世界知的所有権機関
国際事務局

PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08J 3/00, 3/24	A1	(11) 国際公開番号 WO97/28209 (43) 国際公開日 1997年8月7日(07.08.97)

(21) 国際出願番号 PCT/JP97/00229

(22) 国際出願日 1997年1月31日(31.01.97)

(30) 優先権データ

特願平8/17894	1996年2月2日(02.02.96)	JP
特願平8/25552	1996年2月13日(13.02.96)	JP

(71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）
株式会社 日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.)[JP/JP]
〒541 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）
原田信幸(HARADA, Nobuyuki)[JP/JP]
〒565 大阪府吹田市山田東4-41 3-1007 Osaka, (JP)
阪本 繁(SAKAMOTO, Shigeru)[JP/JP]
〒671-12 兵庫県姫路市網干区浜田931-11 A-112 Hyogo, (JP)
本野佳宏(MOTONO, Yoshihiro)[JP/JP]
〒671-12 兵庫県姫路市網干区浜田931-11 A-410 Hyogo, (JP)
下村忠生(SHIMOMURA, Tadao)[JP/JP]
〒565 大阪府豊中市新千里西町2丁目9-11 Osaka, (JP)
和田克之(WADA, Katsuyuki)[JP/JP]
〒670 兵庫県姫路市田寺東4丁目10-5 Hyogo, (JP)
中村将敏(NAKAMURA, Masatoshi)[JP/JP]
〒672 兵庫県姫路市飾磨区構786 3-316 Hyogo, (JP)
長砂欣也(NAGASUNA, Kinya)[JP/JP]
〒671-12 兵庫県姫路市網干区浜田931-11 G-406 Hyogo, (JP)
増田善彦(MASUDA, Yoshihiko)[JP/JP]
〒665 兵庫県宝塚市逆瀬川1-14-21 Hyogo, (JP)
(74) 代理人
弁理士 原 謙三(HARA, Kenzo)
〒530 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 原謙三国際特許事務所 Osaka, (JP)

(81) 指定国 US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

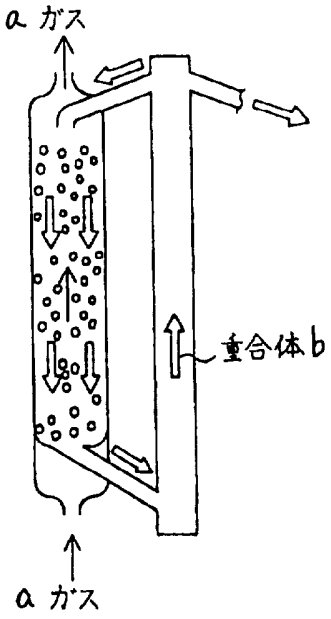
添付公開書類
国際調査報告書
請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。

(54)Title: **METHOD OF MODIFYING HYDROPHILIC POLYMER AND PROCESS FOR PRODUCING HYDROPHILIC POLYMER RESIN**

(54)発明の名称 親水性重合体の変性方法並びに親水性樹脂の製造方法

(57) **Abstract**

Hydrophilic polymer is modified with a gaseous modifier or a powdered modifier made from a liquid modifier. To powder a liquid modifier, the liquid modifier is mixed with a water-insoluble compound, or the liquid modifier is cooled below its melting point to solidify it. With these methods it is possible to modify a hydrophilic polymer uniformly. When a gaseous modifier is used, the hydrophilic polymer and the modifier can be made to react efficiently and safely regardless of the size and shape of the hydrophilic polymer. When a hydrophilic polymer is modified with a powdered modifier, it is possible to uniformly mix a liquid modifier, virtually in a solid state, with a hydrophilic polymer and to easily control the timing of the modification.



a ... Gas

b ... Polymer

（５７）要約

親水性重合体を、ガス状の変性剤、あるいは、液状変性剤を粉体化した粉体化変性剤を用いて変性する。上記液状変性剤を粉体化する方法としては、例えば、液状変性剤を水不溶性化合物と混合する方法；液状変性剤をその融点以下に冷却し、固化する方法；等が挙げられる。これにより、親水性重合体を均一に変性することができる。この場合、上記親水性重合体をガス状の変性剤で変性すれば、親水性重合体の大きさ、形状に関わらず、親水性重合体と変性剤とを効率的かつ安全に反応させることができる。また、親水性重合体を粉体化変性剤を用いて変性する場合には、液状変性剤を実質、固体状態で親水性重合体と均一に混合することが可能になると共に、変性の時期をコントロールすることが容易になる。

情報としての用途のみ
ＰＣＴに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にＰＣＴ加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルギナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TD	チャード
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IL	イスラエル	MW	マラウイ	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	IS	アイスランド	MX	メキシコ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴー	IT	イタリー	NE	ニジェール	UA	ウクライナ
CH	スイス	JP	日本	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NO	ノルウェー	US	米国
CM	カメルーン	KG	キルギスタン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	PL	ポーランド	VN	ヴィエトナム
CS	チェッコ共和国	KR	大韓民国	PT	ポルトガル	YU	ユーゴスラビア
CZ	チェッコ	KZ	カザフスタン	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	LC	セントルシア				
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン				
		LK	スリランカ				

明　細　書

親水性重合体の変性方法並びに親水性樹脂の製造方法

技術分野

本発明は、親水性重合体の変性方法並びに親水性樹脂の製造方法に関するものである。さらに詳しくは、例えば、吸水性樹脂に架橋処理を施す等、親水性重合体を均一に変性させることにより、吸水特性等の種々の物性に優れる親水性樹脂を製造する方法に関するものである。

背景技術

近年、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料には、その構成材として、体液を吸収させることを目的とする吸水性樹脂が幅広く利用されている。また、吸水性樹脂は、例えば、保水を目的とする土壌保水材や、食品等から生じるドリップを吸収させることを目的とするドリップ吸収材等の構成材として、衛生材料のみならず、広範囲の用途に利用されている。

上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉－アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、澱粉－アクリル酸グラフト重合体の中和物、酢酸ビニル－アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、カチオン性モノマーの架橋体等が知られている。

上記の吸水性樹脂が備えるべき特性としては、体液等の水性液体に接

した際の高い吸収倍率や、優れた吸収速度、通液性、膨潤ゲルのゲル強度、水性液体を含んだ基材から水を吸い上げる吸引力等が挙げられる。しかしながら、これら特性同士は、必ずしも正の相関関係を示さない。例えば、吸収倍率が高くなると、吸収速度や通液性、ゲル強度等は低くなる。そこで、従来より、上記諸特性のバランスを良好な状態にする（改良する）と共に、吸水特性の向上を目的として、該吸水性樹脂に架橋剤（変性剤）を用いて架橋処理（二次架橋処理）を施すことが行われている。

吸水性樹脂に二次架橋構造を導入する方法としては、溶媒を用いて吸水性樹脂を膨潤させた膨潤液、または、分散媒を用いて吸水性樹脂を分散させた分散液に、架橋剤またはその溶液を添加・混合することにより、吸水性樹脂と架橋剤とをいわゆる固体－液体系で反応させる方法が採用されている。尚、上記溶媒や分散媒としては、例えば、水、アルコール等の親水性の化合物が用いられている。

このように架橋剤を用いて吸水性樹脂に二次架橋構造を導入する方法としては、具体的には、例えば、多価アルコールを用いる方法（特開昭５８－１８０２３３号公報、特開昭６１－１６９０３号公報）、多価グリシジル化合物や多価アジリジン化合物、多価アミン、多価イソシアネートを用いる方法（特開昭５９－１８９１０３号公報）、グリオキサールを用いる方法（特開昭５２－１１７３９３号公報）、多価金属化合物を用いる方法（特開昭５１－１３６５８８号公報、特開昭６１－２５７２３５号公報、特開昭６２－７７４５号公報）、シランカップリング剤を用いる方法（特開昭６１－２１１３０５号公報、特開昭６１－２５２２１２号公報、特開昭６１－２６４００６号公報）、エポキシ化合物と

ヒドロキシ化合物とを用いる方法（特開平２－１３２１０３号公報）、アルキレンカーボネートを用いる方法（ドイツ特許第４，０２０，７８０号）等の種々の方法が提案されている。

また、吸水性樹脂の表面近傍を均一に架橋するために、架橋剤を吸水性樹脂表面により一層均一に分布させる方法も種々提案されている。例えば、架橋剤を吸水性樹脂に添加する際に、不活性な無機粉末を共存させる方法（特開昭６０－１６３９５６号公報、特開昭６０－２５５８１４号公報）、二価アルコールを共存させる方法（特開平１－２９２００４号公報）、エーテル化合物を共存させる方法（特開平２－１５３９０３号公報）、一価アルコールのアルキレンオキシド付加物や、有機酸塩、ラクタム等を共存させる方法（欧州特許第５５５，６９２号）等が挙げられる。

しかしながら、上記従来の方法は、以下に示すような種々の問題点を有している。即ち、上記従来の方法は、吸水性樹脂と架橋剤とを反応させる際に溶媒や分散媒を用いるので、反応後、これら溶媒や分散媒を除去する除去工程や乾燥工程等の後処理工程が必要となっている。このため、吸水性樹脂に二次架橋構造を導入する作業工程が煩雑となっている。また、反応後の吸水性樹脂に架橋剤、並びに、溶媒や分散媒が残留するおそれがあるので、安全性に劣る場合がある。さらに、反応後、過剰の架橋剤を除去・回収することが困難である。

その上、例えば、吸水性樹脂がいわゆる微粉末状である場合には、溶媒や分散媒に吸水性樹脂を混合すると、ダマが生成し、該吸水性樹脂を充分にかつ均一に膨潤または分散させることができない。従って、吸水性樹脂の大きさや形状によっては、該吸水性樹脂に均一に二次架橋構造

を導入することができない。また、吸水性樹脂を充分にかつ均一に膨潤または分散させるには、膨潤液や分散液を比較的激しく攪拌しなければならないので、反応後の表面が破壊される等の物理的ダメージを吸水性樹脂が受け易い。尚、ダマとは、粒子が凝集して塊状となっている状態を示す。

また、吸水性樹脂の架橋処理の度合い、例えば、架橋密度や架橋深度を比較的大きくする際には、溶媒や分散媒を比較的多量に用いなければならないので、吸水性樹脂と架橋剤とを効率的に反応させることができない。また、溶媒や分散媒を比較的多量に用いると、ダマが生成し易くなると共に、後処理工程のエネルギーコストが嵩む。

さらに、上記従来の方法は、吸水性樹脂が備えるべき諸特性のバランスを、或る程度良好な状態にする（改良する）ことはできるものの、実用的に充分なバランスにまで改良することができるとは言い難い。例えば、近年、衛生材料においては、吸水性樹脂の使用量が多くなる一方、薄型化が図られる傾向にある。ところが、該衛生材料の構成材、つまり吸収体に使用される吸水性樹脂に所望される諸特性を考慮した場合には、上記従来の方法では、実用的なバランスを得ることができない。従って、諸特性のバランスを実用的に充分な状態にまで改良することができる方法、即ち、吸水性樹脂の更なる高品質化を達成することができる方法が求められている。

例えば、吸水性樹脂を多量に、つまり高濃度に含有する吸収体において、該吸水性樹脂に一般的に所望される特性としては、加圧下での吸収倍率や保水能等の、加圧下での吸収特性、或いは、特開平５－９６１５９号公報にて提案されている、吸水性樹脂粒子間の吸水時における結合

性や保形性、吸水性樹脂およびセルロース繊維等で構成される吸収体の吸水時における結合性や保形性、等が挙げられる。ところが、加圧下での吸収特性を更に向上させるには、上記従来の方法では不充分である。また、上記特開平５－９６１５９号公報に記載されている方法を採用すると、吸水時において吸収体から吸水性樹脂が脱落することや、該吸収体内を吸水性樹脂が移動すること等の不都合を抑制することができるものの、該吸水性樹脂の種類によっては、加圧下での吸収倍率が向上し難い。さらに、吸水性樹脂を製造した後、該吸水性樹脂を使用するまでの期間中に、吸水性樹脂が備えていた結合性が経時変化によって低下するという問題点も有している。

従って、上記従来の方法では、吸水性樹脂と架橋剤との反応、つまり、親水性重合体と変性剤との反応において、上記種々の問題点を招来する。

発明の開示

本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、上記種々の問題点を招来しない親水性重合体の新規な変性方法を提供することにある。また、本発明の目的は、上記種々の問題点を招来しない親水性樹脂の新規な製造方法を提供することにある。

さらに、本発明の他の目的は、加圧下での吸収倍率や保水能等の、加圧下での吸収特性に優れ、かつ、例えば、衛生材料等に用いる場合において、親水性重合体の重量％（樹脂濃度）を高くしても優れた性能（吸収特性）を示すことができる親水性樹脂の製造方法を提供することにある。

そして、本発明のさらに他の目的は、加圧下での吸収特性に優れ、吸

水時において吸収体からの親水性重合体の脱落が起こり難く、かつ、製造後、使用するまでの期間中に、その結合性が経時的に変化しない親水性樹脂の製造方法を提供することにある。

本願発明者等は、上記の目的を達成すべく鋭意検討した結果、変性剤をガス状にし、該ガス状の変性剤を用いて親水性重合体を変性することにより、上記種々の問題点を招来することなく、親水性重合体を簡単かつ容易に、しかも均一に変性することができることを見い出して本発明を完成するに至った。また、本願発明者等は、上記親水性重合体とガス状の変性剤とを反応させることにより、親水性樹脂を簡単かつ容易に製造することができることもまた見いだした。さらに、本願発明者等は、親水性重合体を、液状変性剤を粉体化した粉体化変性剤で変性することにより、親水性樹脂を簡単かつ容易に製造することができることもまた見いだした。

即ち、本発明の親水性重合体の変性方法は、上記の課題を解決するために、親水性重合体をガス状の変性剤で変性することを特徴としている。

上記の第一の変性方法によれば、ガス状の変性剤で親水性重合体を変性するので、親水性重合体と変性剤とをいわゆる固体－液体系で反応させる場合と比較して親水性重合体を簡単かつ容易に、しかも均一に変性することができる。また、従来の方法では必要であった溶媒や分散媒が不用となる。従って、従来の方法と比較して、溶媒や分散媒の除去工程や乾燥工程等の後処理工程を必要としないので、上記変性の作業工程が簡単化され、かつ、コストが掛からない。また、変性後の親水性重合体に変性剤、並びに、溶媒や分散媒が残留することがないので、安全性に優れる。さらに、ガス状の変性剤で変性するので、親水性重合体と変性

剤とを効率的に反応させることができると共に、変性後、過剰の変性剤を極めて簡単かつ容易に除去・回収することができ、また、回収した変性剤の再利用を容易に図ることができる。

その上、ガス状の変性剤で変性するので、親水性重合体の大きさ、形状に関わらず、均一に変性することができる。従って、例えば、シート状、フィルム状、板状、ブロック状等、従来の方法では対応できない形状の親水性重合体や、多孔質の親水性重合体であっても変性することができる。また、例えば、いわゆる微粉末状の親水性重合体であっても変性することができる。即ち、変性すべき親水性重合体の形状並びに大きさを問わない。さらに、変性後の表面が破壊される等の物理的ダメージを親水性重合体が受けることもない。

そして、変性剤が架橋剤である場合には、親水性重合体に架橋処理を施すことができる。また、親水性重合体が吸水性樹脂である場合には、その吸水特性等の諸特性を変性によって向上させることができる。

本発明の親水性樹脂の製造方法は、上記の課題を解決するために、親水性重合体とガス状の変性剤とを反応させることを特徴としている。

上記の構成によれば、親水性重合体とガス状の変性剤とを反応させるので、従来の方法では必要であった溶媒や分散媒が不用となる。従って、従来の方法と比較して、除去工程や乾燥工程等の後処理工程を必要としないので、上記反応の作業工程が簡単化され、かつ、コストが掛からない。また、反応生成物として得られる親水性樹脂に変性剤、並びに、溶媒や分散媒が残留することがないので、安全性に優れる。さらに、ガス状の変性剤と反応させるので、親水性重合体と変性剤とを効率的に反応させることができると共に、反応後、過剰の変性剤を極めて簡単かつ容

易に除去・回収することができ、また、回収した変性剤の再利用を容易に図ることができる。これにより、親水性樹脂を簡単かつ容易に製造することができる。

また、本発明の親水性樹脂の他の製造方法は、上記の課題を解決するために、親水性重合体と、液状変性剤を粉体化した粉体化変性剤とを混合することを特徴としている。液状変性剤を粉体化する方法としては、例えば、液状変性剤を水不溶性化合物と混合する方法；液状変性剤を融点以下に冷却する方法；等が挙げられる。

従来の方法においては、親水性重合体を変性する場合、例えば吸水性樹脂を架橋剤を用いて表面架橋処理する場合には、架橋剤単体若しくはその水性液を吸水性樹脂に混合する。通常、該架橋剤は常温で液体状であり、架橋剤と吸水性樹脂との親和性が高い。このため、両者を混合すると直ちに、架橋剤が吸水性樹脂に吸収されたり、或いは、架橋剤と吸水性樹脂との反応が開始されたりする。従って、架橋剤を吸水性樹脂表面に均一に分布させることが困難であるので、表面架橋処理を均一に行うことが困難である。

これに対し、本発明にかかる親水性樹脂の製造方法によれば、液状変性剤を粉体化した後、該粉体化により得られた粉体化変性剤を親水性重合体と混合することで、液状変性剤を、実質的に固体状態で親水性重合体と混合することができる。従って、上記の親水性樹脂の製造方法によれば、液状変性剤と親水性重合体とを混合する場合と比較して、親水性重合体と、液状変性剤、即ち粉体化変性剤とを均一に混合することができる。また、本発明の親水性樹脂の製造方法によれば、液状変性剤を、粉体化することにより粉体化変性剤として用いているので、親水性重合

体と粉体化変性剤とを混合しても、直ぐには液状変性剤が親水性重合体に吸収されたり、或いは、液状変性剤中に含まれる変性剤と親水性重合体との反応が開始されたりすることはない。上記親水性重合体の変性は、上記親水性重合体および粉体化変性剤からなる混合物に、例えば水性液体を吸収させた時点、或いは加熱した時点で行われる。従って、本発明の親水性樹脂の製造方法によれば、親水性重合体と粉体化変性剤とを均一に混合することができるので、親水性重合体を均一に変性することができると共に、該変性の時期をコントロールすることができる。

