当する粒子径から重量平均粒子径（D₅₀）を読み取った。

[0227] また、粒度分布の対数標準偏差（σξ）は下記の式で表され、σξの値が小さいほど粒度分布が狭いことを意味する。

[0228] [数3]

$$\sigma_\xi = 0.5 \times \ln(X_2/X_1)$$

[0229] (X₁はR = 84.1%、X₂は15.9%の時のそれぞれの粒径)

<含水率>

含水ゲル状重合体ないし粒子状吸水性樹脂1gを6cmのアルミ皿に薄く広げて、180°Cの無風オーブンで3時間乾燥することで、その乾燥前の重量と乾燥後の重量とを測定し、下記式に代入することにより含水率（重量%）を測定した。なお、固体分（重量%）は、(100 - 含水率)（重量%）で規定される。

[0230] [数4]

$$\text{含水率 [重量\%]} = [(\text{乾燥前の重量 [g]}) - (\text{乾燥後の重量 [g]})] / (\text{乾燥前の重量 [g]}) \times 100$$

[0231] <無加圧下吸収倍率（CRC）>

粒子状吸水性樹脂0.2gを不織布製の袋（60mm × 60mm、南国パルプ工業（製）ヒートロンペーパー GS-22）に均一に入れ、ヒートシール後、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に浸漬した。30分後に袋を引き上げ、遠心分離器を用いて250 × 9.81m/s² (250G) で3分間水切りを行った後、袋の質量W₁ (g) を測定した。また、同様の操作を、粒子状吸水性樹脂を用いないで行い、そのときの質量W₀ (g) を測定した。そして、これら質量W₁、W₀から、式（1）に従って無加圧下吸収倍率（CRC）を算出した。

[0232] [数5]

$$C R C (g/g) = ((W_1 - W_0) / \text{粒子状吸水性樹脂の質量}) - 1 \quad \cdots \text{式(1)}$$

[0233] ただし、加熱乾燥工程より前の粒子状吸水性樹脂のCRC測定については、固形分で0.2 gに相当する量の粒子状吸水性樹脂を用い、CRC算出時に固形分補正を行うこと以外は、上記方法に従った。

[0234] <加圧下吸収倍率(AAP)>

4. 83 kPa (0.7 Psi) の圧力になるように調製した荷重を準備した。そして、底に400メッシュ（目開き38 μm）の金網を貼着した直径60 mmのプラスチック円筒の金網上に、粒子状吸水性樹脂0.90 gを均一に散布した。その上に、上記荷重を載せて、この測定装置一式の質量W₂ (g) を測定した。

[0235] 次に、直径150 mmのペトリ皿の内側に、直径90 mmのガラスフィルター（株式会社相互理化学硝子製作所製、細孔直径100～120 μm）を置き、0.90重量%の塩化ナトリウム水溶液（20～25°C）を、ガラスフィルターの上面と同じレベルになるように加えた。

[0236] その上に、直径90 mmの濾紙（商品名：「JIS P 3801 No. 2」、ADVANTEC東洋株式会社製、厚さ0.26 mm、保留粒径5 μm）を1枚載せ、表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除いた。

[0237] 上記測定装置一式を、上記湿った濾紙上に載せ、液を荷重下で吸収させた。1時間（60分）後、測定装置一式を持ち上げ、その質量W₃ (g) を測定した。そして、これら質量W₂、W₃から、式(2)に従って、加圧下吸収倍率(AAP) (g/g) を算出した。

[0238] [数6]

$$AAP (g/g) = (W_3 - W_2) / \text{粒子状吸水性樹脂の質量} (g) \quad \cdots \text{式(2)}$$

[0239] なお、4.83 kPa (0.7 Psi) の圧力下（荷重下）での加圧下吸収倍率(AAP) を用いたのは、乳幼児の寝ている状態及び座った状態で、

吸收体または紙おむつ等の吸収性物品が使用される状況を想定したものである。

[0240] <Extractables>

ERT 470. 2-02に従って測定した。

[0241] <生理食塩水流れ誘導性 (SFC)>

生理食塩水流れ誘導性 (SFC) は、米国公開特許第2004-0106745号明細書、特表平09-509591号公報の塩水流れ誘導性 (SFC) 試験に準じて行った。

[0242] 具体的には、セルに均一に入れた粒子状吸水性樹脂0.90 gを、人工尿中で0.3 psi (2.07 kPa) の加圧下、60分間膨潤させ、ゲル層の高さを記録した。次に、0.3 psi (2.07 kPa) の加圧下、0.69重量%塩化ナトリウム水溶液を、一定の静水圧でタンクから膨潤したゲル層に通液させた。

[0243] タンクには、ガラス管が挿入されている。ガラス管は、セル中の0.69重量%塩化ナトリウム水溶液の液面が、膨潤ゲルの底部から5 cm上の高さに維持されるように、下端の位置を調整して配置されている。タンク中の0.69重量%塩化ナトリウム水溶液は、コック付きL字管を通じてセルへ供給される。セルの下には、通過した液を捕集する捕集容器が配置されており、捕集容器は上皿天秤の上に設置されている。

[0244] セルの内径は6 cmであり、下部の底面にはNo. 400ステンレス製金網（目開き38 μm）が設置されている。ピストンの下部には、液が通過するのに十分な穴があり、底部には粒子状吸水性樹脂またはその膨潤ゲルが、穴に入り込まないように、透過性のよいガラスフィルターが取り付けてある。セルは、セルを載せるための台の上に置かれ、この台は、液の透過を妨げないように、ステンレス製の金網の上に設置されている。

[0245] 上記人工尿は、塩化カルシウム2水和物0.25 g、塩化カリウム2.0 g、塩化マグネシウム6水和物0.50 g、硫酸ナトリウム2.0 g、リン酸2水素アンモニウム0.85 g、リン酸水素2アンモニウム0.15 g、

及び、純水 994.25 g を加えたものを用いる。

[0246] なお、SFC 試験は、室温（20～25°C）で行った。コンピュータと天秤とを用いて、時間の関数として 20 秒間隔でゲル層を通過する液体量を 10 分間記録した。膨潤したゲル（主に粒子間）を通過する流速 $F_s(t)$ は、増加質量（g）を増加時間（s）で割ることにより g/s の単位で決定した。

[0247] 一定の静水圧と安定した流速とが得られた時間を t_s とし、 t_s から 10 分間に得た流速を使用して、 $F_s(t=0)$ の値、つまりゲル層を通る最初の流速を計算した。 $F_s(t=0)$ は、 $F_s(t)$ の対時間の最小 2 乗法の結果を $t=0$ に外挿することにより計算した。そして、式（3）を用いて塩水流れ誘導性 SFC（加圧下通液速度）を求めた。なお、加圧下通液速度の単位は、 $(10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1})$ である。

[0248] [数7]

$$SFC (10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}) = F_s(t=0) \times L_0 / (\rho \times A \times \Delta P) \quad \cdots \text{式(3)}$$

[0249] $F_s(t=0)$: g/s で表した流速

L_0 : cm で表したゲル層の高さ

ρ : NaCl 溶液の密度 (1.003 g/cm^3)

A : セル中のゲル層上側の面積 (28.27 cm^2)

ΔP : ゲル層にかかる静水圧 (4920 dyne/cm^2)

〔製造例 1〕

2 本のシグマ型ブレードを備えたニーダーに、アクリル酸ナトリウム水溶液、アクリル酸および水からなる単量体水溶液（単量体濃度：39 wt%、中和率：75 モル%）を調製し、さらにこの単量体水溶液に、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均エチレンオキシドユニット数：9）を 0.07 モル%（対単量体）となるように溶解させた。

[0250] 単量体水溶液に窒素ガスを吹き込み、単量体水溶液中の溶存酸素を低減させるとともにニーダー内全体を窒素置換した。次いで、ニーダーのブレード

を回転させながら、ジャケットに10°Cの冷水を循環させ、単量体水溶液の温度を20°Cにした。

[0251] 引き続き、重合開始剤として過硫酸ナトリウム0.05モル%（対単量体）およびL-アスコルビン酸0.003モル%（対単量体）を添加して重合を開始し、さらに30分間攪拌して熟成を行い、重合物として重量平均粒子径（D₅₀）が約2.0mmの含水ゲル状重合体を得た。

[0252] 得られた含水ゲル状重合体を170°Cの熱風乾燥機中で60分間乾燥した。得られた乾燥物を粗解碎した後、目開き850μmのJIS標準篩で篩った。次いで、篩の上に残った乾燥物をロールミルで粉碎した。得られた粉碎物を目開き850μmと180μmの篩を用いて分級した。目開き850μmの篩の未通過物は、再度ロールミルで粉碎し、上記同様に分級した。目開き180μmの篩により分級された通過物（微粉a）は、乾燥物全体の約15wt%であった。

[0253] 上記分級により得られた、目開きが850μmの篩と180μmの篩との間にある粒子状吸水性樹脂（A-1）は、含水率が4.9重量%、無加圧下吸水倍率（CRC）が35[g/g]、重量平均粒子径（D₅₀）が420μmであった。

[0254] また、吸水性樹脂の微粉（a）は、無加圧下吸水倍率（CRC）が34[g/g]、重量平均粒子径（D₅₀）が88μm、目開き150μmの篩の通過物は約80wt%であった。

[0255] [実施例1] 水蒸気および本願縦型混合機での表面架橋

図4で模式的に示された、攪拌羽根5を仕切りの上方に3枚、下方に3枚、仕切りの側面に3枚備えた内容積5Lの縦型回転円盤型混合機（混合槽の最大直径（D）300mm（最大半径150mm）、混合槽の高さ（H）70mm、開口度20%、堰長さ（α）21mm、堰角度（β）45°、内壁をフッ素樹脂コート）を用いて、1000rpmで攪拌羽根を回転させ、定量供給機（アキュレートInc.製）を用いて、上記の粒子状吸水性樹脂（A-1）を200kg/hrで上記混合機に供給した。

