

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6157853号
(P6157853)

(45) 発行日 平成29年7月5日(2017.7.5)

(24) 登録日 平成29年6月16日(2017.6.16)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 F 20/06 (2006.01)

C O 8 F 20/06

C O 8 J 3/12 (2006.01)

C O 8 J 3/12

C E Y A

C O 8 J 9/12 (2006.01)

C O 8 J 9/12

請求項の数 31 (全 58 頁)

(21) 出願番号 特願2012-522673 (P2012-522673)
 (86) (22) 出願日 平成23年6月29日 (2011.6.29)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2011/064951
 (87) 国際公開番号 W02012/002455
 (87) 国際公開日 平成24年1月5日 (2012.1.5)
 審査請求日 平成24年10月5日 (2012.10.5)
 審判番号 不服2015-9096 (P2015-9096/J1)
 審判請求日 平成27年5月15日 (2015.5.15)
 (31) 優先権主張番号 特願2010-149907 (P2010-149907)
 (32) 優先日 平成22年6月30日 (2010.6.30)
 (33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(73) 特許権者 000004628
 株式会社日本触媒
 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人
 (72) 発明者 鷹合 俊博
 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
 (72) 発明者 和田 英訓
 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
 (72) 発明者 藤野 真一
 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

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリアクリル酸系吸水性樹脂及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

気泡を分散させたアクリル酸系単量体水溶液を得る工程(A)と、該単量体水溶液を重合して発泡重合体を得る工程(B)と、該発泡重合体を加熱乾燥する工程(C)と、を含む、ポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法であって、

下記式(1)；

【数 1】

(体積膨張倍率) = (気泡分散後の単量体水溶液の体積) / (気泡分散前の単量体水溶液の体積)・・・式(1)
 ; で定義される体積膨張倍率が 1.1 倍を超えるように気泡を含有させ、下記式(2)；

【数 2】

(単量体濃度)(重量%) = (単量体の重量) / [(単量体の重量) + (溶媒の重量)] × 100・・・式(2)
 ; で定義される単量体濃度が 40 重量% 以上の単量体水溶液を 100 以上の温度で沸騰重合し、

該ポリアクリル酸系吸水性樹脂の開放気泡率が 5 % 以上であることを特徴とする、ポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 2】

前記単量体水溶液を整泡する工程(D)を含む、請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

前記工程(D)の後に前記工程(B)を行う、請求項 1 または 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

10

20

前記工程（Ａ）において、分散させる気泡が不活性ガスである、請求項１～３のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項５】

前記工程（Ａ）において、単量体水溶液および気泡からなる気液混合物がせん断処理されて気泡を分散させたアクリル酸系単量体水溶液が得られる、請求項１～４のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項６】

前記工程（Ｄ）において、循環式タンクに入った単量体水溶液を循環式タンクの下部から循環ラインへと流出させ、該単量体水溶液に不活性気体を導入しながら循環ラインを流し、該循環式タンク上部から該単量体水溶液を再度流入させることによって該単量体水溶液を循環させる、請求項２～５のいずれか１項に記載の製造方法。

10

【請求項７】

循環ラインから少なくとも一部の単量体水溶液を重合する、または循環ラインから少なくとも一部の単量体水溶液を中和した後に単量体水溶液を重合する、請求項６に記載の製造方法。

【請求項８】

前記アクリル酸系単量体水溶液が界面活性剤を水溶液中の単量体に対して１０重量％未満含んでなる、請求項１～７のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項９】

前記工程（Ｂ）において、重合開始温度が４０　以上である、請求項１～８のいずれか１項に記載の製造方法。

20

【請求項１０】

前記単量体濃度が４５重量％以上である、請求項１～９のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項１１】

前記工程（Ｃ）の後に、さらに前記発泡重合体を表面架橋する工程を含む、請求項１～１０のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項１２】

前記工程（Ｂ）において、前記アクリル酸系単量体水溶液を重合装置に供給後、重合が開始されるまでの時間が５分以内である、請求項１～１１のいずれか１項に記載の製造方法。

30

【請求項１３】

前記工程（Ｂ）において、重合の開始から最高温度に到達するまでの時間が２分以内である、請求項１～１２のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項１４】

前記工程（Ｃ）の後に、粉碎工程および／または分級工程、ならびに微粉リサイクル工程を含み、微粉の１～４０重量％が分級工程以前にリサイクルされる、請求項１～１３のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項１５】

前記工程（Ｃ）の後に、粉碎工程および／または分級工程を含み、ポリアクリル酸系吸水性樹脂を粉末とする請求項１～１４のいずれか１項に記載の製造方法。

40

【請求項１６】

前記工程（Ｂ）と同時に、または前記工程（Ｂ）の後に、成型工程を含む、請求項１～１５のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項１７】

前記成型物がシート状である、請求項１６に記載の製造方法。

【請求項１８】

前記アクリル酸系単量体水溶液が対アクリル酸系換算値でｐ－メトキシフェノールを２００ｐｐｍ以下で含む、請求項１～１７のいずれか１項に記載の製造方法。

【請求項１９】

50

開放気泡率が 5 % 以上である、ポリアクリル酸系吸水性樹脂粉末。

【請求項 20】

独立気泡率 5 % 以上である、請求項 19 に記載の吸水性樹脂粉末。

【請求項 21】

吸水速度 (FSR) が 0.25 [g/g/s] 以上である、請求項 19 または 20 に記載の吸水性樹脂粉末。

【請求項 22】

共有結合性架橋剤および/またはイオン結合性架橋剤で、表面架橋されてなる、請求項 19 ~ 21 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂粉末。

【請求項 23】

重量平均粒子径 (D50) が 300 μm 以上 600 μm 未満である、請求項 19 ~ 22 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂粉末。

【請求項 24】

請求項 19 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂粉末および p - メトキシフェノールを含み、該 p - メトキシフェノールの含有量が 60 ppm 以下である、吸水性樹脂粉末含有組成物。

【請求項 25】

初期色調 L 値が 90 以上である、請求項 24 に記載の吸水性樹脂粉末含有組成物。

【請求項 26】

請求項 19 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂粉末と、金属キレート剤または還元剤の少なくとも何れかと、を含む、吸水性樹脂粉末含有組成物。

【請求項 27】

請求項 19 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂粉末、または請求項 24 ~ 26 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂粉末含有組成物を含む、吸収性物品。

【請求項 28】

開放気泡率が 5 % 以上である、ポリアクリル酸系フォーム状重合ゲル。

【請求項 29】

独立気泡率が 0 ~ 20 % である、請求項 28 に記載のポリアクリル酸系フォーム状重合ゲル。

【請求項 30】

請求項 19 ~ 23 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂粉末、請求項 24 ~ 26 のいずれか 1 項に記載の吸水性樹脂粉末含有組成物、あるいは、請求項 27 または 28 のポリアクリル酸系フォーム状重合ゲルを成型してなる、成型物。

【請求項 31】

シート状である、請求項 30 に記載の成型物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリアクリル酸系吸水性樹脂及びその製造方法に関する。さらに詳しくは、該吸水性樹脂の紙オムツや生理用ナプキン等の衛生用品等への使用に関するものであり、吸水性能（特に吸水速度）の改善されたフォーム状ポリアクリル酸系吸水性樹脂及びその製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

吸水性樹脂は、紙オムツや生理用ナプキン、成人向け失禁用品等の衛生用品、土壌用保水剤等、各種用途に幅広く利用され、大量に生産、消費されている。かかる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 - アクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル - アクリル酸エステル共重合体の鹸化物、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又はこれらの架橋体、及びカチオン性モノマーの架橋体等が知られている。これらの吸水性樹脂は、例えば、親水性単体を

10

20

30

40

50

含む水溶液を攪拌により重合ゲルを碎断しながら重合する方法（特許文献 1）や、単量体を含む水溶液を静置重合する方法（特許文献 2 ～ 6）、逆相懸濁重合、滴下重合等により製造されている。

【 0 0 0 3 】

近年において、綿状パルプ含有量が少ない薄型の衛生用品が市販されているが、その分、吸水性樹脂の使用量が増加し、更には吸水性樹脂の高物性化が要求されている。このような状況の下、吸水性樹脂の高吸水速度化が望まれており、各吸水性樹脂メーカーから種々の技術が提案されている（特許文献 7 ～ 3 3）。例えば、モノマー水溶液に多量に気泡を分散させ、さらに重合開始時まで気泡が消滅しないように界面活性剤や場合により気泡安定剤を多量に用いる方法（特許文献 8、2 0、2 1）やモノマー水溶液を低温に保つ方法（特許文献 7、9）、フォーム状吸水性樹脂を製造する方法（特許文献 8、2 0、2 1、3 0 ～ 3 3）が提案されている。

10

【 0 0 0 4 】

また、表面積増大による吸水速度向上を目的として発泡重合が行われるが、当該発泡重合において、単量体を使用する発泡剤として、具体的には、炭酸塩を使用する技術（特許文献 1 0 ～ 1 7）、有機溶媒を使用する技術（特許文献 1 8、1 9）、不活性ガスを使用する技術（特許文献 2 2）、アゾ化合物を使用する技術（特許文献 2 3、2 4）、不溶性無機粉末を使用する技術（特許文献 2 5）等が知られている。また、重合後に発泡及び架橋する技術（特許文献 2 6）や水不溶性粒子を重合に使用する技術（特許文献 2 7）、アクリル酸ナトリウム塩の沈殿が分散した状態で重合する技術（特許文献 2 8）等が提案されている。

20

【 0 0 0 5 】

更に、フォーム状吸水性樹脂を製造する方法では、「重合時の沸騰の回避」を推奨する旨（特許文献 8、2 0、2 1、3 0 ～ 3 2）を開示したり、「6 5 以下での重合」（特許文献 3 3）を開示したりする。

【 0 0 0 6 】

また、発泡重合以外の重合において、可溶分低減等の目的のため、最高温度を低く制御する技術が開示されている。具体的は、最高温度を 9 5 以下とする技術（特許文献 3 4）、重合温度を 2 0 ～ 7 0 で重合する技術（特許文献 3 5）、重合温度を 2 0 ～ 9 5 で重合する技術（特許文献 3 6）が提案されている。

30

【 0 0 0 7 】

しかし、界面活性剤を多量に用いて多量の気泡を分散させる方法は、重合して少なくとも連続気泡は形成されるものの、気泡の分散に比較的長時間を要し、その方法により製造した吸水性樹脂を衛生用品に使用した際、多量の界面活性剤によって体液の界面（表面）張力を低下させるため、衛生用品の吸液特性を阻害し、戻り量（R e - W e t）が増加するという問題がある。又、モノマー水溶液を低温に保つ方法は、重合に長時間を要することとなるため、生産性が劣るばかりか、得られる多孔質重合体中の気泡の連通（連続気泡）がほとんどなく、嵩密度の低下のわりに吸水速度向上が低いという問題がある。更に、従来から上記特許文献等で提案されてきた単量体中に気泡を分散させて単量体の重合を行う発泡重合では、過度の嵩密度の低下を引き起こし、輸送コストや保管コストを増加させるのみならず、吸水性樹脂粉末の耐衝撃性の低下による物性低下や粉塵発生の問題も有する。

40

【 0 0 0 8 】

以上、特許文献 7 ～ 3 3 等、多くの吸水速度の向上方法が提案されているが、高価な製造設備が必要であったり、生産性が低かったり、多量の界面活性剤の使用によるコストアップや吸水性樹脂の表面張力の低下（に伴うオムツの戻り量の増加）を伴うだけでなく、これら方法は、いまだ発泡の形成が不十分であって、さらに、発泡させることで吸水特性（例；加圧下吸水倍率、通液性、水可溶成分、残存モノマー）が損なわれたり、発泡による体積膨張倍率が高いために、嵩比重が過度に低下にして微粉が増加したりするものであった。又、特許文献 8、2 0、2 1、3 0 ～ 3 3 等で推奨されている「重合時における沸

50

騰の回避」は、生産性の低下や高価な冷却設備等を必要とするものであった。

【 0 0 0 9 】

また、吸水性樹脂は一般に粉末状（粒子状）であるため、紙オムツや生理用ナプキン、タンポン等で実使用する場合、必要により繊維材料や接着剤と混合した後、粉末状（粒子状）吸水性樹脂をシート状や筒状等に加工する必要がある、かかる加工はコストアップのみならず、吸水速度の低下や粉末破壊（微粉発生）を伴うものであった。

【 0 0 1 0 】

また、吸水速度の問題に加えて、吸水性樹脂は衛生材料に主に使用されるが、衛生材料ひとつあたりの使用量（gまたは重量％）の増加に伴い、吸水性樹脂自体の白色度がより重視され、その着色問題も大きくなっている。そこで、特許文献29は、アクリル酸アンモニウム塩を単量体に用いる着色防止方法やリン原子を含む化合物又は硫黄系還元剤を複数回添加する着色防止方法を開示する。

10

【 0 0 1 1 】

更に、単量体水溶液を重合して得られる含水ゲル状架橋重合体は、その乾燥に大きな設備や熱エネルギー、更に長い乾燥時間が必要となる一方、長時間の乾燥による吸水性樹脂の劣化や着色、更には吸水性樹脂の製造コストの増大という問題も生じている。今日、吸水性樹脂において、乾燥時間の短縮はコスト面、物性面、着色面から、重要な課題である。

【 0 0 1 2 】

また、従来の吸水性樹脂は粉末状が主流であるが、紙オムツ等の吸収物品（最終消費財）として使用する場合、吸水性樹脂粉末を吸収物品中に固定化したり、組み込む工程が必要であったり、固定化のための高価な接着剤の使用や、また、粉末の脱落や移動という問題もあった。

20

【 0 0 1 3 】

かかる粉末の問題を解決するため、シート状等の吸水性樹脂成型物や複合体も提案（特許文献37、38）されているが、成型のために複雑な工程や高価な副原料が必要であるうえに、粉末に比べてシート状等の成型物では比表面積が大きく低下するため、吸水速度や通気性が不十分であり、紙オムツ等の漏れや蒸れの原因となっていた。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

30

【 0 0 1 4 】

【 特許文献 1 】 特開昭 5 7 - 0 3 4 1 0 1 号 公 報

【 特許文献 2 】 米国特許第 4 8 5 7 6 1 0 号 明 細 書

【 特許文献 3 】 欧州特許第 0 3 0 3 5 1 8 号 明 細 書

【 特許文献 4 】 米国特許第 5 1 4 5 9 0 6 号 明 細 書

【 特許文献 5 】 米国特許第 5 3 8 0 8 0 8 号 明 細 書

【 特許文献 6 】 欧州特許第 0 4 9 6 0 6 7 号 明 細 書

【 特許文献 7 】 米国特許第 5 1 1 8 7 1 9 号 明 細 書

【 特許文献 8 】 米国特許第 6 1 7 4 9 2 9 号 明 細 書

【 特許文献 9 】 米国特許第 6 1 0 7 3 5 8 号 明 細 書

40

【 特許文献 1 0 】 米国特許第 5 1 1 8 7 1 9 号 明 細 書

【 特許文献 1 1 】 米国特許第 5 1 5 4 7 1 3 号 明 細 書

【 特許文献 1 2 】 米国特許第 5 3 1 4 4 2 0 号 明 細 書

【 特許文献 1 3 】 米国特許第 5 3 9 9 5 9 1 号 明 細 書

【 特許文献 1 4 】 米国特許第 5 4 5 1 6 1 3 号 明 細 書

【 特許文献 1 5 】 米国特許第 5 4 6 2 9 7 2 号 明 細 書

【 特許文献 1 6 】 米国特許第 5 7 1 2 3 1 6 号 明 細 書

【 特許文献 1 7 】 国際公開第 2 0 0 5 / 0 6 3 3 1 3 号 パンフレット

【 特許文献 1 8 】 国際公開第 9 4 / 0 2 2 5 0 2 号 パンフレット

【 特許文献 1 9 】 米国特許第 4 7 0 3 0 6 7 号 明 細 書

50

【特許文献 20】米国特許第 6 1 3 6 8 7 3 号明細書
 【特許文献 21】米国特許第 6 7 5 0 2 6 2 号明細書
 【特許文献 22】米国特許第 6 1 0 7 3 5 8 号明細書
 【特許文献 23】米国特許第 5 8 5 6 3 7 0 号明細書
 【特許文献 24】米国特許第 5 9 8 5 9 4 4 号明細書
 【特許文献 25】米国特許出願公開第 2 0 1 0 / 0 2 6 8 1 8 1 号明細書
 【特許文献 26】米国特許出願公開第 2 0 0 5 / 0 1 7 6 8 3 4 号明細書
 【特許文献 27】米国特許出願公開第 2 0 0 7 / 0 2 2 5 4 2 2 号明細書
 【特許文献 28】特開平 1 - 3 1 8 0 2 1 号公報
 【特許文献 29】米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 3 1 8 8 8 5 号明細書
 【特許文献 30】米国特許第 6 7 5 0 2 6 2 号明細書
 【特許文献 31】米国特許第 6 4 5 5 6 0 0 号明細書
 【特許文献 32】米国特許第 6 2 4 5 4 1 0 号明細書
 【特許文献 33】米国特許第 5 7 5 0 5 8 5 号明細書
 【特許文献 34】米国特許第 6 1 7 4 9 7 8 号明細書
 【特許文献 35】米国特許第 5 3 8 0 8 0 8 号明細書
 【特許文献 36】欧州特許第 0 4 9 6 0 6 7 号明細書
 【特許文献 37】米国特許出願公開第 2 0 0 9 / 0 1 7 7 1 7 4 号明細書
 【特許文献 38】米国特許第 6 4 1 7 4 2 5 号明細書

10

【発明の概要】

20

【発明が解決しようとする課題】

【0015】

本発明が解決しようとする課題は、吸水性樹脂の吸水速度を向上すること、特に発泡や多孔質化によって吸水速度を向上することである。さらに好ましくは、より簡便な方法で発泡重合体（フォーム状吸水性樹脂）中の連通孔（連続気泡）の形成を促進することであり、又、吸水性樹脂の乾燥工程を簡便化することである。

【0016】

即ち、衛生用品等にシート形態（成型物）や、粉末状でも高吸水速度の吸水性樹脂及びその高効率での製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

30

【0017】

上記課題を解決するために、重合時の単量体への気泡の分散と重合方法に着目し、特定の方法を使用することで上記課題を解決されることを見だし、本発明を完成させた。

【0018】

すなわち、上記課題を解決するために、本発明の吸水性樹脂の製造方法は、気泡を分散させたアクリル酸系単量体水溶液を得る工程（A）と、該単量体水溶液を重合して発泡重合体を得る工程（B）と、該発泡重合体を加熱乾燥する工程（C）と、を含む、ポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法であって、

下記式（1）；

【0019】

40

【数 1】

$$\text{体積膨張倍率〔倍〕} = \frac{\text{（気泡分散後の単量体水溶液の体積）}}{\text{（気泡分散前の単量体水溶液の体積）}} \quad \cdots \quad \text{式（1）}$$

【0020】

；で定義される体積膨張倍率が 1 . 1 倍を超えるように気泡を含有させ、下記式（2）；

【0021】

【数 2】

$$\text{単量体濃度〔重量％〕} = \frac{\text{（単量体の重量）}}{\text{〔（単量体の重量） + （溶媒の重量）〕}} \times 100 \quad \cdots \quad \text{式（2）}$$

【0022】

50

で定義される単量体濃度が40重量%以上の単量体水溶液を100以上の温度で沸騰重合することを特徴とする、ポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法を提供する。

【0023】

さらに本発明は、開放気泡率が5%以上であるポリアクリル酸系吸水性樹脂を提供する。

【発明の効果】

【0024】

本発明にかかる吸水性樹脂の製造方法によると、発泡によって吸水性樹脂の吸水速度が向上する。好ましい実施形態として、連続気泡の吸水性樹脂も得ることができる。また、本発明の吸水性樹脂によると、開泡気泡率が高いため、吸水性樹脂の吸水速度や通気性が向上する。

【図面の簡単な説明】

【0025】

【図1】図1は、不活性気体を含む単量体水溶液を循環式タンクで循環させる整泡工程の一例を示すフロー図である。

【図2】図2は、不活性気体を含む単量体水溶液を循環式タンクで循環させる整泡工程の別の一例を示すフロー図である。

【図3】図3は、凹凸や充填物を有する混合域を示す概略図である。

【図4】図4は、実施例1における吸水性樹脂乾燥物(1')のSEM(走査電子顕微鏡)写真画像である。

【図5】図5は、実施例5における吸水性樹脂乾燥物(5')のSEM(走査電子顕微鏡)写真画像である。

【図6】図6は、吸水性樹脂成型物の代表的な形状(シート状)である。

【図7】図7は、開放気泡と独立気泡の概念図である。

【図8】図8は、吸水性樹脂の真比重を求める方法の一例を示した概略図である。

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明に係るポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更、実施し得る。

【0027】

具体的には、本発明は下記の実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても、本発明の技術的範囲に含まれる。

【0028】

〔1〕用語の定義

(1-1)「吸水性樹脂」

本発明における「吸水性樹脂」とは、水膨潤性水不溶性の高分子ゲル化剤を意味し、「吸水性樹脂粉末」とは、粉碎されて粉末状になった吸水性樹脂のことをいう。なお、「水膨潤性」とは、ERT441.2-02で規定するCRC(無加圧下吸水倍率)が5[g/g]以上であることをいい、好ましくは10~100[g/g]、更に好ましくは20~80[g/g]であり、また、「水不溶性」とは、ERT470.2-02で規定するExt(水可溶分)が0~50重量%であることをいい、好ましくは0~30重量%、更に好ましくは0~20重量%、特に好ましくは0~10重量%である。

【0029】

上記吸水性樹脂は、その用途に応じて適宜設計可能であり、特に限定されるものではないが、カルボキシル基を有する不飽和単量体を架橋重合させた、親水性架橋重合体であることが好ましい。また、全量(100重量%)が重合体である形態に限定されず、上記性能を維持する範囲内において、吸水性樹脂以外のその他の成分として添加剤等を含んでもよい。すなわち、吸水性樹脂粉末および添加剤を含む吸水性樹脂組成物であっても、本発

明では吸水性樹脂と総称する。ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の含有量は、好ましくは全体に対して70～99.9重量%であり、より好ましくは80～99.7重量%であり、さらに好ましくは90～99.5重量%である。吸水性樹脂以外のその他の成分としては、吸水速度や粉末（粒子）の耐衝撃性の観点から水が好ましく、必要により添加剤が含まれる。

【0030】

（1-2）「ポリアクリル酸系吸水性樹脂」、「フォーム状吸水性樹脂」、「吸水性樹脂成型物」

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

10

【0031】

具体的には、重合に用いられる総単量体（架橋剤を除く）のうち、アクリル酸（塩）を50～100モル%含む重合体をいい、好ましくは70～100モル%、より好ましくは90～100モル%、特に好ましくは実質100モル%を含む吸水性樹脂をいう。また、重合体としての塩は、必須に水溶性塩を含み、好ましくは一価塩、さらに好ましくはアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、特にアルカリ金属塩、さらにはナトリウム塩を含む。

【0032】

また、該吸水性樹脂の形態がフォーム（発泡）状あるいは多孔質状のものを「フォーム状吸水性樹脂」といい、形状（シート状、ブロック状、粉末状等）は問わない。なお、本発明では、含水ゲルを加熱乾燥したものを吸水性樹脂乾燥物とする。

20

【0033】

なお、粉末状（粒子状）吸水性樹脂に対して、シート状、ブロック状、筒状など一定形状を有する吸水性樹脂については、以下、特に吸水性樹脂成型物と呼ぶことがあり、代表的にはシート状吸水性樹脂が挙げられる。

【0034】

（1-3）「開放気泡」及び「独立気泡」

本発明において、「開放気泡」（連続気泡ともいう）は、吸水性樹脂の壁によって完全には取り囲まれていない気泡（吸水性樹脂の外部と互いに連結している気泡をいい、「独立気泡」とは、吸水性樹脂の壁によって吸水性樹脂内部に全て囲まれている気泡を指す。図7に、開放気泡と独立気泡の概念図を示す。

30

【0035】

（1-4）「EDANA」及び「ERT」

「EDANA」は、欧州不織布工業会（European Disposables and Nonwovens Association）の略称であり、「ERT」は、欧州標準（ほぼ世界標準）である吸水性樹脂の測定方法（EDANA Recommended Test Methods）の略称である。

【0036】

なお、本発明においては、特に断りのない限り、ERT原本（公知文献：2002年改定）に準拠して、吸水性樹脂粉末の物性を測定する。

40

【0037】

（a）「CRC」（ERT441.2-02）

「CRC」は、Centrifuge Retention Capacity（遠心分離機保持容量）の略称であり、無加圧下吸水倍率（以下、「吸水倍率」と称することもある）を意味する。具体的には、不織布袋中の吸水性樹脂粉末0.2gについて、大過剰の0.9重量%塩化ナトリウム水溶液に対する30分間の自由膨潤後さらに遠心分離機で水切りした後の吸水倍率（単位；[g/g]）である。