従って、上記の方法によれば、親水性重合体の均一な変性が可能で、しかも、諸特性のバランスに優れた親水性樹脂を容易に得ることができる。

以下に本発明をさらに詳しく説明する。

本発明では、親水性重合体を均一に変性するために、親水性重合体を、ガス状の変性剤、あるいは、液状変性剤を粉体化した粉体化変性剤を用いて変性する。尚、本発明において変性とは、親水性重合体と変性剤とを接触、反応させることにより、親水性重合体の構造や物性を変化させることを示す。具体的には、変性とは、例えば、架橋処理（二次架橋処理）等を示す。また、親水性重合体と変性剤との反応としては、具体的には、例えば、架橋反応、付加反応、置換反応、エステル化反応等を示す。

本発明にかかる変性方法並びに製造方法によって変性（以下、処理と称する）することができる親水性重合体は、特に限定されるものではなく、反応性基（官能基）を有し、固体状またはゲル状であればよい。上記の反応性基としては、カルボキシル基が特に好ましい。また、親水性

重合体は、内部に架橋構造を有することが好ましい。該親水性重合体としては、具体的には、内部に架橋構造を有し、かつ、部分的に中和されたポリ（メタ）アクリル酸、例えば、吸水性樹脂が挙げられる。

上記の親水性重合体は、例えば、アクリル酸またはその塩（以下、アクリル酸（塩）と記す）を主成分とする単量体組成物を重合することにより得られる。該親水性重合体としては、具体的には、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体（米国特許第4，625，001号、米国特許第4，654，039号、米国特許第5，250，640号、米国特許第5，275，773号、欧州特許第456，136号等）、デンプンーアクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、デンプンーアクリル酸グラフト重合体の中和物または部分中和物架橋体（米国特許第4，076，663号）、酢酸ビニルーアクリル酸共重合体のケン化物（米国特許第4，124，748号）、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル（共）重合体の加水分解物（米国特許第3，935，099号）またはこれらの架橋体、アクリルアミド共重合体の加水分解物（米国特許第3，959，569号）またはこれらの架橋体、カルボキシメチルセルロースの架橋体、カチオン性モノマーの架橋体、イソブチレンー無水マレイン酸共重合架橋体、2ーアクリルアミドー2ーメチルプロパンスルホン酸とアクリル酸との共重合架橋体、ポリエチレンオキシド架橋体、メトキシポリエチレングリコールとアクリル酸との共重合架橋体等の、公知の吸水性樹脂が挙げられる。これら例示の親水性重合体のうち、ポリアクリル酸（塩）の架橋体がより好ましい。ポリアクリル酸（塩）の架橋体は、該架橋体が有する酸基が50モル%～90モル%の範囲内で中和されていることが好ましい。ま

た、塩としては、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、ヒドロキシアンモニウム塩、アミン塩、アルキルアミン塩等が好ましい。

上記の単量体組成物は、アクリル酸（塩）の他に、必要に応じて、該アクリル酸（塩）と共重合可能な親水性単量体を含んでいてもよい。上記親水性単量体としては、具体的には、例えば、メタクリル酸、クロトン酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ケイ皮酸、ソルビン酸、β－アクリロイルオキシプロピオン酸、2－（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2－（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸、2－（メタ）アクリルアミド－2－メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルホスホン酸、2－（メタ）アクリロイルオキシエチルリン酸等のアニオン性不飽和単量体、および、これらの塩（例えばアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アルキルアミン塩）；

アクリルアミド、メタクリルアミド、N－エチル（メタ）アクリルアミド、N－n－プロピル（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、2－ヒドロキシプロピル（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モノ（メタ）アクリレート、ビニルピリジン、N－ビニルピロリドン、N－アクリロイルピペリジン、N－アクリロイルピロリジン等のノニオン性不飽和単量体；

N，N－ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノプロピ

ル（メタ）アクリレート、N，N－ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のカチオン性不飽和単量体、および、これらの四級化物（例えば、アルキルハライドとの反応物、ジアルキル硫酸との反応物等）；等が挙げられる。これら親水性単量体は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

単量体組成物がアクリル酸（塩）を主成分として含む場合において、該アクリル酸（塩）以外の親水性単量体の使用量は、単量体組成物全体の５０モル％未満が好ましく、３０モル％以下がより好ましく、１０モル％以下が特に好ましい。

上記の単量体組成物を（共）重合してなる親水性重合体は、内部に架橋構造（一次架橋構造）を有することが好ましい。上記の架橋構造は、単量体組成物を（共）重合させる際に内部架橋剤を用い、該単量体組成物と内部架橋剤とを共重合若しくは反応させることにより、容易に導入することができる。尚、親水性重合体は、内部架橋剤を必要としない自己架橋型であってもよい。

上記の内部架橋剤としては、例えば、分子内にビニル基（重合性不飽和基）を複数有する化合物；分子内にビニル基を少なくとも１つ有すると共に、単量体組成物の反応性基と反応し得る官能基を少なくとも１つ有する化合物；分子内に該反応性基と反応し得る官能基を複数有する化合物；が挙げられる。これら内部架橋剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

分子内にビニル基を複数有する化合物としては、具体的には、例えば、N，N'－メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（

メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、N，N－ジアリルアクリルアミド、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ジアリルオキシ酢酸、N－メチル－N－ビニルアクリルアミド、ビス（N－ビニルカルボン酸アミド）、テトラアリロキシエタン等のポリ（メタ）アリロキシアルカン等が挙げられる。

分子内にビニル基を少なくとも1つ有すると共に、反応性基と反応し得る官能基を少なくとも1つ有する化合物としては、例えば、ヒドロキシル基やエポキシ基、カチオン性基等を少なくとも1つ有するエチレン性不飽和化合物が挙げられる。該化合物としては、具体的には、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、N－メチロールアクリルアミド、（メタ）アクリル酸ジメチルアミノエチル等が挙げられる。

分子内に反応性基と反応し得る官能基を複数有する化合物としては、例えば、ヒドロキシル基やエポキシ基、カチオン性基、イソシアネート基等を少なくとも2つ有する化合物が挙げられる。該化合物としては、具体的には、例えば、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、ポリエチレンイ

ミン、硫酸アルミニウム等が挙げられる。

上記例示の内部架橋剤のうち、分子内にビニル基を複数有する化合物を用いることがより好ましい。分子内にビニル基を複数有する化合物を用いることにより、得られる親水性重合体の諸特性、例えば親水性重合体が吸水性樹脂である場合には吸水特性等がより一層向上する。親水性単量体に対する内部架橋剤の使用量は、親水性単量体および内部架橋剤の組み合わせ等にもよるが、親水性単量体に対して0．005モル%～3モル%の範囲内が好ましく、0．01モル%～1．5モル%の範囲内がより好ましい。内部架橋剤の使用量が0．005モル%よりも少ない場合、並びに、3モル%よりも多い場合には、例えば、親水性重合体が吸水性樹脂である場合には所望の吸収特性を備えた吸水性樹脂が得られないおそれがある。

また、単量体組成物を（共）重合させる際には、反応系に、デンプンおよびその誘導体、セルロースおよびその誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）およびその架橋体等の親水性高分子；次亜リン酸およびその塩等の連鎖移動剤；等を添加してもよい。

単量体組成物を（共）重合させる重合法としては、例えば、水溶液重合、逆相懸濁重合、バルク重合、沈澱重合等の公知の種々の重合形態が採用でき、特に限定されるものではない。このうち、単量体組成物を水溶液の状態で重合させる水溶液重合、逆相懸濁重合が、重合反応を容易に制御できると共に、得られる親水性重合体の諸特性がより一層向上するのでより好ましい。反応温度や反応時間等の反応条件は、親水性単量体の種類等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。水溶液重合または逆相懸濁重合の重合方法としては、公知の重合方法（

例えば、米国特許第4，625，001号、米国特許第4，769，427号、米国特許第4，873，299号、米国特許第4，093，776号、米国特許第4，367，323号、米国特許第4，446，261号、米国特許第4，683，274号、米国特許第4，690，996号、米国特許第4，721，647号、米国特許第4，738，867号、米国特許第4，748，076号等）が挙げられる。

また、単量体組成物を（共）重合させる際には、ラジカル重合開始剤；紫外線、電子線等の活性エネルギー線；等を用いることができる。上記のラジカル重合開始剤としては、具体的には、例えば、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、t－ブチルヒドロパーオキサイド、過酸化水素、2，2'－アゾビス（2－アミジノプロパン）二塩酸塩、2，2'－アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、クメンヒドロパーオキサイド、ジ－t－ブチルパーオキサイド等の過酸化物が挙げられる。これらラジカル重合開始剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。さらに、酸化性ラジカル重合開始剤を用いる場合には、該酸化性ラジカル重合開始剤と、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の亜硫酸塩、重亜硫酸塩、チオ硫酸塩、ホルムアミジンスルフィン酸、硫酸第一鉄、L－アスコルビン酸等の還元剤と組み合わせることにより、レドックス開始剤としてもよい。親水性単量体に対する上記重合開始剤の使用量は、親水性単量体および重合開始剤の組み合わせ等にもよるが、親水性単量体に対して0．001モル％～2モル％の範囲内が好ましく、0．01モル％～0．5モル％の範囲内がより好ましい。

上記の（共）重合によって得られる親水性重合体の形状は、特に限定

されるものではなく、例えば、球状、略球状、顆粒状、鱗片状、扁平状等の粒子状；繊維状；棒状、シート状、フィルム状、板状、ブロック状、不定形（不定形破砕）状；等のあらゆる形状を採用することができる。また、親水性重合体は、多孔質であってもよく、連続気泡を有するいわゆるスポンジ状であってもよい。さらに、親水性重合体の大きさは、特に限定されるものではなく、いわゆる微粉末状であってもよい。つまり、親水性重合体は、変性剤で処理される際に所定の形状並びに大きさを有している必要はなく、その用途等に応じた形状並びに大きさを有していればよい。即ち、本発明にかかる変性方法は、処理すべき親水性重合体の形状並びに大きさを問わない。

また、親水性重合体は、必要に応じて、分級等の操作によって、その粒子径が調整されていてもよい。親水性重合体の平均粒子径は、例えば親水性重合体が吸水性樹脂である場合には２００μｍ～６００μｍの範囲内が好ましい。上記親水性重合体が吸水性樹脂である場合には、平均粒子径が上記範囲内であり、しかも、粒子径が１５０μｍ未満の粒子の割合が１０重量％以下であることがより好ましく、該粒子の割合が５重量％以下であることがさらに好ましい。尚、親水性重合体の平均粒子径が上記範囲外である場合には、吸収特性に優れた親水性重合体を得ることが困難となるおそれがある。

本発明にかかる変性方法においては、上記親水性重合体を、例えば、ガス状の変性剤を用いて変性する。上記親水性重合体をガス状の変性剤を用いて変性するためには、具体的には、親水性重合体とガス状の変性剤とを接触させればよい。また、本発明にかかる製造方法においては、例えば、上記親水性重合体とガス状の変性剤とを反応させることにより、

反応生成物としての親水性樹脂を得る。

この場合、上記の変性剤は、親水性重合体と接触させる際にガス状（気体状）となっていればよい。つまり、上記の変性方法並びに製造方法において用いられる変性剤は、その沸点以上のガス化条件下においてガス状になり、かつ、ガス状態で、親水性重合体が有する反応性基と反応し得る化合物、いわゆる固体－気体系での反応が可能な化合物であればよく、特に限定されるものではない。或いは、上記変性剤は、その沸点以上のガス化条件下においてガス状になり、かつ、親水性重合体と接触した後において液化し、該液体状態で、親水性重合体が有する官能基（反応性基）と反応し得る化合物であってもよい。或いは、上記変性剤は、親水性重合体と接触した後において固化し、該固体状態で、親水性重合体が有する官能基（反応性基）と反応し得る化合物であってもよい。要するに、上記の変性剤は、親水性重合体と接触させる際にガス状となっていればよいのであって、親水性重合体が有する反応性基と反応する際の該変性剤の状態（ガス状、液体状または固体状）については、問わない。

上記の変性剤としては、いわゆる架橋剤が好適である。該架橋剤としては、具体的には、例えば、エチレンオキサイド（沸点：１０．７℃／７６０ｍｍＨｇ）、プロピレンオキサイド（沸点：３４．２℃／７６０ｍｍＨｇ）等のアルキレンオキサイド化合物；

エチレンイミン（沸点：５６℃／７６０ｍｍＨｇ）、プロピレンイミン（沸点：６７℃／７６０ｍｍＨｇ）等のアルキレンイミン化合物；

エチレングリコールジグリシジルエーテル（沸点：１２５℃／５ｍｍＨｇ）、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル（沸点：１２５℃

／1mmHg）、グリセロールトリグリシジルエーテル（沸点：195℃／1．5mmHg）等のポリグリシジルエーテル化合物；

エチレンカーボネート（沸点：100℃／5mmHg）、プロピレンカーボネート（沸点：242℃／760mmHg）等のアルキレンカーボネート化合物；

エチレングリコール（沸点：70℃／3mmHg）、ジエチレングリコール（沸点：244℃／760mmHg）、トリエチレングリコール（沸点：287℃／760mmHg）、グリセリン（沸点：290℃／760mmHg）等の多価アルコール化合物；

エチレンジアミン（沸点：116℃／760mmHg）、ヘキサメチレンジアミン（沸点：196℃／760mmHg）、ジエチレントリアミン（沸点：207℃／760mmHg）、トリエチレンテトラミン（沸点：287℃／760mmHg）、テトラメチルエチレンジアミン（沸点：120℃／760mmHg）等の多価アミン化合物；

エピクロロヒドリン（沸点：62℃／100mmHg）等のハロエポキシ化合物；

グルタールアルデヒド（沸点：72℃／10mmHg）、グリオキサール（沸点：51℃／776mmHg）等のポリアルデヒド化合物；

エチレンスルフィド（沸点：53℃／760mmHg）、プロピレンスルフィド（沸点：70℃／760mmHg）等のアルキレンスルフィド化合物；等が挙げられる。これら変性剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。二種類以上の変性剤を混合して用いることにより、親水性重合体に対して数種類の変性を同時に、つまり、一工程で行うことができる。

上記例示の化合物をガス状態とするには、その蒸気圧が変性系（以下、処理系と称する）内の圧力を上回るようにすればよい。つまり、必要に応じて、用いる変性剤の沸点以上の温度に処理系内を加熱するか、若しくは、処理系内の圧力が、用いる変性剤の蒸気圧を下回るように処理系内を変圧すればよい。また、両者を同時に実施することにより、変性剤をガス状態とすることもできる。

具体的に、エチレンオキサイドを例に挙げて説明すると、エチレンオキサイドは、表1に示す温度－蒸気圧の関係から明らかなように、例えば、約5Kgf／cm² の加圧条件下では、50℃以上の温度でガス化される。従って、変性剤として用いる化合物に応じて、ガス化条件を適宜設定することにより、いわゆる固体－気体の反応を実施することができる。

表 1

温度 (℃)	蒸気圧 (mmHg)	温度 (℃)	蒸気圧 (mmHg)
−57.0	19.5	11.6	786.5
−50.3	32.7	12.8	824.9
−43.4	50.9	30.0	1560
−37.4	74.5	45.0	2542
−30.4	110.6	50.0	2967
−24.2	155.7	59.9	3946
−18.9	207.5	69.8	5141
−14.6	257.6	79.6	6600
−10.5	312.7	89.5	8319
−7.8	352.8	97.9	10030
−5.8	388.2	109.8	12720
−3.3	431.7	119.6	15500
0.0	493.1	129.5	18690
2.0	537.0	139.3	22320
5.3	615.8	149.7	26730
7.9	682.2	159.7	31450
9.4	722.7	169.5	36780
10.6	756.6	179.3	42750
11.0	768.0	189.1	49840

親水性重合体をガス状の変性剤で処理する際の処理条件は、変性剤がガス状で存在し得る条件であればよく、特に限定されるものではない。例えば、処理圧力は、減圧、常圧、加圧の何れであってもよい。尚、親水性重合体の処理の度合い、例えば、架橋密度や架橋深度を比較的大きくする際には、減圧下での処理よりも常圧下での処理の方が好ましい場合があり、また、常圧下での処理よりも加圧下での処理の方が好ましい場合がある。つまり、処理圧力は、所望する処理の度合いに応じて、適宜設定すればよい。該処理圧力を操作することにより、親水性重合体の処理の度合いを簡単に制御することができる。

処理温度は、処理圧力、或いは、親水性重合体と変性剤との反応性等

にもよるが、室温～３００℃の範囲が好ましく、１００℃～２５０℃の範囲がより好ましく、１３０℃～２３０℃の範囲がさらに好ましい。反応時間は、処理温度、処理圧力、或いは、親水性重合体と変性剤との反応性等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、数秒～２時間程度、好ましくは数分～１時間程度とすれば充分である。尚、親水性重合体と変性剤との反応は、水が無い反応系、つまり、いわゆる無水状態であっても進行する。即ち、本発明にかかる変性方法は、処理系に水分が存在しているか否かによる影響を受けない。

処理装置は、親水性重合体（以下、単に重合体と称する）と、ガス状の変性剤（以下、単にガスと記す場合もある）とを充分に接触させることができる構成、つまり、固体－気体系の反応を実施することができる構成を備えていればよく、特に限定されるものではない。該処理装置としては、公知の各種反応装置を採用することができ、例えば、①重合体を緩やかに移動させながらガスと接触反応させる移動層型反応装置；②重合体をガス中に浮遊懸濁させながら、該ガスと接触反応させる流動層型反応装置；③重合体を固定層とし、ガスを単相流や、向流、平行流の形式で流動させて接触反応させる固定層型反応装置；④槽内の重合体とガスとを攪拌翼によって攪拌しながら接触反応させる攪拌槽型反応装置；⑤重合体をガスの気流によって吹き飛ばしながら、該ガスとの接触反応を進行させる気流型反応装置；等が挙げられる。

移動層型反応装置としては、具体的には、例えば、図１または図２に示すように、重合体を下向きに移動させると共に、ガスを上向きに流動させる向流立型反応装置；図３に示すように、重合体を下向きに移動させると共に、ガスを横向きに流動させる十字流型反応装置；図４または

図５に示すように、重合体をベルトコンベアで水平に移動させると共に、ガスを上向きに流動させる移動グレート型反応装置；図６に示すように、装置を回転させることによって重合体とガスとを同方向に移動させるロータリーキルン（回転炉）型反応装置；図７に示すように、装置内に複数の段を設け、重合体を上の段から下の段へ順次移動させると共に、ガスを上向きに流動させる多段炉型反応装置；等が挙げられる。尚、図５に示す移動グレート型反応装置は、重合体がシート状等の場合に特に好適である。

流動層型反応装置としては、具体的には、例えば、図８または図９に示すように、多孔板や金網、パイプ等の内挿物を備えた装置内で、ガスを上向きに流動させることによって重合体を浮遊懸濁させる気固流動層型反応装置；図１０に示すように、ガスを上向きに高速で流動させることによって重合体を浮遊懸濁させる高速流動層型反応装置；図１１に示すように、ガスを上向きに噴射し、該噴流によって重合体を浮遊懸濁させる噴流層型反応装置；等が挙げられる。

