明　細　書

発明の名称 ：

固形ポリマーの製造方法及び吸水性樹脂粒子の製造方法

技術分野

[0001]　本発明は、固形ポリマーの製造方法及び吸水性樹脂粒子の製造方法に関する。

背景技術

[0002]　一般的に使い捨て衛生用品は、非透水カバーシートと透水性不織布との間にパルプ繊維と吸水性樹脂を内包し、この吸水性樹脂が水分を含んで膨潤することにより、排泄物を吸収することができるように構成されている。このような衛生用品を使用した後は、焼却するか埋め立てることにより処理されているが、最近では使用済み衛生用品からの部材回収や再利用に関する検討が行われるようになっている。例えば、特許文献１には、吸水性樹脂内の架橋部の切断に着目した吸水性樹脂の分解技術と、吸水性樹脂を分解して得られた水溶性リサイクルポリマーを金属多価イオンによる架橋で凝集物として回収する技術が開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開２０２０－４９３９８号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004]　回収した吸水性樹脂からポリマー溶液を得た後、限外濾過によりポリマー溶液から不純物を除いて高純度のポリマー溶液を得た後、高純度の固形ポリマーを得る場合がある。しかし、ポリマー溶液の量が多い場合やポリマー溶液の粘度が高い場合、限外濾過に要する時間が長くなり、その結果、ポリマー溶液から高純度の固形ポリマーを得るために非常に多くの時間がかかる。

[0005]　そこで、本発明の一側面は、ポリマー溶液から短時間で高純度の固形ポリ

マーを得ることができる固形ポリマーの製造方法に関する。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明の一側面は、例えば、以下の［１］～［６］を含む。

［１］ 固形ポリマーの製造方法であって、

吸水性樹脂の架橋構造が開裂されたポリマーを含有するポリマー溶液を準備する工程と、

前記ポリマー溶液に、前記ポリマーに対する貧溶媒を接触させ前記ポリマーを析出させることにより、前記固形ポリマーが分散しているポリマー分散液を得る工程と、

を含む、製造方法。

［２］ 前記ポリマーの中和度が８０ｍｏｌ％以上である、［１］に記載の製造方法。

［３］ 前記ポリマー溶液の２５℃における粘度が１０ｍＰａ・ｓ～２０００００ｍＰａ・ｓである、［１］又は［２］に記載の製造方法。

［４］ 前記ポリマー分散液における貧溶媒の含有量が６０質量％以下である、［１］～［３］のいずれか一つに記載の製造方法。

［５］ 前記貧溶媒が、炭素数１～１０のアルコール類、フェノール類、及びケトン類からなる群から選択される少なくとも一種を含む、［１］～［４］のいずれか一つに記載の製造方法。

［６］ ［１］～［５］のいずれか一つに記載の製造方法により得られる前記固形ポリマーを架橋させて吸水性樹脂を得る工程を備える、吸水性樹脂粒子の製造方法。

発明の効果

[0007] 本発明の一側面によれば、ポリマー溶液から短時間で高純度の固形ポリマーを得ることができる固形ポリマーの製造方法を提供できる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]吸収体を有する吸収性物品の一例を示す断面図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は以下の例に限定されるものではない。

[0010] 本明細書において「（メタ）アクリル」はアクリル及びメタクリルの両方を意味する。「アクリレート」及び「メタクリレート」も同様に「（メタ）アクリレート」と表記する。他の類似の用語も同様である。「（ポリ）」とは、「ポリ」の接頭語がある場合及びない場合の双方を意味するものとする。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。本明細書に例示する材料は、一種単独で用いられてもよく、２種以上を組み合わせて用いられてもよい。「生理食塩水」とは、０．９質量％塩化ナトリウム水溶液をいう。「標準篩」とは、ＪＩＳ　Ｚ　８８０１－１：２０１９で規定される試験用篩（金属製網篩）をいう。特に断りのない限り、実施例及び比較例は１気圧且つ常温常湿の環境で実施され、本明細書で開示された各種パラメータも同環境で測定された値であり、各種試料の温度は常温である。「１気圧」は１０１３２５Ｐａであり、「常温」は２５℃であり、「常湿」は５０％ＲＨである。

[0011] 本発明の固形ポリマーの製造方法の一例は、吸水性樹脂の架橋構造が開裂されたポリマーを含有するポリマー溶液を準備する工程（準備工程）と、ポリマー溶液に、ポリマーに対する貧溶媒を接触させポリマーを析出させることにより、固形ポリマーが分散しているポリマー分散液を得る工程（分散工程）と、を含む。

[0012] ＜吸水性樹脂＞

吸水性樹脂は、リサイクル用吸水性樹脂であってもよい。リサイクル用吸水性樹脂は、使用済みの吸水性樹脂（すなわち、吸液によりゲル状となった吸水性樹脂）であってもよく、未使用の吸水性樹脂（例えば、吸水性樹脂の製造工程中に生じる吸水性樹脂の廃棄物）であってもよく、両者の混合物で

あってもよい。

[0013] リサイクル用吸水性樹脂を含む吸収性物品としては、おむつ（例えば紙おむつ）、トイレトレーニングパンツ、失禁パッド、衛生材料（生理用ナプキン、タンポン等）、汗取りパッド、ペットシート、簡易トイレ用部材、及び動物排泄物処理材が挙げられる。吸収性物品は使用済みのものであってもよい。使用済みの吸水性物品から回収されたリサイクル用吸水性樹脂は、使用時の吸液によってゲルを形成していてもよい。

[0014] リサイクル用吸水性樹脂は、水及び吸水性樹脂を含む。リサイクル用吸水性樹脂は、セルロース系繊維、合成繊維等の繊維状物を含有してもよい。

[0015] 吸水性樹脂は、例えば、エチレン性不飽和単量体の重合体（架橋重合体）を含有する。エチレン性不飽和単量体としては、例えば、（メタ）アクリル酸及びその塩、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸及びその塩、（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、Ｎ－メチロール（メタ）アクリルアミド、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、並びにジエチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミドが挙げられる。エチレン性不飽和単量体は、アクリル酸及びその塩、メタクリル酸及びその塩、アクリルアミド、メタクリルアミド、並びに、Ｎ，Ｎ－ジメチルアクリルアミドからなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物を含んでいてもよい。

[0016] 架橋重合体は、エチレン性不飽和単量体単位以外の単量体単位を含んでいてもよい。架橋重合体におけるエチレン性不飽和単量体単位（特に、（メタ）アクリル酸及びその塩）の割合は、単量体単位の全量に対し７０ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％であってもよい。エチレン性不飽和単量体のうち、（メタ）アクリル酸及びその塩の占める割合が、７０ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％であってもよい。

[0017] 吸水性樹脂は、例えば、ポリ（メタ）アクリル酸構造を有する架橋重合体

を含有する。このような架橋重合体としては、例えば、（メタ）アクリル酸と、（メタ）アクリル酸のカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る架橋剤と、を含有する単量体組成物を重合して得られる重合体；（メタ）アクリル酸を含有する単量体組成物を重合して重合体を得た後、重合体のカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る架橋剤により重合体の表面を処理して得られる重合体；（メタ）アクリル酸と、（メタ）アクリル酸のカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る架橋剤とを含有する単量体組成物を重合して重合体を得た後、重合体のカルボキシル基と反応して共有結合を形成し得る架橋剤により重合体の表面を処理して得られる重合体が挙げられる。

[0018] リサイクル用吸水性樹脂の形状については、特に限定はなく、使用済みのゲルであれば不定形塊状であってよく、未使用のもの（一般的には乾粉）であれば不定形破砕状、鱗片状、粒状等であってよい。

[0019] ＜準備工程＞

準備工程では、吸水性樹脂の架橋構造が開裂されたポリマーを含有するポリマー溶液を準備する。準備工程では、例えば、吸水性樹脂と塩基成分とを接触させることにより、吸水性樹脂の架橋構造が開裂されたポリマーを含有するポリマー溶液を得る。ポリマー溶液は、ポリマー（架橋構造が開裂した架橋重合体）と、塩基成分との混合物であってもよい。ポリマー溶液は、吸水性樹脂（架橋構造が未開裂の架橋重合体）を含有してもよく、含有していなくてもよい。吸水性樹脂が含有する架橋重合体が、ポリ（メタ）アクリル酸構造を有する架橋重合体である場合、ポリマーは、ポリ（メタ）アクリル酸構造を有する重合体であってもよく、ポリマー溶液は、ポリ（メタ）アクリル酸構造を有する重合体と、塩基成分との混合物であってもよい。