- [0256] さらに粒子状吸水性樹脂100重量部に対し、表面架橋剤水溶液として1,4-ブタンジオール／プロピレン glycole／水=0.4重量部／0.6重量部／3.0重量部である組成液（B-1）8[kg/hr]と、水蒸気（ゲージ圧0.6MPa、ミキサー内部開放、5[kg/hr]）とを上記混合機に注入しながら連続的に混合し、吸水性樹脂混合物（C-1）を得た。
- [0257] なお、上記縦型混合機は、攪拌羽根を回転円盤の上方に3枚、下方に3枚、円盤の側面に3枚備えており、混合槽の直径（D）は300mm（半径150mm）、混合槽の高さは（H）70mmである。また、この縦型混合機は排出口の上方に排気設備をもつ。
- [0258] 定量供給機出口で粒子状吸水性樹脂（A-1）を採取し、これに接触型温度計を差し込んで温度を測定すると58°Cであった。また、組成液（B-1）の温度は26°Cであった。一方、上記混合で得られた吸水性樹脂混合物（C-1）の温度は76°Cで、含水率は9.4重量%、流量は212[kg/hr]であった。従って水蒸気により供給された水は4[kg/hr]となる。
- [0259] なお、吸水性樹脂混合物の流量は、10分間混合物を袋に取り、重量を測定することにより求めた。混合機の排出口付近の露点は100°Cであった。また、混合開始の30分後に混合を止めて混合機の内部を点検したところ、付着はなかった。
- [0260] 上記吸水性樹脂混合物（C-1）をモルタルミキサー（西日本試験機社製）で攪拌下、210°C（オイルバス温度）で40分間加熱処理した。さらに、その粒子を目開き850μmの篩を通過するまで解碎した。こうして、表面架橋された吸水性樹脂粒子（D-1）を得た。表面架橋された吸水性樹脂粒子（D-1）の物性を表1に示す。なお、表面架橋された吸水性樹脂粒子（D-1）の含水率は1%であった。
- [0261] [実施例2] 水蒸気および本願縦型混合機での表面架橋
水蒸気注入量を5[kg/hr]から15[kg/hr]に変更したこと
以外は実施例1と同様にして、粒子状吸水性樹脂（A-1）と組成液（B-

1) の混合物 (C-2) 、および表面架橋された吸水性樹脂粒子 (D-2) を得た。混合開始の30分後に混合を止めて混合機の内部を点検したところ、付着はなかった。また、上記の混合物 (C-2) の温度は79°Cで、含水率は10.2重量%、流量は214 [kg/hr] であった。従って、水蒸気により供給された水は6 [kg/hr] となる。表面架橋された吸水性樹脂粒子 (D-2) の物性を表1に示す。

[0262] [実施例3] 本願縦型混合機での表面架橋

混合機内部に水蒸気を注入しなかったこと以外は実施例1と同様にして、粒子状吸水性樹脂 (A-1) と組成液 (B-1) の混合物 (E-1) 、および表面架橋された吸水性樹脂粒子 (F-1) を得た。混合物 (E-1) の温度は58°Cであった。表面架橋された吸水性樹脂粒子 (F-1) の物性を表1に示す。

[0263] [実施例4] 本願縦型混合機での表面架橋

混合機内部に水蒸気を注入せずに、組成液 (B-1) の代わりに水の量を増やした組成液 (B-2) を使用したこと以外は実施例1と同様にして、粒子状吸水性樹脂 (A-1) と組成液 (B-1) の混合物 (E-2) 、および表面架橋された吸水性樹脂粒子 (F-2) を得た。なお、表面架橋された吸水性樹脂粒子 (F-2) の含水率は1%であった。

[0264] なお、組成液 (B-2) は粒子状吸水性樹脂100重量部に対し、1.4-ブタンジオール／プロピレングリコール／水=0.4重量部／0.6重量部／5.0重量部であった。また、組成液 (B-2) の温度は25°Cであった。混合物 (E-2) の温度は58°Cで、多数の凝集物が見られた。表面架橋された吸水性樹脂粒子 (F-2) の物性を表1に示す。

[0265] [実施例5] 水蒸気および本願縦型混合機での表面架橋

実施例3の、粒子状吸水性樹脂 (A-1) と組成液 (B-1) との混合物 (E-1) を、粒子状吸水性樹脂 (A-1) と組成液 (B-1) との混合に用いた混合機に再度投入し、水蒸気を5 [kg/hr] で上記混合機に注入して水蒸気加熱した。得られた混合物 (C-3) の含水率は9.0重量%であ

った。この混合物（C－3）を実施例1と同様に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（D－3）を得た。表面架橋された吸水性樹脂粒子（D－3）の物性を表1に示す。

[0266] [実施例6] 液体の水を未使用で水蒸気での表面架橋

実施例1において、組成液（B－1）の代わりに水の量を0重量部とした組成液（B－3）を使用したこと以外は実施例1と同様にして、粒子状吸水性樹脂（A－1）と組成液（B－3）の混合物（C－4）、および表面架橋された吸水性樹脂粒子（D－4）を得た。なお、組成液（B－3）は粒子状吸水性樹脂100重量部に対し、1,4-ブタンジオール／プロピレン glycole／水=0.4重量部／0.6重量部／0重量部であった。また、組成液（B－3）の温度は25°Cであった。混合物（C－4）の温度は57°Cで、多数の凝集物が見られた。表面架橋された吸水性樹脂粒子（D－4）の物性を表1に示す。

[0267] [実施例7] 水蒸気および横型混合機での表面架橋

製造例1で得られた、60°Cに調温された粒子状吸水性樹脂（A－1）5.00kgと組成液（B－1）0.20kgとを、鋤型羽根、解碎羽根、噴霧ノズル（一流体噴霧ノズル、いけうち社製、No. 6）およびジャケットを備えた内容積20Lの横型混合機（L e d i g e M i x e r、L e d i g e 社製）を用い、ノズル（内径3mmの直管）から0.6kPa（ゲージ圧）流量5[kg/hr]の飽和水蒸気（攪拌機内部開放）を供給しながら30秒間攪拌した。なお、混合機の回転数は200rpm、解碎羽根の回転速度は2000rpm、ジャケット温度は60°Cであった。

[0268] 上記混合により得られた粒子状吸水性樹脂（A－1）と組成液（B－1）との混合物（C－5）は実施例1の混合物（C－1）に比べ凝集物が多くなった。混合物（C－5）の温度は82°Cで、含水率は10.1重量%であった。なお、混合物（C－5）は5.35kg得られており、従って水蒸気により供給された水は0.15kgとなる。混合物（C－5）は実施例1のモルタルミキサーで加熱処理を行い、得られた粒子を目開き850μmの篩を

通過するまで解碎して表面架橋された吸水性樹脂粒子（D－5）を得た。表面架橋された吸水性樹脂粒子（D－5）の物性を表1に示す。

[0269] [比較例1] 水蒸気注入なしで横型混合機での表面架橋

水蒸気を供給しなかったこと以外は実施例7と同様にして、粒子状吸水性樹脂（A－1）と組成液（B－1）との混合物（G－1）、および表面架橋された吸水性樹脂粒子（H－1）を得た。混合物（G－1）の温度は61°Cであった。表面架橋された吸水性樹脂粒子（H－1）の物性を表1に示す。

[0270] [比較例2] 水蒸気注入なしで横型混合機での表面架橋

製造例1で得られた粒子状吸水性樹脂（A－1）を、袋詰めした状態でオーブンに入れて60°Cに加熱した。

[0271] 図6に示す横型連続式混合機において、1300 rpmで攪拌翼を回転させ、上記ケーシング内における回転軸6の右端に設けられた供給口（投入口）2から、製造例1で得られた吸水性樹脂粒子（A－1）を、定量供給機（アクキュレートInc. 製）を用いて、200 kg/hrで供給した。

[0272] 一方、該横型連続式混合機の一方の端部、即ち、図6中、右端に設けられた供給口（投入口）2から空気を供給し、該横型連続式混合機におけるケーシング内の圧力を5 mm H₂O以下の減圧度に保ちながら、該横型連続式混合機のケーシング内に存在する回転軸6の全長を490 mmとした場合にケーシングの右端から200 mmの位置に設けられた添加剤供給口（添加剤投入口）4から、表面処理剤8 kg/hrを噴霧しながら、上記粉末と表面処理剤とを連続に混合した。

[0273] なお、定量供給機出口で粒子状吸水性樹脂（A－1）を採取し、これに接触型温度計を差し込んで温度を測定すると58°Cであった。

[0274] 上記表面処理剤中の各成分の組成比（質量比）は、吸水性樹脂100質量部に対し、1,4-ブタンジオール／プロピレンジコール／水=0.4/0.6/3.0である。得られた混合物（G－2）を、モルタルで、攪拌下、200°Cで40分間加熱処理し、表面架橋された吸水性樹脂粒子（H－2）を得た。表面架橋された吸水性樹脂粒子（H－2）の物性を表1に示す。

[0275] [比較例 3] 本願縦型混合機において吸水性樹脂の粉温の影響

粒子状吸水性樹脂をオーブンで加熱する操作を行わなかった以外は、実施例 3 と同様の操作を行った。このとき定量供給機出口から粒子状吸水性樹脂（A-1）を採取し、接触型温度計で温度を測定すると 24 °C であった。混合を始めて 30 分後に混合を止めて内部点検したところ、混合機の側壁に吸水性樹脂の付着が見られた。

[0276] [表1]

	吸水性樹脂粒子	無加圧下吸水倍率 CRC [g/g]	加圧下吸水倍率 AAP 0.7Psi [g/g]	生理食塩水流れ誘導性 SFC [$\times 10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$]
実施例 1	D-1	27.8	24	105
実施例 2	D-2	28.0	25	110
実施例 3	F-1	27.6	25	84
実施例 4	F-2	28.5	22	75
実施例 5	D-3	27.5	23	90
実施例 6	D-4	27.0	19	62
実施例 7	D-5	27.5	23	100
比較例 1	H-1	27.4	21	79
比較例 2	H-2	27.4	21	79

[0277] (まとめ)

表 1 に示すように、比較例 1、2（横型混合機の使用）に対し、実施例 7（横型混合機の使用、水蒸気注入（または得られる吸水性樹脂混合物の温度を 2 °C 以上昇温））では生理食塩水流れ誘導性（SFC）が向上することが確認された。なお、本願縦型混合機を使用し、水分取り込み量として同じ 5 重量部である実施例 1 と実施例 4 との比較から、水蒸気の使用によって、加圧下吸水倍率（AAP）が 22 [g/g]（比較例 2）から 24 [g/g]（実施例 1）、生理食塩水流れ誘導性（SFC）が 75 [$10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$]（比較例 2）から 105 [$10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$]（実施例 1）へと飛躍的に向上することが確認された。また、比較例 1、2（横型混合

機の使用)に対し、実施例3(本願縦型混合機の使用)では加圧下吸水倍率(AAP)が向上することが確認された。さらに実施例1および2(本願縦型混合機の使用、水蒸気注入(または得られる吸水性樹脂混合物の温度を2°C以上昇温))では加圧下吸水倍率(AAP)と生理食塩水流れ誘導性(SFC)がともに向上することが確認された。

[0278]一方、実施例6に対し、実施例1では加圧下吸水倍率(AAP)と生理食塩水流れ誘導性(SFC)がともに向上することが確認された。よって水の添加が水蒸気単独で行われるよりも液体の水と水蒸気の併用で行われることが好ましい。

[0279]また、実施例5に対し、実施例1では加圧下吸水倍率(AAP)と生理食塩水流れ誘導性(SFC)がともに向上することが確認された。よって水蒸気として水が添加されるのは表面架橋剤が添加されるのと同時であることが好ましい。

