

(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
2019年4月18日(18.04.2019)



(10) 国際公開番号

WO 2019/074094 A1

(51) 国際特許分類:

G01N 13/04 (2006.01) *C08F 220/06* (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01) *G01N 5/00* (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2018/038092

(22) 国際出願日: 2018年10月12日(12.10.2018)

(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 2017-198438 2017年10月12日(12.10.2017) JP
特願 2017-236491 2017年12月8日(08.12.2017) JP

(71) 出願人: 株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

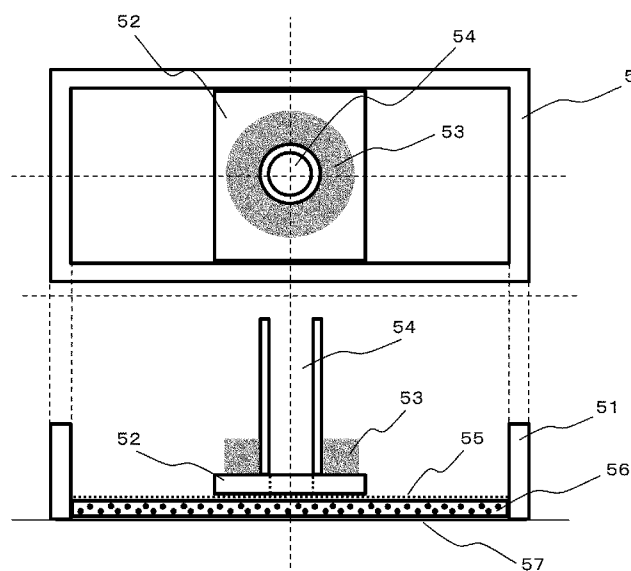
(72) 発明者: 鳥井 一司(TORII, Kazushi); 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 野田 ゆいか(NODA, Yuika); 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 高木 大輔(TAKAGI, Daisuke); 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人HARAKENZO WORLD PATENT & TRADE MARK (HARAKENZO WORLD

(54) **Title:** MEASUREMENT METHOD FOR PROPERTIES OF PARTICULATE ABSORBENT AGENT, AND PARTICULATE ABSORBENT AGENT.

(54) 発明の名称: 粒子状吸水剤の物性の測定方法及び粒子状吸水剤

図 3



(57) **Abstract:** Provided is a super absorbent polymer having an excellent balance of water absorbency, liquid permeability and low dust generation properties, and a new measurement method which enables the evaluation of said excellent properties. In this measurement method for measuring the absorption speed of a particulate absorbent agent, under conditions in which some or all of a particulate absorbent agent (56) is fixed to the bottom surface of a measuring container (51) having a frame surrounding the bottom surface, a portion of the bottom surface is subjected to pressure by a flat plate



WO 2019/074094 A1

PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府
大阪市北区天神橋 2 丁目北 2 番 6 号 大
和南森町ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保
護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH,
KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,
MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

(52), an aqueous solution is introduced from a liquid in-flow opening (54) set into the flat plate (52), and the time until the introduced aqueous solution is absorbed by the particulate absorbent agent (56) is measured.

(57) 要約：吸水倍率や通液性、低粉塵のバランスがより優れた吸水性樹脂を提供する、及び、その優れた物性を評価できる新規な測定方法を提供する。粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法は、底面が枠で囲まれた測定容器（51）の底面に粒子状吸水剤（56）の一部又は全部が固定された状態で、底面の一部を平板（52）によって加圧し、該平板（52）に設置された液注入口（54）から水溶液を投入し、該投入された水溶液が該粒子状吸水剤（56）に吸収されるまでの時間を測定する方法である。

明 細 書

発明の名称：粒子状吸水剤の物性の測定方法及び粒子状吸水剤 技術分野

[0001] 本発明は、粒子状吸水剤の物性の測定方法に関する。また、本発明は、高い吸収性能を備えた粒子状吸水剤に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂（SAP／Super Absorbent polymer）は、水膨潤性水不溶性の高分子ゲル化剤であり、使い捨てオムツ、生理用ナプキンや成人向け失禁用製品等の衛生用品、農園芸用の土壌保水剤、工業用の止水剤等、様々な用途に利用されている。このような吸水性樹脂は、原料として多くの単量体や親水性高分子が提案されているが、性能及びコストの観点から、アクリル酸及び／又はその塩（以下、「アクリル酸（塩）」という）を単量体として用いたポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂が、最も多く用いられている。

[0003] 吸水性樹脂の主用途である使い捨てオムツの高性能化に伴い、吸水性樹脂に対して多くの機能（物性）が要求されている。吸水性樹脂の物性の具体的な例としては、単なる吸水倍率の高さに限らず、ゲル強度、水可溶分、吸水速度、加圧下吸水倍率、通液性、粒度分布、耐尿性、抗菌性、耐衝撃性（耐ダメージ性）、粉体流動性、消臭性、耐着色性（白色度）、低粉塵等が挙げられる。例えば、特許文献１（国際公開第２０１１／１２６０７９号）には、通液性と吸水速度とを両立させた、吸水性樹脂粉末の製造方法及び吸水性樹脂粉末が開示されている。特許文献２（国際公開第２０１５／０３０１２９号）には、吸水性樹脂粉末の製造工程の一つであるゲル粉砕工程において、更に、特定の装置形状を用いることで、含水ゲルを粉砕することにより、得られる吸水性樹脂粉末の加圧下吸水倍率を向上させることが開示されている。特許文献３（国際公開第２０１５／０３０１３０号）には、吸水性樹脂粉末の製造工程の一つであるゲル粉砕工程において、更に、特定の装置形状を用いることで、含水ゲルを練るように粉砕することにより、得られる吸水

性樹脂粉末の通液性を向上させることが開示されている。特許文献4（国際公開第2015/129917号）には、GCA（Gell Capillary Absorption）等で規定された、実使用時の吸収物品の戻り量が低減した吸水剤が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0004] 特許文献1：国際公開第2011/126079号
特許文献2：国際公開第2015/030129号
特許文献3：国際公開第2015/030130号
特許文献4：国際公開第2015/129917号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0005] しかしながら、上記特許文献に開示されている吸水性樹脂では、十分な機能が達成できず、従って、吸水倍率や通液性、低粉塵のバランスがより優れた吸水性樹脂が求められている。また、従来から様々な吸水性樹脂の物性の測定方法が提案されてきたが、更なる性能向上のため、新規な評価方法の開発が必要な状況になっている。
- [0006] そこで本発明の課題は、上記物性に優れた吸水性樹脂を提供すること、及び、その優れた物性を評価することができる測定方法を提供することである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明者らは、鋭意検討をした結果、以下の測定方法によって、上記課題を達成することができることを明らかにした。即ち、

（項目1）粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法であって、底面が枠で囲まれた測定容器の底面に粒子状吸水剤の一部又は全部が固定された状態で、底面の一部分を平板によって加圧し、該平板に設置された注入口から水溶液を投入し、該投入された水溶液が該粒子状吸水剤に吸収されるまでの時間を測

定する、粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法。

[0008] (項目2) 粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法であって、底面が枠で囲まれた測定容器の底面に粒子状吸水剤の一部又は全部が固定された状態で、底面的一部分を平板によって加圧し、該平板に設置された注入口から水溶液を投入し、該投入された水溶液を該粒子状吸水剤に吸収させ、上記水溶液の投入後、所定時間の経過後に、上記平板を除去し、該水溶液を吸収できる部材を上記粒子状吸水剤の上部に配置し、所定時間加圧し、該部材に吸収された水溶液の質量を測定することで、粒子状吸水剤からの液の戻り量を測定する、粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法。

[0009] (項目3) 下記(1)～(2)の物性を有している、粒子状吸水剤；

(1) 遠心分離機保持容量(CRC)が30～50g/g、

(2) 以下の式で表される吸収性能指数(API)が150以下。

吸収性能指数(API) = 吸収時間1回目[sec] × 吸収時間2回目[sec] × 吸収時間3回目[sec] × 戻り量[g] / 1000。

[0010] (項目4) 下記(1)～(2)の物性を有している、粒子状吸水剤；

(1) 遠心分離機保持容量(CRC)が30～50g/g、

(2) 以下の式で表される新吸収性能指数(nAPI)が240以下。

新吸収性能指数(nAPI) = 吸収時間2回目[sec] × 吸収時間3回目[sec] × 戻り量[g] / 10。

[0011] 本発明において、上述した一つ又は複数の特徴は、明示された組み合わせに加え、更に組み合わせて提供され得ることが意図される。本発明の更なる実施形態及び利点は、必要に応じて以下の詳細な説明を読んで理解すれば、当業者に認識される。

発明の効果

[0012] 本発明により、従来の測定方法よりも簡便に、粒子状吸水剤に必要とされる物性を測定することができる。また、従来無かった吸水倍率、通液性、低粉塵のバランスに優れ、吸収体で優れた性能を発揮する粒子状吸水剤を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]本発明に係る測定方法に用いる測定装置の、底面が枠で囲まれた測定容器の一例を示す平面図である。

[図2]本発明に係る測定方法に用いる測定装置の、注入口が設置された平板の一例を示す平面図及び側面図である。

[図3]本発明に係る測定方法に用いる測定装置の概略を示す平面図及び断面図である。

[図4]浸漬保持容量（DRC）の測定で使用される測定装置の概略を示す断面図である。

[図5]ゲル透過速度（GPR）の測定で使用される測定装置の概略を示す断面図である。

[図6]拡散吸水倍率（DAP）の測定で使用される測定装置の概略を示す断面図である。

[図7]図6の測定装置における要部を示す断面図である。

[図8]図6の測定装置における0.90質量%塩化ナトリウム水溶液の拡散方向を示す概略の平面図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明を最良の形態を示しながら説明する。本明細書の全体に亘り、単数形の表現は、特に言及しない限り、その複数形の概念をも含むことが理解されるべきである。従って、単数形の冠詞（例えば、英語の場合は「a」、「an」、「the」等）は、特に言及しない限り、その複数形の概念をも含むことが理解されるべきである。また、本明細書において使用される用語は、特に言及しない限り、当該分野で通常用いられる意味で用いられることが理解されるべきである。従って、他に定義されない限り、本明細書中で使用される全ての専門用語及び科学技術用語は、本発明の属する分野の当業者によって一般的に理解されるのと同じ意味を有する。矛盾する場合、本明細書（定義を含めて）が優先する。

[0015] [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指し、以下の物性を満たす高分子ゲル化剤をいう。即ち、「水膨潤性」として、E R T 4 4 1. 2-0 2で規定されるC R Cが5 g / g以上、かつ、「水不溶性」として、E R T 4 7 0. 2-0 2で規定されるE x tが5 0質量%以下の物性を満たす高分子ゲル化剤を指す。

[0016] 上記吸水性樹脂は、その用途に応じて適宜、設計が可能であり、特に限定されないが、カルボキシル基を有する不飽和単量体を架橋重合させた親水性架橋重合体であることが好ましい。また、全量（1 0 0質量%）が重合体である形態に限定されず、上記物性（C R C、E x t）を満足する範囲内で、添加剤等を含んだ吸水性樹脂組成物であってもよい。

[0017] 更に、本発明における吸水性樹脂は、最終製品に限らず、吸水性樹脂の製造工程における中間体（例えば、重合後の含水ゲル状架橋重合体や乾燥後の乾燥重合体、表面架橋前の吸水性樹脂粉末等）を指す場合もあり、上記吸水性樹脂組成物と合わせて、これら全てを包括して「吸水性樹脂」と総称する。なお、吸水性樹脂の形状として、シート状、繊維状、フィルム状、粒子状、ゲル状等が挙げられるが、本発明では粒子状の吸水性樹脂が好ましい。

[0018] (1-2) 「粒子状吸水剤」

本発明における「吸水剤」とは、吸水性樹脂を主成分として含む、水性液の吸収ゲル化剤を意味する。本発明において「粒子状吸水剤」とは、粒子状又は粉末状の吸水剤を意味し、一粒の粒子状吸水剤であっても、複数個の粒子状吸水剤の集合体であっても粒子状吸水剤と称する。また、「粒子状」とは、粒子の形態を有することを意味し、粒子とは、測定可能な大きさを持つ、固体又は液体の粒状小物体（J I S工業用語大辞典第4版、2 0 0 2頁）をいう。なお、粒子状吸水剤を単に吸水剤と称する場合もある。

[0019] 上記「水性液」は、水に限らず、尿、血液、汗、糞、廃液、湿気、蒸気、氷、水と有機溶媒及び／又は無機溶媒との混合物、雨水、地下水等の水性液も該当する。水性液は、水を含んでいればよく、特に限定されるものではない。

い。水性液として好ましくは、尿、経血、汗、その他の体液が挙げられる。

[0020] 本発明に係る粒子状吸水剤は、水性液を吸収するための衛生材料として好適に使用される。重合体としての吸水性樹脂は、粒子状吸水剤中に主成分として含有される。つまり、粒子状吸水剤中に好ましくは60～100質量%、70～100質量%、80～100質量%、90～100質量%含まれ、その他、非重合体として水及び／又は無機微粒子、多価金属カチオン等の添加剤を任意に含む。好適な含水率は0.2～30質量%である。即ち、これらの成分が一体化された吸水性樹脂組成物も粒子状吸水剤の範疇である。

[0021] なお、粒子状吸水剤中の吸水性樹脂の上限は100質量%、更には99質量%、更には97質量%、特に95質量%、90質量%程度であり、好ましくは吸水性樹脂以外に0～10質量%程度の成分、特に水や後述の添加剤（無機微粒子、多価金属カチオン）を更に含む。

[0022] また、粒子状吸水剤の主成分となる吸水性樹脂としては、ポリアクリル酸（塩）系樹脂、ポリスルホン酸（塩）系樹脂、無水マレイン酸（塩）系樹脂、ポリアクリルアミド系樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、ポリエチレンオキシド系樹脂、ポリアスパラギン酸（塩）系樹脂、ポリグルタミン酸（塩）系樹脂、ポリアルギン酸（塩）系樹脂、デンプン系樹脂、セルロース系樹脂が挙げられ、好ましくはポリアクリル酸（塩）系樹脂が使用される。

[0023] （1－3）「ポリアクリル酸（塩）」

本発明における「ポリアクリル酸（塩）」とは、ポリアクリル酸及び／又はその塩を指し、主成分として、アクリル酸及び／又はその塩（以下、「アクリル酸（塩）」という）を繰り返し単位として含み、任意成分としてグラフト成分を含む重合体を指す。ポリアクリル酸はポリアクリルアミドやポリアクリニトリル等の加水分解で得てもよいが、好ましくはアクリル酸（塩）の重合で得られる。

[0024] なお、上記「主成分」とは、アクリル酸（塩）の使用量（含有量）が、重合に用いられる単量体（内部架橋剤を除く）全体に対して、通常50～100モル%、好ましくは70～100モル%、より好ましくは90～100モ

ル%、更に好ましくは実質100モル%であることをいう。

[0025] (1-4) 「EDANA」及び「ERT」

「EDANA」は、欧州不織布工業会 (European Disposables and Nonwovens Associations) の略称であり、「ERT」は、欧州標準 (ほぼ世界標準) の吸水性樹脂の測定法 (EDANA Recommended Test Methods) の略称である。本発明では、特に断りのない限り、ERT原本 (2002年改定/公知文献) に準拠して、吸水性樹脂の物性を測定する。

[0026] (1-4-1) 「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、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の無加圧下吸水倍率 (「吸水倍率」と称する場合もある) を意味する。具体的には、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂0.2gを不織布製の袋に入れた後、大過剰の0.90質量%塩化ナトリウム水溶液中に30分間浸漬して自由膨潤させ、その後、遠心分離機 (250G) で水切りした後の吸水倍率 (単位; g/g) のことをいう。

[0027] なお、含水ゲル状架橋重合体のCRC (以下、「ゲルCRC」と称する) は、試料を0.4g、自由膨潤時間を24時間にそれぞれ変更して測定を行った。また、測定における数値の計算において、吸水性樹脂の質量は、含水ゲル状架橋重合体の樹脂固形分の質量を用いた。また、含水ゲル状架橋重合体の1辺の大きさが5mm以上の場合は、はさみ等でカットし、1mm以下のサイズにした後に測定した。

[0028] (1-4-2) 「AAP」 (ERT 442. 2-02)

「AAP」は、Absorption Against Pressureの略称であり、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の加圧下吸水倍率を意味する。

[0029] 具体的には、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂0.9gを大過剰の0.90質量%塩化ナトリウム水溶液に対して、1時間、2.06kPa (21g/cm²、0.3psi) 荷重下で膨潤させた後の吸水倍率 (単位; g/g) のことをいう。なお、荷重条件を4.83kPa (49g/cm²、0.7psi) に変更して測定する場合もある。

[0030] なお、E R T 4 4 2. 2 - 0 2ではAbsorption Under Pressureと表記されているが、Absorption Against Pressureと実質的に同一内容である。

[0031] (1 - 4 - 3) 「P S D」 (E R T 4 2 0. 2 - 0 2)

「P S D」は、Particle Size Distributionの略称であり、篩分級により測定される、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の粒度分布を意味する。

[0032] なお、質量平均粒子径 (D 5 0) 及び粒度分布の対数標準偏差 ($\sigma \zeta$) は、米国特許第 7 6 3 8 5 7 0 号に記載された「(3) Mass-Average Particle Diameter (D50) and Logarithmic Standard Deviation ($\sigma \zeta$) of Particle Diameter Distribution」と同様の方法で測定される。

[0033] (1 - 4 - 4) 「Moisture Content」 (E R T 4 3 0. 2 - 0 2)

「Moisture Content」は、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の含水率を意味する。具体的には、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂 4. 0 g を 1 0 5 °C で 3 時間乾燥したときの乾燥減量から算出した値 (単位 ; 質量%) のことをいう。なお、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂を 1. 0 g、乾燥温度を 1 8 0 °C にそれぞれ変更して測定する場合もある。

[0034] (1 - 4 - 5) 「E x t」 (E R T 4 7 0. 2 - 0 2)

「E x t」は、Extractablesの略称であり、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の水可溶分 (水可溶成分量) を意味する。具体的には、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂 1. 0 g を 0. 9 0 質量%塩化ナトリウム水溶液 2 0 0 m l に添加し、5 0 0 r p m で 1 6 時間攪拌した後の溶解ポリマー量 (単位 ; 質量%) のことをいう。溶解ポリマー量の測定は、p H 滴定を用いて行う。

[0035] (1 - 5) 「D R C」

「D R C」は、Dunk Retention Capacity (浸漬保持容量) の略称であり、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の無加圧下での吸水倍率を意味する。具体的には、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂 1. 0 g を、上記 A A P の測定と同様に、底面にメッシュを有する円筒形のセルに均一に散布し、0. 9 0 質量%塩化ナトリウム水溶液に 5 分間接触させて自由膨潤させた後の吸水倍率 (単位 ; g / g) のことをいう。測定方法の詳細は実施例に記載する。なお、自由膨

潤時間が5分間であることから、「DRC 5 min」と表記する。

[0036] (1-6-1) 「DRC一般指数」

「DRC一般指数 (General Index of DRC)」とは、下記式2で定義されるパラメータである。

$$\text{DRC一般指数} = (K - \text{DRC 5 min}) / (D50 / 1000) \quad \cdots \text{式} 2$$

上記式2において、Kは任意の定数である。K値は、種々の粒子状吸水剤を製造し、DRC 5 min (単位; g/g) 及びD50 (単位; μm) を測定し、好ましい粒子状吸水剤が得られたか否かを判定することにより、適切な値として決定することができる。DRC一般指数は、好ましい物性を有する粒子状吸水剤を判定する指標として有用である。

[0037] (1-6-2) 「DRC指数」

「DRC指数 (Index of DRC)」とは、下記式1で定義されるパラメータである。

$$\text{DRC指数} = (49 - \text{DRC 5 min}) / (D50 / 1000) \quad \cdots \text{式} 1$$

DRC指数は、上記DRC一般指数におけるK値が「49」である場合に相当する。DRC指数は、DRC一般指数と同様、好ましい物性を有する粒子状吸水剤を判定する指標として有用である。

[0038] (1-7) 「GPR」

「GPR」は、Gel Permeation Rate (ゲル透過速度) の略称であり、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂を荷重下で膨潤させたときの、膨潤ゲルの粒子間を通過する液の流速 (単位; g/min) のことをいう。ゲル透過速度 (GPR) は25 g/min以上であることが好ましく、50 g/min以上であることがより好ましく、100 g/min以上であることが最も好ましい。上限は特にないが、1000 g/min以下が好ましい。測定方法の詳細は、実施例に記載する。