[0020] 塩基成分は、無機塩基成分であってよく、例えば、水酸化ナトリウム、アンモニア、水酸化カリウム、及び水酸化カルシウムからなる群から選択される少なくとも一種の無機塩基成分、又は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、及び水酸化カルシウムからなる群から選択される少なくとも一種の無機

塩基成分であってもよい。

[0021] ポリマー溶液は、ポリマー溶液を酸成分等と接触させ、ポリマーの中和度を調整してもよい。ポリマーの中和度とは、ポリマー中の酸性基の総量（中和されている酸性基を含む）に対する中和されている酸性基（塩を形成している酸性基）の割合を意味する。例えば、ポリマーがポリアクリル酸の部分中和物である場合、ポリマーの中和度は、ポリアクリル酸の部分中和物に含まれるカルボキシル基及びカルボン酸塩基の総量に対するカルボン酸塩基の割合を意味する。

[0022] ポリマー溶液に含まれるポリマーの中和度は、ポリマーの中和度が高ければ貧溶媒に対する親和性が低下する傾向にあり、固形ポリマーを析出させる貧溶媒の使用量を抑制し易い観点から、４０ｍｏｌ％以上、５０ｍｏｌ％以上、７５ｍｏｌ％以上であってもよく、さらにポリマー収率を向上させる観点から、８０ｍｏｌ％以上、又は９０ｍｏｌ％以上であってもよく、中和度調整による塩の発生を抑制する観点から、９５ｍｏｌ％以下、８５ｍｏｌ％以下、８０ｍｏｌ％以下、又は７５ｍｏｌ％以下であってもよい。これらの観点から、ポリマー溶液に含まれるポリマーの中和度は、４０ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％、５０ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％、７５ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％、８０ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％、又は９０ｍｏｌ％～１００ｍｏｌ％であってもよい。

[0023] ポリマー溶液の２５℃における粘度は、１０ｍＰａ・ｓ以上、５０ｍＰａ・ｓ以上、１００ｍＰａ・ｓ以上、５００ｍＰａ・ｓ以上、１０００ｍＰａ・ｓ以上、１５００ｍＰａ・ｓ以上、３０００ｍＰａ・ｓ以上、５０００ｍＰａ・ｓ以上、又は１００００ｍＰａ・ｓ以上であってもよい。ポリマー溶液の２５℃における粘度は、２００００ｍＰａ・ｓ以下、１５００００ｍＰａ・ｓ以下、１００００ｍＰａ・ｓ以下、８００００ｍＰａ・ｓ以下、５００００ｍＰａ・ｓ以下、又は３００００ｍＰａ・ｓ以下であってもよい。ポリマー溶液の２５℃における粘度は、１０ｍＰａ・ｓ～２００００ｍＰａ・ｓ、１０ｍＰａ・ｓ～１５００００ｍＰａ・ｓ、１０ｍＰａ・ｓ～１

００００ｍＰａ・ｓ、１０ｍＰａ・ｓ～８００００ｍＰａ・ｓ、１０ｍＰａ・ｓ～５００００ｍＰａ・ｓ、１０ｍＰａ・ｓ～３００００ｍＰａ・ｓ、５０ｍＰａ・ｓ～２００００ｍＰａ・ｓ、５０ｍＰａ・ｓ～１５００００ｍＰａ・ｓ、５０ｍＰａ・ｓ～１００００ｍＰａ・ｓ、５０ｍＰａ・ｓ～８００００ｍＰａ・ｓ、５０ｍＰａ・ｓ～５００００ｍＰａ・ｓ又は５０ｍＰａ・ｓ～３００００ｍＰａ・ｓであってもよく、限外濾過に長時間を要する高粘度のポリマー溶液であっても短時間で固形ポリマーを製造することができる観点から、５００ｍＰａ・ｓ～２００００ｍＰａ・ｓ、５００ｍＰａ・ｓ～１５００００ｍＰａ・ｓ、５００ｍＰａ・ｓ～１００００ｍＰａ・ｓ、５００ｍＰａ・ｓ～８００００ｍＰａ・ｓ、５００ｍＰａ・ｓ～５００００ｍＰａ・ｓ、５００ｍＰａ・ｓ～３００００ｍＰａ・ｓ、１０００ｍＰａ・ｓ～２００００ｍＰａ・ｓ、１０００ｍＰａ・ｓ～１５００００ｍＰａ・ｓ、１０００ｍＰａ・ｓ～１００００ｍＰａ・ｓ、１０００ｍＰａ・ｓ～８００００ｍＰａ・ｓ、１０００ｍＰａ・ｓ～５００００ｍＰａ・ｓ、１０００ｍＰａ・ｓ～３００００ｍＰａ・ｓ、１００００ｍＰａ・ｓ～２００００ｍＰａ・ｓ、１００００ｍＰａ・ｓ～１５００００ｍＰａ・ｓ、１００００ｍＰａ・ｓ～１００００ｍＰａ・ｓ、１００００ｍＰａ・ｓ～８００００ｍＰａ・ｓ、１００００ｍＰａ・ｓ～５００００ｍＰａ・ｓ又は１００００ｍＰａ・ｓ～３００００ｍＰａ・ｓであってよい。

[0024] ポリマー溶液中のポリマーの濃度は、例えば、０．１質量％以上、０．５質量％以上、又は１質量％以上であってもよく、２５質量％以下、１５質量％以下、１０質量％以下、７質量％以下、又は５質量％以下であってもよい。ポリマー溶液中のポリマーの濃度は、０．１質量％～２５質量％以下、０．１質量％～１５質量％以下、０．１質量％～１０質量％、０．５質量％～７質量％、又は１質量％～５質量％であってもよい。

[0025] ＜分散工程＞

分散工程では、ポリマー溶液に、ポリマーに対する貧溶媒を接触させ、ポリマー溶液に溶解しているポリマーを析出させることにより、固形ポリマー

が分散しているポリマー分散液を得る。貧溶媒とは、２５℃の１００ｇの溶媒に対するポリマーの溶解度が０．１ｇ未満となる溶媒を意味する。貧溶媒は、水溶性の有機溶媒であってもよい。

[0026] ポリマー溶液に、ポリマーに対する貧溶媒を接触させる方法は、例えば、ポリマー溶液に貧溶媒を添加する方法、及び貧溶媒にポリマー溶液を添加する方法が挙げられる。ポリマー溶液に貧溶媒を添加する場合、貧溶媒の使用予定量の全てをポリマー溶液に一度に添加してもよく、ポリマー溶液に経時的に添加してもよい。同様に、貧溶媒に貧ポリマー溶液を添加する場合、ポリマー溶液の全てを貧溶媒に一度に添加してもよく、貧溶媒に経時的に添加してもよい。なお、「経時的に添加」とは、所定時間をかけて連続的又は断続的にポリマー溶液（又は貧溶媒）に貧溶媒（又はポリマー溶液）を添加することを意味する。貧溶媒の使用量を抑制する観点から、ポリマー溶液に貧溶媒を経時的に添加する方法を採用してもよい。

[0027] 貧溶媒としては、炭素数１～１０のアルコール類、フェノール類、ケトン類、エーテル類、ニトリル類等が挙げられる。貧溶媒は、より高純度の固形ポリマーを得やすい観点から、炭素数１～１０のアルコール類、フェノール類、及びケトン類からなる群から選択される少なくとも一種であってもよい。

[0028] 炭素数１～１０のアルコール類としては、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、グリセリン等が挙げられる。フェノール類としては、フェノール、クレゾール、ジブチルヒドロキシトルエン、オイゲノール等が挙げられる。ケトン類としては、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン等が挙げられる。エーテル類としては、ジメチルエーテル、エチルメチルエーテル、ジエチルエーテル、フラン、テトラヒドロフラン等が挙げられる。ニトリル類としては、アクリロニトリル等が挙げられる。貧溶媒は、メタノール、エタノール、及びアセトンからなる群から選択される少なくとも一種であってもよい。