[0280]〔実施例8〕さらに硫酸アルミニウムの使用

水蒸気および本願縦型混合機を表面架橋に使用した実施例1において、さらに硫酸アルミニウムを使用した。すなわち、実施例1で得られた、表面架橋された吸水性樹脂粒子(D-1)35gとガラスビーズ10gとを、225mlのマヨネーズ瓶に入れ、プロセス上の耐衝撃モデルとして、ペイントシェイカー(東洋精機(株)製)で30分間振とうした。次いで、振とう後の吸水性樹脂粒子30gに、該吸水性樹脂粒子100重量部に対して、50%硫酸アルミニウム水溶液/プロピレン glycole/乳酸ナトリウム=1.0重量部/0.025重量部/0.3重量部からなる通液性向上剤0.3gを添加・混合後、60°Cの乾燥機で30分間硬化を行った。硬化後、ガラスビーズ10gの入った225mlのマヨネーズ瓶に入れ、ペイントシェイカーで10分間振とうし、アルミ表面処理物(I-1)を得た。アルミ表面処理物(I-1)の物性を表2に示す。

[0281]〔実施例9〕さらに硫酸アルミニウムの使用

本願縦型混合機を表面架橋に使用した実施例3において、さらに硫酸アル

ミニウムを使用した。すなわち、上記実施例8で表面架橋された吸水性樹脂粒子（D-1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（F-1）に変更したこと以外は実施例8と同様に行い、アルミ表面処理物（I-2）を得た。アルミ表面処理物（I-2）の物性を表2に示す。

[0282] [実施例10] さらに硫酸アルミニウムの使用

本願縦型混合機を表面架橋に使用した実施例4において、さらに硫酸アルミニウムを使用した。すなわち、上記実施例8で表面架橋された吸水性樹脂粒子（D-1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（F-2）に変更したこと以外は実施例8と同様に行い、アルミ表面処理物（I-3）を得た。アルミ表面処理物（I-3）の物性を表2に示す。

[0283] [比較例4] さらに硫酸アルミニウムの使用

水蒸気および縦型混合機を使用しない比較例1において、さらに硫酸アルミニウムを使用した。すなわち、表面架橋された吸水性樹脂粒子（D-1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（H-1）に変更したこと以外は実施例8と同様に行い、アルミ表面処理物（J-1）を得た。アルミ表面処理物（J-1）の物性を表2に示す。

[0284] [実施例11] 本願縦型混合機での硫酸アルミニウムの連続混合

実施例3で得た表面架橋吸水性樹脂粒子（F-1）を、ポリプロピレン袋に袋詰めした状態でオーブンに入れて100°Cに加熱した。実施例1と同様の縦型回転円盤型混合機を用いて、表面架橋吸水性樹脂粒子（F-1）50.0 kg/hrに、硫酸アルミニウム14-18水和物、乳酸ナトリウムおよび水からなる表面処理剤5 kg/hrを注入しながら連続的に混合した。なお、定量供給機出口で粒子状吸水性樹脂（F-1）を採取し、これに接触型温度計を差し込んで温度を測定すると94°Cであった。

[0285] また、上記組成液中の各成分の組成比（質量比）は、吸水性樹脂100質量部に対し、硫酸アルミニウム14-18水和物／乳酸ナトリウム／水=0.4/0.1/0.5である。得られた混合物を、攪拌下、100°Cで10分間加熱処理し、吸水性樹脂粒子（K-1）を得た。表面架橋された吸水性樹

脂粒子（K-1）の物性を表2に示す。

[0286] [比較例5] 横型混合機での硫酸アルミニウムの連続混合

実施例3で得た表面架橋吸水性樹脂粒子（F-1）を、ポリプロピレン袋に袋詰めした状態でオーブンに入れて100°Cに加熱した。比較例2と同様の横型連続式混合機を用いて、表面架橋吸水性樹脂粒子（F-1）500kg/hに、硫酸アルミニウム14-18水和物、乳酸ナトリウムおよび水からなる表面処理剤5kg/hを注入しながら連続的に混合した。なお、定量供給機出口で粒子状吸水性樹脂（D-5）を採取し、これに接触型温度計を差し込んで温度を測定すると95°Cであった。また、上記表面処理剤中の各成分の組成比（質量比）は、吸水性樹脂100質量部に対し、硫酸アルミニウム14-18水和物／乳酸ナトリウム／水=0.4/0.1/0.5である。得られた混合物を、攪拌下、100°Cで10分間加熱処理し、吸水性樹脂粒子（L-1）を得た。アルミ表面処理された吸水性樹脂粒子（L-1）の物性を表2に示す。

[0287] [表2]

	アルミ表面 処理物	無加圧下吸水倍率 CRC [g/g]	加圧下吸水倍率 AAP 0.7Psi [g/g]	生理食塩水流れ 誘導性 SFC [×10 ⁻⁷ ·cm ³ ·s ⁻¹ ·g ⁻¹]	SFC上昇度 ¹⁾ [×10 ⁻⁷ ·cm ³ ·s ⁻¹ ·g ⁻¹]
実施例8	I-1	27.6	23	140	35
実施例9	I-2	27.4	24	105	21
実施例10	I-3	28.3	21	90	15
実施例11	K-1	27.2	24	125	41
比較例4	J-1	27.1	20	91	12
比較例5	L-1	27.0	20	109	25

1) 通液性向上剤によるSFC上昇度

[0288] (まとめ)

表2では、表1の表面架橋においてさらに通液性向上剤（硫酸アルミニウム）を使用した結果を示す。表2に示すように、水分取り込み量として同じ5重量部である実施例8と実施例10との比較から、表面架橋後の通液性向上剤（硫酸アルミニウム）添加量が同じであっても、水蒸気使用の有無によっ

て、生理食塩水流れ誘導性（SFC）およびその上昇度に影響を及ぼすことが分かる。すなわち、実施例8のSFCが140 [$10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$] (上昇度；35 [$10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$])に対して、実施例10では、SFCが90 [$10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$] (上昇度；15 [$10^{-7} \times \text{cm}^3 \times \text{s} \times \text{g}^{-1}$])であった。

[0289] 本願の縦型混合機で表面架橋剤を混合することに加え、混合機中で添加する水の一部または全部を水蒸気で添加する方法（または、得られる吸水性樹脂混合物の温度を2°C以上昇温させる方法）を採用することにより、生理食塩水流れ誘導性（SFC）が高く、かつ、通液性向上剤による生理食塩水流れ誘導性（SFC）の向上の大きな効果が得られることが確認された。

[0290] さらに表面架橋された吸水性樹脂粒子と硫酸アルミニウムの混合装置として横型混合機を用いた比較例5に対し、本願縦型混合機を用いた実施例11はSFCの上昇度が大きいことが確認された。これは本願縦型混合機が混合性に優れることを示している。

[0291] [実施例12] 本願縦型混合機での微粉の結着

製造例1で得られた吸水性樹脂の微粉（a）を、袋詰めした状態でオーブンに入れて60°Cに加熱した。

[0292] 図5で模式的に示された、攪拌羽根を仕切りの上方に3枚、下方に3枚、仕切りの側面に9枚備えた内容積5Lの縦型回転円盤型混合機（混合槽の最大直径（D）300mm（最大半径150mm）、混合槽の高さ（H）70mm、開口度20%、堰長さ（α）0.5mm、堰角度（β）、内壁をフッ素樹脂コート）を用いて、1100rpmで攪拌羽根を回転させた。微粉（a）を、定量供給機（アキュレートInc. 製）を用いて、500kg/hで供給し、水167kg/hを注入しながら連続的に混合した。なお、定量供給機出口で微粉（a）を採取し、これに接触型温度計を差し込んで温度を測定すると57°Cであった。上記混合機の排出口から不定形の塊状となった結着物を得た。この結着物の含水率は29%であった。

[0293] 上記混合後、混合機から上記結着物を取り出し、170°Cの熱風乾燥機中

で 60 分間乾燥し、得られた乾燥物を目開きが 850 μm の篩を全量が通過するまで粉碎した。

[0294] 上記粉碎により得られた吸水性樹脂粒子 (a 1) は、無加圧下吸收倍率 (CRC) が 33 g/g、重量平均粒子径 (D50) が 370 μm、粒子径 150 μm 以下の粉末の含有率が 18 wt % であった。

[0295] [実施例 13] 本願縦型混合機での微粉の結着

混合機の堰構造の条件を堰長さ堰長さ (α) 21 mm、堰角度 (β) 20° としたこと以外は実施例 12 と同様にして、結着物およびその粉碎物 (a 2) を得た。上記結着物は球状で、速やかに分級して粒子径分布を測定したところ、結着物の重量平均粒子径 (D50) は 4.0 mm、対数標準偏差 ($\sigma \delta$) は 0.54 であった。上記粉碎物 (a 2) は、無加圧下吸收倍率 (CRC) が 34 g/g、重量平均粒子径 (D50) が 400 μm、粒子径 150 μm 以下の粒子状吸水性樹脂の含有率が 13 wt % であった。

[0296] [比較例 6] 本願縦型混合機において吸水性樹脂の粉温の影響

微粉をオーブンで加熱する操作を行わなかったこと以外は、実施例 12 と同様の操作を行った。このとき定量供給機出口から粒子状吸水性樹脂 (a) を採取し、接触型温度計で温度を測定すると 23 °C であった。混合を始めて 30 分後に混合を止めて内部点検したところ、混合機の投入口と側壁に吸水性樹脂の付着が見られた。

[0297] [比較例 7] 横型混合機での吸水性樹脂

製造例 1 で得られた吸水性樹脂の微粉 (a) を、袋詰めした状態でオーブンに入れて 60 °C に加熱した。図 6 に示す横型連続式混合機において、1300 rpm で攪拌翼を回転させ、上記ケーシング内における回転軸 6 の右端に設けられた供給口から、製造例 1 で得られた吸水性樹脂の微粉 (a) を、定量供給機 (キュレート Inc. 製) を用いて、500 kg/hr で供給した。

[0298] 一方、該横型連続式混合機の一方の端部、即ち、図 6 中、右端に設けられた供給口から空気を供給し、該横型連続式混合機におけるケーシング内の圧

力を $5\text{ mmH}_2\text{O}$ 以下の減圧度に保ちながら、該横型連続式混合機のケーシング内に存在する回転軸6の全長を 490 mm とした場合にケーシングの右端から 200 mm の位置に設けられた添加剤供給口4から、水 167 kg/h を噴霧しながら、上記粉末と表面処理剤とを連続的に混合した。

[0299] なお、定量供給機出口で粒子状吸水性樹脂（A-1）を採取し、これに接触型温度計を差し込んで温度を測定すると 58°C であった。混合開始から10分後、混合機の電流値が上がったため混合を止めた。混合機の内部を点検すると内部に激しい付着と粗大な凝集物が見られた。