[0039] (1-8) 「不定形破碎状」

「不定形破碎状」とは、重合中若しくは重合後に得られる含水ゲル状架橋

重合体又はその乾燥重合体、好ましくはその乾燥重合体を粉砕することによって得られる粉砕物の形状であって、当該形状が一定でない破砕状のことをいう。不定形破砕状の粉砕物は、好ましくは水溶液重合によって得られる。一方、粉砕工程を経ない場合、代表的には逆相懸濁重合や重合モノマーを液相に噴霧して重合する液滴重合等の場合、得られる含水ゲル状架橋重合体の形状は球状となり、球状粒子の造粒物も不定形破砕状ではない。

[0040] (1-9) 「吸湿流動性」

「吸湿流動性」とは、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂を気温25℃、相対湿度90%RHの雰囲気下に1時間放置したときの、ブロッキングやケーキング、粉体としての流動性を評価する指標のことをいう。「吸湿流動性」は、「吸湿流動性(B.R.)」又は「吸湿ブロッキング率」とも表記する。なお、吸湿流動性の算出方法の詳細は実施例で記載するが、概略は以下の通りである。

[0041] 粒子状吸水剤又は吸水性樹脂を、篩を用いて分級した後、篩上に残存した粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の質量(W1)(単位;g)及び篩を通過した粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の質量(W2)(単位;g)を測定し、下記式3に従って算出される。

$$\text{吸湿流動性(B.R.)} = \{W1 / (W1 + W2)\} \times 100 \quad \cdots \text{式3}。$$

[0042] (1-10) 「吸湿流動性改善剤」

「吸湿流動性改善剤」とは、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の吸湿流動性を向上させる化合物又は組成物のことをいう。なお、上記吸湿流動性(B.R.)の値が小さくなる程、吸湿流動性に優れることを意味する。

[0043] 本発明における吸湿流動性改善剤として、二酸化ケイ素、ハイドロタルサイト、リン酸塩及びアルミニウム塩が使用され得る。更に詳細には、ハイドロタルサイト構造を有する2価及び3価の2種類の金属カチオンと水酸基とを含有する多元金属化合物や、リン酸類のアニオンと2価あるいは3価の金属カチオンとからなる水不溶性金属リン酸塩が使用され得る。

[0044] (1-11) 「劣化可溶分」

「劣化可溶分」とは、上記（１－４－５）に記載した「E x t」の測定方法において、０．９０質量％塩化ナトリウム水溶液を、Ｌ－アスコルビン酸を添加した０．９０質量％塩化ナトリウム水溶液（劣化試験液）に変更し、更に６０℃、２時間静置した後、１時間攪拌したときの水可溶分のことをいう。

[0045] （１－１２）「ゲル粉碎エネルギー」（GGE）

「ゲル粉碎エネルギー」とは、含水ゲル状架橋重合体をゲル粉碎するとき、ゲル粉碎装置が必要とする単位質量（含水ゲル状架橋重合体の単位質量）当たりの機械的エネルギーのことをいう。「ゲル粉碎エネルギー」には、ジャケットを加熱したり冷却したりするエネルギーや、投入する水及び／又はスチームのエネルギーは含まれない。なお、「ゲル粉碎エネルギー」は、英語表記の「Gel Grinding Energy」から「GGE」と略称する。GGEは、ゲル粉碎装置が三相交流電力で駆動する場合、下記式４によって算出される。

$$GGE (J/g) = \{\sqrt{3} \times \text{電圧} \times \text{電流} \times \text{力率} \times \text{モーター効率}\} / \{1 \text{ 秒間にゲル粉碎機に投入される含水ゲル状架橋重合体の質量}\} \quad \cdots \text{式 4.}$$

[0046] 上記、「力率」及び「モーター効率」は、ゲル粉碎装置の稼動条件等によって変化する装置固有の値であり、０～１までの値をとる。これらの値は、装置メーカー等への問い合わせ等で知ることができる。又、ゲル粉碎装置が単相交流電力で駆動する場合、GGEは、上記式中の「 $\sqrt{3}$ 」を「１」に変更して算出することができる。なお、電圧の単位は（V）、電流の単位は（A）、含水ゲル状架橋重合体の質量の単位は（g/s）である。GGEは、国際公開第２０１１／１２６０７９号に記載の方法により測定される。又、含水ゲル状架橋重合体に対して加えられる機械的エネルギーが重要であるため、ゲル粉碎装置が空運転時の電流値を差し引いて、上記ゲル粉碎エネルギーを計算することが好ましい。特に複数の装置でゲル粉碎を行う場合、空運転時の電流値の合計が大きくなるため、空運転時の電流値を差し引いて計算する方法が好適である。この場合のゲル粉碎エネルギーは下記式５によって算出される。なお、上記GGEと区別するため、GGE（２）と表記する。

$GGE(2)(J/g) = \{\sqrt{3} \times \text{電圧} \times (\text{ゲル粉碎時の電流} - \text{空運転時の電流}) \times \text{力率} \times \text{モーター効率}\} / \{1 \text{ 秒間にゲル粉碎機に投入される含水ゲル状架橋重合体の質量}\} \dots \text{式} 5。$

[0047] 上記GGE(2)における「力率」及び「モーター効率」は、ゲル粉碎時の値を採用する。なお、空運転時の力率及びモーター効率の値は、空運転時の電流値が小さいこともあり、近似的に上記式5のように定義する。上記式4及び式5における「1秒間にゲル粉碎機に投入される含水ゲル状架橋重合体の質量」とは、例えば、含水ゲル状架橋重合体が連続的に定量フィーダーで供給される場合、その供給量が[t/hr]であれば、[g/s]に換算した値をいう。

[0048] (1-13) 「表面張力」

「表面張力」とは、固体や液体の表面積を増加させるのに必要な仕事（自由エネルギー）を単位面積当たりで表した表面張力をいう。本発明における「表面張力」は、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂を0.90質量%塩化ナトリウム水溶液中に分散させたときの、水溶液の表面張力をいう。測定方法の詳細は実施例に記載する。

[0049] (1-14) 「かさ比重」

「かさ比重」とは、一定容積の容器に粉体を充填し、その内容積を体積としたときの比重のことをいう。測定方法の詳細は実施例に記載する。

[0050] (1-15) 「DAP」

「DAP」とは、Diffusing Absorbency under Pressure（加圧下拡散吸水倍率）の略称であり、吸水性樹脂の坪量が高く、かつ、外力によって吸水性樹脂の粒子同士が密着している状態における水性液体の拡散力を加味した、吸水性樹脂の吸収量を評価するための物性値である。上記加圧下拡散吸水倍率は、所定条件下での測定における、吸収開始から所定時間（60分間又は10分間）経過後の測定値から算出される。なお、10分間経過後の値（10分値）を「DAP10min」と表記する。測定方法の詳細は実施例に記載する。

[0051] (1-16) 「内部気泡率」

「内部気泡率」とは、以下の式で計算される値のことをいう。測定方法の詳細は実施例に記載する。

$$\text{内部気泡率} [\%] = \{ (\text{真密度} [\text{g} / \text{cm}^3] - \text{見かけ密度} [\text{g} / \text{cm}^3]) / \text{真密度} [\text{g} / \text{cm}^3] \} \times 100.$$

[0052] 本発明における「真密度」とは、十分に（含水率が好ましくは1質量%未満、より好ましくは0.5質量%未満、特に好ましくは0.1質量%未満となるように）乾燥させたポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂に関して、化学組成（高分子の繰り返し単位や、架橋剤等の微量原料、任意に使用されるグラフト成分等）によって一義的に決定される密度（単位； $[\text{g} / \text{cm}^3]$ ）を意味する。従って、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂は、その中和率や塩の種類（例えば、中和率75モル%のポリアクリル酸ナトリウム等）、微量原料の量や種類によって若干の差は見られるものの、ほぼ一定の値を示す。

[0053] 一方、本発明における「見かけ密度」とは、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の粒子内部に存在する空隙（内部気泡、独立気泡とも称する）を考慮した密度（単位； $[\text{g} / \text{cm}^3]$ ）を意味する。例えば、発泡重合により得られた吸水性樹脂や造粒工程を経た吸水性樹脂は、その内部に外部と繋がっていない空間（空隙；内部気泡、独立気泡；閉細孔）が存在する。従って、吸水性樹脂の密度を乾式密度測定により測定した場合には、導入気体は閉細孔に到達することができないため、測定された密度は閉細孔（独立気泡等）を含んだ体積から求めた見かけ密度となる。尚、Modern Superabsorbent polymer Technology (1998) (p.197~199) には、40~60メッシュの大きさの粒子をカットした後の吸水性樹脂の見かけ密度に関して、メタノールを使用する湿式測定方法が記載されている。しかしながら、本発明においてはポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の全粒度について乾式測定を行うことを特徴としている。本発明者は、当該見かけ密度で規定される内部気泡率が吸水性樹脂の物性の向上に重要な影響を与えることを見出した。

[0054] 吸水性樹脂の密度（真密度及び見かけ密度）の測定は、所定のガスを用い

る乾式密度測定で正確に行うことができる。固体の乾式密度測定の測定原理は、定容積膨張法において周知である。乾式密度測定は、固体の体積を特定のガスで求める方法である。具体的には、試料室の体積 (V_{CELL}) と膨張室の体積 (V_{EXP}) が既知であるとき、圧力 (ゲージ圧) $P1g$ 及び $P2g$ の測定によって試料の体積 (V_{SAMP}) が求められる。別途、試料の質量を測定し、当該質量を体積で除すれば密度が求められる (参考; 島津製作所; <http://www.shimadzu.co.jp/powder/lecture/middle/m04.html>)。

[0055] 上記真密度は、化学組成 (主に高分子の繰り返し単位) によって一義的に決定されるため、既知の値をそのまま使用してもよい。但し、微量原料等の影響によって値に若干の差が見られるため、既知の値が不明である場合には、後述する方法 (実施例に記載の方法) で求めることができる。また、吸水性樹脂を粉砕することによって内部の独立気泡を破壊又は連続気泡化することで、実質的に独立気泡の無い吸水性樹脂とすることができるので、粉砕後の吸水性樹脂の密度を真密度と見なすこともできる。尚、上記「連続気泡」とは、吸水性樹脂の外部と通じている気泡を意味し、乾式密度測定では吸水性樹脂の体積としてカウントされない。従って、独立気泡と連続気泡は、乾式密度測定によって容易に判別することができる。

[0056] (1-17) その他

本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上、Y以下」を意味する。また、質量の単位である「t (トン)」は「Metric ton (メトリックトン)」を意味する。また、「～酸 (塩)」は「～酸及び／又はその塩」、「(メタ) アクリル」は「アクリル及び／又はメタクリル」をそれぞれ意味する。また、「リットル」を「l」又は「L」、「質量%」を「wt%」と便宜上、表記することがある。更に、微量成分の測定を行う場合において、検出限界以下をN.D. (Non Detected) と表記する。

[0057] [2] 粒子状吸水剤の物性の測定方法

以下に、本発明に係る粒子状吸水剤の物性の測定方法について説明する (2-1) ～ (2-6))。なお、当該測定は、室温 (20～25℃)、相

対湿度40～60%RH、好ましくは45～55%RHの雰囲気下で行われる。

[0058] (2-1) 測定装置

本発明で用いる測定装置は、底面が枠で囲まれた測定容器である（なお、測定装置外に液が漏れることを防止できれば、固定された枠でなくともよい。本発明では測定装置外に液が漏れることを防止できる機構を「枠」と定義する）。

[0059] 容器の材質は特に限定されないが、好ましくは樹脂（プラスチック）製である。

[0060] 底面を囲む枠の高さは、特に限定されないが、好ましくは1cm以上、より好ましくは2cm以上、最も好ましくは3cm以上である。上限は特にないが、通常5cm以下が好ましい。枠が低いと投入した液が漏れる恐れがあり、高すぎると取り扱いが困難である。枠は、底面に対して垂直であることが好ましい。なお、枠の厚さは限定されないが、0.5～1cm程度が好ましい。

[0061] 測定装置の底面は、固定されていてもよく、またテープ等を貼り付けて底面とすることも可能である。測定装置の上部は開口されていることが好ましい。

[0062] 容器の形状は特に限定されないが、長方形が好ましい。容器が長方形の場合、測定容器の上部から見たアスペクト比（縦横比）は、1:1.5～1:10であることが好ましく、1:2～1:8であることがより好ましく、1:2.5～1:5であることが最も好ましい。また、容器が長方形でない場合は、楕円近似したときの長径と短径の比をアスペクト比とする。なお、上記アスペクト比を算出するときは、枠で囲まれた底面部に対して行う。

[0063] 容器の大きさは、特に限定されないが、底面の面積として50～2000cm²が好ましく、70～1000cm²がより好ましく、90～800cm²が更に好ましく、110～600cm²が最も好ましい。

[0064] (2-2) 粒子状吸水剤の散布

本発明の測定では、上記測定装置の底面に粒子状吸水剤を散布した後、吸水特性を評価する。

[0065] 散布された粒子状吸水剤は、その一部又は全部が装置の移動や液の投入によって動くことがないように固定される。粒子状吸水剤の固定の方法は特に限定されないが、装置底面に接着剤を塗布したシートを貼り付けて、その上に粒子状吸水剤を散布する方法や、予め接着剤を塗布したシートの上に粒子状吸水剤を散布した後に、上記装置の底面に置く等の方法がとられる。接着剤を用いない方法としては、装置底面に水平性を大きく損なわない程度の凸凹を設けて、粒子状吸水剤が動かないようにする方法も可能である。

[0066] 上記粒子状吸水剤は、なるべく均一に散布されることが好ましいが、場合によっては、特定の範囲の粒子状吸水剤を多く、又は少なくすることも可能である。また、上記測定装置の底面積が大きい場合には、より均一性を高めるために、複数の区画に分画して、各分画に対して秤量した量の粒子状吸水剤を散布することも可能である。

[0067] 上記粒子状吸水剤の散布量は、測定容器の底面の面積に対して、好ましくは $50 \sim 1000 \text{ g/m}^2$ であり、より好ましくは $80 \sim 800 \text{ g/m}^2$ であり、最も好ましくは $100 \sim 600 \text{ g/m}^2$ である。上記範囲よりも少ない場合は正しい評価ができない可能性があり、多い場合も膨潤後のゲル層の厚さが厚すぎて正しい評価ができない可能性がある。

[0068] (2-3) 平板及び加圧条件

本発明に係る測定方法では、上記散布された粒子状吸水剤に加圧下の状態で水溶液を吸収させる。そのため、上記測定装置の（粒子状吸水剤が散布された）底面的一部分を加圧する平板が用いられる。

[0069] 上記平板には水溶液を投入するための注入口が設置されており、平板の中央部（重心）に円筒形の筒を配置する形状が好ましい。注入口の高さとしては、投入された水溶液が吸収されるまで、水溶液を保持することができる容量を備えることのできる高さであることが好ましい。注入口の大きさは、平板の面積の $1 \sim 10\%$ 程度が好ましい。

[0070] 平板の大きさは、平板によって加圧される部分の面積が測定容器の底面積の10～90%となる大きさが好ましく、15～80%となる大きさがより好ましく、20～70%となる大きさが最も好ましい。

[0071] 上記平板と粒子状吸水剤との間に、水溶液が通過することができ、粒子状吸水剤が通過することができない大きさの空隙を有するシートが配置されることが好ましい。上記シートを配置することで、注入口への膨潤した粒子状吸水剤の進入を防ぐことができる。上記シートの材質は、金網、不織布、樹脂製の網、ティッシュペーパーのような紙等を用いることができる。

[0072] 平板によって加圧するときの圧力である、水溶液の投入時の加圧条件（荷重）は、0.2～10.0 kPaが好ましく、0.4～8.0 kPaがより好ましく、0.6～6.0 kPaが更に好ましく、0.8～5.0 kPaが最も好ましい。

[0073] (2-4) 液の投入

本発明に係る測定方法では、上記平板に設置された注入口から水溶液を投入する。該水溶液の温度は、20～40℃が好ましい。また、該水溶液は、純水であってもよいが、水溶液の導電率が好ましくは2～50 mS/cmであり、より好ましくは5～40 mS/cmであり、更に好ましくは10～30 mS/cmであり、最も好ましくは13～20 mS/cmである。

[0074] 上記水溶液の投入速度は、1～50 ml/secが好ましく、2～40 ml/secがより好ましく、3～30 ml/secが更に好ましく、4～20 ml/secが特に好ましく、5～10 ml/secが最も好ましい。

[0075] 上記水溶液の投入は複数回行われることが好ましい。また、各回の投入液量が同量であることが好ましい。複数回の液を投入するときには、一定の時間おきに実施されることが好ましく、該水溶液の投入間隔としては、1～180分間が好ましく、3～120分間がより好ましく、5～60分間が最も好ましい。

[0076] 投入される水溶液の合計量は、上記散布された粒子状吸水剤1 gに対して、10～60 mlが好ましく、15～55 mlがより好ましく、20～50

m l が最も好ましい。

[0077] (2-5) 吸収速度の測定

本発明では、上記注入口から投入された水溶液が粒子状吸水剤に吸収されるまでの時間（吸収時間）を測定する。吸収されるまでの時間とは、注入口から投入された水溶液が確認できなくなる時間であり、投入時からの経過時間（sec）として測定される。水溶液の吸収を確認しやすくするために、水溶液を着色（青色等）することが好ましい。

[0078] (2-6) 戻り量の測定

本発明では、水溶液の投入後、所定時間の経過後に、上記平板を除去し、該水溶液を吸収することができる部材を上記粒子状吸水剤の上部に配置し、所定時間加圧し、該部材に吸収された水溶液の質量を測定することで、上記吸液後の粒子状吸水剤からの液の戻り量を測定する。

[0079] 上記水溶液を吸収することができる部材としては、綿布、不織布、スポンジ等の発泡体、紙等を用いることが可能である。好ましくは紙、より具体的には、濾紙等の品質が安定した紙が選ばれる。また、戻り量が十分測定可能な（即ち、吸水量が飽和しない）枚数、又は容量で測定することが好ましい。

[0080] 上記水溶液を吸収することができる部材の大きさ（即ち面積）は、上記加圧するための平板の面積に対して、0.1～3倍が好ましく、0.3～2倍がより好ましく、0.5～1.5倍が最も好ましい。

[0081] 水溶液を投入してから、戻り量を測定するときに加圧するまでの時間としては、0.1～60分間が好ましく、0.5～30分間がより好ましく、1～15分間が最も好ましい。

[0082] 戻り量を測定するときに加圧する時間としては、1～60秒間が好ましく、3～50秒間がより好ましく、5～40秒間が最も好ましい。

[0083] 戻り量を測定するときに加圧する圧力は、1～10kPaが好ましく、2～8kPaがより好ましく、3～7kPaが更に好ましく、4～6kPaが最も好ましい。また、加圧部分は上記液を吸収することができる部材の大き

さの半分～同等であることが好ましい。

[0084] 戻り量は、2.0 g 以下が好ましく、1.7 g 以下がより好ましく、1.5 g 以下がさらに好ましく、1.3 g 以下が最も好ましい。戻り量が2.0 g よりも大きくなると、粒子状吸水剤をオムツ等の衛生用品における吸収体に用いた場合に、尿等の体液の逆戻り量が増加して、肌荒れ、かぶれや尿漏れを引き起こすおそれがある。

[0085] 〔3〕粒子状吸水剤の製造方法

以下に、本発明の粒子状吸水剤の製造工程（3-1）～（3-9）について示す。

[0086] （3-1）単量体水溶液の調製工程

本工程は、単量体（例えばアクリル酸（塩））を主成分として含む水溶液（以下、「単量体水溶液」と称する）を調製する工程である。なお、得られる吸水性樹脂の吸水性能が低下しない範囲で、単量体のスラリー液を使用することもできるが、本項では便宜上、単量体水溶液について説明を行う。

[0087] また、上記「主成分」とは、アクリル酸（塩）の使用量（含有量）が、吸水性樹脂の重合反応に供される単量体（内部架橋剤は除く）全体に対して、通常50モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは90モル%以上（上限は100モル%）であることをいう。

[0088] （アクリル酸）

本発明では、得られる粒子状吸水剤の物性及び生産性の観点から、単量体としてアクリル酸及び／又はその塩（以下「アクリル酸（塩）」と称する）が用いられることが好ましい。上記「アクリル酸」は、公知のアクリル酸でよく、重合禁止剤として好ましくはメトキシフェノール類、より好ましくはp-メトキシフェノールを含む。アクリル酸（塩）は、重合禁止剤を、アクリル酸の重合性や粒子状吸水剤の色調の観点から、好ましくは200ppm以下、より好ましくは10～160ppm、更に好ましくは20～100ppm含んでいればよい。また、アクリル酸中の不純物については、米国特許出願公開第2008/0161512号に記載された化合物が本発明にも適

用される。

[0089] また、上記「アクリル酸塩」は、上記アクリル酸を下記塩基性組成物で中和した化合物であるが、該アクリル酸塩として、市販のアクリル酸塩（例えば、アクリル酸ナトリウム）でもよいし、粒子状吸水剤の製造プラント内で中和して得られたアクリル酸塩でもよい。