撹拌槽型反応装置としては、具体的には、例えば、図１２に示すように、槽内の重合体とガスとを撹拌翼によって撹拌する気固撹拌槽型反応装置；図１３に示すように、槽内に複数の仕切板を設け、撹拌翼によって撹拌しながら重合体およびガスを下の段から上の段へ順次移動させる多段翼槽型反応装置；等が挙げられる。

気流型反応装置としては、具体的には、例えば、図１４に示すように、重合体をガスの気流によって吹き飛ばす気固気流型反応装置；等が挙げられる。

処理装置、つまり、反応装置の構成は、上記例示の構成にのみ限定さ

れるものではない。また、処理装置は、バッチ式（回分式）、連続式の何れの方式を採用していてもよい。例えば、オートクレーブ等の密閉系の反応装置も、処理装置として好適に用いることができる。即ち、本発明にかかる変性方法は、バッチ式、連続式の何れの方式でも好適に実施することができる。そして、親水性重合体と、ガス状の変性剤とを処理装置を用いて所定の処理条件下で充分に接触させることにより、該親水性重合体を均一に処理することができる。本発明にかかる変性方法は、上述したように、ガスを用いるので、変性を比較的短時間で充分にかつ確実に行うことができる。

以上のように、本発明にかかる親水性重合体の変性方法は、親水性重合体をガス状の変性剤で変性する方法である。上記親水性重合体としては、吸水性樹脂が挙げられる。また、上記変性剤としては、架橋剤が挙げられる。

上記の方法によれば、従来の方法では必要であった溶媒や分散媒が不用となる。従って、従来の方法と比較して、変性の作業工程が簡単化され、かつ、コストが掛からない。また、変性後の親水性重合体に変性剤、並びに、溶媒や分散媒が残留することがないので、安全性に優れる。さらに、親水性重合体と変性剤とを効率的に反応させることができると共に、変性後、過剰の変性剤を極めて簡単かつ容易に除去・回収することができ、また、回収した変性剤の再利用を容易に図ることができる。

その上、上記の方法によれば、親水性重合体の大きさ、形状に関わらず、均一に変性することができる。従って、従来の方法では対応できない形状の親水性重合体や、多孔質の親水性重合体であっても変性することができる。また、例えば、いわゆる微粉末状の親水性重合体であって

も変性することができる。即ち、変性すべき親水性重合体の形状並びに大きさを問わない。さらに、変性後の表面が破壊される等の物理的ダメージを親水性重合体が受けることもない。

そして、上記のガス状の変性剤が架橋剤である場合には、親水性重合体に架橋処理を施すことができる。また、親水性重合体が吸水性樹脂である場合には、その吸水特性等の諸特性を変性によって向上させることができる。

また、以上のように、本発明にかかる親水性樹脂の製造方法は、親水性重合体とガス状の変性剤とを反応させる方法である。上記の方法によれば、親水性重合体とガス状の変性剤とを反応させるので、従来の方法では必要であった溶媒や分散媒が不用となる。従って、従来の方法と比較して、除去工程や乾燥工程等の後処理工程を必要としないので、上記反応の作業工程が簡単化され、かつ、コストが掛からない。また、反応生成物として得られる親水性樹脂に変性剤、並びに、溶媒や分散媒が残留することがないので、安全性に優れる。さらに、ガス状の変性剤と反応させるので、親水性重合体と変性剤とを効率的に反応させることができると共に、反応後、過剰の変性剤を極めて簡単かつ容易に除去・回収することができ、また、回収した変性剤の再利用を容易に図ることができる。これにより、親水性樹脂を簡単かつ容易に製造することができる。

また、本発明にかかる他の親水性樹脂の製造方法は、親水性重合体と、液状変性剤を粉体化した粉体化変性剤とを混合する方法である。本発明において、液状変性剤とは、変性剤を親水性重合体に添加する状態において液状であるものを示す。上記液状変性剤としては、変性剤自体が液状であってもよいし、変性剤を適当な溶媒に溶解あるいは分散してなる

変性剤の溶液あるいは分散液であってもよい。つまり、上記液状変性剤としては、変性剤を含み、かつ、親水性重合体への添加時に液状であれば、特に限定されるものではない。

上記の変性剤は、親水性重合体が有する反応性基と反応し得る化合物であればよく、特に限定されるものではない。この場合、上記の変性剤としては、親水性重合体が有する反応性基と反応する官能基を一分子中に複数（つまり、多官能）有する化合物、並びに、親水性重合体が有する反応性基と反応する官能基を一分子中に一つ（つまり、一官能）有する化合物が挙げられる。

上記の変性剤において、親水性重合体が有する反応性基と反応する官能基を一分子中に複数有する化合物としては、架橋剤（表面架橋剤）が挙げられる。親水性重合体が有する反応性基がカルボキシル基である場合において、好適な架橋剤としては、具体的には、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、テトラプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、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－ペンタンジオール、２，４－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、２，５－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、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール；

エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等の多価エポキシド；

エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリアリルアミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン；

1，3－ジオキソラン－2－オン、4－メチル－1，3－ジオキソラン－2－オン、4，5－ジメチル－1，3－ジオキソラン－2－オン、4，4－ジメチル－1，3－ジオキソラン－2－オン、4－エチル－1，3－ジオキソラン－2－オン、4－ヒドロキシメチル－1，3－ジオキソラン－2－オン、1，3－ジオキサン－2－オン、4－メチル－1，3－ジオキサン－2－オン、4，6－ジメチル－1，3－ジオキサン－2－オン等のアルキレンカーボネート；

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多価イソシアネート；

1，2－エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；

エピクロロヒドリン、エピブロモヒドリン、α－メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシド；

亜鉛やカルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の多価金属の水酸化物並びに塩化物等の、多価金属化合物；

等の、公知の表面架橋剤が挙げられるが、これら化合物に限定されるものではない。これら架橋剤は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。

上記例示の架橋剤のうち、多価アルコール、多価エポキシド、多価アミン、およびアルキレンカーボネートからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含む架橋剤がより好ましい。

また、多価アミンのうち、重量平均分子量（Ｍｗ）が２，０００以上の多価アミン（以下、高分子量多価アミンと記す）がさらに好ましく、重量平均分子量が１０，０００～１０，０００，０００の範囲内の高分子量多価アミンが特に好ましい。高分子量多価アミンの重量平均分子量が２，０００未満である場合には、得られる親水性樹脂における親水性重合体の粒子間の吸水時における結合性や保形性、親水性樹脂およびセルロース繊維（例えば、紙、粉砕パルプ等）等で構成される吸収体の吸水時における結合性や保形性が不充分となるおそれがある。

そして、上記架橋剤が高分子量多価アミンを含んでいる場合には、例えば、親水性樹脂、即ち、親水性樹脂中の親水性重合体が水性液体を吸収する時点で、親水性重合体と高分子量多価アミンとが接して反応し、親水性重合体粒子間の結合力や上記吸収体の保形力が発生する。このように、本発明によれば、親水性重合体と高分子量多価アミンとの反応の時期をコントロールすることができるので、上記結合性の経時変化による低下をより一層効果的に防止することができる。尚、高分子量多価アミンを架橋剤として用いる場合には、親水性重合体は、その表面部分が公知の表面架橋方法または本発明に記載された方法で表面架橋処理が予め行われていてもよい。

上記の高分子量多価アミンとしては、例えば、(1) モノアリルアミン誘導体の単独重合体，ジアリルアミン誘導体の単独重合体；(2) 二種類以上のモノアリルアミン誘導体の共重合体，二種類以上のジアリルアミン誘導体の共重合体，モノアリルアミン誘導体とジアリルアミン誘導体との共重合体；(3) モノアリルアミン誘導体および／またはジアリルアミン誘導体と、ジアルキルジアリルアンモニウム塩との共重合体；(4) 三級アミノ基を有する不飽和カルボン酸誘導体（以下、不飽和カルボン酸誘導体ａと記す）の単独重合体；(5) 二種類以上の不飽和カルボン酸誘導体ａの共重合体；(6) 不飽和カルボン酸誘導体ａと、該不飽和カルボン酸誘導体ａが有する三級アミノ基をプロトン化および／またはアルキル化してなる四級アンモニウム塩（以下、四級アンモニウム塩と記す）、および／または、ジアルキルジアリルアンモニウム塩との共重合体；(7) 不飽和カルボン酸誘導体ａと、四級アンモニウム塩および／またはジアルキルジアリルアンモニウム塩と、これら単量体と共重合可能なビニル単量体の三元共重合体；(8) 不飽和カルボン酸、および、該不飽和カルボン酸と共重合可能な不飽和単量体を共重合させて共重合体を得た後、該共重合体が有するカルボキシル基をアルキレンイミンと反応させてなる重合体；(9) ポリアルキレンイミン；(10)ポリアルキレンイミン・エピハロヒドリン樹脂；(11)ポリアルキレンポリアミン；(12)（２－メタクリロイルオキシエチル）エチレンイミンの重合体，（２－メタクリロイルオキシエチル）エチレンイミン、および、該（２－メタクリロイルオキシエチル）エチレンイミンと共重合可能な不飽和単量体の共重合体；(13)ポリアミドポリアミン；(14)ポリアミドアミン・エピハロヒドリン樹脂；(15)ポリアクリルアミドのマンニッヒ反応変性物，ポリメ

タクリルアミドのマンニッヒ反応変性物；(16)ポリビニルアミン，ビニルアミン、および、該ビニルアミンと共重合可能な不飽和単量体の共重合体；(17)ジシアンジアミド・ジエチレントリアミン重縮合物；等が挙げられる。

このような高分子量多価アミンとしては、より具体的には、例えば、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、ポリ（Ｎ－アルキルアリルアミン）、ポリ（アルキルジアリルアミン）、モノアリルアミン－ジアリルアミン共重合体、Ｎ－アルキルアリルアミン－モノアリルアミン共重合体、モノアリルアミン－ジアルキルジアリルアンモニウム塩・共重合体、ジアリルアミン－ジアルキルジアリルアンモニウム塩・共重合体、ポリジメチルアミノエチルアクリレート、ポリジエチルアミノエチルアクリレート、ポリジメチルアミノエチルアクリルアミド、直鎖状ポリエチレンイミン、分岐鎖状ポリエチレンイミン、ポリエチレンポリアミン、ポリプロピレンポリアミン、ポリアミドポリアミン、ポリエーテルポリアミン、ポリビニルアミン、ポリアミドポリアミン・エピクロロヒドリン樹脂、ポリアミジン等が挙げられる。また、ポリアクリルアミドまたはポリメタクリルアミドに、ホルムアルデヒドとジエチルアミンとを反応させてなる、アミノ化された変性体等も挙げられる。また、高分子量多価アミンは、酸性化合物によって完全中和または部分中和されていてもよい。

また、上記の変性剤において、親水性重合体が有する反応性基と反応する官能基を一分子中に一つ有する化合物としては、具体的には、例えば、ペンタノール、ヘキサノール、ヘプタノール、オクタノール、デカノール、アルコキシポリエチレングリコール、乳酸、乳酸エチル等の、

ヒドロキシル基を有する化合物；

2－エチルヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2－メチルオクチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等の、エポキシ基を有する化合物；

メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n－プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、3－メトキシプロピルアミン、3－エトキシプロピルアミン、3－（2－エチルヘキシルオキシ）プロピルアミン、3－（ジブチルアミノ）プロピルアミン、n－ブチルアミン、t－ブチルアミン、sec－ブチルアミン、ジイソブチルアミン、2－エチルヘキシルアミン、ジ－2－エチルヘキシルアミン、トリ－n－オクチルアミン等の、アミノ基を有する化合物、および、これらの塩類；

アミノ基を有する陽イオン界面活性剤、および、この塩類；

等が挙げられるが、これら化合物に限定されるものではない。これら化合物は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。さらに、本発明にかかる変性剤においては、官能基を一分子中に複数有する化合物と、官能基を一分子中に一つ有する化合物とを併用してもよい。

親水性重合体に対する変性剤の使用量は、親水性重合体や変性剤の種類、親水性重合体と変性剤との組み合わせ、或いは親水性樹脂の用途等にもよるが、親水性重合体の固形分１００重量部に対して、０．００１重量部～１０重量部の範囲内がより好ましく、０．０１重量部～５重量部の範囲内がさらに好ましい。変性剤の使用量を上記範囲内に設定する

ことにより、親水性樹脂として、加圧下での吸収特性、並びに、結合性や保形性に優れた吸水剤を得ることができる。変性剤の使用量が１０重量部を越える場合には、該変性剤の一部が無駄となり、不経済となると共に、変性剤が過剰に存在しているので、所望する変性（改質）効果を得ることができなくなるおそれがある。例えば、親水性重合体が吸水性樹脂であり、変性剤が架橋剤である場合には、架橋剤が過剰に存在すると、架橋密度が高くなり過ぎるので、得られる吸水剤、つまり、親水性樹脂の吸収倍率が低下する。一方、変性剤の使用量が０．００１重量部よりも少ない場合には、所望する変性効果を得ることが困難となるおそれがある。

また、本発明にかかる液状変性剤が溶媒を含む場合に用いられる溶媒としては、例えば、水、親水性有機溶媒、およびそれらの混合溶媒等が挙げられる。つまり、上記液状変性剤が、変性剤の溶液または分散液である場合、上記液状変性剤は、変性剤を、例えば水および／または親水性有機溶媒に溶解または分散させることにより、容易に得ることができる。尚、変性剤を溶液または分散液とする場合における該変性剤の濃度は、特に限定されるものではない。

上記の親水性有機溶媒としては、具体的には、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等のエーテル類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

本発明において液状変性剤を粉体化することにより粉体化変性剤を得る方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、液状変性剤を粒子状の水不溶性化合物と混合する方法；液状変性剤をその融点以下に冷却する方法；等が挙げられる。

上記粒子状の水不溶性化合物としては、親水性重合体と変性剤との反応に対して不活性であると共に、得られる親水性樹脂の諸特性に悪影響を及ぼさない化合物であればよく、特に限定されるものではない。

上記の水不溶性化合物としては、具体的には、例えば、二酸化ケイ素、二酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、タルク、リン酸カルシウム、リン酸バリウム、珪酸、珪酸塩、粘土、珪藻土、ゼオライト、ベントナイト、カオリン、ハイドロタルサイト、パーライト、イソライト、活性白土、珪砂、珪石、ストロンチウム鉱石、螢石、ボーキサイト等の無機粉体：

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリアミド、メラミン樹脂、ポリメチルメタクリレート、変性澱粉、粉末状セルロース、エチルセルロース、おが屑、活性炭、茶葉等の有機粉体；

微粒子状の吸水性樹脂；

等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら水不溶性化合物は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。上記例示の水不溶性化合物のうち、微粒子状の無機粉体がより好ましく、微粒子状の粘土がさらに好ましい。また、水不溶性化合物の粒子径は、1，000μm以下が好ましく、500μm以下がより好ましく、100μm以下がさらに好ましい。

粉体化変性剤における液状変性剤と水不溶性化合物との割合は、変性

剤の種類、水不溶性化合物の種類、変性剤と水不溶性化合物との組み合わせ、或いは親水性樹脂の用途等にもよるが、水不溶性化合物１００重量部に対して、液状変性剤（即ち、変性剤或いはその溶液または分散液）の割合を、１重量部～１，０００重量部の範囲内に設定することがより好ましく、１０重量部～５００重量部の範囲内に設定することがさらに好ましい。液状変性剤の割合が１，０００重量部を越える場合には、得られる粉体化変性剤がスラリー状となり易い。粉体化変性剤がスラリー状である場合には、親水性重合体と粉体化変性剤とを混合すると直ちに、変性剤が親水性重合体に吸収されたり、或いは、変性剤と親水性重合体との反応が開始されたりする。従って、変性剤を親水性重合体表面に均一に分布させることが困難となるので、所望する変性効果を得ることができなくなるおそれがある。例えば、親水性重合体が吸水性樹脂であり、変性剤が架橋剤である場合には、加圧下での吸収特性、並びに、結合性や保形性に優れた吸水剤（親水性樹脂）を得ることが困難となるおそれがある。一方、上記液状変性剤の割合が１重量部よりも少ない場合には、所望する変性効果を得ることが困難となるおそれがある。

液状変性剤と水不溶性化合物とを混合する混合方法は、特に限定されるものではなく、例えば、変性剤と水不溶性化合物とを単に混合する方法；変性剤の溶液または分散液と、水不溶性化合物とを混合する方法；等が挙げられる。また、変性剤の溶液または分散液と、水不溶性化合物とを混合する場合には、例えば、水不溶性化合物に上記溶液または分散液を噴霧するか、または滴下した後、両者を混合する方法が一般的である。

上記液状変性剤と水不溶性化合物とを混合する際に用いられる混合装

置としては、例えば、円筒型混合機、スクリュー型混合機、スクリュー型押出機、タービュライザー、ナウター型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、ロールミキサー、転動式混合機等を挙げることができる。混合速度は、高速であってもよく、また、低速であってもよい。尚、液状変性剤を変性剤溶液または分散液とした場合には、水不溶性化合物と混合した後、必要に応じて、水および／または親水性有機溶媒を除去すればよい。

このように、液状変性剤と水不溶性化合物とを混合することにより、本発明にかかる粉体化変性剤が得られる。粉体化変性剤は、粒子状であることが好ましい。通常、粉体化変性剤の粒子径は、親水性重合体の平均粒子径の１／２以下、好ましくは１／５以下である。粉体化変性剤を製造する際には、例えば、親水性樹脂の用途等に応じて、水不溶性化合物の種類や粒子径、並びに、水不溶性化合物と液状変性剤との混合条件等を適宜選択すればよい。これにより、親水性重合体をより一層均一に変性することができると共に、該変性の時期をより一層容易にコントロールすることができる粉体化変性剤を得ることができる。

また、液状変性剤として、特に、常温で液体状の変性剤を用いる場合には、該液状変性剤をその融点以下に冷却して固化することにより、粉体化変性剤を得ることもできる。

本発明において、上記親水性重合体と粉体化変性剤とを混合する混合方法は、特に限定されるものではない。上記親水性重合体と粉体化変性剤とを混合する際に用いられる混合装置としては、例えば、前記例示の混合装置が挙げられる。混合速度は、高速であってもよく、また、低速