[0029] ポリマー溶液と貧溶媒との接触に、ポリマー溶液に貧溶媒を経時的に添加

する方法を用いた場合、最終的に得られるポリマー分散液における貧溶媒の濃度は、固形ポリマーをより短時間で得やすい観点から、６０質量％以下、５０質量％以下、４０質量％以下、３０質量％以下、又は２０質量％以下であってもよい。ポリマー分散液における貧溶媒の濃度は、１０質量％以上又は２０質量％以上であってもよい。ポリマー分散液における貧溶媒の含有量は、１０質量％～６０質量％又は２０質量％～５０質量％であってもよい。

[0030] また、ポリマー溶液と貧溶媒との接触に、ポリマー溶液に貧溶媒を経時的に添加する方法を用いる場合、貧溶媒の添加速度は、固形ポリマーが小粒子状に析出し易くなることにより、析出した固形ポリマーの内部に不純物が残存し難くなる（すなわち、固形ポリマーの純度がより高くなる）観点から、ポリマー溶液に対して、３０質量％／ｍｉｎ以下、又は２５質量％／ｍｉｎ以下であってもよく、滴下に要する時間を低減させる観点から、０．１質量％／ｍｉｎ以上、１質量％／ｍｉｎ以上、又は５質量％／ｍｉｎ以上であってもよい。貧溶媒の滴下速度は０．１質量％／ｍｉｎ～３０質量％／ｍｉｎ、０．１質量％／ｍｉｎ～２５質量％／ｍｉｎ、１質量％／ｍｉｎ～３０質量％／ｍｉｎ、１質量％／ｍｉｎ～２５質量％／ｍｉｎ、５質量％／ｍｉｎ～３０質量％／ｍｉｎ、又は５質量％／ｍｉｎ～２５質量％／ｍｉｎであってもよい。

[0031] 分散工程における不純物除去率は、７５質量％以上、８０質量％以上、８５質量％以上、又は９０質量％以上であってもよい。不純物除去率は、後述の実施例に記載の方法により算出することができる。

[0032] 分散工程におけるポリマー収率は、７５質量％以上、８０質量％以上、８５質量％以上、又は９０質量％以上であってもよい。ポリマー収率は、後述の実施例に記載の方法により算出することができる。

[0033] ポリマー分散液中で分散している固形ポリマーの形状は粒子状であってもよく、塊状であってもよい。

[0034] ポリマー分散液中の固形ポリマーの重量平均分子量は、１７０万以上、１８０万以上、又は１９０万以上であってもよく、２５０万以下又は２４０万

以下であってもよい。ポリマー分散液中のポリマーの重量平均分子量は、１７０万～２５０万又は１８０万～２４０万であってもよい。

[0035] ＜架橋工程＞

ポリマー分散液を得た後、上澄み液を除去して得られたポリマー分散液中の固形ポリマーを架橋させて吸水性樹脂を得てもよい。すなわち、本発明の他の実施形態は、上記の製造方法により得られるポリマー分散液中の固形ポリマーを架橋させて吸水性樹脂を得る工程（架橋工程）を備える、吸水性樹脂粒子の製造方法である。

[0036] 固形ポリマーを得た後、架橋工程を実施する前に、ポリマー分散液の粘度を下げる観点から、ポリマー分散液に対して希釈、加熱、塩（１価の陽イオンを含む塩）の添加等を行ってもよい。

[0037] 固形ポリマーを得た後、固形ポリマーを架橋する前に、所定の中和度に調整する工程を行ってもよい。固形ポリマーを得た後、固形ポリマーを架橋する前に、固形ポリマーに対して殺菌処理を行ってもよい。

[0038] 架橋工程では、例えば、固形ポリマーが有する官能基と共有結合を形成し得る架橋剤とを含有する溶液を調製し、共有結合を介して固形ポリマーを架橋させて架橋重合体を得る。架橋工程において、ポリマー分散液がゲル化してもよい。その場合、ポリマー分散液全体が流動性を失い、架橋重合体及び水を含むゲルが形成される。ゲルが形成される程度に架橋が進行すると、高い吸水性能を有し、且つ溶解分の少ない吸水性樹脂粒子が特に得られ易い。

[0039] 固形ポリマーが有する官能基としては、カルボキシル基等が挙げられる。固形ポリマーがカルボキシル基を有する場合、固形ポリマーは、カルボキシル基と架橋剤との反応、及び／又はカルボキシル基同士の反応によって架橋される。共有結合は、エステル結合、チオエステル結合、アミド結合、エーテル結合、及び炭素－炭素結合からなる群から選択される少なくとも一種であってもよい。固形ポリマーは、例えば、カルボン酸エステル基、チオエステル基、アミド基、酸無水物基、オキシアルキレン基、及びオキシアリーレン基からなる群から選択される少なくとも一種の基を介して架橋されてもよ

い。

[0040] 架橋剤としては、例えば、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）グリセリン、ペンタエリスリトール等の脂肪族多価アルコール；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、及び（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル等のグリシジル化合物；Ｎ，Ｎ’－メチレンビス（メタ）アクリルアミド等のビスアクリルアミド化合物；アリル化澱粉；ジアリルフタレート；Ｎ，Ｎ’，Ｎ”－トリアリルイソシアヌレート；ジビニルベンゼン；エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0041] 架橋剤の量は、固形ポリマー１００質量部に対して、０．０００１質量部以上、０．００１質量部以上、又は０．００５質量部以上であってもよく、１０質量部以下、１０質量部以下、又は５質量部以下であってもよい。架橋剤の量は、固形ポリマー１００質量部に対して、０．０００１質量部～１５質量部、０．００１質量部～１０質量部、又は０．００５質量部～５質量部であってもよい。

[0042] 固形ポリマーを架橋させる際の反応温度は、使用する架橋剤の種類、量等に応じて適宜設定されるが、５０℃以上、８０℃以上、又は１００℃以上であってもよく、２２０℃以下、２００℃以下、又は１８０℃以下であってもよい。固形ポリマーを架橋させる際の反応温度は、５０℃～２２０℃、８０℃～２００℃、又は１００℃～１８０℃であってもよい。

[0043] 固形ポリマーを架橋させる際の反応時間は、使用する架橋剤の種類、量、反応温度等に応じて適宜設定されるが、１分～２００分、又は５分～１５０分であってもよい。

[0044] 架橋工程を経て架橋重合体を得た後、架橋重合体の表面架橋を行う表面架橋工程を実施してもよい。表面架橋は、例えば、表面架橋を行うための架橋剤（表面架橋剤）を架橋重合体に対して添加して反応させることにより行うことができる。

[0045] 表面架橋剤は、架橋重合体との反応性を有する反応性官能基を２個以上有する化合物であってよい。表面架橋剤は、架橋工程における架橋剤と同一であってもよく、異なっていてもよい。

[0046] 表面架橋剤の反応性官能基は、カーボネート基、アルコール性水酸基、エポキシ基、ハロエポキシ化合物中のハロゲノ基、イソシアネート基、オキセタニル基、オキサゾリン基、又はこれらの組み合わせであってもよい。カーボネート基は、他の２分子と反応し得るため、２個の反応性官能基とみなされる。

[0047] カーボネート基を有する表面架橋剤の例は、アルキレンカーボネート（エチレンカーボネート等）を含む。アルコール性水酸基を有する表面架橋剤の例は、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，４－ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、及びポリグリセリンのようなポリオール化合物、並びにヒドロキシアルキルアミド化合物（ビス［Ｎ，Ｎ－ジ（β－ヒドロキシエチル）］アジプアミド等）を含む。２個以上のエポキシ基を有する表面架橋剤の例は（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、及び（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテルを含む。エポキシ基及びハロゲノ基を有するハロエポキシ化合物の例は、エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、及びα－メチルエピクロロヒドリンを含む。イソシアネート基を有する表面架橋剤の例は、２，４－トリレンジイソシアネート、及びヘキサメチレンジイソシアネートを含む。オキセタニル基を有する表面架橋剤の例は、３－メチル－３－オキセタンメタノール、３－エチル－３－オキセタンメタノール、３－ブチル－３－オキセタンメタノール、３－メチル－３－オキセタンエタノール、３－エチル－３－オキセタンエタノール、及び３－ブチル－３－オキセタンエタノールを含む。