[0090] （塩基性組成物）

本発明において、「塩基性組成物」とは、塩基性化合物を含有する組成物を指し、例えば、市販の水酸化ナトリウム水溶液等が該当する。

[0091] 上記塩基性化合物として、具体的には、アルカリ金属の炭酸塩や炭酸水素塩、アルカリ金属の水酸化物、アンモニア、有機アミン等が挙げられる。これらの中でも、得られる粒子状吸水剤の物性の観点から、強塩基性であることが望まれる。即ち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウムがより好ましい。

[0092] （中和）

本発明における中和として、アクリル酸に対する中和（重合前）、又はアクリル酸を架橋重合して得られる含水ゲル状架橋重合体に対する中和（重合後）（以下、「後中和」と称する）の何れかを選択又は併用することができる。また、これらの中和は、連続式でもバッチ式でもよく特に限定されないが、生産効率等の観点から連続式が好ましい。

[0093] なお、中和を行う装置、中和温度、滞留時間等の条件については、国際公開第2009/123197号や米国特許出願公開第2008/0194863号に記載された条件が本発明にも適用される。

[0094] 本発明における中和率は、単量体の酸基に対して、好ましくは10～90モル%、より好ましくは40～85モル%、更に好ましくは50～80モル%、特に好ましくは60～75モル%である。該中和率が10モル%未満の場合、吸水倍率が著しく低下することがある。一方、該中和率が90モル%を超える場合、高い性能の吸水性樹脂が得られないことがある。

[0095] 上記中和率は、後中和の場合でも同様である。また、最終製品としての粒子状吸水剤の中和率についても、上記中和率が適用される。なお、中和率 75 モル%とは、アクリル酸 25 モル%及びアクリル酸塩 75 モル%の混合物を意味する。また、該混合物をアクリル酸部分中和物と称する場合もある。

[0096] (他の単量体)

本発明において、「他の単量体」とは、上記アクリル酸（塩）以外の単量体を指し、アクリル酸（塩）と併用して粒子状吸水剤を製造することができる単量体を指す。上記他の単量体として、水溶性又は疎水性の不飽和単量体が挙げられる。具体的には、米国特許出願公開第 2005/0215734 に記載された化合物（但し、アクリル酸は除く）が本発明にも適用される。

[0097] (内部架橋剤)

本発明で使用される内部架橋剤として、米国特許第 6241928 号に記載された化合物が本発明にも適用される。これらの中から反応性を考慮して 1 種又は 2 種以上の化合物が選択される。

[0098] また、得られる吸水性樹脂の吸水性能等の観点から、好ましくは重合性不飽和基を 2 個以上有する化合物、より好ましくは後述の乾燥温度で熱分解性を有する化合物、更に好ましくは（ポリ）アルキレングリコール構造単位を有する重合性不飽和基を 2 個以上有する化合物が、内部架橋剤として用いられる。

[0099] 上記重合性不飽和基として、好ましくはアリル基、（メタ）アクリレート基、より好ましくは（メタ）アクリレート基が挙げられる。また、上記（ポリ）アルキレングリコール構造単位として、ポリエチレングリコールが好ましく、 n 数として好ましくは 1～100、より好ましくは 6～50 である。

[0100] 従って、本発明では内部架橋剤として、好ましくは（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレート又は（ポリ）アルキレングリコールトリ（メタ）アクリレート、より好ましくは（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレートが用いられる。

[0101] 上記内部架橋剤の使用量は、単量体全体に対して、好ましくは 0.000

1～10モル%、より好ましくは0.001～1モル%である。該使用量を上記範囲内とすることで所望する吸水性樹脂が得られる。なお、該使用量が少なすぎる場合、ゲル強度が低下して水可溶分が増加する傾向にあり、該使用量が多すぎる場合、吸水倍率が低下する傾向にあるため、好ましくない。

[0102] 本発明では、所定量の内部架橋剤を予め単量体水溶液に添加しておき、重合と同時に架橋反応する方法が好ましく適用される。一方、該方法以外に、重合中や重合後に内部架橋剤を添加して後架橋する方法や、ラジカル重合開始剤を用いてラジカル架橋する方法、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を用いて放射線架橋する方法等を採用することもできる。また、これらの方法を併用することもできる。

[0103] (その他、単量体水溶液に添加される物質)

本発明において、得られる吸水性樹脂の物性向上の観点から、下記物質を単量体水溶液の調製時に添加することもできる。

[0104] 具体的には、澱粉、澱粉誘導体、セルロース、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子を、好ましくは50質量%以下、より好ましくは20質量%以下、更に好ましくは10質量%以下、特に好ましくは5質量%以下（下限は0質量%）で添加したり、炭酸塩、アゾ化合物、気泡等の発泡剤、界面活性剤、キレート剤、連鎖移動剤等を、好ましくは5質量%以下、より好ましくは1質量%以下、更に好ましくは0.5質量%以下（下限は0質量%）で添加したりすることができる。

[0105] 本発明において、得られる吸水性樹脂の物性向上の観点から、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を単量体水溶液の調製時に添加することもできる。

[0106] (α -ヒドロキシカルボン酸（塩）)

通常、得られる吸水剤の吸水特性や色調（着色防止）等の観点から、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を添加することが好ましい。また、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を添加することによって、得られる吸水剤の可溶分子量が低減し、ひいては衛生材料として使用するときのべたつき及び不快感

が低減する。従って、これらの更なる観点から、 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）を添加することが好ましい。なお、「 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）」とは、分子内にヒドロキシル基を有するカルボン酸又はその塩のことで、 α 位にヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸又はその塩である。

[0107] 上記 α -ヒドロキシカルボン酸（塩）として、具体的には、国際公開第2011/040530号の「〔6〕 α -ヒドロキシカルボン酸化合物」に開示された化合物及びその使用量が、本発明に適用される。

[0108] なお、親水性高分子として水溶性樹脂又は吸水性樹脂を使用する場合には、グラフト重合体又は吸水性樹脂組成物（例えば、澱粉-アクリル酸重合体、PVA-アクリル酸重合体等）が得られる。これらの重合体、吸水性樹脂組成物も本発明の範疇である。

[0109] （単量体成分の濃度）

本工程において、単量体水溶液を調製するときに、上記各物質が添加される。該単量体水溶液中の単量体成分の濃度としては特に限定されないが、吸水性樹脂の物性の観点から、好ましくは10～80質量%、より好ましくは20～75質量%、更に好ましくは30～70質量%である。

[0110] また、水溶液重合又は逆相懸濁重合を採用する場合、水以外の溶媒を必要に応じて併用することもできる。この場合、溶媒の種類は特に限定されない。

[0111] なお、上記「単量体成分の濃度」とは、下記式6で求められる値である。単量体水溶液の質量には、グラフト成分や吸水性樹脂、逆相懸濁重合における疎水性溶媒の質量は含めない。

単量体成分の濃度（質量%）＝{（単量体成分の質量）／（単量体水溶液の質量）}×100 …式6。

[0112] （3-2）重合工程

本工程は、上記単量体水溶液の調製工程で得られたアクリル酸（塩）系単量体水溶液を重合させて、含水ゲル状架橋重合体（以下、「含水ゲル」と称する）を得る工程である。

[0113] (重合開始剤)

本発明で使用される重合開始剤は、重合形態等によって適宜選択されるため、特に限定されないが、例えば、熱分解型重合開始剤、光分解型重合開始剤、又はこれらの重合開始剤の分解を促進する還元剤を併用したレドックス系重合開始剤等が挙げられる。具体的には、米国特許第7265190号に開示された重合開始剤のうち、1種又は2種以上が用いられる。なお、重合開始剤の取り扱い性や粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の物性の観点から、好ましくは過酸化物又はアゾ化合物、より好ましくは過酸化物、更に好ましくは過硫酸塩が使用される。

[0114] 該重合開始剤の使用量は、単量体に対して、好ましくは0.001～1モル%、より好ましくは0.001～0.5モル%である。また、該還元剤の使用量は、単量体に対して、好ましくは0.0001～0.02モル%である。

[0115] なお、上記重合開始剤に代えて、放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射して重合反応を実施してもよく、これらの活性エネルギー線と重合開始剤を併用してもよい。

[0116] (重合形態)

本発明に適用される重合形態としては、特に限定されないが、吸水特性や重合制御の容易性等の観点から、好ましくは噴霧液滴重合、水溶液重合、逆相懸濁重合、より好ましくは水溶液重合、逆相懸濁重合、更に好ましくは水溶液重合が挙げられる。中でも、連続水溶液重合が特に好ましく、連続ベルト重合、連続ニーダー重合の何れでも適用される。

[0117] 具体的な重合形態として、連続ベルト重合は米国特許第4893999号、同第6241928号、米国特許出願公開第2005/215734号等に、連続ニーダー重合は米国特許第6987151号、同第6710141号等に、それぞれ開示されている。これらの連続水溶液重合を採用することで、吸水性樹脂の生産効率が向上する。

[0118] また、上記連続水溶液重合の好ましい形態として、「高温開始重合」や「

高濃度重合」が挙げられる。「高温開始重合」とは、単量体水溶液の温度を好ましくは30℃以上、より好ましくは35℃以上、更に好ましくは40℃以上、特に好ましくは50℃以上（上限は沸点）の温度で重合を開始する形態をいう。「高濃度重合」とは、単量体濃度を好ましくは30質量%以上、より好ましくは35質量%以上、更に好ましくは40質量%以上、特に好ましくは45質量%以上（上限は飽和濃度）で重合を行う形態をいう。これらの重合形態を併用することもできる。

[0119] また、本発明においては、空気雰囲気下で重合を行うこともできるが、得られる吸水性樹脂の色調の観点から、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で重合を行うことが好ましい。この場合、例えば、酸素濃度を1容積%以下に制御することが好ましい。なお、単量体水溶液中の溶存酸素についても、不活性ガスで置換（例えば、溶存酸素；1mg/L未満）しておくことが好ましい。

[0120] また、本発明では、単量体水溶液に気泡（特に上記不活性ガス等）を分散させて重合を行う発泡重合とすることもできる。

[0121] また、本発明においては、重合中に固形分濃度を上昇させてもよい。このような固形分濃度の上昇の指標としての固形分上昇度は下記式7により定義される。なお、該固形分上昇度としては、好ましくは1質量%以上、より好ましくは2質量%以上である。

固形分上昇度（質量%）＝（重合後の含水ゲルの固形分濃度）－（単量体水溶液の固形分濃度） …式7。

[0122] ただし、単量体水溶液の固形分濃度とは、下記式8で求められる値である。重合系内の成分とは、単量体水溶液とグラフト成分、吸水性樹脂、その他固形物（例えば水不溶性微粒子等）である。重合系内の成分には、逆相懸濁重合における疎水性溶媒は含めない。

単量体水溶液の固形分濃度（質量%）＝{（単量体成分＋グラフト成分＋吸水性樹脂＋その他固形物の質量）／（重合系内の成分の質量）}×100 …式8。

[0123] (3-3) ゲル粉砕工程

本工程は、上記重合工程で得られた含水ゲルを、例えば、ニーダー、ミートチョッパー等のスクリー押出し機、カッターミル等のゲル粉砕機でゲル粉砕し、粒子状の含水ゲル（以下、「粒子状含水ゲル」と称する）を得る工程である。なお、上記重合工程がニーダー重合の場合、重合工程とゲル粉砕工程が同時に実施されている。また、気相重合や逆相懸濁重合等、粒子状含水ゲルが重合過程で直接得られる場合には、該ゲル粉砕工程が実施されないこともある。

[0124] 上記以外のゲル粉砕条件や形態については、国際公開第2011/126079号に開示されている内容が、本発明において参考とされ得る。

[0125] (3-4) 乾燥工程

本工程は、上記重合工程及び／又はゲル粉砕工程で得られた粒子状含水ゲルを所望する樹脂固形分まで乾燥させて乾燥重合体を得る工程である。該樹脂固形分は、乾燥減量（吸水性樹脂1gを180℃で3時間加熱したときの質量変化）から求められ、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85～99質量%、更に好ましくは90～98質量%、特に好ましくは92～97質量%である。

[0126] 上記粒子状含水ゲルの乾燥方法としては、特に限定されないが、例えば、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、流動層乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒との共沸脱水による乾燥、高温の水蒸気を利用した高湿乾燥等が挙げられる。中でも乾燥効率の観点から、熱風乾燥が好ましく、通気ベルト上で熱風乾燥を行うバンド乾燥がより好ましい。

[0127] 上記熱風乾燥における乾燥温度（熱風の温度）としては、吸水性樹脂の色調や乾燥効率の観点から、好ましくは120～250℃、より好ましくは150～200℃である。なお、熱風の風速や乾燥時間等、上記乾燥温度以外の乾燥条件については、乾燥に供する粒子状含水ゲルの含水率や総質量、及び目的とする樹脂固形分に応じて、適宜設定すればよい。バンド乾燥を行う

ときには、国際公開第2006/100300号、同第2011/025012号、同第2011/025013号、同第2011/111657号等に記載される諸条件が適宜適用される。

[0128] 上述した乾燥温度や乾燥時間を上記範囲とすることで、得られる吸水性樹脂のCRC（遠心分離機保持容量）や水可溶分（Ext）、色調を所望する範囲（下記〔5〕を参照）とすることができる。

[0129] （3－5）粉砕工程、分級工程

本工程は、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体を粉砕（粉砕工程）し、所定範囲の粒度に調整（分級工程）して、吸水性樹脂粉末（表面架橋を施す前の、粉末状の吸水性樹脂を便宜上「吸水性樹脂粉末」と称する）を得る工程である。

[0130] 本発明の粉砕工程で使用される機器としては、例えば、ロールミル、ハンマーミル、スクリーミル、ピンミル等の高速回転式粉砕機、振動ミル、ナックルタイプ粉砕機、円筒型ミキサー等が挙げられ、必要により併用される。

[0131] また、本発明の分級工程での粒度調整方法としては、特に限定されないが、例えば、JIS標準篩（JIS Z 8801-1（2000））を用いた篩分級や気流分級等が挙げられる。なお、吸水性樹脂の粒度調整は、上記粉砕工程、分級工程に限定されず、重合工程（特に逆相懸濁重合や噴霧液滴重合）、その他の工程（例えば、造粒工程、微粉回収工程）で適宜実施できる。

[0132] 本発明で得られる吸水性樹脂粉末は、質量平均粒子径（D50）として、好ましくは200～600 μm 、より好ましくは200～550 μm 、更に好ましくは250～500 μm 、特に好ましくは350～450 μm である。また、粒子径150 μm 未満の粒子の割合は、好ましくは10質量%以下、より好ましくは5質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。粒子径850 μm 以上の粒子の割合は、好ましくは5質量%以下、より好ましくは3質量%以下、更に好ましくは1質量%以下である。これらの粒子の割合の下限值としては、何れの場合も少ないほど好ましく、0質量%が望まれる。

が、0.1質量%程度でもよい。更に、粒度分布の対数標準偏差 (σ) は、好ましくは0.20~0.50、より好ましくは0.25~0.40、更に好ましくは0.27~0.35である。なお、これらの粒度は、米国特許第7638570号やEDANA ERT420.2-02に開示されている測定方法に準じて、標準篩を用いて測定される。

[0133] 上述した粒度は、表面架橋後の吸水性樹脂（以下、便宜上「吸水性樹脂粒子」と称する場合がある）のみならず、最終製品としての粒子状吸水剤についても適用される。そのため、吸水性樹脂粒子において、上記範囲の粒度を維持するように、表面架橋処理（表面架橋工程）されることが好ましく、表面架橋工程以降に整粒工程を設けて粒度調整されることがより好ましい。

[0134] （3-6）表面架橋工程

本工程は、上述した工程を経て得られる吸水性樹脂粉末の表面層（吸水性樹脂粉末の表面から数10 μ mの部分）に、更に架橋密度の高い部分を設ける工程であり、混合工程、加熱処理工程及び冷却工程（任意）から構成される。

[0135] 該表面架橋工程において、吸水性樹脂粉末表面でのラジカル架橋や表面重合、表面架橋剤との架橋反応等により表面架橋された吸水性樹脂（吸水性樹脂粒子）が得られる。

[0136] （表面架橋剤）

本発明で使用される表面架橋剤としては、特に限定されないが、有機又は無機の表面架橋剤が挙げられる。中でも、吸水性樹脂の物性や表面架橋剤の取り扱い性の観点から、カルボキシル基と反応する有機表面架橋剤が好ましい。例えば、米国特許7183456号に開示されている1種又は2種以上の表面架橋剤が挙げられる。より具体的には、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、ハロエポキシ化合物、多価アミン化合物又はそのハロエポキシ化合物との縮合物、オキサゾリン化合物、オキサゾリジノン化合物、多価金属塩、アルキレンカーボネート化合物、環状尿素化合物等が挙げられる。

[0137] 該表面架橋剤の使用量（複数使用の場合は合計使用量）は、吸水性樹脂粉

末100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、より好ましくは0.01～5質量部である。また、該表面架橋剤は水溶液として添加することが好ましく、この場合、水の使用量は、吸水性樹脂粉末100質量部に対して、好ましくは0.1～20質量部、より好ましくは0.5～10質量部である。更に必要に応じて、親水性有機溶媒を使用する場合、その使用量は、吸水性樹脂粉末100質量部に対して、好ましくは10質量部以下、より好ましくは5質量部以下である。

[0138] また、後述の「再加湿工程」で添加される各添加剤をそれぞれ5質量部以下の範囲内で該表面架橋剤（水溶液）に添加して混合したり、別途混合工程で添加したりすることもできる。

[0139] （混合工程）

本工程は、吸水性樹脂粉末と上記表面架橋剤を混合する工程である。該表面架橋剤の混合方法については、特に限定されないが、予め表面架橋剤溶液を作製しておき、該溶液を吸水性樹脂粉末に対して、好ましくは噴霧又は滴下して、より好ましくは噴霧して混合する方法が挙げられる。

[0140] 該混合を行う装置としては、特に限定されないが、好ましくは高速攪拌型混合機、より好ましくは高速攪拌型連続混合機が挙げられる。

[0141] （加熱処理工程）

本工程は、上記混合工程から排出された混合物に熱を加えて、吸水性樹脂粉末の表面上で架橋反応を起こさせる工程である。

[0142] 該架橋反応を行う装置としては、特に限定されないが、好ましくはパドルドライヤーが挙げられる。該架橋反応での反応温度は、使用される表面架橋剤の種類に応じて適宜設定されるが、好ましくは50～300℃、より好ましくは100～200℃である。

[0143] （冷却工程）

本工程は、上記加熱処理工程後に必要に応じて設置される任意の工程である。

[0144] 該冷却を行う装置としては、特に限定されないが、好ましくは加熱処理工

程で使用する装置と同一仕様の装置であり、より好ましくはパドルドライヤーである。熱媒を冷媒に変更することで、冷却装置として使用できるためである。なお、上記加熱処理工程で得られた吸水性樹脂粒子は、該冷却工程において、好ましくは40～80℃、より好ましくは50～70℃に、必要に応じて強制冷却される。

[0145] (3-7) 再加湿工程

本工程は、上記表面架橋工程で得られた吸水性樹脂粒子に、下記水不溶性無機微粒子、多価金属塩、カチオン性ポリマー、キレート剤、無機還元剤、上述したヒドロキシカルボン酸化合物、上述した吸湿流動性改善剤からなる群から選ばれる少なくとも1種の添加剤を添加する工程である。

[0146] なお、上記添加剤は水溶液又はスラリー液で添加されるため、吸水性樹脂粒子は再度、水膨潤する。このため、本工程を「再加湿工程」と称する。また、上述したように、該添加剤は上記表面架橋剤（水溶液）と同時に、吸水性樹脂粉末と混合することもできる。

[0147] (水不溶性無機微粒子、多価金属塩、カチオン性ポリマー)

本発明において、得られる吸水性樹脂の吸収速度、通液性、吸湿流動性等の向上の観点から、水不溶性無機微粒子、多価金属塩、カチオン性ポリマーから選ばれる1種以上を添加することが好ましい。

[0148] 上記多価金属塩及びカチオン性ポリマーとして、具体的には、国際公開第2011/040530号の「〔7〕多価金属塩及び／又はカチオン性ポリマー」に開示された化合物及びその使用量が、本発明に適用される。また、上記水不溶性無機微粒子は、国際公開第2011/040530号の「〔5〕水不溶性無機微粒子」に開示された化合物が、本発明に適用される。

[0149] (キレート剤)

本発明において、得られる吸水性樹脂の色調（着色防止）、劣化防止等の観点から、キレート剤を添加することが好ましい。

[0150] 上記キレート剤として、具体的には、国際公開第2011/040530号の「〔2〕キレート剤」に開示された化合物及びその使用量が、本発明に

適用される。

[0151] (無機還元剤)

