

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年3月3日(03.03.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/024971 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/24 (2006.01) C08J 3/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/064641
- (22) 国際出願日: 2010年8月27日(27.08.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-196967 2009年8月27日(27.08.2009) JP
特願 2009-197022 2009年8月27日(27.08.2009) JP
特願 2009-197063 2009年8月27日(27.08.2009) JP
特願 2009-197091 2009年8月27日(27.08.2009) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 野木 幸三 (NOGI, Kozo) [JP/JP]; 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日

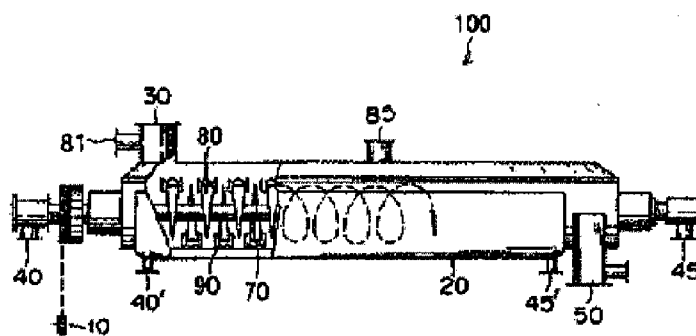
- 本触媒内 Hyogo (JP). 石▲崎▼ 邦彦 (ISHIZAKI, Kunihiko) [JP/JP]; 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 和田 克之 (WADA, Katsuyuki) [JP/JP]; 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 植木 久一, 外 (UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 Osaka (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

[続葉有]

(54) Title: POLYACRYLIC ACID (SALT) WATER ABSORBENT RESIN AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂およびその製造方法

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a method for producing a water absorbent resin, by which a surface-crosslinked water absorbent resin having excellent physical properties can be efficiently obtained at low cost, while assuring high productivity. When the production scale is increased to a continuous production on a huge scale (for example, 1 t/hr or more), the physical properties are improved and stabilized (for example, standard deviation of the physical properties is reduced) by a surface-crosslinking treatment, and the absorption against pressure (AAP) and liquid permeability (SFC) are further improved. Specifically disclosed is a method for continuously producing a polyacrylic acid (salt) water absorbent resin powder, which comprises: a step of preparing an aqueous monomer solution using an acrylic acid (salt); a step of polymerizing the aqueous monomer solution; a grain refining step of a hydrous gel-like crosslinked polymer during or after the polymerization; a step of drying the thus-obtained particulate hydrous gel-like crosslinked polymer; a step of pulverizing and classifying the dried product; a step of heating and surface-crosslinking after the classification; and a step of cooling after the surface-crosslinking. In the method for producing a polyacrylic acid (salt) water absorbent resin, the internal area of the cooling device that is used in the cooling step is 0.25-0.95 times the internal area of the heating device that is used in the surface-crosslinking step.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2011/024971 A1



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

BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

物性に優れた、表面架橋された吸水性樹脂を、低コストで高い生産性を確保しながら効率的に得ることができる吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。巨大スケール (例: 1 t/hr 以上) の連続生産へのスケールアップ時に、表面架橋処理で物性向上および安定化 (例: 物性の標準偏差の低減) を図り、加圧下吸水倍率 (AAP) や通液性 (SFC) をさらに向上させることである。アクリル酸 (塩) で単量体水溶液を調製する工程、該単量体水溶液の重合工程、重合時または重合後の含水ゲル状架橋重合体の細粒化工程、得られた粒子状の含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程、乾燥物を粉碎および分級する工程、分級後に加熱表面架橋する工程、表面架橋後に冷却する工程を含む吸水性樹脂粉末の連続製造方法であって、冷却工程で用いられる冷却装置の内面積が表面架橋工程で用いられる加熱装置の内面積の 0.25~0.95 倍である、ポリアクリル酸 (塩) 系吸水性樹脂の製造方法。

明 細 書

発明の名称：

ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂およびその製造方法に関する。さらに詳しくは、吸水倍率（CRC）や加圧下吸水倍率（AAP）、通液性（SFC）が高く、水可溶分が少ないポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂およびその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂（Super Absorbent Polymer；略称「SAP」）は、自重の数倍から数百倍という多量の水性液を吸収する性質から紙オムツや生理用ナプキン、成人用失禁製品等の衛生材料、土壌用保水剤等の各種用途に幅広く利用され、大量に生産および消費されている。

[0003] 一般に、吸水性樹脂は、親水性単量体および架橋剤を含む水溶液を重合することにより得られる含水ゲル状重合体を乾燥し、表面架橋を行うことで製造される。上記吸水性樹脂の表面架橋工程を経て、加圧下吸水倍率（AAP）や液透過性（GBP，SFC）などの物性を高めることが行われる。表面架橋工程とは、通常、上記吸水性樹脂と表面架橋剤ないし重合性単量体とを反応させることにより、吸水性樹脂表面近傍に高架橋層を設ける工程である。

[0004] かかる吸水性樹脂の表面改質方法として、吸水性樹脂の官能基（特にカルボキシル基）と反応する各種表面架橋剤が提案され、このような表面架橋剤としては、例えば、オキサゾリン化合物（特許文献1）、ビニルエーテル化合物（特許文献2）、エポキシ化合物（特許文献3）、オキセタン化合物（特許文献4）、多価アルコール化合物（特許文献5）、ポリアミドポリアミン-エピハロ付加物（特許文献6，7）、ヒドロキシアクリルアミド化合物（特許文献8）、オキサゾリジノン化合物（特許文献9，10）、ビスまた

はポリーオキサゾリジノン化合物（特許文献 1 1）、2-オキソテトラヒドロ-1, 3-オキサゾリジン化合物（特許文献 1 2）、アルキレンカーボネート化合物（特許文献 1 3）などが知られている。また、特定の表面架橋剤を併用する技術（特許文献 1 4）も知られている。

[0005] さらに、表面架橋剤以外による表面改質方法として、単量体を吸水性樹脂表面近傍で重合して表面架橋する技術（特許文献 1 5）や過硫酸塩などでラジカル架橋する技術（特許文献 1 6, 1 7）も知られている。また、通常の表面架橋処理と異なり、表面架橋剤を使用せずに、熱を加えることで吸水性樹脂の改質を行う技術（特許文献 1 8, 1 9）も知られている。

[0006] さらに、表面架橋剤の混合に添加剤を併用する技術も提案され、添加剤としては、アルミニウム塩などの水溶性カチオン（特許文献 2 0, 2 1）、アルカリ（特許文献 2 2）、有機酸や無機酸（特許文献 2 3）、過酸化物（特許文献 2 4）、界面活性剤（特許文献 2 5）などが知られている。

[0007] 上記ケミカルでの方法だけでなく、装置や反応条件での表面処理の方法も多く提案されている。例えば、装置による方法では、表面架橋剤の混合機に特定の混合機を使用する技術（特許文献 2 6～2 9）、吸水性樹脂と表面架橋剤とを反応させるための加熱装置の技術（特許文献 3 0, 3 1）などが知られている。