[0048] 表面架橋剤の量は、架橋重合体１００質量部に対して、０．００１質量部以上、０．００５質量部以上、又は０．０１質量部以上であってもよく、５質量部以下、３質量部以下、又は１質量部以下であってもよい。架橋剤の量は、架橋重合体１００質量部に対して、０．００１質量部～５質量部、０．００５質量部～３質量部、又は０．０１質量部～１質量部であってもよい。

[0049] 任意の表面架橋工程を経て得られた架橋重合体から水を除去することを含む方法によって、架橋重合体を含む再生吸水性樹脂が形成される。架橋工程に供される反応液が水溶液である場合、反応液自体がゲル化することによって形成された塊状の架橋重合体から水を除去して、架橋重合体を乾燥させて乾燥物を形成する乾燥工程と、乾燥物を粉砕する粉砕工程とを含む方法によって、吸水性樹脂粒子が形成される。

[0050] 架橋重合体を乾燥させる方法は、例えば遠心分離のような圧搾法、有機溶剤を利用した脱水、自然乾燥、加熱乾燥、送風乾燥、凍結乾燥、又はこれらの組み合わせのような一般的な方法であってよい。乾燥のための加熱温度は、水を効率的に除去する観点から、８０℃～２２０℃、９０℃～２００℃、又は１００℃～１８０℃であってもよい。

[0051] 乾燥物の含水率は、例えば２０質量％以下、１０質量％以下、又は５質量％以下であってもよい。乾燥物の含水率は、乾燥物の全量を基準とする、乾燥物における水分量の割合を意味する。乾燥物の含水率は、水を含む架橋重合体を２００℃で２時間加熱したときに、加熱前後での架橋重合体の質量の差を、乾燥物の含水率とみなすことができる。

[0052] 架橋重合体を乾燥させる前に、架橋重合体を粗砕することによって、ある程度小さいサイズの構造体を含む粗砕物を形成してもよい。粗砕物を形成することにより、水を効率的に除去することができる。粗砕物を構成する構造体は、例えば、細長い構造体、粒状の構造体（粒子）、又はこれらの組み合わせであることができる。粗砕物は、直径１０ｍｍ又は７ｍｍの円形孔を通過可能な形状を有する複数の構造体を含んでいてもよい。細長い構造体は、曲がっていてもよく、その最大幅が１０ｍｍ以下であれば、直径１０ｍｍの

円形孔を通過可能な形状を有するといえる。粒状の構造体（粒子）は不定形であってもよく、向きを変えながら直径１０ｍｍの円形孔を通過可能な形状を有していてもよい。架橋重合体を粗砕する粗砕装置の例としては、ニーダー（例えば、加圧式ニーダー、双腕型ニーダー）、ミートチョッパー、カッターミル、及びファーマミルが挙げられる。

[0053] 乾燥物を粉砕することにより、吸水性樹脂粒子が形成される。粉砕の方法は特に限定されない。例えば、遠心粉砕機、ローラーミル、スタンプミル、ジェットミル、高速回転粉砕機、及び容器駆動型ミル等の粉砕機を用いて乾燥物を粉砕することができる。

[0054] 粉砕により得られた吸水性樹脂粒子を分級してもよい。分級は、粒子群（粉体）を、粒度分布の異なる２以上の粒子群に分ける操作のことを意味する。分級後の吸水性樹脂粒子の一部を再度、粉砕及び分級してもよい。

[0055] 分級の方法は、特に限定されないが、例えば、スクリーン分級、又は風力分級であってもよい。スクリーン分級は、スクリーンを振動させることによって、スクリーン上の粒子を、スクリーンの網目を通過する粒子と通過しない粒子とに分級する方法である。スクリーン分級は、例えば振動篩、ロータリシフタ、円筒撹拌篩、ブロワシフタ、又はロータップ式振とう器を用いて行うことができる。風力分級は、空気の流れを利用して粒子を分級する方法である。

[0056] 粉砕、及び必要により分級を経て得られる架橋重合体の粉体の中位粒子径が、例えば２００μｍ～５００μｍ、又は３００μｍ～５００μｍであってもよい。分級によって得られた、中位粒子径の異なる２以上の粉体を混ぜ合わせることによって、粒度分布を調整してもよい。

[0057] 図１は、吸水性樹脂粒子を含む吸収体を有する吸収性物品の一例を示す断面図である。図１に示される吸収性物品１００は、膜状の吸収体１０を有する吸水シート５０と、液体透過性シート３０と、液体不透過性シート４０とを備える。

[0058] 吸水シート５０は、吸水性樹脂粒子１の粉体を含む吸収体１０と、２枚の

コアラップシート２０ａ，２０ｂとを有する。吸収体１０は、コアラップシート２０ａ，２０ｂの内側に配置されている。吸収体１０は、２枚のコアラップシート２０ａ，２０ｂの間に挟まれることにより、保形されている。コアラップシート２０ａ，２０ｂは、２枚のシートであってもよいし、折り返された１枚のシート、又は１枚の袋体であってもよい。吸収体１０を包むコアラップシート２０ａ，２０ｂの外側に他の構成部材が設けられていないシート部材を、特に吸水シートと称することがある。

[0059] 吸収体１０は、主として吸水性樹脂粒子１の粉体を含み、一定の形状を有するように保形された構成部材である。吸収体１０は、吸水性樹脂粒子１の粉体の他に、繊維状物３を含んでいてもよく、繊維状物３を含んでいなくてもよい。吸収体１０における吸水性樹脂粒子１の含有量が、吸収体１０の質量を基準として５０質量％以上１００質量％以下、６０質量％以上１００質量％以下、７０質量％以上１００質量％以下、８０質量％以上１００質量％以下、又は９０質量％以上１００質量％以下であってもよい。

[0060] 吸収体１０の厚さは、例えば２０ｍｍ以下、１５ｍｍ以下、１０ｍｍ以下、５ｍｍ以下、４ｍｍ以下、又は３ｍｍ以下であってよく、０．１ｍｍ以上、又は０．３ｍｍ以上であってもよい。吸収体１０の厚さが、０．１ｍｍ以上２０ｍｍ以下であってもよい。吸収体１０の単位面積当たりの質量は、１０００ｇ／ｍ^{2}以下、８００ｇ／ｍ^{2}以下、又は６００ｇ／ｍ^{2}以下であってもよく、１００ｇ／ｍ^{2}以上であってもよい。

[0061] 繊維状物３は、例えば、セルロース系繊維、合成繊維、又はこれらの組み合わせであることができる。セルロース系繊維の例としては、粉砕された木材パルプ、コットン、コットンリンター、レーヨン、及びセルロースアセテートが挙げられる。合成繊維の例としては、ポリアミド繊維、ポリエステル繊維、及びポリオレフィン繊維が挙げられる。繊維状物が親水性繊維（例えばパルプ）であってもよい。

[0062] 吸収体１０は、無機粉体（例えば非晶質シリカ）、消臭剤、抗菌剤、香料等を更に含んでもよい。吸水性樹脂粒子１が無機粒子を含む場合、吸収体１

０は吸水性樹脂粒子１中の無機粒子とは別に無機粉体を含んでいてもよい。

[0063] 吸水シート５０は、コアラップシート２０ａと吸収体１０との間に介在する接着剤２１を更に有していてもよい。両側のコアラップシート２０ａ，２０ｂと吸収体１０との間に接着層が介在してもよい。接着剤２１は特に限定されず、例えばホットメルト接着剤であってもよい。

[0064] コアラップシート２０ａ，２０ｂは、例えば不織布であってもよい。２枚のコアラップシート２０ａ，２０ｂが、同一又は異なる不織布であることができる。不織布は、短繊維（すなわちステープル）で構成される不織布（短繊維不織布）であってもよく、長繊維（すなわちフィラメント）で構成される不織布（長繊維不織布）であってもよい。ステープルは、これに限定されないが、一般的には数百ｍｍ以下の繊維長を有していてよい。