本発明において、得られる吸水性樹脂の色調（着色防止）、劣化防止、残存モノマー低減等の観点から、無機還元剤を添加することが好ましい。

[0152] 上記無機還元剤として、具体的には、国際公開第2011/040530号の「〔3〕無機還元剤」に開示された化合物及びその使用量が、本発明に適用される。

[0153] (3-8) その他の添加剤添加工程

本発明においては、上述した添加剤以外の添加剤を、吸水性樹脂に種々の機能を付加させるため、添加することもできる。該添加剤として、具体的には、界面活性剤、リン原子を有する化合物、酸化剤、有機還元剤、金属石鹼等の有機粉末、消臭剤、抗菌剤、パルプや熱可塑性繊維等が挙げられる。なお、上記界面活性剤は、国際公開第2005/075070号に開示された化合物が本発明に適用される。

[0154] 該添加剤の使用量（添加量）は、その用途に応じて適宜決定されるため、特に限定されないが、吸水性樹脂粉末100質量部に対して、好ましくは3質量部以下、より好ましくは1質量部以下である。また、該添加剤は、上記工程とは別の工程で添加することもできる。

[0155] (3-9) その他の工程

本発明においては、上述した工程以外に、造粒工程、整粒工程、微粉除去工程、微粉の再利用工程等を必要に応じて設けることができる。また、輸送工程、貯蔵工程、梱包工程、保管工程等の1種又は2種以上の工程を更に含んでもよい。なお、「整粒工程」は、表面架橋工程以降の微粉除去工程や吸水性樹脂が凝集し、所望の大きさを超えた場合に分級、粉碎を行う工程を含む。また、「微粉の再利用工程」は、本発明のように微粉をそのまま添加する形態の他、大きな含水ゲルにして、吸水性樹脂の製造工程の何れかの工程に添加する工程を含む。

[0156] 〔4〕粒子状吸水剤の用途

本発明の粒子状吸水剤の用途は、特に限定されないが、好ましくは使い捨てオムツ、生理用ナプキン、失禁パッド等の衛生用品の吸収体用途が挙げられる。特に、原料由来の臭気、着色等が問題となっていた高濃度オムツ（使い捨てオムツ一枚当たりの粒子状吸水剤の使用量が多い高濃度オムツ）の吸収体として使用することができる。更に、上記吸収体の上層部に使用される場合に、顕著な効果が期待できる。

[0157] また、上記吸収体として、粒子状吸水剤以外にパルプ繊維等の吸収性材料を使用することもできる。この場合、吸収体中の粒子状吸水剤の含有量（コア濃度）としては、好ましくは30～100質量%、より好ましくは40～100質量%、更に好ましくは50～100質量%、更により好ましくは60～100質量%、特に好ましくは70～100質量%、最も好ましくは75～95質量%である。

[0158] 上記コア濃度を上記範囲とすることで、該吸収体を吸収性物品の上層部に使用した場合、吸収性物品が清浄感のある白色状態を保つことができる。更に、尿や血液等の体液等の拡散性に優れるため、効率的な液分配によって吸収量の向上が見込める。

[0159] [5] 好ましい粒子状吸水剤の特性

以下に本発明の好ましい粒子状吸水剤の特性（物性）を説明する。なお、下記物性は、特に断りのない限り、EDANA法に準拠して測定した。

[0160] (5-1) DRC指数

DRC指数は下記式1で定義される。

$$\text{DRC指数} = (49 - \text{DRC5min}) / (D50 / 1000) \quad \cdots \text{式1}$$

。

[0161] DRC指数は好ましくは43以下、42以下、41以下、40以下、39以下、38以下、37以下、36以下、35以下、34以下、33以下、32以下、31以下、30以下、29以下、28以下、27以下、26以下、25以下、24以下、23以下、22以下、21以下、20以下、19以下、18以下、17以下、16以下、15以下、14以下、13以下、12以下、

下、11以下、10以下、9以下、8以下、7以下、6以下、5以下、4以下、3以下、2以下、又は1以下である。また好ましくは−5以上、0以上である。

[0162] (5-2) DRC5min (浸漬保持容量5分値)

本発明の粒子状吸水剤のDRC5minは、上記DRC指数を満たせば特に限定されないが、好ましくは35g/g以上、38g/g以上、40g/g以上である。上限も特に限定されないが、通常60g/g以下、55g/g以下である。

[0163] (5-3) CRC (遠心分離機保持容量)

本発明の粒子状吸水剤のCRC (遠心分離機保持容量) は、30~50g/gであり、好ましくは31~50g/g、32~50g/g、33~50g/g、34~50g/g、35~50g/g、36~50g/g、30~49g/g、30~48g/g、30~47g/g、30~46g/g、30~45g/g、30~44g/g、30~43g/g、30~42g/g、30~41g/g、30~40g/g、30~39g/g、30~38g/gである。

[0164] 該CRCが5g/g未満の場合、吸収量が少なく、使い捨てオムツ等の衛生用品の吸収体として適さない。また、該CRCが70g/gを超える場合、尿や血液等の体液等を吸収する速度が低下するため、高吸収速度タイプの使い捨てオムツ等への使用に適さない。なお、CRCは、内部架橋剤や表面架橋剤等で制御することができる。

[0165] (5-4) 粒度 (粒度分布、質量平均粒子径 (D50)、粒度分布の対数標準偏差 ($\sigma \xi$))

本発明の粒子状吸水剤の粒度 (粒度分布、質量平均粒子径 (D50)、粒度分布の対数標準偏差 ($\sigma \xi$)) は、表面架橋を施す前の吸水性樹脂粉末の粒度と同じになるように、制御される。好ましくは、上記(3-5)粉砕工程、分級工程に記載される通りである。

[0166] (5-5) 表面張力

本発明の粒子状吸水剤の表面張力（実施例に記載の測定法で規定）は、65 mN/m以上、好ましくは66 mN/m以上、好ましくは67 mN/m以上、より好ましくは68 mN/m以上、更に好ましくは69 mN/m以上、更に好ましくは70 mN/m以上、特に好ましくは71 mN/m以上、最も好ましくは72 mN/m以上であり、実質的な表面張力の低下もない。上限は通常75 mN/mで十分である。表面張力が上記条件を満たすことにより、使い捨てオムツでの逆戻り量を低減させることができる。

[0167] (5-6) 粒子形状

一つの好ましい実施形態では、本発明の粒子状吸水剤の粒子形状が不定形破砕状である。逆相懸濁重合や気相重合で得られた球状粒子に比べて不定形破砕状では被表面積が大きいため、粒子状吸水剤の吸収速度が大きくなり、かつ、パルプへの固定も容易にすることができるからである。

[0168] (5-7) 吸湿流動性（吸湿ブロッキング率）（B.R.）

具体的な吸湿流動性（B.R.）の測定（評価）方法は、実施例の項に記載する。本発明の粒子状吸水剤の吸湿流動性（B.R.）は、通常50質量%以下、好ましくは40質量%以下、より好ましくは30質量%以下、更に好ましくは20質量%以下、より更に好ましくは10質量%以下、最も好ましくは0質量%である。本発明の粒子状吸水剤の吸湿流動性（B.R.）はまた、0～50質量%、0～40質量%、0～30質量%、0～20質量%、又は0～10質量%であり得る。上記吸湿流動性（B.R.）が50質量%を超える場合、多湿の環境下において、粒子状吸水剤の取り扱い性が悪く、衛生材料向けの薄型吸収体の製造時等、製造プラントの移送配管内での凝集及び詰まりの発生や、親水性繊維と均一に混合できないという問題が生じるおそれがある。上記条件を満たすことにより粒子状吸水剤及び親水性繊維（繊維基材）を用いて吸収体を作製するときに、装置設備への付着を少なくすることができる。

[0169] (5-8) 水可溶分（E x t）

一つの好ましい実施形態では、本発明の粒子状吸水剤の水可溶分（E x t

）は、25質量%以下、好ましくは24質量%以下、より好ましくは22質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。上記条件を満たすことにより粒子状吸水剤の吸収能力（例えば加圧下吸水倍率等）が向上するため、上記粒子状吸水剤を使い捨てオムツに使用したときに、戻り量等の性能を向上することができる。

[0170] （5－9）劣化可溶分

一つの好ましい実施形態では、本発明の粒子状吸水剤の劣化可溶分は、30質量%以下、好ましくは27質量%以下、より好ましくは24質量%以下、更に好ましくは20質量%以下である。上記条件を満たすことにより粒子状吸水剤の耐尿性が向上するため、上記粒子状吸水剤を使い捨てオムツに使用したときに、尿等の体液によるゲル劣化、肌荒れ、かぶれ、悪臭の除去能力が低下する等の問題を抑制することができる。

[0171] （5－10）加圧下吸水倍率（AAP）

本発明の粒子状吸水剤の加圧下吸水倍率（AAP）は、好ましくは18g/g以上、より好ましくは22g/g以上、更に好ましくは24g/g以上、特に好ましくは26g/g以上、更に特に好ましくは28g/g以上、最も好ましくは30g/g以上である。加圧下吸水倍率（AAP）の上限値については特に限定されないが、好ましくは40g/g以下である。

[0172] 該AAPが18g/g未満の場合、吸収体に圧力が加わったときの液の戻り量（通常、「Re－Wet（リウエット）」と称する）が多くなり、使い捨てオムツ等の衛生用品の吸収体として適さない。なお、AAPは、粒度や表面架橋剤等で制御することができる。

[0173] 上記条件を満たすことにより、上記粒子状吸水剤を用いて製造した使い捨てオムツは、パルプからの尿の吸い取り能力に優れ、逆戻り量を低減でき、肌荒れ、かぶれや尿漏れを抑制できるようになる。

[0174] （5－11）かさ比重

本発明の粒子状吸水剤のかさ比重は、0.57～0.75 [g/cm³]、好ましくは0.58～0.74 [g/cm³]、より好ましくは0.59～0

、 $0.73 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ 、更に好ましくは $0.60 \sim 0.72 \text{ [g/cm}^3\text{]}$ である。

[0175] (5-12) 加圧下拡散吸水倍率の10分値 (DAP10min)

本発明に係る粒子状吸水剤の加圧下拡散吸水倍率の10分値は、 12.0 g/g 以上であり、 14.0 g/g 以上がより好ましく、 16.0 g/g 以上が更に好ましく、 18.0 g/g 以上が最も好ましい。一般的に、表面架橋処理された吸水剤の加圧下拡散吸水倍率の10分値は 7 g/g 以上であるが、まれに加圧下拡散吸水倍率の10分値が低い吸水剤も存在する。加圧下拡散吸水倍率の10分値が低いと、吸収体中での拡散性が悪くなり、DRCやDRC指数に優れていても吸収体としての性能を十分に発揮できない可能性がある。上限は特に限定されないが、一般的には 30 g/g 以下程度である。

[0176] (5-13) 黄色度 (YI値/Yellow Index)

黄色度 (YI値/Yellow Index/欧州特許942014号及び同1108745号参照) は、好ましくは $0 \sim 17$ 、より好ましくは $0 \sim 16$ 、更に好ましくは $0 \sim 15$ 、最も好ましくは $0 \sim 14$ を示す。粒子状吸水剤は、殆ど黄ばみが無いことが好ましい。色調の測定方法については、国際公開第2009/005114号に記載される方法 (Lab値、YI値、WB値等) を例示することができる。

[0177] 上記条件を満たすことにより粒子状吸水剤が白色のパルプと衛生材料中で複合化されたときに、着色による異物感を与えない使い捨てオムツを製造することができる。

[0178] 一つの好ましい実施形態では、本発明の粒子状吸水剤の着色促進試験後 (70°C 、 $65 \text{ RH}\%$ 、1週間) のYI値は、35以下、好ましくは30以下、より好ましくは25以下、更に好ましくは22以下である。上記条件を満たすことにより粒子状吸水剤が白色のパルプと衛生材料中で複合化されたときに、着色による異物感を与えない使い捨てオムツを製造することができる。

[0179] (5-14) 耐ダメージ性

一つの好ましい実施形態では、本発明の粒子状吸水剤は、実施例において説明する耐ダメージ性ペイントシェーカーテストにおいて、テスト前後で発生する $150\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する粒子の増加量が+5%以下、好ましくは+4%以下、より好ましくは+3%以下、更に好ましくは+2%以下、更により好ましくは+1%以下である。

[0180] (5-15) 粉塵量

本発明の粒子状吸水剤における粉塵中に含まれる吸水性樹脂の量は、粒子状吸水剤全量に対して 300ppm 以下であり、好ましくは 270ppm 以下であり、より好ましくは 240ppm 以下であり、最も好ましくは 200ppm 以下である。

[0181] (5-16) 内部気泡率

本発明の粒子状吸水剤の内部気泡率は、 $0.5\sim 2.5\%$ 、好ましくは $0.8\sim 2.3\%$ 、より好ましくは $1.2\sim 2.0\%$ 、更に好ましくは $1.5\sim 1.8\%$ である。

[0182] 以上、本発明を、理解の容易のために好ましい実施形態を示して説明してきた。以下に、実施例に基づいて本発明を説明するが、上述した説明及び以下の実施例は、例示の目的のみに提供され、本発明を限定する目的で提供したものではない。従って、本発明の範囲は、本明細書に具体的に記載された実施形態にも実施例にも限定されず、特許請求の範囲によってのみ限定される。

[0183] [まとめ]

本発明の一態様に係る粒子状吸水剤の物性の測定方法及び粒子状吸水剤は、以下のように表現することができる。

<1>粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法であって、底面が枠で囲まれた測定容器の底面に粒子状吸水剤の一部又は全部が固定された状態で、底面の一部を平板によって加圧し、該平板に設置された注入口から水溶液を投入し、該投入された水溶液が該粒子状吸水剤に吸収されるまでの時間を測定する

、粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法。

＜2＞粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法であって、底面が枠で囲まれた測定容器の底面に粒子状吸水剤の一部又は全部が固定された状態で、底面的一部分を平板によって加圧し、該平板に設置された注入口から水溶液を投入し、該投入された水溶液を該粒子状吸水剤に吸収させ、上記水溶液の投入後、所定時間の経過後に、上記平板を除去し、該水溶液を吸収できる部材を上記粒子状吸水剤の上部に配置し、所定時間加圧し、該部材に吸収された水溶液の質量を測定することで、粒子状吸水剤からの液の戻り量を測定する、粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法。

＜3＞上記底面が枠で囲まれた測定容器の上部から見たアスペクト比（縦横比）が1：1.5～1：10である、＜1＞又は＜2＞に記載の測定方法。

＜4＞上記粒子状吸水剤が測定容器の底面に均一に散布されている、＜1＞～＜3＞の何れか1項に記載の測定方法。

＜5＞上記粒子状吸水剤の散布量が測定容器の底面の面積に対して50～1000 g/m²である、＜1＞～＜4＞の何れか1項に記載の測定方法。

＜6＞上記水溶液の投入時の加圧条件（荷重）が0.2～10.0 kPaである、＜1＞～＜5＞の何れか1項に記載の測定方法。

＜7＞上記平板によって加圧される部分の面積が測定容器の底面積の10～90%である、＜1＞～＜6＞の何れか1項に記載の測定方法。

＜8＞上記水溶液の投入が複数回行われる、＜1＞～＜7＞の何れか1項に記載の測定方法。

＜9＞上記投入される水溶液の合計量が粒子状吸水剤1 gに対して10～60 mlである、＜1＞～＜8＞の何れか1項に記載の測定方法。

＜10＞上記平板と粒子状吸水剤との間に、水溶液が通過でき、粒子状吸水剤が通過できない大きさの空隙を有するシートが配置される、＜1＞～＜9＞の何れか1項に記載の測定方法。

＜11＞下記（1）～（2）の物性を有している、粒子状吸水剤；

（1）遠心分離機保持容量（CRC）が30～50 g/g、

(2) 以下の式で表される吸収性能指数 (API) が 150 以下。

吸収性能指数 (API) = 吸収時間 1 回目 [sec] × 吸収時間 2 回目 [sec]
× 吸収時間 3 回目 [sec] × 戻り量 [g] / 1000。

<12> 上記吸収性能指数 (API) が 100 以下である、<11> に記載の粒子状吸水剤。

<13> 下記 (1) ~ (2) の物性を有している、粒子状吸水剤；

(1) 遠心分離機保持容量 (CRC) が 30 ~ 50 g / g、

(2) 以下の式で表される新吸収性能指数 (nAPI) が 240 以下。

新吸収性能指数 (nAPI) = 吸収時間 2 回目 [sec] × 吸収時間 3 回目 [sec]
× 戻り量 [g] / 10。

<14> 上記新吸収性能指数 (nAPI) が 190 以下である、<13> に記載の粒子状吸水剤。

<15> 更に下記 (3) ~ (5) の物性を有している、<11> ~ <14> の何れか 1 項に記載の粒子状吸水剤；

(3) 加圧下拡散吸水倍率の 10 分値 (DAP10min) が 12.0 g / g 以上、

(4) ゲル透過速度 (GPR) が 25 g / min 以上、

(5) 粉塵中に含まれる吸水性樹脂の量が粒子状吸水剤全量に対して 300 ppm 以下。

<16> 上記粒子状吸水剤の表面張力が 65 mN / m 以上である、<11> ~ <15> の何れか 1 項に記載の粒子状吸水剤。

<17> 下記式 1 で定義される DRC 指数が 43 以下である、<11> ~ <16> の何れか 1 項に記載の粒子状吸水剤。

DRC 指数 = (49 - DRC5min) / (D50 / 1000) …式 1

<18> 上記 DRC 指数が 30 以下である、<17> に記載の粒子状吸水剤。

<19> 上記 DRC 指数が 20 以下である、<17> に記載の粒子状吸水剤。

<20>粒子形状が不定形破碎状である、<11>~<19>の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

<21>吸湿流動性（B.R.）が50質量%以下である、<11>~<20>の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

<22>劣化可溶分が30質量%以下である、<11>~<21>の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

<23>加圧下吸水倍率（AAP）が18g/g以上である、<11>~<22>の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

<24>加圧下吸水倍率（AAP）が26g/g以上である、<11>~<22>の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

<25>下記式で定義される内部気泡率が0.5~2.5%である、<11>~<24>の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

内部気泡率 [%] = { (真密度 [g/cm³] - 見かけ密度 [g/cm³]) / 真密度 [g/cm³] } × 100

<26>かさ比重が0.57~0.75 [g/cm³] である、<11>~<25>の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

<27>加圧下拡散吸水倍率の10分値（DAP10min）が18.0g/g以上である、<11>~<26>の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

<28><11>~<27>の何れか1項に記載の粒子状吸水剤を含む、吸収体。

<29><28>に記載の吸収体を含む、吸収性物品。

実施例

[0184] 以下の実施例及び比較例に従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解釈されるものではなく、各実施例に開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施例も、本発明の範囲に含まれるものとする。

[0185] なお、実施例及び比較例で使用する電気機器（粒子状吸水剤の物性測定も含む）は、特に注釈のない限り、200V又は100Vの電源を使用した。

また、本発明の粒子状吸水剤の諸物性は、特に注釈のない限り、室温（20～25℃）、相対湿度50%RHの条件下で測定した。

[0186] [粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の物性測定]

(a) 遠心分離機保持容量（CRC）

本発明の粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の遠心分離機保持容量（無加圧下吸水倍率、CRC）は、EDANA法（ERT441.2-02）に準拠して測定した。

[0187] (b) 加圧下吸水倍率（AAP）

本発明の粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の加圧下吸水倍率（AAP）は、EDANA法（ERT442.2-02）に準拠して測定した。

[0188] (c) 含水率

本発明の粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の含水率は、EDANA法（ERT430.2-02）に準拠して測定した。なお、本発明においては、試料量を1.0g、乾燥温度を180℃にそれぞれ変更して測定した。

[0189] また、比較的水分量の多い含水ゲル（含水率20質量%以上）の場合は、乾燥時間を24時間に変更して測定した。

[0190] (d) 浸漬保持容量5分値：Dunk Retention Capacity（DRC5min）

図4に示す装置を用い、内径60mmのプラスチックの支持円筒20の底に、ステンレス製400メッシュの金網21（目の大きさ38μm）を融着させ、室温（20～25℃）、湿度50RH%の条件下で、該金網上に粒子状吸水剤又は吸水性樹脂1.000±0.005gを均一に散布し、この測定装置一式の質量 W_a （g）を測定した。

[0191] 底面積が400cm²の円形もしくは正方形のペトリ皿23の内側に直径120mmのガラスフィルター24（株式会社相互理化学硝子製作所製、細孔直径；100～120μm）を置き、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液26（23±0.5℃）をガラスフィルター24の上面と同じレベル（ガラスフィルターの外周上に液が表面張力でわずかに浮き上がっている状態、もしくはガラスフィルターの表面の50%程度が液に覆われている状態）にな