【0038】

（b）「AAP」（ERT442.2-02）

「AAP」は、Absorption Against Pressureの略称であ

50

り、加圧下吸水倍率を意味する。具体的には、0.9 gの吸水性樹脂を、大過剰の0.9重量%塩化ナトリウム水溶液に対する1時間、2.06 kPa (0.3 psi、21 [g/cm²])での荷重下膨潤後の吸水倍率(単位; [g/g])である。なお、ERT 442.2-02では、Absorption Under Pressureと表記されているが、実質的に同一内容である。また、荷重条件のみを4.83 kPa (0.7 psi、50 [g/cm²])に変更して測定することもある。

【0039】

(c) 「Ext」(ERT 470.2-02)

「Ext」は、Extractablesの略称であり、水可溶分(水可溶成分量)を意味する。具体的には、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液200 gに対して、吸水性樹脂粉末1 gを500 rpmで16時間攪拌した後、溶解したポリマー量をpH滴定で測定した値(単位; 重量%)である。

【0040】

(d) 「PSD」(ERT 420.2-02)

「PSD」とは、Particle Size Distributionの略称であり、ふるい分級により測定される粒度分布を意味する。なお、重量平均粒子径(D50)および粒子径分布幅は国際公開第2004/69915号パンフレットに記載された「(1) Average Particle Diameter and Distribution of Particle Diameter」と同様の方法で測定する。

【0041】

(1-5) 「通液性」

荷重下又は無荷重下での膨潤した吸水性樹脂粉末の粒子間を流れる液の流れを「通液性」という。この「通液性」の代表的な測定方法として、SFC (Saline Flow Conductivity / 生理食塩水流れ誘導性) や、GBP (Gel Bed Permeability / ゲル床透過性) がある。

【0042】

「SFC (生理食塩水流れ誘導性)」は、荷重2.07 kPa (0.3 psi) における吸水性樹脂粉末0.9 gに対する0.69重量%生理食塩水の通液性をいう。米国特許第5669894号明細書に記載されたSFC試験方法に準じて測定される。

【0043】

「GBP (ゲル床透過性)」は、荷重下または自由膨張における吸水性樹脂粉末に対する0.69重量%生理食塩水の通液性をいう。国際公開第2005/016393号パンフレットに記載されたGBP試験方法に準じて測定される。

【0044】

(1-6) その他

本明細書において、範囲を示す「X~Y」は「X以上Y以下」を意味する。また、重量の単位である「t (トン)」は、「Metric ton (メトリック トン)」を意味し、更に、特に注釈のない限り、「ppm」は「重量ppm」を意味する。また、本願明細書において、「質量」と「重量」、「質量%」と「重量%」及び「質量部」と「重量部」は同義語であり、物性等の測定に関しては特に断りがない場合は室温(20~25) / 相対湿度40~50%で測定する。更に、「~酸(塩)」は「~酸及び/又はその塩」を意味し、「(メタ)アクリル」は「アクリル及び/又はメタクリル」を意味する。

【0045】

(2) ポリアクリル酸系吸水性樹脂の製造方法

本発明に係るポリアクリル酸系吸水性樹脂は、例えば、以下の方法によって製造することが出来る。かかる製造方法は好適に連続製造に適用できる。

【0046】

ここで、本発明で使用される気泡生成のための気体は、使用前にそれ自身が常温で気体の化合物をさし、重合時などにガスを発生する固体発泡剤(例; 炭酸塩、アゾ化合物)とは異なる概念である。よって、本発明で、気泡を分散させたアクリル酸系単量体水溶液と

10

20

30

40

50

は、気体、好ましくは不活性気体と、単量体水溶液ないしその原料（個々の単量体や溶媒）と、を直接混合させてなる。

【0047】

（2-1）気泡を分散させたアクリル酸系単量体水溶液を得る工程（A）（分散工程）
（単量体の組成）

本発明で用いられるモノマー（単量体）は、重合により吸水性樹脂となりうるものであれば特に限定されないが、物性面からアクリル酸（塩）を用い、さらに以下に示すようなものが挙げられる。例えば、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、ビニルスルホン酸、アリルトルエンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルフォスフェート等のアニオン性不飽和単量体及びその塩；メルカプト基含有不飽和単量体；フェノール性水酸基含有不飽和単量体；（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N,N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有不飽和単量体；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アミノ基含有不飽和単量体等が挙げられる。

10

【0048】

上記に加え、得られるフォーム状重合体（発泡重合体）の柔軟性等の性状を改良するため、その他の単量体を併用してもよい。併用される単量体としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソブチレン、ラウリル（メタ）アクリレート等の水溶性または疎水性不飽和単量体等を共重合成分とするものも含まれる。

20

【0049】

これらのモノマーは単独で用いても、2種類以上を併用してもよいが、得られる吸水性樹脂粉末の性能やコストの点から、アクリル酸及び／又はその塩（例えば、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩、アミン類等の塩が好ましく、中でもコスト面からナトリウム塩がより好ましい。）を含むアクリル酸系単量体を用いたポリアクリル酸系吸水性樹脂が好ましくは挙げられる。

30

【0050】

ポリアクリル酸系吸水性樹脂としてアクリル酸及び／又はその塩の使用量は、全モノマー成分（後述する内部架橋剤は除く）に対して50モル％以上、さらには70モル％以上が好ましく、より好ましくは80モル％以上、さらに好ましくは90モル％以上、特に好ましくは95モル％以上であり（上限は100モル％である）、最も好ましくは実質100モル％である。なお、本発明でポリアクリル酸とはポリアクリル酸塩（特に一価塩）を含む概念である。

【0051】

（メトキシフェノール類）

本発明に係る吸水性樹脂の製造方法においては、対アクリル酸換算値で、メトキシフェノール類を200ppm以下含有する単量体が好ましく用いられる。この単量体の主成分は、アクリル酸であってもよく、アクリル酸及びアクリル酸塩であってもよい。上記メトキシフェノール類としては、具体的には、o,m,p-メトキシフェノールや、それらに更にメチル基、t-ブチル基、水酸基等の1個又は2個以上の置換基を有するメトキシフェノール類が例示され、特に好ましくは、p-メトキシフェノールが本発明では使用される。

40

【0052】

メトキシフェノール類の含有量は、対アクリル酸換算値で、好ましくは200重量ppm以下、より好ましくは10~200ppm、さらに好ましくは10~120ppm、特に好ましくは10~90ppm、最も好ましくは20~90ppmである。メトキシフェ

50

ノール類の含有量が200ppm以下であれば、得られた吸水性樹脂の着色（黄ばみ／黄変）を抑制することができる。また、メトキシフェノール類の含有量が10ppm未満の場合、すなわち、蒸留等の精製によって重合禁止剤であるメトキシフェノール類を除去した場合、意図的に重合を開始させる前に重合が起きる危険があるのみならず、アクリル酸（塩）を主原料として得られた吸水性樹脂の耐候性が悪くなる場合がある。

【0053】

単量体の主成分は、アクリル酸及び／又はアクリル酸塩であるが、これらアクリル酸とアクリル酸塩とは、分子量が異なる。この分子量の相違を考慮して、本発明において、対アクリル酸換算値が定義される。対アクリル酸換算値とは、アクリル酸塩が全て等モルの未中和アクリル酸であるとして換算した場合における、アクリル酸の重量に対する上記微量成分の重量の含有割合（重量比）である。すなわち、例えば、中和後のアクリル酸ナトリウム（分子量94）はアクリル酸（分子量72）に重量換算されて、アクリル酸換算後（94を72に換算）の重量でメトキシフェノール類の含有割合（重量比）等が規定される。すなわち、重合後の吸水性樹脂において、部分中和又は完全中和のアクリル酸塩がポリマーとなっている場合、対アクリル酸換算値は、部分中和又は完全中和のポリアクリル酸塩が全て等モルの未中和のポリアクリル酸であると換算して計算され得る。上記部分中和とは、中和率が0モル%を超えて100モル%未満であることを意味する。上記完全中和とは、中和率が100モル%であることを意味する。上記未中和とは、中和率が0モル%であることを意味する。

【0054】

本発明の吸水性樹脂の製造方法は、上述したように、メトキシフェノール類（特にp-メトキシフェノール）を200ppm以下含有する単量体水溶液の重合を経る吸水性樹脂の製造方法であることが好ましい。更に、当該重合工程（濃度、開始剤、温度）及び乾燥工程（温度、時間、固形分、風量等）を経ることで、メトキシフェノール類の所定量が消費され、メトキシフェノール類（特にp-メトキシフェノール）を好ましくは60ppm以下、より好ましくは5～60ppmで含有する吸水性樹脂、特に重合体内部にメトキシフェノール類を均一に含有する吸水性樹脂を得ることができる。

【0055】

即ち、本発明の製造方法では、メトキシフェノール類（特にp-メトキシフェノール）含有量が200ppm以下の単量体を用いることによって、上記重合工程及び乾燥工程によって得られる吸水性樹脂のメトキシフェノール類（特にp-メトキシフェノール）含有量を60ppm以下とする製造方法であってもよい。

【0056】

重合時のメトキシフェノール類はアクリル酸（分子量72）を基準とする場合、必要により中和して得られたアクリル酸塩は分子量が増大（例えば、75モル%中和ナトリウム塩では分子量88.5）し、メトキシフェノール類の含有量は低減する。また、重合時の消費も鑑み、本発明では、重合前のアクリル酸塩におけるメトキシフェノール類の含有量200ppm以下に対して、得られたポリアクリル酸塩中のメトキシフェノール類は60ppm以下とすることが好ましい。

【0057】

尚、吸水性樹脂中のメトキシフェノール類の制御方法は、上記一例に限定はされず、その他の手法として下記方法が例示でき、これらを併用してもよい。

【0058】

製法その1；メトキシフェノール類の不存在又は10ppm未満含有する単量体で重合し、更には乾燥後に所定量のメトキシフェノール類を添加する方法。

【0059】

製法その2；メトキシフェノール類を過剰に含む単量体で吸水性樹脂へと重合後、乾燥前に所定量のメトキシフェノール類を洗浄によって除去する方法。尚、洗浄には水又は水アルコール混合液が使用できる。

【0060】

また、本発明で用いられる単量体は、製造工程でメトキシフェノール類以外の重合禁止剤を使用してもよいし、当該重合禁止剤をメトキシフェノール類と併用してもよい。

【0061】

メトキシフェノール類以外の重合禁止剤としては、例えば、フェノチアジン、ハイドロキノン、銅塩、酢酸マンガン、メチレンブルー等が有効である。但し、これらの重合禁止剤はメトキシフェノール類と異なり、重合を阻害するため、最終的には少ないほどよく、メトキシフェノール類と併用する場合、単量体中の濃度は0.01～10ppmが好ましい。

【0062】

尚、上記成分の定量は液体クロマトグラフィー又はガスクロマトグラフィーで行うことができる。特に本発明において、メトキシフェノール類の含有量は、下記実施例の方法により測定した値を採用する。

【0063】

(単量体濃度)

重合時における単量体濃度は40重量%以上であり、45重量%以上がより好ましく、50重量%以上、53重量%以上がさらに好ましい。上限は特に限定されるものではないが、80重量%以下、さらに75重量%以下であることが好ましい。なお、本発明で単量体濃度は下記式(2)で定義される。

【0064】

【数3】

$$\text{単量体濃度〔重量\%〕} = \frac{\text{〔単量体の重量〕}}{\text{〔単量体の重量〕} + \text{〔溶媒の重量〕}} \times 100 \quad \cdots \text{式(2)}$$

【0065】

上記式(2)における(単量体の重量)は、単量体水溶液中に存在する単量体の総重量を表す。例えば、下記実施例のように、単量体水溶液を作製する際、アクリル酸及びアクリル酸を中和するための水酸化ナトリウムを用いる場合、アクリル酸及び水酸化ナトリウムの合計量から中和反応で生成した水の量を引いたもの(単量体水溶液中に存在するアクリル酸及びアクリル酸ナトリウムの総重量)が上記式(2)における(単量体の重量)となる。また、単量体水溶液を作製する際に、アクリル酸及びアクリル酸ナトリウムを用いる場合、アクリル酸及びアクリル酸ナトリウムの合計量が上記式(2)における(単量体の重量)となる。

【0066】

又、上記式(2)における(溶媒の重量)は、重合系に供給される原料のうち、水溶液等の溶液状態で供給される場合の溶媒量を表す。したがって、必要により使用する後述の界面活性剤、親水性高分子等は上記単量体濃度の規定(計算)において考慮されない。

【0067】

重合時における単量体濃度が40重量%未満の場合、生産性が低くなるばかりか、単量体水溶液中に分散した気泡の安定性が悪く、さらに重合中の気泡も消泡しやすいため好ましくない。なお、重合時における単量体濃度が40重量%以上、好ましくは42重量%以上、より好ましくは43重量%以上、更に好ましくは45重量%以上、特に好ましくは50重量%以上という高濃度の領域で、本発明で規定するその他条件において、気泡の連通性(連続気泡性)が高まるため、特に、本発明の優位性がある。単量体の溶媒は水であり、水に加えて少量(例えば、全溶媒中で0重量%を超え30重量%以下の範囲、さらには、0重量%を超え10重量%以下の範囲)の有機溶媒を併用してもよい。有機溶媒としては、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アルコール類が例示される。

【0068】

特許文献28(特開平1-318021号)のように単量体のスラリー(アクリル酸塩の水分散液)での重合は物性(吸水倍率、可溶分、残存モノマーなど)が低下することが

10

20

30

40

50

ある。よって、本発明においては上記単量体が酸基含有単量体の場合、その中和率は、単量体水溶液中に中和塩が析出しない程度とする。すなわち、アクリル酸系単量体の水分散液でなく、本発明では、アクリル酸系単量体水溶液が重合される。中和塩の析出は、中和塩の水に対する溶解度、単量体濃度、中和率、温度、圧力、中和塩基、および必要により使用される分散剤（界面活性剤、他の単量体、水溶性高分子）などにより異なるため、同じ単量体でも単量体水溶液の温度上昇でその溶解度が上がるなど、適宜決定され、それらの条件に依存する。

【0069】

本発明においては、単量体水溶液に気泡を分散させ液の表面積を大きくした状態で、かつ水を蒸発させながら比較的短時間で重合を行うため、重合前に単量体の塩、例えばアクリル酸ナトリウムが析出していると、その塩の多くが溶解することなく重合後まで残存するため好ましくない。また、重合中に析出する塩を溶解させるなら、水の蒸発を抑制し、塩の溶解時間を取る必要から重合時間を比較的長くしなければならず、この場合には発泡の度合い、中でも、好ましい実施形態である気泡の連通性（連続気泡性）が著しく低下してしまう。上記中和は、必要に応じて、重合後に重合ゲルが中和されてもよい。しかし、衛生用品等人体に触れる可能性のある用途では、重合後の中和はなるべく避けられる。そして、衛生用品等での使用では、単量体または重合ゲルの中和率は、40～90モル%が好ましく、50～80モル%がより好ましい。

【0070】

（内部架橋剤）

上記重合に際して、必要に応じて内部架橋剤が用いられる。かような内部架橋剤としては、従来公知の内部架橋剤を用いることができる。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、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ヘキサ（メタ）アクリレート、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、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（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、1,4-ブタンジオール、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、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等を挙げることができる。これらの中から、反応性を考慮して、1種または2種以上を用いることができる。なかでも、2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を用いることが好ましい。

【0071】

上記内部架橋剤の使用量は、所望する吸水性樹脂の物性により適宜決定することができるが、通常、上記モノマー成分量に対して、0.0001～3モル%が好ましく、0.0005～2モル%がより好ましく、0.001～1モル%がさらに好ましい。内部架橋剤の使用量が0.0001モル%以上であれば、得られる吸水性樹脂粉末の水可溶分の割合が適切であるため、加圧下における吸水量を十分に確保でき、また、内部架橋剤の使用量が3モル%以下であれば架橋密度も適度であり、得られる吸水性樹脂粉末の吸水量が充分なものとなる。なお、内部架橋剤は、反応系に一括添加されても、分割添加されてもよい。

【0072】

（気泡の分散場所）

アクリル酸系単量体水溶液への気泡の分散方法は、調製後のアクリル酸系単量体水溶液に気泡を入れてもよく、アクリル酸系単量体水溶液の原料に個別に気泡を投入して、気泡を含有した原料からアクリル酸系単量体水溶液を調製してもよい。原料に気泡を投入する場合、気泡の分散場所としては、未中和のアクリル酸、溶媒（水等）、アクリル酸の中和

物であるアクリル酸塩水溶液、アクリル酸系単量体水溶液、架橋剤等が挙げられ、好ましくは、これらの混合物であり、水、アクリル酸塩水溶液やそれらで調製した重合されるアクリル酸系単量体水溶液へ気泡が分散される。

【 0 0 7 3 】

(気 体)

かかる気泡の分散のために使用される気体は、空気、排ガス、酸素、窒素、炭酸ガス、アルゴン、ヘリウム、オゾンやそれらの混合物等が挙げられるが、重合性から好ましくは、窒素、炭酸ガス、アルゴン等の不活性ガスの一種以上が使用され、この中でも、安価である窒素が特に好ましい。不活性ガスの割合は 8 0 容積 % 以上、さらに好ましくは 9 9 容積 % 以上、より好ましくは 9 9 . 9 容積 % 以上、特に好ましくは 9 9 . 9 9 容積 % 以上であり、圧力は常圧、加圧、減圧で適宜決定される。

10

【 0 0 7 4 】

不活性ガスの温度も適宜決定され特に問わないが、効果の面からも好ましくは、気体の沸点 (例えば、窒素で - 2 1 0) ~ 1 0 0 0 、さらには 0 ~ 1 0 0 、 1 0 ~ 5 0 の範囲である。気体の温度を冷却または加熱することで、単量体水溶液の温度を制御したり、気体の溶解度や分散性を調整したりしてもよい。なお、単量体に炭酸ガスを分散させる場合、固体の CO_2 (ドライアイス、融点 - 7 9) や炭酸塩 (例えば、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸マグネシウム等。アクリル酸との中和で CO_2 ガスを発生)、固体の尿素 (N_2 ガスを発生) 等をガスの発生源として使用してもよいが、効果とコストの面から、好ましくは気体のガス、特に上記温度のガスが使用される。

20

【 0 0 7 5 】

以下、主に気体のガスをそのまま使用する方法について説明する。

【 0 0 7 6 】

(気泡の分散方法)

本発明における気泡 (特に気体のガス) の分散方法は、好ましくは以下から選ばれる少なくとも一つの方法及び / 又はそれらの併用により、気泡分散前の単量体水溶液に対する分散後の体積膨張倍率が 1 . 1 倍を超えるように実施される。さらに、気泡の安定的な分散のために、好ましくは界面活性剤が使用される。

【 0 0 7 7 】

本発明において、気泡の分散方法はバッチ式でも連続式でもよく、又、一段でも二段以上で行ってもよいが、気泡の安定性の観点から、連続式の一段で行うことが好ましい。即ち、単量体水溶液やその他の原料の連続的な流体に、気体を連続的に供給することが好ましく、特に単量体水溶液やその他の原料が送液される配管中に気体が連続的に供給されることが好ましい。こうすることで、単量体水溶液に気泡が分散される。当該気体として不活性ガスを使用する場合、単量体水溶液を予め脱気 (溶存酸素を 1 [m g / l] 以下) しておくことも、重合を促進する上で好ましい。

30

【 0 0 7 8 】

(凹凸及び / 又は充填物を有する混合域での気液混合・気泡の分散)

本発明における気泡の分散方法として、好ましくは、単量体水溶液と気体とを、凹凸及び / 又は充填物を有する混合域に導入することにより、両者を混合させることによる気泡の分散方法が用いられる。流体の流れを阻害する凹凸、突起、羽、邪魔板、充填物等を有する混合域で混合することにより、気泡を単量体水溶液中に均一かつ安定に分散させることができる。

40

【 0 0 7 9 】

凹凸や充填物を有する混合域としては、例えば、図 3 に示すような混合域が挙げられる。図 3 では突起を有する隙間の間に流体混合した気泡を含む単量体水溶液を通すことにより、気泡が安定かつ均一に分散し、気泡の分散していない状態と比較して体積膨張倍率が 1 . 1 倍を超えた単量体水溶液が得られる。さらに具体的に図 3 を用いて説明すると、単量体調製槽 8 で調製された単量体水溶液 4 は、アスピレーター 6 およびポンプ 9 を用いて凹凸 3 を有する混合域 2 を通過し、気泡含有単量体水溶液 7 が貯蔵槽 1 0 へと送られる。

50

混合域 2 の手前で、気体 5 と単量体水溶液 4 とが混合する。こうした混合域を有する装置としては、例えば、ドイツ・ハンスクラット社製「ホイップオート（商品名）」やドイツ・F・ファイヒンガー社製「ザノマット（商品名）」等が挙げられる。

【0080】

本発明では、前記混合域として回転翼を設け、気泡の分散した単量体水溶液を攪拌させることもできる。攪拌により、単量体水溶液中に微細な気泡をより均一かつ安定に分散させることができる。具体的には、S1ミキサー等が挙げられる

（a）単量体水溶液および気体の加圧による気体の溶解とその後の放圧

本発明における気泡の分散方法として、好ましくは、単量体水溶液および気体の加圧による気体の溶解とその後の放圧による分散方法が用いられる。液中に気体を 100～1000kPa、さらには 200～400kPa 程度に加圧して溶解させ、減圧弁を通して液中にフラッシュ操作すなわち放圧すると、減圧され過飽和となった気体が液中から主にマイクロバブルとなり放出される。気体の液への溶解度はヘンリーの法則（ $p = HC$ ）に従い、温度と圧力で決定される。かかる加圧によって一旦溶解させた気体を経て、分散させた気泡が得られる。

【0081】

過飽和の程度としては、該気体の所定温度における飽和溶解度に対して 1.01～10 倍が好ましく、1.05～5 倍がより好ましく、1.06～3 倍がさらに好ましい。

【0082】

（b）単量体水溶液及び気体の旋回流の形成

上記の方法に加えて、本発明における気泡の分散方法として、好ましくは、単量体水溶液および気体の旋回流の形成が挙げられる。該方法は、気液二相流体を旋回させて出口（混合機の吐出口）で気泡を分散させる方法であり、ガス流量と液流量の比は 1/7～1/15 が好ましく、旋回速度は毎秒 10～10000 回転が好ましく、さらには毎秒 100～1000 回転であることがより好ましい。

【0083】

旋回式微細気泡発生装置は、例えば、国際公開第 00/69550 号、日本国公開特許公報「特開 2003-205228 号公報」、同「特開 2000-447 号公報」、同「特開 2006-116365 号公報」等に例示されるが、特に限定されない。

【0084】

（c）細孔を通した気体の単量体水溶液への混合

各種多孔質物質、膜、フィルター等の細孔から気泡を生成させる方法であり、多孔質ガラス（ $Na_2O - CaO - Al_2O_3 - B_2O_3 - SiO_2$ 系ガラス）等が使用され、上記方法は、例えば、木下理化工業株式会社製木下式ガラスボールフィルターを用いて行うことができる。

【0085】

（マイクロバブル発生装置による気泡の分散）

本発明における気泡の分散は、単量体水溶液と不活性ガスとをマイクロバブル発生装置で混合させて行ってもよい。マイクロバブル発生には上記（a）～（c）や後述の（1）～（8）の 1 種以上の手法が適用でき、好ましくは（a）または（b）が適用され、必要によりさらに単量体水溶液及び気泡からなる気液混合物に対してせん断力が適用される。なお、本発明で採用されるマイクロバブル発生装置は、特に限定はされず、市販されているものを使用できる。市販品の一例を以下に例示する。

【0086】

OHRラインミキサー（株式会社OHR流体工学研究所）

M型マイクロバブル発生装置（株式会社ナノプラネット研究所）

業務用マイクロバブル発生装置SMB—450型（石丸商行有限会社）

マイクロバブル発生装置Mbelife（関西オートメ機器株式会社）

球体内蔵型気泡発生装置MBG型（西田鉄工株式会社）

ポンパレーター（株式会社帝国電気製作所）

マイクロバブルの発生器には入水口と出水口があり、この入水口に、ある一定以上の圧力で液体（水や単量体）を流入させた場合、内部では水の中に混ざっている気体が密度差により中心部に集められ、気体軸が形成される。これによってマイクロバブル発生器の内部には外周と中心部の間で圧力勾配が生じる。この時、気体軸の中心部はほぼ真空状態となり、一方では加圧され噴出しようとする水と、真空状態（超負圧の状態）の気体軸へと流入しようとする水が衝突し、また回転しながら気体軸がこの間を通り抜ける時に気体はせん断され微細化してマイクロバブルとなるのである。

【 0 0 8 7 】

本発明において、マイクロバブル発生装置やその他の手法により発生したマイクロバブルを含む気泡の数平均直径は、 $5 \sim 1000 \mu\text{m}$ が好ましく、 $10 \sim 500 \mu\text{m}$ がより好ましい。気泡の平均直径が $5 \mu\text{m}$ 未満の場合、重合後の気泡の連通が低下し、吸水速度の劣ったものになり易い。平均直径が 1mm を超える場合には強度が脆くなり、乾燥後の重合ゲルを粉碎して大部分が $150 \mu\text{m}$ 以上の粉末にするのが困難となる。