であってもよい。

本発明によれば、上記親水性重合体と粉体化変性剤とを混合する混合工程を行うことにより、親水性重合体に変性剤を均一に混合することが可能であり、これにより、諸特性のバランスに優れた親水性樹脂を容易に得ることができる。また、必要に応じて、上記混合工程を行った後、得られた混合物を加熱する加熱処理（加熱工程）を行うことにより、上記親水性重合体と変性剤との反応を効率良く行うことができる。さらに、必要に応じて、上記混合工程を行った後、得られた混合物に、液体状またはガス状の水性液体を添加し、次いで、必要により上記加熱処理を行うことによっても、上記親水性重合体と変性剤との反応を効率良く行うことができる。つまり、上記親水性重合体を粉体化変性剤を用いて変性する場合、具体的には、親水性重合体と粉体化変性剤とを混合し、必要に応じて水性液体の添加および／または加熱等の適当な手段を用いて、上記親水性重合体と粉体化変性剤を構成する変性剤とを接触させればよい。

上記液体状またはガス状の水性液体としては、具体的には、例えば、水、水蒸気、水と親水性有機溶媒との混合溶液等が挙げられる。親水性有機溶媒としては、例えば、前記例示の化合物が挙げられるが、特に限定されるものではない。上記の変性剤と親水性重合体との反応で共有結合が形成される場合、例えば、変性剤が、多価アルコール、多価エポキシド、アルキレンカーボネート等である場合には、親水性重合体と粉体化変性剤との混合物に、上記水性液体を添加することにより、親水性樹脂として、加圧下での吸収特性により一層優れた吸水剤を得ることができる。この場合、使用される水性液体中の水の量は、親水性重合体の組

成や平均粒子径、用いる粉体化変性剤の組成、或いは親水性樹脂の用途等にもよるが、親水性重合体の固形分１００重量部に対して、１０重量部以下が好ましく、１重量部～５重量部の範囲内がより好ましい。また、使用される水性液体中の親水性有機溶媒の量は、同様に、通常、親水性重合体の固形分１００重量部に対して、１０重量部以下が好ましく、０．１重量部～５重量部の範囲内がより好ましい。尚、水性液体を添加する添加方法は、特に限定されるものではない。

加熱処理を行う場合における処理温度は、用いる変性剤の種類等にもよるが、８０℃以上がより好ましく、１００℃～２３０℃の範囲内がさらに好ましく、１６０℃～２２０℃の範囲内が特に好ましい。加熱処理を行うことにより、親水性重合体表面が変性される。処理温度が８０℃未満である場合には、親水性重合体を均一に変性することが困難となるおそれがあるため、親水性樹脂として吸水剤を得る場合、加圧下での吸収特性により一層優れた吸水剤を得ることが困難となるおそれがある。また、加熱処理に時間がかかるので、親水性樹脂の生産性の低下を引き起こすおそれがある。加熱処理は、一般的な乾燥機または加熱炉を用いて行うことができる。上記の乾燥機としては、例えば、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、デスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機等が挙げられる。尚、親水性重合体と粉体化変性剤とを混合しながら、加熱処理を行うこともできる。つまり、混合工程と加熱処理とを並行して行うこともできる。

以上のように、本発明にかかる親水性樹脂の製造方法は、親水性重合体と、液状変性剤を粉体化した粉体化変性剤とを混合する混合工程と、必要に応じて該混合工程により得られた混合物を加熱する加熱工程とを

含む方法である。上記親水性重合体としては、例えば、酸基を有する吸水性樹脂が挙げられる。また、上記液状変性剤としては、架橋剤が挙げられる。

上記の方法によれば、粉体化変性剤中における液状変性剤は、例えば、水不溶性化合物の表面および／または内部に存在する。このため、上記の方法によれば、実質的に固体状態で該液状変性剤を親水性重合体と混合することができる。従って、上記の方法によれば、液状変性剤を直接、親水性重合体と混合する場合と比較して、親水性重合体と、液状変性剤、即ち粉体化変性剤とを均一に混合することができる。また、上記親水性重合体と粉体化変性剤との混合物において、親水性重合体と液状変性剤とは各々別々に存在している。つまり、液状変性剤を粉体化して粉体化変性剤として用いた場合、親水性重合体と粉体化変性剤とを混合しても、直ぐに液状変性剤が親水性重合体に吸収されたり、或いは、液状変性剤中に含まれる変性剤と親水性重合体との反応が開始されたりすることはない。そして、該親水性樹脂に例えば水性液体を吸収させた時点、或いは親水性樹脂を例えば加熱した時点で、親水性重合体と、液状変性剤中に含まれる変性剤とが接触し、親水性重合体を均一に変性することができる。

また、上記粉体化変性剤として、液状変性剤をその融点以下に冷却して固化してなる粉体化変性剤を用いた場合にも、上記液状変性剤を、実質的に固体状態で親水性重合体と混合することができる。この場合にも、変性剤が粉体化変性剤を形成しているので、親水性樹脂中において、使用するまでは親水性重合体と変性剤とが別々に存在し、反応することはない。そして、上記粉体化変性剤を融解させたときに、親水性重合体と

変性剤とが接して反応し、親水性重合体が変性（例えば、液状変性剤が架橋剤である場合には、表面架橋処理）される。尚、上記粉体化変性剤の融解方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、加熱処理等、種々の方法を採用することができる。

以上のように、上記の製造方法によれば、親水性重合体を均一に変性することができると共に、該変性の時期をコントロールすることができる。従って、上記の製造方法によれば、例えば、液状変性剤が多価アルコール、多価エポキシド、アルキレンカーボネート等である場合には、加圧下の吸収倍率等、変性によって発現する諸特性を向上することができる。また、特に、液状変性剤が多価アミン等を含む架橋剤である場合には、使用時に、親水性樹脂が水性液体を吸収した時点で親水性重合体粒子間の結合力や前述した吸収体の保形力が発現する。さらに、上記液状変性剤として多価アミン等を含む架橋剤を用いれば、該多価アミン等による親水性重合体粒子間の反応の時期をコントロールすることができるので、ゲル破断力をはじめとする上記諸特性の経時変化による低下をより一層効果的に防止することができる。

従って、上記の構成によれば、加圧下での吸収倍率や保水能等の、加圧下での吸収特性に優れ、かつ、例えば、衛生材料等に用いる場合において、親水性重合体の重量％（樹脂濃度）を高くしても優れた性能（吸収特性）を示すことができる親水性樹脂を提供することができる。該親水性樹脂においては、水性液体が親水性重合体内部に移動するための導液空間が、加圧下においても確保される。従って、親水性重合体の使用量を５０重量％以上にした場合であっても、上記の導液空間は、加圧下においても確保される。

また、上記の構成によれば、加圧下での吸収特性に優れ、吸水時において吸収体からの親水性重合体の脱落が起こり難く、かつ、製造後、使用するまでの期間中に、その結合性が経時的に変化しない親水性樹脂を提供することができる。上記親水性樹脂は親水性重合体と液状変性剤とを含み、特に、上記液状変性剤が多価アミン等を含む架橋剤を粉体化してなる粉体化変性剤である場合には、上記効果をより一層顕著に奏することができる。

本発明にかかる親水性樹脂として吸水剤を得る場合、該吸水剤は、例えば、紙や粉砕パルプ等のセルロース繊維等と複合されて使用される。該吸水剤は、水性液体の拡散性に優れると共に漏れが少なく、しかも、優れた吸収特性を備えているので、例えば、体液を吸収させることを目的とする例えば、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の失禁者用の治具、創傷保護材、創傷治癒材等の衛生材料；食品等から生じるドリップを吸収させることを目的とするドリップ吸収材や鮮度保持材；保水を目的とする土壌保水材；止水材；等の広範囲の用途に好適に使用することができる。

図面の簡単な説明

図１は、本発明にかかる第一の変性方法に好適に用いられる反応装置の概略の構成を示す説明図である。

図２は、本発明にかかる第一の変性方法に好適に用いられる他の反応装置の概略の構成を示す説明図である。

図３は、本発明にかかる第一の変性方法に好適に用いられるさらに他の反応装置の概略の構成を示す説明図である。

図４は、本発明にかかる第一の変性方法に好適に用いられるさらに他の反応装置の概略の構成を示す説明図である。

図５は、本発明にかかる第一の変性方法に好適に用いられるさらに他の反応装置の概略の構成を示す説明図である。

図６は、本発明にかかる第一の変性方法に好適に用いられるさらに他の反応装置の概略の構成を示す説明図である。

図７は、本発明にかかる第一の変性方法に好適に用いられるさらに他の反応装置の概略の構成を示す説明図である。

図８は、本発明にかかる第一の変性方法に好適に用いられるさらに他の反応装置の概略の構成を示す説明図である。

図９は、本発明にかかる第一の変性方法に好適に用いられるさらに他の反応装置の概略の構成を示す説明図である。

図１０は、本発明にかかる第一の変性方法に好適に用いられるさらに他の反応装置の概略の構成を示す説明図である。

図１１は、本発明にかかる第一の変性方法に好適に用いられるさらに他の反応装置の概略の構成を示す説明図である。

図１２は、本発明にかかる第一の変性方法に好適に用いられるさらに他の反応装置の概略の構成を示す説明図である。

図１３は、本発明にかかる第一の変性方法に好適に用いられるさらに他の反応装置の概略の構成を示す説明図である。

図１４は、本発明にかかる第一の変性方法に好適に用いられるさらに他の反応装置の概略の構成を示す説明図である。

図１５は、本発明にかかる各変性方法によって変性された親水性重合体としての吸水剤が示す性能の一つである加圧下の吸水量の測定に用い

る測定装置の概略の断面図である。

図16は、本発明にかかる各変性方法によって変性された親水性重合体としての吸水剤が示す性能の一つである加圧下の吸水倍率の測定に用いる測定装置の概略の断面図である。

図17は、本発明の一実施例において用いた吸水性樹脂（a）表面の赤外吸収スペクトルのチャートである。

図18は、本発明の一実施例において得られた吸水剤表面の赤外吸収スペクトルのチャートである。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。また、親水性重合体としての吸水性樹脂（6種類）は、以下の製造方法により製造した。また、これらの親水性重合体または処理後の親水性樹脂（これらを総称して吸水剤と記す場合がある）の諸性能（物性）は、以下の方法で測定した。尚、以下の説明においては、特に断りの無い限り、「部」は「重量部」、「%」は「重量%」を示す。

（1）親水性重合体の製造方法

以下の（a）～（f）に示す製造方法によって、親水性重合体として6種類の吸水性樹脂を製造した。

（a） いわゆる窒素シール並びに除熱・加熱を行うことが可能な反応容器に、中和率が70モル%であるアクリル酸ナトリウム30重量%水溶液5，000部を仕込んだ。つまり、反応容器に、親水性単量体としてのアクリル酸371部およびアクリル酸ナトリウム1，129部と、

水３，５００部とからなる水溶液を仕込んだ。

次に、該水溶液に、内部架橋剤としてのポリエチレングリコールジアクリレート６．７６部を溶解し、水溶液中に窒素ガスを３０分間吹き込む（バブリング）ことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、撹拌しながら、上記水溶液に、ラジカル重合開始剤としての過硫酸カリウム１．８部、並びに、還元剤としてのＬ－アスコルビン酸０．０９部を添加した。その後、該水溶液を窒素気流下、重合開始温度３０℃で重合させた。

重合を開始してから約５分後に、反応系内は７０℃に達した。その後、加熱して反応系内の温度を約７０℃に維持しながら２時間撹拌し、重合反応を完結させた。これにより、ポリアクリル酸ナトリウムからなる含水ゲル状架橋重合体を得た。

得られた含水ゲル状架橋重合体を取り出し、ミートチョッパーを用いて細分した後、細分化物を６０メッシュの金網上に広げ、熱風乾燥機を用いて１５０℃で１３５分間、熱風乾燥した。次いで、乾燥物をコーヒーミルを用いて粉砕し、さらに２０メッシュ（目の大きさ８４０μｍ）の金網で分級することにより、平均粒子径が約４００μｍの粒子状の架橋重合体、即ち、親水性重合体としての吸水性樹脂（以下、吸水性樹脂（ａ）と記す）を得た。上記の吸水性樹脂（ａ）は、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。

（ｂ）　いわゆる窒素シール並びに除熱・加熱を行うことが可能な反応容器に、親水性単量体としてのアクリル酸１，０００部、内部架橋剤としてのテトラアリロキシエタン５部、および水３，５００部を仕込み、混合・溶解させて水溶液とした。次に、該水溶液中に窒素ガスを３０分間吹き込む（バブリング）ことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、

攪拌しながら、上記水溶液に、ラジカル重合開始剤としての過酸化水素6部、および2，2'－アゾビス（2－アミジノプロパン）二塩酸塩1部、並びに、L－アスコルビン酸0．3部を添加した。その後、該水溶液を窒素気流下、重合開始温度25℃で重合させた。そして、反応系内の温度をほぼ一定に維持しながら約2時間攪拌し、重合反応を完結させた。これにより、ポリアクリル酸からなる含水ゲル状架橋重合体を得た。

次に、得られた含水ゲル状架橋重合体を取り出し、細分した後、細分化物に水酸化ナトリウム48重量%水溶液868部を加えて均一に混練することにより、該重合体中のカルボキシル基のうちの約75モル%を中和した。つまり、該重合体中のカルボキシル基のうちの約75モル%をナトリウム塩にした。

中和後の含水ゲル状架橋重合体を取り出し、ドラムドライヤーを用いて150℃で乾燥した。次いで、乾燥物をコーヒーミルを用いて粉砕し、さらに20メッシュの金網で分級することにより、平均粒子径が約410μmの粒子状の架橋重合体、即ち、親水性重合体としての吸水性樹脂（以下、吸水性樹脂（b）と記す）を得た。上記の吸水性樹脂（b）は、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。

（c） いわゆる窒素シール並びに除熱・加熱を行うことが可能な反応容器に、中和率が80モル%であるアクリル酸ナトリウム35重量%水溶液5，000部を仕込んだ。つまり、反応容器に、親水性単量体としてのアクリル酸281部およびアクリル酸ナトリウム1，469部と、水3，250部とからなる水溶液を仕込んだ。

次に、該水溶液に、内部架橋剤としてのN，N'－メチレンビスアクリルアミド2．2部を溶解し、水溶液中に窒素ガスを30分間吹き込む

（バブリング）ことにより、溶存酸素を追い出した。次いで、攪拌しながら、上記水溶液に、2，2'－アゾビス（2－アミジノプロパン）二塩酸塩4部を添加した。添加してから5分間攪拌を行なったところ、水溶液は白濁し、反応系内に2，2'－アゾビス（2－アミジノプロパン）二アクリル酸塩の白色微粒子の生成が認められた。

その後、直ちに、攪拌しながら、上記水溶液に、過硫酸カリウム1．8部およびL－アスコルビン酸0．09部を添加した。その後、該水溶液を窒素気流下、重合開始温度25℃で重合させた。

重合を開始してから約5分後に、反応系内は80℃に達した。その後、加熱して反応系内の温度を約75℃に維持しながら2時間攪拌し、重合反応を完結させた。これにより、ポリアクリル酸ナトリウムからなる含水ゲル状架橋重合体を得た。

得られた含水ゲル状架橋重合体を取り出し、ミートチョッパーを用いて細分した後、細分化物を60メッシュの金網上に広げ、熱風乾燥機を用いて150℃で125分間、熱風乾燥した。次いで、乾燥物をコーヒーミルを用いて粉砕し、さらに20メッシュの金網で分級することにより、平均粒子径が約400μmの粒子状の架橋重合体、即ち、親水性重合体としての吸水性樹脂（以下、吸水性樹脂（c）と記す）を得た。尚、2，2'－アゾビス（2－アミジノプロパン）二アクリル酸塩は発泡剤としての性質を備えているので、上記の吸水性樹脂（c）は多孔質となっており、その平均孔径は50μmであった。また、吸水性樹脂（c）は、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。

（d）　上記（b）の製造方法によって得られた吸水性樹脂（b）を、100メッシュ（目の大きさ150μm）の金網でさらに分級すること

により、９３メッシュ通過物を分取した。これにより、吸水性樹脂（以下、吸水性樹脂（ｄ）と記す）を得た。上記の吸水性樹脂（ｄ）は、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。

（ｅ）　中和率７５モル％のアクリル酸ナトリウム（親水性単量体）３９重量％水溶液５，５００ｇに、内部架橋剤としてのトリメチロールプロパントリアクリレート３．５９ｇを溶解させて反応液とした。次に、この反応液を、窒素ガス雰囲気下で３０分間脱気した。次いで、シグマ型羽根を２本有する内容積１０Ｌのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を取り付けて形成した反応器に、上記の反応液を供給し、反応液を３０℃に保ちながら系を窒素ガス置換した。続いて、反応液を撹拌しながら、重合開始剤としての過硫酸アンモニウム２．４ｇおよびＬ－アスコルビン酸０．１２ｇを添加したところ、およそ１分後に重合が開始した。そして、３０℃～８０℃で重合を行い、重合を開始してから６０分後に反応を終了して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は、その径が約５ｍｍに細分化されていた。この細分化された含水ゲル状重合体を５０メッシュの金網上に広げ、１５０℃で９０分間熱風乾燥した。次いで、乾燥物を振動ミルを用いて粉砕し、さらに２０メッシュの金網を通過させて分級することにより、平均粒子径が４００μｍで、しかも、粒子径が１０６μｍ未満の粒子の割合が５重量％の吸水性樹脂前駆体を得た。

得られた吸水性樹脂前駆体１００部に、架橋剤としてのグリセリン０．５部と、水３部と、親水性有機溶媒としてのイソプロピルアルコール０．７５部とからなる表面架橋剤溶液を混合した。上記の混合物を２００℃で３５分間加熱処理することにより、親水性重合体としての吸水性樹脂

（以下、吸水性樹脂（ｅ）と記す）を得た。得られた吸水性樹脂（ｅ）の平均粒子径は４００μｍであり、粒子径が１０６μｍ未満の粒子の割合は３％であった。

（ｆ）　中和率７５モル％のアクリル酸ナトリウム（親水性単量体）３３重量％水溶液５，５００ｇに、内部架橋剤としてのポリエチレングリコールジアクリレート３．５６ｇを溶解させて反応液とした。次に、この反応液を、窒素ガス雰囲気下で脱気後、撹拌しながら、重合開始剤としての過硫酸ナトリウム２．４ｇおよびＬ－アスコルビン酸０．１２ｇを添加して重合を行った。重合が終了した時点で、得られた含水ゲル状架橋重合体をさらに細分化し、１５０℃の熱風乾燥機中で含水ゲル状架橋重合体の含水量が５％以下になるまで乾燥を行った。次いで、乾燥物をロールグラニュレーターを用いて粉砕し、さらに２０メッシュの金網を通過させて分級することにより、平均粒子径が４００μｍの粒子状の架橋重合体、即ち、親水性重合体としての吸水性樹脂（以下、吸水性樹脂（ｆ）と記す）を得た。上記吸水性樹脂（ｆ）における粒子径１０６μｍ未満の粒子の割合は３重量％であった。