[0300] [製造例2]

48.5重量%水酸化ナトリウム水溶液、アクリル酸、および水を単量体濃度 45 wt\% 、中和率：70モル%なるように供給し、さらに単量体水溶液に、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均エチレンオキシドユニット数：9）を 0.07 mol\% （対単量体）、1重量%ジエチレントリアミン5酢酸3ナトリウム水溶液を 100 ppm （対単量体）となるように上記単量体に加え、連続的に混合した。このとき、単量体水溶液の温度は 95°C であった。

[0301] この調整された単量体水溶液に、さらに、1.0重量%過硫酸ナトリウム水溶液を 0.05 g/mol （対単量体）となるように加えた後、約 100°C に保温された 200 cm/min の速度で走行するエンドレスベルトに、単量体水溶液を連続的に供給した。ベルト上に連続的に供給された単量体水溶液は速やかに重合を開始し、帯状の含水ゲルシート（含水ゲル状重合体）が得られた。

[0302] この含水ゲルシートを直径 9.5 mm のスクリーンを有するミートショッパー（平賀工作所製）を用いて連続的に細粒化して、重合物として重量平均粒子径（D50）が約 2.0 mm の含水ゲル状重合体を得た。

[0303] 得られた含水ゲル状重合体を 170°C の熱風乾燥機中で60分間乾燥した。得られた乾燥物を粗解碎した後、目開き $850\text{ }\mu\text{m}$ のJIS標準篩で篩った。次いで、篩の上に残った乾燥物をロールミルで粉碎した。得られた粉碎

物を目開き $850\mu\text{m}$ と $180\mu\text{m}$ の篩を用いて分級した。目開き $850\mu\text{m}$ の篩の未通過物は、再度ロールミルで粉碎し、上記同様に分級した。目開き $180\mu\text{m}$ の篩により分級された通過物は、乾燥物全体の約 15 w t \% であった。

[0304] 上記分級により得られた、目開きが $850\mu\text{m}$ の篩と $180\mu\text{m}$ の篩の間にある粒子状吸水性樹脂（A-2）は、含水率が 5.1重量\% 、無加圧下吸水倍率（CRC）が 36 [g/g] 、重量平均粒子径（D50）が $400\mu\text{m}$ であった。

[0305] **[実施例14]**

実施例1において粒子状吸水性樹脂（A-1）を粒子状吸水性樹脂（A-2）に、加熱処理の条件を 212°C （オイルバス温度）、35分とした以外は、実施例1と同様にして、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-1）を得た。表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-1）の物性を表3に示す。なお、組成液（B-1）を混合機中で添加する工程において、粒子状吸水性樹脂（A-2）の温度に対して、得られる吸水性樹脂混合物の温度上昇は 18°C であった。

[0306] **[実施例15]**

実施例14において、組成液（B-1）を粒子状吸水性樹脂 100重量部 に対し、 $1,4-\text{ブタンジオール}/\text{水} = 0.9\text{重量部}/3.0\text{重量部}$ である組成液（B-4）に変更し、加熱処理の条件を 218°C （オイルバス温度）、25分とした以外は、実施例14と同様にして、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-2）を得た。表面架橋された吸水性樹脂粒子（D-5）の物性を表3に示す。なお、組成液（B-4）を混合機中で添加する工程において、粒子状吸水性樹脂（A-2）の温度に対して、得られる吸水性樹脂混合物の温度上昇は 19°C であった。

[0307] **[実施例16]**

実施例14において、組成液（B-1）を粒子状吸水性樹脂 100重量部 に対し、 $1,6-\text{ヘキサンジオール}/\text{水} = 0.9\text{重量部}/3.0\text{重量部}$ であ

る組成液（B－5）に変更し、加熱処理の条件を218°C（オイルバス温度）、35分とした以外は、実施例14と同様にして、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M－3）を得た。表面架橋された吸水性樹脂粒子（D－6）の物性を表3に示す。なお、組成液（B－5）を混合機中で添加する工程において、粒子状吸水性樹脂（A－2）の温度に対して、得られる吸水性樹脂混合物の温度上昇は17°Cであった。

[0308] [実施例17]

実施例14において、組成液（B－1）を粒子状吸水性樹脂100重量部に対し、炭酸エチレン／水=0.9重量部／3.0重量部である組成液（B－6）に変更し、加熱処理の条件を218°C（オイルバス温度）、20分とした以外は、実施例14と同様にして、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M－4）を得た。表面架橋された吸水性樹脂粒子（M－4）の物性を表3に示す。なお、組成液（B－6）を混合機中で添加する工程において、粒子状吸水性樹脂（A－2）の温度に対して、得られる吸水性樹脂混合物の温度上昇は18°Cであった。

[0309] [実施例18]

実施例14において、混合機内部に水蒸気を注入せずに、組成液（B－1）の代わりに組成液（B－2）を使用した以外は実施例14と同様にして、表面架橋された吸水性樹脂粒子（N－1）を得た。表面架橋された吸水性樹脂粒子（N－1）の物性を表3に示す。なお、組成液（B－2）を混合機中で添加する工程において、粒子状吸水性樹脂（A－2）の温度に対して、得られる吸水性樹脂混合物の温度上昇は0°Cであった。

[0310] [実施例19]

実施例15において、混合機内部に水蒸気を注入せずに、組成液（B－4）の代わりに実施例15で水蒸気からの吸収に相当する分だけ水の量を増やした組成液（B－7）を使用した以外は実施例15と同様にして、表面架橋された吸水性樹脂粒子（N－2）を得た。なお、組成液（B－7）は粒子状吸水性樹脂100重量部に対し、1,4-ブタンジオール／水=0.9重量

部／5.0重量部であった。表面架橋された吸水性樹脂粒子（N-2）の物性を表3に示す。なお、組成液（B-7）を混合機中で添加する工程において、粒子状吸水性樹脂（A-2）の温度に対して、得られる吸水性樹脂混合物の温度上昇は0°Cであった。

[0311] [実施例20]

実施例16において、混合機内部に水蒸気を注入せずに、組成液（B-5）の代わりに実施例11で水蒸気からの吸収に相当する分だけ水の量を増やした組成液（B-8）を使用した以外は実施例16と同様にして、表面架橋された吸水性樹脂粒子（N-3）を得た。なお、組成液（B-8）は粒子状吸水性樹脂100重量部に対し、1,6-ヘキサンジオール／水=0.9重量部／5.0重量部であった。表面架橋された吸水性樹脂粒子（N-3）の物性を表3に示す。なお、組成液（B-8）を混合機中で添加する工程において、粒子状吸水性樹脂（A-2）の温度に対して、得られる吸水性樹脂混合物の温度上昇は0°Cであった。

[0312] [実施例21]

実施例17において、混合機内部に水蒸気を注入せずに、組成液（B-6）の代わりに実施例17で水蒸気からの吸収に相当する分だけ水の量を増やした組成液（B-9）を使用した以外は実施例17と同様にして、表面架橋された吸水性樹脂粒子（N-4）を得た。なお、組成液（B-9）は粒子状吸水性樹脂100重量部に対し、炭酸エチレン／水=0.9重量部／5.0重量部であった。表面架橋された吸水性樹脂粒子（N-4）の物性を表3に示す。なお、組成液（B-9）を混合機中で添加する工程において、粒子状吸水性樹脂（A-2）の温度に対して、得られる吸水性樹脂混合物の温度上昇は0°Cであった。

[0313]

[表3]

	吸水性樹脂	温度上昇 ²⁾ [C]	無加圧下吸水倍率 CRC [g/g]	加圧下吸水倍率 AAP 0.7Psi [g/g]	生理食塩水流れ 誘導性 SFC [×10 ⁻⁷ ·cm ³ ·s ⁻¹ g ⁻¹]
実施例14	M-1	18	27.1	24	100
実施例15	M-2	19	27.4	25	96
実施例16	M-3	17	27.8	25	103
実施例17	M-4	18	28.0	25	92
実施例18	N-1	0	27.4	23	81
実施例19	N-2	0	27.9	23	70
実施例20	N-3	0	28.0	24	85
実施例21	N-4	0	28.3	23	76

2) 表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程において、粒子状吸水性樹脂(A-2)の温度に対して、得られる吸水性樹脂混合物の温度上昇

[0314] (まとめ)

表3に示すように、いずれも本願の縦型混合機を用い、各表面架橋剤の使用に対し、表面架橋剤混合中の水蒸気の使用または混合物の昇温により、表面架橋された吸水性樹脂粒子の加圧下吸水倍率（AAP）または生理食塩水流れ誘導性（SFC）、特にSFCについて物性が向上することが確認された。

[0315] [実施例22]

実施例14において、さらに硫酸アルミニウムを使用した。すなわち、実施例14で得られた、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-1）35gとガラスビーズ10gとを、225mlのマヨネーズ瓶に入れ、プロセス上の耐衝撃モデルとして、ペイントシェイカー（東洋精機（株）製）で30分間振とうした。次いで、振とう後の吸水性樹脂粒子30gに、該吸水性樹脂粒子100重量部に対して、50%硫酸アルミニウム水溶液／プロピレングリコール／乳酸ナトリウム=1.0重量部／0.025重量部／0.3重量部からなる通液性向上剤0.3gを添加・混合後、60°Cの乾燥機で30分間硬化を行った。硬化後、ガラスビーズ10gの入った225mlのマヨネーズ

瓶に入れ、ペイントシェイカーで10分間振とうし、アルミ表面処理物（O-1）を得た。アルミ表面処理物（O-1）の物性を表4に示す。

[0316] [実施例23]

実施例15において、さらに硫酸アルミニウムを使用した。すなわち、実施例22において表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-2）に変更した以外は実施例22と同様に行い、アルミ表面処理物（O-2）を得た。アルミ表面処理物（O-2）の物性を表4に示す。

[0317] [実施例24]

実施例16において、さらに硫酸アルミニウムを使用した。すなわち実施例22において、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-3）に変更した以外は実施例22と同様に行い、アルミ表面処理物（O-3）を得た。アルミ表面処理物（O-3）の物性を表4に示す。

[0318] [実施例25]

実施例17において、さらに硫酸アルミニウムを使用した。すなわち実施例22において、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-4）に変更した以外は実施例22と同様に行い、アルミ表面処理物（O-4）を得た。アルミ表面処理物（O-4）の物性を表4に示す。

[0319] [実施例26]

実施例18において、さらに硫酸アルミニウムを使用した。すなわち実施例22において、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（N-1）に変更した以外は実施例22と同様に行い、アルミ表面処理物（P-1）を得た。アルミ表面処理物（P-1）の物性を表4に示す。

[0320] [実施例27]