[0065] コアラップシート２０ａ，２０ｂは、サーマルボンド不織布、エアスルー不織布、レジンボンド不織布、スパンボンド不織布、メルトブロー不織布、エアレイド不織布、スパンレース不織布、ポイントボンド不織布、又はこれらから選ばれる２種以上の不織布を含む積層体であってよい。

[0066] コアラップシート２０ａ，２０ｂとして用いられる不織布は、合成繊維、天然繊維、又はこれらの組み合わせによって形成された不織布であることができる。合成繊維の例としては、ポリエチレン（ＰＥ）及びポリプロピレン（ＰＰ）等のポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート（ＰＥＴ）、ポリトリメチレンテレフタレート（ＰＴＴ）及びポリエチレンナフタレート（ＰＥＮ）等のポリエステル、ナイロン等のポリアミド、並びにレーヨンから選ばれる合成樹脂を含む繊維が挙げられる。天然繊維の例としては、綿、絹、麻、又はパルプ（セルロース）を含む繊維が挙げられる。不織布を形成する繊維が、ポリオレフィン繊維、ポリエステル繊維又はこれらの組み合わせであってよい。コアラップシート２０ａ，２０ｂがティッシュペーパーであってもよい。

[0067] 吸水シート５０を、各種の他の吸収性物品を製造するために用いてもよい。吸収性物品の例としては、おむつ（例えば紙おむつ）、トイレトレーニン

グパンツ、失禁パッド、衛生材料（生理用ナプキン、タンポン等）、汗取りパッド、ペットシート、簡易トイレ用部材、及び動物排泄物処理材が挙げられる。これらの吸収性物品を構成する吸収体は、吸収性物品の使用者の動き等に起因して移動又は変形することが多い。

[0068] 液体透過性シート３０は、吸収対象の液が浸入する側の最外層の位置に配置されている。液体透過性シート３０は、コアラップシート２０ｂに接した状態でコアラップシート２０ｂの外側に配置されている。液体不透過性シート４０は、吸収性物品１００において液体透過性シート３０とは反対側の最外層の位置に配置されている。液体不透過性シート４０は、コアラップシート２０ａに接した状態でコアラップシート２０ａの外側に配置されている。液体透過性シート３０及び液体不透過性シート４０は、吸水シート５０の主面よりも広い主面を有しており、液体透過性シート３０及び液体不透過性シート４０の外縁部は、吸収体１０及びコアラップシート２０ａ，２０ｂの周囲に延在している。ただし、吸収体１０、コアラップシート２０ａ，２０ｂ、液体透過性シート３０、及び、液体不透過性シート４０の大小関係は、特に限定されず、吸収性物品の用途等に応じて適宜調整される。

[0069] 液体透過性シート３０は、不織布であってもよい。液体透過性シート３０として用いられる不織布は、吸収性物品の液体吸収性能の観点から、適度な親水性を有していてもよい。その観点から、液体透過性シート３０は、紙パルプ技術協会による紙パルプ試験方法Ｎｏ．６８（２０００）の測定方法に従って測定される親水度が５～２００の不織布であってもよい。不織布の親水度は、１０～１５０であってもよい。紙パルプ試験方法Ｎｏ．６８の詳細については、例えばＷＯ２０１１／０８６８４３号を参照することができる。

[0070] 親水性を有する不織布は、例えば、レーヨン繊維のように適度な親水度を示す繊維によって形成されたものでもよいし、ポリオレフィン繊維、ポリエステル繊維のような疎水性の化学繊維を親水化処理して得た繊維によって形成されたものであってもよい。親水化処理された疎水性の化学繊維を含む不

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

[0071] 液体透過性シート３０として用いられる不織布の目付量（単位面積当たりの質量）は、吸収性物品に、良好な液体浸透性、柔軟性、強度及びクッション性を付与できる観点、及び吸収性物品の液体浸透速度を速める観点から、５ｇ／ｍ^2～２００ｇ／ｍ^2、８ｇ／ｍ^2～１５０ｇ／ｍ^2、又は１０ｇ／ｍ^2～１００ｇ／ｍ^{2}であってもよい。液体透過性シート３０の厚さは、２０μｍ～１４００μｍ、５０μｍ～１２００μｍ、又は８０μｍ～１０００μｍであってもよい。

[0072] 液体不透過性シート４０は、吸収体１０に吸収された液体が液体不透過性シート４０側から外部へ漏れ出すのを防止する。液体不透過性シート４０は、樹脂シート、又は不織布であってもよい。樹脂シートは、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂からなるシートであってもよい。不織布は、耐水性のメルトブロー不織布を高強度のスパンボンド不織布で挟んだスパンボンド／メルトブロー／スパンボンド（ＳＭＳ）不織布であってもよい。液体不透過性シート４０が、樹脂シートと不織布（例えば、スパンボンド不織布、スパンレース不織布）との複合シートであってもよい。液体不透過性シート４０は、装着時のムレが低減されて、着用者に与える不快感を軽減することができる等の観点から、通気性を有していてもよい。通

気性を有する液体不透過性シート４０として、例えば低密度ポリエチレン（ＬＤＰＥ）樹脂のシートを用いることができる。

[0073] 吸収性物品の着用感を損なわないよう、柔軟性を確保する観点から、液体不透過性シート４０の目付量（単位面積当たりの質量）が１０ｇ／ｍ^2～５０ｇ／ｍ^{2}であってもよい。

実施例

[0074] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明する。

[0075] ＜評価方法＞

以下の評価方法に従って、粘度、重量平均分子量、固形分率、不純物除去率、ポリマー収率及び所要時間を測定した。測定結果は表１に示すとおりである。

[0076] ［粘度］

ポリマー溶液の粘度を、レオメーター（ＴＡ Ｉｎｓｔｒｕｍｅｎｔｓ社、型番：ＡＲ ２０００ｅｘ）を用いて以下の条件で測定した。せん断速度４．６ｓ$^{-1}$の定常流粘度である。

・治具：２° ４０ｍｍ コーンプレート

・測定温度：２５℃

[0077] ［重量平均分子量Ｍｗ］

固形ポリマーの重量平均分子量は、下記条件に基づき光散乱ＧＰＣにより測定した。・オートサンプラー：Ａｕｔｏｓａｍｐｌｅｒ ＡＳ－１１（株式会社ＦＬＯＭ製）

・脱気装置：Ｇａｓｔｏｒｒ ＡＧ－１６（株式会社ＦＬＯＭ製）

・送液ユニット：ＬＣ－１０ＡＤ（株式会社島津製作所製）

・カラム：ＯＨｐａｋ ＳＢ－８０７ＨＱ、ＳＢ－８０６ＨＱ、ＳＢ－８０４ＨＱ（Ｓｈｏｄｅｘシリーズ、株式会社レゾナック製）

・検出器：Ｔｒｉｐｌｅ Ｄｅｔｅｃｔｏｒ ＴＤＡ ３０２（Ｖｉｓｃｏｔｅｃ社製）

・キャリア溶媒：ＮａＮＯ３（０．２ｍｏｌ／Ｌ）／メチルパラベン（２ｍ

ｍｏｌ／Ｌ）／蒸留水

・測定条件：注入量５００μＬ、流速０．５ｍＬ/ｍｉｎ、カラム・検出器温度４０℃、ｄｎ/ｄＣ　０．２２７０

・０．８μｍメンブレンフィルター（Ａｄｖａｎｔｅｃ社製）

＜サンプルの調製手順及び測定手順＞

３００ｍＬビーカーに、０．０１ｇの固形分を含む固形ポリマーを入れ、ここに全量が１００ｇとなるよう溶離液である０．２Ｍ　$NaNO_3$水溶液を添加し２５０ｒｐｍで１時間撹拌した。試料液のｐＨが中性ではなかった場合には、この時に塩酸（ナカライテスク株式会社製、１ｍｏｌ／Ｌ塩酸）を用いてｐＨ７へ調整した。撹拌後の試料液を０．８μｍのフィルターシリンジを通したろ液を用いてＧＰＣで測定した。

[0078] ［固形分率］

示差熱熱重量同時測定装置（株式会社日立ハイテク、ＴＧ/ＤＴＡ７２２０）にアルミニウム製パンを収容し、常温におけるパンの重量を測定してゼロ点補正を行った。その後、パンに任意の量（約５ｍｇ～４０ｍｇ）の試料を載置し、重量（Ｃ［ｇ］）を測定した。２００ｍＬ／ｍｉｎで窒素置換された常温の測定雰囲気下で、５℃／ｍｉｎでパンを加熱した。続いてパンが２００℃になった時点における試料の重量（Ｄ［ｇ］）を測定し、固形分率を以下の式により算出した。