（２）保水量

吸水剤０．２ｇを不織布製のティーバッグ式袋（６ｃｍ×６ｃｍ）に均一に入れ、開口部をヒートシールした後、０．９重量％塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に室温で浸漬した。３０分後にティーバッグ式袋を引き上げ、遠心分離機を用いて２５０Ｇで３分間水切りを行った後、該袋の重量W_1（ｇ）を測定した。また、同様の操作を吸水剤を用いないで行い、そのときの重量W_0（ｇ）を測定した。そして、これら重量W_1・W_0から、次式、

保水量（ｇ／ｇ）

＝（重量W_1（ｇ）－重量W_0（ｇ））／吸水剤の重量（ｇ）

に従って保水量（ｇ／ｇ）を算出した。

（３）吸収倍率

吸水剤０．２ｇを不織布製の袋（６０ｍｍ×６０ｍｍ）に均一に入れ、０．９％塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）中に室温で浸漬した。６０分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて２５０Ｇで３分間水切りを行った後、袋の重量W_1（ｇ）を測定した。また、同様の操作を吸水剤を用いないで行い、そのときの重量W_0（ｇ）を測定した。そして、これら重量W_1・W_0から、次式、

吸収倍率（ｇ／ｇ）

＝（重量W_1（ｇ）－重量W_0（ｇ））／吸水剤の重量（ｇ）

に従って吸収倍率（ｇ／ｇ）を算出した。

（４）加圧下の吸水量

先ず、加圧下の吸水量の測定に用いる測定装置について、図１５を参照しながら、以下に簡単に説明する。

図１５に示すように、測定装置は、天秤１と、この天秤１上に載置された所定容量の容器２と、外気吸入パイプ３と、シリコーン樹脂からなる導管４と、ガラスフィルタ６と、このガラスフィルタ６上に載置された測定部５とからなっている。上記の容器２は、その頂部に開口部２ａを、その側面部に開口部２ｂをそれぞれ有しており、開口部２ａに外気吸入パイプ３が嵌入される一方、開口部２ｂに導管４が取り付けられている。また、容器２には、所定量の生理食塩水（０．９重量％塩化ナトリウム水溶液）１２が入っている。外気吸入パイプ３の下端部は、生理

食塩水１２中に没している。外気吸入パイプ３は、容器２内の圧力をほぼ大気圧に保つために設けられている。上記のガラスフィルタ６は、直径５５ｍｍに形成されている。そして、容器２およびガラスフィルタ６は、導管４によって互いに連通している。また、ガラスフィルタ６は、容器２に対する位置および高さが固定されている。

上記の測定部５は、濾紙７と、支持円筒９と、この支持円筒９の底部に貼着された金網１０と、重り１１とを有している。そして、測定部５は、ガラスフィルタ６上に、濾紙７、支持円筒９（つまり金網１０）がこの順に載置されると共に、支持円筒９内部、即ち、金網１０上に重り１１が載置されてなっている。金網１０は、ステンレスからなり、４００メッシュ（目の大きさ３８μｍ）に形成されている。そして、測定時には、金網１０上に、所定量および所定粒子径の吸水剤１５が均一に撒布されるようになっている。また、金網１０の上面、つまり、金網１０と吸水剤１５との接触面の高さは、外気吸入パイプ３の下端面３ａの高さと等しくなるように設定されている。重り１１は、金網１０、即ち、吸水剤１５に対して、５０ｇ／ｃｍ^2 の荷重を均一に加えることができるように、その重量が調整されている。

上記構成の測定装置を用いて加圧下の吸水量を測定した。測定方法について以下に説明する。

先ず、容器２に所定量の生理食塩水１２を入れる；容器２に外気吸入パイプ３を嵌入する；等の所定の準備動作を行った。次に、ガラスフィルタ６上に濾紙７を載置した。また、この載置動作に並行して、支持円筒９内部、即ち、金網１０上に、吸水剤１５として親水性樹脂０．９ｇを均一に撒布し、この吸水剤１５上に重り１１を載置した。

次いで、濾紙７上に、金網１０、つまり、吸水剤１５および重り１１を載置した上記支持円筒９を、その中心部がガラスフィルター６の中心部に一致するように載置した。

そして、濾紙７上に支持円筒９を載置した時点から、６０分間にわたって経時的に、該吸水剤１５が吸収した生理食塩水１２の重量W_2（ｇ）を、天秤１を用いて測定した。また、同様の操作を吸水剤１５を用いないで行い、そのときの重量、つまり、吸水剤１５以外の例えば濾紙７等が吸収した生理食塩水１２の重量を、天秤１を用いて測定し、ブランク重量W_3（ｇ）とした。そして、これら重量W_2・W_3から、次式、

加圧下の吸水量（ｇ／ｇ）

＝（重量W_2（ｇ）－重量W_3（ｇ）／吸水剤の重量（ｇ）

に従って加圧下の吸水量（ｇ／ｇ）を算出した。

（５）加圧下の吸収倍率

先ず、加圧下の吸収倍率の測定に用いる測定装置について、図１６を参照しながら、以下に簡単に説明する。

図１６に示すように、測定装置は、天秤１と、この天秤１上に載置された所定容量の容器２２と、外気吸入パイプ２３と、導管２４と、ガラスフィルタ２６と、このガラスフィルタ２６上に載置された測定部２５とからなっている。上記の容器２２は、その頂部に開口部２２ａを、その側面部に開口部２２ｂをそれぞれ有しており、開口部２２ａに外気吸入パイプ２３が嵌入される一方、開口部２２ｂに導管２４が取り付けられている。また、容器２２には、所定量の人工尿３２が入っている。上記の人工尿３１は、硫酸ナトリウム０．２％、塩化カリウム０．２％、塩化マグネシウム六水和物０．０５％、塩化カルシウム二水和物０．０

２５％、リン酸二水素アンモニウム０．０８５％、リン酸水素二アンモニウム０．０１５％の組成を有する水溶液である。また、外気吸入パイプ２３の下端部は、人工尿３２中に没している。上記のガラスフィルタ２６は、直径７０ｍｍに形成されている。そして、容器２２およびガラスフィルタ２６は、導管２４によって互いに連通している。さらに、ガラスフィルタ２６は、その上面が、外気吸入パイプ２３の下端と等しい高さとなる位置に固定されている。

上記の測定部２５は、濾紙２７と、支持円筒２８と、この支持円筒２８の底部に貼着された金網２９と、重り３０とを有している。そして、測定部２５は、ガラスフィルタ２６上に、濾紙２７、支持円筒２８（つまり、金網２９）がこの順に載置されると共に、支持円筒２８内部、即ち、金網２９上に重り３０が載置されてなっている。支持円筒２８は、内径６０ｍｍに形成されている。金網２９は、ステンレスからなり、ＪＩＳ規格で４００メッシュ（目の大きさ３８μｍ）に形成されている。そして、金網２９上に所定量の吸水剤３５が均一に撒布されるようになっている。重り３０は、金網２９、即ち、吸水剤３５に対して、５０ｇ／ｃｍ^{2}の荷重を均一に加えることができるように、その重量が調整されている。

上記構成の測定装置を用いて加圧下の吸収倍率を測定した。測定方法について以下に説明する。

先ず、容器２２に所定量の人工尿３１を入れる；容器２２に外気吸入パイプ２３を嵌入する；等の所定の準備動作を行った。次に、ガラスフィルタ２６上に濾紙２７を載置した。一方、これら載置動作に並行して、支持円筒２８内部、即ち、金網２９上に吸水剤３５として吸水剤０．９

gを均一に撒布し、この吸水剤３５上に重り３０を載置した。

次いで、濾紙２７上に、金網２９、つまり、吸水剤３５および重り３０を載置した上記支持円筒２８を載置した。

そして、濾紙２７上に支持円筒２８を載置した時点から、６０分間にわたって吸水剤３５が吸収した人工尿３１の重量W_4（ｇ）を、天秤１を用いて測定した。

そして、上記の重量W_4から、次式、

加圧下の吸収倍率（ｇ／ｇ）＝重量W_4（ｇ）／吸水剤の重量（ｇ）

に従って、吸収開始から６０分後の加圧下の吸収倍率（ｇ／ｇ）を算出した。

（６）ゲル破断力

内径５０ｍｍ、高さ１３ｍｍの支持円筒内部に２５．３ｇの人工尿と吸水剤０．８４ｇとを入れ、該吸水剤に人工尿を吸収させることによりゲルを得た。上記人工尿の組成は、（５）加圧下の吸収倍率にて記載した通りである。次いで、上記支持円筒を、中央部に直径２０ｍｍの開口部を有する測定台に、上記支持円筒の中心部が上記測定台の中心部に一致するように載置し、上記支持円筒内部のゲルの破断力を測定した。上記破断力の測定は、ネオカードメーター（株式会社アイテクノ製；型式Ｍ－３０２）を用いて、感圧軸の直径８ｍｍ、感圧軸の下降速度０．３６ｃｍ／秒の条件下で行った。破断力とは、弾性力の限界に対し、弾性体、つまり、支持円筒内部のゲルの破壊に最小限必要とされる力を指す。

（７）ゲル破断力低下促進試験後のゲル破断力および保持率

吸水剤０．８４ｇを、４０℃、相対湿度９０％で①２４時間あるいは

②４８時間放置した（ゲル破断力低下促進試験；以下、単に低下促進試験と記す）。その後、この低下促進試験後の吸水剤を用いてゲル破断力を測定した。つまり、上記吸水剤０．８４ｇと、２５．３ｇの人工尿とを内径５０ｍｍ、高さ１３ｍｍの支持円筒内部に入れ、該吸水剤に人工尿を吸収させることによりゲルを得た。該ゲルの破断力を、上記（６）の方法に従って測定した。

保持率（％）は、吸水剤を、４０℃、相対湿度９０％で４８時間放置することにより低下促進試験を行った場合のゲル破断力をゲル破断力（Ｉ）、低下促進試験を行っていない場合の吸水剤のゲル破断力をゲル破断力（II）とすると、ゲル破断力（II）に対するゲル破断力（Ｉ）の割合を百分率で表したものである。

〔実施例１〕

撹拌翼を備えた容量１Ｌのオートクレーブ（処理装置）に、親水性重合体としての吸水性樹脂（ａ）１００部を仕込み、窒素置換した後、窒素ガスで反応系内の圧力を５Ｋｇｆ／ｃｍ^{2}に設定した。次に、撹拌しながら反応系内を１８０℃に昇温し、温度が１８０℃となった時点で、架橋剤（変性剤）としてのエチレンオキサイド３部を反応系内に導入した。このとき、反応系内の圧力は７Ｋｇｆ／ｃｍ^2～８Ｋｇｆ／ｃｍ^{2}であり、エチレンオキサイドはガス状となっていた。次いで、反応系内の温度を１８０℃に維持しながら１０分間撹拌することにより、架橋処理（変性）を行った。

処理終了後、オートクレーブを開放し、吸水剤として、架橋後の親水性樹脂を取り出した。該吸水剤は、粒子状であり、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。また、ダマの生成も認められな

かった。

上記吸水性樹脂（ａ）表面、並びに、吸水剤表面の赤外吸収スペクトルを、ＦＴ－ＩＲ（フーリエ変換赤外分光法）で測定した。測定装置として、「日本バイオラット株式会社（Nippon Bio-Rad Laboratories K.K.）製　ＦＴＳ－４５」を用いた。また、測定方法（サンプリング法）として、拡散反射（ＤＲ）分光法を採用した。吸水性樹脂（ａ）表面の赤外吸収スペクトルのチャートを図１７に示す。また、吸水剤表面の赤外吸収スペクトルのチャートを図１８に示す。

図１７のチャートにおいては、吸水性樹脂（ａ）表面に存在するカルボキシル基の吸収ピークが、１７２８．３ｃｍ$^{-1}$に現れている。これに対し、図１８のチャートにおいては、上記の吸収ピークが、１７５３．８ｃｍ$^{-1}$にシフトした状態で現れている。このことから、架橋処理が施されることによって、吸水性樹脂（ａ）表面に存在するカルボキシル基がエチレンオキサイドとエステルを形成したことが判る。つまり、吸水性樹脂（ａ）表面がエチレンオキサイドで変性されたことが判る。

得られた吸水剤の保水量および加圧下の吸水量を上記の方法により測定した。その結果、吸水剤の保水量は３４ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は２１ｇ／ｇであった。また、吸水性樹脂（ａ）の保水量および加圧下の吸水量を上記の方法に準じて測定した。その結果、吸水性樹脂（ａ）の保水量は４３ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は７ｇ／ｇであった。上記の結果を表２に示す。

〔実施例２〕

攪拌翼を備えた容量１Ｌのオートクレーブに、親水性重合体としての吸水性樹脂（ｂ）１００部を仕込み、窒素置換した後、窒素ガスで反応

系内の圧力を５Ｋｇｆ／ｃｍ^2 に設定した。次に、撹拌しながら反応系内を１８０℃に昇温し、温度が１８０℃となった時点で、エチレンオキサイド３部を反応系内に導入した。このとき、反応系内の圧力は７Ｋｇｆ／ｃｍ^2 ～８Ｋｇｆ／ｃｍ^2 であり、エチレンオキサイドはガス状となっていた。次いで、反応系内の温度を１８０℃に維持しながら３０分間撹拌することにより、架橋処理を行った。

処理終了後、オートクレーブを開放し、吸水剤として、架橋後の親水性樹脂を取り出した。該吸水剤は、粒子状であり、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。また、ダマの生成も認められなかった。

得られた吸水剤の保水量は２８ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は２１ｇ／ｇであった。また、吸水性樹脂（ｂ）の保水量および加圧下の吸水量を上記の方法に準じて測定した。その結果、吸水性樹脂（ｂ）の保水量は３２ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は８ｇ／ｇであった。上記の結果を表２に示す。

〔実施例３〕

撹拌翼を備えた容量１Ｌのオートクレーブに、親水性重合体としての吸水性樹脂（ｃ）１００部を仕込み、窒素置換した後、窒素ガスで反応系内の圧力を５Ｋｇｆ／ｃｍ^2 に設定した。次に、撹拌しながら反応系内を１８０℃に昇温し、温度が１８０℃となった時点で、エチレンオキサイド３部を反応系内に導入した。このとき、反応系内の圧力は７Ｋｇｆ／ｃｍ^2 ～８Ｋｇｆ／ｃｍ^2 であり、エチレンオキサイドはガス状となっていた。次いで、反応系内の温度を１８０℃に維持しながら６０分間撹拌することにより、架橋処理を行った。

処理終了後、オートクレーブを開放し、吸水剤として、架橋後の親水性樹脂を取り出した。該吸水剤は、粒子状であり、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。また、ダマの生成も認められなかった。

得られた吸水剤の保水量は２９ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は２２ｇ／ｇであった。また、吸水性樹脂（ｃ）の保水量および加圧下の吸水量を上記の方法に準じて測定した。その結果、吸水性樹脂（ｃ）の保水量は３３ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は８ｇ／ｇであった。上記の結果を表２に示す。

〔実施例４〕

攪拌翼を備えた容量１Ｌのオートクレーブに、親水性重合体としての吸水性樹脂（ａ）１００部を仕込み、窒素置換した後、窒素ガスで反応系内の圧力を４Ｋｇｆ／ｃｍ^{2}に設定した。次に、攪拌しながら反応系内を１５０℃に昇温し、温度が１５０℃となった時点で、エチレンオキサイド４．８部を反応系内に導入した。このとき、反応系内の圧力は５Ｋｇｆ／ｃｍ^{2}であり、エチレンオキサイドはガス状となっていた。次いで、反応系内の温度を１５０℃に維持しながら４５分間攪拌することにより、架橋処理を行った。

処理終了後、オートクレーブを開放し、吸水剤として、架橋後の親水性樹脂を取り出した。該吸水剤は、粒子状であり、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。また、ダマの生成も認められなかった。得られた吸水剤の保水量は３０ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は１８ｇ／ｇであった。上記の結果を表２に示す。

〔実施例５〕

実施例３における吸水性樹脂（ｃ）１００部の代わりに、１８０℃で所定時間、予め加熱乾燥処理を施した親水性重合体としての吸水性樹脂（ａ）１００部を用いた以外は、実施例３と同様の架橋処理を行った。

処理終了後、オートクレーブを開放し、吸水剤として、架橋後の親水性樹脂を取り出した。該吸水剤は、粒子状であり、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。また、ダマの生成も認められなかった。得られた吸水剤の保水量は２９ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は２２ｇ／ｇであった。上記の結果を表２に示す。

上記の結果から明らかなように、本発明にかかる変性方法は、親水性重合体に水分が含まれているか否かによる影響を受けないことが判る。つまり、変性すべき親水性重合体が水分を含んでいても含んでいなくても、変性の結果に影響を与えないことが判る。

〔実施例６〕

実施例３における吸水性樹脂（ｃ）１００部の代わりに、親水性重合体としての吸水性樹脂（ｄ）１００部を用いた以外は、実施例３と同様の架橋処理を行った。

処理終了後、オートクレーブを開放し、吸水剤として、架橋後の親水性樹脂を取り出した。該吸水剤は、粒子状であり、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。また、ダマの生成も認められなかった。

得られた吸水剤の保水量は２３ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は１１ｇ／ｇであった。また、吸水性樹脂（ｄ）の保水量および加圧下の吸水量を上記の方法に準じて測定した。その結果、吸水性樹脂（ｄ）の保水量は２７ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は６ｇ／ｇであった。上記の結果を表２に示

す。

〔実施例７〕

攪拌翼を備えた容量１Ｌのオートクレーブに、親水性重合体としての吸水性樹脂（ａ）１００部を仕込み、窒素置換した後、窒素ガスで反応系内の圧力を５Ｋｇｆ／ｃｍ² に設定した。次に、攪拌しながら反応系内を２００℃に昇温し、温度が２００℃となった時点で、エチレンオキサイド３部を反応系内に導入した。このとき、反応系内の圧力は７Ｋｇｆ／ｃｍ² ～８Ｋｇｆ／ｃｍ² であり、エチレンオキサイドはガス状となっていた。次いで、反応系内の温度を２００℃に維持しながら１０分間攪拌することにより、架橋処理を行った。

処理終了後、オートクレーブを開放し、吸水剤として、架橋後の親水性樹脂を取り出した。該吸水剤は、粒子状であり、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。また、ダマの生成も認められなかった。得られた吸水剤の保水量は３５ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は１９ｇ／ｇであった。上記の結果を表２に示す。

〔実施例８〕

攪拌翼を備えた容量１Ｌのオートクレーブに、１８０℃で所定時間、予め加熱乾燥処理を施した親水性重合体としての吸水性樹脂（ａ）１００部を仕込み、窒素置換した後、窒素ガスで反応系内の圧力を５Ｋｇｆ／ｃｍ² に設定した。次に、攪拌しながら反応系内を２００℃に昇温し、温度が２００℃となった時点で、エチレンオキサイド３部を反応系内に導入した。このとき、反応系内の圧力は７Ｋｇｆ／ｃｍ² ～８Ｋｇｆ／ｃｍ² であり、エチレンオキサイドはガス状となっていた。次いで、反応系内の温度を２００℃に維持しながら６０分間攪拌することにより、