実施例19において、さらに硫酸アルミニウムを使用した。すなわち実施

例22において、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（N-2）に変更した以外は実施例22と同様に行い、アルミ表面処理物（P-2）を得た。アルミ表面処理物（P-2）の物性を表4に示す。

[0321] [実施例28]

実施例20において、さらに硫酸アルミニウムを使用した。すなわち実施例22において、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（N-3）に変更した以外は実施例22と同様に行い、アルミ表面処理物（P-3）を得た。アルミ表面処理物（P-3）の物性を表4に示す。

[0322] [実施例29]

実施例21において、さらに硫酸アルミニウムを使用した。すなわち実施例22において、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（N-4）に変更した以外は実施例22と同様に行い、アルミ表面処理物（P-4）を得た。アルミ表面処理物（P-4）の物性を表4に示す。

[0323] [表4]

	吸水性樹脂	無加圧下吸水倍率 CRC [g/g]	加圧下吸水倍率 AAP 0.7Psi [g/g]	生理食塩水流れ 誘導性 SFC [×10 ⁻⁷ ·cm ³ ·s ⁻¹ ·g ⁻¹]	SFC上昇度 ^{a)} [×10 ⁻⁷ ·cm ³ ·s ⁻¹ ·g ⁻¹]
実施例22	O-1	27.0	24	127	27
実施例23	O-2	27.0	23	145	49
実施例24	O-3	27.2	24	142	39
実施例25	O-4	27.7	24	119	27
実施例26	P-1	27.3	23	103	22
実施例27	P-2	27.3	22	100	30
実施例28	P-3	27.8	24	112	27
実施例29	P-4	28.0	23	97	21

a) 通液性向上剤によるSFC上昇度

[0324] (まとめ)

表4に示すように、いずれも本願の縦型混合機を用い、各表面架橋剤の使用に対し、表面架橋後の通液向上剤（硫酸アルミニウム）の添加量が同じであっても、表面架橋剤混合中の水蒸気の使用または混合物の昇温により、水蒸気なしまたは混合物の昇温なしの場合に比べ、生理食塩水流れ誘導性（SFC）の向上効果が大きくなることが確認された。

[0325] [実施例30]

実施例14において、さらにシリカを使用した。すなわち、実施例14で得られた表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-1）35gとガラスビーズ10gとを、225mlのマヨネーズ瓶に入れ、ペイントシェイカー（東洋精機（株）製）で30分間振とうした。次いで振とう後の吸水性樹脂粒子に通液性向上剤としてシリカ（AEROSIL 200 日本アエロジル（株）社製）を、該吸水性樹脂粒子100重量部に対し0.5重量部加えて混合し、シリカ表面処理物（Q-1）を得た。シリカ表面処理物（Q-1）の物性を表5に示す。

[0326] [実施例31]

実施例15において、さらにシリカを使用した。すなわち実施例30において、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-2）に変更した以外は実施例30と同様に行い、シリカ表面処理物（Q-2）を得た。シリカ表面処理物（Q-2）の物性を表5に示す。

[0327] [実施例32]

実施例16において、さらにシリカを使用した。すなわち実施例30において、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-3）に変更した以外は実施例30と同様に行い、シリカ表面処理物（Q-3）を得た。シリカ表面処理物（Q-3）の物性を表5に示す。

[0328] [実施例33]

実施例17において、さらにシリカを使用した。すなわち実施例30において、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（M-4）に変更した以外は実施例30と同様に行い、シリカ表面処

理物（Q－4）を得た。シリカ表面処理物（Q－4）の物性を表5に示す。

[0329] [実施例34]

実施例18において、さらにシリカを使用した。すなわち実施例30において、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M－1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（N－1）に変更した以外は実施例30と同様に行い、シリカ表面処理物（R－1）を得た。シリカ表面処理物（R－1）の物性を表5に示す。

[0330] [実施例35]

実施例19において、さらにシリカを使用した。すなわち実施例30において、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M－1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（N－2）に変更した以外は実施例30と同様に行い、シリカ表面処理物（R－2）を得た。シリカ表面処理物（R－2）の物性を表5に示す。

[0331] [実施例36]

実施例20において、さらにシリカを使用した。すなわち実施例30において、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M－1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（N－3）に変更した以外は実施例30と同様に行い、シリカ表面処理物（R－3）を得た。シリカ表面処理物（R－3）の物性を表5に示す。

[0332] [実施例37]

実施例21において、さらにシリカを使用した。すなわち実施例30において、表面架橋された吸水性樹脂粒子（M－1）を表面架橋された吸水性樹脂粒子（N－4）に変更した以外は実施例30と同様に行い、シリカ表面処理物（R－4）を得た。シリカ表面処理物（R－4）の物性を表5に示す。

[0333]

[表5]

	吸水性樹脂	無加圧下吸水倍率 CRC [g/g]	加圧下吸水倍率 AAP 0.7Psi [g/g]	生理食塩水流れ 誘導性 SFC [×10 ⁻⁷ ·cm ² ·s·g ⁻¹]	SFC上昇度 ⁴⁾ [×10 ⁻⁷ ·cm ³ ·s·g ⁻¹]
実施例30	Q-1	26.8	23	118	18
実施例31	Q-2	27.3	22	110	14
実施例32	Q-3	27.0	22	116	13
実施例33	Q-4	27.9	22	110	18
実施例34	R-1	27.4	22	89	8
実施例35	R-2	27.6	21	80	10
実施例36	R-3	27.9	22	95	10
実施例37	R-4	28.0	21	87	11

4) 通液性向上剤によるSFC上昇度

[0334] (まとめ)

表5で示すように、いずれも本願の縦型混合機を用い、各表面架橋剤の使用に対し、シリカ表面処理物は、硫酸アルミニウムを添加した場合と同様に、表面架橋剤混合中の水蒸気の使用または混合物の昇温により、水蒸気なしまたは混合物の昇温なしの場合に比べ、生理食塩水流れ誘導性（SFC）の向上効果が大きくなることが確認された。

[0335] なお、上述した本発明は、以下のように言い換えることもできる。

[0336] (1) 粒子状吸水性樹脂に、表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程と、混合機から取り出した吸水性樹脂混合物を反応機中で加熱または活性エネルギー線照射で表面架橋剤と反応させる工程とを順次含む、表面架橋された吸水性樹脂粒子の製造方法であって、上記混合機中で添加する水の一部または全部を水蒸気で添加することを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

[0337] (2) 粒子状吸水性樹脂に、表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程と、混合機から取り出した吸水性樹脂混合物を反応機中で加熱または活性エネルギー線照射で表面架橋剤と反応させる工程とを順次含む、表面架橋された吸水性樹脂粒子の製造方法であって、上記表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程において、粒子状吸水性樹脂の温度に対して、得られる吸

水性樹脂混合物の温度を2°C以上昇温させることを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。

- [0338] (3) 上記粒子状吸水性樹脂に添加される水は、液体および水蒸気が併用されてなる、(1)記載の製造方法。
- [0339] (4) 上記粒子状吸水性樹脂に添加される水は、表面架橋剤水溶液および水蒸気が併用されてなる、(1)または(2)記載の製造方法。
- [0340] (5) 上記粒子状吸水性樹脂100重量部に対して、水0.1~10重量部が混合され、かつ、液体として供給された水が、供給水全体の0~95重量%である、(1)~(3)のいずれか1項に記載の製造方法。
- [0341] (6) 上記混合機に供給される粒子状吸水性樹脂の温度が、水蒸気の温度より10~100°C低い、(1)~(4)のいずれか1項に記載の製造方法。
- [0342] (7) 上記混合機の内面の温度が、水蒸気の温度より10~100°C低い、(1)~(5)のいずれか1項に記載の製造方法。
- [0343] (8) 上記混合機および反応機中が連結された連続装置であって、混合機中の粒子状吸水性樹脂の平均滞留時間が1秒~5分であり、かつ、反応機中の吸水性樹脂混合物の平均滞留時間が6分~10時間である、(1)~(6)のいずれか1項に記載の製造方法。
- [0344] (9) 上記表面架橋剤がカルボキシル基と脱水反応しうる架橋剤である、(1)~(7)のいずれか1項に記載の製造方法。
- [0345] (10) 上記水蒸気の供給により、吸水性樹脂内の水分量が、供給される粒子状吸水性樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部増加する、(1)~(8)のいずれか1項に記載の製造方法。
- [0346] (11) 上記供給される水蒸気が、0.01~1MPa(ゲージ圧)である、(1)~(9)のいずれか1項に記載の製造方法。
- [0347] (12) 上記混合機内の露点が、60~100°Cである、(1)~(10)のいずれか1項に記載の製造方法。
- [0348] (13) 上記混合機に供給される粒子状吸水性樹脂の温度が、30~90

°Cである、(1)～(11)のいずれか1項に記載の製造方法。

[0349] (14) 上記混合機が縦型混合機である、(1)～(12)のいずれか1項に記載の製造方法。

[0350] (15) 表面架橋と同時または表面架橋後に、さらに、ポリアミンポリマー、多価金属塩、水不溶性微粒子から選ばれる通液性向上剤が添加される、(1)～(14)のいずれか1項に記載の製造方法。

[0351] (16) 表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程によって、粒子状吸水性樹脂の温度に比べて、得られた吸水性樹脂混合物の温度が3～60°C昇温させる、(1)～(15)のいずれか1項に記載の製造方法。

[0352] (17) 1時間あたりの処理量が、1t以上の連続生産である、(1)～(16)のいずれか1項に記載の製造方法。

[0353] (18) 上記混合機から取り出した吸水性樹脂混合物の温度が、50～140°Cである、(1)～(17)のいずれか1項に記載の製造方法。

[0354] (19) 上記混合機から反応機の入口までに、保温ないし加温された排気ラインを持つ、(1)～(18)のいずれか1項に記載の製造方法。

[0355] また、以下のようにも言い換えることもできる。

[0356] (1) 吸水性樹脂の製造方法であって、粒子状吸水性樹脂と添加剤の混合において、予め粒子状吸水性樹脂の温度を30～150°Cとすること、および以下の条件(a)～(c)、