10

【 0 0 8 8 】

また、マイクロバブル発生装置の処理量は、所望する吸水性樹脂粉末の物性等によって、適宜設定することができるが、モノマー水溶液の流速を大きくすることが望ましい。該モノマー水溶液の流速としては、好ましくは $500 [\text{kg}/\text{hr}]$ 以上であり、 $1000 [\text{kg}/\text{hr}]$ 以上がより好ましく、 $2000 [\text{kg}/\text{hr}]$ 以上が更に好ましい。なお、かかる時間あたり生産量はマイクロバブル発生装置の使用に限らず、工業的な巨大スケールの生産として、本発明の製造方法が一般に好適に適用できる。

20

【 0 0 8 9 】

（その他必要により併用される方法）

気泡の分散方法として、上述した凹凸及び／又は充填物を有する混合域での気液混合・気泡の分散方法、方法（a）～（c）、マイクロバブル発生装置による気泡の分散方法に加えて、下記（1）～（8）の方法を使用しないし併用することができる。

【 0 0 9 0 】

（1）スタティックミキサー方式

可動部分がなく、流体が管内部に固定されたエレメントを通過する際に混合されるスタティックミキサー、円管内部に螺旋流誘導部と管内部に取り付けられたキノコ状の突起により旋回状に流れる気液2相流を発破して気泡が発生される。具体的には、OHRミキサーが挙げられる。

30

【 0 0 9 1 】

（2）キャピテーション方式

ガス分散器内に意図的にキャピテーションが発生するように流路を変形させて気泡を発生させる方法である。

【 0 0 9 2 】

（3）遠心ポンプと旋回流式マイクロバブル発生器の組み合わせ

ポンプによる渦流攪拌作用とポンプでの昇圧により、液中に気体を加圧溶解させ、溶解しきれない気体を旋回流式マイクロバブル発生器でマイクロ化させる方法である。

【 0 0 9 3 】

40

（4）ベンチュリー方式

ストロー部（絞り）に気液を同時に流すと液流速の急激な変化により生成した衝撃波により大気泡を発破させ、気泡を発生させる方法が挙げられる。

【 0 0 9 4 】

（5）回転式

攪拌翼を高速回転され、ガスを自給させ気泡を発生させる方法が挙げられる。

【 0 0 9 5 】

（6）超音波式

超音波周波数、圧力振幅などを適宜設定して気泡を発生させる方法が挙げられる。

【 0 0 9 6 】

50

(7) 相変化式

気体（窒素ガス）と水蒸気の混合ガスを液中に細いノズルから吹き込むと、水蒸気が凝集し、凝集しない気体（窒素ガス）の気泡が残る。

【 0 0 9 7 】

(8) 電解分解法

水の電気分解でマイクロオーダーの気泡を発生させる方法が挙げられる。

【 0 0 9 8 】

これらの中でも、効果の面から好ましくは、さらに、アクリル酸系単量体水溶液を得る工程で単量体水溶液および気泡からなる気液混合物がせん断処理されてなり、せん断方法としては、(3) 遠心ポンプと旋回流式マイクロバブル発生器の組み合わせ、または、O H R ミキサーに代表されるせん断と旋回流を併せ持ったスタティックミキサーが使用される。

10

【 0 0 9 9 】

(単量体水溶液の体積膨張倍率)

本発明において、アクリル酸系単量体水溶液への気泡の分散の程度は、気泡分散前の単量体水溶液に対する分散後の体積膨張倍率として規定される。すなわち、体積膨張倍率とは下記式 (1) で定義される。

【 0 1 0 0 】

【 数 4 】

$$\text{体積膨張倍率 [倍]} = \frac{\text{(気泡分散後の単量体水溶液の体積)}}{\text{(気泡分散前の単量体水溶液の体積)}} \quad \cdots \quad \text{式 (1)}$$

20

【 0 1 0 1 】

体積膨張倍率は 1 . 1 倍を超え、好ましくは 1 . 1 倍を超え 1 0 倍以下、より好ましくは 1 . 1 倍を超え 8 倍以下、さらに好ましくは 1 . 2 ~ 5 倍である。本発明の製造方法では、体積膨張倍率が 1 . 1 倍を超える、好ましくは 1 . 2 倍以上という比較的低い気泡分散程度で重合ゲル中の気泡が連通し易いという特徴を持つ。体積膨張倍率が高いほど容易に連続気泡となりえるが、上記倍率が高いほど気泡の孔径が大きくなる傾向にあり、単量体水溶液中での気泡安定性も悪くなるため、均一な気泡分散の操作が困難となる。多孔質ゲルを乾燥、粉碎して粉末として使用する場合には、粉末状の粒子としての取扱い性とかさ比重や耐衝撃性の過度の低下を避けるためにも、体積膨張倍率は 1 0 倍以下、8 倍以下、さらには 5 倍以下とするのがよい。

30

【 0 1 0 2 】

体積膨張倍率が 1 . 1 倍を超えるようにする制御方法としては、上記気泡の発生装置の条件を適宜設定する；界面活性剤や親水性高分子等、気泡安定性を向上させる添加剤を単量体水溶液に添加する；脱泡して膨張倍率を調整するなどが挙げられる。

【 0 1 0 3 】

(2 - 2) 単量体水溶液を整泡する工程 (D) (整泡工程)

本発明では必要により整泡工程や脱泡工程を更に含んでもよい。整泡工程を含むことで、大きな気泡から順次単量体から除去され、過度の発泡を抑制し、均一な気泡とすることで、気泡の安定性を向上させる。用いられる整泡時間は 5 秒以上、1 0 秒 ~ 6 0 分、好ましくは 3 0 秒 ~ 3 0 分、特に 6 0 秒 ~ 2 0 分である。

40

【 0 1 0 4 】

好ましい整泡方法として、後述する図 1 や図 2 の循環タンクを用いる方法が挙げられる。また、好ましい整泡方法として、気泡の導入後に常圧で所定時間保持、あるいは、それを繰り返す方法があり、保持温度は 0 ~ 1 0 0 、さらに好ましくは 2 0 ~ 5 0 である。

【 0 1 0 5 】

本発明で用いられる整泡工程は公知の技術を採用すればよく、米国特許第 6 6 6 7 3 7 2 号明細書に記載の方法や、株式会社テクノシステム出版「泡のエンジニアリング初版」7 5 9 ~ 7 7 4 頁に記載の方法等がある。

50

【 0 1 0 6 】

好ましい整泡工程は循環式タンクへ循環気流（気泡）を含む単量体を循環させることであり、整泡工程は好ましくは循環式タンクの上部空間に酸素を 1 容積 % 以上含む。整泡工程の後に単量体水溶液を重合する工程（B）を行うことが好ましい。この際、循環ラインから少なくとも一部の単量体水溶液を、必要により中和した後に重合することが好ましい。その他、重合開始までの時間を配管中や重合装置中で、一定時間もたせることで、気泡を集積させて整泡をしてよい。

【 0 1 0 7 】

具体的に、このような脱泡工程（製泡工程）について、図 1 及び図 2 にそれぞれ例示する。尚、図 1 及び図 2 においては、循環ポンプや熱交換器等については省略している。

10

【 0 1 0 8 】

図 1 に示すように、タンク 1 に入った単量体は、タンク 1 の下部から循環ラインへと流出し、不活性気体が導入されながら循環ラインを流れ、タンク上部からタンク 1 へ再度流入することによって循環している。ここで、単量体は、不活性気体が導入されながら循環するため、当該気体が単量体中に溶解および／または分散することになる。そして、気体が溶解および／または分散した当該単量体は、タンク 1 へ流入し再度循環ラインへ流出するまでの間、タンク 1 内に滞留することになり、整泡が進むことになる。

【 0 1 0 9 】

また、単量体を中和しながら整泡する場合も同様に、図 2 に示すように、タンク 1 に入った、中和された単量体は、タンク 1 の底から、不活性気体が導入されながら流出し、上部からタンク 1 へ再度流入することによって循環して整泡を行うことができる。

20

【 0 1 1 0 】

また、整泡された単量体は、図 1 に示すように、そのまま抜き出されて次工程に用いてもよいし、図 2 に示すように、中和剤や架橋剤を添加した状態で抜き出されてもよい。

【 0 1 1 1 】

なお、循環タンクは国際公開第 2 0 0 7 / 2 8 7 4 6 号、同第 2 0 0 7 / 2 8 7 4 7 号、同第 2 0 0 9 / 1 2 3 1 9 7 号にも例示されているが、本発明では、図 1 および図 2 に示すように、循環前の単量体水溶液に不活性ガスを溶解または分散させ、さらにタンクに循環することで、気泡を均一化および安定化することができる。ここで、循環タンク内は不活性ガスで満たされていてもよいが、単量体の安定性から酸素、特に空気で満たされていることが好ましい。

30

【 0 1 1 2 】

また、上部が開放された重合装置に気泡を含有した単量体水溶液を投入後、大きな泡を中心に脱泡後、細かな気泡を安定的に含有する単量体水溶液に所定時間後に重合開始剤の添加や紫外線、赤外線、あるいはマイクロ波などのエネルギー線の照射を行って重合をさせてもよい。

【 0 1 1 3 】

気泡の大きさは、（a）レーザー回折散乱法（別称；静的光散乱法）、（b）動的光散乱法、（c）電気的検知帯法（通称；コールターカウンター法）、（d）パーティクルカウンター法（光り散乱方式、光遮断方式）、（e）カメラ撮影による可視化法、（f）レーザー光と CCD カメラによる干渉画像法等による測定が挙げられる。重合前の単量体水溶液での測定が困難な場合には、好ましくは、重合後のフォーム状重合体を、必要により半固体状のスライスし易い水分に調整してから切断し薄片を採取した後、顕微鏡を用いて目視か画像解析ソフトにより平均孔径を測定することができる。

40

【 0 1 1 4 】

個数の測定には、可能ならば（c）電気的検知帯法や（d）パーティクルカウンター法が用いられ、ナノオーダーの気泡を測定するには（b）動的光散乱法、（a）レーザー回折散乱法（別称；静的光散乱法）が適宜使用される。

【 0 1 1 5 】

（界面活性剤）

50

本発明において、単量体水溶液と不活性ガスとの混合を、好ましくは界面活性剤の存在下で行う。界面活性剤を用いることで気泡を安定的に分散させることができる。また、界面活性剤の種類や量を適宜調整することにより、所望の物性を有する吸水性樹脂を得ることができるが、本発明においては、界面活性剤の使用は任意であり、不存在下でも適用できる。かような界面活性剤は、特に限定されないが、例えば、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤、フッ素系界面活性剤、有機金属界面活性剤等がある。これら界面活性剤は、単独で使用してもよいし、併用してもよい。

【0116】

具体的には、ポリグリセリン脂肪酸エステルが挙げられ、好ましくは3量体以上、より好ましくは6～10量体のポリグリセリンの脂肪酸エステルであり、その脂肪酸としては、炭素原子数が6～28、より好ましくは12～24、特に好ましくは16～20の直鎖、または分岐を有している脂肪酸である。ポリグリセリン脂肪酸エステルとしては、具体的には、モノステアリン酸テトラグリセリル、モノオレイン酸テトラグリセリル、トリステアリン酸テトラグリセリル、ペンタステアリン酸テトラグリセリル、ペンタオレイン酸テトラグリセリル、モノラウリン酸テトラグリセリル、モノミリスチン酸テトラグリセリル、モノステアリン酸ヘキサグリセリル、モノオレイン酸ヘキサグリセリル、トリステアリン酸ヘキサグリセリル、ペンタステアリン酸ヘキサグリセリル、ペンタオレイン酸ヘキサグリセリル、ポリリシノール酸ヘキサグリセリル、モノラウリン酸デカグリセリル、モノステアリン酸デカグリセリル、モノミリスチン酸デカグリセリル、モノイソステアリン酸デカグリセリル、モノオレイン酸デカグリセリル、モノリノール酸デカグリセリル、ジステアリン酸デカグリセリル、ジイソステアリン酸デカグリセリル、トリステアリン酸デカグリセリル、トリオレイン酸デカグリセリル、トリオレイン酸デカグリセリル、ペンタステアリン酸デカグリセリル、ペンタイソステアリン酸デカグリセリル、ペンタオレイン酸デカグリセリル、ヘプタステアリン酸デカグリセリル、ヘプタオレイン酸デカグリセリル、デカステアリン酸デカグリセリル、デカイソステアリン酸デカグリセリル、デカオレイン酸デカグリセリル等がある。

【0117】

ノニオン性界面活性剤としては、具体的には、ノニルフェノールポリエチレンオキシド付加物；エチレンオキシドとプロピレンオキシドのブロックポリマー；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノミリスチレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタンセスキオレエート、ソルビタンジステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル；グリセロールモノステアレート、グリセロールモノオレエート、ジグリセロールモノオレエート、自己乳化型グリセロールモノステアレート等のグリセリン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレン高級アルコールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル；ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリエーテル；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル；テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等のポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル；ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノオレエート等のポリオキシエチレン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンアルキルアミン；ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油；アルキルアルカノールアミド等がある。

【0118】

アニオン性界面活性剤としては、アニオン部と油溶性部とを有するものが好ましく使用でき、例えば、ナトリウムドデシルサルフェート、カリウムドデシルサルフェート、アンモニウムアルキルサルフェート等の如きアルキルサルフェート塩；ナトリウムドデシルポリグリコールエーテルサルフェート；ナトリウムスルホリシノエート；スルホン化パラフィン塩等の如きアルキルスルホネート；ナトリウムドデシルベンゼンスルホネート、アルカリフェノールヒドロキシエチレンのアルカリ金属サルフェート等の如きアルキルスルホネート；高アルキルナフタレンスルホン酸塩；ナフタレンスルホン酸ホルマリン縮合物、ナトリウムラウレート、トリエタノールアミノオレエート等の如き脂肪酸塩；ポリオキシアルキルエーテル硫酸エステル塩；ポリオキシエチレンカルボン酸エステル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンフェニルエーテル硫酸エステル塩；コハク酸ジアルキルエステルスルホン酸塩；ポリオキシエチレンアルキルアリアルサルフェート塩等の如き二重結合を持った反応性アニオン乳化剤等がある。上記以外にも、特開平 10 - 251310 号公報に列記された界面活性剤が挙げられる。

10

【0119】

これら界面活性剤の使用量は、使用されるモノマーに対して、なるべく少ない量が望まれる。好ましくは 10 重量%未満、より好ましくは 5 重量%未満、さらに好ましくは 1 重量%未満、特に好ましくは 0.1 重量%未満である。界面活性剤が多いと、得られる吸水性樹脂が吸収する水性液と接した場合に、溶出する界面活性剤の量も多くなるため、オムツ等の衛生材料での実使用の場合には体液の界面張力を低下させうるため、できる限り少ない界面活性剤の使用が望まれる。そのため、構造中にアクリル酸（塩）と重合できる反応性不飽和基を持つ界面活性剤、あるいはアクリル酸のカルボキシル基との反応性が高いエポキシ基やアミノ基を持つシリコン系界面活性剤などのいわゆる反応性界面活性剤を使用したり、あるいは、高分子量の界面活性剤を用いたりするなどして、吸水時の界面活性剤の溶出を抑制することもできる。特に、気泡の安定分散のために、後述の親水性高分子等を併用し界面活性剤の使用量を減らして、上記の界面張力の低下を抑制することが好ましい。

20

【0120】

本発明において、具体的には、後述の（5 - 8）で測定された吸水性樹脂の表面張力が好ましくは 55 [mN/m] 以上、さらに好ましくは 60 [mN/m] 以上、特に好ましくは 65 [mN/m] 以上、更に好ましくは 70 [mN/m] 以上となるように制御される。上限は通常 75 [mN/m] 程度で十分である。表面張力の低下が抑制されるため、衛生用品の吸液特性が向上し、戻り量（Re - Wet）が低下する。

30

【0121】

（2 - 3）単量体水溶液を重合して発泡重合体を得る工程（B）（重合工程）

本工程は、工程（A）、必要により工程（D）を経た単量体水溶液を重合して、発泡重合体を得る工程である。所定の体積膨張倍率に気泡を分散させた単量体水溶液は、一定量の気泡が維持されるように重合装置にできるだけ速やかに重合装置に供給することが望まれ、好ましくは 5 分以内、さらに好ましくは 3 分以内、特に好ましくは 1 分以内に重合装置に供給することが好ましい。

【0122】

40

（重合開始剤）

本発明で用いられる重合開始剤としては、特に制限はなく、重合させるモノマーの種類、重合条件等に合わせて、通常の吸水性樹脂の製造において利用されているものの中から 1 種又は 2 種以上を選択して使用することができる。例えば、熱分解型開始剤（例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、*t*-ブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物；2 - カルバモイルアゾイソプロピロニトリル等のアゾニトリル化合物、2, 2' - アゾビス（2 - メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩等のアゾアミジン化合物、2, 2' - アゾビス - 2 - （2 - イミダゾリン - 2 - イル）プロパン塩酸塩等の環状アゾアミジン化合物、アゾアミド化合物、アルキルアゾ化合物、2, 2' - アゾビス（2 - アミジノプロパン）ジヒドロクロリ

50

ド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド等のアゾ化合物；等)や、光分解型開始剤(例えば、ベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン等のアセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾ化合物等)等を挙げることができる。これら重合開始剤の中でも、重合時に窒素ガスを発生するアゾ重合開始剤(好ましくは、水溶性アゾ重合開始剤、例えば、2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩)を使用して、さらに気泡を含有させてもよい。

【0123】

また、還元剤を併用することで、これら重合開始剤の分解を促進しうる。そこで、両者を組み合わせたレドックス系開始剤として使用することもできる。前記の還元剤としては、特に限定されないが、例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の(重)亜硫酸(塩)、L-アスコルビン酸(塩)、第一鉄塩等の還元性金属(塩)、アミン類等が挙げられる。レドックス系開始剤のように酸化性重合開始剤と還元剤を用いる場合、それぞれを単量体水溶液に合流させてもよいし、還元剤は予め単量体水溶液に混合しておいてもよい。

【0124】

重合開始剤の使用量は、単量体全量に対して、0.0001~1モル%が好ましく、0.0005~0.5モル%がより好ましい。0.0001モル%以上であれば、残存モノマー量が少なくなるため好ましく、また1モル%以下であれば、吸水性樹脂の色調に影響を与えることが少ない。

【0125】

(親水性高分子等)

上記重合に際しては、更に必要に応じて、重合前の単量体水溶液中に、一般に増粘剤として知られる、水溶性高分子または吸水性樹脂、水不溶性微粒子が使用される。

【0126】

具体的には、澱粉、澱粉誘導体(例えば、エーテル化澱粉、エステル化澱粉など)、セルロース、セルロース誘導体(例えば、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなど)、グアーガムなどの高分子多糖類、または、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などの水溶性高分子、あるいは、二酸化ケイ素(シリカ)、ゼオライト、タルク、二酸化チタンなどの水不溶性微粒子を添加することにより、単量体水溶液中に分散した気泡の安定性を改良し、発泡を促進させることができる。さらに、微粉低減や発泡の促進のために、吸水性樹脂の後述の微粉(好ましくは、粒子径150μm以下の粉体を70重量%以上含む微粉)を重合工程にリサイクルして、単量体水溶液を増粘させてもよい。好ましくは、増粘剤として、水溶性高分子または吸水性樹脂、特にノニオン性水溶性高分子(特に澱粉、PVA、ヒドロキシエチルセルロースなど)、またはポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂が使用される。

【0127】

また、吸水性能の改良のために、次亜リン酸(塩)等の無機還元剤、キレート剤等の重合改良剤を添加してもよい。なお、無機還元剤およびキレート剤については後に詳述する。さらに、得られるフォーム状重合体の柔軟性を向上させるために、水以外の公知の可塑剤、例えば、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールのようなポリオールを使用してもよい。

【0128】

上記する添加剤の使用量は単量体100重量部に対して0~50重量部、さらには0.01~20重量部である。

【0129】

(重合方法)

本発明で採用される重合方法としては、特に限定されるものではなく、通常の吸水性樹脂の製造方法で用いられるものが採用され、例えば、水溶液重合法を挙げることができる。該水溶液重合法には、モノマー水溶液を静置状態(機械的な無攪拌状態)で重合させる

10

20

30

40

50

静置重合法、攪拌装置内で重合する攪拌重合法等があるが、安定してフォーム状重合体を得たい場合には静置重合法が採用される。これらの重合法には、各々回分法と連続法があるが、連続法が好ましい。また、これらの重合法では、通常、ベルト重合装置やタンク式（サイロ式）重合装置や攪拌重合装置が採用されている。

【0130】

本発明に係る吸水性樹脂の製造装置としては、上記方法によって連続供給される単量体水溶液を、連続的に重合することができる装置であれば、特に限定されるものではないが、連続ベルト重合装置又は連続攪拌重合装置であることが好ましい。所定の体積膨張倍率に気泡を分散させた単量体水溶液は、一定量の気泡が維持されるように重合装置に供給後はできるだけ速やかに重合を開始させることが望まれ、好ましくは重合装置に供給後5分以内、さらに好ましくは3分以内、特に好ましくは1分以内にエネルギー線照射や加熱により重合を開始させる。

10

【0131】

なお、連続ベルト重合装置に関しては、特開2000-034305号公報や特開平11-228604号公報、特開昭62-156102号公報等に記載された技術を適用することができる。例えば、特開2002-212204号公報に記載された高温高濃度重合技術が適用されうる。この場合、好ましい重合装置の形態としては、エンドレスベルト式の連続重合装置であって、ベルトがフッ素樹脂製であるか、または表面をフッ素樹脂でコーティングされたベルトであることがよい。更に、加熱装置あるいは保温装置が具備され、重合時に発生する水及び/又はモノマー液の蒸気を回収・再利用するシステムを有する装置がよい。また、ベルトは、モノマー混合液の逆流防止のため、水平またはモノマー混合液供給部が低くなっているのが好ましく、重合ゲルがベルト上から排出されてからモノマー混合液供給口までの間に、ベルト洗浄工程が設置されたものが望ましい。

20

【0132】

ベルト重合の厚みは目的や重合時の除熱に応じて適宜決定され、例えば、0.1~30cm、更には0.5~20cm、1~10cmのゲル厚みで重合される。また、ベルトの大きさは生産量によって決定され、工業的には例えば、ベルト幅も0.1~10m、1~5m程度、長さも5~200m程度で選択される。更に、タンク式で重合する場合、生産量によって決定され、工業的には0.1~300m³、1~100m³のタンク等が使用される。これら静置重合で得られた重合ゲルは必要により後述の切断、表面研磨、圧縮等を行って成型物としてもよく、また、粉末（非成型物）としてもよい。

30

【0133】

更に、連続攪拌重合装置に関しては、一軸攪拌装置でも、連続ニーダー等の複数攪拌軸を持つ攪拌装置でも採用することができるが、生産性の観点から、複数軸攪拌装置が好ましく用いられる。

【0134】

（重合時の最高到達温度及び測定方法）

上記重合に際して、吸水性樹脂中の気泡を増加させるため沸騰重合（溶媒である水の沸点以上）が用いられ、重合工程の少なくとも一時期が100℃以上とされる。すなわち、重合中の温度の上限を100℃以上、好ましくは100~140℃、より好ましくは102~130℃、更に好ましくは104~120℃、特に好ましくは105~118℃の範囲とし重合中に水分を蒸発させる、いわゆる沸騰重合とする。なお、減圧重合や加圧重合、水に溶解させた単量体などでのモル沸点上昇などで、水の沸点（100℃）が変化する場合も含め、本発明では100℃以上の重合工程を経る場合を沸騰重合と呼ぶ。重合時の最高到達温度は、上記範囲内で、適宜、重合中に加熱や冷却を行ってよく、重合熱だけで上記範囲内としてもよい。

40

【0135】

重合の温度は接触温度計や非接触温度計（例えば赤外線温度計）で測定でき、ベルト重合では重合ゲルの表面温度などで測定できる。本発明の方法では、連続気泡の重合ゲルが得られ、かつ重合時に溶媒である水が沸騰して、水が蒸発しているため、重合ゲルは表面

50

と内部で実質均一な温度に沸騰しているため、重合ゲルの最高温度は内部で測定してもよく、表面で測定してもよいが、好ましくは、内部（中心部）で規定される。重合ゲルの中心部の最高温度測定には、熱伝対等の接触温度計で測定すればよい。

【0136】

重合時の最高到達温度の好ましい測定方法の一例としては、温度変化の急速な系の測温のために、（株）キーエンス（Keyence）製PCカード型データ収集システムNR-1000を用い、熱伝対を重合系の中心部に置き、サンプリング周期0.1秒で測定できる。得られた温度-時間チャートから重合開始温度、ピーク温度（最高到達温度）を読み取れる。