架橋処理を行った。

処理終了後、オートクレーブを開放し、吸水剤として、架橋後の親水性樹脂を取り出した。該吸水剤は、粒子状であり、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。また、ダマの生成も認められなかった。得られた吸水剤の保水量は３３ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は２２ｇ／ｇであった。上記の結果を表２に示す。

〔実施例９〕

撹拌翼を備えた容量１Ｌのオートクレーブに、親水性重合体としての吸水性樹脂（ａ）１００部を仕込み、窒素置換した後、窒素ガスで反応系内の圧力を５Ｋｇｆ／ｃｍ^2 に設定した。次に、撹拌しながら反応系内を２２０℃に昇温し、温度が２２０℃となった時点で、架橋剤（変性剤）としてのプロピレンオキサイド３部を反応系内に導入した。このとき、反応系内の圧力は７Ｋｇｆ／ｃｍ^2 ～８Ｋｇｆ／ｃｍ^2 であり、プロピレンオキサイドはガス状となっていた。次いで、反応系内の温度を２２０℃に維持しながら６０分間撹拌することにより、架橋処理（変性）を行った。

処理終了後、オートクレーブを開放し、吸水剤として、架橋後の親水性樹脂を取り出した。該吸水剤は、粒子状であり、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。また、ダマの生成も認められなかった。得られた吸水剤の保水量は２９ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は１９ｇ／ｇであった。上記の結果を表２に示す。

〔実施例１０〕

撹拌翼を備えた容量１Ｌのオートクレーブに、１８０℃で所定時間、予め加熱乾燥処理を施した親水性重合体としての吸水性樹脂（ａ）１０

0部を仕込み、窒素置換した後、窒素ガスで反応系内の圧力を5Kgf／cm^2に設定した。次に、撹拌しながら反応系内を240℃に昇温し、温度が240℃となった時点で、エチレンオキサイド3部を反応系内に導入した。このとき、反応系内の圧力は8Kgf／cm^2～9Kgf／cm^2であり、エチレンオキサイドはガス状となっていた。次いで、反応系内の温度を240℃に維持しながら3分間撹拌することにより、架橋処理を行った。

処理終了後、オートクレーブを開放し、吸水剤として、架橋後の親水性樹脂を取り出した。該吸水剤は、粒子状であり、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。また、ダマの生成も認められなかった。得られた吸水剤の保水量は30g／g、加圧下の吸水量は22g／gであった。上記の結果を表2に示す。

〔実施例11〕

架橋剤（変性剤）としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル100部をステンレス製の容器に仕込んだ後、該容器の上部開口部を200メッシュのステンレス製の金網で覆った。次に、該金網上に親水性重合体としての吸水性樹脂（a）50部を均一に撒布した。

その後、容器を加熱することによってエチレングリコールジグリシジルエーテルを気化させ、ガス状のエチレングリコールジグリシジルエーテルを吸水性樹脂（a）に10分間、接触させることにより、架橋処理（変性）を行った。

処理終了後、吸水剤として、架橋後の親水性樹脂を回収した。該吸水剤は、粒子状であり、湿気や粘り気がなく、いわゆる「さらさら」の状態であった。また、ダマの生成も認められなかった。得られた吸水剤の

保水量は３６ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は１１ｇ／ｇであった。上記の結果を表２に示す。

〔比較例１〕

攪拌翼を備えた容量１Ｌのオートクレーブに、親水性重合体としての吸水性樹脂（ａ）１００部を仕込み、窒素置換した後、窒素ガスで反応系内の圧力を７Ｋｇｆ／ｃｍ^2～８Ｋｇｆ／ｃｍ^{2}に設定した。次に、攪拌しながら反応系内を１８０℃に昇温し、温度を１８０℃に維持しながら６０分間攪拌した。つまり、架橋剤としてのエチレンオキサイドを用いないで処理を行った。

処理終了後、オートクレーブを開放し、比較用吸水剤として、処理が施された親水性重合体を取り出した。該比較用吸水剤の保水量は４０ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は８ｇ／ｇであり、加圧下の吸水量は向上されていなかった。上記の結果を表２に示す。

〔比較例２〕

攪拌翼を備えた容量１Ｌのオートクレーブに、親水性重合体としての吸水性樹脂（ａ）１００部を仕込んだ後、攪拌しながら反応系内を１８０℃に昇温し、温度を１８０℃に維持しながら６０分間攪拌した。つまり、架橋剤としてのエチレンオキサイドを用いず、かつ、窒素ガスで反応系内を置換並びに加圧しないで処理を行った。

処理終了後、オートクレーブを開放し、比較用吸水剤として、処理が施された親水性重合体を取り出した。該比較用吸水剤の保水量は４２ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は７ｇ／ｇであり、加圧下の吸水量は向上されていなかった。上記の結果を表２に示す。

〔比較例３〕

流動乾燥型装置を用いて親水性重合体としての吸水性樹脂（ｄ）１００部を流動させながら、該吸水性樹脂（ｄ）に、加圧式スプレーノズルを用いて架橋剤としてのエチレングリコール３重量％水溶液１０部を断続的に噴霧することにより、両者を混合した。しかしながら、上記の混合は不均一となってしまい、多量のダマが生成した。

上記の混合物を１８０℃に昇温し、温度を１８０℃に維持しながら６０分間加熱することにより、処理を行った。処理終了後、該混合物を２０メッシュの金網で分級することにより、通過物を分取した。これにより、比較用吸水剤として、処理が施された親水性重合体を得た。

上記の比較用吸水剤には、多量のダマの生成が認められた。得られた比較用吸水剤の保水量は２６ｇ／ｇ、加圧下の吸水量は６ｇ／ｇであり、吸水性樹脂（ｄ）とエチレングリコール３重量％水溶液との混合が不均一であったため、加圧下の吸水量は向上されていなかった。つまり、実施例６の結果と比較して、加圧下の吸水量が著しく劣ることが判った。

上記の結果を表２に示す。

表 2

		保水量（g／g）	加圧下の吸水量（g／g）
実施例	1	34	21
	2	28	21
	3	29	22
	4	30	18
	5	29	22
	6	23	11
	7	35	19
	8	33	22
	9	29	19
	10	30	22
	11	36	11
吸水性樹脂（a）		43	7
吸水性樹脂（b）		32	8
吸水性樹脂（c）		33	8
吸水性樹脂（d）		27	6
比較例	1	40	8
	2	42	7
	3	26	6

上記実施例１～１１の結果から明らかなように、親水性重合体に架橋処理を施すことにより、加圧下の吸水量が向上されることが判る。また、

比較例１～３の結果との比較から明らかなように、本発明にかかる変性方法は、親水性重合体と架橋剤（変性剤）とを効率的に反応させることができることが判る。さらに、本発明にかかる製造方法により、親水性樹脂としての吸水剤を簡単かつ容易に製造することができることが判る。

〔実施例１２〕

先ず、架橋剤（液状変性剤）としての、重量平均分子量７０，０００のポリエチレンイミン５０％水溶液（商品名　エポミンＰ－１０５０；株式会社日本触媒製）３部と、水不溶性化合物としての酸化アルミニウム（平均粒子径８０μｍ）９部とを攪拌、混合することにより、平均粒子径８０μｍの粉体化変性剤（１）を得た。

次に、親水性重合体としての吸水性樹脂（ｅ）１００部に対し、上記の粉体化変性剤（１）１２部を添加・混合した。その後、得られた混合物を９０℃で２０分間熱風乾燥した。得られた乾燥物を、８４０μｍの開孔を有する金網で分級し、通過物を得ることにより、吸水剤として、親水性樹脂を得た。得られた吸水剤の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、ゲル破断力、ゲル破断力低下促進試験後のゲル破断力、並びに、保持率を上記の方法により測定した。結果をまとめて表３に示す。

〔実施例１３〕

先ず、水不溶性化合物としてのパーライト（SiO_2とAl_2O_3との合計量が、全成分の８０％以上を占める火山系岩石粒子）を５００μｍの開孔を有する金網で分級し、通過物を得た。そして、この通過物５部と、架橋剤（液状変性剤）としての、重量平均分子量７０，０００のポリエチレンイミン３０％水溶液（商品名　エポミンＰ－１０００；株式会社日本触媒製）５部とを攪拌、混合することにより、平均粒子径２

００μｍの粉体化変性剤（２）を得た。

次に、親水性重合体としての吸水性樹脂（ｅ）１００部に対し、上記の粉体化変性剤（２）１０部を添加・混合した。その後、得られた混合物を、８４０μｍの開孔を有する金網で分級し、通過物を得ることにより、吸水剤として、親水性樹脂を得た。得られた吸水剤の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、ゲル破断力、ゲル破断力低下促進試験後のゲル破断力、並びに、保持率を上記の方法により測定した。結果をまとめて表３に示す。

〔実施例１４〕

先ず、架橋剤（液状変性剤）としての、重量平均分子量７０，０００のポリエチレンイミン３０％水溶液（商品名　エポミンＰ－１０００；株式会社日本触媒製）５部と、水不溶性化合物としての粉末状のポリエチレン（商品名　フローセンＵＦ－１．５、７５μｍ以下の粒子径を有する粒子の含有量９９．９％以上；住友精化株式会社製）５部とを撹拌、混合することにより粉体化変性剤（３）を得た。

次に、親水性重合体としての吸水性樹脂（ｅ）１００部に対し、上記の粉体化変性剤（３）１０部を添加・混合した。その後、得られた混合物を、８４０μｍの開孔を有する金網で分級し、通過物を得ることにより、吸水剤として、親水性樹脂を得た。得られた吸水剤の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、ゲル破断力、ゲル破断力低下促進試験後のゲル破断力、並びに、保持率を上記の方法により測定した。結果をまとめて表３に示す。

〔比較例４〕

親水性重合体としての吸水性樹脂（ｅ）１００部に対し、架橋剤（液

状変性剤）としての、重量平均分子量７０，０００のポリエチレンイミン３０％水溶液（商品名　エポミンＰ－１０００；株式会社日本触媒製）５部を添加・混合した。その後、得られた混合物を９０℃で２０分間熱風乾燥した。この乾燥物を、８４０μｍの開孔を有する金網で分級し、通過物を得ることにより、比較用吸水剤として、処理が施された親水性重合体を得た。得られた比較用吸水剤の吸収倍率、加圧下の吸収倍率、ゲル破断力、ゲル破断力低下促進試験後のゲル破断力、並びに、保持率を上記の方法により測定した。結果をまとめて表３に示す。

表　3

	実施例			比較例
	12	13	14	4
吸収倍率　（g／g）	27	27	27	27
加圧下の吸収倍率　（g／g）	27	28	27	25
ゲル破断力（Kdyne／cm²）				
低下促進前	195	216	206	210
低下促進24時間経過後	164	185	145	117
低下促進48時間経過後	132	168	115	80
保持率　（%）	68	78	56	38

表３に記載の結果から明らかなように、本発明の親水性樹脂は、官能基を有する親水性重合体、および、該官能基と反応し得る変性剤と粒子状の水不溶性化合物とを含む粉体化変性剤を含むことで、低下促進試験後でもゲル破断力が高く、保持率も高いものであった。このことから、本発明の親水性樹脂は、製造後、使用するまでの期間中に、その結合性が経時的に変化しないことが判る。これは、以下の理由によるものであ

る。つまり、変性剤が粉体化変性剤を形成しているので、親水性樹脂中において、使用するまでは親水性重合体と変性剤とが別々に存在し、反応することはない。そして、該親水性樹脂が例えば水性液体を吸収した時点で親水性重合体と変性剤とが接して反応し、親水性重合体が変性される。従って、親水性重合体を均一に変性することができると共に、該変性の時期をコントロールすることができるので、変性によって発現する諸特性の経時変化による低下を防止することができる。このように、本発明の親水性樹脂は、上記諸特性の経時変化による低下をより一層効果的に防止することができるものである。また、本発明の親水性樹脂は、粉体化変性剤が親水性重合体に均一混合された後、変性が行われたため、加圧下での吸収特性に優れるものであった。

〔実施例１５〕

先ず、架橋剤（変性剤）としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル０．１部と、親水性有機溶媒としてのイソプロピルアルコール２部と、水不溶性化合物としての親水性微粒子状二酸化ケイ素（商品名アロエジル２００；日本アロエジル株式会社製）１部とを攪拌、混合することにより、平均粒子径１０μｍの粉体化変性剤（４）を得た。

次に、親水性重合体としての吸水性樹脂（ｆ）１００部に対し、上記の粉体化変性剤（４）３．１部を添加・混合した後、さらに水５部を混合した。その後、得られた混合物を、１８０℃で２５分間、加熱処理した後、８４０μｍの開孔を有する金網で分級し、通過物を得ることにより、吸水剤として、架橋後の親水性樹脂を得た。得られた吸水剤の吸収倍率および加圧下の吸収倍率を上記の方法により測定した。結果をまとめて表４に示す。

〔実施例１６〕

架橋剤（変性剤）としてのグリセリン１部と、親水性有機溶媒としてのイソプロピルアルコール１部と、水不溶性化合物としての親水性微粒子状二酸化ケイ素（商品名　カープレックス２２Ｓ；シオノギ製薬株式会社製）１部とを撹拌、混合することにより、平均粒子径２０μｍの粉体化変性剤（５）を得た。

次に、親水性重合体としての吸水性樹脂（ｆ）１００部に対し、上記の粉体化変性剤（５）３部を添加・混合した後、さらに水３部を混合した。その後、得られた混合物を２００℃で４０分間加熱処理した後、８４０μｍの開孔を有する金網で分級し、通過物を得ることにより、吸水剤として、架橋後の親水性樹脂を得た。得られた吸水剤の吸収倍率および加圧下の吸収倍率を上記の方法により測定した。結果をまとめて表４に示す。

〔実施例１７〕

架橋剤（変性剤）としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル０．１部と、水７部とを撹拌、混合することにより液状変性剤を得た。該液状変性剤を－２０℃で１２時間冷却して上記液状変性剤を固体状にし、その後、粉砕し、２ｍｍの開孔を有する金網で分級、通過物を得ることにより、粉体化変性剤（６）を得た。

次に、親水性重合体としての吸水性樹脂（ｆ）１００部に対し、上記の粉体化変性剤（６）７．１部を添加・混合した。その後、得られた混合物を１４０℃で３０分間加熱処理した後、８４０μｍの開孔を有する金網で分級し、通過物を得ることにより、吸水剤として、架橋後の親水性樹脂を得た。得られた吸水剤の吸収倍率および加圧下の吸収倍率を上

記の方法により測定した。結果をまとめて表４に示す。

〔比較例５〕

比較用吸水剤として、吸水性樹脂（ｆ）の吸収倍率および加圧下の吸収倍率を上記の方法により測定した。結果をまとめて表４に示す。

〔比較例６〕

親水性重合体としての吸水性樹脂（ｆ）１００部に対し、架橋剤（変性剤）としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル０．１部と、親水性有機溶媒としてのイソプロピルアルコール２部と、水５部とを混合した。その後、得られた混合物を、１８０℃で２５分間、加熱処理した後、８４０μｍの開孔を有する金網で分級し、通過物を得ることにより、比較用吸水剤として、架橋処理が施された親水性重合体を得た。得られた比較用吸水剤の吸収倍率および加圧下の吸収倍率を上記の方法により測定した。結果をまとめて表４に示す。

〔比較例７〕

親水性重合体としての吸水性樹脂（ｆ）１００部に対し、架橋剤（変性剤）としてのグリセリン１部と、親水性有機溶媒としてのイソプロピルアルコール１部と、水３部とを混合した。その後、得られた混合物を２００℃で４０分間加熱することにより加熱処理した後、８４０μｍの開孔を有する金網で分級し、通過物を得ることにより、比較用吸水剤として、架橋処理が施された親水性重合体を得た。得られた比較用吸水剤の吸収倍率および加圧下の吸収倍率を上記の方法により測定した。結果をまとめて表４に示す。

〔比較例８〕

実施例１７において、液状変性剤を粉体化しなかった以外は、実施例

１７と同様の操作を行って比較用吸水剤を得た。即ち、先ず、架橋剤（変性剤）としてのエチレングリコールジグリシジルエーテル０．１部と、水７部とを攪拌、混合することにより液状変性剤を得た。次に、親水性重合体としての吸水性樹脂（ｆ）１００部に対し、上記の液状変性剤７．１部を添加・混合した。その後、得られた混合物を１４０℃で３０分間加熱処理した後、８４０μｍの開孔を有する金網で分級し、通過物を得ることにより、比較用吸水剤として、架橋処理が施された親水性重合体を得た。得られた比較用吸水剤の吸収倍率および加圧下の吸収倍率を上記の方法により測定した。結果をまとめて表４に示す。

表　4

	実施例			比較例			
	１５	１６	１７	5	6	7	8
吸収倍率（ｇ／ｇ）	４０	３８	３６	５４	４４	３６	４４
加圧下の吸収倍率（ｇ／ｇ）	２８	２７	２８	8	２４	２５	１０

表４に記載の結果から明らかなように、本発明の親水性樹脂は、粉体化変性剤が親水性重合体に均一混合された後、変性（表面架橋）が行われたため、加圧下での吸収特性に優れるものであった。

産業上の利用可能性

本発明の変性方法によれば、ガス状の変性剤を用いて親水性重合体を変性するので親水性重合体と変性剤とをいわゆる固体－液体系で反応させる場合と比較して親水性重合体を簡単かつ容易に、しかも均一に変性

することができる。

さらに、本発明の親水性樹脂の製造方法によれば、親水性重合体とガス状の変性剤とを反応させるので、従来の方法では必要であった溶媒や分散媒が不用となる。従って、従来の方法と比較して、親水性重合体と変性剤とを効率的かつ安全にに反応させることができると共に、反応後、過剰の変性剤を極めて簡単かつ容易に除去・回収することができ、また、回収した変性剤の再利用を容易に図ることができる。

また、本発明の他の親水性樹脂の製造方法によれば、親水性重合体と、液状変性剤を粉体化した粉体化変性剤とを混合するので、実質的に固体状態で液状変性剤を親水性重合体と混合することができる。このため、液状変性剤と親水性重合体とを混合する場合と比較して、親水性重合体と、液状変性剤、即ち粉体化変性剤とを均一に混合することができる。また、親水性重合体と液状変性剤とが別々に存在するので、親水性重合体と粉体化変性剤とを混合しても、直ぐに液状変性剤が親水性重合体に吸収されたり、或いは、液状変性剤中に含まれる変性剤と親水性重合体との反応が開始されたりすることはない。そして、該親水性樹脂に例えば水性液体を吸収させた時点、或いは親水性樹脂を例えば加熱した時点で、親水性重合体を均一に変性することができる。それゆえ、該変性の時期をコントロールすることができる。従って、本発明の親水性樹脂の製造方法によれば、諸特性のバランスに優れた上記の親水性樹脂を容易に得ることができる。