(a) 300～3000rpmで攪拌羽根が回転する、

(b) 攪拌羽根の回転軸は少なくとも1本は鉛直方向である、

(c) 開口度が5～70%の仕切りにより、混合槽が上下に2室以上に分けられている、

を満たす連続混合装置を使用することを特徴とする方法。

[0357] (2) 粒子状吸水性樹脂と添加剤の混合において、予め粒子状吸水性樹脂の温度を40～120°Cとする、(1)に記載の方法。

[0358] (3) 添加剤は水溶液または水分散液である、(1)または(2)に記載の方法。

- [0359] (4) 添加剤は架橋剤を含む、(1)～(3)のいずれか一項に記載の方
法。
- [0360] (5) 上記混合機は内壁が加熱ないし保温されている、(1)～(4)の
いずれか一項に記載の方法。
- [0361] (6) 上記混合機は内壁が50～150°Cに加熱されている、(5)に記
載の方法。
- [0362] (7) 上記混合機の内壁の一部または全面に、水に対する接触角が60°
以上であり熱変形温度が70°C以上の材料を用いる、(1)～(6)のいず
れか一項に記載の方法。
- [0363] (8) 上記混合機において、開口度が5～70%で、攪拌羽根の回転軸を
中心に回転する仕切りをもつ、(1)～(7)のいずれか一項に記載の方法
。
- [0364] (9) 上記混合機において、少なくとも一つの攪拌羽根の先端が描く軌道
より回転軸側に排出口がある、(1)～(8)のいずれか一項に記載の方法
。
- [0365] (10) 上記混合機において、排出口に堰構造をもち、その堰構造は水平
面に対する角度が10～80°、側壁から回転軸側への水平方向の長さが混
合槽の最大半径の1～40%で、上記範囲内で角度または長さを変更できる
、(1)～(9)のいずれか一項に記載の方法。
- [0366] (11) 上記混合機において、混合槽内部の高さ(H)を混合槽の最大直
径(D)で除した値(H/D)が0.1～1である、(1)～(10)のい
ずれか一項に記載の方法。
- [0367] (12) 上記混合機に投入される粒子状吸水性樹脂の量が、混合機の混合
槽容積1Lあたり10～300kg/hrである、(1)～(11)のい
ずれか一項に記載の方法。
- [0368] (13) 上記混合機において、混合槽に水蒸気を導入する、(1)～(1
2)のいずれか一項に記載の方法。
- [0369] 発明の詳細な説明の項においてなされた具体的な実施形態または実施例は

、あくまでも、本発明の技術内容を明らかにするものであって、そのような具体例にのみ限定して狭義に解釈されるべきものではなく、本発明の精神と次に記載する請求の範囲内において、いろいろと変更して実施することができるものである。

産業上の利用可能性

[0370] 本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂は、優れた吸収特性等（加圧下吸水倍率、通液性など）を示すものである。このような粒子状吸水性樹脂は、例えば、近年成長の著しい大人用紙オムツ、子供用オムツ、生理用ナプキン、いわゆる失禁パッド等の衛生材料用吸収剤として、凝集剤、凝結剤、土壤改良剤、土壤安定剤、増粘剤等に好適に用いられる水溶性重合体として、あるいは農園芸用分野、土木業分野において保水剤、脱水剤等として広く利用することが可能である。

符号の説明

- [0371]
- 1 側壁
 - 2 投入口
 - 3 排出口
 - 4 添加剤投入口
 - 5 搅拌羽根
 - 6 回転軸
 - 7 仕切り
 - 8 壁（壁に連続して点線で囲まれた部分は壁の長さが可変であることを示す。）
 - 9 水蒸気投入口
 - 10 混合層（ケーシング）

請求の範囲

- [請求項1] 粒子状吸水性樹脂に、表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程と、混合機から取り出した吸水性樹脂混合物を反応機中で加熱または活性エネルギー線照射で表面架橋剤と反応させる工程とを順次含む、表面架橋された吸水性樹脂粒子の製造方法であって、
上記混合機中で添加する水の一部または全部を水蒸気で添加することを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項2] 粒子状吸水性樹脂に、表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程と、混合機から取り出した吸水性樹脂混合物を反応機中で加熱または活性エネルギー線照射で表面架橋剤と反応させる工程とを順次含む、表面架橋された吸水性樹脂粒子の製造方法であって、上記表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程において、粒子状吸水性樹脂の温度に対して、得られる吸水性樹脂混合物の温度を2°C以上昇温させることを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項3] 上記粒子状吸水性樹脂に添加される水の一部または全部を水蒸気で添加する、請求項2に記載の製造方法。
- [請求項4] 上記粒子状吸水性樹脂に添加される水として、液体および水蒸気が併用される、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 上記粒子状吸水性樹脂に添加される水として、表面架橋剤水溶液および水蒸気が併用される、請求項1～4のいずれか1項記載の製造方法。
- [請求項6] 上記粒子状吸水性樹脂100重量部に対して水0.1～10重量部が混合され、かつ、液体として供給された水が供給水全体の0～95重量%である、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項7] 上記混合機に供給される粒子状吸水性樹脂の温度が、水蒸気の温度より10～100°C低い、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項8] 上記混合機の内面の温度が、水蒸気の温度より10～100°C低い

、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項9] 上記混合機と反応機とは、互いが連結された、上記各工程を連続的に行う装置であり、

混合機中の粒子状吸水性樹脂の平均滞留時間が 1 秒～5 分であり、かつ、反応機中の吸水性樹脂混合物の平均滞留時間が 6 分～10 時間である、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項10] 上記表面架橋剤が、カルボキシル基と脱水反応しうる架橋剤である、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項11] 上記水蒸気の供給により粒子状吸水性樹脂に取り込まれた水分量が、混合機へ供給される粒子状吸水性樹脂 100 重量部に対して、0.1～1.0 重量部である、請求項 1 および 3～10 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項12] 上記供給される水蒸気の圧力が 0.01～1 MPa (ゲージ圧) である、請求項 1 および 3～11 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項13] 上記混合機内の露点が 60～100°C である、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項14] 上記混合機に供給される粒子状吸水性樹脂の温度が 30～90°C である、請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項15] 上記混合機が縦型混合機である、請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項16] 共有結合性表面架橋剤による表面架橋と同時または表面架橋後に、さらに、ポリアミン、多価金属塩、および水不溶性微粒子からなる群から選ばれる 1 種以上の通液性向上剤が添加される、請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項17] 上記混合機へ投入する粒子状吸水性樹脂の温度に比べて、得られた吸水性樹脂混合物の温度を 3～60°C 升温させる、請求項 1～16 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

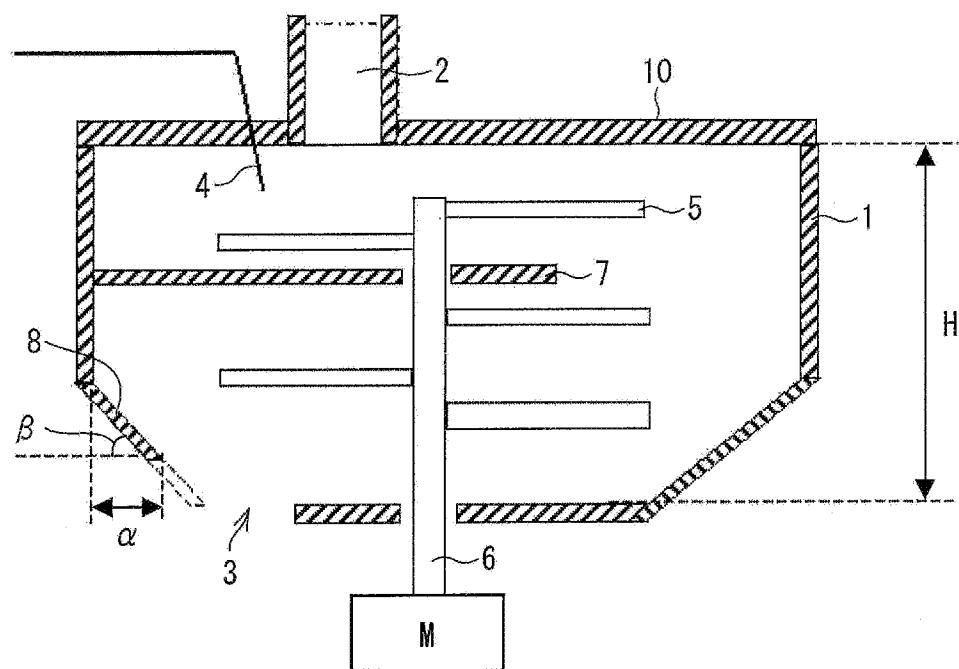
[請求項18] 1 時間あたりの処理量が 1 t 以上の連続生産である、請求項 1～1

7のいずれか1項に記載の製造方法。

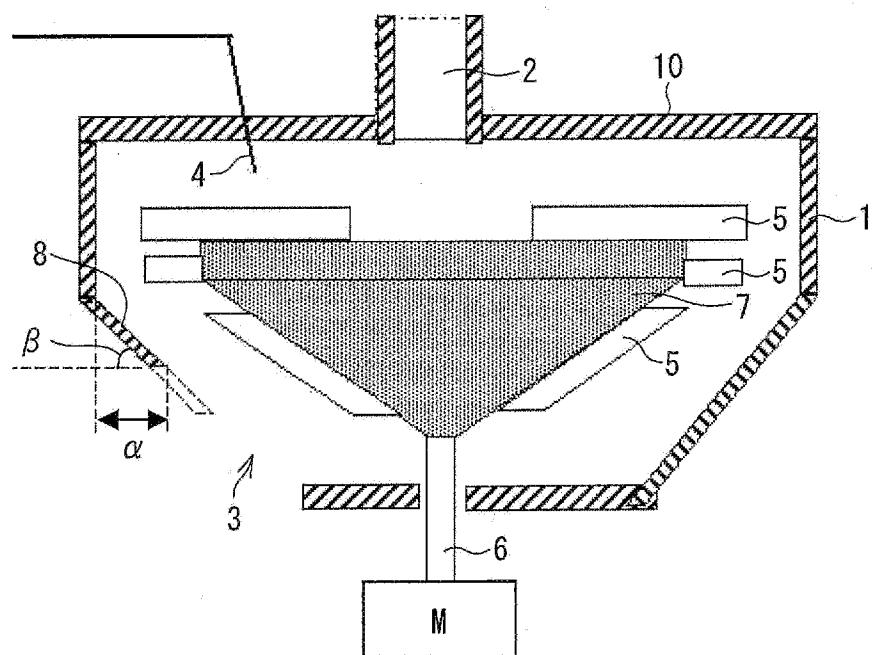
- [請求項19] 上記混合機から取り出した吸水性樹脂混合物の温度が50～140°Cである、請求項1～18のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項20] 上記混合機から反応機の入口までに、保温または加温された排気装置が設けられている、請求項1～19のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項21] 粒子状吸水性樹脂に、表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程において、予め粒子状吸水性樹脂の温度を30～150°Cとすること、および以下の条件(i)～(iii)、
(i) 300～3000 rpmで搅拌羽根が回転する、
(ii) 搅拌羽根の回転軸は少なくとも1本は鉛直方向である、
(iii) 開口度が5～70%の仕切りにより、混合槽が上下に2室以上に分けられている、を満たす連続混合装置を使用する、請求項1～13のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項22] 粒子状吸水性樹脂に、表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程において、予め粒子状吸水性樹脂の温度を30～150°Cとすること、および以下の条件(i)～(iii)、
(i) 300～3000 rpmで搅拌羽根が回転する、
(ii) 搅拌羽根の回転軸は少なくとも1本は鉛直方向である、
(iii) 開口度が5～70%の仕切りにより、混合槽が上下に2室以上に分けられている、を満たす連続混合装置を使用する製造方法。
- [請求項23] 粒子状吸水性樹脂に、表面架橋剤および水を混合機中で添加する工程において、予め粒子状吸水性樹脂の温度を40～120°Cとする、請求項21または22に記載の方法。
- [請求項24] 上記混合機は内壁が加熱または保温されている、請求項21～23のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項25] 上記混合機は内壁が50～150°Cに加熱されている、請求項21～24のいずれか1項に記載の方法。