【0137】

（その他の重合条件等）

重合時の圧力としては、減圧重合（特に大気圧の10%を超えて減圧）や加圧重合（同10%を超えて加圧）でもよいが、装置の簡便さやコスト、さらには発泡効率などから大気圧の±10%以内、±7%以内、±5%以内、±3%以内、±1%以内、特に±0.1%以内での実質常圧での重合が行われる。ここで、意図的に減圧や加圧が行われなくても、重合時の温度上昇や低下、さらに、重合容器への不活性ガスや空気の導入や排気によって、重合時の圧力が多少変化してもよく、上記範囲で実質常圧での重合が行われる。

【0138】

本発明で重合時に100以上となる時間は重合方法により適宜決定され、好ましくは1秒以上、5秒以上、さらには30秒以上であり、下記のゲルの固形分濃度の上昇幅を示すように調整することが好ましい。長時間の沸騰重合は発泡に寄与しにくだけでなく、物性（吸水倍率や可溶分）を低下させることもあり、よって、重合で100以上の時間は、上限は1時間以内、さらには30分以内、10分以内、5分以内、特に1分以内とされる。

【0139】

なお、重合の最高到達温度（ピーク温度）が140を超えると、吸水性樹脂粉末の物性が低下するおそれがある。好ましくは130以下、より好ましくは120以下とする。重合中の水分蒸発量は、開始温度などの違いにより異なるものの、単量体水溶液中の固形分濃度に対する重合ゲルの固形分濃度の上昇幅が2重量%以上（上限は20重量%で、重合後にゲル状物、特に固形分濃度が80重量%以下である範囲が好ましい。）が好ましく、更に上昇幅3~20重量%、特に5~20重量%となるようにするのが好ましい。ただし、単量体水溶液中の固形分濃度は下記式で定義される。なお、前述の単量体濃度（式2）においては、不揮発性の添加剤の重量（例えば、親水性高分子、界面活性剤等）は考慮されないが、以下の固形分濃度では不揮発性添加剤の重量を含んで規定される。また、上述した水蒸気の発生は、連続気泡の生成に寄与すると推定される。

【0140】

【数5】

$$\text{単量体中の固形分濃度〔重量％〕} = \{ (\text{単量体の重量}) + (\text{不揮発性添加剤の重量}) \} / \{ (\text{単量体の重量}) + (\text{不揮発性添加剤の重量}) + (\text{溶媒の重量}) \} \times 100$$

【0141】

なお、通常、重合は重合機中で不活性ガス等の気流の存在下で行われるため、重合中の温度が100未満でも重合時間が長い場合には水分の蒸発が起こるが、これは本発明で開示する気泡の連通には効果がなく意図するところでない。

【0142】

本発明においては、単量体水溶液に気泡を分散させ1.1倍を超えて体積膨張をさせて表面積を増やしているため比較的除熱がよく温度が上がりにくい、重合中の上限温度を上記の範囲となるように調整し、重合中の積極的な水分蒸発が起こるようにすることで、発泡重合体（フォーム状重合体）中の連通孔（連続気泡）の比率を向上させることができ、吸収速度の大きなフォーム状吸水性樹脂またはそれを用いた吸水速度の大きな吸水性樹脂粉末を製造することができるようになった。また、上記のためには、重合の開始温度は

室温より高くした高温開始が好ましく、具体的には重合工程で重合開始温度 40 以上、さらには 50 以上が好ましく、上限は 100 以下、さらには 90 以下、特に好ましくは 85 以下である。開始温度が 40 未満では 100 に到達が困難となり、高すぎると気泡の安定分散が困難となり好ましくない。

【0143】

重合時間については、モノマー及び重合開始剤の種類、重合温度等に応じて、適宜決定されればよいが、重合開始から重合温度が最高温度に到達するまでの時間は短くするのが好ましく、具体的には好ましくは 20 分以内、より好ましくは 10 分以内、更に好ましくは 5 分以内、特に好ましくは 2 分以内、最も好ましくは 1 分以内とする。前記時間が例えば、1 時間以上のように長くなると、重合中に分散した気泡が消泡したりして、発生した水蒸気がゲルの隔壁を突き破り難くなり、分散した気泡が連続気泡となりにくいため好ましくない。本発明の条件において、重合中の気泡安定性、重合中の気泡壁を形成する重合ゲルの強度及び水分の蒸発のバランスが連続気泡の形成に有利となっていると考えられる。

10

【0144】

この場合、重合工程でアクリル酸系単量体水溶液の濃度は高いほど好ましく、40 重量%以上、45 重量%以上、50 重量%以上である（上限は通常 80 重量%以下、さらには 70 重量%以下）。かかる濃度が 40 重量%以上の場合には、分散した気泡が 40 以上でも安定して存在できるのに対して、40 重量%未満、例えば、特許文献 23 の実施例に開示するような条件では、室温では安定した気泡の分散が可能なものの、温度が高くなると気泡が不安定となり短時間のうちに消泡してしまう。これを避けるためには、開始温度を低くし、かつ、重合温度が上がるまでの重合時間を比較的長くして重合率を上げ気泡壁のゲル強度を高める必要があると考えられる。この場合には、分散した気泡は独立した状態でゲル中存在することになる。

20

【0145】

前記した連続ベルト重合では、帯状に連続したフォーム状の重合ゲルが得られる。また、タンク式（サイロ式）の静置重合では、タンク（サイロ）形状のフォーム状の重合ゲルが得られる。フォーム状重合ゲルはそのまま使用することもできるし、細かく解砕して使用しないし／さらに使用することもできる（下記細分化工程）。フォーム状重合ゲルは気泡を含まない高固形分の板状のゲルに比べて粉碎時の装置負荷も小さくなる傾向となる利点がある。このことは、特開 2002-212204 号に開示する高固形分ゲルの粉碎に有利な切断式粉碎機に加えて、板状のゲルでは不可能であったチョッパーに代表される押出し式粉碎機への適用も可能とする。この場合、フォーム状ゲルを混練しながら粉碎することで、混練しない粉碎の場合に比べて、吸水速度を不利に遅くすることなく吸水性樹脂粉末としたときの高比重と耐衝撃性の向上を図ることができよう。フォーム状重合ゲルはさらに乾燥・粉碎して吸水性樹脂粉末としてもよいし、フォーム状重合ゲルを、例えば、所定の形のシート状に切断して乾燥し吸水性樹脂成形体としてもよい。成形された吸水性樹脂または吸水性樹脂粉末はさらに表面架橋処理されたり、造粒されたり、水分調製や各種改質剤を添加されたりして吸水性樹脂製品として使用される。重合ゲルの粉碎や乾燥及び表面架橋処理は公知の技術を採用すればよい。

30

40

【0146】

（従来のフォーム状吸水性樹脂の製造技術と重合時の最高到達温度）

吸水性樹脂の重合時における最高温度を低く制御することは周知の技術であり、特許文献 20 には、フォーム状吸水性樹脂の製造において、「重合温度は、好ましくは重合性水性混合物の沸騰を避けるように調整する。」旨、開示される。また、特許文献 8、21、30～32 にも、特許文献 20 と同様にフォーム状吸水性樹脂の製造において、「重合時の沸騰を回避」する旨が開示される。さらに、特許文献 33 には、「オープンセルフォームは 65 以下でフォームを製造すると増加する」旨、開示される。

【0147】

また、発泡重合以外の重合において、可溶分低減等の目的のため、最高温度を低く制御

50

する技術が開示されている。具体的には、最高温度を95以下とする技術（特許文献34）、重合温度を20～70で重合する技術（特許文献35）、重合温度を20～95で重合する技術（特許文献36）が提案されている。

【0148】

上記したように特許文献8、20、21、29～33等、沸騰重合は（連続）フォーム状吸水性樹脂の製造において避けられてきたが、本発明では従来フォーム状吸水性樹脂の製造で避けられてきた沸騰重合が、40重量%以上の濃度及び1.1倍以上の体積膨張倍率において、効率的に連続気泡を有する吸水性樹脂を提供することを見いだした。

【0149】

（連続気泡の生成機構）

上記特許文献8、20、21、29～33等を開示のない、本発明の連続気泡の生成機構は、下記のように推測されるが、かかる推定機構の正否は本発明の範囲を制限するものではない。

【0150】

即ち、単量体濃度40重量%以上の単量体水溶液に、体積膨張倍率1.1倍以上となるまで気泡を分散させたのち、沸騰重合することで、単量体水溶液中に分散した独立気泡（例えば、窒素ガス等の球形気泡）が体積膨張するとともに、単量体水溶液の沸騰重合によるゲル化時に、水の沸騰で発生する水蒸気及び単量体水溶液中に分散した独立気泡の体積膨張によって、単量体水溶液の重合で発生する重合初期のゲルの気泡（球形の独立気泡）の隔壁を突き破って、連続気泡を生成するものとも推定される。ここで、沸騰重合は水蒸気の発生によるゲルの隔壁破壊に必要であり、また、単量体濃度40重量%以上の単量体水溶液は、その固形分由来のゲルの硬さと重合速度から、重合初期のゲルの気泡（球形の独立気泡）の隔壁を突き破って、連続気泡を生成しやすいとも推定される。

【0151】

具体的に、例えば、単量体濃度45重量%の単量体水溶液（100g、うち固形分45g）が沸騰重合によって固形分50重量%の重合ゲル（うち固形分45g）を与える場合、沸騰重合によって水10gの蒸発、即ち、100の水蒸気としても約17Lの水蒸気の蒸発を伴うため、固形分45gに対して、かかる多量の水蒸気がゲル中の気泡（球形の独立気泡）の膨張を伴って、独立気泡の隔壁を突き破って、連続気泡を生成するものとも推定される。

【0152】

かかる事実は、後述の比較例13～15で、沸騰重合、単量体濃度40重量%以上、体積膨張倍率1.1以上、のひとつが欠如しても、十分な連続気泡を提供しないことから支持される。ただし、これらの推定機構は、発明の範囲を制限するものではない。

【0153】

（細分化工程）

重合時に粉碎、細分化を同時に行う、または重合後の発泡重合体を粉碎し細粒化する、細分化工程を必要により行ってもよい。ゲル粉碎、特に混練によってゲル粉碎（細分化）されることで、吸水速度と通液性との両立が図れ、更に耐衝撃性も向上する。具体的には、重合工程が連続ニーダー重合の場合、重合時にゲルがゲル粉碎され、また、重合工程が連続ベルト重合の場合、重合後にゲルがゲル粉碎される。ニーダー重合を行う場合、ニーダーにより重合中にゲルのゲル粉碎を行うことができるため、ニーダー重合工程に細分化工程が含まれる。

【0154】

使用できるゲル粉碎機は、特に限定されず、例えば、バッチ式又は連続式の双腕型ニーダー等、複数の回転攪拌翼を備えたゲル粉碎機、1軸押出機、2軸押出機、ミートチョッパー等が挙げられる。中でも、先端に多孔板を有するスクリュウ型押出機が好ましく、例えば、特開2000-63527号公報に開示されたスクリュウ型押出機が挙げられる。

【0155】

ゲル粉碎（解砕）時の含水ゲルの温度は、物性の面から40～120が好ましく、5

10

20

30

40

50

0 ~ 110 がより好ましい。該ゲル温度が40 ~ 120 であると、含水ゲルの硬度が適当でゲル粉碎時に粒子形状や粒度分布の制御を容易に行うことができる。なお、ゲル温度は、重合時の温度や重合後の加熱又は冷却等で制御することができる。

【0156】

ゲル粉碎（解砕）後の粒子状含水ゲルの重量平均粒子径（ D_{50} ）は、0.5 ~ 4 mm が好ましく、0.5 ~ 3 mm がより好ましく、0.6 ~ 2 mm が更に好ましい。上記粒子状含水ゲルの重量平均粒子径（ D_{50} ）が、0.5 mm 以上であれば、残存モノマー（単量体）の増加や吸水速度（FSR）の向上効果が期待でき、重量平均粒子径（ D_{50} ）が4 mm 以下であれば、乾燥時間が短く、水可溶分（Ext）の増加を抑制できる。5 mm 以上の粒径を有する粒子状含水ゲルの割合は、粒子状含水ゲル全体の0 ~ 10 重量%が好ましく、0 ~ 5 重量%がより好ましい。上記粒子状含水ゲルの粒子径は、粉碎工程後の吸水性樹脂粉末の粒子径と同様に、特定の目開きの篩で分級することによって求められる。また、重量平均粒子径（ D_{50} ）についても、同様に求めることができる。但し、上記粒子状含水ゲルの分級操作が、乾式の分級方法では凝集等により測定が困難である場合は、特開2000 - 63527号公報の段落〔0091〕に記載の、湿式の分級方法を用いて測定する。

10

【0157】

好適には、特願2010 - 088993号（国際出願PCT / JP2011 / 058829）に記載されたゲル粉碎、特にゲル粉碎エネルギー（GGE）を18 ~ 60 [J / g]とするゲル粉碎が、本発明に適用される。ゲル粉碎エネルギーは、上限値として、60 [J / g]以下が好ましく、50 [J / g]以下がより好ましく、40 [J / g]以下が更に好ましい。下限値としては、18 [J / g]以上が好ましく、20 [J / g]以上がより好ましく、25 [J / g]以上が更に好ましい。

20

【0158】

（2 - 4）発泡重合体を加熱乾燥する工程（C）（加熱乾燥工程）

上記して得られたフォーム状重合ゲルは乾燥され、乾燥重合体とされる。その乾燥減量（粉末ないし粒子1 gを180 で3時間加熱）から求められる樹脂固形分は、好ましくは80重量%以上、より好ましくは85 ~ 99重量%、さらに好ましくは90 ~ 98重量%の範囲に調整され乾燥重合体を得る。粉末以外の成形された吸水性樹脂としての使用の場合には必要により水や可塑剤を添加して柔軟性を調整してもよい。

30

【0159】

乾燥温度は、特に限定されるものではないが、好ましくは100 ~ 300 の範囲内、より好ましくは150 ~ 250 の範囲内とすればよい。本発明のフォーム状重合ゲルは、そのままでも粉碎されたものでも乾燥が容易であり、特開2000 - 212215に開示の乾燥方法を好ましく適用される。重合ゲル中の独立気泡が多い場合には、粗粉碎ゲルを高温乾燥する時にゲルが膨張し変形しやすいが、本発明のゲルは連続気泡が多いため高温乾燥時のゲル膨張がほとんど見られず変形が少ないのも有利な特徴である。また、本発明のゲルは連続気泡が多いため、乾燥重合体を得るまでの乾燥時間が短くなることも有利な特徴である。

40

【0160】

即ち、従来、重合後の含水ゲルの乾燥には大きな設備や熱エネルギー、更には長い乾燥時間が必要であり、この長時間の乾燥による吸水性樹脂の劣化や着色、更には吸水性樹脂の製造コストの増大という問題が生じていたが、本発明ではかかる問題を解消し、乾燥時間の短縮、着色防止、吸水性能の向上等を達成する。

【0161】

（2 - 5）粉碎工程 / 分級工程、粒度分布

（粒度）

上記の加熱乾燥工程を経た吸水性樹脂はシート状やブロック状で使用してもよいが、粉碎および / または分級されることで、所定の粒度の粉末とすることが好ましい。

【0162】

50

(粉末)

吸水性樹脂粉末とした場合の重量平均粒子径 (D_{50}) としては、物性向上の観点から、 $200 \sim 600 \mu\text{m}$ 、好ましくは $300 \mu\text{m}$ 以上 $600 \mu\text{m}$ 未満、より好ましくは $200 \sim 550 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $250 \sim 500 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $350 \sim 450 \mu\text{m}$ に調整される。また、 $150 \mu\text{m}$ 未満の粒子が少ないほどよく、通常 $0 \sim 5$ 重量%、好ましくは $0 \sim 3$ 重量%、特に好ましくは $0 \sim 1$ 重量% に調整される。さらに、 $850 \mu\text{m}$ 以上 (さらには $710 \mu\text{m}$ 以上) の粒子が少ないほどよく、通常 $0 \sim 5$ 重量%、好ましくは $0 \sim 3$ 重量%、特に好ましくは $0 \sim 1$ 重量% に調整される。また、本発明では好ましくは $850 \sim 1500 \mu\text{m}$ の割合、さらには $710 \sim 1500 \mu\text{m}$ の割合が 95 重量% 以上さらには 98 重量% 以上 (上限 100 重量%) で表面架橋される。

10

【0163】

これらの測定方法については、標準篩を用いて、例えば、国際公開第 $2004/69915$ 号パンフレットや EDANA-ERT420.2-02 に記載されている。上記表面架橋前の粒度は好ましくは表面架橋後さらには最終製品 (別称; 粒子状吸水剤) にも適用される。

【0164】

(2-6) 成型物および成型工程

上記して得られたフォーム状重合ゲルやその乾燥重合体は粉末としてもよいが、ベルト重合やタンク重合などの静置重合後に得られたフォーム状重合ゲルやその乾燥重合体は、そのまま使用してもよく、成型してもよい。すなわち、本発明では重合工程と同時に、または重合工程後、成型工程を含む。重合工程の後、加熱乾燥を経た乾燥重合体を成型物としてもよいし、重合工程と同時にまたは重合工程後、成型工程を経て加熱乾燥を行ってもよい。ベルト重合で得られたフォーム状重合ゲルは帯状であり、タンク重合ではタンク形状のフォーム状重合ゲル (例えば円筒状ゲル) が得られるため、それらをそのまま成型物として使用してもよく、また、必要により切断、表面研磨、圧縮などを行ってもよい。また、また、ナプキンなどの所定形状に合わせて立体的な型に単量体水溶液を入れて重合と同時に最終製品形態の吸水性樹脂成型物を得てもよい。

20

【0165】

上記したベルト重合では、例えば、厚み $0.1 \sim 30 \text{ cm}$ 、さらには $0.5 \sim 20 \text{ cm}$ 、 $1 \sim 10 \text{ cm}$ のシート状重合ゲルが連続的に得られ、その幅もベルト幅により $0.1 \sim 10 \text{ m}$ 、 $1 \sim 5 \text{ m}$ 程度となるが、得られたシート状重合ゲルを厚み方向、幅方向、長さ方向に適宜、切断、表面研磨、くりぬき、圧縮などを行って、成型物とすればよい。また、タンク式で重合する場合、体積で $0.1 \sim 300 \text{ m}^3$ 、 $1 \sim 100 \text{ m}^3$ の重合ゲル (例えば、円筒状ゲル、立法体状ゲルなど) が得られるが、かかる重合ゲルは必要により切断、表面研磨、圧縮などを行って成型物としてもよい。

30

【0166】

成型物の形状は目的に応じて適宜決定されるが、ナプキンやおむつを目的とする場合、厚み $0.1 \sim 2 \text{ cm}$ 、さらには $0.2 \sim 1 \text{ cm}$ で面積 5 cm^2 以上のシート状物とされることが好ましい。シート状物は最終のナプキンやおむつの吸収層にまで成型されてもよく、さらに成型 (切断、裁断) できるようにロール状や絨毯状としてもよい。また、上記シート状物の表面に模様や孔、エンボスを持たせてもよい。

40

【0167】

(2-7) 表面架橋工程

(架橋剤)

本発明では乾燥後に表面架橋工程をさらに含んでもよい。表面架橋には、共有結合性表面架橋剤および/またはイオン架橋性の表面架橋剤が使用され、好ましくはそれら架橋剤が併用される。

【0168】

なお、表面架橋とは表面を内部に比べて高架橋にする操作であり、ラジカル重合開始剤 (例えば過硫酸塩や光開始剤) によりラジカル架橋したり、粒子表面に単量体を加えて表

50

面重合したりしてもよいが、好ましくはポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂のカルボキシル基と反応しうる架橋剤が用いられ、以下に説明するが、本発明の表面架橋は下記に限定されない。

【0169】

（共有結合性表面架橋剤）

本発明で用いることの出来る表面架橋剤としては、種々の有機または無機架橋剤を例示できるが、有機表面架橋剤が好ましく使用できる。物性面で好ましくは、表面架橋剤として、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、オキセタン化合物、多価アミン化合物またはそのハロエポキシ化合物との縮合物、オキサゾリン化合物、（モノ、ジ、またはポリ）オキサゾリジノン化合物、アルキレンカーボネート化合物であり、特に高温での反応が必要な、多価アルコール化合物、アルキレンカーボネート化合物、オキサゾリジノン化合物からなる脱水反応性架橋剤が使用できる。脱水反応性架橋剤を使用しない場合、より具体的には、米国特許第6228930号、同第6071976号、同第6254990号等に例示されている化合物を挙げることが出来る。例えば、モノ、ジ、トリ、テトラまたはそれ以上の多量体のプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、グリセリン、1,4-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテルやグリシドール等のエポキシ化合物；エチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート化合物；オキセタン化合物；2-イミダゾリジノン等の環状尿素化合物等が挙げられる。

【0170】

（イオン結合性表面架橋剤）

また、上記有機表面架橋剤以外にイオン結合性表面架橋剤としてポリアミンポリマーや多価金属塩を使用して通液性などを向上させてもよい。使用される多価金属塩（無機表面架橋剤）は2価以上、好ましくは3価ないし4価の多価金属の塩（有機塩ないし無機塩）ないし水酸化物が例示できる。使用できる多価金属としてはアルミニウム、ジルコニウム等が挙げられ、乳酸アルミニウムや硫酸アルミニウムが挙げられる。

【0171】

（溶媒）

表面架橋剤の使用量は吸水性樹脂粉末100重量部に対して0.001～10重量部、0.01～5重量部で適宜決定される。表面架橋剤に合わせて好ましくは水が使用され得る。使用される水の量は吸水性樹脂粉末100重量部に対して0.5～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部の範囲である。無機表面架橋剤と有機表面架橋剤を併用する場合も吸水性樹脂粉末100重量部に対して各々0.001～10重量部、0.01～5重量部で併用される。また、この際、親水性有機溶媒を使用してもよく、またその量は、吸水性樹脂粉末100重量部に対して、0～10重量部、好ましくは0～5重量部の範囲である。また吸水性樹脂粉末への架橋剤溶液の混合に際し、本発明の効果を妨げない範囲、例えば、0～10重量部以下、好ましくは0～5重量部、より好ましくは0～1重量部で、酸触媒、塩基性触媒、水不溶性微粒子や界面活性剤を共存させてもよい。用いられる界面活性剤やその使用量は米国特許第7473739号等に例示されている。

【0172】

表面架橋剤を混合後の吸水性樹脂は加熱処理され、必要によりその後冷却処理される。加熱温度は70～300、好ましくは120～250、より好ましくは150～250であり、加熱時間は好ましくは1分～2時間である。

【0173】

かかる表面架橋によって、吸水性樹脂粉末の場合には後述の加圧下吸水倍率（AAP）を、好ましくは20[g/g]以上、さらには23～30[g/g]にまで向上すればよい。

【0174】

（2-8）微粉リサイクル工程

重合工程後、好ましくは加熱乾燥工程後の吸水性樹脂は必要により粉碎、分級工程を経て、上記粒度に調整される。また、分級で除去される粗大粒子（例えば1 mm以上）は必要により粉碎してもよく、また、分級で除去される微粒子（例えば150 μm未満、さらには106 μm未満）は廃棄してもよく、他の用途に使用してもよく、微粉リサイクルしてもよい。

【0175】

すなわち、本発明の製造方法においては、好ましくは微粉リサイクル工程を含んでもよい。微粉リサイクル工程とは、乾燥工程および必要により粉碎、分級工程で発生する微粉（特に粒子径150 μm以下の粉体を70重量%以上含む微粉）を分離した後、そのままの状態、あるいは水和ないし造粒して、粉碎工程以前にリサイクル、好ましくは、重合工程、発泡重合体の細分化工程、または加熱乾燥工程にリサイクルする工程をいう。微粉をリサイクルすることで、ベースポリマーの粒度を制御することができるとともに、微粉の添加によって、より吸水速度を向上することができる。微粉としては表面架橋前の微粉でもよく、表面架橋後の微粉でもよく、微粉リサイクル量は乾燥物の1～40重量%、さらには5～30重量%で適宜設定される。

【0176】

本発明で好ましく用いられる微粉リサイクル方法は、重合時の単量体水溶液や重合途中の含水ゲルに吸水性樹脂微粉やその水和物や造粒物、また必要により無機微粒子を混合する方法である。また、リサイクルされる微粉をもって、重合時の単量体を増粘させて発泡を促進してもよい。

【0177】

（2-9）その他の工程

上記以外に、必要により、第2の分級工程、蒸発モノマーのリサイクル工程、造粒工程、微粉除去工程等を設けてもよい。さらには、経時での色安定性効果やゲル劣化防止等のために、以下のキレート剤および/または還元剤を単量体ないしその重合物に使用してもよい。すなわち、着色防止および劣化防止のために、本発明では好ましくはキレート及び/又は還元剤の添加工程を含む。

【0178】

以下、キレート剤及び還元剤について説明する。

【0179】

（キレート剤）

本発明の連続気泡を有する吸水性樹脂は、耐尿性、着色防止の観点から、好ましくはキレート剤を含む。上記特許文献20等に関示のないキレート剤を使用することによって、連続気泡を有した耐尿性、着色防止に優れた吸水性樹脂を提供する。