[0008] 反応条件面の改良では、吸水性樹脂と表面架橋剤とを反応させるための加熱温度の昇温制御についての技術（特許文献 3 2）も挙げられる。また、加熱工程において、表面架橋を 2 度行う技術（特許文献 3 3）、吸水性樹脂を乾燥して粒度制御した後に、第 2 の加熱乾燥工程を行い、その後表面架橋を行う技術（特許文献 3 4）、酸素分圧を規定する技術（特許文献 3 5）、スプレー条件や露点を規定する技術（特許文献 3 7～3 8）、処理液の混合条件を規定する技術（特許文献 3 9, 4 0）、冷却工程に着目する技術（特許文献 4 1）が知られている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：米国特許第6297319号明細書
特許文献2：米国特許第6372852号明細書
特許文献3：米国特許第6265488号明細書
特許文献4：米国特許第6809158号明細書
特許文献5：米国特許第4734478号明細書
特許文献6：米国特許第4755562号明細書
特許文献7：米国特許第4824901号明細書
特許文献8：米国特許第6239230号明細書
特許文献9：米国特許第6559239号明細書
特許文献10：米国特許第6503979号明細書
特許文献11：米国特許第6472478号明細書
特許文献12：米国特許第6657015号明細書
特許文献13：米国特許第5409771号明細書
特許文献14：米国特許第5422405号明細書
特許文献15：米国特許出願公開第2005/048221号明細書
特許文献16：米国特許第4783510号明細書
特許文献17：欧州特許第1824910号明細書
特許文献18：米国特許第5206205号明細書
特許文献19：欧州特許第0603292号明細書
特許文献20：米国特許第6605673号明細書
特許文献21：米国特許第6620899号明細書
特許文献22：米国特許第7312278号明細書
特許文献23：米国特許第5610208号明細書
特許文献24：米国特許出願公開第2007/078231号明細書
特許文献25：米国特許出願公開第2005/029352号明細書
特許文献26：米国特許第5140076号明細書
特許文献27：米国特許第6071976号明細書
特許文献28：米国特許出願公開第2004/240316号明細書

- 特許文献29：国際公開第2007/065840号パンフレット
- 特許文献30：米国特許出願公開第2007/149760号明細書
- 特許文献31：特開2004-352941号公報
- 特許文献32：米国特許第6514615号明細書
- 特許文献33：米国特許第5672633号明細書
- 特許文献34：国際公開2009/028568号明細書
- 特許文献35：米国特許出願公開第2007/0293632号明細書
- 特許文献36：米国特許第6720389号明細書
- 特許文献37：米国特許第7183456号明細書
- 特許文献38：米国特許出願公開第2007/161759号明細書
- 特許文献39：米国特許出願公開第2006/057389号明細書
- 特許文献40：欧州特許第0534228号明細書
- 特許文献41：米国特許第7378453号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記多くの表面架橋剤（特許文献1～13参照）やその併用（特許文献14参照）、表面架橋の助剤（特許文献20～25参照）、その混合装置（特許文献26～29参照）や加熱装置（特許文献30, 31）、その他、各種条件（特許文献32～41参照）などが多く提案されているにもかかわらず、表面架橋技術だけでは、吸水性樹脂の加圧下吸水倍率や液透過性などの物性に対する、ユーザーからの高まる要求に対応していくのが困難であった。また、表面架橋剤の変更や新たな助剤の使用に伴って、コストアップ、安全性低下、他の物性低下（例、着色）などが見られる場合もあった。さらに、上記手法は、実験室レベルの小スケールやバッチ式（回分式）での製造では一定の効果を示すが、工業的スケール（例えば、単位時間あたり1t以上）の大規模連続生産では小スケールほどの効果を示さないことがあった。

[0011] 例えば、特許文献41では、吸水性樹脂粒子に表面架橋剤を加え加熱処理して表面架橋処理を行う方法において、加熱処理後の吸水性樹脂粉末を気流

下で攪拌冷却処理することで、表面架橋反応の進行にともない発生する水分の結露、それによる樹脂粒子の凝集による製造トラブル及び樹脂物性の劣化を防止することを記載しているが、まだ十分に効果が発揮されているとは言えなかった。

[0012] 本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、物性に優れた、表面架橋された吸水性樹脂を、低コストで高い生産性を確保しながら効率的に得ることができる吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0013] 上記課題を解決するために、表面架橋工程を検討した結果、表面架橋剤添加後の表面処理工程において、加熱処理を特定の装置で行うとともに、表面架橋後の冷却工程を特定の装置で行うことで、上記課題を解決した。

[0014] 上記課題を解決するための本発明の吸水性樹脂粉末の連続製造方法（第1の方法）は、アクリル酸（塩）で単量体水溶液を調製する工程、該単量体水溶液の重合工程、重合時または重合後の含水ゲル状架橋重合体の細粒化工程、得られた粒子状の含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程、乾燥物の粉碎および分級工程、分級後の加熱表面架橋工程、表面架橋後の冷却工程を含む吸水性樹脂粉末の連続製造方法であって、

上記冷却工程で用いられる冷却装置の内面積が、上記加熱表面架橋工程で用いられる加熱装置の内面積の0.25～0.95倍であるところに特徴を有している。

また、上記課題を解決するための本発明の吸水性樹脂粉末の連続製造方法（第2の方法）は、アクリル酸（塩）で単量体水溶液を調製する工程、該単量体水溶液の重合工程、重合時または重合後の含水ゲル状架橋重合体の細粒化工程、得られた粒子状の含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程、乾燥物の粉碎および分級工程、分級後の加熱表面架橋工程、表面架橋後の冷却工程を含む吸水性樹脂粉末の連続製造方法であって、

上記冷却工程で用いられる冷却装置の内容積が、上記加熱表面架橋工程で

用いられる加熱装置の内容積の0.25~0.95倍であるところに特徴を有している。

なお、好ましくは第1の方法と第2の方法は併用される。

発明の効果

[0015] 本発明によれば、大規模な工業的スケール（特に処理量が1 t/h以上）での連続生産において、表面架橋後の物性（例えば、加圧下吸水倍率や通液性）を向上させ、かつ、物性の振れ（標準偏差）を小さくすることができる。

図面の簡単な説明

[0016] [図1] 図1は、本実施の形態において用いられる、2軸の横型連続攪拌装置からなる加熱装置または冷却装置の構成の一例を示す断面図である。

[図2] 図2は、2軸の加熱装置または冷却装置の、（掻き揚げ羽根つき）攪拌盤の一例を示す断面図である。

[図3] 図3は、連結された2軸の横型連続攪拌装置からなる加熱装置および冷却装置の縦断面の模式図である。ただし、加熱装置または冷却装置は同じ内面積（内容積）の相似形の装置であり、従来技術に対応する。

[図4] 図4は、表面架橋剤の混合に使用できる、高速回転攪拌型混合機の一例を示す断面図である。2が内壁、6が攪拌軸、7（7a、7b）が攪拌羽根である。

[図5] 図5は、表面架橋剤の混合に使用できる、高速回転攪拌型混合機の一例を示す断面図である。2が内壁、6が攪拌軸、7（7a、7b）が攪拌羽根である。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明に係るポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂およびそ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。具体的には、本発明は下記の各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形

態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても、本発明の技術的範囲に含まれる。

[0018] [1] 用語の定義

(a) 「吸水性樹脂」

「吸水性樹脂」とは、水膨潤性水不溶性の「高分子ゲル化剤 (g e l l i n g a g e n t)」を意味し、以下の物性を有するものをいう。すなわち、水膨潤性として無加圧下吸水倍率 (C R C) が、5 g / g 以上のものである。C R C は好ましくは 10 ~ 100 g / g、さらに好ましくは 20 ~ 80 g / g である。また、水不溶性として水可溶分 (E x t r a c t a b l e s) は、0 ~ 50 質量%であることが必要である。水可溶分は、好ましくは 0 ~ 30 質量%、さらに好ましくは 0 ~ 20 質量%、特に好ましくは 0 ~ 10 質量%である。

[0019] なお、吸水性樹脂とは全量 (100 質量%) 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において添加剤など (後述する) を含んでもよい。すなわち、吸水性樹脂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。吸水性樹脂 (ポリアクリル酸 (塩) 系吸水性樹脂) の含有量は、組成物としての吸水性樹脂全体に対して、好ましくは 70 ~ 99.9 質量%であり、より好ましくは 80 ~ 99.7 質量%であり、さらに好ましくは 90 ~ 99.5 質量%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、必要により後述の添加剤が含まれる。