固形分率（質量%）＝（Ｄ／Ｃ）×１００

[0079] ［不純物除去率］

精製前（ポリマー析出前）のポリマー溶液を限外濾過できる程度の粘度になるまでイオン交換水で希釈した。希釈したポリマー溶液中に含まれるポリマー濃度をa_1（質量%）、ポリマー以外の物質の濃度（不純物濃度）をb_1（質量%）とし、ＴＧ／ＤＴＡ７２２０を用いて希釈したポリマー溶液（試料）の固形分率（a_1+b_1（質量%））を測定した。次いで、希釈したポリマー溶液を分画分子量３０００の遠心濃縮器に入れ、２０００ｒｐｍで３０ｍｉｎ遠心分離を行った。得られた濾液を試料としてその固形分率（｛b_1／

（１００－a_1）｝×１００（質量％））をＴＧ－ＤＴＡを用いて測定した。測定結果からa_1、b_1の連立方程式が得られるため、a_1とb_1を算出し、精製前のポリマーの不純物比率b_1／a_1を算出した。精製後（ポリマー析出後）のポリマー分散液（比較例では限外濾過後のポリマー溶液）についても同様の操作を行い、希釈したポリマー分散液又は希釈した限外濾過後のポリマー溶液に含まれるポリマー濃度a_2（質量％）とポリマー以外の物質の濃度b_2（質量％）を算出し、精製後のポリマーの不純物比率b_2／a_2を算出した。続いて、以下の式により不純物除去率を算出した。

不純物除去率（質量％）＝１００－｛（b_2／a_2）／（b_1／a_1）｝×１００

[0080] ［ポリマー収率］

ポリマー分散液（比較例では限外濾過後のポリマー溶液）を目開き７５μｍの標準篩上で３０分静置して水切りした後の重量を析出物（比較例ではポリマー）の質量ｃ（ｇ）とした。続いて、水切り後の析出物を一部サンプリングし、得られたサンプルの重量の２９倍量のイオン交換水を用いて３０倍の希釈液を試料とし、その固形分率をＴＧ／ＤＴＡ７２２０を用いて測定した。得られた固形分率に３０を乗ずることで析出物の固形分率ｄ（質量％）を算出し、以下の式によりポリマー収率を算出した。

ポリマー収率（ｍｏｌ％）＝１００×（Ｂ／Ａ）

ここで、上記式において、Ａは架橋構造の開裂対象とした吸水性樹脂粒子を構成する単量体単位の総量（ｍｏｌ）である。本願の実施例及び比較例では、後述の通り住友精化株式会社製の吸水性樹脂粒子（アクアキープ、中和度７５ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウム）を使用しているため、Ａ（ｍｏｌ）は、中和度７５ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウムを構成する単量体単位の総量（ｍｏｌ）に対応している。なお、中和度Ｘｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウムを構成する単量体単位にはアクリル酸ナトリウム（分子量：９４．０４）とアクリル酸（分子量：７２．０６）の２種が存在するため、中和度Ｘｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウムを構成する単量体単位の

分子量は、この２種の構成単位の分子量の加重平均値とみなされる。具体的には、中和度Ｘｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウムを構成する単量体単位の分子量は、｛９４．０４×Ｘ／１００｝＋｛７２．０６×（１００－Ｘ）／１００｝で算出される値である。従って、中和度７５ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウムを構成する単量体単位の分子量は８８．５である。そして、Ａ（ｍｏｌ）は開裂対象とした吸水性樹脂粒子の量（ｇ）を８８．５で除算することで算出される。また、上記式において、Ｂは析出した固形ポリマーを構成する単量体単位の総量（ｍｏｌ）であり、本願の実施例及び比較例では、後述の通り住友精化株式会社製の吸水性樹脂粒子（アクアキープ、中和度７５ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウム）の架橋構造をＮａＯＨ水溶液を用いて開裂させ、その中和度を１００ｍｏｌ％、７５ｍｏｌ％、又は５０ｍｏｌ％に調整しているため、Ｂ（ｍｏｌ）は、析出した固形ポリマーであるポリアクリル酸ナトリウムを構成する単量体単位の総量（ｍｏｌ）に対応している。従って、Ｂ（ｍｏｌ）は析出した固形ポリマー（ポリアクリル酸ナトリウム）の総重量（ｇ）をポリアクリル酸ナトリウムを構成する単量体単位の分子量（中和度１００ｍｏｌ％の場合：９４．０４、中和度７５ｍｏｌ％の場合：８８．５５、中和度５０ｍｏｌ％の場合：８３．０５）で除算することで算出される。なお、析出した固形ポリマー（ポリアクリル酸ナトリウム）の総重量（ｇ）は、析出した固形ポリマーの総固形分量（ｃ×ｄ／１００）（ｇ）には質量比１：（b_2／a_2）でポリマー（ポリアクリル酸ナトリウム）と不純物が存在することから、（ｃ×ｄ／１００）×（｛１／｛１＋（b_2／a_2）｝）によって算出される。

[0081] ［所要時間］

貧溶媒をポリマー溶液に滴下した場合は、貧溶媒の滴下時間を所要時間とし、限外濾過を行った場合は、限外濾過を行った時間を所要時間とした。

[0082] （実施例１）

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、撹拌機として翼径１００ｍｍの４枚傾斜パドル翼を２段で有する攪拌翼を備えた４Ｌ丸底円筒型セパラブ

ルフラスコ（ＤＵＲＡＮ社製）を準備し、そこに吸水性樹脂粒子（住友精化株式会社製、アクアキープ　ＨＰ６００、中和度７５ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウム、未使用品）を９０ｇ量り取り、人工尿（塩化ナトリウム１００質量部、塩化カルシウム二水和物３質量部、塩化マグネシウム六水和物６質量部、１％トリトン水溶液２５質量部、イオン交換水９８６６質量部の混合物）を９００ｇ、イオン交換水を８１０ｇ、１．５ｍｏｌ／ｋｇのＮａＯＨ水溶液を１２００ｇ加えて、１６０ｒｐｍで撹拌しながら、内温を８０℃で保持し、２４時間反応させることで吸水性樹脂の架橋構造を開裂させ、ポリマー溶液を得た。なお、ＮａＯＨ水溶液の使用量は、ポリマー溶液に含まれる中和度７５ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウムの中和度が１００ｍｏｌ％を超える量よりも多くなるように決定した。

[0083]　次いで、ポリマー溶液を３００ｍＬポリビーカーに４０ｇ入れ、撹拌機（新東科学株式会社製：製品名「ＢＬ１２００」、翼径５０ｍｍのステンレス製４枚傾斜パドル翼）を用いて１０００ｒｐｍで攪拌した。撹拌しながらポンプ（ヤマト科学株式会社製、Ｍａｓｔｅｒ　ｆｌｅｘ、ｅａｓｙ　ｌｏａｄ　７５１８－１６）を用いて貧溶媒としてエタノール（林純薬工業株式会社製、特級エタノール（９９．５））を１０ｍＬ／ｍｉｎ（ポリマー溶液に対して１９．８質量％／ｍｉｎ）で５０．７ｍＬ（４０ｇ）滴下し、小粒子状の固形ポリマーを析出させてポリマー分散液を得た。エタノール滴下後、攪拌を停止して目視で析出物の形状を確認したところ小粒子状であった。目開き７５μｍの標準篩でポリマー分散液を濾過して上澄み液を捨て、篩上に残った沈殿物を目開き７５μｍの標準篩に３０分静置して水切りをすることで固形ポリマーを得た。

[0084]（実施例２）

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、撹拌機として翼径１００ｍｍの４枚傾斜パドル翼を２段で有する攪拌翼を備えた４Ｌ丸底円筒型セパラブルフラスコ（ＤＵＲＡＮ社製）を準備し、そこに吸水性樹脂粒子（住友精化株式会社製、アクアキープ　ＨＰ６００、中和度７５％、未使用品）を３０