上記の製造方法によって得られた親水性樹脂は、例えば水性液体を吸収した時点、或いは親水性樹脂が例えば加熱された時点で親水性重合体と変性剤とが接して反応し、親水性重合体が変性される。従って、親水

性重合体を均一に変性することができると共に、該変性の時期をコントロールすることができる。従って、例えば加圧下の吸収倍率等、変性によって発現する諸特性を向上することができる。また、特に、液状変性剤が多価アミン等を含む架橋剤である場合には、使用時に、親水性樹脂が水性液体を吸収した時点で親水性重合体粒子間の結合力や前述した吸収体の保形力が発現する。さらに、上記液状変性剤として多価アミン等を含む架橋剤を用いれば、該多価アミン等による親水性重合体粒子間の反応の時期をコントロールすることができるので、ゲル破断力をはじめとする上記諸特性の経時変化による低下をより一層効果的に防止することができる。上記の製造方法により得られた親水性樹脂は、加圧下での吸収倍率や保水能等の、加圧下での吸収特性に優れ、かつ、例えば、衛生材料等に用いる場合において、親水性重合体の重量%（樹脂濃度）を高くしても優れた性能（吸収特性）を示すことができる。さらに、該親水性樹脂は、加圧下での吸収特性に優れ、吸水時において吸収体からの親水性重合体の脱落が起こり難く、かつ、製造後、使用するまでの期間中に、その結合性が経時的に変化しない。このため、該親水性樹脂は、例えば、体液を吸収させることを目的とする紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の失禁者用の治具、創傷保護材、創傷治癒材等の衛生材料；食品等から生じるドリップを吸収させることを目的とするドリップ吸収材や鮮度保持材；保水を目的とする土壌保水材；止水材；等の広範囲の用途に好適に使用することができる。

請 求 の 範 囲

1．親水性重合体をガス状の変性剤で変性することを特徴とする親水性重合体の変性方法。

2．上記変性剤が架橋剤であることを特徴とするクレーム1記載の親水性重合体の変性方法。

3．上記親水性重合体が吸水性樹脂であることを特徴とするクレーム1記載の親水性重合体の変性方法。

4．親水性重合体とガス状の変性剤とを反応させることを特徴とする親水性樹脂の製造方法。

5．親水性重合体と、液状変性剤を粉体化した粉体化変性剤とを混合することを特徴とする親水性樹脂の製造方法。

6．粉体化が、液状変性剤を粒子状の水不溶性化合物と混合することによって行われることを特徴とするクレーム5記載の親水性樹脂の製造方法。

7．粉体化が、液状変性剤を、その融点以下に冷却して固化することにより行われることを特徴とするクレーム5記載の親水性樹脂の製造方法。

8．親水性重合体および粉体化変性剤からなる混合物を加熱することを特徴とするクレーム5記載の親水性樹脂の製造方法。

9．親水性重合体および粉体化変性剤からなる混合物に、液体状またはガス状の水性液体を添加した後、加熱することを特徴とするクレーム5記載の親水性樹脂の製造方法。

10．上記親水性重合体が酸基を有する吸水性樹脂であることを特徴とするクレーム5記載の親水性樹脂の製造方法。

１１．上記液状変性剤が架橋剤を含むことを特徴とするクレーム５記載の親水性樹脂の製造方法。

１２．上記架橋剤が、重量平均分子量が２，０００以上の多価アミンを含むことを特徴とするクレーム１１記載の親水性樹脂の製造方法。

図 1

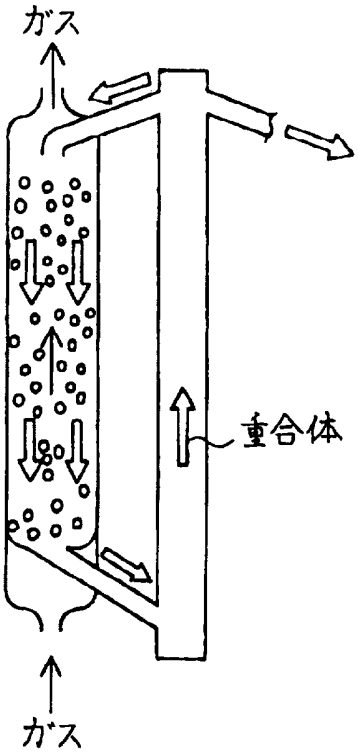


図 2

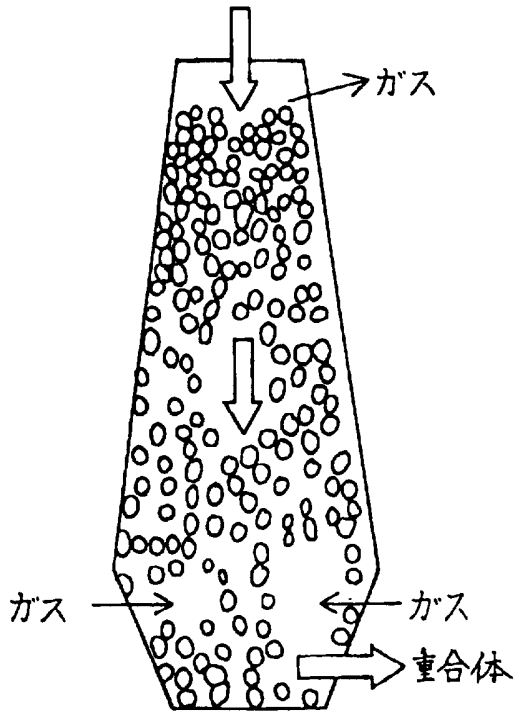


図 3

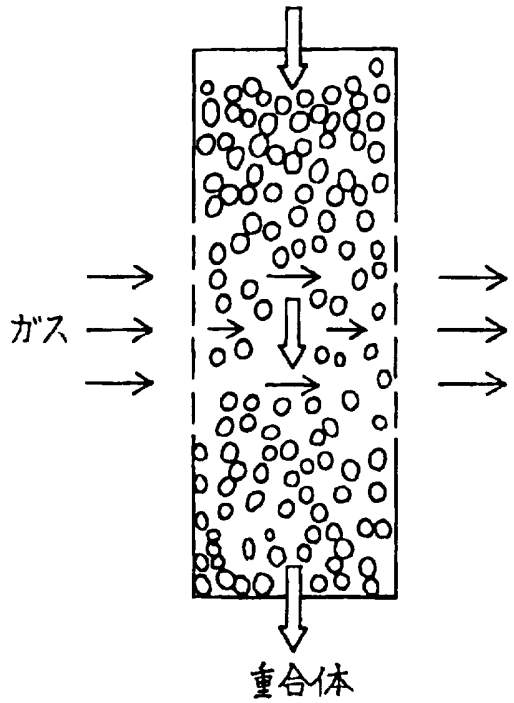
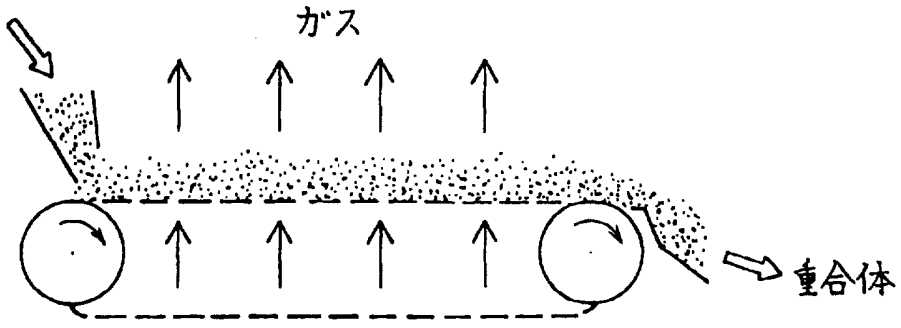