[0020] (b) 「ポリアクリル酸 (塩)」

「ポリアクリル酸 (塩)」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 (塩) を主成分とする重合体を意味する。具体的には、架橋剤を除く単量体として、アクリル酸 (塩) を、必須に 50 ~ 100 モル%、好ましくは 70 ~ 100 モル%、さらに好ましくは 90 ~ 100 モル%、特に好ましくは実質 100 モル%含む重合体を意味する。重合体としての塩は、ポリアクリル酸塩を含み、好ましくは一価塩、より好ましくはアル

カリ金属塩またはアンモニウム塩、さらに好ましくはアルカリ金属塩、特に好ましくはナトリウム塩を含む。なお、形状は特に問わないが、粒子または粉体が好ましい。

[0021] (c) 「EDANA」および「ERT」

「EDANA」は、European Disposables and Nonwovens Associationsの略称であり、「ERT」は、欧州標準（ほぼ世界標準）の吸水性樹脂の測定方法（ERT/EDANA Recommended Test Method）の略称である。本明細書においては、特に断りのない限り、ERT原本（公知文献：2002年改定）に基づいて、吸水性樹脂の物性を測定する。

[0022] (c-1) 「CRC」（ERT441.2-02）

「CRC」とは、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（単に「吸水倍率」とも称することもある）を意味する。具体的には、不織布袋中の吸水性樹脂0.200gを0.9質量%食塩水で30分、自由膨潤させた後、遠心分離機で250Gにて水切りした後の吸水倍率（単位；g/g）である。

[0023] (c-2) 「AAP」（ERT442.2-02）

「AAP」とは、Absorption Against Pressureの略称であり、加圧下吸水倍率を意味する。具体的には、吸水性樹脂0.900gを0.9質量%食塩水に1時間、1.9kPaでの荷重下で膨潤させた後の吸水倍率（単位；g/g）である。なお、本発明および実施例では4.8kPaで測定した。

[0024] (c-3) 「Extractables」（ERT470.2-02）

「Extractables」とは、水可溶分量（可溶分）を意味する。具体的には、0.9質量%食塩水200mlに、吸水性樹脂1.000gを添加し、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；質量%）である。

[0025] (c-4) 「Residual Monomers」(ERT410. 2-02)

「Residual Monomers」とは、吸水性樹脂中に残存しているモノマー量を意味する。具体的には、0.9質量%食塩水200cm³に吸水性樹脂1.000gを投入し2時間攪拌後、該水溶液に溶出したモノマー量を高速液体クロマトグラフィーで測定した値(単位;質量ppm)である。

[0026] (c-5) 「PSD」(ERT420. 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、質量平均粒子径および粒子径分布幅は欧州公告特許第0349240号明細書7頁25~43行や国際公開第2004/069915号に記載された「(1) Average Particle Diameter and Distribution of Particle Diameter」と同様の方法で測定する。

[0027] (c-6) その他

「pH」(ERT400. 2-02): 吸水性樹脂のpHを意味する。

[0028] 「Moisture Content」(ERT430. 2-2): 吸水性樹脂の含水率を意味する。

[0029] 「Flow Rate」(ERT450. 2-02): 吸水性樹脂粉末の流下速度を意味する。

[0030] 「Density」(ERT460. 2-02): 吸水性樹脂の嵩比重を意味する。

[0031] (d) 「通液性」

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

[0032] 「SFC」は、荷重0.3psiにおける吸水性樹脂に対する0.69質量%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。

[0033] 「GBP」は、荷重下または自由膨張における吸水性樹脂に対する0.69質量%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。

[0034] (e) 「標準偏差」

「標準偏差」とは、データの散らばりの度合いを示す数値であり、n個からなるデータの値とその相加平均値との差、すなわち偏差の2乗を合計し、n-1で割った値の正の平方根をいう。変動に富む現象について、変動の度合いを知るために用いられる。なお、本明細書においては、目的とする所望の物性値に対する変動（振れ）を数値化するため、標準偏差を利用する。

[0035] [数1]

n個のデータ X_1, X_2, \dots, X_n

$$\text{相加平均 } \bar{X} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n X_i$$

$$\text{標準偏差} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

[0036] (f) その他

本明細書において、範囲を示す「X~Y」は、「X以上Y以下」であることを意味する。また、質量の単位である「t(トン)」は、「Metric ton(メトリック トン)」であることを意味する。さらに、吸水性樹脂の物性の測定は、特に注釈のない限り、温度：20~25℃（単に「室温」、あるいは「常温」と称することもある）、相対湿度：40~50%の条件下で実施している。

[0037] [2] ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂の製造方法

(1) 重合工程

(a) 単量体 (架橋剤を除く)

本発明の単量体は、上記のアクリル酸またはその塩を主成分としている。吸水特性や残存モノマーの低減の点から、重合体の酸基が中和されていることが好ましく、中和率は10～100モル%が好ましく、30～95モル%がより好ましく、50～90モル%がさらに好ましく、60～80モル%が特に好ましい。中和は重合後の重合体 (含水ゲル) に行ってもよく、単量体に行ってもよいが、生産性やAAP向上の面などから、単量体を中和しておくことが好ましい。すなわち、本発明の単量体はアクリル酸部分中和塩を含む。

[0038] また、本発明ではアクリル酸 (塩) 以外の親水性または疎水性不飽和単量体を使用しても良い。使用できる単量体としては、メタクリル酸、(無水)マレイン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、(メタ)アクリロキシアルカンスルホン酸、N-ビニル-2-ピロリドン、N-ビニルアセトアミド、(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ステアリルアクリレートやそれらの塩などである。

[0039] (b) 架橋剤 (内部架橋剤)

本発明では、吸水特性の観点から架橋剤 (別称 ; 内部架橋剤) を使用することが特に好ましい。架橋剤は物性面から、架橋剤を除く上記単量体に対して0.001～5モル%が好ましく、0.005～2モル%がより好ましく、0.01～1モル%がさらに好ましく、0.03～0.5モル%が特に好ましい。

[0040] 使用できる架橋剤としては、例えば、(アクリル酸の重合性二重結合との) 重合性架橋剤、(単量体のカルボキシル基との) 反応性架橋剤や、それらを併せ持った架橋剤の1種以上が例示できる。具体的には、重合性架橋剤として、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、(ポリ)エチレングリコー

ルジ（メタ）アクリレート、（ポリオキシエチレン）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ポリ（メタ）アリロキシアルカンなどの分子内に重合性2重結合を少なくとも2個有する化合物が例示できる。また、反応性架橋剤として、ポリグリシジルエーテル（エチレングリコールジグリシジルエーテルなど）、多価アルコール（プロパンジオール、グリセリン、ソルビトールなど）などの共有結合性架橋剤、アルミニウムなどの多価金属化合物であるイオン結合性架橋剤が例示できる。これらの架橋剤の中では、吸水特性の面から、（アクリル酸との）重合性架橋剤、特に、アクリレート系、アリル系、アクリルアミド系の重合性架橋剤が好適に使用される。

[0041] (c) 中和の塩

アクリル酸の中和に用いられる塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどのアルカリ金属の水酸化物や炭酸（水素）ナトリウム、炭酸（水素）カリウムなどの炭酸（水素）塩等の一価塩基が好ましく、残存モノマー低減の点からアクリル酸アルカリ金属塩とすることが好ましく、水酸化ナトリウムでの中和塩が特に好ましい。なお、これらの中和処理での好ましい条件等は、国際公開2006/522181号に例示されており、該公報に記載の条件も本発明に適用され得る。中和温度は10～100℃が好ましく、30～90℃がより好ましい。この範囲内で適宜決定されるが、残存モノマー低減から後述の中和方法が好ましい。

[0042] (d) 単量体の濃度

これら単量体は、通常水溶液で重合され、その固形分濃度は通常10～90質量%であり、好ましくは20～80質量%、さらに好ましくは30～70質量%、特に好ましくは35～60質量%である。なお、重合は、飽和濃度を越えたスラリー（水分散液）で行ってもよいが、物性面から、好ましくは飽和濃度以下の水溶液で行う。