るように加えた。その上に、直径110mmの濾紙25（ADVANTEC 東洋株式会社、品名：（JIS P3801、No. 2）、厚さ0.26mm、保留粒子径5 μ m）を一枚載せ、濾紙25の全面が濡れるようにした。

[0192] 上記測定装置一式を上記湿った濾紙25上に載せ、吸水性樹脂に液を吸収させて膨潤ゲル22とした（測定中も液温度は厳密に23 $\pm$ 0.5 $^{\circ}$ Cに管理した）。厳密に5分間（300秒間）経過後、測定装置一式を持ち上げ、その質量Wb（g）を測定した。そして、Wa、Wbから、下記式d-1に従ってDRC5min（g/g）を算出した。

$$\text{DRC5min (g/g)} = \{ (Wb - Wa) / (\text{粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の質量}) \} \quad \cdots \text{式d-1}。$$

[0193] （e）表面張力

十分に洗浄された100mlのビーカーに20 $^{\circ}$ Cに調整された0.90質量%塩化ナトリウム水溶液50mlを入れ、まず、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液の表面張力を、表面張力計（KRUSS社製のK11自動表面張力計）を用いて測定した。この測定において表面張力の値は71～75 [mN/m] の範囲でなくてはならない。

[0194] 次に、20 $^{\circ}$ Cに調整した表面張力測定後の0.90質量%塩化ナトリウム水溶液を含んだビーカーに、十分に洗浄された25mm長のフッ素樹脂製回転子、及び粒子状吸水剤又は吸水性樹脂0.5gを投入し、500rpmの条件で4分間攪拌した。4分間経過後、攪拌を止め、含水した粒子状吸水剤又は吸水性樹脂が沈降した後に、上澄み液の表面張力を再度同様の操作を行い測定した。なお、本発明では白金プレートを用いるプレート法を採用し、プレートは各測定前に脱イオン水にて十分洗浄し、かつガスバーナーで加熱洗浄して使用した。

[0195] （f）粒度分布（PSD）及び粒度分布の対数標準偏差（ σ ）

本発明に係る粒子状吸水剤の粒度分布（PSD）及び粒度分布の対数標準偏差（ σ ）は、米国特許出願公開第2006/204755号に開示された測定方法に準じて測定した。

[0196] 即ち、目開き $850\mu\text{m}$ 、 $710\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $425\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $212\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $106\mu\text{m}$ 、 $75\mu\text{m}$ を有する J I S 標準篩 (The IIDA TESTING SIEVE : 内径 80mm ; J I S Z 8801-1 (2000))、又は J I S 標準篩に相当する篩を用いて、粒子状吸水剤 10.00g を分級した。分級後、各篩の質量を測定し、粒子径 $150\mu\text{m}$ 未満の質量百分率 (質量%) を算出した。なお、「粒子径 $150\mu\text{m}$ 未満の質量百分率」とは、目開き $150\mu\text{m}$ の J I S 標準篩を通過する粒子の、粒子状吸水剤全体に対する質量割合 (%) である。

[0197] また、質量平均粒子径 (D_{50}) は、上記各粒度の残留百分率 R を対数確率紙にプロットし、このグラフから $R = 50$ 質量% に相当する粒子径を質量平均粒子径 (D_{50}) として読み取った。なお、質量平均粒子径 (D_{50}) は、粒子状吸水剤全体の 50 質量% に対応する粒子径のことをいう。また粒度分布の対数標準偏差 (σ_{ξ}) は下記式 f-1 で表され、 σ_{ξ} の値が小さいほど粒度分布が狭いことを意味する。

$$\sigma_{\xi} = 0.5 \times \ln(X_2 / X_1) \quad \cdots \text{式 f-1}$$

なお、式 f-1 中、 X_1 は $R = 84.1\%$ 、 X_2 は $R = 15.9\%$ のときのそれぞれの粒径である。

[0198] (g) 吸湿流動性 (吸湿ブロッキング率) (B. R. ; Blocking Ratio)

粒子状吸水剤又は吸水性樹脂 2g を、直径 52mm のアルミニウムカップに均一に散布した後、温度 25°C 、相対湿度 $90 \pm 5\% \text{RH}$ 下の恒温恒湿機 (PLATINOUS LUCIFER PL-2G ; タバイエスペック社製) 中で 1 時間静置した。 1 時間経過後、上記アルミニウムカップに入った粒子状吸水剤又は吸水性樹脂を、目開き $2000\mu\text{m}$ (J I S 8.6メッシュ) の J I S 標準篩 (The IIDA TESTING SIEVE : 内径 80mm) の上に静かに移し、ロータップ型ふるい振盪機 (株式会社飯田製作所製 ES-65 型ふるい振盪機 ; 回転数 230rpm 、衝撃数 130rpm) を用いて、室温 ($20 \sim 25^{\circ}\text{C}$)、相対湿度 $50\% \text{RH}$ の条件下で 5 秒間分級した。上記 J I S 標準篩上に残存した粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の質量 ($W_1 [\text{g}]$)、及び

該 J I S 標準篩を通過した粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の質量 (W_2 [g]) を測定し、下記式 g-1 に従って、吸湿流動性 (吸湿ブロッキング率) を算出した。なお、ブロッキング率の値が低いほど、吸湿流動性に優れている。

吸湿流動性 (B. R.) (質量%) = $\{W_1 / (W_1 + W_2)\} \times 100$
 …式 g-1。

[0199] (h) 劣化可溶分

長さ 35 mm の回転子を入れた容量 250 ml の内蓋及び外蓋付きプラスチック容器に、L-アスコルビン酸を 0.05 質量% 及び塩化ナトリウムを 0.90 質量% 含有する水溶液 (劣化試験液 / L-アスコルビン酸 0.10 g と 0.90 質量% 塩化ナトリウム水溶液 199.90 g との混合物) 200.0 g を量り取り、次いで、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂 1.00 g を上記水溶液に添加して、内蓋、外蓋で密栓した。その後、 $60 \pm 2^\circ\text{C}$ に調整した恒温器に 2 時間静置した。2 時間経過後、恒温器から上記容器を取り出し、室温下で、スターラーを用いて 1 時間攪拌 (回転数 500 rpm) した。上記操作により、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂の水可溶分を抽出した。

[0200] 攪拌後、上記水溶液である抽出液を、濾紙 (ADVANTEC 東洋株式会社製; 品名: J I S P 3801、No. 2 / 厚さ 0.26 mm、保留粒子径 $5 \mu\text{m}$) 一枚を用いて濾過し、得られた濾液 50.0 g を測定用液とした。次いで、上記測定用液を pH 10 になるまで 0.1 N-NaOH 水溶液で滴定した後、pH 2.7 になるまで 0.1 N-HCl 水溶液で滴定した。このときの滴定量を [NaOH] ml 及び [HCl] ml として求めた。

[0201] また、粒子状吸水剤又は吸水性樹脂を添加しないで劣化試験液 200.0 g のみを用いて、同様の操作を行い、空滴定量 ([b2 NaOH] ml 及び [b2 HCl] ml) を求めた。

[0202] 上記滴定量及び単量体平均分子量から下記式 h-1 に従って、劣化可溶分を算出した。

劣化可溶分 (質量%) = $0.1 \times \text{単量体平均分子量} \times 200 \times 100 \times ($

$$[\text{HCl}] - [\text{b2HCl}]) / 1000 / 1.0 / 50.0 \quad \cdots \text{式 h-1}$$

。

[0203] なお、単量体平均分子量が未知の場合は、下記式 h-2 にて算出した中和率を用いて、単量体平均分子量を算出した。

$$\text{中和率 [モル\%]} = \{1 - ([\text{NaOH}] - [\text{b1NaOH}]) / ([\text{HCl}] - [\text{b1HCl}])\} \times 100 \quad \cdots \text{式 h-2}。$$

[0204] (i) かさ比重

「Density」(ERT460.2-02)とは、吸水剤のかさ比重を意味する。なお、本発明ではERT460.2-02を参照の上で、JIS K3362に準じてかさ比重を測定した。

[0205] かさ比重測定器(蔵持科学機器製作所製)を用い、JIS K3362に準じて測定した。粒度による偏りを無くするために十分に混合された吸水剤100.0gを、ダンパーを閉めた漏斗に入れた後、速やかにダンパーを開け、該吸水剤を内容量100mlの受器に落とした。なお、受器は予め重さ(単位; g)(質量W9とする)を量った。

[0206] 受器から盛り上がった吸水剤をガラス棒ですり落とした後、吸水剤の入った受器の重さ(単位; g)(質量W10とする)を0.1gまで正確に量り、下記式 i-1 に従ってかさ比重を算出した。

$$\text{かさ比重 (g/cm}^3\text{)} = (W10 - W9) / 100 \quad \cdots \text{式 i-1}$$

なお、測定を行った環境の温度は24.2℃であり、相対湿度は43%RHであった。

[0207] (j) ダメージ前後の微粉増加量(耐ダメージ性)

後述の測定方法により規定される本発明の粒子状吸水剤のダメージ前後の微粉増加量(150μm通過物の増加量)は、好ましくは4質量%以下、更には3.5質量%以下である。かかる範囲でオムツ製造等の実使用に物性低下の問題がない。

[0208] <ダメージ付与後の微粉増加量>

吸水剤に下記ペイントシェーカーテストを行い、目開き150μmのJ1

S標準篩で分級し、テスト前後における $150\mu\text{m}$ 以下の粒子径を有する粒子の増加量を測定した。

[0209] [ペイントシェーカーテスト]

ペイントシェーカーテスト (P S - t e s t) とは、直径 6cm 、高さ 11cm のガラス製容器に、直径 6mm のガラスビーズ 10g 、吸水性樹脂 30g を入れてペイントシェーカー (東洋製機製作所; 製品No. 488) に取り付け、 $800\text{cycle}/\text{min}$ (C P M) で 30 分間、振盪するテストである。装置の詳細は特開平9-235378号公報に開示されている。

[0210] 振盪後、目開き 2mm のJ I S標準篩でガラスビーズを除去して、ダメージを与えられた吸水性樹脂を得る。

[0211] (k) 水可溶分 (E x t)

本発明の粒子状吸水剤の水可溶分 (E x t) は、E D A N A法 (E R T 470. 2-02) に準拠して測定した。

[0212] (l) 加圧下拡散吸水倍率の 10 分値 (D A P 10 m i n) の測定

特開2010-142808号公報に記載の測定方法に従って、粒子状吸水剤の加圧下拡散吸水倍率の 10 分値の測定を行った。具体的には、以下の通りである。

[0213] 先ず、加圧下拡散吸水倍率の測定に用いる測定装置について、図6～図8を参照しながら、以下に簡単に説明する。

[0214] 図6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、導管4と、ガラスフィルター6と、このガラスフィルター6上に載置された測定部5とからなっている。上記容器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 0.90 質量%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、 0.90 質量%塩化ナトリウム水溶液12中に没している。上記ガラスフィルター6は、直径 70mm に形成されている。そして、容器2及びガラスフィ

ルター 6 は、導管 4 によって互いに連通している。また、ガラスフィルター 6 は、その上面が、外気吸入パイプ 3 の下端に対してごく僅かに高い位置になるようにして固定されている。

[0215] 図 7 に示すように、上記測定部 5 は、濾紙 7 と、シート 8 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、ガラスフィルター 6 上に、濾紙 7、シート 8、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 が載置されて構成されている。シート 8 は、ポリエチレンテレフタレート（PET）からなり、中央部に直径 18 mm の開口部を有する厚さ 0.1 mm のドーナツ状に形成されている。支持円筒 9 は、内径 60 mm に形成されている。金網 10 は、ステンレスからなり、JIS 規格で 400 メッシュ（目の大きさ $38 \mu\text{m}$ ）に形成されている。そして、金網 10 上に所定量の粒子状吸水剤が均一に撒布されるようになっている。重り 11 は、金網 10、即ち、粒子状吸水剤に対して、 20 g/cm^2 （ 1.96 kPa ）の荷重を均一に加えることができるように、その質量が調整されている。

[0216] 上記構成の測定装置を用いて加圧下拡散吸水倍率の 10 分値を測定した。測定方法について以下に説明する。

[0217] 先ず、容器 2 に所定量の 0.90 質量%塩化ナトリウム水溶液 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、ガラスフィルター 6 上に濾紙 7 を載置し、この濾紙 7 上にシート 8 を、その開口部がガラスフィルター 6 の中心部に位置するようにして載置した。一方、これら載置動作に並行して、支持円筒 9 内部、即ち、金網 10 上に粒子状吸水剤 1.5 g を均一に撒布し、この粒子状吸水剤上に重り 11 を載置した。

[0218] 次いで、シート 8 上に、金網 10、つまり、粒子状吸水剤及び重り 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して載置した。

[0219] そして、シート 8 上に支持円筒 9 を載置した時点から、10 分間にわたって粒子状吸水剤が吸収した 0.90 質量%塩化ナトリウム水溶液 12 の質量 $W2$ (g) を、天秤 1 を用いて測定した。なお、図 7 及び図 8 に示すように、0.90 質量%塩化ナトリウム水溶液 12 は、シート 8 の開口部を通過した後、粒子状吸水剤の横方向（図 8 中、矢印で示す）にほぼ均一に拡散しながら、粒子状吸水剤に吸収された。

[0220] そして、上記質量 $W2$ から、下記式 1-1 に従って、吸収開始から 10 分間経過後の加圧下拡散吸水倍率（10 分値）（g/g）を算出した。

$$\text{加圧下拡散吸水倍率 (g/g)} = W2 / \text{粒子状吸水剤の質量} \quad \cdots \text{式 1-1}$$

。

[0221] (m) 粉塵中の吸水性樹脂の量

粉塵中の吸水性樹脂の量（粒子状吸水剤 100 質量部から生じる粉塵中に含まれている、吸水性樹脂の量）を下記手順により求めた。

手順 1：粉塵量を測定する。

手順 2：粉塵中に含まれている吸水性樹脂、 SiO_2 及び硫酸アルミニウムの割合（質量%）を求める。なお、 SiO_2 及び／又は硫酸アルミニウムが含まれない場合は、粉塵中に含まれている割合を 0 質量%とする。

手順 3：粉塵中の吸水性樹脂の量を算出する。

[0222] <粉塵量の測定>

下記測定条件で、所定時間にガラス繊維濾紙に吸引して捕捉されたダストの質量増を、粒子状吸水剤から生じる粉塵量として測定した。測定装置はホイバハ・ダストメータ（Heubach DUSTMETER、Heubach Engineering GmbH（ドイツ）製）を使用し、測定モードは Type I とした。測定時の雰囲気温度及び湿度は、 25°C （ $\pm 2^\circ\text{C}$ ）、相対湿度 20～40%であった。また、測定は常圧で行った。

[0223] 具体的な測定方法は、以下の通りである。

1. ダストメータの回転ドラムに、測定サンプルの粒子状吸水剤（100.00 g）を入れた。

2. 保留粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ (JIS P3801 に規定の沈澱保持性に基づいて求められる) で、直径 50 mm のガラス繊維濾紙の質量を、 0.00001 g 単位まで測定した ($[D a]$ g とする)。このようなガラス繊維濾紙としては、例えば、GLASS FIBER, GC-90 (ADVANTEC 製) 又はその相当品を、直径 50 mm に加工したガラス繊維濾紙を用いることができる。

3. 回転ドラムに大型粒子分離機を取り付け、更に、ガラス繊維濾紙を装着したフィルターケースを取り付けた。

4. ダストメータを下記測定条件に設定し、測定した。

ドラム回転数: 30 R/min 、吸引風量: 20 L/min 、Time (測定時間): 30 分間。

5. 30 分間経過後、ガラス繊維濾紙の質量を、 0.00001 g 単位まで測定した ($[D b]$ g とする)。

[0224] 粉塵量は、 $[D a]$ 及び $[D b]$ に基づいて、下記式 $m-1$ から算出した。下記式 $m-1$ により、粒子状吸水剤の全質量を基準とした、粉塵量 (単位; ppm) が算出される。

$$\text{粉塵量 (ppm)} = \{ ([D b] - [D a]) / 100.00 \} \times 1000000 \quad \cdots \text{式 } m-1。$$

[0225] <粉塵中の吸水性樹脂、 SiO_2 、硫酸アルミニウムの割合 (質量%) の定量>

上述した粉塵量の測定によって捕集された粉塵中における、吸水性樹脂、 SiO_2 及び硫酸アルミニウムの割合 (質量%) を、それぞれ定量した。

[0226] 上記定量のために、粉塵に含まれている Na 元素、 Si 元素及び Al 元素の割合を分析した。そして、吸水性樹脂 (中和塩としてナトリウム塩を含む) の中和率と質量平均分子量とに基づいて、上記分析の結果から、吸水性樹脂、 SiO_2 及び硫酸アルミニウムの質量比を算出した。

[0227] なお、吸水性樹脂の中和塩がナトリウム塩ではなく、カリウム塩、リチウム塩、アンモニウム塩等である場合にも、上記方法に準じて、粉塵中の吸水

性樹脂、 SiO_2 、硫酸アルミニウムの割合を求めることができる。例えば、吸水性樹脂の中和塩がカリウム塩である場合には、 K 元素、 Si 元素及び Al 元素の割合を分析すればよい。また、その他の物質（例えば、水や SiO_2 以外の水不溶性無機微粒子等）が含まれる場合も適宜測定は可能である。

[0228] 粉塵に含まれている Na 元素、 Si 元素及び Al 元素の定量分析は、SEM・EDS (Energy Dispersive Xray Spectrometer) を用いて、ZAF 法により行った。

[0229] 上述した粉塵量の測定で用いたガラス繊維濾紙から、粉塵を適量採取し、上記定量分析に供した。そして、 $5\text{ mm} \times 5\text{ mm}$ のカーボンテープを貼った SEM 用試料台に移し取った。このとき、カーボンテープ上に粉塵が均一になるように散布した。

[0230] 定量分析の測定条件は、以下の通りである。

- ・装置：走査電子顕微鏡（J E O L 製 JSM-5410LV SCANNING MICROSCOPE）
- ・加速電圧： 20 kV
- ・倍率： 20 倍
- ・測定視野： $900\text{ }\mu\text{m} \times 1200\text{ }\mu\text{m}$ 程度（測定視野における全面積の少なくとも 50 体積%以上が粉塵で覆われている状態で測定）
- ・ Si ピーク： $\text{Si K}\alpha$ 1.739 KeV
- ・ Na ピーク： $\text{Na K}\alpha$ 1.041 KeV
- ・ Al ピーク： $\text{Al K}\alpha$ 1.486 KeV 。

[0231] なお、上述した注目する元素のピークに、他の元素のピークが重なる場合（例えば、 $\text{Na K}\alpha$ に対する $\text{Zn L}\alpha$ 等）は、当該他の元素に由来するピーク（ Zn であれば $\text{Zn K}\alpha$ ）の値を差し引き、測定値を較正した。

[0232] Na 元素の質量%（以下、「 $\text{Na}\%$ 」と略記する）、 Al 元素の質量%（以下、「 $\text{Al}\%$ 」と略記する）、及び Si 元素の質量%（以下、「 $\text{Si}\%$ 」と略記する）、並びに、後述の吸水性樹脂の中和率 $N(\text{mol}\%)$ 、ポリマーユニット質量平均分子量 M_w から、下記式 $m-2 \sim m-8$ によって、粉塵中に含まれている吸水性樹脂、 SiO_2 及び硫酸アルミニウムの割合（質量%

) を算出することができる。

[0233] ・ポリマーユニット質量平均分子量 $M_w = 72.06 \times (1 - N/100) + 94.05 \times N/100$ …式 $m-2$

・吸水性樹脂成分量 $P = \{ (Na\% / 23) / (N/100) \} \times M_w$
…式 $m-3$

・ SiO_2 成分量 $S = (Si\% / 28.08) \times 60.08$ …式 $m-4$

・硫酸アルミニウム成分量 $A = (Al\% / 26.98) \times 630.4 / 2$ …式 $m-5$

・粉塵中に含まれている吸水性樹脂の割合 (質量%) $= \{ P / (P + S + A) \} \times 100$ …式 $m-6$

・粉塵中に含まれている SiO_2 の割合 (質量%) $= \{ S / (P + S + A) \} \times 100$ …式 $m-7$

・粉塵中に含まれている硫酸アルミニウムの割合 (質量%) $= \{ A / (P + S + A) \} \times 100$ …式 $m-8$ 。

[0234] 上記式 $m-2$ 、式 $m-3$ 中、吸水性樹脂の中和率 N は、上述した (3-1) 単量体水溶液の調製工程の (中和) の項の記載に準じて求めることができ、又は上述した (h) 劣化可溶分に記載の方法を援用して算出することができる。

[0235] 粉塵中に含まれている吸水性樹脂、 SiO_2 及び硫酸アルミニウムの割合は、上述した方法により測定されることが好ましい。しかし、成分が未知であったり、他の元素が多く存在したりする場合等には、従来公知の方法 (元素分析等) で測定することもできる。