ｇ量り取り、人工尿を１２００ｇ、イオン交換水を１３７０ｇ、１．５ｍｏｌ／ｋｇのＮａＯＨ水溶液を４００ｇ加えて、１６０ｒｐｍで撹拌しながら、内温を８０℃で保持し、２４時間反応させることで吸水性樹脂の架橋構造を開裂させ、ポリマー溶液を得た。なお、ＮａＯＨ水溶液の使用量はポリマー溶液に含まれる中和度７５ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウムの中和度が１００ｍｏｌ％を超える量よりも多くなるように決定した。

[0085] 次いで、ポリマー溶液を３００ｍＬポリビーカーに４０ｇ入れて、撹拌機（新東科学株式会社製：製品名「ＢＬ１２００」、翼径５０ｍｍのステンレス製４枚傾斜パドル翼）を用いて１０００ｒｐｍで攪拌した。撹拌しながらポンプ（ヤマト科学株式会社製、Ｍａｓｔｅｒ　ｆｌｅｘ、ｅａｓｙ　ｌｏａｄ　７５１８－１６）を用いて貧溶媒としてエタノール（林純薬工業株式会社製、特級エタノール（９９．５））を１０ｍＬ／ｍｉｎ（ポリマー溶液に対して１９．８質量％／ｍｉｎ）で５０．７ｍＬ（４０ｇ）滴下し、小粒子状の固形ポリマーを析出させてポリマー分散液を得た。エタノール滴下後、撹拌を停止して目視で析出物の形状を確認したところ小粒子状であった。上澄み液を捨て、沈殿物を目開き７５μｍの標準篩に３０分静置して水切りをすることで固形ポリマーを得た。

[0086]（実施例３）

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、撹拌機として翼径１００ｍｍの４枚傾斜パドル翼を２段で有する撹拌翼を備えた４Ｌ丸底円筒型セパラブルフラスコ（ＤＵＲＡＮ社製）を準備し、そこに吸水性樹脂粒子（住友精化株式会社製、アクアキープ　ＨＰ６００、中和度７５ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウム、未使用品）を１５０ｇ量り取り、人工尿を７５０ｇ、イオン交換水を１００ｇ、１．５ｍｏｌ／ｋｇのＮａＯＨ水溶液を２０００ｇ加えて、１６０ｒｐｍで撹拌しながら、内温を８０℃で保持し、２４時間反応させることで吸水性樹脂の架橋構造を開裂させ、ポリマー溶液を得た。なお、ＮａＯＨ水溶液の使用量はポリマー溶液に含まれる中和度７５ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウムの中和度が１００ｍｏｌ％を超える量よりも多く

なるように決定した。

[0087] 次いで、ポリマー溶液を３００ｍＬポリビーカーに４０ｇ入れて、撹拌機（新東科学株式会社製：製品名「ＢＬ１２００」、翼径５０ｍｍのステンレス製４枚傾斜パドル翼）を用いて１０００ｒｐｍで攪拌した。撹拌しながらポンプ（ヤマト科学株式会社製、Ｍａｓｔｅｒ ｆｌｅｘ、ｅａｓｙ ｌｏａｄ ７５１８－１６）を用いて貧溶媒としてエタノール（林純薬工業株式会社製、特級エタノール（９９．５））を１０ｍＬ／ｍｉｎ（ポリマー溶液に対して１９．８質量％／ｍｉｎ）で５０．７ｍＬ（４０ｇ）滴下し、小粒子状の固形ポリマーを析出させてポリマー分散液を得た。エタノール滴下後、攪拌を停止して目視で析出物の形状を確認したところ小粒子状であった。上澄み液を捨て、沈殿物を目開き７５μｍの標準篩に３０分静置して水切りをすることで固形ポリマーを得た。

[0088]（実施例４）

エタノールの滴下量を１２．７ｍｌ（１０ｇ）に変更したこと以外は実施例１と同様にして、固形ポリマーを析出させてポリマー分散液を得た。析出物の形状を確認したところ小粒子状であった。上澄み液を捨て、沈殿物を目開き７５μｍの標準篩に３０分静置して水切りをすることで固形ポリマーを得た。

[0089]（実施例５）

エタノールに代えて貧溶媒としてメタノール（富士フイルム和光純薬株式会社製、試薬特級）を用いたこと、メタノールの滴下量を５０．６ｍｌ（４０ｇ）に変更したこと以外は実施例１と同様にして、固形ポリマーを析出させてポリマー分散液を得た。析出物の形状を確認したところ小粒子状であった。上澄み液を捨て、沈殿物を目開き７５μｍの標準篩に３０分静置して水切りをすることで固形ポリマーを得た。

[0090]（実施例６）

エタノールに代えて貧溶媒としてアセトン（富士フイルム和光純薬株式会社製、試薬特級）を用いたこと、アセトンの滴下量を２１．６ｍｌ（１７．

１ｇ）に変更したこと以外は実施例１と同様にして、固形ポリマーを析出させてポリマー分散液を得た。析出物の形状を確認したところ小粒子状であった。上澄み液を捨て、沈殿物を目開き７５μｍの標準篩に３０分静置して水切りをすることで固形ポリマーを得た。

[0091]（実施例７）

実施例１と同様にしてポリマー溶液を得た。ポリマー溶液を３００ｍＬポリビーカーに４０ｇ入れて、撹拌機（新東科学株式会社製：製品名「ＢＬ１２００」、翼径５０ｍｍのステンレス製４枚傾斜パドル翼）を用い、１００ｒｐｍで撹拌しながら、９５％硫酸を１．２４ｇ添加した。次いで、撹拌機の回転数を１００ｒｐｍに変更し、撹拌しながらポンプ（ヤマト科学株式会社製、Ｍａｓｔｅｒ　ｆｌｅｘ、ｅａｓｙ　ｌｏａｄ　７５１８－１６）を用いて貧溶媒としてエタノール（林純薬工業株式会社製、特級エタノール（９９．５））を１０ｍＬ／ｍｉｎ（ポリマー溶液に対して１９．８質量%／ｍｉｎ）で５３．２ｍｌ（４２ｇ）滴下し、小粒子状の固形ポリマーを析出させてポリマー分散液を得た。エタノール滴下後、攪拌を停止して目視で析出物の形状を確認したところ塊状であった。上澄み液を捨て、沈殿物を目開き７５μｍの標準篩に３０分静置して水切りをすることで固形ポリマーを得た。なお、硫酸の使用量は、ポリマー溶液に含まれる中和度１００ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウムの中和度が７５ｍｏｌ％となるように決定した。

[0092]（実施例８）

実施例１と同様にしてポリマー溶液を得た。ポリマー溶液を３００ｍＬポリビーカーに４０ｇ入れて、撹拌機（新東科学株式会社製：製品名「ＢＬ１２００」、翼径５０ｍｍのステンレス製４枚傾斜パドル翼）を用い、１００ｒｐｍで撹拌しながら、９５％硫酸を１．４１ｇ添加した。次いで、撹拌機の回転数を１００ｒｐｍに変更し、撹拌しながらポンプ（ヤマト科学株式会社製、Ｍａｓｔｅｒ　ｆｌｅｘ、ｅａｓｙ　ｌｏａｄ　７５１８－１６）を用いて貧溶媒としてエタノール（林純薬工業株式会社製、特級エタノール（

９９．５））を１０ｍＬ／ｍｉｎ（ポリマー溶液に対して１９．８質量％／ｍｉｎ）で５４．０ｍｌ（４３ｇ）滴下し、小粒子状の固形ポリマーを析出させてポリマー分散液を得た。エタノール滴下後、攪拌を停止して目視で析出物の形状を確認したところ塊状であった。上澄み液を捨て、沈殿物を目開き７５μｍの標準篩に３０分静置して水切りをすることで固形ポリマーを得た。なお、硫酸の使用量は、ポリマー溶液に含まれる中和度１００ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウムの中和度が５０ｍｏｌ％となるように決定した。