- [請求項26] 上記混合機の内壁の一部または全面に、水に対する接触角が 60° 以上であり熱変形温度が 70°C 以上の材料を用いる、請求項21～25のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項27] 上記混合機は、開口度が5～70%であり、攪拌羽根の回転軸を中心回転する仕切りを備えている、請求項21～26のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項28] 上記混合機において、少なくとも一つの攪拌羽根の先端が描く軌道より回転軸側に排出口がある、請求項21～27のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項29] 上記混合機において、排出口に堰構造を備え、その堰構造は水平面に対する角度が $10\sim80^{\circ}$ 、側壁から回転軸側への水平方向の長さが混合槽の最大半径の1～40%で、上記範囲内で角度および／または長さを変更できる、請求項21～28のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項30] 上記混合機において、混合槽内部の高さ(H)を混合槽の最大直径(D)で除した値(H/D)が0.1～1である、請求項21～29のいずれか1項に記載の方法。
- [請求項31] 上記混合機に投入される粒子状吸水性樹脂の量が、混合機の混合槽容積1Lあたり $10\sim300\text{kg/hr}$ である、請求項21～30のいずれか1項に記載の方法。

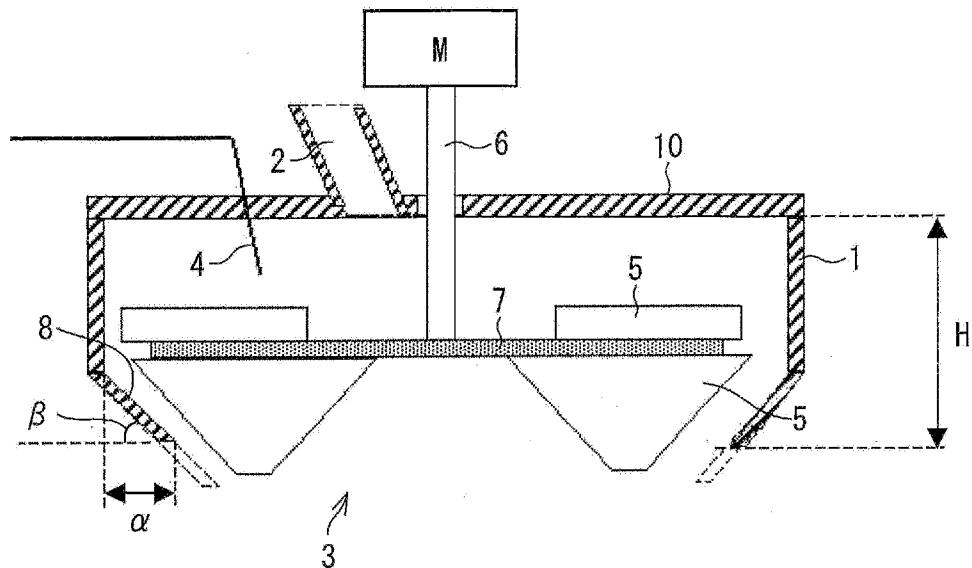
[図1]



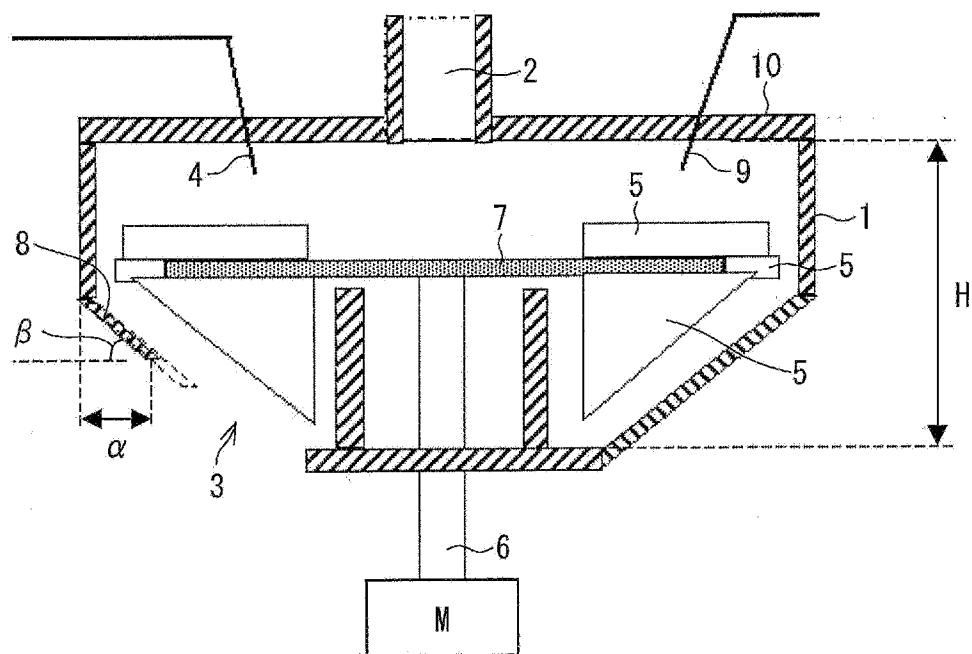
[図2]



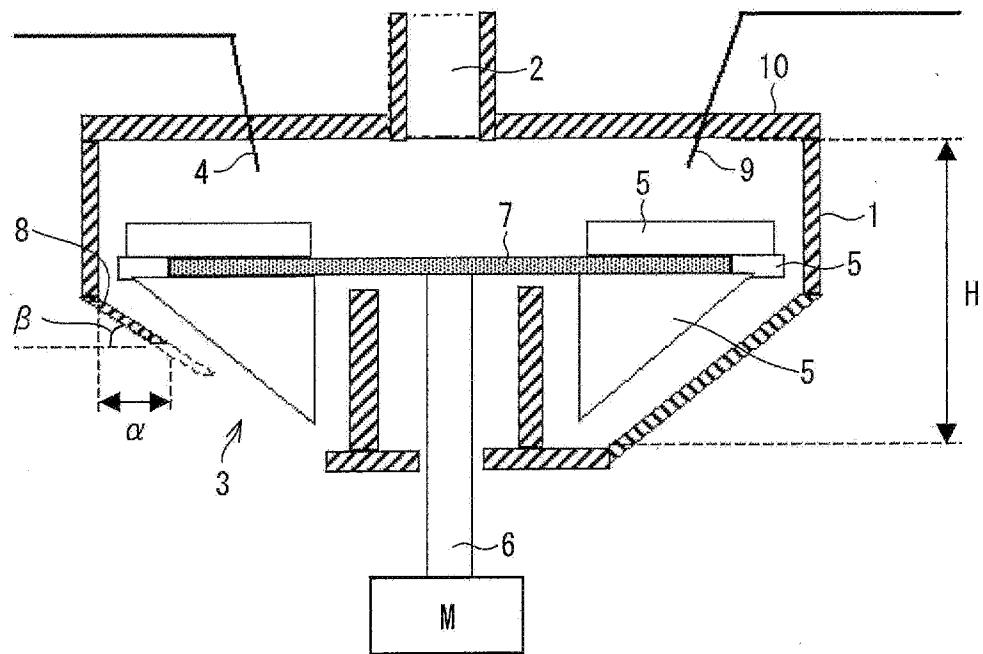
[図3]



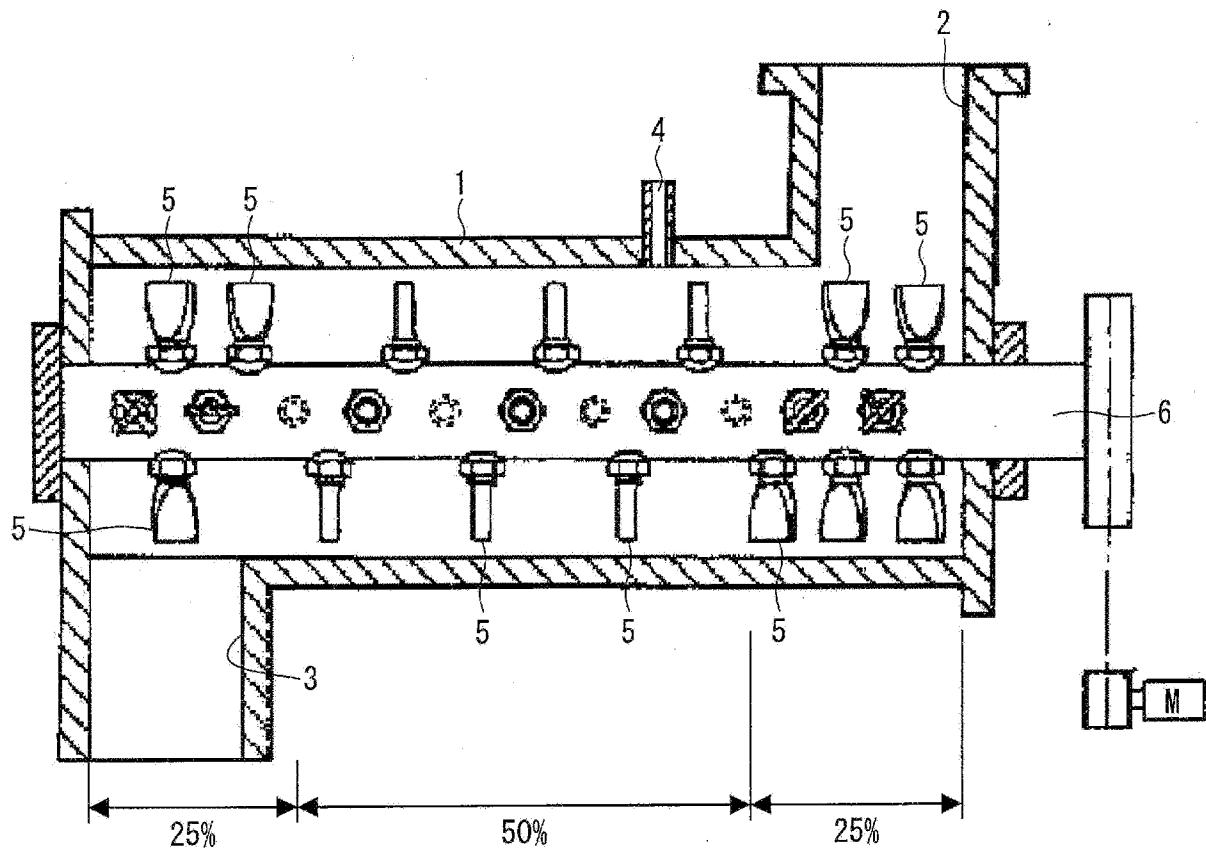
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/001521