【0180】

本発明のキレート剤としては、効果の面から、高分子化合物又は非高分子化合物、中でも非高分子化合物が好ましく、具体的には、アミノ多価カルボン酸、有機多価リン酸、無機多価リン酸、アミノ多価リン酸およびこれらの塩から選ばれる化合物が好ましい。効果の面から、キレート剤の分子量は100～5000であることが好ましく、より好ましくは200～1000である。吸水性樹脂がキレート剤を含むことによって、樹脂の経時着色および劣化が抑制される。

【0181】

ここで、多価とは1分子中に複数の該官能基を有し、好ましくは2～30個、更には3～20個、4～10個の該官能基を有する。また、これらキレート剤は水溶性キレート剤、具体的には、100 g（25℃）の水に1 g以上、更には10 g以上溶解する水溶性キレート剤であることが好ましい。尚、具体的なキレート剤及びその含有量等については、国際公開第2011/040530号パンフレットの段落[0104]～[0111]の記載内容を準用する。

【0182】

（有機又は無機還元剤）

本発明に係る連続気泡を有する吸水性樹脂は、耐尿性、着色防止の観点から好ましくは有機又は無機還元剤、より好ましくは無機還元剤を含み、更に好ましくは無機還元剤として、還元性無機元素を有する水溶性無機化合物又は還元性無機元素を有する水溶性有機化合物を含む。尚、上記「水溶性」とは、25の水100gに対して1g以上、更には5g以上、特に10g以上溶解することをいう。上記特許文献20等の開示のない有機又は無機還元剤を使用することによって、連続気泡を有した、残存モノマー、着色や劣化の面で優れた吸水性樹脂となる。

【0183】

なお、本発明における無機還元剤の具体例については、国際公開第2011/040530号パンフレットの段落[0114]～[0121]の記載内容を準用する。

10

【0184】

さらに、目的に応じて、吸水性樹脂粉末には酸化剤、酸化防止剤、水、多価金属化合物、シリカや金属石鹸等の水不溶性無機ないし有機粉末、消臭剤、抗菌剤、パルプや熱可塑性繊維等を吸水性樹脂粉末中に0～3重量%、好ましくは0～1重量%添加してもよい。吸水性樹脂粉末中の好ましい界面活性剤量は上記範囲である。

【0185】

本発明はまた、連続気泡のポリアクリル酸系フォーム状吸水性樹脂、特に開泡気泡率5%以上、好ましくは5～98%、より好ましくは5～90%のポリアクリル酸系吸水性樹脂を提供する。ここで、「吸水性樹脂」の開放気泡率は、「発泡重合体(含水ゲル)」または「吸水性樹脂(粉末)」の開放気泡率を規定したものである。更に、課題を解決する上で特に好ましい開放気泡率は、吸水性樹脂(粉末)の場合には5～30%が好ましく、5～15%がより好ましい。また、吸水性樹脂成型物(特にシート状成型物)の場合には5～98%が好ましく、10～90%がより好ましい。

20

【0186】

なお、乾燥前の発泡重合体(含水ゲル)の開放気泡率は、5%以上であることが好ましく、5～90%であることがより好ましい。優位に連続気泡を含むものは、乾燥後に形状(すなわち体積)の変化がほとんど見られず、独立気泡が多いものは膨張して体積が増加し形状も球形に近づく。

【0187】

なお、本発明では吸水性樹脂(粉末)の独立気泡率の含有量は、特に限定されるものではないが、5%以上であることが好ましく、5～25%であることがより好ましく、10～25%であることがさらに好ましい。また、乾燥前の発泡重合体(含水ゲル)の独立気泡率は、0%以上であることが好ましく、0～20%であることがより好ましい。

30

【0188】

なお、独立気泡と開放気泡以外は吸水性樹脂であり、その合計は100%であるため、独立気泡率との開放気泡率の合計は好ましくは吸水性樹脂粉末の場合、好ましくは10～90%、より好ましくは10～50%、特に好ましくは10～40%である。また、吸水性樹脂成型物(特にシート状成型物)の場合、好ましくは10～98%、より好ましくは、20～90%、特に好ましくは50～90%である。

【0189】

〔3〕ポリアクリル酸系吸水性樹脂(粉末)の物性

衛生材料、特に紙オムツを目的とする場合、上記重合や表面架橋をもって、下記(3-1)～(3-9)の少なくとも1つ、さらにはAAPを含め2つ以上、特に3つ以上に制御されることが好ましい。下記を満たさない場合、後述の高濃度オムツでは十分な性能を発揮しないことがある。

40

【0190】

本発明の製造方法は下記の吸水性樹脂粉末の製造方法に好適に適用できるが、好ましくは、吸水速度(FSR)の制御および向上に適用できる。なお、下記および実施例の物性は断りのない限りEDANA法で規定される。

【0191】

50

本発明では、下記式で規定される吸水速度指数が90以上で、かつ、嵩比重が0.3～0.8 [g/cm³]のポリアクリル酸系吸水性樹脂粉末であることが好ましい。また、下記式で規定される吸水速度指数が90以上で、かつ、嵩比重が0.3～0.8 [g/cm³]のポリアクリル酸系吸水性樹脂粉末を表面架橋することがより好ましい。

【0192】

【数6】

$$\text{吸水速度指数} = \left(\text{FSR} [\text{g/g/s}] \right) \times \left(\text{嵩比重} [\text{g/cm}^3] \right) \times \left(\text{重量平均粒子径} [\mu\text{m}] \right)$$

【0193】

ただし、FSRは生理食塩水への20倍膨潤での吸水速度を示す。

10

【0194】

吸水速度指数は90、95、100、105、110、115、120の順に高いほど好ましく、上限は150さらには140で十分である。かかる吸水性樹脂粉末は通液性や耐衝性に優れ、紙オムツ等の吸収性物品に好適に使用できる。吸水速度指数が低い場合や逆に高すぎる場合も実使用に適さない傾向にある。

【0195】

かかる吸水性樹脂粉末は発泡構造（別称；多孔質構造）であり、多孔質構造は電子顕微鏡写真で粒子表面を確認することで判別できる。粒子表面の平均孔径は好ましくは200 μm以下、さらに好ましくは0.1～150 μm、1～100 μmである。個々の粉末の主成分は多孔質粒子である。また、ゲルを混練粉碎機で粉碎した場合には、上記の他にも複雑な形状を含む。

20

【0196】

（3-1）AAP（加圧下吸水倍率）

紙オムツでのモレを防止するため、上記重合を達成手段の一例として、2.06 kPaの加圧下さらには4.83 kPaの加圧下での0.9重量%の塩化ナトリウム水溶液に対する吸水倍率（AAP）が好ましくは20 [g/g]以上、よりに好ましくは22 [g/g]以上、さらに好ましくは24 [g/g]以上に制御される。AAPの上限値は、特に限定されないが、他の物性とのバランスから40 [g/g]以下が好ましい。上記AAPが20 [g/g]未満の場合、かような吸水性樹脂を吸収体に使用すると、吸収体に圧力が加わった際の液の戻り（通常、「リウエット（Re-Wet）」とも称される）が少ない衛生用品を得ることができないおそれがある。

30

【0197】

（3-2）CRC（無加圧下吸水倍率）

無加圧下吸水倍率（CRC）は、好ましくは10 [g/g]以上であり、より好ましくは20 [g/g]以上、さらに好ましくは25 [g/g]以上、特に好ましくは30 [g/g]以上に制御される。CRCは高いほど好ましく上限値は特に限定されないが、他の物性のバランスから、好ましくは50 [g/g]以下、より好ましくは45 [g/g]以下、さらに好ましくは40 [g/g]以下である。上記CRCが10 [g/g]未満の場合、吸水性樹脂の吸水量が低く、紙オムツ等、衛生用品中の吸収体への使用に適さないおそれがある。また、上記CRCが50 [g/g]を超える場合、かような吸水性樹脂を吸収体に使用すると、液の取込み速度に優れる衛生用品を得ることができないおそれがある。

40

【0198】

（3-3）SFC（生理食塩水流れ誘導性）

紙オムツでのモレを防止するため、上記重合を達成手段の一例として、加圧下での液の通液特性である0.69重量%生理食塩水流れ誘導性（SFC）は1 [×10⁻⁷・cm³・s・g⁻¹]以上、好ましくは20 [×10⁻⁷・cm³・s・g⁻¹]以上、より好ましくは50 [×10⁻⁷・cm³・s・g⁻¹]以上、さらに好ましくは70 [×10⁻⁷・cm³・s・g⁻¹]以上、特に好ましくは100 [×10⁻⁷・cm³・s・g⁻¹]以上に制御される。SFCの上限値は、特に限定されないが、3000 [×10

50

$\cdot 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以下が好ましく、 $2000 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以下がより好ましい。上記 SFC が $3000 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ を超える場合、かような吸水性樹脂を吸水体に使用すると、吸水体で液漏れが発生するおそれがある。SFC は周知の測定法であり、例えば、米国特許第 5562646 号で規定できる。

【0199】

本発明では通液性の向上、特に、 $\text{SFC } 20 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上の、高通液性の吸水性樹脂粉末の製法に好適に適用できる。

【0200】

(3-4) Ext (水可溶分)

水可溶分は、好ましくは 0 ~ 35 重量% 以下、より好ましくは 25 重量% 以下であり、さらに好ましくは 15 重量% 以下、特に好ましくは 10 重量% 以下である。上記 Ext が 35 重量% を超える場合、得られる吸水性樹脂のゲル強度が弱く、液透過性に劣ったものとなるおそれがある。また、かような吸水性樹脂を吸水体に使用すると、吸水体に圧力が加わった際の液の戻り (リウエット) が少ない吸水性樹脂を得ることができないおそれがある。

【0201】

(3-5) FSR (吸水速度)

20 g の生理食塩水に対する吸水性樹脂粉末 1 g での吸水速度 (FSR) は、通常 $0.1 [\text{g} / \text{g} / \text{s}]$ 以上、 $0.15 [\text{g} / \text{g} / \text{s}]$ 以上、 $0.20 [\text{g} / \text{g} / \text{s}]$ 以上、さらには $0.25 [\text{g} / \text{g} / \text{s}]$ 以上、 $0.35 [\text{g} / \text{g} / \text{s}]$ 以上、 $0.45 [\text{g} / \text{g} / \text{s}]$ 以上である。上限は $2.0 [\text{g} / \text{g} / \text{s}]$ である。FSR の測定法は下記実施例で規定される。

【0202】

(3-6) 初期色調

吸水性樹脂の L 値は、87 以上であることが好ましく、90 以上であることがより好ましい。本発明の一実施形態である吸水性樹脂は開放気泡率が 5 % 以上と高いため、L 値が高くなる。さらに p - メトキシフェノールの含有量が 60 ppm 以下であるとより L 値が高くなる。

【0203】

(3-7) 嵩比重

吸水性樹脂粉末の嵩比重は、 $0.3 \sim 0.8 [\text{g} / \text{cm}^3]$ であり、好ましくは $0.4 \sim 0.7 [\text{g} / \text{cm}^3]$ 、さらに好ましくは $0.5 \sim 0.7 [\text{g} / \text{cm}^3]$ である。本発明では発泡構造 (別称 ; 多孔質構造) であり、通常が発泡していない粒子と比べ嵩比重が低くなる。

【0204】

(3-8) 表面張力

表面張力 (実施例の測定法で規定) は、好ましくは $50 [\text{mN} / \text{m}]$ 以上、より好ましくは $55 [\text{mN} / \text{m}]$ 以上、 $60 [\text{mN} / \text{m}]$ 以上、 $65 [\text{mN} / \text{m}]$ 以上、さらに好ましくは $70 [\text{mN} / \text{m}]$ 以上、特に $72 [\text{mN} / \text{m}]$ 以上である。 $72 [\text{mN} / \text{m}]$ 以上であれば実質的な表面張力の低下はない。上限は通常 $75 [\text{mN} / \text{m}]$ で十分である。

【0205】

(3-9) 粉末の粒度

吸水性樹脂は成型物でもよく、非成型物 (粉末状) でもよいが、粉末とする場合、上記 (2-5) の範囲の粒度分布とされることが好ましい。上記物性は形状が粉末である場合、特に好適に規定される。

【0206】

(3-10) 成型物の形状

吸水性樹脂を成型物とする場合、好ましくは、上記 (2-6) に記載したシート状物とされる。当該シートの形状は上記 (2-6) に記載の通りであるが、これらに限定されな

10

20

30

40

50

い。図 6 に、吸水性樹脂成型物の代表的な形状（シート状）を示す。

【 0 2 0 7 】

〔 4 〕 ポリアクリル酸系吸水性樹脂の用途

本発明の吸水性樹脂の用途は特に限定されないが、例えば、農園芸向け保水用、廃液固化用、産業用、衛生材料用等であり、本発明の吸水性樹脂は通気性や吸水速度に優れ、白色であるため、好ましくは、紙オムツ、生理ナプキン、失禁パット等の吸収性物品、より好ましくは衛生材料用吸収性物品、特に好ましくは紙オムツに使用され得る。また、本発明の吸水性樹脂がシート状であれば、そのまま保形性を有する吸収体（吸収コア）となり得る。更に、粉末状であっても、過度の嵩比重の低下もないため、薄型の紙オムツに使用され得る。

10

【 0 2 0 8 】

本発明の吸水性樹脂は上記の特性を有するため、パルプの使用量を低減することが可能となる。従って、この吸収性物品中の、任意に他の吸収性材料（パルプ繊維等）を含む吸収体における吸水性樹脂粉末の含有量（コア濃度）は、30～100重量％、好ましくは40～100重量％、より好ましくは50～100重量％、さらに好ましくは60～100重量％、特に好ましくは70～100重量％、最も好ましくは75～95重量％で本発明の効果が発揮される。

【 0 2 0 9 】

〔 5 〕 実施例

以下、実施例に従って発明を説明するが、本発明は実施例に限定され解釈させるものではない。尚、特に断りのない限り、各実施例での各工程は実質常圧（大気圧の±5％、更に好ましくは1％以内）で行われ、同一工程では意図的な加圧又は減圧による圧力変化は加えずに実施した。物性等の測定に関しては、特に断りのない限り、室温（20～25）、相対湿度40～50％RH下で行った。

20

【 0 2 1 0 】

（ 5 - 1 ） 開放（連続）気泡率

本発明に係る開放（連続）気泡率は、島津製作所HP記載の方法に準じて行った。
(<http://www.shimadzu.co.jp/powder/user/appli/csc221.pdf>)

（ a ） 発泡重合体

30

重合工程を経て得られた発泡重合体を鋭利なナイフできれいに切断し、一辺が5mmの立方体試料を得た。次に、ノギスを用いて、当該立方体試料の幾何学的な（外接形状の）体積（ v_a ）[cm^3]及び表面積（ s_a ）[cm^2]とを、その寸法を正確に測定して求めた。一方、当該立方体試料の試料体積（ V_a ）[cm^3]を乾式密度計（株式会社島津製作所製；アキュピックII-1340）を用いて測定した。尚、幾何学的な（外接形状の）体積（ v_a ）から開放気泡（上記立方体試料の作成時に独立気泡が開放気泡となったものを含む）の体積を減じたものが試料体積（ V_a ）となる。

【 0 2 1 1 】

続いて、上記立方体試料を更に切断して細かくし、その幾何学的な（外接形状の）体積（ v'_a ）[cm^3]と表面積（ s'_a ）[cm^2]とをノギスで測った寸法を用いて求めた。又、試料体積（ V'_a ）[cm^3]について乾式密度計を用いて求めた。

40

【 0 2 1 2 】

上記操作で得られた数値を用いて以下の連立方程式を立て、単位体積あたりの開放気泡の体積（ V_{oa} ）[$\text{cm}^3 / \text{cm}^3$]及び発泡重合体を切断することで開放される単位面積あたりの（独立）気泡の体積（ V_{ca} ）[$\text{cm}^3 / \text{cm}^2$]を求めた。

【 0 2 1 3 】

【 数 7 】

$$\begin{cases} V_a [\text{cm}^3] &= v_a - v_a \times V_{oa} - s_a \times V_{ca} \\ V'_a [\text{cm}^3] &= v'_a - v'_a \times V_{oa} - s'_a \times V_{ca} \end{cases}$$

50

【0214】

尚、上式中、 $(v_a \times V_{oa})$ 、 $(v'_a \times V_{oa})$ は開放気泡の体積 $[cm^3]$ を、 $(s_a \times V_{ca})$ 、 $(s'_a \times V_{ca})$ は試料準備の過程で開放された(独立)気泡の体積 $[cm^3]$ である。

【0215】

以上により、発泡重合体の開放(連続)気泡率 $(V_{oa} \times 100 [\%])$ が求まる。

【0216】

(b)吸水性樹脂(粉末)

重合工程を経て得られた発泡重合体を鋭利なナイフできれいに切断し、一辺が2mmの立方体試料を得た。その後、熱風乾燥機(温度180、風速2.0 $[m/s]$ 、30分間)で乾燥し、ロールミルで粉碎して粒子状の吸水性樹脂(粉末)を得た。

10

【0217】

次に、当該粒子状の吸水性樹脂(粉末)を、目開き850 μm 、710 μm 、600 μm 、500 μm 、425 μm 、300 μm 、212 μm 、150 μm 、45 μm のJIS標準篩(JIS Z8801-1(2000))を用いて篩い分けし、粒子径が500 μm 以上600 μm 未満、及び300 μm 以上425 μm 未満のフラクションを取り出した。

【0218】

上記2種類のフラクションにおける幾何学的な(外接形状の)体積 $(v_b, v'_b) [cm^3]$ 及び表面積 $(s_b, s'_b) [cm^2]$ は、各フラクションの粒子を球と仮定して算出した。即ち、粒子径が500 μm 以上600 μm 未満のフラクションは直径550 μm 、粒子径が300 μm 以上425 μm 未満のフラクションは直径362.5 μm の球と仮定した。

20

【0219】

又、各フラクションの1粒あたりの試料体積 $(V_b, V'_b) [cm^3]$ は、上記発泡重合体と同様、乾式密度計を用いて測定した。即ち、各フラクション全体の重量及び既知数(例えば、100個)の粒子の重量を測定することで1粒あたりの重量が求められ、各フラクション全体の粒子数を把握することができる。そして、乾式密度計で得られた値とから、1粒あたりの試料体積 $(V_b, V'_b) [cm^3]$ が求められる。

【0220】

上記操作で得られた数値を用いて以下の連立方程式を立てて、単位体積あたりの開放気泡の体積 $(V_{ob}) [cm^3 / cm^3]$ 及び試料準備の過程で開放される(と仮定する)単位面積あたりの(独立)気泡の体積 $(V_{cb}) [cm^3 / cm^2]$ を求めた。

30

【0221】

【数8】

$$\begin{cases} V_b [cm^3] &= v_b - v_b \times V_{ob} - s_b \times V_{cb} \\ V'_b [cm^3] &= v'_b - v'_b \times V_{ob} - s'_b \times V_{cb} \end{cases}$$

【0222】

尚、上式中、 $(v_b \times V_{ob})$ 、 $(v'_b \times V_{ob})$ は開放気泡の体積 $[cm^3]$ を、 $(s_b \times V_{cb})$ 、 $(s'_b \times V_{cb})$ は試料準備の過程で開放された(と仮定する)(独立)気泡の体積 $[cm^3]$ である。

40

【0223】

以上により、吸水性樹脂(粉末)の開放(連続)気泡率 $(V_{ob} \times 100 [\%])$ が求まる。

【0224】

(5-2)独立気泡率

(a)発泡重合体

発泡重合体を鋭利なナイフできれいに切断し、一辺が5mmの立方体試料を得た。次に、ノギスを用いて、当該立方体試料の幾何学的な(外接形状の)体積 $(V_{ga}) [cm^3]$

50

】をその寸法を正確に測定して求めた。また、当該立方体試料の重量 W_a [g] を測定した。

【 0 2 2 5 】

次に、当該立方体試料の含水率 α_a [重量%] を (5 - 5) に開示した方法により求めた。続いて、含水率を求めた後の乾燥された当該立方体試料について、(5 - 1 3) に開示した方法により $45\text{ }\mu\text{m}$ 以下になるまで微粉碎することで吸水性樹脂部の真密度 [g / cm^3] を求めた (図 8 参照)。更に水の比重 (1.00 [g / cm^3]) から、次式に従って、立方体試料の真密度 D_a [g / cm^3] を算出した。

【 0 2 2 6 】

【数 9】

$$D_a [\text{g}/\text{cm}^3] = \{ (100 - \alpha_a) \times (\text{吸水性樹脂部の真密度}) + \alpha_a \} / 100$$

10

【 0 2 2 7 】

更に、上記立方体試料の幾何学的な (外接形状の) 体積 ($V_g a$) [cm^3]、重量 W_a [g]、真密度 D_a [g / cm^3] 及び上記 (5 - 1) で求めた発泡重合体の開放 (連続) 気泡率 ($V_o a$ [%]) から、次式に従って、発泡重合体の独立気泡率 (V_c [%]) を求めた。

【 0 2 2 8 】

【数 1 0】

$$V_c [\%] = \{ (V_g a - W_a / D_a - V_o a) \} / V_g a \times 100$$

20

【 0 2 2 9 】

(b) 吸水性樹脂 (粉末) の場合

発泡重合体を鋭利なナイフできれいに切断し、一辺が 2 mm の立方体試料を得た。その後、熱風乾燥機 (温度 180 、風速 2.0 [m / s]、 30 分間) で乾燥し、ロールミルで粉碎して粒子状の吸水性樹脂 (粉末) を得た。

【 0 2 3 0 】

次に、当該粒子状の吸水性樹脂 (粉末) を、目開き $850\text{ }\mu\text{m}$ 、 $710\text{ }\mu\text{m}$ 、 $600\text{ }\mu\text{m}$ 、 $500\text{ }\mu\text{m}$ 、 $425\text{ }\mu\text{m}$ 、 $300\text{ }\mu\text{m}$ 、 $212\text{ }\mu\text{m}$ 、 $150\text{ }\mu\text{m}$ 、 $45\text{ }\mu\text{m}$ の J I S 標準篩 (J I S Z 8 8 0 1 - 1 (2 0 0 0)) を用いて篩い分けし、粒子径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $600\text{ }\mu\text{m}$ 未満及び $45\text{ }\mu\text{m}$ 未満のフラクションを取り出した。

30

【 0 2 3 1 】

粒子径 $45\text{ }\mu\text{m}$ 未満のフラクションについて、その全体の重量 [g] と体積 [cm^3] から密度 [g / cm^3] を求め、これを吸水性樹脂 (粉末) の吸水性樹脂部の真密度とした。更に (5 - 5) に記載した方法で含水率 α_b [重量%] とから、次式に従って、吸水性樹脂 (粉末) の真密度 D_b [g / cm^3] を算出した。

【 0 2 3 2 】

【数 1 1】

$$D_b [\text{g}/\text{cm}^3] = \{ (100 - \alpha_b) \times (\text{吸水性樹脂部の真密度}) + \alpha_b \} / 100$$

40

【 0 2 3 3 】

更に、上記粒子径が $500\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $600\text{ }\mu\text{m}$ 未満のフラクションにおける幾何学的な (外接形状の) 体積 ($V_g b$) [cm^3] ((5 - 1) (b) と同様、フラクションの粒子を球と仮定した。従って、 $V_g b$ は直径 $550\text{ }\mu\text{m}$ の球の体積となる。)、重量 W_b [g]、真密度 D_b [g / cm^3] 及び上記 (5 - 1) で求めた吸水性樹脂 (粉末) の開放 (連続) 気泡率 ($V_o b$ [%]) から、次式に従って、吸水性樹脂 (粉末) の独立気泡率 (V_d [%]) を求めた。

【 0 2 3 4 】

【数 1 2】

$$Vd[\%] = (Vgb - Wb / Db - Vgb \times Vob) \times 100 / Vgb$$

【0 2 3 5】

(5 - 3) 重量平均粒子径 (D 5 0) 及び粒度分布の対数標準偏差 ($\sigma \zeta$)

本発明に係る吸水性樹脂 (粉末) の重量平均粒子径 (D 5 0) 及び粒度分布の対数標準偏差 ($\sigma \zeta$) は以下の手順に従って測定した。

【0 2 3 6】

即ち、吸水性樹脂 (粉末) 1 0 . 0 g を、室温 (2 3 ± 2)、湿度 5 0 R H % の条件下で、目開き 8 5 0 μ m、7 1 0 μ m、6 0 0 μ m、5 0 0 μ m、4 2 5 μ m、3 0 0 μ m、2 1 2 μ m、1 5 0 μ m、4 5 μ m の J I S 標準篩 (THE I I D A TESTING SIEVE: 径 8 c m / J I S Z 8 8 0 1 - 1 (2 0 0 0)) に仕込み、振動分級器 (I I D A SIEVE SHAKER; TYPE ES - 6 5 型 / SER. No. 0 5 0 1) を回転数 6 0 H z、2 3 0 r p m / 衝撃数 6 0 H z、1 3 0 r p m で稼働し、5 分間分級した。次いで、残留百分率 R を対数確率紙にプロットし、R = 5 0 重量% に相当する粒子径を重量平均粒子径 (D 5 0) として読み取った。又、粒度分布の対数標準偏差 ($\sigma \zeta$) は下記式により求められ、 $\sigma \zeta$ の値が小さいほど粒度分布が狭いことを意味する。