[0093]（実施例９）

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、撹拌機として翼径１００ｍｍの４枚傾斜パドル翼を２段で有する攪拌翼を備えた１Ｌ丸底円筒型セパラブルフラスコ（柴田科学株式会社製）を準備し、そこに吸水性樹脂粒子（住友精化株式会社製、アクアキープ　ＨＰ６００、中和度７５ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウム、未使用品）を４０ｇ量り取り、人工尿を１２５ｇ、イオン交換水を６８．２５ｇ、３ｍｏｌ／ｋｇのＮａＯＨ水溶液を２６６．７５ｇ加えて、５０ｒｐｍで撹拌しながら、内温を８０℃で保持し、２４時間反応させることで吸水性樹脂の架橋構造を開裂させ、ポリマー溶液を得た。なお、ＮａＯＨ水溶液の使用量はポリマー溶液に含まれる中和度７５ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウムの中和度が１００ｍｏｌ％を超える量よりも多くなるように決定した。

[0094]　次いで、ポリマー溶液を３００ｍＬポリビーカーに４０ｇ入れて、撹拌機（新東科学株式会社製：製品名「ＢＬ１２００」、翼径５０ｍｍのステンレス製４枚傾斜パドル翼）を用いて１０００ｒｐｍで攪拌した。撹拌しながらポンプ（ヤマト科学株式会社製、Ｍａｓｔｅｒ　ｆｌｅｘ、ｅａｓｙ　ｌｏａｄ　７５１８－１６）を用いて貧溶媒としてエタノール（林純薬工業株式会社製、特級エタノール（９９．５））を３．３ｍＬ／ｍｉｎ（ポリマー溶液に対して６．６質量％／ｍｉｎ）で２１．７ｍｌ（１７．１ｇ）滴下し、小粒子状の固形ポリマーを析出させてポリマー分散液を得た。エタノール滴下

後、攪拌を停止して目視で析出物の形状を確認したところ小粒子状であった。上澄み液を捨て、沈殿物を目開き７５μｍの標準篩に３０分静置して水切りをすることで固形ポリマーを得た。

[0095]（実施例１０）

還流冷却器、滴下ロート、窒素ガス導入管、撹拌機として翼径１００ｍｍの４枚傾斜パドル翼を２段で有する攪拌翼を備えた１Ｌ丸底円筒型セパラブルフラスコ（柴田科学株式会社製）を準備し、そこに吸水性樹脂粒子（住友精化社製、アクアキープ　ＨＰ６００、中和度７５ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウム、未使用品）を５０ｇ量り取り、人工尿を１００ｇ、イオン交換水を１６．７５ｇ、３ｍｏｌ／ｋｇのＮａＯＨ水溶液を３３３．２５ｇ加えて、５０ｒｐｍで撹拌しながら、内温を８０℃で保持し、２４時間反応させることで吸水性樹脂の架橋構造を開裂させ、ポリマー溶液を得た。なお、ＮａＯＨ水溶液の使用量はポリマー溶液に含まれる中和度７５ｍｏｌ％のポリアクリル酸ナトリウムの中和度が１００ｍｏｌ％を超える量よりも多くなるように決定した。

[0096]　次いで、ポリマー溶液を３００ｍＬポリビーカーに４０ｇ入れて、撹拌機（新東科学株式会社製：製品名「ＢＬ１２００」、翼径５０ｍｍのステンレス製４枚傾斜パドル翼）を用いて１０００ｒｐｍで攪拌した。撹拌しながらポンプ（ヤマト科学株式会社製、Ｍａｓｔｅｒ　ｆｌｅｘ、ｅａｓｙ　ｌｏａｄ　７５１８－１６）を用いて貧溶媒としてエタノール（林純薬工業株式会社製、特級エタノール（９９．５））を３．３ｍＬ／ｍｉｎ（ポリマー溶液に対して６．６質量％／ｍｉｎ）で２１．７ｍｌ（１７．１ｇ）滴下し、小粒子状の固形ポリマーを析出させてポリマー分散液を得た。エタノール滴下後、撹拌を停止して目視で析出物の形状を確認したところ塊状であった。上澄み液を捨て、沈殿物を目開き７５μｍの標準篩に３０分静置して水切りをすることで固形ポリマーを得た。

[0097]（比較例１）

実施例１と同様にしてポリマー溶液を得た。ポリマー溶液を純水で３０倍

に希釈した。限外ろ過装置に希釈したポリマー溶液を入れ、リザーバーには純水を充填した。０．１５ＭＰａ、撹拌１００ｒｐｍで下記の条件で濾過を開始した。定期的にサンプリングを行い、不純物除去率が７５％以上になるまで濾過を実施した。２８８０分間濾過を実施したところ、不純物除去率が８０．８質量％、ポリマー収率が８９質量％であり、重量平均分子量が１９４．９万のポリマーを含むポリマー溶液を得た。

・限外ろ過装置：ＵＨＰ－１５０Ｋ（Ａｄｖａｎｔｅｃ）

・リザーバー：ＲＰ－１、ＲＰ－２（Ａｄｖａｎｔｅｃ）

・限外濾過膜（Ｓｙｎｄｅｒ、ＰＸ、４０００MWCO、０．０１５４）

・濾過面積：０．０１５４ｍ^2

・限外濾過膜分画分子量：４０万

[0098]

[表1]

	ポリマー溶液中のポリマー濃度 [質量%]	ポリマーの中和度 [mol%]	ポリマー溶液の粘度 [mPa・s]	ポリマー分散液中の貧溶媒の濃度 [質量%]	析出物の固形分率 [質量%]	不純物除去率 [質量%]	ポリマー収率 [mol%]	重量平均分子量 [万]	所要時間 [min]
実施例 1	3	100	10620	50	36	80	87	198.9	5.1
実施例 2	1	100	1737	50	33	88	92	194.4	5.1
実施例 3	5	100	29130	50	36	82	97	211.4	5.1
実施例 4	3	100	10620	20	24	86	93	195.8	1.3
実施例 5	3	100	10620	50	29	93	98	216.2	5.1
実施例 6	3	100	10620	30	25	85	93	234.2	2.1
実施例 7	3	75	1852	50	27	77	81	199.1	5.3
実施例 8	3	50	100	50	26	86	68	203.9	5.4
実施例 9	8	100	70940	30	33	87	93	222.7	6.3
実施例 10	10	100	114400	30	30	67	96	192.0	6.3

[0099] 実施例１～１０及び比較例１は、おむつに使用された吸水性樹脂粒子から固形ポリマーを得ることを想定して組まれた実験系である。そのため、吸水性樹脂粒子に人口尿を吸水させた状態において、ＮａＯＨ水溶液を用いて吸水性樹脂粒子の架橋構造を開裂させてポリマー溶液を調製している。

[0100] 実施例１～１０は、比較例１よりも短時間で高純度の固形ポリマーを得ることができた。また、実施例７及び８では、固形ポリマーが小粒子となった析出した後、小粒子の固形ポリマー同士が凝集し塊状となった。一方で、実施例１０は、ポリマー溶液と貧溶媒とが相分離したことにより塊状の固形ポリマーが析出した。

符号の説明

[0101] １…吸水性樹脂粒子、１０…吸収体、２０ａ，２０ｂ…コアラップシート、３０…液体透過性シート、４０…液体不透過性シート、５０…吸水シート、１００…吸収性物品。

請求の範囲

[請求項1] 固形ポリマーの製造方法であって、

吸水性樹脂の架橋構造が開裂されたポリマーを含有するポリマー溶液を準備する工程と、

前記ポリマー溶液に、前記ポリマーに対する貧溶媒を接触させ前記ポリマーを析出させることにより、前記固形ポリマーが分散しているポリマー分散液を得る工程と、

を含む、製造方法。

[請求項2] 前記ポリマーの中和度が８０ｍｏｌ％以上である、請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 前記ポリマー溶液の２５℃における粘度が１０ｍＰａ・ｓ～２０００００ｍＰａ・ｓである、請求項１に記載の製造方法。

[請求項4] 前記ポリマー分散液における貧溶媒の含有量が６０質量％以下である、請求項１に記載の製造方法。

[請求項5] 前記貧溶媒が、炭素数１～１０のアルコール類、フェノール類、及びケトン類からなる群から選択される少なくとも一種を含む、請求項１に記載の製造方法。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載の製造方法により得られる前記固形ポリマーを架橋させて吸水性樹脂を得る工程を備える、吸水性樹脂粒子の製造方法。