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/12(2006.01)i, B29B7/36(2006.01)i, B29B7/94(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J3/00-28, B29B7/00-94, B01J20/00-34

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

<i>Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1922-1996</i>	<i>Jitsuyo Shinan Toroku Koho</i>	<i>1996-2010</i>
<i>Kokai Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1971-2010</i>	<i>Toroku Jitsuyo Shinan Koho</i>	<i>1994-2010</i>

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 1-113406 A (Lion Corp.), 02 May 1989 (02.05.1989), claims; page 3, upper right column, 3rd line from the bottom to page 4, lower left column, line 5; examples (Family: none)	1, 6-15, 17-20
Y		16
A		2-5, 21-31
X	JP 2002-121291 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 23 April 2002 (23.04.2002), claims; paragraphs [0051] to [0055], [0057] to [0059]; examples & US 2001/0025093 A1 & EP 1130045 A2	1-3, 6-20
Y		16
A		4, 5, 21-31
A	JP 2-160814 A (Kazuo SAOTOME), 20 June 1990 (20.06.1990), entire text (Family: none)	1-31

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
17 May, 2010 (17.05.10)

Date of mailing of the international search report
25 May, 2010 (25.05.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/001521

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 63-99211 A (Hayashikane Shipbuilding & Engineering Co., Ltd.), 30 April 1988 (30.04.1988), entire text & US 4783510 A & EP 248437 A2	1-31
A	JP 2005-54151 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 03 March 2005 (03.03.2005), entire text (Family: none)	1-31
A	JP 2005-97585 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 14 April 2005 (14.04.2005), entire text & JP 2009-161768 A & US 2005/0048221 A1 & EP 1510229 A1 & CN 1597746 A	1-31
A	JP 2008-38128 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), entire text & US 2007/0149760 A1 & EP 1800740 A2 & CN 1995103 A	1-31
A	JP 2002-201290 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 19 July 2002 (19.07.2002), entire text & US 2002/0061978 A1 & US 2004/0186244 A1 & EP 1191051 A2 & BR 104140 A & CN 1346839 A & CN 1644607 A & CN 1515604 A	1-31
A	JP 11-349625 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 21 December 1999 (21.12.1999), entire text (Family: none)	1-31
A	JP 2004-352940 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 16 December 2004 (16.12.2004), entire text & US 2004/0240316 A1 & DE 102004026934 A & BE 1016024 A & CN 1572820 A	1-31

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP2010/001521**Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)**

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/001521

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

The technical feature common between the invention in claim 1 and the invention in claim 2, i.e., "a process for producing water-absorbing resin particles having a crosslinked surface which comprises, in the following order, the step of adding a surface-crosslinking agent and water to a particulate water-absorbing resin in a mixer and the step of reacting the water-absorbing resin mixture taken out of the mixer with the surface-crosslinking agent in a reactor by heating or irradiation with actinic energy rays", is a known technique (see, for example, the documents 1 and 2 shown below), and hence is not considered to be a "special technical feature".

There is no "special technical feature" between the invention in claim 1 and the invention in claim 22 likewise.

The following document 1 discloses that water vapor is brought into contact with hydrophilic polymer particles simultaneously with mixing with a crosslinking agent. Since the "process for producing a water-absorbing resin" in claim 1 is disclosed therein, the invention in claim 1 has no "special technical feature".

The claims depending on claim 1 are examined as to whether the claims had a special technical feature at the time of the order for payment of additional fees. Formally, there are a plurality of inventions (e.g., an invention having the special technical feature of claim 4 and an invention having the special technical feature of claim 5). However, the number of substantial inventions was determined in view of the state of the art including well-known techniques. As a result, the invention in claim 1, which has no special technical feature, and that part of the inventions in claims 4-20 in which claim 1 is directly or indirectly cited were classified in invention 1.

Furthermore, that part of the invention in claim 21 in which claim 1 is directly or indirectly cited and that part of the invention in claims 23-31 in which claim 21 or claim 1 is directly or indirectly cited were classified in another invention because these parts and the invention in claim 1 were lowly relevant to each other with respect to the technical relevance and problem relevance, even when the state of the art was taken into account.

From above, this international application is considered to involve "four" inventions, in each of which the claimed inventions are correlated with one another by the special technical feature shown below.

Invention 1: The invention in claim 1 and that part of the inventions in claims 4-20 in which claim 1 is directly or indirectly cited

Invention 2: That part of the invention in claim 21 in which claim 1 is directly or indirectly cited and that part of the inventions in claims 23-31 in which claim 21 or claim 1 is directly or indirectly cited

Invention 3: The inventions in claims 2 and 3 and that part of the inventions in claims 4-21 and 23-31 in which claim 2 is directly or indirectly cited

Invention 4: The invention in claim 22 and that part of the inventions in claims 23-31 in which claim 22 is directly or indirectly cited

It is noted that any invention which can fall under two or more of these invention groups is included in the first of these groups.

(continued to next extra sheet.)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/001521

Document 1: JP 1-113406 A (Lion Corp.), 02 May 1989 (02.05.1989), claims, page 3, upper right column, 3rd line from the bottom to page 4, lower left column, line 5, examples

Document 2: JP 2002-121291 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 23 April 2002 (23.04.2002), claims, [0051]-[0055], [0057]-[0059], examples

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, B29B7/36(2006.01)i, B29B7/94(2006.01)i, C08J3/20(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08J3/00-28, B29B7/00-94, B01J20/00-34

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	1971-2010年
日本国実用新案登録公報	1996-2010年
日本国登録実用新案公報	1994-2010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 1-113406 A (ライオン株式会社) 1989.05.02,	1, 6-15, 17-20
Y	特許請求の範囲、3頁右上欄下から3行～4頁左下欄5行、実施例 (ファミリーなし)	16
A		2-5, 21-31
X	JP 2002-121291 A (株式会社日本触媒) 2002.04.23,	1-3, 6-20
Y	特許請求の範囲、【0051】～【0055】、【0057】～【0059】、実施例 & US 2001/0025093 A1 & EP 1130045 A2	16
A		4, 5, 21-31

 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 17. 05. 2010	国際調査報告の発送日 25. 05. 2010
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	特許序審査官（権限のある職員） 芦原 ゆりか 電話番号 03-3581-1101 内線 3457 4 J 9161

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 2-160814 A (早乙女 和雄) 1990.06.20, 全文 (ファミリーなし)	1-31
A	JP 63-99211 A (林兼造船株式会社) 1988.04.30, 全文 & US 4783510 A & EP 248437 A2	1-31
A	JP 2005-54151 A (株式会社日本触媒) 2005.03.03, 全文 (ファミリーなし)	1-31
A	JP 2005-97585 A (株式会社日本触媒) 2005.04.14, 全文 & JP 2009-161768 A & US 2005/0048221 A1 & EP 1510229 A1 & CN 1597746 A	1-31
A	JP 2008-38128 A (株式会社日本触媒) 2008.02.21, 全文 & US 2007/0149760 A1 & EP 1800740 A2 & CN 1995103 A	1-31
A	JP 2002-201290 A (株式会社日本触媒) 2002.07.19, 全文 & US 2002/0061978 A1 & US 2004/0186244 A1 & EP 1191051 A2 & BR 104140 A & CN 1346839 A & CN 1644607 A & CN 1515604 A	1-31
A	JP 11-349625 A (三洋化成工業株式会社) 1999.12.21, 全文 (ファミリーなし)	1-31
A	JP 2004-352940 A (株式会社日本触媒) 2004.12.16, 全文 & US 2004/0240316 A1 & DE 102004026934 A & BE 1016024 A & CN 1572820 A	1-31

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立て手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立て手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

請求項1に係る発明と請求項2に係る発明において共通する技術的特徴「粒子状吸水性樹脂に、表面架橋剤及び水を混合機中で添加する工程と、混合機から取り出した吸水性樹脂混合物を反応機中で加熱または活性エネルギー線照射で表面架橋剤と反応させる工程とを順次含む、表面架橋された吸水性樹脂粒子の製造方法」は、周知の技術であって（例えば、下記文献1、2参照。）、「特別な技術的特徴」とはいえない。

同様に、請求項1に係る発明と請求項22に係る発明においても、「特別な技術的特徴」は存在しない。

また、下記文献1には、親水性ポリマー粒子に、水蒸気を架橋剤の混合と同時に接触させることが記載され、請求項1に係る「吸水性樹脂の製造方法」が開示されているから、上記請求項1に係る発明は、「特別な技術的特徴」を有しないものである。

そして、請求項1の従属請求項について、手数料の追加納付命令時点での特別な技術的特徴を判断すると、形式的には、多数の発明（例えば、請求項4に係る特別な技術的特徴を有する発明、請求項5に係る特別な技術的特徴を有する発明等々）が存在するが、周知技術等技術水準を考慮し、実質的な発明の数を認定して、特別な技術的特徴を有しない請求項1に係る発明、及び請求項4～20に係る発明のうち請求項1を直接または間接的に引用している部分の発明を、発明1に区分した。

さらに、請求項21に係る発明のうち請求項1を直接または間接的に引用している部分の発明、請求項23～31に係る発明のうち請求項21及び請求項1を直接または間接的に引用している部分の発明は、技術水準を考慮しても、請求項1に係る発明と技術的関連性及び課題の関連性が低いため、別の発明に区分した。

したがって、本国際出願には、以下に示す、各特別な技術的特徴で連関する、「4」の発明が含まれている。

発明1：請求項1に係る発明及び請求項4～20に係る発明のうち請求項1を直接または間接的に引用している部分の発明

発明2：請求項21に係る発明のうち請求項1を直接または間接的に引用している部分の発明、請求項23～31に係る発明のうち請求項21及び請求項1を直接または間接的に引用している部分の発明

発明3：請求項2、3に係る発明及び請求項4～21、23～31に係る発明のうち請求項2を直接または間接的に引用している部分の発明

発明4：請求項22に係る発明及び請求項23～31に係る発明のうち請求項22を直接または間接的に引用している部分の発明

ただし、上記発明区分の複数に区分されうる発明は、そのうちの最初の区分に属するものとする。

文献1：JP 1-113406 A（ライオン株式会社）1989.05.02, 特許請求の範囲,
3頁右上欄下から3行～4頁左下欄5行, 実施例

文献2：JP 2002-121291 A（株式会社日本触媒）2002.04.23, 特許請求の範囲,
【0051】～【0055】，【0057】～【0059】，実施例