[0236] <粉塵中の吸水性樹脂の量の測定>

上記粉塵量の測定において捕集された粉塵量、及び、定量された吸水性樹脂、 SiO_2 及び硫酸アルミニウムの割合から、下記式 $m-9$ により、粉塵中の吸水性樹脂の量を算出することができる。上述した通り、下記式 $m-9$ 中の粉塵量の値は、粒子状吸水剤全量 (吸水性樹脂組成物の全質量) を基準としている。従って、下記式 $m-9$ 中の粉塵中の吸水性樹脂の量の値も、吸水

性樹脂組成物の全質量を基準としている。

粉塵中の吸水性樹脂の量 (ppm) = 粉塵量 $\times$ P / (P + S + A) …式
m-9。

[0237] (n) ゲル透過速度 (GPR; Gel Permeation Rate)

米国特許第5849405号明細書記載の食塩水流れ誘導性 (SFC) 試験を参考に、測定条件を変更し、以下の手順で行った。

[0238] 図5に示す装置を用い、容器40に均一に入れた粒子状吸水剤0.900gを0.90質量%塩化ナトリウム水溶液中で、加圧せずに60分間膨潤させて膨潤ゲル44を得た。次に、膨潤ゲル44にピストン46を載せ、0.3psi (2.07kPa) の加圧下、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液33を、一定の静水圧 (3923dyne/cm²) でタンク31から膨潤したゲル層に通液させた。このGPR試験は室温 (20~25℃) で行った。コンピューターと上皿天秤49を用い、時間の関数として5秒間隔でゲル層を通過する液体量を3分間記録した。液を流し初めて、1分間経過後から3分間経過後までの流速を平均して、g/minの単位でゲル透過速度 (GPR) の値として決定した。

[0239] 図5に示す装置としては、タンク31には、ガラス管32が挿入されており、ガラス管32の下端は、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液33をセル41中の膨潤ゲル44の底部から、5cm上の高さに維持できるように配置した。タンク31中の0.90質量%塩化ナトリウム水溶液33は、コック35が付いたコック付きL字管34を通じてセル41へ供給された。セル41の下には、通過した液を捕集する捕集容器48が配置されており、捕集容器48は上皿天秤49の上に設置した。セル41の内径は6cmであり、下部の底面にはNo. 400のステンレス製金網 (目開き38μm) 42を設置した。ピストン46の下部には液が通過するのに十分な穴47があり、底部には粒子状吸水剤あるいはその膨潤ゲル44が、穴47へ入り込まないように透過性の良いNo. 400のステンレス製金網 (目開き38μm) 45を取り付けた。セル41は、セルを乗せるための台の上に置かれ、セルと

接する台の面は、液の透過を妨げないステンレス製金網43の上に設置した。
。

[0240] (o) 内部気泡率

粒子状吸水剤の真密度及び見かけ密度を、下記方法によって測定した。

[0241] (o-1) 見かけ密度

吸水性樹脂の水分を除去した後、樹脂内部に存在する気泡（内部気泡）を考慮した見かけ密度を、乾式密度計で測定（所定質量の吸水性樹脂に関してその体積を乾式測定）した。測定方法は以下の通り。即ち、底面の直径が約5cmのアルミニウムカップに吸水性樹脂6.0gを量り取った後、180℃の無風乾燥機中で乾燥させた。当該吸水性樹脂の含水率が1質量%以下となるまで3時間以上静置させ、十分に乾燥させた。乾燥後の吸水性樹脂5.00gに関して、乾式自動密度計（AccuPycII 1340TC-10cc；株式会社島津製作所製／キャリアガス；ヘリウム）を用いて見かけ密度（単位； $[g/cm^3]$ ）を測定した。当該測定は、測定値が連続して5回以上同一となるまで繰り返した。

[0242] (o-2) 真密度

吸水性樹脂内部に存在する内部気泡（独立気泡）の径は、通常、1～300 μm であり、粉碎時には、独立気泡に近い部分から優先的に粉碎される。それゆえ、粒子径が45 μm 未満となるまで吸水性樹脂を粉碎すると、粉碎後に得られる吸水性樹脂には独立気泡がほとんど含まれなくなる。従って、粒子径が45 μm 未満となるまで粉碎された吸水性樹脂の乾式密度を、本発明では真密度として規定した。測定方法は以下の通り。即ち、ボールミルポット（株式会社テラオカ製；型番No. 90／内寸；直径80mm、高さ75mm、外寸；直径90mm、高さ110mm）に吸水性樹脂15.0g及び円柱状磁製ボール（径13mm、長さ13mm）400gを入れた後、60Hzで2時間稼働させることで、目開き45 μm のJIS標準篩を通過する（粒子径が45 μm 未満の）吸水性樹脂を得た。当該粒子径が45 μm 未満の吸水性樹脂6.0gに関して、上記「(o-1) 見かけ密度」と同様に

180℃にて3時間以上乾燥させた後、乾式密度を測定した。そして、得られた測定値を本発明における「真密度」とした。

[0243] (o-3) 内部気泡率

上述した「(o-1) 見かけ密度」に記載した方法で測定した見かけ密度（これを ρ_1 [g/cm³] とする）、及び上述した「(o-2) 真密度」に記載した方法で測定した真密度（これを ρ_2 [g/cm³] とする）を用いて、下記式で内部気泡率を定義した。

$$\text{内部気泡率} [\%] = \{ (\text{真密度} [\text{g/cm}^3] - \text{見かけ密度} [\text{g/cm}^3]) / \text{真密度} [\text{g/cm}^3] \} \times 100.$$

[0244] (製造例)

以下の製造例において、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末の製造装置として、重合工程、ゲル粉碎工程、乾燥工程、粉碎工程、分級工程、表面架橋工程、冷却工程、整粒工程、及び各工程間を連結する輸送工程から構成される連続製造装置を用意した。該連続製造装置の生産能力は3500 [kg/hr] であり、上記工程はそれぞれ1系列又は2系列以上であってもよい。2系列以上の場合、生産能力は各系列の合計量で示す。該連続製造装置を用いて、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末を連続的に製造する。

[0245] [製造例1]

アクリル酸300質量部、48質量%水酸化ナトリウム水溶液100質量部、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均n数；9）0.94質量部、0.1質量%ジエチレントリアミン5酢酸3ナトリウム水溶液16.4質量部、及び脱イオン水314.3質量部からなる単量体水溶液（1）を作製した。

[0246] 次に、38℃に調温した上記単量体水溶液（1）を定量ポンプで連続供給した後、更に48質量%水酸化ナトリウム水溶液150.6質量部を連続的にラインミキシングした。なお、このとき、中和熱によって単量体水溶液（1）の液温は80℃まで上昇した。

[0247] 更に、4質量%過硫酸ナトリウム水溶液14.6質量部を連続的にライン

ミキシングした後、両端に堰を備えた平面状の重合ベルトを有する連続重合機に、厚さが10mmとなるように連続的に供給した。その後、重合（重合時間；3分間）が連続的に行われ、帯状の含水ゲル（1）を得た。得られた帯状の含水ゲル（1）を重合ベルトの進行方向に対して幅方向に、切断長が300mmとなるように等間隔に連続して切断することで、含水ゲル（1）を得た。含水ゲル（1）は、CRC33.5g/g、樹脂固形分49.5質量%であった。

[0248] [製造例2]

アクリル酸300質量部、48質量%水酸化ナトリウム水溶液100質量部、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均n数；9）0.61質量部、1.0質量%エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）5ナトリウム水溶液6.5質量部、及び脱イオン水346.1質量部からなる単量体水溶液（2）を作製した。

[0249] 次に、40℃に調温した上記単量体水溶液（2）を定量ポンプで連続供給した後、更に48質量%水酸化ナトリウム水溶液150.6質量部を連続的にラインミキシングした。なお、このとき、中和熱によって単量体水溶液（2）の液温は81℃まで上昇した。

[0250] 更に、4質量%過硫酸ナトリウム水溶液14.6質量部を連続的にラインミキシングした後、両端に堰を備えた平面状の重合ベルトを有する連続重合機に、厚さが10mmとなるように連続的に供給した。その後、重合（重合時間；3分間）が連続的に行われ、帯状の含水ゲル（2）を得た。得られた帯状の含水ゲル（2）を重合ベルトの進行方向に対して幅方向に、切断長が300mmとなるように等間隔に連続して切断することで、含水ゲル（2）を得た。含水ゲル（2）は、CRC36.0g/g、樹脂固形分48.1質量%であった。

[0251] [製造例3]

アクリル酸300質量部、48質量%水酸化ナトリウム水溶液100質量部、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均n数；9）1.46質量

部、0.1質量%ジエチレントリアミン5酢酸3ナトリウム水溶液16.4質量部、及び脱イオン水361質量部からなる単量体水溶液(3)を作製した。

[0252] 次に、42℃に調温した上記単量体水溶液(3)を定量ポンプで連続供給した後、更に48質量%水酸化ナトリウム水溶液150.6質量部を連続的にラインミキシングした。なお、このとき、中和熱によって単量体水溶液(3)の液温は81℃まで上昇した。

[0253] 更に、4質量%過硫酸ナトリウム水溶液14.6質量部を連続的にラインミキシングした後、両端に堰を備えた平面状の重合ベルトを有する連続重合機に、厚さが10mmとなるように連続的に供給した。その後、重合(重合時間;3分間)が連続的に行われ、帯状の含水ゲル(3)を得た。得られた帯状の含水ゲル(3)を重合ベルトの進行方向に対して幅方向に、切断長が300mmとなるように等間隔に連続して切断することで、含水ゲル(3)を得た。含水ゲル(3)は、CRC33.3g/g、樹脂固形分47.1質量%であった。

[0254] [比較製造例1]

アクリル酸300質量部、48質量%水酸化ナトリウム水溶液100質量部、ポリエチレングリコールジアクリレート(平均n数;9)0.59質量部、0.1質量%ジエチレントリアミン5酢酸3ナトリウム水溶液16.4質量部、及び脱イオン水238.1質量部からなる単量体水溶液(1)を作製した。

[0255] 次に、38℃に調温した上記単量体水溶液(1)を定量ポンプで連続供給した後、更に48質量%水酸化ナトリウム水溶液149.3質量部を連続的にラインミキシングした。なお、このとき、中和熱によって単量体水溶液(1)の液温は82℃まで上昇した。

[0256] 更に、4質量%過硫酸ナトリウム水溶液12.5質量部を連続的にラインミキシングした後、両端に堰を備えた平面状の重合ベルトを有する連続重合機に、厚さが10mmとなるように連続的に供給した。その後、重合(重合

時間；3分間）が連続的に行われ、帯状の含水ゲル（4）を得た。得られた帯状の含水ゲル（4）を重合ベルトの進行方向に対して幅方向に、切断長が300mmとなるように等間隔に連続して切断することで、含水ゲル（4）を得た。含水ゲル（4）は、CRC34.5g/g、樹脂固形分52.1質量%であった。

[0257] [実施例1]

 (ゲル粉砕)

上記製造例1で得られた含水ゲル（1）を、スクリー押出機に供給しゲル粉砕した。該スクリー押出機としては、先端部に直径100mm、孔径9.5mm、孔数40個、開孔率36.1%、厚さ10mmの多孔板が備えられた、スクリー軸の外径が86mmのミートチョッパーを使用した。該ミートチョッパーのスクリー軸回転数を130rpmとした状態で、含水ゲル（1）を4640[g/min]、同時に、水蒸気を83[g/min]でそれぞれ供給した。このときのゲル粉砕エネルギー（GGE）は26.9[J/g]、GGE（2）は13.6[J/g]であった。なお、ゲル粉砕前の含水ゲル（1）の温度は80℃であり、ゲル粉砕後の粉砕ゲル、即ち粒子状含水ゲル（1）の温度は85℃に上昇していた。

[0258] 上記ゲル粉砕工程で得られた粒子状含水ゲル（1）は、樹脂固形分49.1質量%、質量平均粒子径（D50）994μm、粒度分布の対数標準偏差（σ_g）1.01であった。

[0259] (乾燥)

次に、上記粒子状含水ゲル（1）をゲル粉砕終了後1分以内に通気板上に散布（このときの粒子状含水ゲル（1）の温度は80℃）し、185℃で30分間乾燥を行い、乾燥重合体（1）を得た。熱風の平均風速は通気ベルトの進行方向に対して垂直方向に1.0[m/s]であった。なお、熱風の風速は、日本カノマックス株式会社製定温度熱式風速計アネモマスター 6162で測定した。

[0260] (粉砕・分級)

次いで、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体（１）全量を３段ロールミルに供給して粉砕（粉砕工程）し、その後更に、目開き $425\mu\text{m}$ 及び $300\mu\text{m}$ のＪＩＳ標準篩で分級することで、不定形破砕状の吸水性樹脂粒子（１）を得た。吸水性樹脂粒子（１）のＣＲＣは、 39.7g/g であった。

[0261] （表面処理・添加剤添加）

次に、上記吸水性樹脂粒子（１） 100 質量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.025 質量部、エチレンカーボネート 0.4 質量部、プロピレングリコール 0.6 質量部、及び脱イオン水 3.0 質量部からなる（共有結合性）表面架橋剤溶液を均一に混合し、 190°C で 45 分間程度、得られる吸水性樹脂粉末（１）のＣＲＣが 33g/g となるように加熱処理した。その後、冷却を行い、上記ペイントシェーカーテストを実施し、製造プロセス相当のダメージを付与した後に、吸水性樹脂粉末 100 質量部に対して、水 1 質量部、ジエチレントリアミン 5 酢酸 3 ナトリウム 0.01 質量部からなる水溶液を均一に混合した。 60°C で 1 時間乾燥した後、目開き $425\mu\text{m}$ のＪＩＳ標準篩を通過させ、二酸化ケイ素（商品名：アエロジル 200 、日本アエロジル製） 0.4 質量部を均一に添加した。こうして、粒子状吸水剤（１）を得た。粒子状吸水剤（１）の諸物性を表１に示す。

[0262] [実施例２]

実施例１と同様の操作を、上記製造例２で得られた含水ゲル（２）を用いて行った。こうして、粒子状吸水剤（２）を得た。粒子状吸水剤（２）の諸物性を表１に示す。

[0263] [実施例３]

（ゲル粉砕）

上記製造例３で得られた含水ゲル（３）を、スクリー押出機に供給しゲル粉砕した。該スクリー押出機としては、先端部に直径 100mm 、孔径 6.4mm 、孔数 83 個、開孔率 41.4% 、厚さ 10mm の多孔板が備えられた、スクリー軸の外径が 86mm のミートチョッパーを使用した。該

ミートチョッパーのスクリー軸回転数を130rpmとした状態で、含水ゲル(3)を4640[g/min]、同時に、水蒸気を83[g/min]でそれぞれ供給した。このときのゲル粉砕エネルギー(GGE)は29.5[J/g]、GGE(2)は15.7[J/g]であった。なお、ゲル粉砕前の含水ゲル(3)の温度は80℃であり、ゲル粉砕後の粉砕ゲル、即ち粒子状含水ゲル(3)の温度は86℃に上昇していた。

[0264] 上記ゲル粉砕工程で得られた粒子状含水ゲル(3)は、樹脂固形分46.5質量%、質量平均粒子径(D50)360μm、粒度分布の対数標準偏差(σ_g)0.99であった。

[0265] (乾燥)

次に、上記粒子状含水ゲル(3)をゲル粉砕終了後1分以内に通気板上に散布(このときの粒子状含水ゲル(3)の温度は80℃)し、185℃で30分間乾燥を行い、乾燥重合体(3)を得た。熱風の平均風速は通気ベルトの進行方向に対して垂直方向に1.0[m/s]であった。なお、熱風の風速は、日本カノマックス株式会社製定温度熱式風速計アネモマスター 6162で測定した。

[0266] (粉砕・分級)

次いで、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体(3)全量を3段ロールミルに供給して粉砕(粉砕工程)し、その後更に、目開き425μm及び300μmのJIS標準篩で分級することで、不定形破砕状の吸水性樹脂粒子(3)を得た。吸水性樹脂粒子(2)のCRCは、39.2g/gであった。

[0267] (表面処理・添加剤添加)

次に、上記吸水性樹脂粒子(3)100質量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.025質量部、エチレンカーボネート0.4質量部、プロピレングリコール0.6質量部、及び脱イオン水3.0質量部からなる(共有結合性)表面架橋剤溶液を均一に混合し、190℃で35分間程度、得られる吸水性樹脂粉末(3)のCRCが34g/gとなるように加熱処理した。その後、冷却を行い、上記ペイントシェーカーテストを実施

し、製造プロセス相当のダメージを付与した後に、吸水性樹脂粉末 100 質量部に対して、水 1 質量部、ジエチレントリアミン 5 酢酸 3 ナトリウム 0.01 質量部からなる水溶液を均一に混合した。60℃で 1 時間乾燥した後、目開き 425 μm の JIS 標準篩を通過させ、二酸化ケイ素（商品名：アエロジル 200、日本アエロジル製）0.4 質量部を均一に添加した。こうして、粒子状吸水剤（3）を得た。粒子状吸水剤（3）の諸物性を表 1 に示す。

[0268] [実施例 4]

実施例 1 で得られた吸水性樹脂粒子（1）100 質量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.030 質量部、プロピレングリコール 1.0 質量部及び脱イオン水 3.0 質量部からなる表面架橋剤溶液を均一に混合し、100℃で 45 分間、加熱処理した。その後、冷却を行い、上記ペイントシェーカーテストを実施し、製造プロセス相当のダメージを付与した後に、吸水性樹脂粒子（1）100 質量部に対して、水 1 質量部、及びジエチレントリアミン 5 酢酸 3 ナトリウム 0.01 質量部からなる水溶液を均一に混合した。60℃で 1 時間乾燥した後、目開き 425 μm の JIS 標準篩を通過させ、二酸化ケイ素（商品名：アエロジル 200、日本アエロジル製）0.4 質量部を均一に添加した。こうして、粒子状吸水剤（4）を得た。粒子状吸水剤（4）の諸物性を表 1 に示す。

[0269] [実施例 5]

実施例 1 で得られた吸水性樹脂粒子（1）100 質量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル 0.045 質量部、プロピレングリコール 1.0 質量部及び脱イオン水 3.0 質量部からなる表面架橋剤溶液を均一に混合し、100℃で 45 分間、加熱処理した。その後、冷却を行い、上記ペイントシェーカーテストを実施し、製造プロセス相当のダメージを付与した後に、吸水性樹脂粒子（1）100 質量部に対して、水 1 質量部、及びジエチレントリアミン 5 酢酸 3 ナトリウム 0.01 質量部からなる水溶液を均一に混合した。60℃で 1 時間乾燥した後、目開き 425 μm の JIS 標準

篩を通過させ、二酸化ケイ素（商品名：アエロジル 200、日本アエロジル製）0.4 質量部を均一に添加した。こうして、粒子状吸水剤（5）を得た。粒子状吸水剤（5）の諸物性を表 1 に示す。

[0270] [比較例 1]

（ゲル粉碎）

上記比較製造例 1 で得られた比較含水ゲル（1）を、スクリー押出機に供給しゲル粉碎した。該スクリー押出機としては、先端部に直径 100 mm、孔径 16 mm、孔数 16 個、開孔率 49.4%、厚さ 10 mm の多孔板が備えられた、スクリー軸の外径が 86 mm のミートチョッパーを使用した。該ミートチョッパーのスクリー軸回転数を 100 rpm とした状態で、比較含水ゲル（1）を 4640 [g/min]、同時に、水蒸気を 83 [g/min] でそれぞれ供給した。このときのゲル粉碎エネルギー（GGE）は 15.8 [J/g]、GGE（2）は 4.8 [J/g] であった。なお、ゲル粉碎前の比較含水ゲル（1）の温度は 80℃であり、ゲル粉碎後の粉碎ゲル、即ち比較粒子状含水ゲル（1）の温度は 81℃に上昇していた。

[0271] 上記ゲル粉碎工程で得られた比較粒子状含水ゲル（1）は、樹脂固形分 51.5 質量%、質量平均粒子径（D50）2086 μ m、粒度分布の対数標準偏差（ σ_g ）3.79 であった。

[0272] （乾燥）

次に、上記比較粒子状含水ゲル（1）をゲル粉碎終了後 1 分以内に通気板上に散布（このときの比較粒子状含水ゲル（1）の温度は 80℃）し、185℃で 30 分間乾燥を行い、乾燥重合体（4）を得た。熱風の平均風速は通気ベルトの進行方向に対して垂直方向に 1.0 [m/s] であった。なお、熱風の風速は、日本カノマックス株式会社製定温度熱式風速計アネモマスター 6162 で測定した。