【0 2 3 7】

【数 1 3】

$$\sigma \zeta = 0.5 \times \ln (X2 / X1)$$

【0 2 3 8】

尚、X 1 は R = 8 4 . 1 重量%、X 2 は R = 1 5 . 9 重量% に相当する粒子径をそれぞれ意味する。

【0 2 3 9】

(5 - 4) 無加圧下吸水倍率 (C R C)

本発明に係る吸水性樹脂 (粉末) の無加圧下吸水倍率 (C R C) は、E R T 4 4 1 . 2 - 0 2 に準じて測定した。

【0 2 4 0】

即ち、吸水性樹脂 (粉末) 0 . 2 0 0 g (重量 W 0 [g]) を秤量し、不織布製の袋 (6 0 × 8 5 m m) に均一に入れヒートシールした後、2 5 ± 3 に調温した 0 . 9 重量% 塩化ナトリウム水溶液 5 0 0 m l 中に浸漬した。3 0 分経過後、袋を引き上げ、遠心分離機 (株式会社コクサン社製遠心機: 形式 H - 1 2 2) を用いて、2 5 0 G、3 分間の条件で水切りを行った。その後、袋の重量 (W 1 [g]) を測定した。

【0 2 4 1】

同様の操作を、吸水性樹脂 (粉末) を入れずに行い、そのときの袋の重量 (W 2 [g]) を測定した。得られた W 0 [g]、W 1 [g]、W 2 [g] から次式にしたがって、無加圧下吸水倍率 (C R C) を算出した。

【0 2 4 2】

【数 1 4】

$$CRC[g/g] = \{ (W1 - W2) / W0 \} - 1$$

【0 2 4 3】

(5 - 5) 含水率及び固形分

本発明に係る吸水性樹脂 (粉末) の含水率は、E R T 4 3 0 . 2 - 0 2 に準じて測定した。

【0 2 4 4】

即ち、底面の大きさが直径約 5 0 m m のアルミカップに、吸水性樹脂 (粉末) 1 . 0 0 g を量り取り、試料 (吸水性樹脂 (粉末) 及びアルミカップ) の総重量 W 3 [g] を測定した。次に、雰囲気温度 1 8 0 の無風オープン中に上記試料を静置して、吸水性樹脂 (

粉末)を乾燥させた。3時間経過後、オープンから該試料を取り出し、デシケーター中で室温まで冷却した。その後、乾燥後の試料(乾燥後の吸水性樹脂(粉末)及びアルミカップ)の総重量 W_4 [g]を測定し、次式に従って含水率[重量%]を算出した。

【0245】

【数15】

$$\text{含水率[重量\%]} = (W_3 - W_4) / (\text{吸水性樹脂(粉末)の重量}) \times 100$$

【0246】

尚、固形分は、次式に従って求めることができる。

【0247】

【数16】

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

【0248】

(5-6) 吸水速度(FSR)

本発明に係る吸水性樹脂(粉末)の吸水速度(FSR)は、以下の手順に従って測定した。

【0249】

即ち、吸水性樹脂(粉末) 1.00 gを上部が開放された円筒形のガラス製容器(直径32~34 mm、高さ50 mm)に入れ、吸水性樹脂(粉末)の上面が水平となるようにした。この際、必要により、慎重にガラス製容器の底をたたく等して、吸水性樹脂(粉末)の上面を水平にしてもよい。

【0250】

次に、 23 ± 0.2 に調温した0.90重量%の塩化ナトリウム水溶液20 gを50 mlのガラス製ビーカーに量り取り、塩化ナトリウム水溶液及びガラス製ビーカーの合計重量(重量 W_5 [g])を測定した。その後、当該塩化ナトリウム水溶液を吸水性樹脂(粉末)の入ったガラス製容器に素早く丁寧に注いだ。

【0251】

上記ガラス製容器に注いだ塩化ナトリウム水溶液が吸水性樹脂(粉末)に接触した時点を開始点として、塩化ナトリウム水溶液の上面が塩化ナトリウム水溶液を吸収した吸水性樹脂(粉末)の膨潤ゲルに置き換わるまでの時間(時間 t_s [秒])を測定した。尚、上面状態の確認は約20°の角度から目視によって行った。

【0252】

次に、塩化ナトリウム水溶液投入後の空となった50 mlのガラス製ビーカーの重量(重量 W_6 [g])を測定し、次式に従って吸水速度(FSR) [g/g/s]を算出した。

【0253】

【数17】

$$\text{FSR [g/g/s]} = (W_5 - W_6) / (t_s \times \text{吸水性樹脂(粉末)の重量})$$

【0254】

(5-7) 嵩比重

本発明に係る吸水性樹脂(粉末)の嵩比重は、JIS K 3362に準じて嵩比重測定器(蔵持科学機器製作所製)を用いて測定した。

【0255】

即ち、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性樹脂(粉末) 100.0 g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吸水性樹脂(粉末)を内容量100 mlの受器(重量 W_7 [g])に落下させた。次いで、当該受器から盛り上がった吸水性樹脂(粉末)をガラス棒ですり落とし、吸水性樹脂(粉末)で充満した受器の重量(重量 W_8 [g])を小数点以下1位の位まで正確に測定し、次式に従って嵩比重[g/ml]を算出した。

10

20

30

40

50

【0256】

【数18】

$$\text{嵩比重} [\text{g/ml}] = (\text{W8} - \text{W7}) / 100$$

【0257】

(5-8) 表面張力

本発明に係る吸水性樹脂(粉末)の表面張力は、以下の手順に従って測定した。

【0258】

即ち、十分に洗浄した容量100mlのガラス製ビーカーに、20に調温した0.9重量%の塩化ナトリウム水溶液(生理食塩水)50mlを入れ、表面張力計(KRUSS社製; K11自動表面張力計)を用いて測定した。尚、本測定では、表面張力が71~75[mN/m]となる必要がある。

【0259】

次に、上記表面張力を測定した生理食塩水が入ったガラス製ビーカーに、十分に洗浄した25mm長のフッ素樹脂製回転子及び吸水性樹脂(粉末)0.5gを投入し、500rpmで4分間攪拌した。4分後攪拌を止め、吸水した吸水性樹脂(粉末)を沈降させた。その後、上澄み液の表面張力について、上記と同様の操作を行って測定した。尚、本発明では白金プレート法を採用し、白金プレートは各測定前に脱イオン水で十分に洗浄し、かつ、ガスバーナーで加熱洗浄して使用した。

【0260】

(5-9) 通液性(SFC)

通液性(SFC)は周知の測定方法であり、米国特許第5562646号に開示されている方法に準じて測定した。

【0261】

(5-10) 色調評価(ハンターLab表色系)

本発明に係る吸水性樹脂(粉末)中の色調評価(ハンターLab表色系)は、分光式色差計(Hunter Lab社製; LabScan(登録商標)XE)を用いて、下記の手法により測定した。

【0262】

即ち、内径30mm、高さ12mmの粉末・ペースト用の試料容器に吸水性樹脂(粉末)約5gを充填し、上記分光式色差計にて、吸水性樹脂(粉末)表面のL値(Lightness: 明度指数)を測定した。この値を「明度指数(初期)」として評価し、この値が大きいほど白色となる。又、同時にa値、b値も測定した。これらのa値、b値は小さいほど低着色で実質白色に近づく。又、上記測定条件は反射測定が選択され、標準として粉末・ペースト用標準丸白板No. 2を用い、30φの投光パイプを用いた。尚、製造直後の吸水性樹脂(粉末)、或いは、30以下で相対湿度50%RH以下の条件下、保存期間1年以内の吸水性樹脂(粉末)の色調を初期色調として評価した。

【0263】

一方、上記粉末・ペースト用の試料容器に吸水性樹脂(粉末)約5gを充填した後、70±1、相対湿度65±1%RHの雰囲気調整した恒温恒湿機(エスベック株式会社製; 小型環境試験器 形式SH-641)中に7日間静置した(着色促進試験)。その後、経時着色後の色調(経時色調)として、上記分光式色差計を用いて吸水性樹脂(粉末)表面のL値、a値、b値を測定した。

【0264】

(5-11) 吸水性樹脂(粉末)中のメトキシフェノール類

本発明に係る吸水性樹脂(粉末)中のメトキシフェノール類は、下記の手法により測定した。

【0265】

即ち、長さ35mmの回転子を入れた容量250mLの蓋付きプラスチック容器に、吸水性樹脂(粉末)1.0gと0.90重量%の塩化ナトリウム水溶液200.0gとを入

れ、20～25（室温）、相対湿度 50 ± 5 RH%の雰囲気下で、1時間攪拌を行った。次に、当該液を濾紙（ADVANTEC東洋株式会社、品名：JIS P 3801、No. 2、厚さ0.26 mm、保留粒子径 $5 \mu\text{m}$ ）1枚を用いて濾過した。

【0266】

上記操作で得られた濾液について、以下の条件で高速液体クロマトグラフィーで分析することによって吸水性樹脂（粉末）中のメトキシフェノール類（単位；ppm（対吸水性樹脂（粉末）））を定量することができる。

【0267】

【表1】

溶離液：リン酸水溶液0.35重量%

流量：1.0[ml/min]

カラム：Shodex Rspak DM-614

カラム温度：35℃

検出器：日立製L4200 UV検出器

インジェクション：100 μl

10

【0268】

（5-12）吸水性樹脂（粉末）中のキレート剤

本発明に係る吸水性樹脂（粉末）中のキレート剤は、下記の手法により測定した。

20

【0269】

即ち、長さ35 mmの回転子を入れた容量250 mLの蓋付きプラスチック容器に、吸水性樹脂（粉末）1.0 gと0.90重量%の塩化ナトリウム水溶液200.0 gとを入れ、20～25（室温）、相対湿度 50 ± 5 RH%の雰囲気下で、1時間攪拌を行った。次に、当該液を濾紙（ADVANTEC東洋株式会社、品名：JIS P 3801、No. 2、厚さ0.26 mm、保留粒子径 $5 \mu\text{m}$ ）1枚を用いて濾過した。

【0270】

上記操作で得られた濾液について、高速液体クロマトグラフィーで分析することによって吸水性樹脂（粉末）中のキレート剤（単位；ppm（対吸水性樹脂（粉末）））を定量することができる。

30

【0271】

（5-13）真密度

本発明に係る吸水性樹脂（粉末）の真密度は、下記の手法により測定した。

【0272】

即ち、ボールミルポット（株式会社テラオカ製；磁製ボールミルポット、型番No. 90 / 内寸：直径80 mm、高さ75 mm、外寸：直径90 mm、高さ110 mm）中に、吸水性樹脂（粉末）15.0 g及び400 gの円柱状磁製ボール（径13 mm、長さ13 mm）を入れ、ボールミルを用いて60 Hzで2時間粉碎したところ、その70重量%以上が目開き $45 \mu\text{m}$ のJIS標準篩を通過する微粉末が得られた。当該 $45 \mu\text{m}$ 以下に粉碎された微粉末について、乾式密度計（株式会社島津製作所製；アキュピックII-1340）を用いて測定し、得られた値を、吸水性樹脂（粉末）の真密度とした。

40

【0273】

[実施例1]

p-メトキシフェノール含有量を70 ppmに調整したアクリル酸224.0 g、ポリエチレングリコールジアクリレート（数平均分子量522）0.48 g及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン0.13 gを混合した溶液（A）、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液153.8 gをイオン交換水113.2 gで希釈し、更に、キレート剤としてジエチレントリアミン5酢酸・5ナトリウム0.03 gを加えた溶液（B）をそれぞれ作成した後、上記溶液（A）をマグネチックスターラーで攪拌下、上記溶液（B）を開放系で除熱しながら混合し、45の単量体水溶液（1'）を

50

得た。

【0274】

次いで、上記単量体水溶液(1')に30重量%のポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート水溶液(花王株式会社製)4.4gを加えて攪拌し、単量体水溶液(1)を得た。得られた単量体水溶液(1)400gの体積は340mlであった。その後、更に室温の窒素ガスで20分間脱気した。

【0275】

続いて、3.0重量%の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩水溶液4.1gを加えた後、卓上型ホイップクリームマシン「ホイップオート(商品名)」(ドイツ・ハンスクラット社製/株式会社愛工舎販売)を用いて、単量体水溶液(1)及び窒素ガスを流体混合し、単量体水溶液(1)(単量体濃度;53.2重量%)中に窒素ガスの気泡を分散させた。尚、当該窒素ガスを分散させた単量体水溶液(1)400gの体積は480mlであり、実施例1における単量体水溶液(1)の体積膨張倍率は1.4倍(=480ml/340ml)であった。

【0276】

次に、上記ホイップオートを通過した単量体水溶液(1)400gを、予め90℃に加熱しておいたステンレス製バット型容器(底面250mm×250mm、高さ30mm、内面;テフロン(登録商標)シート張り)に大気開放系で投入した。尚、上記ステンレス製バット型容器の加熱にはホットプレートを使用した。その後直ちに、UV照射を行って重合反応を開始させた。尚、UV照射はブラックライト水銀ランプ(ピーク波長;352nm、(株)東芝ライテック製 形式H400BL)を使用した。

【0277】

上記重合反応は、重合開始から約35秒で水蒸気が発生し、100℃以上に沸騰して進行した。当該沸騰重合において、得られる発泡重合体(1)は単量体水溶液(1)から若干体積膨張したが、連続気泡から容易に水蒸気が蒸発するため、単量体水溶液(1)と比べてほとんど体積変化はなかった。尚、重合開始時の単量体水溶液(1)の温度はホットプレートからの加熱等によって40℃であったが、その後、重合の進行に伴い急激に温度上昇し、重合開始から約40秒後には最高到達温度107℃を記録した。

【0278】

上記UV照射を3分間行った時点で、発泡重合体(1)をステンレス製バット型容器から取り出し、開放気泡率及び独立気泡率を測定・計算したところ、開放気泡率は14%、独立気泡率は16%であった。尚、発泡重合体(1)は無数の微細な気泡を有し、気泡によって白色の蒸しパン状フォームゲルとなっていた。

【0279】

次に、SEM(走査電子顕微鏡)写真画像で状態を確認するために、上記発泡重合体(1)を1辺5mmの立方体状にナイフで切断し、熱風温度180℃、風速2.0[m/s]の熱風乾燥機で30分間乾燥して、吸水性樹脂乾燥物(1')を得た。

【0280】

当該乾燥時において、発泡重合体(1)(5mm片)は連続気泡から容易に水が蒸発するため、乾燥によるゲル膨張は見られず、若干の乾燥収縮を除いては実質的な変形は起こらなかった。得られた立方体状の吸水性樹脂乾燥物(1')を切断し、その破断面についてSEM(走査電子顕微鏡)写真画像(図4参照)を観察したところ、連続気泡が形成されていることが分かった。

【0281】

次に、別途、上記操作で得られた発泡重合体(1)を1辺2mmの立方体状にナイフで切断し、熱風温度180℃、風速2.0[m/s]の熱風乾燥機で30分間乾燥して、立方体状の吸水性樹脂乾燥物(1)を得た。

【0282】

その後更に、吸水性樹脂乾燥物(1)をロールミルで粉碎し、次いで、目開き600µm及び300µmのJIS標準篩で分級することにより、重量平均粒子径(D50)が4

10

20

30

40

50

60 μm の吸水性樹脂粉末(1)を得た。得られた吸水性樹脂粉末(1)の諸物性を表1に示す。又、吸水性樹脂粉末(1)の開放気泡率及び独立気泡率は、別途、吸水性樹脂乾燥物(1)について、上記(5-1)及び(5-2)に記載した方法を適用して測定した(以下の実施例、比較例で、同様にして測定した)。結果、開放気泡率は6%、独立気泡率は16%であった。

【0283】

[実施例2](整泡工程追加)

実施例1と同様の操作を行って、窒素ガスの気泡を分散させた単量体水溶液(2)(単量体濃度; 53.2重量%、体積膨張倍率; 1.4倍)を得た。

【0284】

その後、更に窒素ガスを連続的に混合しながら単量体水溶液(2)を循環し、整泡を行ったこと(図1参照)以外は、実施例1と同様の操作を行って、発泡重合体(2)を得た。重合時には、重合開始から約40秒後には最高到達温度107を記録した。尚、発泡重合体(2)の開放気泡率は12%、独立気泡率は14%であった。又、発泡重合体(2)は、無数の微細な気泡を有し、気泡によって白色の蒸しパン状フォームゲルとなっていた。

【0285】

次に、SEM(走査電子顕微鏡)写真画像で状態を確認するために、上記発泡重合体(2)を1辺5mmの立方体状にナイフで切断し、実施例1と同様の熱風乾燥を行い吸水性樹脂乾燥物(2')を得た。

【0286】

当該乾燥時において、発泡重合体(2)(5mm片)は連続気泡から容易に水から蒸発するため、乾燥によるゲル膨張は見られず、若干の乾燥収縮を除いては実質的な変形は起こらなかった。得られた吸水性樹脂乾燥物(2')を切断し、その破断面のSEM(走査電子顕微鏡)写真画像を観察したところ、連続気泡が形成されていることが分かった。

【0287】

次に、別途、上記操作で得られた発泡重合体(2)を1辺2mmの立方体状にナイフで切断し、実施例1と同様の熱風乾燥を行って、立方体状の吸水性樹脂乾燥物(2)を得た。

【0288】

その後更に、吸水性樹脂乾燥物(2)について、実施例1と同様の粉碎及び分級を行うことにより、重量平均粒子径(D50)が460 μm の吸水性樹脂粉末(2)を得た。得られた吸水性樹脂粉末(2)の諸物性を表1に示す。又、吸水性樹脂粉末(2)の開放気泡率は6%、独立気泡率は13%であった。

【0289】

[実施例3](体積膨張倍率1.3倍)

実施例1において、30重量%のポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート水溶液(花王株式会社製)の使用量を4.4g(実施例1)から0.80g(単量体あたりの含有量が0.09重量%)に変更し、更に同時にヒドロキシエチルセルロース(和光一級/和光純薬工業株式会社製)2.65gを加え、単量体水溶液(3)(単量体濃度; 53.5重量%、体積膨張倍率; 1.3倍)とした以外は、実施例1と同様の操作を行って、発泡重合体(3)を得た。重合時には、重合開始から約40秒後には最高到達温度107を記録した。尚、発泡重合体(3)の開放気泡率は10%、独立気泡率は11%であった。又、発泡重合体(3)は、無数の微細な気泡を有し、気泡によって白色の蒸しパン状フォームゲルとなっていた。

【0290】

次に、SEM(走査電子顕微鏡)写真画像で状態を確認するために、上記発泡重合体(3)を1辺5mmの立方体状にナイフで切断し、実施例1と同様の熱風乾燥を行い、吸水性樹脂乾燥物(3')を得た。

【0291】

当該乾燥時において、実施例 1 における発泡重合体 (1) の乾燥と同様にゲル膨張が見られず、変形は起こらなかった。得られた吸水性樹脂乾燥物 (3 ') を切断し、その破断面の S E M (走査電子顕微鏡) 写真画像を観察したところ、連続気泡が形成されていることが分かった。

【 0 2 9 2 】

次に、別途、上記操作で得られた発泡重合体 (3) を 1 辺 2 m m の立方体状にナイフで切断し、実施例 1 と同様の熱風乾燥を行って、立方体状の吸水性樹脂乾燥物 (3) を得た。

【 0 2 9 3 】

その後更に、吸水性樹脂乾燥物 (3) について、実施例 1 と同様の粉碎及び分級を行うことにより、重量平均粒子径 (D 5 0) が 4 3 0 μ m の吸水性樹脂粉末 (3) を得た。得られた吸水性樹脂粉末 (3) の諸物性を表 1 に示す。又、吸水性樹脂粉末 (3) の開放気泡率は 5 %、独立気泡率は 1 0 % であった。

【 0 2 9 4 】

次に、上記吸水性樹脂粉末 (3) 1 0 0 重量部に対して、1, 4 - ブタンジオール 0 . 4 8 重量部、プロピレングリコール 0 . 7 5 重量部及び脱イオン水 4 . 0 重量部からなる表面架橋剤溶液を均一にスプレーして混合した。その後、温度 1 8 0 で 4 5 分間加熱処理をし、更に目開き 6 0 0 μ m の J I S 標準篩を通過させることで、表面架橋された吸水性樹脂粒子 (3) を得た。尚、吸水性樹脂粒子とは表面架橋された吸水性樹脂の粉末を意味する。

【 0 2 9 5 】

その後更に、表面架橋された吸水性樹脂粒子 (3) 1 0 0 重量部に対して、2 7 重量 % の硫酸アルミニウム水溶液 (酸化アルミニウム換算で 8 重量 %) 0 . 8 0 重量部、6 0 重量 % の乳酸ナトリウム水溶液 0 . 1 3 4 重量部及びプロピレングリコール 0 . 0 1 6 重量部からなる第 2 の表面架橋剤混合液を添加した。その後、無風下、温度 6 0 で 1 時間乾燥し、更に目開き 6 0 0 μ m の J I S 標準篩を通過させて、吸水性樹脂 (3 a) を得た。

【 0 2 9 6 】

得られた吸水性樹脂 (3 a) の C R C は 2 6 . 5 [g / g]、F S R は 0 . 4 5 [g / g / s]、S F C は 1 1 7 [$\times 1 0^{-7} \cdot s \cdot c m^3 \cdot g^{-1}$] であった。又、吸水性樹脂 (3 a) の開放気泡率は 5 %、独立気泡率は 1 0 % であり、表面処理に伴う気泡率の変化は認められなかった。

【 0 2 9 7 】

続いて、上記操作で得られた吸水性樹脂 (3 a) 1 0 0 重量部に対して、3 0 重量 % の亜硫酸ナトリウム水溶液 1 . 6 6 重量部を添加、混合した後、6 0 の熱風乾燥機中に 3 0 分間放置した。その後、目開き 6 0 0 μ m の J I S 標準篩を通過させて、吸水性樹脂 (3 b) を得た。得られた吸水性樹脂 (3 b) は、吸水性樹脂 (3 a) に対して、経時着色性及び耐尿性が改善されていた。

【 0 2 9 8 】

[実施例 4] (体積膨張倍率 1 . 2 倍)

実施例 1 において、3 0 重量 % のポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート水溶液 (花王株式会社製) を使用せずに、代わりに、ヒドロキシエチルセルロース (和光一級 / 和光純薬工業株式会社製) 5 . 3 0 g を加え、単量体水溶液 (4) (単量体濃度 ; 5 3 . 5 重量 %、体積膨張倍率 ; 1 . 2 倍) とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、発泡重合体 (4) を得た。重合時には、重合開始から約 4 0 秒後には最高到達温度 1 0 7 を記録した。尚、発泡重合体 (4) の開放気泡率は 7 %、独立気泡率は 9 % であった。又、発泡重合体 (4) は、無数の微細な気泡を有し、気泡によって白色の蒸しパン状フォームゲルとなっていた。

【 0 2 9 9 】

次に、S E M (走査電子顕微鏡) 写真画像で状態を確認するために、上記発泡重合体 (4) を 1 辺 5 m m の立方体状にナイフで切断し、実施例 1 と同様の熱風乾燥を行い、吸水

10

20

30

40

50

性樹脂乾燥物（４'）を得た。

【０３００】

当該乾燥時において、実施例１における発泡重合体（１）の乾燥と同様にゲル膨張が見られず、変形は起こらなかった。得られた吸水性樹脂乾燥物（４'）を切断し、その破断面のSEM（走査電子顕微鏡）写真画像を観察したところ、連続気泡が形成されていることが分かった。

【０３０１】

次に、別途、上記操作で得られた発泡重合体（４）を１辺２mmの立方体状にナイフで切断し、実施例１と同様の熱風乾燥を行って、立方体状の吸水性樹脂乾燥物（４）を得た。

10

【０３０２】

その後更に、吸水性樹脂乾燥物（４）について、実施例１と同様の粉碎及び分級を行うことにより、重量平均粒子径（D50）が440μmの吸水性樹脂粉末（４）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（４）の諸物性を表１に示す。又、吸水性樹脂粉末（４）の開放気泡率は５％、独立気泡率は９％であった。

【０３０３】

〔実施例５〕（単量体濃度；４２．６重量％）

アクリル酸１７７．５０g、ポリエチレングリコールジアクリレート（数平均分子量５２２）０．７７g及び２-ヒドロキシ-２-メチル-１-フェニル-プロパン-１-オン０．１１gを混合した溶液（Ｃ）、４８．５重量％の水酸化ナトリウム水溶液１２１．８９gをイオン交換水１８０．３０gで希釈し、更にジエチレントリアミン５酢酸・５ナトリウム０．０２gを加えた溶液（Ｄ）をそれぞれ作成した後、上記溶液（Ｃ）をマグネチックスターラーで攪拌下、上記溶液（Ｄ）を開放系で除熱しながら混合し、４５の単量体水溶液（５'）を得た。