[0043] (e) その他単量体の成分

さらに、不飽和単量体水溶液は、単量体とともに、澱粉、ポリアクリル酸（塩）、ポリエチレンイミンなどの水溶性樹脂ないし吸水性樹脂を例えば0

～50質量%、好ましくは0～20質量%、特に好ましくは0～10質量%、最も好ましくは0～3質量%有していてもよい。また、各種の発泡剤（炭酸塩、アゾ化合物、気泡など）、界面活性剤や後述の添加剤等を、例えば0～5質量%、好ましくは0～1質量%添加して、得られる吸水性樹脂や粒子状吸水剤の諸物性を改善してもよい。なお、その他成分を使用して得られたグラフト重合体（例；澱粉アクリル酸グラフト重合体）ないし吸水性樹脂組成物も、本発明ではポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂と総称する。

[0044] 添加剤として、キレート剤、ヒドロキシカルボン酸、還元性無機塩を添加してもよく、これらは吸水性樹脂に好ましくは10～5000質量ppm、より好ましくは10～1000質量ppm、さらに好ましくは50～1000質量ppm、特に好ましくは100～1000質量ppm含まれるように添加する。好ましくはキレート剤が使用される。

[0045] また、単量体は重合禁止剤を含むことが好ましい。重合禁止剤としては、例えば、メトキシフェノールなどが挙げられ、その含有量は200ppm以下（対単量体）が好ましく、10～160ppmがより好ましく、20～100ppmが更に好ましい。

[0046] （f）重合工程（架橋重合工程）

重合方法は、性能面や重合の制御の容易さから、噴霧重合または液滴重合でもよいが、好ましくは、通常、水溶液重合または逆相懸濁重合で行われる。従来、重合の制御や着色改善が困難であった水溶液重合が好ましく、連続水溶液重合が最も好ましい。特に1ラインで不飽和単量体水溶液を重合して吸水性樹脂を0.5t/hr以上、さらには1t/hr以上、よりさらには5t/hr以上、特に10t/hr以上の巨大スケールで製造するには、連続重合が好適に制御できる。よって好ましい連続重合として、連続ニーダー重合（例えば、米国特許第6987151号および同第670141号）、連続ベルト重合（例えば、米国特許第4893999号、同第6241928号および米国特許出願公開第2005/215734号）が挙げられる。

[0047] なお、連続重合では、高温開始（単量体が30℃以上、35℃以上、さら

には40°C以上、特に50°C以上。上限は沸点)、高単量体濃度(30質量%以上、特に35質量%以上、さらには40質量%以上、特に45質量%以上。上限は飽和濃度)での重合が好ましい一例として例示できる。

[0048] このような高濃度や高温での重合でも、本発明では単量体の安定性に優れ、また、白色の吸水性樹脂が得られるため、かかる条件でより顕著に効果を発揮する。好適なかかる高温開始重合は米国特許第6906159号および同第7091253号などに例示されるが、本発明の方法では重合前の単量体の安定性に優れるので、工業的なスケール生産が容易である。

[0049] これらの重合は空気雰囲気下でも実施できるが、着色改善からも好ましくは、窒素やアルゴンなどの不活性気体雰囲気(例えば、酸素濃度1容積%以下)で行われ、また、単量体は、その単量体もしくは単量体を含む溶液中の溶存酸素が不活性気体で十分に置換(例えば、溶存酸素1mg/L未満)された後に重合に用いられることが好ましい。このように脱気しても、単量体の安定性に優れているので、重合前のゲル化も起らず、より高物性・高白色の吸水性樹脂を提供することができる。

[0050] (g) 重合開始剤

本発明で使用される重合開始剤としては、重合の形態によって適宜選択される。このような重合開始剤としては例えば、光分解型重合開始剤や熱分解型重合開始剤、レドックス系重合開始剤などのラジカル重合開始剤を例示できる。重合開始剤の使用量は上記単量体に対し、好ましくは0.0001~1モル%、より好ましくは0.001~0.5モル%の量使用される。

[0051] 重合開始剤の使用量が多い場合、着色を引き起こすことがあり、少ない場合は残存モノマーを増加させることがある。また、従来の着色改善剤では重合に悪影響を与えることがあったが、本発明の方法では重合(重合時間、樹脂の諸物性など)に悪影響を与えず、着色を改善できるので好ましい。

[0052] 光分解型重合開始剤としては例えば、ベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾ化合物を例示できる。また熱分解型重合開始剤としては、例えば、過硫酸塩(過硫酸ナトリウム

、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム)、過酸化物(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)、アゾ化合物(2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド等)を例示できる。なお、これらラジカル重合開始剤のうち、過硫酸塩、過酸化物、アゾ化合物は光重合開始剤とすることもできる。

[0053] レドックス系重合開始剤としては、例えば、上記過硫酸塩や過酸化物に、L-アスコルビン酸や亜硫酸水素ナトリウムのような還元性化合物を併用し、両者を組み合わせた系を例示できる。また光分解型開始剤と熱分解型重合開始剤を併用することも好ましい態様として挙げることができる。

[0054] (2) ゲル細粒化工程(解砕工程)

重合で得られた含水ゲル状架橋重合体(以下、「含水ゲル」と称することもある。)はそのまま乾燥を行っても良いが、重合時または重合後、必要により解砕機(ニーダー、ミートチョッパーなど)を用いてゲル解砕され粒子状(例えば、質量平均粒子径で0.1~5mm、さらには0.5~3mm)にされる。

[0055] ゲル解砕時の含水ゲルの温度は物性面から、好ましくは40~95℃、さらに好ましくは50~80℃に保温ないし加熱される。含水ゲルの樹脂固形分は、特に限定されるものではないが、物性面から好ましくは10~70質量%、より好ましくは15~65質量%、さらに好ましくは30~55質量%である。水や、多価アルコール、水と多価アルコールの混合液、水に多価金属を溶解した溶液あるいはこれらの蒸気等を添加しても良い。また、ゲル細粒化工程で、吸水性樹脂微粉やその他各種添加剤を混練してもよい。

[0056] (3) 乾燥工程

本発明では残存モノマーの低減やゲル劣化防止(耐尿性)、黄変防止を達成するため、重合終了後にゲル細粒化工程を経て乾燥工程を行う。ゲル細粒化工程を経て乾燥を開始するまでの時間は、短いほど好ましい。すなわち、重合後の含水ゲル状架橋重合体は、重合機から排出後に、好ましくは1時間

以内、より好ましくは0.5時間以内、さらに好ましくは0.1時間以内に乾燥を開始（乾燥機に投入）する。かかる時間とするためには、重合後にゲルの貯蔵工程を行うことなく、直接、細分化ないし乾燥することが好ましい。また、残存モノマーの低減や低着色を達成するため、重合後から乾燥開始までの含水ゲル状架橋重合体の温度は、好ましくは50～80℃、さらに好ましくは60～70℃に制御する。

[0057] その乾燥減量（粉末ないし粒子1gを180℃で3時間加熱）から求められる樹脂固形分が、好ましくは80質量%以上、より好ましくは85～99質量%、さらに好ましくは90～98質量%、特に好ましくは92～97質量%の範囲に調整された乾燥物を得る。また、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。高物性と白色を両立する上で、乾燥工程は160～235℃がより好ましく、165～230℃がさらに好ましい。また、乾燥時間は50分以内であることが好ましい。この温度や時間を外れると、吸水倍率（CRC）の低下や水可溶分（Extractables）の増加、白色度の低下を引き起こす恐れがある。

[0058] 乾燥方法としては、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒との共沸脱水、高温の水蒸気を用いた高温乾燥等、種々の方法を採用することができる。好ましくは露点が40～100℃、より好ましくは露点が50～90℃の気体による熱風乾燥である。