[0273] （粉碎・分級）

次いで、上記乾燥工程で得られた比較乾燥重合体（1）全量を 3 段ロールミルに供給して粉碎（粉碎工程）し、その後更に、目開き 850 μ m 及び 1

50 μm のJIS標準篩で分級することで、不定形破碎状の比較吸水性樹脂粒子(1)を得た。比較吸水性樹脂粒子(1)のCRCは、45.1 g/gであった。

[0274] (表面処理・添加剤添加)

次に、上記比較吸水性樹脂粒子(1)100質量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル0.025質量部、エチレンカーボネート0.4質量部、プロピレングリコール0.6質量部、及び脱イオン水3.0質量部からなる(共有結合性)表面架橋剤溶液を均一に混合し、190℃で35分間程度、得られる比較吸水性樹脂粉末(1)のCRCが34 g/gとなるように加熱処理した。その後、冷却を行い、上記ペイントシェーカーテストを実施し、製造プロセス相当のダメージを付与した後に、比較吸水性樹脂粉末100質量部に対して、水1質量部、ジエチレントリアミン5酢酸3ナトリウム0.01質量部からなる水溶液を均一に混合した。60℃で1時間乾燥した後、目開き850 μm のJIS標準篩を通過させ、二酸化ケイ素(商品名:アエロジル200、日本アエロジル製)0.3質量部を均一に添加した。こうして、比較粒子状吸水剤(1)を得た。比較粒子状吸水剤(1)の諸物性を表1に示す。

[0275] [測定方法の実施例1]

本発明の粒子状吸水剤の物性測定方法による吸収速度(吸収時間)及び戻り量の測定の実施例を、図1～図3を参照しながら、以下に示す。本発明に係る例のみに限定されるものではなく、明細書の記載に従って適宜変更することが可能である。

[0276] 図3に示すように、縦8.1 cm、横24.0 cmの開口部を有する高さ3 cm(図1を参照)の樹脂製の測定容器51の底面に、ビニールテープ57(日東電工社製、日東ビニールテープNo. 21-100TM、0.2 mm×100 mm×20 m、透明)を、皺が生じないように貼った。粒子状吸水剤56(3.84 g)をビニールテープ57の上に均一に散布した。次に、その上に縦8 cm、横24 cmに切断した不織布55(目付量18 g/m²

のспанボンド不織布)を載せた。

[0277] ここで、8 cm角に切った厚さ0.3 mmの上記спанボンド不織布を10枚重ね合わせて四隅をクリップで留め、23℃の0.9質量%塩化ナトリウム水溶液に1分間浸漬し、その後、2分間水切りを行ったときの質量の増分から、спанボンド不織布一枚の単位面積当たりの吸水量 $[g/m^2]$ を求めたところ、213 $[g/m^2]$ であった。API及びnAPIを算出する本測定方法においては、一枚の単位面積当たりの吸水量が190～230 $[g/m^2]$ 、かつ目付量が17.5～18.5 g/m^2 であって、厚さ0.25～0.35 mmのспанボンド不織布を用いることとする。

[0278] そして、不織布55の中心部に、内径2.0 cm、高さ7 cmの円筒形の液注入口54を着脱可能に備えた縦8.0 cm×横7.0 cm(図2を参照)の平板52を、測定容器51の中央と液注入口54が一致するように載せた。更にその上に、荷重が1.0 kPaとなるように、重さを調整した重り53を載せた(全体に均等に圧がかかるように重り53を載せた)。

[0279] この状態で液注入口54から、液1 Lに対して20 mgの青色1号で着色した0.90質量%塩化ナトリウム水溶液(液温37℃)を40 ml投入(液投入の流速は8 ml/sec)した(1回目)。液を投入してから、液注入口54から液がなくなるまでの時間を t_1 (秒)とした。液が取り込まれたことを確認した後、速やかに平板52を取り除いた。1回目の液投入開始から10分間経過後、再び1回目と同様の荷重となるように重りを載せた上記平板52を、1回目と同様に載せ、2回目の液投入を行った。液量は1回目と同量とした。なお、1回目の液を投入してから10分間経過しても液注入口54から液がなくなる場合は、液注入口54から液がなくなるまで待ち、その後、速やかに2回目の液投入を行った。液を投入してから、液注入口54から液がなくなるまでの時間を t_2 (秒)とした。その後、同様の操作を行い、3回目の液を投入してから、液が液注入口54からなくなるまでの時間を t_3 (秒)とした。液が取り込まれたことを確認した後、速やかに液注入口54を取り除いた。3回目の液投入開始から10分間経過後、質量を

予め測定した濾紙（ADVANTEC社製、型式No. 2、100×100 mmの濾紙を縦8.0 cm×横7.0 cmのサイズにカットして使用した。濾紙のサイズは適宜変更することが可能である）30枚を不織布55の中央部に載せ、更に上から4.8 kPaの荷重となる重りを載せて10秒間保持した。なお、液を投入してから10分間経過しても液注入口54から液がなくならない場合は、液注入口54から液がなくなるまで待ち、その後、速やかに上記操作を行った。10秒間経過後、重り53を除去し、濾紙の質量増分から、戻り量（g）を測定した。

[0280] （吸収性能指数API ; Absorbent Performance Index）

上記測定方法で得られた吸収時間（t1, t2, t3）及び、戻り量を用いて、以下の式で吸収性能指数（API）を求めた。

t1 : 吸収時間1回目 [sec]

t2 : 吸収時間2回目 [sec]

t3 : 吸収時間3回目 [sec]

吸収性能指数（API） = $t1 \times t2 \times t3 \times \text{戻り量 [g]} / 1000 =$
 $\text{吸収時間1回目 [sec]} \times \text{吸収時間2回目 [sec]} \times \text{吸収時間3回目 [sec]}$
 $\times \text{戻り量 [g]} / 1000$

（新吸収性能指数API ; New Absorbent Performance Index）

上記測定方法で得られた吸収時間（t2, t3）及び、戻り量を用いて、以下の式で吸収性能指数（API）を求めた。

t2 : 吸収時間2回目 [sec]

t3 : 吸収時間3回目 [sec]

新吸収性能指数（nAPI） = $t2 \times t3 \times \text{戻り量 [g]} / 10 =$ 吸収時間2回目 [sec] × 吸収時間3回目 [sec] × 戻り量 [g] / 10。

[0281] 吸収性能指数（API）及び新吸収性能指数（nAPI）は、吸収時間や戻り量で表される、総合的な粒子状吸水剤の吸収性能であり、この値が小さい程性能が良い。吸収性能指数（API）は好ましくは150以下であり、より好ましくは125以下であり、更に好ましくは100以下であり、特に

好ましくは75以下であり、最も好ましくは50以下である。新吸収性能指数（nAPI）は好ましくは240以下であり、より好ましくは190以下であり、更に好ましくは150以下であり、特に好ましくは130以下であり、最も好ましくは110以下である。新吸収性能指数（nAPI）を測定することにより、粒子状吸水剤の吸収性能をより正確に評価することができる。

[0282] 上記方法で粒子状吸水剤（1）～（5）、比較粒子状吸水剤（1）を測定した結果を表2に示す。

[表1]

	CRC [g/g]	DAP10min [g/g]	GPR [g/min]	粉塵中に含まれる 吸水性樹脂の量 [ppm]	表面張力 [mN/m]	DRC指数
粒子状吸水剤 (1)	33	21	270	190	72	14.3
粒子状吸水剤 (2)	38	14	51	190	72	14.9
粒子状吸水剤 (3)	34	23	200	195	72	9.3
粒子状吸水剤 (4)	32	20	260	180	72	14.5
粒子状吸水剤 (5)	30	22	350	180	72	14.9
比較粒子状吸水剤 (1)	34	23	116	190	72	43.9

[0283]

[表2]

	吸収速度 (吸収時間)			戻り量 [g]	吸収性能指数 (API)	新吸収性能指数 (nAPI)	内部気泡率 [%]
	1回目 t1 [sec]	2回目 t2 [sec]	3回目 t3 [sec]				
粒子状吸水剤 (1)	44	24	17	2.5	45	102	1.8
粒子状吸水剤 (2)	65	38	34	1.1	92	142	1.8
粒子状吸水剤 (3)	40	20	16	3.2	41	102	1.8
粒子状吸水剤 (4)	43	23	17	2.7	45	106	1.7
粒子状吸水剤 (5)	47	21	16	3.7	58	124	1.7
比較粒子状吸水剤 (1)	60	37	33	2.3	168	281	1.9

[吸収体の実施例1]

実施例1で得られた粒子状吸水剤(1) 35g、及び木材粉碎パルプ15gを、ミキサーを用いて乾式混合した後、得られた混合物を400メッシュ(目開き38 μ m)のワイヤースクリーン上に広げ、バッチ型空気抄造装置を用いてウェブ状(シート状)に空気抄造した。その後、抄造した混合物

を長方形（大きさ：90 mm×330 mm）に切り出して成形した。次いで、該成形した混合物を圧力196.14 kPa（2 [kgf/cm²]）で1分間プレスすることで、子供用紙オムツサイズの吸収体（1）を作製した。

[0284] 作製した吸収体（1）における粒子状吸水剤の含有量は5.9 gであり、パルプ含有量は2.5 gであり、コア中の粒子状吸水剤の濃度は約70%であり、粒子状吸水剤の坪量は約199 [g/m²]であった。次いで、マミーポコパンツたっぷり吸収Mサイズ（2018年7月にアカチャンホンポ姫路広畑店にて購入。パッケージ上面に記載の番号201803053153）の吸収体である、パルプと吸水性樹脂との混合物を取り出して、ティッシュペーパーで包んだ上記吸収体（1）と入れ替えた。こうして、パンツタイプの吸収性物品（1）を作製した。

[0285] 次に、乳児の人形（株式会社高研製、乳児看護実習モデルLM052、身長；約66 cm、体重；約8 kg、材質；シリコーンゴム）に、上記吸収性物品（1）を装着した。また、尿に相当する液として、水溶液1 L当たり20 mgの青色1号で着色した、0.90質量%塩化ナトリウム水溶液を準備した。そして、平板の上に人形をうつ伏せにした状態で、人形の排尿部に設置された吸液チューブから、上記塩化ナトリウム水溶液（液温37℃）60 mlを10分間隔で3回投入して、吸収体（1）に吸収させた。

[0286] 上記塩化ナトリウム水溶液を投入後、人形から吸収性物品（1）を取り外し、吸収体（1）の状態を確認した。吸収体（1）の状態は、吸収体（1）中での塩化ナトリウム水溶液の拡散性、及び排尿部に対応する部位のドライ性（Re-Wetの状態）の二点に関して評価した。各評価は、以下の5段階で行い、両評価の値を掛け合わせて総合評価（最高25～最低1）とした。その結果を表3に示す。

5：非常に良い

4：良い

3：普通

2：悪い

1：非常に悪い。

[0287] [吸収体の実施例 2～5、及び比較例 1]

吸収体の実施例 1 と同様の操作を、粒子状吸水剤 (2)～(5)、及び比較粒子状吸水剤 (1) を用いてそれぞれ行い、塩化ナトリウム水溶液を投入後の吸収体 (1) の状態を確認した。その結果を表 3 に示す。

[0288] [表3]

	使用した粒子状吸水剤	拡散性評価	ドライ性評価	総合評価
吸収性物品 (1)	粒子状吸水剤 (1)	5	4	20
吸収性物品 (2)	粒子状吸水剤 (2)	3	5	15
吸収性物品 (3)	粒子状吸水剤 (3)	5	4	20
吸収性物品 (4)	粒子状吸水剤 (4)	5	4	20
吸収性物品 (5)	粒子状吸水剤 (5)	5	3	15
比較吸収性物品 (1)	比較粒子状吸水剤 (1)	3	4	12

表 2, 3 の結果から明らかなように、吸収性能指数 (API) 及び新吸収性能指数 (nAPI) に優れた本発明に係る粒子状吸水剤を用いて作製した吸収体は、塩化ナトリウム水溶液を複数回吸収させても、拡散性及びドライ性のバランスがよく、高評価であった。つまり、表 2, 3 の結果から、粒子

状吸水剤の物性である吸収性能指数（A P I）及び新吸収性能指数（n A P I）と、吸収体の物性である拡散性及びドライ性との相関関係があることが分かった。これにより、吸収体の物性を評価することによって、粒子状吸水剤の物性を評価することができることが分かった。

産業上の利用可能性

[0289] 本発明により、粒子状吸水剤に必要とされる物性を、従来の測定方法よりも簡便に測定することができる。また、従来無かった吸水倍率、通液性、低粉塵のバランスに優れ、吸収体で優れた性能を発揮する粒子状吸水剤を提供できる。また本発明は、使い捨てオムツ、生理用ナプキン等の吸収体やそれを用いた吸収性物品、更には、ペット用シート、止水材等種々の分野において利用されることが可能である。

符号の説明

- [0290]
- 1 天秤
 - 2 容器
 - 2 a 開口部
 - 2 b 開口部
 - 3 外気吸入パイプ
 - 4 導管
 - 5 測定部
 - 6 ガラスフィルター
 - 7 濾紙
 - 8 シート
 - 9 支持円筒
 - 10 金網
 - 11 重り
 - 12 0.90質量%塩化ナトリウム水溶液
 - 20 プラスチックの支持円筒
 - 21 ステンレス製400メッシュの金網

- 2 2 膨潤ゲル
- 2 3 ペトリ皿
- 2 4 ガラスフィルター
- 2 5 濾紙
- 2 6 0. 9 0 質量%塩化ナトリウム水溶液
- 3 1 タンク
- 3 2 ガラス管
- 3 3 0. 9 0 質量%塩化ナトリウム水溶液
- 3 4 コック付きL字管
- 3 5 コック
- 4 0 容器
- 4 1 セル
- 4 2 ステンレス製金網（目開き 3 8 μ m）
- 4 3 ステンレス製金網
- 4 4 膨潤ゲル
- 4 5 ステンレス製金網（目開き 3 8 μ m）
- 4 6 ピストン
- 4 7 穴
- 4 8 捕集容器
- 4 9 上皿天秤
- 5 1 測定容器
- 5 2 平板
- 5 3 重り
- 5 4 液注入口
- 5 5 不織布
- 5 6 粒子状吸水剤
- 5 7 ビニールテープ

請求の範囲

- [請求項1] 粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法であって、
底面が枠で囲まれた測定容器の底面に粒子状吸水剤の一部又は全部が固定された状態で、底面的一部分を平板によって加圧し、該平板に設置された注入口から水溶液を投入し、該投入された水溶液が該粒子状吸水剤に吸収されるまでの時間を測定する、粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法。
- [請求項2] 粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法であって、
底面が枠で囲まれた測定容器の底面に粒子状吸水剤の一部又は全部が固定された状態で、底面的一部分を平板によって加圧し、該平板に設置された注入口から水溶液を投入し、該投入された水溶液を該粒子状吸水剤に吸収させ、
上記水溶液の投入後、所定時間の経過後に、上記平板を除去し、該水溶液を吸収できる部材を上記粒子状吸水剤の上部に配置し、所定時間加圧し、該部材に吸収された水溶液の質量を測定することで、粒子状吸水剤からの液の戻り量を測定する、粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法。
- [請求項3] 上記底面が枠で囲まれた測定容器の上部から見たアスペクト比（縦横比）が1 : 1.5 ~ 1 : 10である、請求項1又は2に記載の測定方法。
- [請求項4] 上記粒子状吸水剤が測定容器の底面に均一に散布されている、請求項1 ~ 3の何れか1項に記載の測定方法。
- [請求項5] 上記粒子状吸水剤の散布量が測定容器の底面の面積に対して50 ~ 1000 g / m²である、請求項1 ~ 4の何れか1項に記載の測定方法。
- [請求項6] 上記水溶液の投入時の加圧条件（荷重）が0.2 ~ 10.0 kPaである、請求項1 ~ 5の何れか1項に記載の測定方法。
- [請求項7] 上記平板によって加圧される部分の面積が測定容器の底面積の10

～90%である、請求項1～6の何れか1項に記載の測定方法。

[請求項8] 上記水溶液の投入が複数回行われる、請求項1～7の何れか1項に記載の測定方法。

[請求項9] 上記投入される水溶液の合計量が粒子状吸水剤1gに対して10～60mlである、請求項1～8の何れか1項に記載の測定方法。

[請求項10] 上記平板と粒子状吸水剤との間に、水溶液が通過でき、粒子状吸水剤が通過できない大きさの空隙を有するシートが配置される、請求項1～9の何れか1項に記載の測定方法。

[請求項11] 下記(1)～(2)の物性を有している、粒子状吸水剤；

(1) 遠心分離機保持容量(CRC)が30～50g/g、

(2) 以下の式で表される吸収性能指数(API)が150以下。

吸収性能指数(API) = 吸収時間1回目[sec] × 吸収時間2回目[sec] × 吸収時間3回目[sec] × 戻り量[g] / 1000。

[請求項12] 上記吸収性能指数(API)が100以下である、請求項11に記載の粒子状吸水剤。

[請求項13] 下記(1)～(2)の物性を有している、粒子状吸水剤；

(1) 遠心分離機保持容量(CRC)が30～50g/g、

(2) 以下の式で表される新吸収性能指数(nAPI)が240以下。

新吸収性能指数(nAPI) = 吸収時間2回目[sec] × 吸収時間3回目[sec] × 戻り量[g] / 10。

[請求項14] 上記新吸収性能指数(nAPI)が190以下である、請求項13に記載の粒子状吸水剤。

[請求項15] 更に下記(3)～(5)の物性を有している、請求項11～14の何れか1項に記載の粒子状吸水剤；

(3) 加圧下拡散吸水倍率の10分値(DAP10min)が12.0g/g以上、

(4) ゲル透過速度(GPR)が25g/min以上、

(5) 粉塵中に含まれる吸水性樹脂の量が粒子状吸水剤全量に対して300ppm以下。

[請求項16] 上記粒子状吸水剤の表面張力が65mN/m以上である、請求項11～15の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

[請求項17] 下記式1で定義されるDRC指数が43以下である、請求項11～16の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

$$\text{DRC指数} = (49 - \text{DRC5min}) / (\text{D50} / 1000)$$

…式1

[請求項18] 上記DRC指数が30以下である、請求項17に記載の粒子状吸水剤。

[請求項19] 上記DRC指数が20以下である、請求項17に記載の粒子状吸水剤。

[請求項20] 粒子形状が不定形破碎状である、請求項11～19の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

[請求項21] 吸湿流動性(B.R.)が50質量%以下である、請求項11～20の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

[請求項22] 劣化可溶分が30質量%以下である、請求項11～21の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

[請求項23] 加圧下吸水倍率(AAP)が18g/g以上である、請求項11～22の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

[請求項24] 加圧下吸水倍率(AAP)が26g/g以上である、請求項11～22の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

[請求項25] 下記式で定義される内部気泡率が0.5～2.5%である、請求項11～24の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

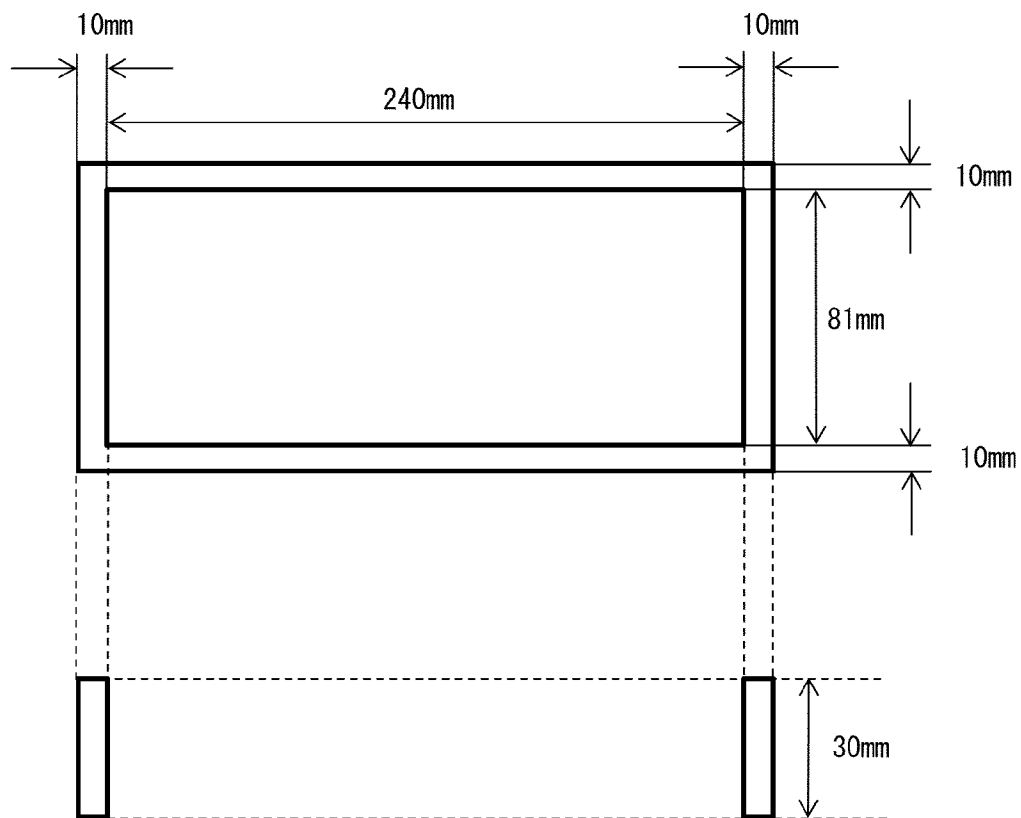
$$\text{内部気泡率} [\%] = \{ (\text{真密度} [\text{g}/\text{cm}^3] - \text{見かけ密度} [\text{g}/\text{cm}^3]) / \text{真密度} [\text{g}/\text{cm}^3] \} \times 100$$