20

【０３０４】

次いで、上記単量体水溶液（５'）に３０重量％のポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート水溶液（花王株式会社製）７．００g及びヒドロキシエチルセルロース（和光一級／和光純薬工業株式会社製）４．２０gを加えて攪拌し、単量体水溶液（５）を得た。得られた単量体水溶液（５）４００gの体積は３４５mlであった。その後、更に窒素ガスで２０分間脱気した。

30

【０３０５】

続いて、３．０重量％の２，２'-アゾビス（２-メチルプロピオンアミジン）二塩酸塩水溶液８．２１gを加えた後、実施例１と同様に卓上型ホイップクリームマシン「ホイップオート（商品名）」を用いて、単量体水溶液（５）及び窒素ガスとを流体混合し、単量体水溶液（５）（単量体濃度；４２．６重量％）中に窒素ガスの気泡を分散させた。尚、当該窒素ガスを分散させた単量体水溶液（５）４００gの体積は３３００mlであり、実施例５における単量体水溶液（５）の体積膨張倍率は９．６倍（＝３３００ml／３４５ml）であった。

【０３０６】

次に、ホイップオートを通過した単量体水溶液（５）４００gを、実施例１で用いた、予めホットプレートで９０に加熱しておいたステンレス製バット型容器に大気開放系で投入した。その後直ちに、実施例１と同様にブラックライト水銀ランプによるUV照射を行って、重合反応を開始させた。

40

【０３０７】

上記重合反応は、重合開始から約４０秒で水蒸気が発生し、１００以上に沸騰して進行した。当該沸騰重合において得られる白色の発泡重合体（５）は、単量体水溶液（５）から若干体積膨張したが、連続気泡から容易に水蒸気が蒸発するため、ほとんど体積変化はなかった。尚、重合開始時の単量体水溶液（５）の温度はホットプレートからの加熱等によって４０であったが、その後、重合の進行に伴い急激に温度上昇し、重合開始時から約５０秒後には最高到達温度１０１を記録した。

50

【0308】

上記UV照射を3分間行った時点で、発泡重合体(5)をステンレス製バット型容器から取り出し、開放気泡率及び独立気泡率を測定、計算したところ、開放気泡率は87%、独立気泡率は0%であった。

【0309】

次に、SEM(走査電子顕微鏡)写真画像で状態を確認するために、上記発泡重合体(5)を1辺5mmの立方体状にナイフで切断し、実施例1と同様の熱風乾燥を行い、吸水性樹脂乾燥物(5')を得た。

【0310】

当該乾燥時において、実施例1での発泡重合体(1)の乾燥と同様にゲル膨張が見られず、若干の乾燥収縮を除くと実質的な変形は起こらなかった。得られた吸水性樹脂乾燥物(5')を切断し、その破断面のSEM(走査電子顕微鏡)写真画像(図5)を観察したところ、連続気泡が形成していることが分かった。

10

【0311】

[比較例1](単量体濃度37.3重量%)

アクリル酸150.5g、トリメチロールプロパントリアクリレート1.86g及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン0.09gを混合した溶液(E)、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液129.2gをイオン交換水205.1gで希釈し、更にジエチレントリアミン5酢酸・5ナトリウム0.02gを加えた溶液(F)をそれぞれ作成した後、上記溶液(E)をマグネチックスターラーで攪拌下、上記溶液(F)を開放系で除熱しながら混合し、30の比較単量体水溶液(1')を得た。

20

【0312】

次いで、上記比較単量体水溶液(1')に30重量%のポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート水溶液(花王株式会社製)6.2gを加えて攪拌し、比較単量体水溶液(1)を得た。得られた比較単量体水溶液(1)100gの体積は90mlであった。その後、更に窒素ガスで20分間脱気した。

【0313】

続いて、3.0重量%の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩水溶液7.0gを加えた後、実施例1と同様に卓上型ホイップクリームマシン「ホイップオート(商品名)」を用いて、比較単量体水溶液(1)及び窒素ガスを流体混合し、比較単量体水溶液(1)(単量体濃度;37.3重量%)中に窒素ガスの気泡を分散させた。尚、当該窒素ガスを分散させた比較単量体水溶液(1)100gの体積は920mlであり、比較例1における比較単量体水溶液(1)の体積膨張倍率は10.2倍(=920ml/90ml)であった。

30

【0314】

次に、上記ホイップオートを通過した比較単量体水溶液(1)100gを、実施例1で用いた、予めホットプレートで90に加熱しておいたステンレス製バット型容器に大気開放系で投入した。その後直ちに、実施例1と同様にブラックライト水銀ランプによるUV照射を行って、重合反応を開始させた。

40

【0315】

ところが、上記比較単量体水溶液(1)をステンレス製バット型容器に投入した直後から気泡の合一化が進行し、消泡していく様子が確認された。更に、温度上昇に伴って一段と消泡が進行していくことが確認された。

【0316】

上記UV照射を3分間行った時点で、比較重合体(1)をステンレス製バット型容器から取り出したが、実施例1~5のような気泡による白色のフォーム状ゲルとはならず、気泡を含有しないため、ほぼ透明なゲルであった。重合系の温度変化の記録から、重合時の最高到達温度は97(重合開始から約100秒後)であった。

【0317】

50

次に、SEM（走査電子顕微鏡）写真画像で状態を確認するために、上記比較重合体（１）を１辺５mmの立方体状にナイフで切断し、実施例１と同様の熱風乾燥を行い、比較吸水性樹脂乾燥物（１'）を得た。

【０３１８】

当該乾燥時において、比較重合体（１）（５mm片）は連続気泡を含まないため、その内部からの水蒸気の蒸発が困難であり、乾燥によってゲル膨張が確認され、乾燥後に約１～数cmの風船状に変形が生じていた。得られた比較吸水性樹脂乾燥物（１'）を切断し、その破断面についてSEM（走査電子顕微鏡）写真画像を観察したところ、連続気泡は認められなかった。

【０３１９】

10

[比較例２]（体積膨張倍率１．０倍）

実施例１において、３０重量％のポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート水溶液（花王株式会社製）を使用せずに、比較単量体水溶液（２）（単量体濃度；５３．５重量％、体積膨張倍率；１．０倍）とした以外は、実施例１と同様の操作を行って、比較重合体（２）を得た。重合時において、重合系の温度変化の記録から、重合時の最高到達温度は１０７（重合開始から約４０秒後）であった。尚、比較重合体（２）は、実施例１と同様の重合を行ったが気泡による白色のフォーム状ゲルとはならず、気泡を含有しないため、ほぼ透明なゲルであった。

【０３２０】

次に、SEM（走査電子顕微鏡）写真画像で状態を確認するために、上記比較重合体（２）を１辺５mmの立方体状にナイフで切断し、実施例１と同様の熱風乾燥を行い、比較吸水性樹脂乾燥物（２'）を得た。

20

【０３２１】

当該乾燥時において、比較重合体（２）（５mm片）は連続気泡を含まないため、その内部からの水蒸気の蒸発が困難であり、乾燥によってゲル膨張が確認され、乾燥後に約１～数cmの風船状に変形が生じていた。得られた比較吸水性樹脂乾燥物（２'）を切断し、その破断面についてSEM（走査電子顕微鏡）写真画像を観察したところ、連続気泡は認められなかった。

【０３２２】

次に、別途、上記操作で得られた比較重合体（２）を１辺２mmの立方体状にナイフで切断し、実施例１と同様の熱風乾燥を行って、立方体状の比較吸水性樹脂乾燥物（２）を得た。

30

【０３２３】

その後更に、比較吸水性樹脂乾燥物（２）について、実施例１と同様の粉碎及び分級を行うことにより、重量平均粒子径（ D_{50} ）が $470\mu\text{m}$ の比較吸水性樹脂粉末（２）を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末（２）の諸物性を表１に示す。又、比較吸水性樹脂粉末（２）の開放気泡率は１．５％、独立気泡率は４％であった。

【０３２４】

次に、上記比較吸水性樹脂粉末（２）に対して、実施例３と同様の表面処理を行って、比較吸水性樹脂（２）を得た。

40

【０３２５】

得られた比較吸水性樹脂（２）のCRCは $26.3[\text{g/g}]$ 、FSRは $0.18[\text{g/g/s}]$ 、SFCは $135[\times 10^{-7} \cdot \text{s} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}]$ であった。又、比較吸水性樹脂（２）の開放気泡率は１．３％、独立気泡率は４．２％であった。

【０３２６】

同様の表面架橋を行った実施例３（FSR； $0.45[\text{g/g/s}]$ ）及び比較例２（FSR； $0.18[\text{g/g/s}]$ ）との対比から、本発明では表面架橋後の吸水速度（FSR）が２．５倍に向上することが分かる。

【０３２７】

[比較例３]（体積膨張倍率１．０倍）

50

実施例 1 において、ホイップオートを使用せずに単量体水溶液中に窒素ガスの気泡を分散させないで、比較単量体水溶液 (3) (単量体濃度; 53.2 重量%、体積膨張倍率; 1.0 倍) とした以外は、実施例 1 と同様の操作を行って、比較重合体 (3) を得た。重合時において、重合系の温度変化の記録から、重合時の最高到達温度は 107 (重合開始から約 40 秒後) であった。尚、比較重合体 (3) は、実施例 1 と同様の重合を行ったが気泡による白色のフォーム状ゲルとはならず、気泡を含有しないため、ほぼ透明なゲルであった。

【0328】

次に、SEM (走査電子顕微鏡) 写真画像で状態を確認するために、上記比較重合体 (3) を 1 辺 5 mm の立方体状にナイフで切断し、実施例 1 と同様の熱風乾燥を行い、比較吸水性樹脂乾燥物 (3') を得た。

10

【0329】

当該乾燥において、比較重合体 (3) (5 mm 片) は連続気泡を含まないため、その内部からの水蒸気の蒸発が困難であり、乾燥によってゲル膨張が確認され、乾燥後に約 1 ~ 数 cm の風船状に変形が生じていた。得られた比較吸水性樹脂乾燥物 (3') を切断し、その破断面について SEM (走査電子顕微鏡) 写真画像を観察したところ、連続気泡は認められなかった。

【0330】

[比較例 4]

実施例 1 において、3.0 重量%の 2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩水溶液を添加せずに、ホイップオート (商品名) を用いて比較単量体水溶液 (4) 及び窒素ガスを流体混合し、比較単量体水溶液 (4) (単量体濃度; 53.6 重量%、体積膨張倍率; 1.4 倍) 中に窒素ガスの気泡を分散させた。

20

【0331】

次に、上記ホイップオートを通過した比較単量体水溶液 (4) 400 g を、実施例 1 で用いたステンレス製バット型容器に大気開放系で投入した。その後直ちに、実施例 1 と同様にブラックライト水銀ランプで UV 照射を行って、重合反応を開始させた。

【0332】

当該重合は、単量体温度が 80 まで上昇した時点で UV 照射を止め、単量体温度が 60 まで低下した時点で UV 照射を再開する操作を繰り返すことで完結させ、比較重合体 (4) を得た。

30

【0333】

次に、SEM (走査電子顕微鏡) 写真画像で状態を確認するために、上記比較重合体 (4) を 1 辺 5 mm の立方体状にナイフで切断し、実施例 1 と同様の熱風乾燥を行い、比較吸水性樹脂乾燥物 (4') を得た。

【0334】

当該乾燥時において、比較重合体 (4) (5 mm 片) は連続気泡を含まないため、その内部からの水蒸気の蒸発が困難であり、乾燥によってゲル膨張が確認され、乾燥後に約 1 ~ 数 cm の風船状に変形が生じていた。得られた比較吸水性樹脂乾燥物 (4') を切断し、その破断面について SEM (走査電子顕微鏡) 写真画像を観察したところ、連続気泡は認められなかった。

40

【0335】

次に、別途、上記操作で得られた比較重合体 (4) を 1 辺 2 mm の立方体状にナイフで切断し、実施例 1 と同様の熱風乾燥を行って、立方体状の比較吸水性樹脂乾燥物 (4) を得た。

【0336】

その後更に、比較吸水性樹脂乾燥物 (4) について、実施例 1 と同様の粉碎及び分級を行うことにより、重量平均粒子径 (D50) が 470 μm の比較吸水性樹脂粉末 (4) を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末 (4) の諸物性を表 1 に示す。又、比較吸水性樹脂粉末 (4) の開放気泡率は 2%、独立気泡率は 5% であった。

50

【 0 3 3 7 】

[比較例 5] (単量体濃度 3 5 . 2 重量 %)

アクリル酸 1 4 2 . 4 g、トリメチロールプロパントリアクリレート 1 . 7 5 g 及び 2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニル - プロパン - 1 - オン 0 . 0 9 g を混合した溶液 (G)、4 8 . 5 重量 % の水酸化ナトリウム水溶液 1 2 2 . 2 g をイオン交換水 2 2 6 . 3 g で希釈し、更にジエチレントリアミン 5 酢酸・5 ナトリウム 0 . 0 2 g を加えた溶液 (H) をそれぞれ作成した後、上記溶液 (G) をマグネチックスターラーで攪拌下、上記溶液 (H) を開放系で除熱しながら混合し、3 0 の比較単量体水溶液 (5 ') を得た。

【 0 3 3 8 】

10

次いで、上記比較単量体水溶液 (5 ') に 3 0 重量 % のポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート水溶液 (花王株式会社製) 0 . 6 g を加えて攪拌し、比較単量体水溶液 (5) を得た。得られた比較単量体水溶液 (5) 4 0 0 g の体積は 3 6 0 m l であった。その後、更に窒素ガスで 2 0 分間脱気した。

【 0 3 3 9 】

続いて、3 . 0 重量 % の 2 , 2 ' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミジン) 二塩酸塩水溶液 6 . 6 g を加えた後、実施例 1 と同様に卓上型ホイップクリームマシン「ホイップオート (商品名) 」を用いて、比較単量体水溶液 (5) 及び窒素ガスを流体混合し、比較単量体水溶液 (5) (単量体濃度 ; 3 5 . 2 重量 %) 中に窒素ガスの気泡を分散させた。尚、当該窒素ガスを分散させた比較単量体水溶液 (5) 4 0 0 g の体積は 5 0 0 m l であり、比較例 5 における比較単量体水溶液 (5) の体積膨張倍率は 1 . 4 倍 (= 5 0 0 m l / 3 6 0 m l) であった。

20

【 0 3 4 0 】

次に、上記ホイップオートを通過した比較単量体水溶液 (5) 4 0 0 g を、実施例 1 で用いた、予めホットプレートで 9 0 に加熱しておいたステンレス製バット型容器に大気開放系で投入した。その後直ちに、実施例 1 と同様にブラックライト水銀ランプによる UV 照射を行って、重合反応を開始させた。この重合開始時の比較単量体水溶液 (5) の温度は 3 0 であった。

【 0 3 4 1 】

ところが、上記比較単量体水溶液 (5) をステンレス製バット型容器に投入した直後から気泡の合一化が進行し、消泡していく様子が確認された。更に、温度上昇に伴って一段と消泡が進行していくことが確認された。

30

【 0 3 4 2 】

上記 UV 照射を 3 分間行った時点で、比較重合体 (5) をステンレス製バット型容器から取り出したが、実施例 1 ~ 5 のような気泡による白色のフォーム状ゲルとはならず、気泡を含有しないためほぼ透明なゲルであった。重合系の温度変化の記録から、重合時の最高到達温度は 9 2 (重合開始から約 1 2 0 秒後) であった。

【 0 3 4 3 】

次に、SEM (走査電子顕微鏡) 写真画像で状態を確認するために、上記比較重合体 (5) を 1 辺 5 m m の立方体状にナイフで切断し、実施例 1 と同様の熱風乾燥を行い、比較吸水性樹脂乾燥物 (5 ') を得た。

40

【 0 3 4 4 】

当該乾燥時において、比較重合体 (5) (5 m m 片) は連続気泡を含まないため、その内部からの水蒸気の蒸発が困難であり、乾燥によってゲル膨張が確認され、乾燥後に約 1 ~ 数 c m の風船状に変形が生じていた。得られた比較吸水性樹脂乾燥物 (5 ') を切断し、その破断面について SEM (走査電子顕微鏡) 写真画像を観察したところ、連続気泡は認められなかった。

【 0 3 4 5 】

[比較例 6] (特許文献 2 2 の追試)

上記特許文献 2 2 (米国特許第 6 1 0 7 3 5 8 号) の実施例 1 8 に準じて重合を行った

50

。

【0346】

即ち、アクリル酸 306 g、37 重量%のアクリル酸ナトリウム 3240 g、ポリエチレングリコール (n = 8) ジアクリレート 8.2 g、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート (花王株式会社製) 0.3 g、純水 1420 g 及び 10 重量%の過硫酸ナトリウム水溶液 10 g を混合し、比較単量体水溶液 (6) を作成した。

【0347】

次いで、実施例 1 と同様に卓上型ホイップクリームマシーン「ホイップオート (商品名)」を用いて、比較単量体水溶液 (6) 及び窒素ガスを流体混合し、比較単量体水溶液 (6) 中に窒素ガスの気泡を分散させた。尚、ホイップオート (商品名) 通過後の比較単量体水溶液 (6) の体積膨張倍率 1.2 倍であった。

10

【0348】

続いて、10 重量%の亜硫酸水溶液 10 g を加えて、単量体濃度を 30.2 重量%として重合を開始した。当該重合形態は、温度 25 ~ 95 で 1 時間の静置重合 (最高到達温度 95 (重合開始から 15 分後)、重合装置供給後、7 分で重合開始) であり、気泡を多量に含むスポンジ状の比較重合体 (6) が得られた。

【0349】

次に、SEM (走査電子顕微鏡) 写真画像で状態を確認するために、上記比較重合体 (6) を 1 辺 5 mm の立方体状にナイフで切断し、実施例 1 と同様の熱風乾燥を行い、比較吸水性樹脂乾燥物 (6') を得た。

20

【0350】

当該乾燥時において、比較重合体 (6) (5 mm 片) は連続気泡を含まないため、その内部からの水蒸気の蒸発が困難であり、乾燥によってゲル膨張が確認され、乾燥後に約 1 ~ 数 cm の風船状に変形が生じていた。得られた比較吸水性樹脂乾燥物 (6') を切断し、その破断面について SEM (走査電子顕微鏡) 写真画像を観察したところ、連続気泡は認められず、独立気泡が多いものであることが確認された。

【0351】

[比較例 7] (特許文献 20 の追試)

上記特許文献 20 (米国特許第 6136873 号明細書) の実施例 2 に準じて重合を行った。尚、特許文献 20 には、「重合温度は好ましくは重合性水性混合物の沸騰が避けられるように調整する」との記載がある。

30

【0352】

即ち、アクリル酸 38.1 g にトリメチロールプロパントリアクリレート 2.00 g を溶解させた後、攪拌しながら 37.3 重量%のアクリル酸ナトリウム 400.0 g 及び C13 / C15 - オキソアルコール硫酸半エステルのナトリウム塩 10.00 g を加え、5 時間攪拌して、比較単量体水溶液 (7) を得た。その後、市販の調理機 (BRAUN Multiquick Professional) を用いて窒素パブリングしながら攪拌した。

【0353】

続いて、3.0 重量%の 2,2 - アゾピス - (N,N - ジメチレンイソブチルアミン) ジヒドロクロリド水溶液 21.22 g を加え、5 分間攪拌した。尚、気泡含有後の比較単量体水溶液 (7) の体積膨張倍率は 8 倍であった。

40

【0354】

その後、当該比較単量体水溶液 (7) をポリプロピレン製容器 (大きさ: 15 cm × 19 cm × 18 cm) に投入したが、消泡速度が速く、マイクロ波を照射する時点で比較単量体水溶液 (7) の体積はほぼ半減していた。引き続きマイクロ波の照射を継続したが、消泡はさらに進行していくことが確認された。なお、比較例 7 においては、比較単量体水溶液 (7) の沸騰を避けるように重合温度を調節した。

【0355】

上記マイクロ波照射を 10 分間行った時点で、比較重合体 (7) を容器から取り出した

50

が、本願発明で規定するフォーム状の重合体とはなっていなかった。

【0356】

[比較例8] (特許文献28の追試)

上記特許文献28 (特開平1-318021号公報) の実施例1に準じて重合した。

【0357】

即ち、80重量%のアクリル酸水溶液90重量部に、メチレンビスアクリルアミド0.08重量部及びポリオキノエチレン(20)ステアリルエーテル0.1重量部を添加し、窒素気流中で激しく攪拌させながら、42重量%の苛性ソーダ水溶液71重量部を徐々に加えた。冷却後、過硫酸アンモニウム0.15重量部を溶解し、アクリル酸ナトリウム塩の微細析出物が均一に分散した比較単量体分散液(8)を得た。当該比較単量体分散液(8)は中和率75モル%、単量体濃度54.9重量%のスラリー原液であった。

10

【0358】

次に、比較単量体分散液(8)を窒素置換した重合容器中に厚さ約2cmの層状に流延し、底部より加熱した。加熱し始めて直ぐに重合が開始し、重合は均一な発泡を伴うものであり、20分間で厚さ約5cmの発泡ゴム板状の重合物が得られた。

【0359】

上記操作で得られた重合物は粘着性がなく、スライサーを用いて厚さ5mmに切断し、シート状とした。更に、5mm角に切断してペレット状に成型した後、乾燥して比較吸水性樹脂乾燥物(8)とした。当該比較吸水性樹脂乾燥物(8)を切断し、その破断面のSEM(走査電子顕微鏡)写真画像を観察したところ、連続気泡は認められなかった。

20

【0360】

【表2】

【表1】

	吸水性樹脂粉末					
	開放 気泡率 [%]	独立 気泡率 [%]	D50 [μm]	FSR [g/g/s]	CRC [g/g]	固形分 [wt%]
実施例1	6.0	16	460	0.58	34.7	96.4
実施例2	6.0	13	460	0.59	34.6	96.5
実施例3	5.0	10	430	0.45	34.3	96.1
実施例4	5.0	9.0	440	0.42	34.5	96.1
比較例2	1.5	4.0	470	0.17	34.0	95.2
比較例4	2.0	5.0	470	0.18	34.5	95.1

30

【0361】

(まとめ)

実施例1等及び比較例との対比から、「体積膨張倍率が1.1倍を超えて」、「単量体濃度が40重量%以上」及び「重合時の最高到達温度が100℃以上」の3つの要件を満たすことが、高吸水速度(FSR)の吸水性樹脂を得るために重要であることが分かる。

40

【0362】

即ち、比較例1(単量体濃度; 37.3重量%)、比較例5(単量体濃度; 35.2重量%)、比較例2及び比較例3(体積膨張倍率; 1.0倍)、比較例4(重合時の温度; 60~80℃)、比較例8(スラリー/非水溶液)等に示したように、本願発明の構成要件3つすべてを満たさないと、連続気泡とならないか、或いは連続気泡率が5%未満となり、高吸水速度が達成できないことが分かる。

【0363】

又、従来技術としての比較例6や比較例7においても、連続気泡とならないことが分かる。更に、本発明の方法では固形分(重量%)が高い方が、含水ゲルの乾燥速度が向上(

50

乾燥時間が短縮)していることが分かる。

【0364】

上記(2-3)に記載したように、特許文献8、20、21、30~33等で推奨する「重合時の沸騰の回避」は、生産性の低下や高価な冷却設備等を伴うものであったが、本発明では、従来、(連続)フォーム状吸水性樹脂の製造方法で避けられてきた沸騰重合が、単量体濃度40重量%以上及び体積膨張倍率1.1倍以上において、効率的に連続気泡を提供することを見いだした。

【0365】

[実施例6](単量体濃度45.4重量%、MQ70ppm)

アクリル酸190.18g、ポリエチレングリコールジアクリレート(数平均分子量522)0.83g及び2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン0.11gを混合した溶液(I)、48.5重量%の水酸化ナトリウム水溶液130.60gをイオン交換水163.46gで希釈し、さらにジエチレントリアミン5酢酸・5ナトリウム0.02gを加えた溶液(J)をそれぞれ作成した後、上記溶液(I)をマグネチックスターラーで攪拌下、上記溶液(J)を開放系で除熱しながら混合し、45の単量体水溶液(6')を得た。尚、p-メトキシフェノール(以下、単に「MQ」と称することもある)の含有量を70ppmに調整したアクリル酸を用いた。

【0366】

次いで、上記単量体水溶液(6')に30重量%のポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート水溶液(花王株式会社製)3.75gおよびヒドロキシエチルセルロース(和光一級/和光純薬工業株式会社製)2.25gを加えて攪拌し、単量体水溶液(6)(p-メトキシフェノールの含有量70ppm(対アクリル酸))を得た。得られた単量体水溶液(6)400gの体積は340mlであった。その後、更に窒素ガスで20分間脱気した。