[0059] （4）粉砕工程および分級工程（乾燥後の粒度調整）

上述の含水ゲル状架橋重合体を乾燥する工程後、必要により粒度を調整してもよい。後述の表面架橋での物性向上のため、好ましくは特定粒度にされる。粒度は重合工程（特に逆相懸濁重合の場合）、粉砕工程、分級工程、造粒工程、微粉回収工程などで適宜調整できる。以下、粒度は標準篩で規定（JIS Z 8801-1（2000））される。

[0060] 乾燥工程により得られた表面架橋前の吸水性樹脂粒子の質量平均粒子径（

D50) は、200~600 μm 、好ましくは200~550 μm 、より好ましくは250~500 μm 、特に好ましくは350~450 μm に調整する。また、150 μm 未満の粒子が少ないほどよく、通常0~5質量%、好ましくは0~3質量%、特に好ましくは0~1質量%に調整する。さらに、850 μm 以上の粒子が少ないほどよく、通常0~5質量%、好ましくは0~3質量%、特に好ましくは0~1質量%に調整する。粒度分布の対数標準偏差 (σ_g) は、好ましくは0.20~0.40、より好ましくは0.25~0.37、特に好ましくは0.27~0.35とする。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号やEDANA-ERT420.2-02に記載されている方法を採用すればよい。

[0061] 一般に粒度分布を狭く制御すると、すなわち、粒度の上下限の間を小さく制御すると、色が目立ってしまうが、本発明ではかかる色の問題がなく好ましい。よって、本発明では好ましくは乾燥後、150~850 μm の粒子の割合が90質量%以上、さらには95質量%以上、特に、98質量%以上（上限100質量%）への分級工程を含む。

[0062] また、上記、吸水性樹脂粒子の嵩比重は、0.5~0.75 (g/cm^3)であることが好ましく、0.6~0.7 (g/cm^3)がさらに好ましい。測定方法は例えば、EDANA-ERT460.2-02に詳しく記載されている。嵩比重が満たされない場合、攪拌動力指数が制御し難く、物性が低下したり、粉化したりすることがある。

[0063] (5) 表面処理工程

本発明の吸水性樹脂の製造方法では上記(1)~(4)を一例として得られた吸水性樹脂について、加熱表面架橋工程および特定の冷却工程を経ることを特徴とする。

[0064] すなわち、本発明は、アクリル酸（塩）で単量体水溶液を調製する工程、該単量体水溶液の重合工程、重合時または重合後の含水ゲル状架橋重合体の細粒化工程、得られた粒子状の含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程、乾燥物の

粉碎工程および分級工程、分級後の加熱表面架橋工程、加熱表面架橋後の冷却工程を含むポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、該冷却工程での冷却装置の冷媒が、冷却装置に導入される気体の露点以上の温度に加熱されてなるポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であり、および／または、冷却工程で用いられる冷却装置の内面積が、加熱表面架橋工程で用いられる加熱装置の内面積の0.25～0.95倍である、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法を提供する。

[0065] 以下、さらに説明する。

[0066] (5-1) 加湿混合工程

この加湿混合工程は、上述の重合工程から分級工程を経て得られた吸水性樹脂粉体に、表面架橋剤を添加、混合する工程である。

[0067] (a) 表面架橋剤

本発明では乾燥後の表面架橋工程をさらに含む。本発明の製造方法は、高い加圧下吸水倍率（AAP）および通液性（SFC）の吸水性樹脂の製造方法や巨大スケール（特に1 t / h r）での連続生産に適用され、特に吸水性樹脂の高温表面架橋に好適に適用できる。

[0068] 本発明の表面処理には、前記特許文献1～19に記載された処理剤、特に表面架橋剤が使用される。これら中でも、スケールアップ時の物性面から、共有結合性表面架橋剤が使用され、好ましくは、共有結合性表面架橋剤およびイオン結合性の表面架橋剤が併用される。

[0069] (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。表面架橋剤としては、得られる吸水性樹脂の物性面の点から、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物またはそのハロエポキシ化合物との縮合物、オキサゾリン化合物、（モノ、ジ、またはポリ）オキサゾリジノン化合物、アルキレンカーボネート化合物が好ましい。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、物性が低かったり、本発明の効果の差が現れにくかったりする場合もある。

[0070] より具体的には、米国特許第6228930号、同第6071976号、同第6254990号など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、ソルビトールなど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などのエポキシ化合物；エチレンカーボネートなどのアルキレンカーボネート化合物；オキセタン化合物；2-イミダゾリジノンのような環状尿素化合物等が挙げられる。

[0071] (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の無機表面架橋剤（多価金属由来の架橋剤）を使用して、通液性を向上させてもよい。使用できる無機表面架橋剤は、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）ないし水酸化物が挙げられる。使用できる多価金属としてはアルミニウム、ジルコニウムなどが挙げられ、乳酸アルミニウムや硫酸アルミニウムが使用可能である。これら無機表面架橋剤は有機表面架橋剤と同時または別途に使用される。多価金属による表面架橋は、国際公開第2007/121037号、同第2008/09843号、同第2008/09842号、米国特許第7157141号、同第6605673号、同第6620889号、米国特許出願公開第2005/0288182号、同第2005/0070671号、同第2007/0106013号、同第2006/0073969号に示されている。

[0072] また、上記有機表面架橋剤以外に、ポリアミンポリマー、特に質量平均分子量5000～100万程度のものを、同時または別途で使用して通液性を向上させてもよい。使用できるポリアミンポリマーは例えば米国特許第

7098284号、国際公開第2006/082188号、同第2006/082189号、同第2006/082197号、同第2006/111402号、同第2006/111403号、同第2006/111404号などに例示されている。

[0073] (使用量)

表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂粒子100質量部に対して0.001～10質量部程度が好ましく、0.01～5質量部程度がより好ましい。表面架橋剤と共に、好ましくは水が使用され得る。使用される水の量は、吸水性樹脂粒子100質量部に対して0.5～20質量部が好ましく、より好ましくは0.5～10質量部の範囲である。無機表面架橋剤と有機表面架橋剤を併用する場合も、各々0.001～10質量部程度（より好ましくは0.01～5質量）使用することが好ましい。

[0074] また、この際、親水性有機溶媒を使用してもよく、その量は、吸水性樹脂粒子100質量部に対し、0～10質量部、好ましくは0～5質量部の範囲である。また吸水性樹脂粒子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質量部、好ましくは0～5質量部、より好ましくは0～1質量部で、水不溶性微粒子粉体や界面活性剤を共存させてもよい。用い得る界面活性剤やその使用量は米国特許7473739号などに例示されている。

[0075] (b) 混合装置

本発明では表面処理剤の混合に、連続高速回転攪拌型混合機を使用する。中でも横型の連続高速回転攪拌型混合機（例えば、図4、図5）が好適である。なお、表面処理剤とは上記表面架橋剤ないしその代替物（例えば、過硫酸塩などのラジカル重合開始剤、単量体）を指し、その溶液や分散液を含む概念である。攪拌速度は100～10000rpmが好ましく、300～2000rpmがより好ましい。滞留時間は180秒以内、さらには0.1～60秒、特に1～30秒程度が好ましい。

[0076] (c) 表面架橋前の吸水性樹脂の温度

本発明においては、表面架橋工程や輸送管に供給される吸水性樹脂粒子（例えば、表面架橋剤を混合した後、表面架橋工程に導入されるまでの吸水性樹脂；粒子状吸水剤ともいう。）の温度は、好ましくは30℃以上、より好ましくは40℃以上、さらに好ましくは50℃以上である。また上限は100℃が好ましく、95℃がより好ましい。輸送管に供給される吸水性樹脂粒子（粒子状吸水剤）の温度を所定温度以上に保持することによって、粒子状吸水剤の物性の低下が抑制される。具体的には、生理食塩水流れ誘導性（SFC）などの物性維持に顕著な効果がある。