図 4



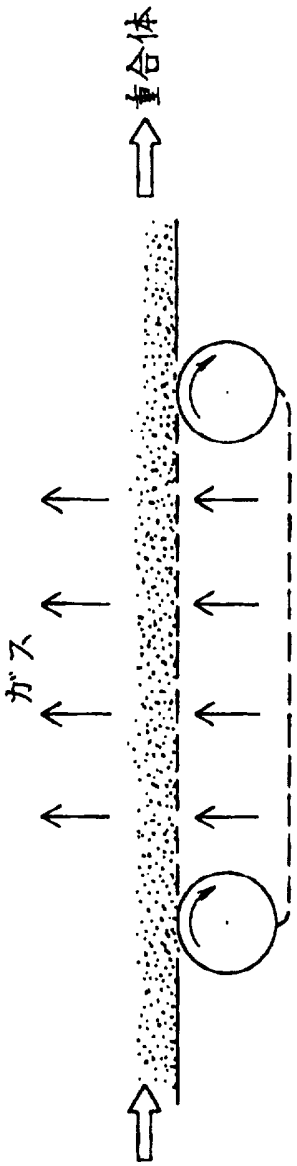


図5

図6

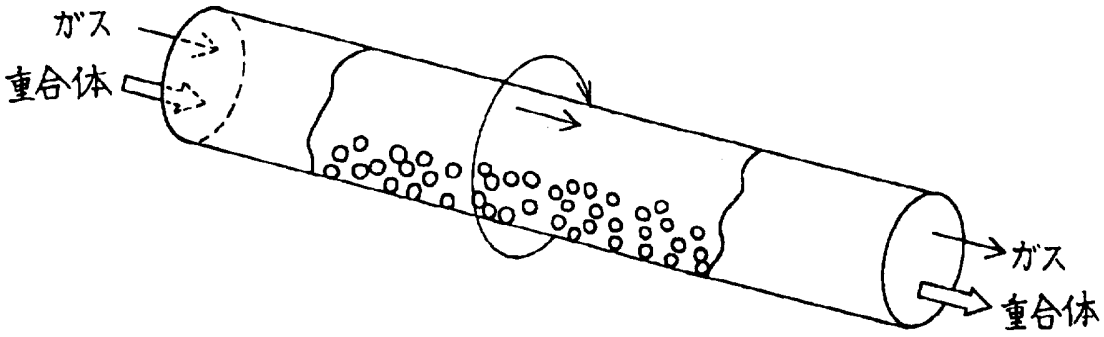


図 7

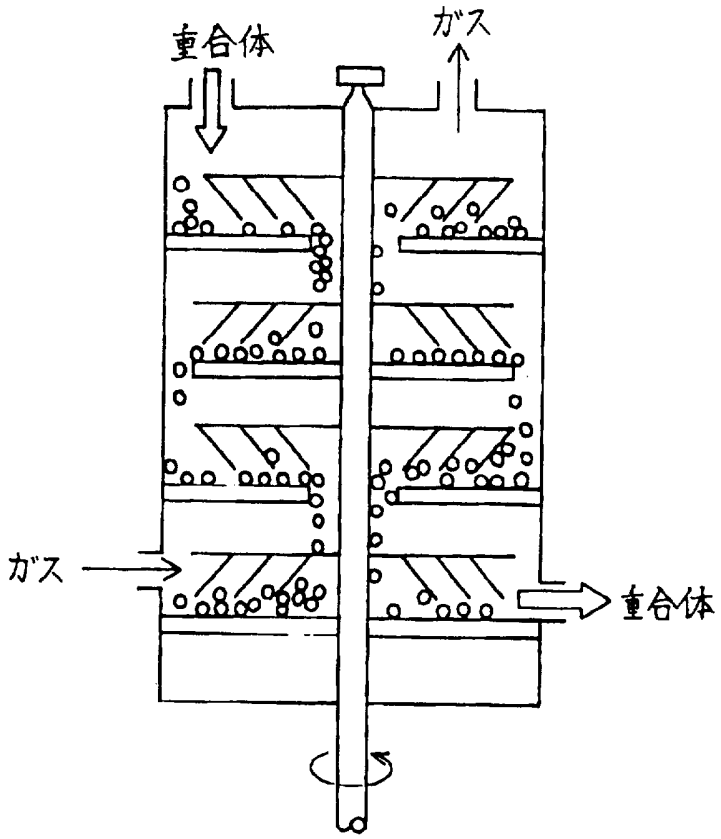


図 8

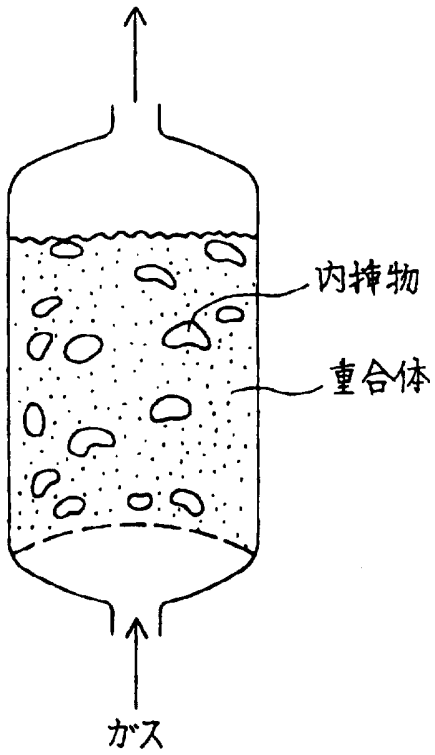


図 9

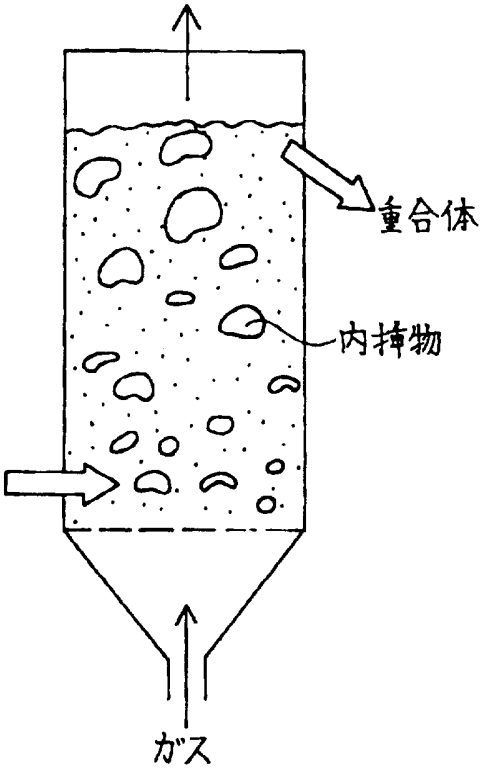


図 10

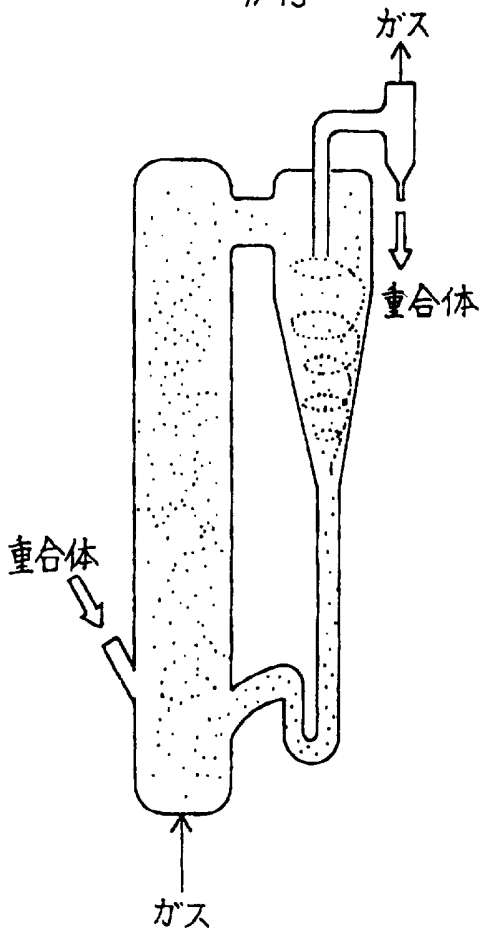


図 11

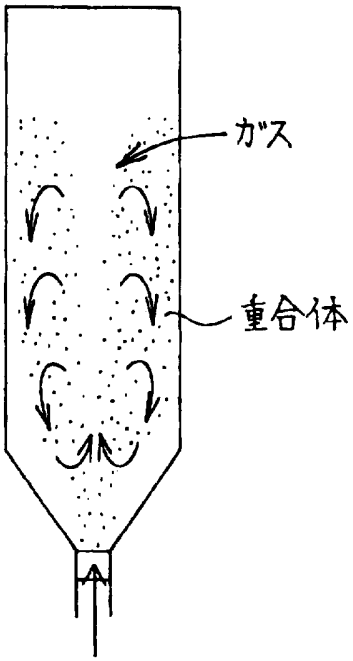


図12

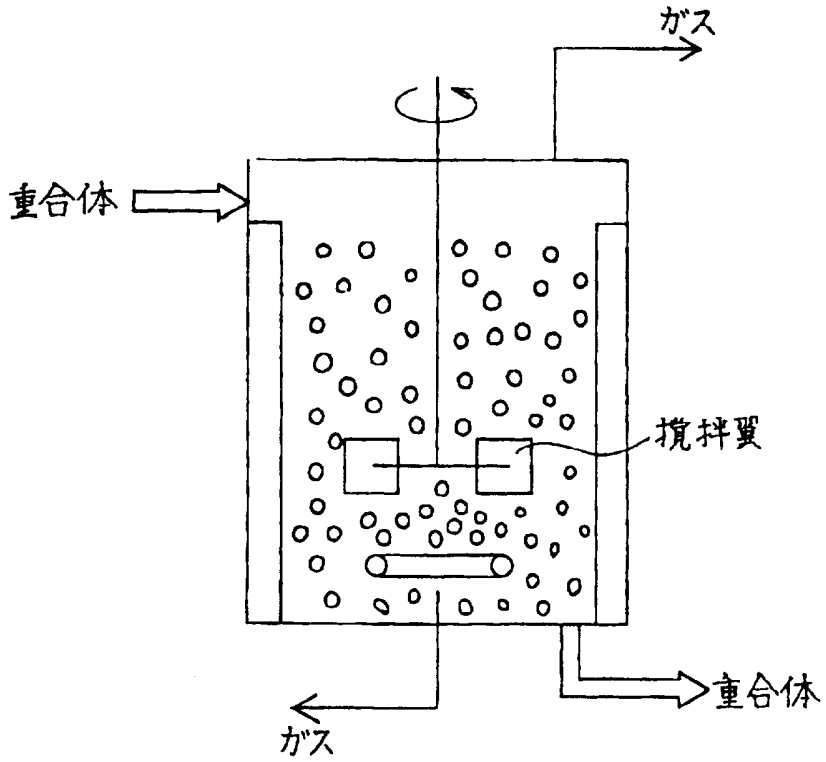


図13

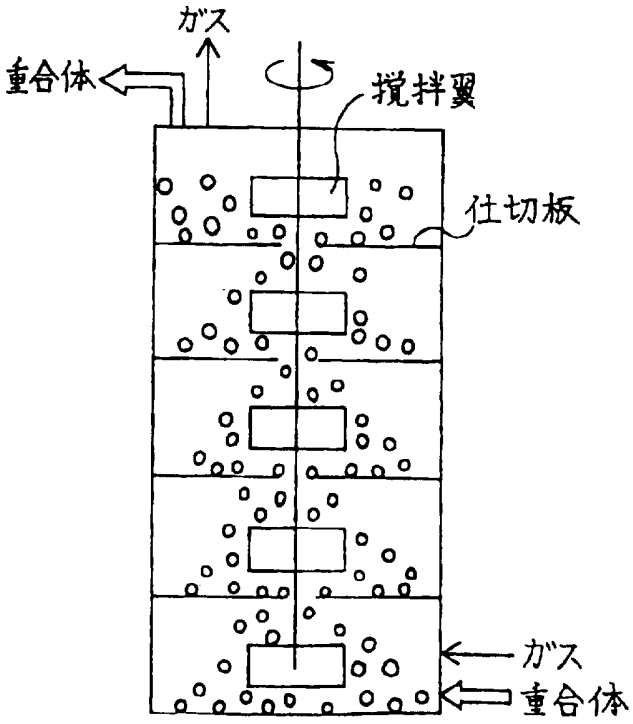
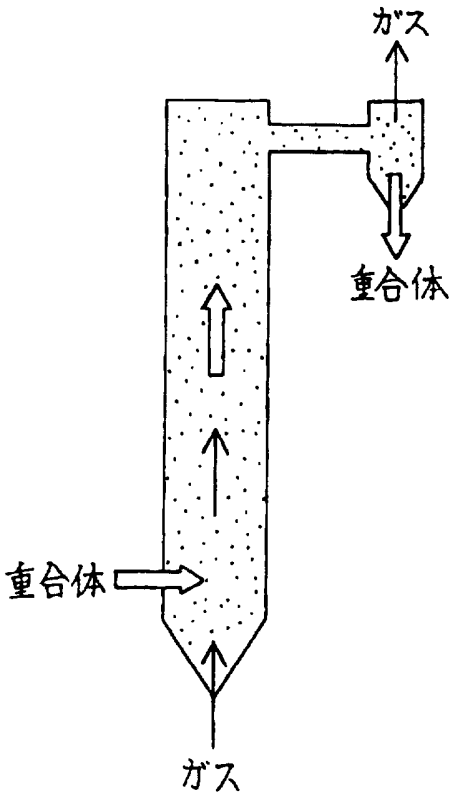


図 14



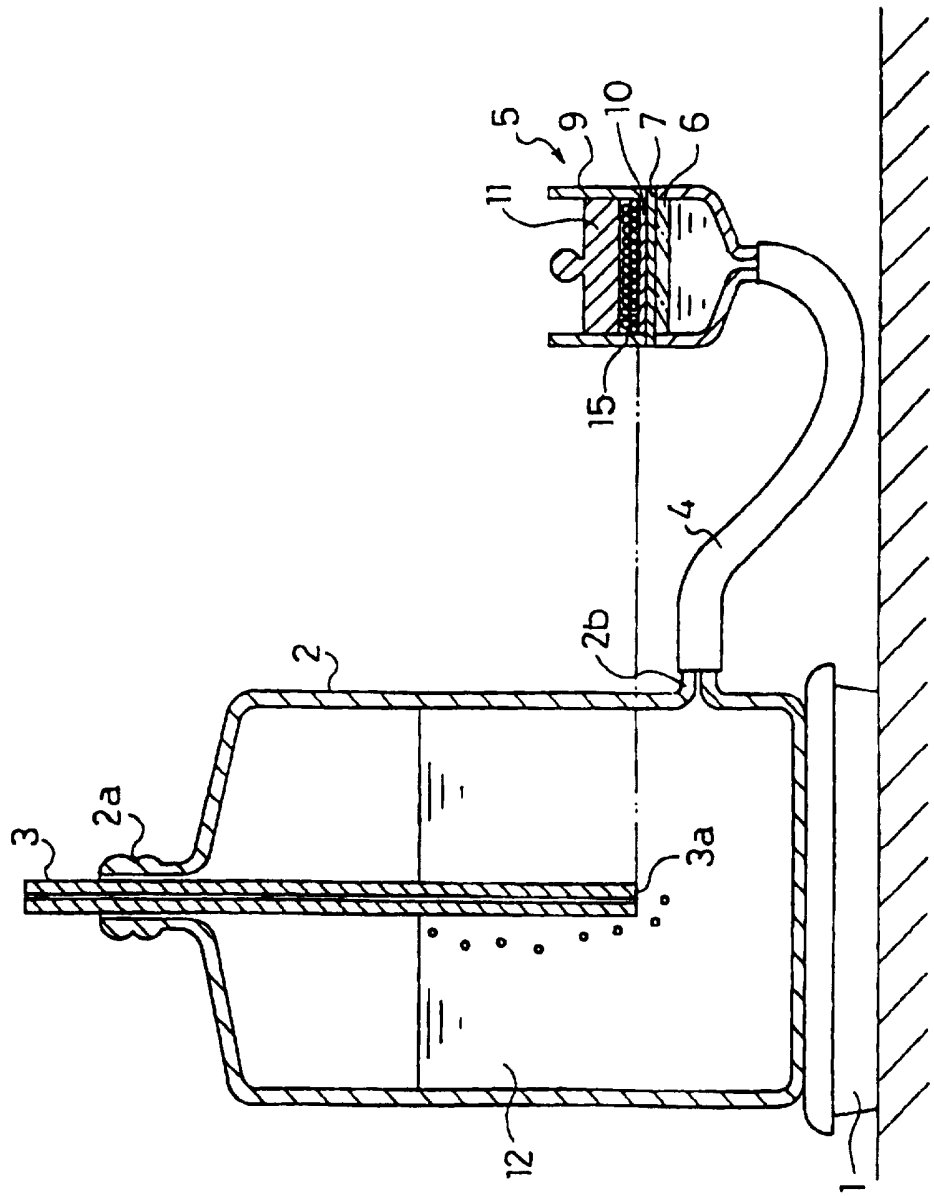
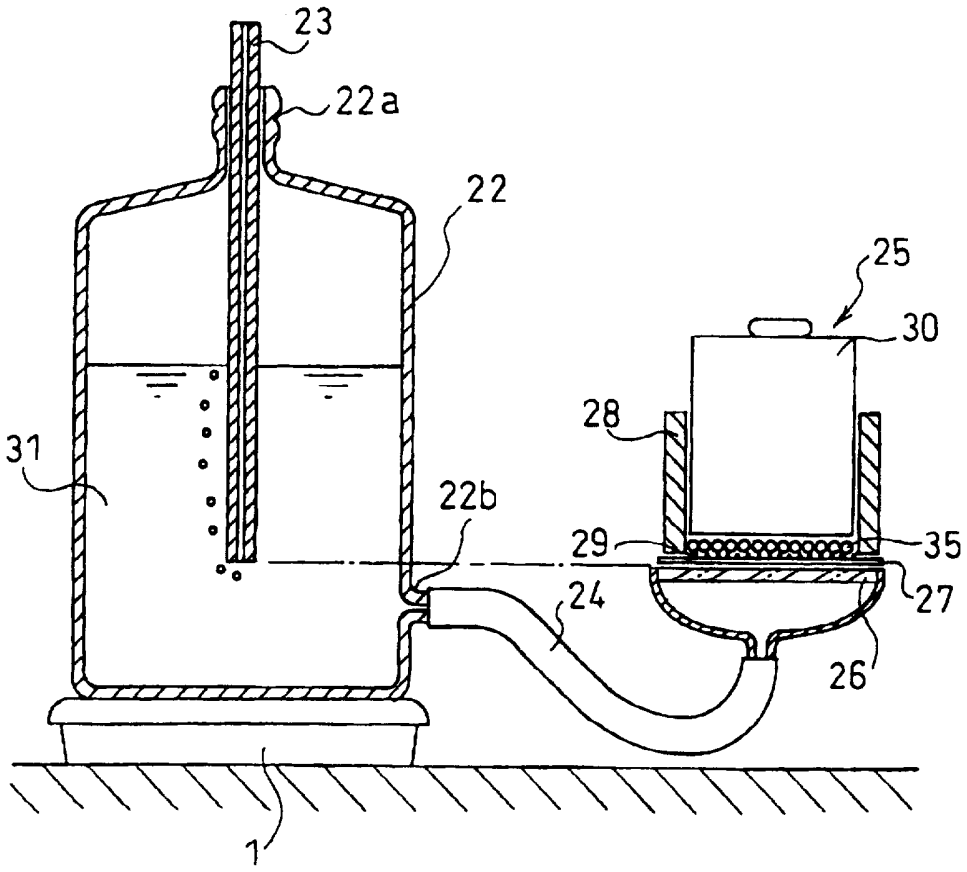


図 15

図16



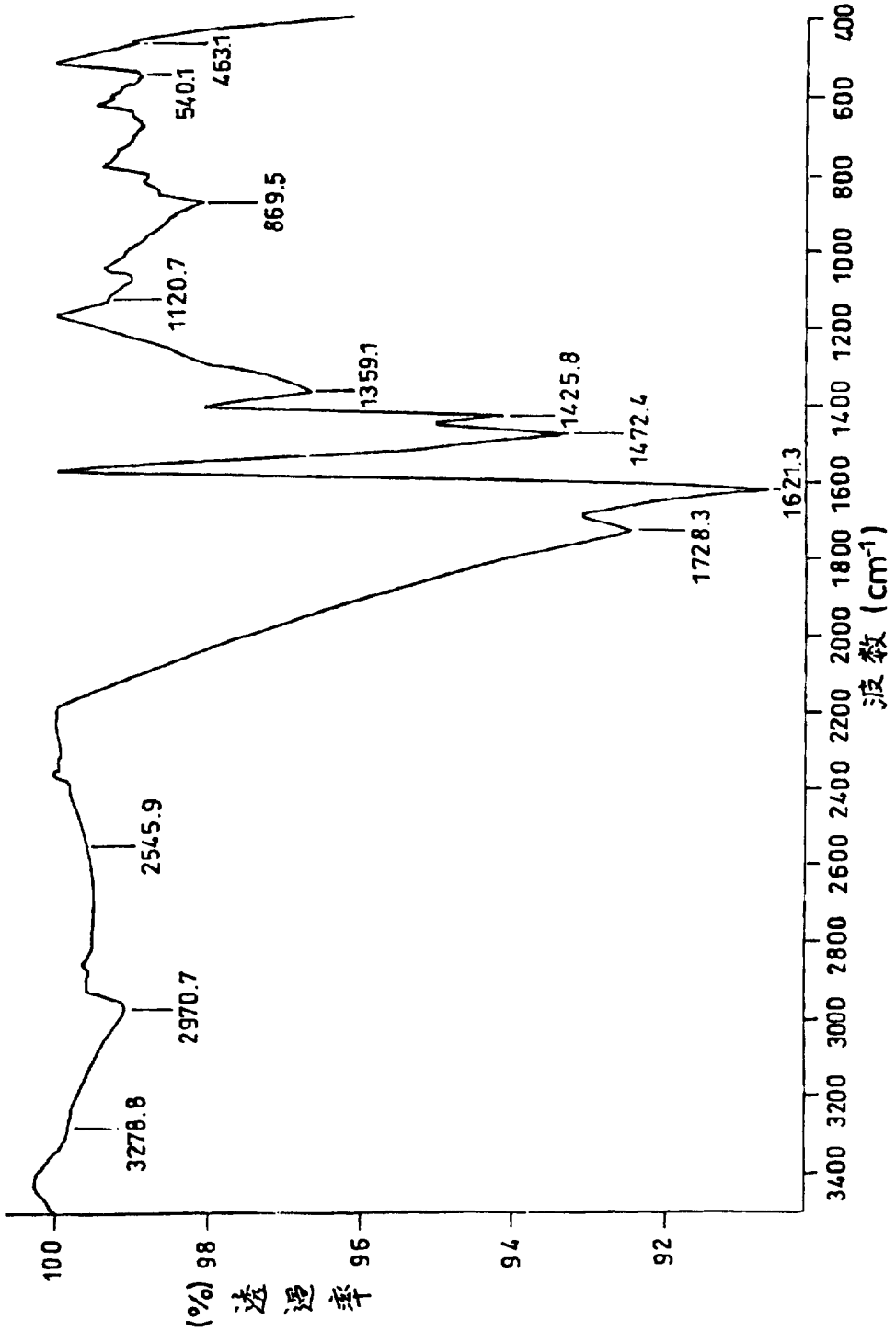

100
98
96
94
92
透過率 (%)
3400 3200 3000 2800 2600 2400 2200 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400
波数 (cm⁻¹)
3278.8
2970.7
2545.9
1728.3
1621.3
1472.4
1425.8
1359.1
1120.7
869.5
540.1
463.1

図17

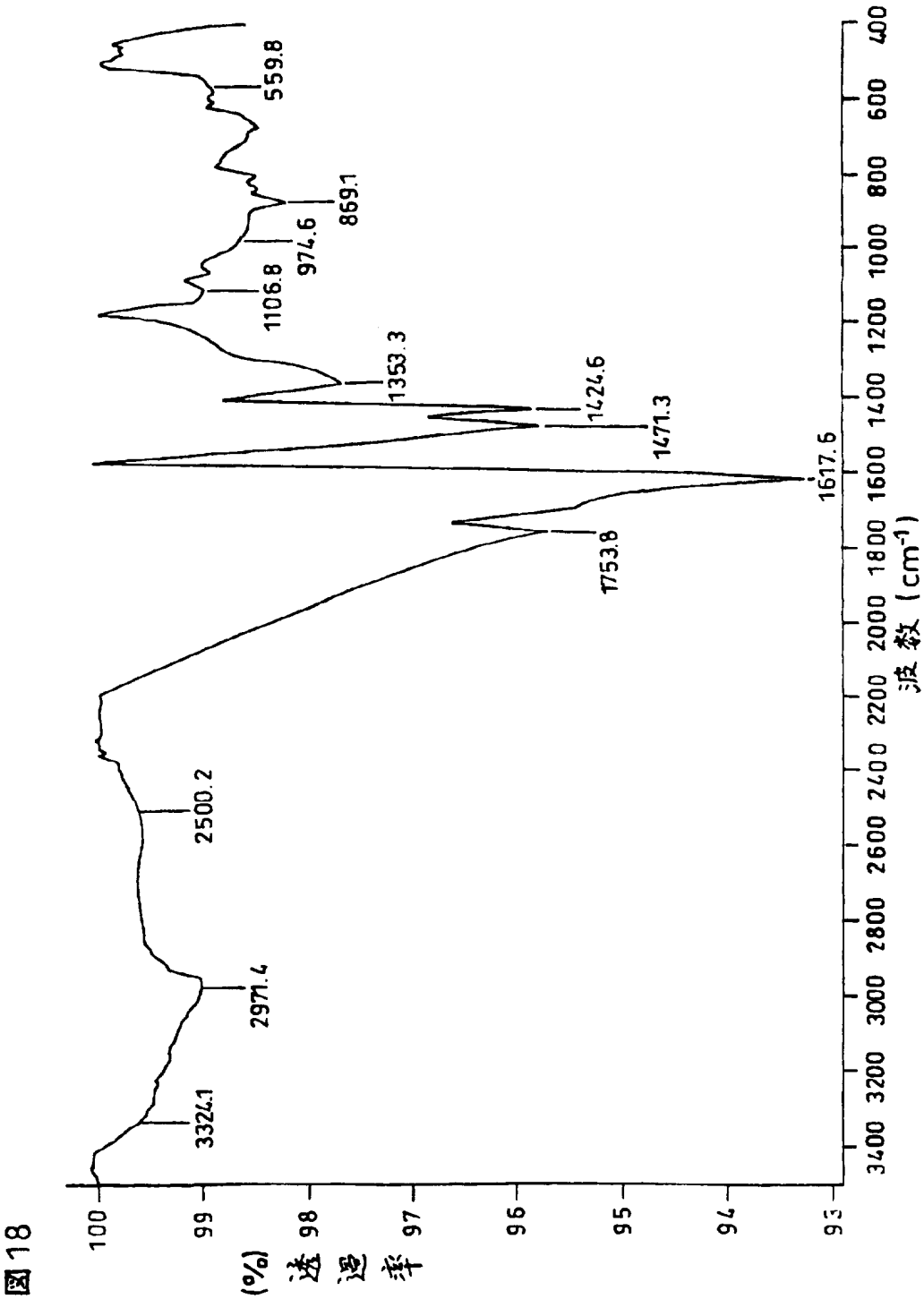

100
99
98
97
96
95
94
93
(%)
透過率
3400 3200 3000 2800 2600 2400 2200 2000 1800 1600 1400 1200 1000 800 600 400
波数 (cm-1)
3324.1
2971.4
2500.2
1753.8
1617.6
1471.3
1424.6
1353.3
1106.8
974.6
869.1
559.8

図18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP97/00229

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int. Cl^6 C08J3/00, C08J3/24

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)
Int. Cl^6 C08J3/00-3/28

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

Jitsuyo Shinan Koho	1926 - 1997
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1997
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1997

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 6-313044, A (Kao Corp.), November 8, 1994 (08. 11. 94), Page 2, left column, lines 2 to 8 (Family: none)	1 - 12

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
May 20, 1997 (20. 05. 97)	May 27, 1997 (27. 05. 97)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

国際調査報告

国際出願番号　PCT／JP97／00229

A.　発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int. Cl[6] C08J3／00, C08J3／24

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[6] C08J3／00－3／28

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　　1926－1997年
日本国公開実用新案公報　1971－1997年
日本国登録実用新案公報　1994－1997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	関連する請求の範囲の番号
A	JP, 6－313044, A（花王株式会社） 8. 11月. 1994（08. 11. 94）, 第2頁左欄第2行－第8行（ファミリーなし）	1－12

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

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
20. 05. 97	27.05.97

国際調査機関の名称及びあて先	特許庁審査官（権限のある職員）	4F	9268
日本国特許庁（ISA／JP） 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	森川　聡		
	電話番号　03－3581－1101　内線　3432		

様式PCT／ISA／210（第2ページ）（1992年7月）