【0367】

続いて、3.0重量%の2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩水溶液8.8gを加えた後、実施例1と同様に卓上型ホイップクリームマシン「ホイップオート(商品名)」を用いて、単量体水溶液(6)及び窒素ガスを流体混合し、単量体水溶液(6)(単量体濃度;45.4重量%)中に窒素ガスの気泡を分散させた。尚、当該窒素ガスを分散させた単量体水溶液(6)400gの体積は850mlであり、実施例6における単量体水溶液(6)の体積膨張倍率は2.5倍(=850ml/340ml)であった。

【0368】

次に、ホイップオートを通過した単量体水溶液(6)400gを、実施例1で用いた、予めホットプレートで90に加熱しておいたステンレス製バッド型容器に大気開放系で投入した。その後直ちに、実施例1と同様にブラックライト水銀ランプによるUV照射を行って、重合反応を開始させた。

【0369】

上記重合反応は、重合開始から約40秒で水蒸気が発生し、100以上に沸騰して進行した。当該沸騰重合において得られる白色フォーム状ゲルである発泡重合体(6)は、実施例1と同様に若干体積膨張したが、ほとんど体積変化はなかった。尚、重合開始時の単量体水溶液(6)の温度はホットプレートからの加熱等によって42であったが、その後、重合の進行に伴い急激に温度上昇し、重合開始から約50秒後には最高到達温度102を記録した。

【0370】

上記UV照射を3分間行った時点で、発泡重合体(6)をステンレス製バッド型容器から取り出し、開放気泡率及び独立気泡率を測定・計算したところ、開放気泡率は53%、独立気泡率は8%であった。尚、発泡重合体(6)は無数の微細な気泡を有し、気泡によって白色の蒸しパン状フォームゲルとなっていた。

【0371】

次に、SEM（走査電子顕微鏡）写真画像で状態を確認するために、上記発泡重合体（6）を1辺5mmの立方体状にナイフで切断し、実施例1と同様の熱風乾燥を行い、吸水性樹脂乾燥物（6'）を得た。

【0372】

当該乾燥時において、実施例1における発泡重合体（1）の乾燥と同様にゲル膨張が見られず、変形は起こらなかった。得られた吸水性樹脂乾燥物（6'）を切断し、その破断面のSEM（走査電子顕微鏡）写真画像を観察したところ、連続気泡が形成されていることが分かった。

【0373】

次に、別途、上記操作で得られた発泡重合体（6）を1辺2mmの立方体状にナイフで切断し、実施例1と同様の熱風乾燥を行って、立方体状の吸水性樹脂乾燥物（6）を得た。

【0374】

その後更に、吸水性樹脂乾燥物（6）について、実施例1と同様の粉碎及び分級を行うことにより、重量平均粒子径（D50）が460μmの吸水性樹脂粉末（6）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（6）の諸物性を表2に示す。又、吸水性樹脂粉末（6）の開放気泡率は15%、独立気泡率は24%であった。更に、吸水性樹脂粉末（6）中のp-メトキシフェノール含有量は20ppmであった。

【0375】

〔実施例7〕（MQ120ppm）

実施例6において、p-メトキシフェノール（MQ）の含有量を120ppmに調整したアクリル酸を使用した以外は、実施例6と同様の操作を行い、発泡重合体（7）を得た。更に発泡重合体（7）について、実施例6と同様の操作を行うことにより、重量平均粒子径（D50）が460μmの吸水性樹脂粉末（7）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（7）の諸物性を表2に示す。又、吸水性樹脂粉末（7）の開放気泡率は13%、独立気泡率は23%であった。更に、吸水性樹脂粉末（7）中のp-メトキシフェノールの含有量は35ppmであった。

【0376】

〔実施例8〕（MQ200ppm）

実施例6において、p-メトキシフェノール（MQ）の含有量を200ppmに調整したアクリル酸を使用した以外は、実施例6と同様の操作を行い、発泡重合体（8）を得た。更に発泡重合体（8）について、実施例6と同様の操作を行うことにより、重量平均粒子径（D50）が450μmの吸水性樹脂粉末（8）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（8）の諸物性を表2に示す。又、吸水性樹脂粉末（8）の開放気泡率は13%、独立気泡率は21%であった。更に、吸水性樹脂粉末（8）中のp-メトキシフェノールの含有量は56ppmであった。

【0377】

〔実施例9〕（MQ250ppm）

実施例6において、p-メトキシフェノール（MQ）の含有量を250ppmに調整したアクリル酸を使用した以外は、実施例6と同様の操作を行い、発泡重合体（9）を得た。更に発泡重合体（9）について、実施例6と同様の操作を行うことにより、重量平均粒子径（D50）が460μmの吸水性樹脂粉末（9）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（9）の諸物性を表2に示す。又、吸水性樹脂粉末（9）の開放気泡率は14%、独立気泡率は22%であった。更に、比較吸水性樹脂粉末（9）中のp-メトキシフェノールの含有量は67ppmであった。

【0378】

〔比較例9〕（体積膨張倍率1.0倍、MQ70ppm）

実施例6において、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート及びヒドロキシエチルセルロースを使用せずに、更にホイップオートを使用せずに単量体水溶液中に窒素ガスの気泡を分散させないで、比較単量体水溶液（9）（体積膨張倍率；1.0倍）とした

10

20

30

40

50

以外は、実施例 6 と同様の操作を行って、透明ゲルである比較重合体 (9) を得た。更に比較重合体 (9) について、実施例 6 と同様の操作を行うことにより、重量平均粒子径 (D 5 0) が 4 7 0 μ m の比較吸水性樹脂粉末 (9) を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末 (9) の諸物性を表 2 に示す。又、比較吸水性樹脂粉末 (9) の開放気泡率は 1 . 3 %、独立気泡率は 3 % であった。更に、比較吸水性樹脂粉末 (9) 中の p - メトキシフェノールの含有量は 2 0 p p m であった。

【 0 3 7 9 】

[比較例 1 0] (体積膨張倍率 1 . 0 倍、M Q 1 2 0 p p m)

比較例 9 において、p - メトキシフェノールの含有量を 1 2 0 p p m に調整したアクリル酸を使用した以外は、比較例 9 と同様の操作を行って、重量平均粒子径 (D 5 0) が 4 7 0 μ m の比較吸水性樹脂粉末 (1 0) を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末 (1 0) の諸物性を表 2 に示す。又、比較吸水性樹脂粉末 (1 0) の開放気泡率は 1 . 5 %、独立気泡率は 3 . 5 % であった。更に、比較吸水性樹脂粉末 (1 0) 中の p - メトキシフェノールの含有量は 3 6 p p m であった。

【 0 3 8 0 】

[比較例 1 1] (体積膨張倍率 1 . 0 倍、M Q 2 0 0 p p m)

比較例 9 において、p - メトキシフェノールの含有量を 2 0 0 p p m に調整したアクリル酸を使用した以外は、比較例 9 と同様の操作を行って、重量平均粒子径 (D 5 0) が 4 8 0 μ m の比較吸水性樹脂粉末 (1 1) を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末 (1 1) の諸物性を表 2 に示す。又、比較吸水性樹脂粉末 (1 1) の開放気泡率は 2 . 1 %、独立気泡率は 3 . 1 % であった。更に、比較吸水性樹脂粉末 (1 1) 中の p - メトキシフェノールの含有量は 5 5 p p m であった。

【 0 3 8 1 】

[比較例 1 2] (体積膨張倍率 1 . 0 倍、M Q 2 5 0 p p m)

比較例 9 において、p - メトキシフェノールの含有量を 2 5 0 p p m に調整したアクリル酸を使用した以外は、比較例 9 と同様の操作を行って、重量平均粒子径 (D 5 0) が 4 6 0 μ m の比較吸水性樹脂粉末 (1 2) を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末 (1 2) の諸物性を表 2 に示す。又、比較吸水性樹脂粉末 (1 2) の開放気泡率は 1 . 8 %、独立気泡率は 2 . 8 % であった。更に、比較吸水性樹脂粉末 (1 2) 中の p - メトキシフェノールの含有量は 6 8 p p m であった。

【 0 3 8 2 】

【表 3】

【表2】

	吸水性樹脂粉末								
	開放 気泡率 [%]	独立 気泡率 [%]	D50 [μ m]	FSR [g/g/s]	CRC [g/g]	固形分 [wt%]	初期色調		
							L [-]	a [-]	b [-]
実施例 6	15	24	460	0.70	34.5	96.8	91.8	-1.5	8.3
実施例 7	13	23	460	0.68	34.0	96.5	91.4	-1.5	10.2
実施例 8	13	21	450	0.67	34.4	96.5	90.3	-1.3	11.3
実施例 9	14	22	460	0.67	34.2	96.5	86.4	-1.1	15.5
比較例 9	1.3	3.0	470	0.17	33.8	95.2	91.6	-1.5	8.6
比較例10	1.5	3.5	470	0.18	34.0	95.1	90.1	-1.4	11.6
比較例11	2.1	3.1	480	0.18	33.8	95.2	89.5	-1.3	14.5
比較例12	1.8	2.8	460	0.17	33.9	95.2	85.1	-1.2	17.6

【 0 3 8 3 】

(まとめ)

実施例 6 ~ 8 及び比較例 9 ~ 1 3 との対比から、吸水性樹脂粉末中の p - メトキシフェノール (M Q) の含有量が初期着色の観点から重要であることが分かる。

【 0 3 8 4 】

表 2 に記載の重合時に同じ M Q 量を使用する実施例 6 と比較例 9 (M Q = 7 0 p p m) 、実施例 7 と比較例 1 0 (同 1 2 0 p p m) 、実施例 8 と比較例 1 1 (同 2 0 0 p p m) 、実施例 9 と比較例 1 2 (同 2 5 0 p p m) 、のそれぞれの対比において、本発明の方法では吸水速度 (F S R) が 4 倍と飛躍的に大きくなり、さらに、吸水倍率 (C R C) も若干向上し、初期色調も改善 (L 値が大きく、a 値 / b 値が小さく) される。また、それぞれの対比において、本発明の方法では固形分 (重量 %) も高いことより、含水ゲルの乾燥速度が向上 (乾燥時間が短縮) していることが分かる。

【 0 3 8 5 】

特許文献 2 0 等の従来の吸水速度向上方法は着色防止を開示しないし、また、特許文献 2 9 等に記載の従来の着色防止法に比べて、本発明は吸水速度 (F S R) が各段に向上する。

10

【 0 3 8 6 】

[比較例 1 3] (単量体濃度 3 7 . 3 重量 %)

実施例 6 において、単量体水溶液の調整に使用するイオン交換水を 2 7 1 . 6 0 g に変更することで、単量体濃度 3 7 . 3 重量 % とした以外は、実施例 6 と同様の操作を行って比較重合体 (1 3) を得た。重合時において、重合系の温度変化の記録から、重合時の最高到達温度は 9 7 (重合開始から約 1 0 0 秒後) であった。

【 0 3 8 7 】

次いで、上記操作で得られた比較重合体 (1 3) について、実施例 6 と同様の乾燥、粉碎及び分級をすることで、比較吸水性樹脂粉末 (1 3) を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末 (1 3) の物性を表 3 に示す。

20

【 0 3 8 8 】

[実施例 1 0] (単量体濃度 5 0 . 5 重量 %)

実施例 6 において、単量体水溶液の調整に使用するイオン交換水を 1 1 3 . 4 9 g に変更することで単量体濃度を 5 0 . 5 重量 % とした以外は、実施例 6 と同様の操作を行って発泡重合体 (1 0) を得た。重合時において、重合系の温度変化の記録から、重合時の最高到達温度は 1 0 5 (重合開始から約 4 5 秒後) であった。

【 0 3 8 9 】

次いで、上記操作で得られた発泡重合体 (1 0) について、実施例 6 と同様の乾燥、粉碎及び分級をすることで、吸水性樹脂粉末 (1 0) を得た。得られた吸水性樹脂粉末 (1 0) の物性を表 3 に示す。

30

【 0 3 9 0 】

[比較例 1 4] (最高温度 9 8)

実施例 6 において、重合開始後の冷却を強化することで、重合時の最高到達温度を 9 8 (重合開始から約 5 0 秒後) に制御して、比較重合体 (1 4) を得た。

【 0 3 9 1 】

次いで、上記操作で得られた比較重合体 (1 4) について、実施例 6 と同様の乾燥、粉碎及び分級をすることで、比較吸水性樹脂粉末 (1 4) を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末 (1 4) の物性を表 3 に示す。

40

【 0 3 9 2 】

[比較例 1 5] (体積膨張倍率 1 . 0 4)

実施例 6 において、体積膨張倍率 2 . 5 倍の単量体水溶液 (6) をそのままの状態に 1 0 分間放置して体積膨張倍率 1 . 0 4 とした後、実施例 6 と同様の重合を行って、比較重合体 (1 5) を得た。重合時において、重合系の温度変化の記録から、重合時の最高到達温度は 1 0 2 (重合開始から約 5 0 秒後) であった。

【 0 3 9 3 】

次いで、上記操作で得られた比較重合体 (1 5) について、実施例 6 と同様の乾燥、粉碎及び分級をすることで、比較吸水性樹脂粉末 (1 5) を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末 (1 5) の物性を表 3 に示す。

50

【 0 3 9 4 】

【表 4】

【表3】

	吸水性樹脂粉末				
	開放 気泡率 [%]	独立 気泡率 [%]	FSR [g/g/s]	CRC [g/g]	固形分 [wt%]
比較例13	2.0	2.0	0.17	34.9	95.3
実施例10	8.0	13	0.61	33.1	96.4
比較例14	3.0	4.5	0.19	34.4	95.2
比較例15	3.5	5.0	0.20	35.2	95.3

10

【 0 3 9 5 】

(まとめ)

表 3 に示すように、本願規定の重合最高温度 (1 0 0 以上)、単量体濃度 (4 0 重量 % 以上)、体積膨張倍率 (1 . 1 倍以上) の 3 つの要件をすべて満たす本願実施例 1 0 (開放気泡率 = 8 . 0 % , F S R = 0 . 6 1) に対して、要件のひとつが欠ける、比較例 1 3 (単量体濃度 3 7 . 3 重量 %)、比較例 1 4 (最高温度 9 8)、比較例 1 5 (1 . 0 4 倍) では、開放気泡率が 2 . 0 ~ 3 . 5 % と低く、かつ吸水速度 (F S R) も 1 / 3 以下に低下する。また、本発明の方法では固形分 (重量 %) も高いことより、含水ゲルの乾燥速度が向上 (乾燥時間が短縮) していることが分かる。表 3 から、上記要件 3 つが必須であることが分かる。

20

【 0 3 9 6 】

[実施例 1 1] (乾燥実験)

実施例 6 で得られた白色フォーム状ゲルである発泡重合体 (6) を 2 ~ 3 m m に裁断した後、パンチングプレート上に載せ、温度 1 8 0 、露点 5 の熱風を風速 1 . 6 [m / s] で、パンチングプレートの下部から上方に向かって通風させた。このとき、乾燥速度を測定したところ、固形分 9 5 重量 % 以上までの乾燥時間は 2 0 分であり、本発明の方法では乾燥速度が速いことが分かる。

30

【 0 3 9 7 】

[比較例 1 6] (乾燥実験)

比較例 9 で得られた透明ゲルである比較重合体 (9) を 2 ~ 3 m m に裁断した後、実施例 1 1 と同様の方法で乾燥速度を測定したところ、固形分 9 5 重量 % 以上までの乾燥時間は 2 5 分であった。

【 0 3 9 8 】

[実施例 1 2] (吸水シート)

実施例 6 で得られた白色フォーム状ゲルである発泡重合体 (6) を直径 9 0 m m に切断して、吸水シート (1 2) (成型物) を得た。得られた吸水シート (ミニ吸収体 1 2) について、紙オムツ評価に準じる下記の評価方法により、戻り量 (R e - W e t) を測定した。ここで、ミニ吸収体とは紙オムツのモデルであり、本発明の吸収性物品の一例である。

40

【 0 3 9 9 】

上記ミニ吸収体 1 2 (直径 9 0 m m) を、内径 9 0 m m の S U S 製シャーレの底に置き、その上に直径 9 0 m m の不織布を載せ、更に 4 . 8 k P a の荷重が当該ミニ吸収体 1 2 に均等にかかるように調整されたピストンと錘を置いた。尚、該ピストン及び錘は、中心部に直径 5 m m の液投入口があるものを使用した。

【 0 4 0 0 】

次いで、生理食塩水 (0 . 9 重量 % 塩化ナトリウム水溶液) 2 5 m l を該液投入口から注ぎ入れ、ミニ吸収体 1 2 に吸液させた。3 0 分経過後、更に生理食塩水 2 5 m l を液投

50

入口から注ぎ入れ、吸液させた。30分経過後、上記ピストン及び錘を取り外し、予め総重量（W9 [g]）を測定した外径90mmの濾紙（トーヨー濾紙株式会社製；No. 2）30枚を載せ、更に荷重が均等にかかるピストンと錘（総重量20kg）を素早く置いた。5分経過後、上記濾紙30枚の重量（W10 [g]）を測定し、次式にしたがってミニ吸収体12の戻り量 [g] を算出したところ、3.8gであった。

【0401】

【数19】

$$\text{戻り量 (ミニ吸収体) [g]} = W10 - W9$$

【0402】

また、吸水シート（12）は通気性にも優れ、ムレ感も殆どなかった。

10

【0403】

〔比較例17〕（吸水シート）

比較例9で得られた透明ゲルである比較重合体（9）を実施例12と同様に切断して、比較吸水シート（17）（成型物）を得た。得られた比較吸水シート（17）について、実施例12と同様の方法により、戻り量（Re - Wet）を測定したところ、14.6gであった。また、比較吸水シート（17）は戻り量が多く、通気性にも劣り、ムレ感も大きかった。

【0404】

（まとめ）

比較例17と実施例12との対比より、本発明の吸水性樹脂では、尿の戻りも少なく、通気性に優れ、蒸れのない優れた吸収物品（特に紙オムツ等の衛生材料）を与えることが判る。

20

【産業上の利用可能性】

【0405】

高吸水速度の吸水性樹脂を簡便に得ることができ、かかる吸水性樹脂は紙おむつなどの衛生材料を含め、広く利用できる。

【0406】

本出願は、2010年6月30日に出願された日本特許出願番号2010 - 149907号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

【符号の説明】

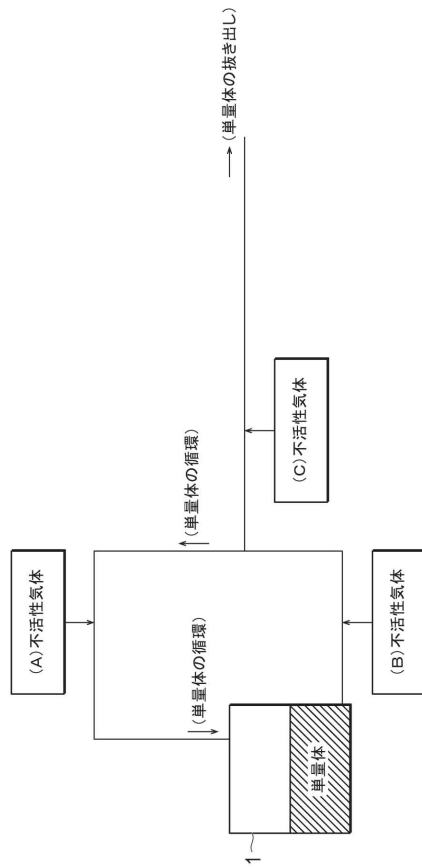
30

【0407】

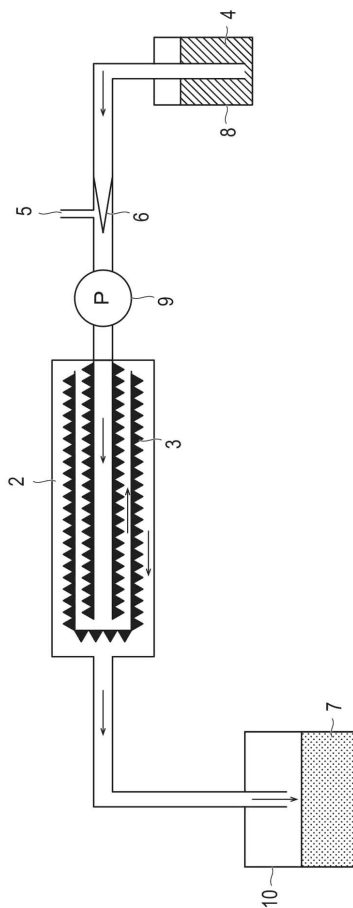
- 1 タンク
- 2 混合域
- 3 凹凸
- 4 単量体水溶液
- 5 気体
- 6 アスピレーター
- 7 気泡含有単量体水溶液
- 8 単量体調製槽
- 9 ポンプ。

40

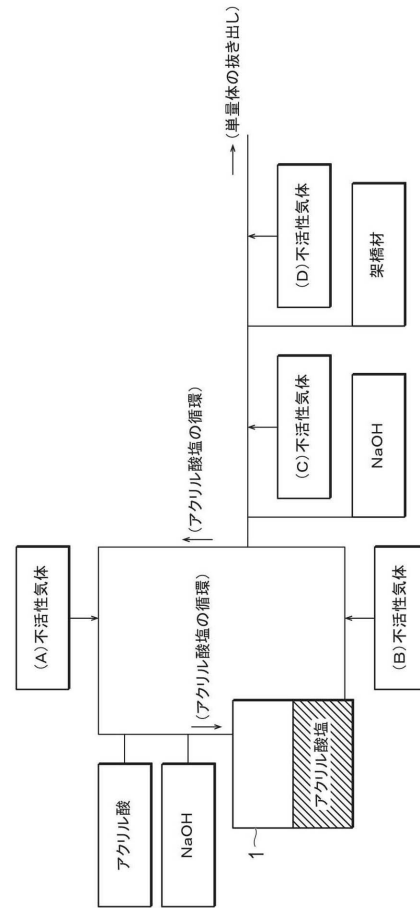
【図 1】



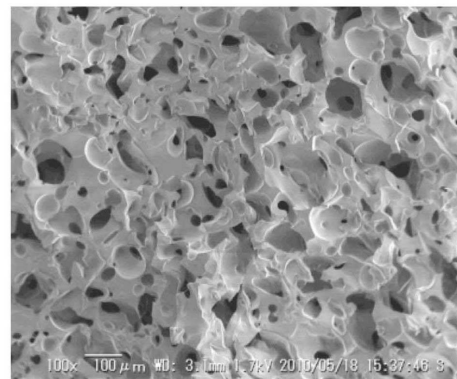
【図 3】



【図 2】



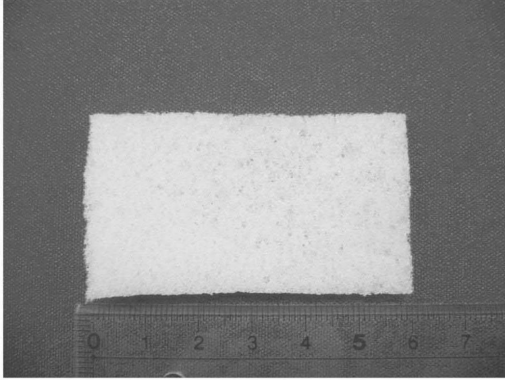
【図 4】



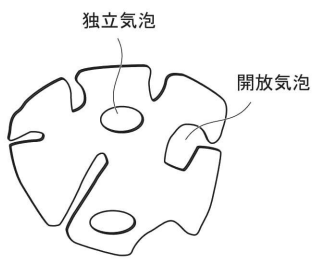
【図 5】



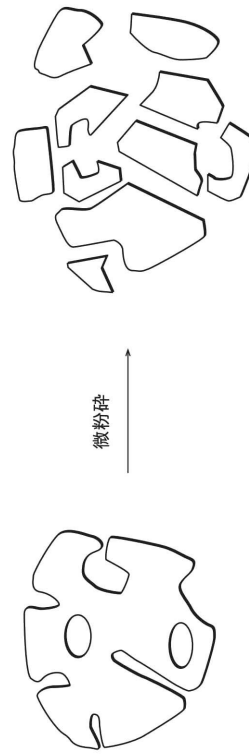
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

合議体

審判長 小柳 健悟

審判官 原田 隆興

審判官 橋本 栄和

- (56)参考文献 特開平 1 0 - 1 6 8 1 2 9 号公報
特開平 1 0 - 5 7 8 0 5 号公報
特開平 1 0 - 2 5 1 5 3 0 号公報
国際公開第 2 0 0 9 / 0 4 8 1 4 5 号
特開平 3 - 1 1 5 3 1 3 号公報
特開 2 0 0 5 - 1 1 1 4 7 4 号公報
特開 2 0 0 9 - 2 4 7 9 6 9 号公報
大津 隆行、基礎教室 基礎高分子化学 (V) [完] - ラジカル重合の禁止と抑制 - 、 「 繊維
と工業」、2 0 0 9 年 3 月 2 7 日、v o l . 1 No . 3、1 8 3 - 1 8 6 頁

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08F20/00-20/70

C08J3/00-3/28

C08J9/00-9/42