[0077] (5-2) 加熱処理工程

この加熱処理工程は、上記加湿混合工程で混合された、吸水性樹脂粉体と表面処理剤溶液との湿潤混合物を加熱し、表面架橋反応させる工程である。

[0078] (a) 加熱装置の構造

(加熱装置)

本発明で用いられる加熱装置は、連続式が好ましく、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、ディスク乾燥機、流動床乾燥機、気流型乾燥機、赤外線乾燥機、パドル型乾燥機、振動流動乾燥機等が挙げられる。これらの中でも、物性向上および安定化の観点から、パドル型乾燥機が好ましい。

[0079] (攪拌動力指数)

本発明の連続加熱装置としては、好ましくは、吸水性樹脂の投入口と排出口、および、複数の攪拌盤を備えた1本以上（好ましくは複数）の回転軸からなる攪拌手段と加熱手段とを有する横型連続攪拌装置（例えば、図1）が用いられる。

[0080] また、架橋反応の際には、攪拌動力指数を3～15W・hr/kgとすることが好ましい。ここで、(攪拌動力指数) = ((表面処理時の装置の消費電力) - (空運転時の消費電力) × 平均滞留時間) / (時間当たりの処理量 × 平均滞留時間) で規定され、特定の装置とその特定パラメーター（攪拌動力指数）によって、大スケール（特に1t/hr以上）へのスケールアップ時にも、高物性の吸水性樹脂が連続的に安定的に得られる。

[0081] 攪拌動力指数は上記の通り表面処理時の装置の消費電力と空運転時の消費電力から容易に求められる。この攪拌動力指数が $15\text{ W}\cdot\text{hr}/\text{kg}$ を超えると物性(特に通液性)が低下し、また、 $3\text{ W}\cdot\text{hr}/\text{kg}$ を下回っても物性(特に加圧下吸水倍率)が低下する。より好ましい攪拌動力指数は $4\sim 13\text{ W}\cdot\text{hr}/\text{kg}$ 、さらに好ましくは $5\sim 11\text{ W}\cdot\text{hr}/\text{kg}$ 、特に好ましくは $5\sim 10\text{ W}\cdot\text{hr}/\text{kg}$ 、最も好ましくは $5\sim 9\text{ W}\cdot\text{hr}/\text{kg}$ の範囲である。

[0082] 攪拌動力指数は、吸水性樹脂の供給量および排出量の調整、吸水性樹脂の粒度やかさ比重、装置の回転数、形状、表面処理剤の組成、滞留時間を勘案して、適宜決定されるが、好適な条件を下記に示す。

[0083] (傾斜角)

上記攪拌装置に表面処理剤を添加した後の吸水性樹脂には加熱処理を行う。必要な装置は上記横型連続攪拌装置である。攪拌動力指数の制御の面から、横型連続攪拌装置が $0.1\sim 10^\circ$ の下向き傾斜角を有していることが好ましい。傾斜角は、 $0.5\sim 5^\circ$ がより好ましく、 $1\sim 4^\circ$ がさらに好ましい。傾斜角が上記範囲を満たさない場合、攪拌動力指数が過大または過小になり、吸水性樹脂の物性が低下することがある。

[0084] (縦横比)

上記横型連続攪拌装置の縦横比(進行方向の装置の長さ/進行方向に断面の装置幅)は、 $1\sim 20$ であることが好ましい。縦横比は、 $1.5\sim 10$ がより好ましく、 $2\sim 5$ がさらに好ましい。縦横比は装置内部の縦(進行方向)と横(進行方向に対して平面で直角)の長さの比で決定される。縦横比が上記範囲を満たさない場合、攪拌動力指数が過大または過小になり吸水性樹脂の物性が低下したり、あるいは装置内でのピストンフロー性が悪くなり、性能の安定性が悪くなることがある。

[0085] (かき上げ羽根)

上記横型連続攪拌装置は、かき上げ羽根を有することが好ましい(かき上げ羽根は、例えば、図2の90a)。かき上げ羽根は上記特許文献31(特

開2004-352941号公報)に記載されている。かき上げ羽根を用いれば攪拌動力指数が低く制御でき、その結果、吸水性樹脂の物性が向上する。

[0086] (平均滞留時間)

攪拌動力指数を上記好適範囲に制御する点からは、吸水性樹脂の平均滞留時間を0.05~2時間とすることが好ましい。平均滞留時間は0.1~1時間がより好ましく、0.2~0.8時間がさらに好ましい。

[0087] 本発明の横型連続攪拌装置の吸水性樹脂の平均滞留時間測定について述べる。装置内の滞留時間(別称;横型連続攪拌装置内での加熱時間ないし反応時間)は、装置の有効容積(横方向に配置された攪拌軸を有する場合は、攪拌盤最上面を頂点として占有される容積(参照;図1)。本発明の内容積)、吸水性樹脂粒子の供給量、傾斜角度、攪拌軸回転数、かき上げ羽根の形状、吸水性樹脂粒子の嵩比重、表面処理剤の種類、横型連続攪拌装置の排出口に設置される排出堰の高さなど、種々の因子によって支配される。これらの因子は滞留時間のみならず、攪拌動力指数にも大きな影響を及ぼす。平均滞留時間の測定方法は、上記諸因子を固定した条件で実際に運転を行い、装置を停止して装置内に残留する吸水性樹脂粒子の質量を測定する。あるいは、装置投入口に特定が容易な物質(例えば硫黄を含む化合物)をトレーサー物質として非定常に導入し、排出口でその濃度変化を追跡して滞留時間分布関数を求め、滞留時間分布関数から平均滞留時間を求めることも出来る。例えばトレーサー物質として、水溶性硫酸塩などを用いることが出来る。また、濃度の分析方法としては、部分中和されたポリアクリル酸吸水性樹脂の場合、EPMA、XMA等により、硫黄と1価のカチオン(例えばナトリウム)の特性X線の強度比を求めて、濃度変化を追跡する方法などがある。詳しい滞留時間分布関数、平均滞留時間の求め方については例えば、日刊工業新聞社刊、久保田浩史著「反応工学概論」に詳しく記載されている。

[0088] (表面粗さ)

上記横型連続攪拌装置内部は平滑であることが好ましく、その表面粗さ(

Rz) を 800 nm 以下に制御する。この表面粗さ (Rz) は 500 nm 以下が好ましく、300 nm 以下がより好ましく、200 nm 以下がさらに好ましく、185 nm 以下が特に好ましく、170 nm 以下が最も好ましい。横型連続攪拌装置内部の表面粗さ (Rz) が上記範囲を満たさない場合、吸水性樹脂粒子との摩擦抵抗が大きくなるため、攪拌動力指数が過大となり、物性が低下するおそれがある。

[0089] なお、表面粗さ (Rz) は、表面凹凸の最大高さ (nm) の最大値を意味し、JIS B0601-2001 で規定される。表面粗さ (Rz) の下限は 0 nm であるが、10 nm 程度でも大きな差はなく、20 nm 程度で十分である。

[0090] 上記の観点から、横型連続攪拌装置の材質は、ステンレス鋼とされるのが好ましく、鏡面仕上げとされているのがより好ましい。この鏡面仕上げにより、吸水性樹脂粉体が受けるダメージが抑制される。上記装置に使用されるステンレス鋼としては、SUS304、SUS316、SUS316L 等が挙げられる。

[0091] 上記の表面粗さ (Rz) 以外の表面粗さ (Ra) についても、JIS B0601-2001 で規定されるが、その好ましい値も表面粗さ (Rz) と同じである。表面粗さ (Ra) は、250 nm 以下が好ましく、200 nm 以下がより好ましい。これらの表面粗さは、触針式表面粗さ測定器により JIS B0651-2001 に準拠して測定することができる。なお、これらの表面粗さは、加熱装置に限らず、その前後の装置、好ましくは冷却装置、輸送配管 (特に空気輸送配管) や、ホッパーにも適用することができ、表面架橋による物性向上の効果がより高くなる。