[請求項26] かさ比重が0.57～0.75[g/cm³]である、請求項11～25の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。

- [請求項27] 加圧下拡散吸水倍率の10分値（DAP10min）が18.0g／g以上である、請求項11～26の何れか1項に記載の粒子状吸水剤。
- [請求項28] 請求項11～27の何れか1項に記載の粒子状吸水剤を含む、吸収体。
- [請求項29] 請求項28に記載の吸収体を含む、吸収性物品。

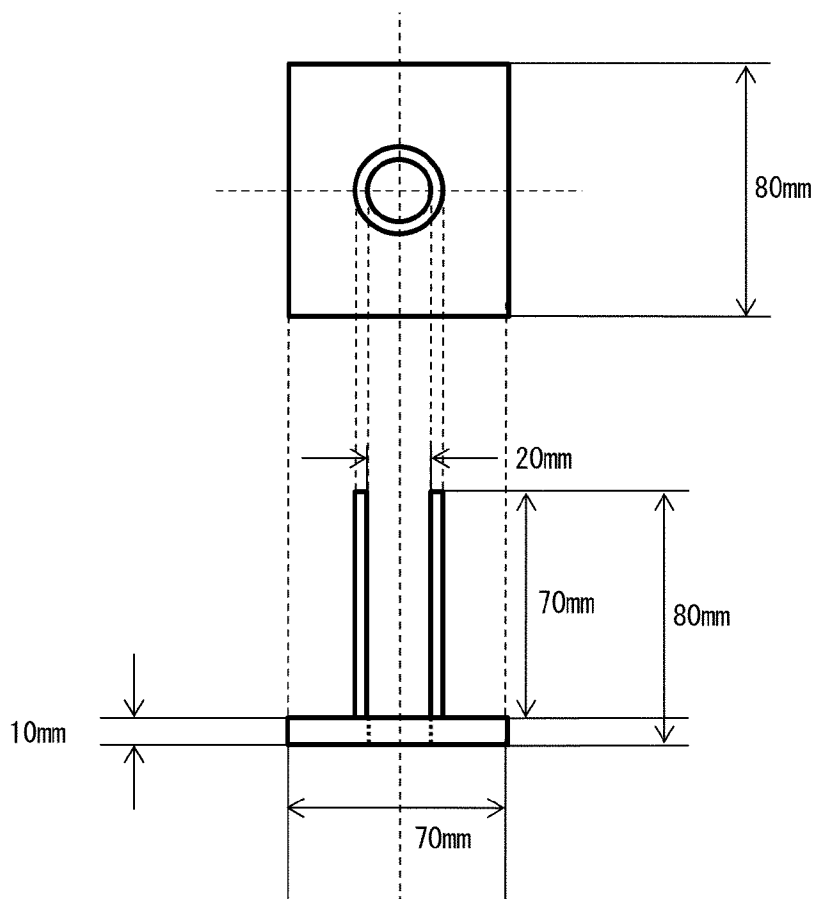
[図1]

図 1



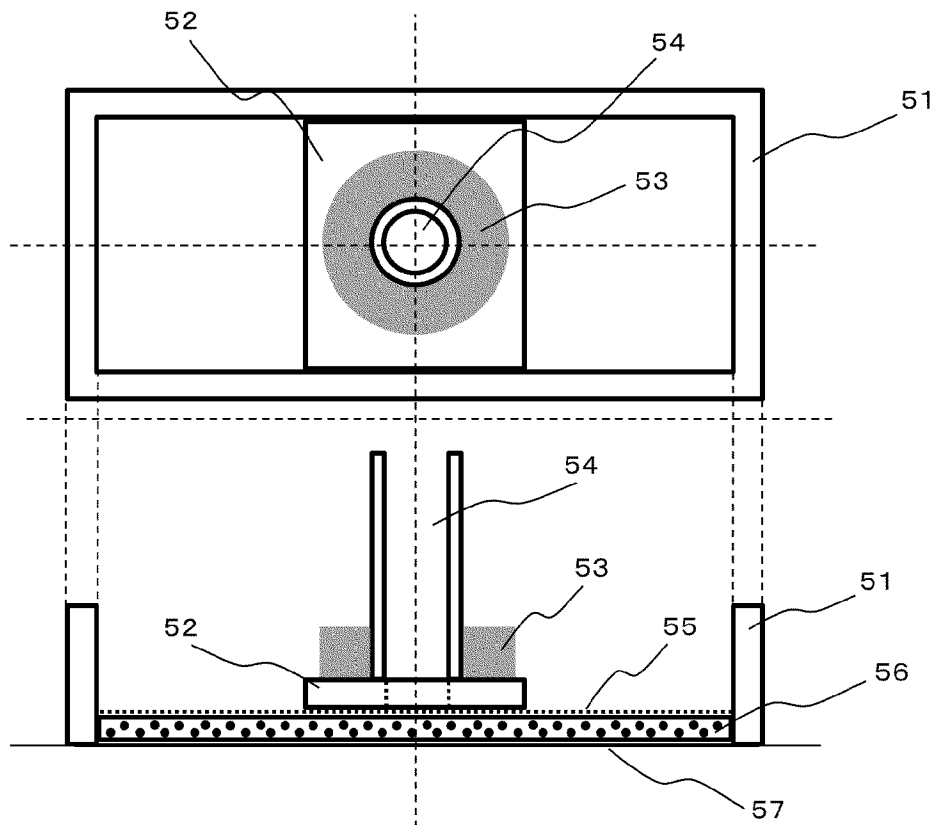
[図2]

図 2



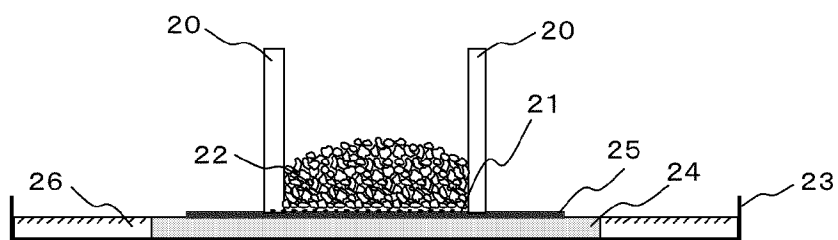
[図3]

図 3



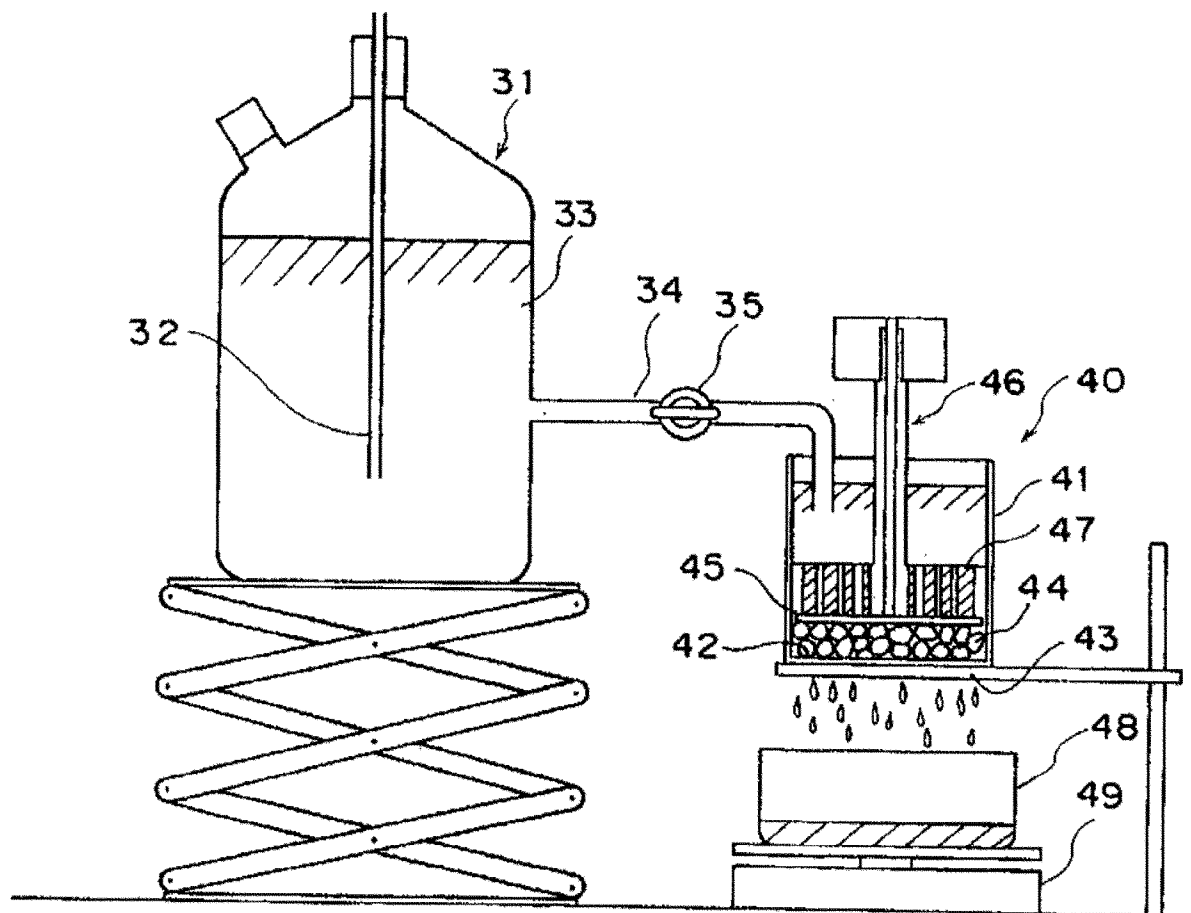
[図4]

図 4



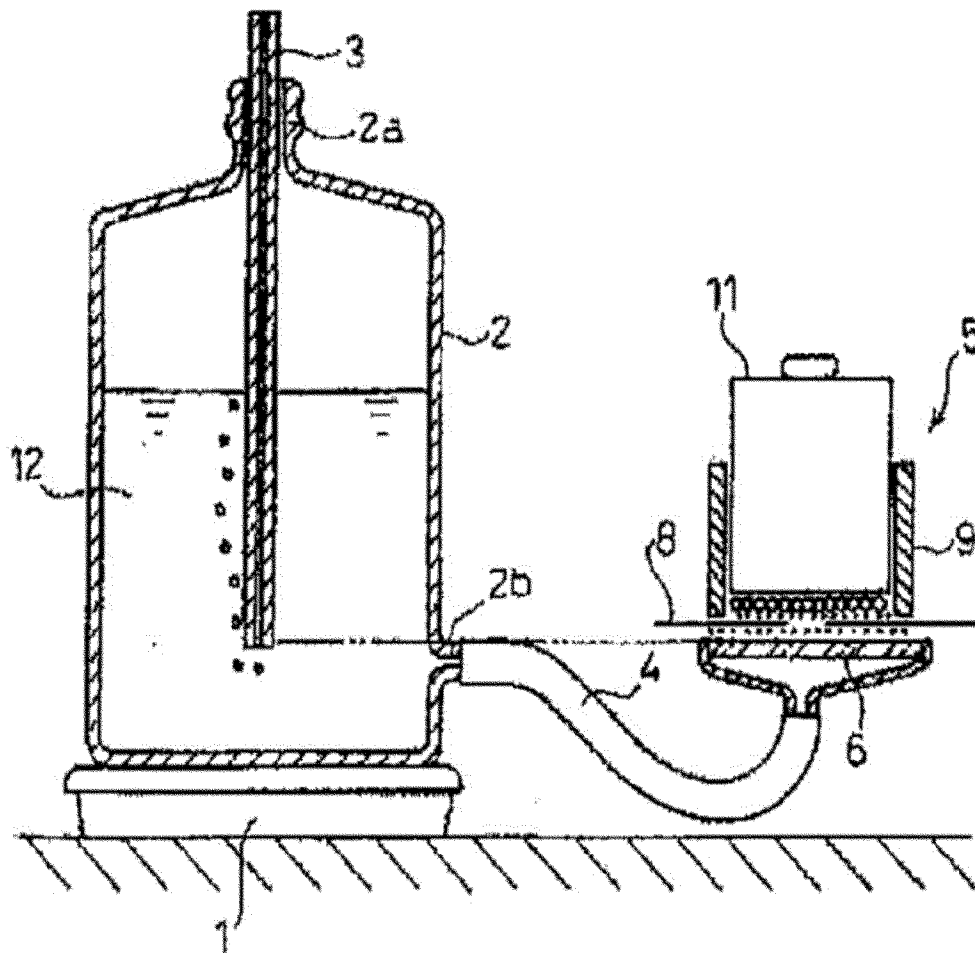
[図5]

図 5



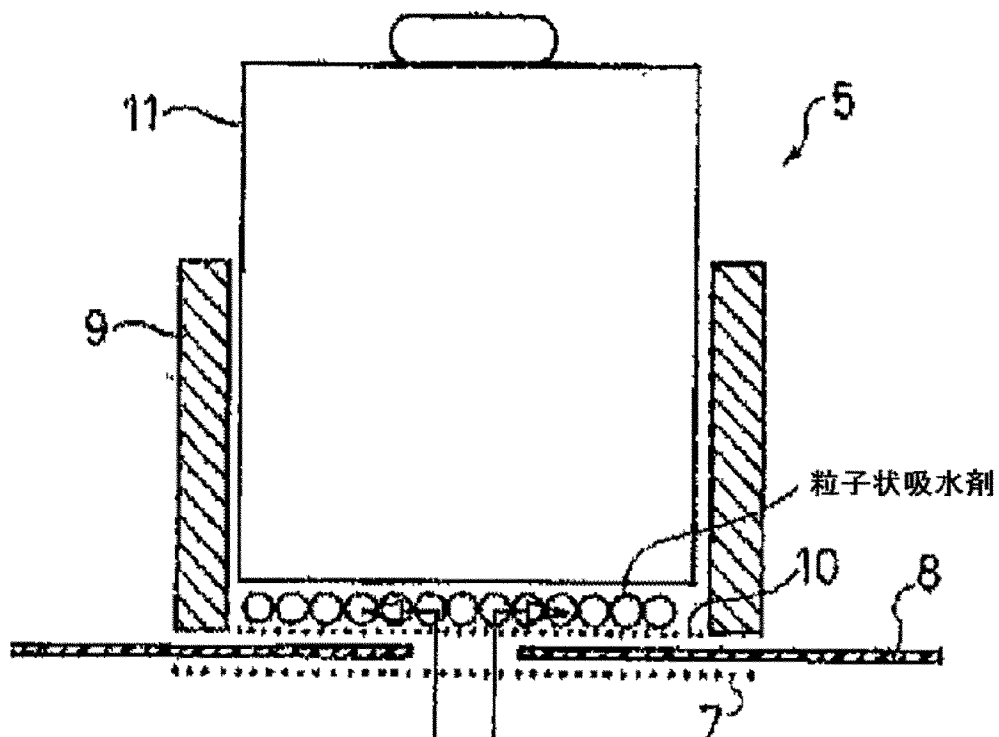
[図6]

図 6



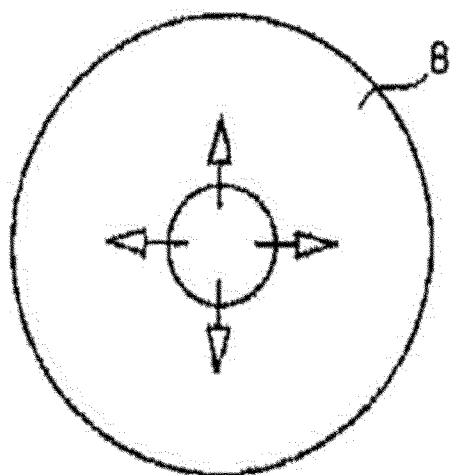
[図7]

図 7



[図8]

図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/038092

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl. G01N13/04 (2006.01) i, B01J20/26 (2006.01) i, B01J20/28 (2006.01) i,
C08F220/06 (2006.01) i, G01N5/00 (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)

Int.Cl. G01N13/04, B01J20/26, B01J20/28, C08F220/06, G01N5/00

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

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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 Y A	JP 2016-209111 A (NIPPON PAPER CRECIA CO., LTD.) 15 December 2016, paragraphs [0028], [0032] (Family: none)	1-3, 6-9 4-5, 10 11-29
Y A	JP 2606988 B2 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 07 May 1997, paragraph [0051], fig. 1 & JP 5-70762 A	4-5, 10 11-29
A	WO 2014/046106 A1 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) 27 March 2014, entire text, all drawings & US 2015/0246992 A1, entire text, all drawings & EP 2899224 A1 & TW 201438768 A	1-29

☒ 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
19 December 2018 (19.12.2018)

Date of mailing of the international search report
08 January 2019 (08.01.2019)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/038092

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 2005-98956 A (SAN-DIA POLYMER LTD.) 14 April 2005, entire text, all drawings & US 2006/0282052 A1, entire text, all drawings & WO 2005/021619 A1 & EP 1659144 A1	1-29
A	JP 2005-334616 A (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 08 December 2005, entire text, all drawings (Family: none)	1-29
A	US 2005/0058810 A1 (DODGE II, Richard Norris) 17 March 2005, entire text, all drawings (Family: none)	1-29

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2018/038092

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:

The invention in claims 1-10 is an invention pertaining to a method for measuring a water absorption rate of a particulate water absorbing agent, but the invention in claims 11-29 is an invention pertaining to a particulate water absorbing agent. Thus, these inventions are not associated with each other. Also, the method according to the invention in claims 1-10 is not considered a specific method used for utilization, production, or the like of the particulate water absorbing agent according to the invention in claims 11-29. Therefore, claims are classified into the following two inventions.

(Invention 1) Claims 1-10

Method for measuring a water absorption rate of a particulate water absorbing agent

(Invention 2) Claims 11-29

A particulate water absorbing agent

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.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G01N13/04(2006.01)i, B01J20/26(2006.01)i, B01J20/28(2006.01)i, C08F220/06(2006.01)i,
G01N5/00(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. G01N13/04, B01J20/26, B01J20/28, C08F220/06, G01N5/00

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	1971-2018年
日本国実用新案登録公報	1996-2018年
日本国登録実用新案公報	1994-2018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 Y A	JP 2016-209111 A (日本製紙クレシア株式会社) 2016.12.15, [0028], [0032] (ファミリーなし)	1-3, 6-9 4-5, 10 11-29
Y A	JP 2606988 B2 (株式会社日本触媒) 1997.05.07, [0051], 第1図 & JP 5-70762 A	4-5, 10 11-29
A	WO 2014/046106 A1 (三洋化成工業株式会社) 2014.03.27, 全文, 全 図 & US 2015/0246992 A1, 全文, 全図 & EP 2899224 A1 & TW 201438768	1-29

☑ 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	「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
「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	「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
「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)	「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
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日

19.12.2018

国際調査報告の発送日

08.01.2019

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

萩田 裕介

2 J

3102

電話番号 03-3581-1101 内線 3252

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	
A	JP 2005-98956 A (サンダイヤポリマー株式会社) 2005.04.14, 全文, 全図 & US 2006/0282052 A1, 全文, 全図 & WO 2005/021619 A1 & EP 1659144 A1	1-29
A	JP 2005-334616 A (住友精化株式会社) 2005.12.08, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-29
A	US 2005/0058810 A1 (DODGE II, Richard Norris) 2005.03.17, 全文, 全図 (ファミリーなし)	1-29

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ろの国際調査機関は認めた。

請求項1－10に係る発明は、粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法の発明であり、請求項11－29に係る発明は、粒子状吸水剤の発明であって、関連するものではなく、また、請求項1－10に係る発明の方法は、請求項11－29に係る発明の粒子状吸水剤の使用、生産等に用いる特有のものとも認められない。よって、請求の範囲は、以下の2つの発明に区分される。

（発明1）請求項1－10
粒子状吸水剤の吸収速度の測定方法

（発明2）請求項11－29
粒子状吸水剤

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ため、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ため、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。