[0092] (回転軸および攪拌盤)

回転軸は 1 軸ないし複数、好ましくは 2 軸 ~ 10 軸、特に 2 軸である。また、攪拌盤 (例えば、図 2) ないし攪拌羽根は、装置のサイズ (容量) によって適宜決定されるが、1 軸あたり 2 ~ 100 枚、さらには 5 ~ 50 枚の範囲である。

[0093] (周期的遮蔽)

表面架橋の物性安定や向上の面から、吸水性樹脂と表面処理剤溶液とが混合された後、攪拌装置へと導入される際に、横型の連続高速攪拌型混合機と横型攪拌装置内とを、周期的に遮蔽することが好ましい。周期的遮蔽の間隔は、0.001～5分が好ましく、0.005～1分がより好ましく、0.01～0.1分がさらに好ましく、0.01～0.05分が特に好ましい。周期的に遮蔽することにより、吸水性樹脂の、下流の連続装置への導入（混合機から加熱装置への導入、加熱装置から冷却装置への導入）を、周期的、すなわち間欠的（On-off）に行うことができる。表面架橋工程で周期的遮蔽を行わない場合、得られる吸水性樹脂の物性が低下することがある。遮蔽率（吸水性樹脂が下流の連続装置へ遮蔽される時間の割合）としては、物性の安定化（標準偏差）の面から好ましくは1～80%、より好ましくは2～40%、さらに好ましくは5～30%、特に好ましくは5～20%、最も好ましくは5～10%の範囲である。周期的遮蔽を行っても、前記範囲（例えば1t/hr以上）の吸水性樹脂を次の装置へフィードできればよい。例えば、ロータリーバルブの場合、遮蔽間隔は回転数（rpm）の逆数（分）で定義され、遮蔽率は高速連続混合機から供給される混合物（湿潤粉体；吸水性樹脂と表面架橋剤溶液の混合物）を排出するのに必要なロータリーバルブの1分間当たりの理論回転数（rpm）（ロータリーバルブ1回転当たりの容積と排出される混合物の質量流量、嵩比重から求められる体積流量から得られる理論回転数）を実際のロータリーバルブの回転数（rpm）で割った値に100を乗じた値で定義される。なお、遮蔽率は、具体的には、混合機から単位時間当たりに排出される湿潤粉体（吸水性樹脂と表面架橋剤の混合物）を排出するのに必要なロータリーバルブの1分間当たりの回転数（rpm）を実際のロータリーバルブの回転数で割った値で規定できる。例えば、本実施例の場合で計算すると、 $1500 \times (1 + 3.5 / 100) / 0.47 / 1000 / 0.02 / 60 / 25 \times 100 = 11.0\%$ となる。

[0094] 周期的遮蔽による吸水性樹脂の滞留量は、処理量の0～2質量%、さらに

は0を超えて1質量%とすることが好ましい。ロータリーバルブの1回転当たりの容積は適宜決定されるが、 $0.1 \sim 0.001$ [m^3 / rev (1回転)] が好ましく、 $0.2 \sim 0.002$ [m^3 / rev] がより好ましく、 $0.1 \sim 0.01$ [m^3 / rev] がさらに好ましい。周期的遮蔽を行う場合は、あるいはしない場合であっても、連続装置間（混合機、加熱装置、必要により冷却装置）を連結する際に、上流の装置の出口と下流の装置の入口との距離を10m以下とすることが好ましい。この距離は5m以下がより好ましく、3m以下がさらに好ましく、2m以下が特に好ましい。連結する際は、装置を上下に連結すればよく、すなわち、上流の装置の下側に下流の装置を連結する。そして上流の装置と下流の装置の間に、吸水性樹脂粒子の遮蔽装置を設ければよい。上記距離の下限は、装置の大きさや下記の遮蔽装置が収容できる範囲で、適宜決定される。距離が大きい場合、また、上記装置を上下に連結しない場合、得られる吸水性樹脂の物性が低下することがある。なお、上下に連結する場合、混合機、加熱装置、必要により冷却装置の順序で上下に連結すればよい。冷却装置の連結は、加熱装置の上でも横でも構わない。

[0095] 連続装置間の連結部に、周期的遮蔽装置として、ゲート、バルブ、ダンパ、ロータリーフィーダ、テーブルフィーダなどを設けることで、周期的遮蔽を行える。用いられるゲートとしては、スライドゲート、ローラーゲート、テンターゲート (Tainter gate)、ラジアルゲート、フラップゲート (起伏ゲート) ローリングゲート、ラバーゲートなどが挙げられる。また、用いられるバルブとしては、ハウエルバンガーバルブ [Howell-Bunger (fixed cone dispersion) valve] (固定コーンバルブ)、ホロージェットバルブ [Hollow jet valve] (可動コーンバルブ)、ジェットフローバルブ、バタフライバルブ、ゲートバルブ (仕切弁)、オリフィスバルブ、ロータリーバルブ [Rotary valve] (円筒を回転させることにより開閉を行うバルブ)、ジョンソンバルブ (円錐状の弁体を前後させることにより開閉を行う

バルブ)が挙げられる。これら遮蔽装置を混合機の出口と加熱装置(例えば図1)の入口を連結させて、混合機出口、加熱装置の入口ないしその中間部に設置すればよい。また、好ましくは加熱装置(例えば図1)の出口と冷却装置(例えば図3)の間にも同様に周期的遮蔽がなされる。これら遮蔽装置の中でもバルブ、特にロータリーバルブを介して、装置間が遮蔽および連結されてなることが好ましい。バルブの大きさ(直径を指す。ただし、断面が円以外の形状である場合には、同面積の円の直径に換算する。)は適宜選択でき、例えば、直径1~100cmが好ましく、直径10~50cmがより好ましい。

[0096] これらの遮蔽装置は、1回当たりの吸水性樹脂の供給量で規定される最大処理量(kg/hr;遮蔽装置が単位時間当たりには通過させることのできる物質の最大量)の100%未満で運転する。運転条件は、5~95%が好ましく、10~90%がより好ましく、20~80%がさらに好ましい。遮蔽装置の運転条件が上記範囲から外れる場合、得られる吸水性樹脂の物性が低下したり、性能が不安定になったりする。ロータリーバルブなどの回転式遮蔽装置を用いる場合、その回転数は適宜決定されるが、例えば、1~500rpm(回/分)が好ましい。回転数は、5~200rpmがより好ましく、10~100rpmがさらに好ましく、20~100rpmが特に好ましい。遮蔽装置の最大処理能力は適宜決定されるが、例えば、0.01~20t/hrが好ましく、0.1~5t/hrがより好ましい。

[0097] (b) 加熱装置の運転条件

表面処理剤が攪拌型混合機(例えば、図4、図5)に添加されて、吸水性樹脂と表面処理剤溶液とが混合された後は、加熱表面架橋処理を行う。加熱処理に必要な装置は好ましくは上記横型連続攪拌装置(例えば、図1)である。吸水性樹脂は加熱処理され、必要により第2の加熱処理を行った後、冷却処理される。加熱温度(ジャケットなどの伝熱面温度)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時間の範囲である。加熱処理は、通常の乾

燥機又は加熱炉で行うこともできる。本発明では、従来着色が激しかった高温加熱や空気（熱風）での乾燥でも、高度に白色の吸水性樹脂を提供することができる。

[0098] （充填率）

横型連続攪拌装置では、吸水性樹脂の充填率（容積比）は50～90%となるように連続供給されることが好ましい。充填率は、55～85%がより好ましく、60～80%がさらに好ましい。充填率が上記範囲を満たさない場合、攪拌動力指数が制御し難く、得られる吸水性樹脂の物性が低下することがある。充填率100%の位置は、先に述べたように、回転軸の攪拌盤の頂点部である。

[0099] 横型連続攪拌装置での吸水性樹脂は、その質量面積比が $100\text{ kg/m}^2/\text{hr}$ 以下となるように連続供給されることが好ましい。90 $\text{ kg/m}^2/\text{hr}$ 以下がより好ましく、50～70 $\text{ kg/m}^2/\text{hr}$ がさらに好ましい。質量面積比が上記範囲を満たさない場合、攪拌動力指数が制御し難く、得られる吸水性樹脂の物性が低下することがある。

[0100] ここで、質量面積比は以下の式で定義される。

（質量面積比）＝（吸水性樹脂の単位時間あたりの質量流量）／（装置の伝熱面積）

[0101] 装置トラフのジャケット面が保温のみの場合、質量面積比は以下のように規定される。

[0102] （質量面積比）＝（吸水性樹脂の単位時間あたりの質量流量）／（装置の攪拌軸および攪拌盤の伝熱面積）で規定される。

[0103] （回転数と反応時間）

本発明によれば、横型連続攪拌装置の攪拌速度を2～40rpmとすることで均一な加熱混合ができる。2rpmを下回ると、攪拌が不十分となり、一方、40rpmよりも速いと微粉が発生しやすくなる場合がある。より好ましい攪拌速度は5～30rpmである。また、装置内の滞留時間は、例えば10～180分、好ましくは20～120分である。10分未満では架橋

反応が不十分となり易い。一方、180分を超えると吸水性能が低下することがある。

[0104] (減圧)

本発明では、横型連続攪拌装置内を微減圧とすることが好ましい。「減圧状態」とは、大気圧よりも気圧が低い状態を意味する。また「大気圧に対する減圧度」とは、大気圧との圧力差を意味し、気圧が大気圧よりも低い場合に正（プラス）の値として表現される。例えば、大気圧が標準大気圧（101.3 kPa）である場合、「減圧度が10 kPa」とは、気圧が91.3 kPaであることを意味する。本願において、「大気圧に対する減圧度」は、単に「減圧度」とも称される。減圧にしない場合、混合機の吸気口から吸水性樹脂粉末がこぼれ出てしまうことがあり好ましくない。微減圧とすることで、吸水性樹脂からダスト（吸水性樹脂の超微粒子や必要により使用する無機微粒子）が除去でき、ダスト低減の観点からも好ましい。

[0105] 減圧に起因する上記効果を高める観点から、減圧度の下限値は、0 kPaを超えるのが好ましく、0.01 kPa以上がより好ましく、0.05 kPa以上がさらに好ましい。過度の減圧は、ダストのみならず必要な吸水性樹脂粉末までも装置外に除去してしまうので収率低下を招くおそれがある。また、系内における粉の吊り上がりを抑制する観点、及び排気装置に対する過度のコストを抑制する観点から、減圧度は、10 kPa以下が好ましく、8 kPa以下がより好ましく、5 kPa以下がさらに好ましく、2 kPa以下が特に好ましい。減圧度の好ましい数値範囲は、上記下限値と上記上限値との間で任意に選択できる。

[0106] (雰囲気)

上記横型連続攪拌装置内の雰囲気は空気でもよく、着色防止や燃焼防止のために、窒素などの不活性ガスでもよく、水蒸気が適宜追加されてもよい。また、温度や露点は適宜決定されるが、雰囲気温度（装置の上部空間のガス温度で規定）は30～200℃が好ましく、50～150℃がより好ましい。露点は0～100℃が好ましく、10～80℃がより好ましい。

[0107] (5-3) 冷却工程

(a) 冷却温度

本発明においては、本発明の目的を達成するため、表面架橋後の加熱装置から取り出した吸水性樹脂を、好ましくは1分以内、さらに好ましくは30秒以内に冷却することが好ましい。従って、加熱装置と冷却装置は実質的に連結されていることが好ましい。また、物性面および生産性から、冷却開始時の吸水性樹脂の温度（材料温度で規定）は150～250℃であることが好ましく、冷却後の温度は40～100℃であることが好ましい。冷却後の温度は、50～90℃であることがより好ましく、50～80℃がさらに好ましい。

[0108] 本発明では、好ましくは冷却工程で、表面架橋前の吸水性樹脂の上記温度と重複ないし一致する温度範囲とされるが、その際に冷却装置の内面積を特定範囲に制御することを特徴とする。

[0109] (b) 冷却装置

冷却に用いる装置としては、冷媒を用いて冷却装置内の温度、もしくは、吸水性樹脂粉末の温度をコントロールできる装置であれば特に限定はない。例えば、溝型混合冷却装置、ロータリー冷却装置、ディスク冷却装置、流動床冷却装置、パドル型冷却装置、振動流動冷却装置、気流併用パドル冷却装置等を挙げることができる。

[0110] 攪拌冷却に用いられる回転軸を有する攪拌装置としては、気流を通気させ且つ冷却装置能を有する混合機が広く冷却装置として使用され、その気流の方向は上下、左右など目的を達する限り特に問わない。

[0111] 具体的には、冷却装置として、回転軸が水平で且つ容器自体も回転するタイプ（水平円筒型、傾斜円筒型、V型、2重円錐型、正立方体形、S字形、連続V型の各種混合機）、または、回転軸が水平で容器自体は固定のタイプ（リボン型、スクリュウ型、円錐スクリュウ型、溝型攪拌型、高速流動形、回転円盤型、マラー型、パドル型、ロータリー型、ディスク型の各種混合機）であって、冷媒を使用して冷却装置の温度をコントロールできる装置や、

振動と気流を併用して吸水性樹脂粉末を流動させながら冷却する装置、例えば玉川マシナリー(株)製連続式振動乾燥・冷却装置や(株)ダルトン製振動乾燥機・冷却装置、月島機械(株)製振動式流動床乾燥・冷却装置等に、冷却管などの伝熱管に冷媒を使用して冷却装置の温度をコントロールできるようにした装置などが挙げられる。好ましくは、吸水性樹脂粒子を攪拌させる回転攪拌翼を備え、かつ気流を通気させることのできる容器固定型冷却装置であり、冷媒を用いながら使用することが好ましい。このような冷却装置は、連続またはバッチ方式、好ましくは連続で使用される。ここで、冷却装置の入口(上記加熱装置の出口と連結)、さらには冷却装置の出口にも上記周期的遮蔽がなされることが好ましい。

[0112] これらの冷却装置の中でも、物性向上および安定化の面から、横型連続攪拌装置が好ましい。中でも特に下記の(c)攪拌動力指数を示す(横型)連続攪拌装置が好適に使用できる。

すなわち、本発明では上記冷却装置および/または加熱装置が、吸水性樹脂の投入口と排出口、および、複数の攪拌盤を備えた1本以上の回転軸からなる攪拌手段と加熱手段とを有する横型連続攪拌装置であることが好ましく、その際、前記加熱装置に記載の好ましい攪拌動力指数、傾斜角(横型連続攪拌装置が $0.1 \sim 10^\circ$ 、 $0.5 \sim 5^\circ$ がより好ましく、 $1 \sim 4^\circ$ がさらに好ましい)や縦横比($1.5 \sim 10$ がより好ましく、 $2 \sim 5$ がさらに好ましい)、かき上げ羽根、平均滞留時間、回転軸および攪拌盤などの好適条件は、上記内面積比ないし内容積比を維持する範囲において、そのまま冷却装置にも好ましく適用できる。

[0113] (c) 攪拌動力指数

本発明では、冷却装置として、好ましくは、連続加熱装置と同様、吸水性樹脂の投入口と排出口、および、複数の攪拌盤を備えた1本以上の回転軸からなる攪拌手段と加熱手段とを有する横型連続攪拌装置が用いられる。なお、加熱手段には、高温の吸水性樹脂を冷却するための加熱手段が含まれる。冷却工程は、好ましくは連結された前記横型連続攪拌装置内(例えば、図3

)で行う。

[0114] また、好ましくはその際の攪拌動力指数を $3 \sim 15 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ として冷却を行う。ここで、攪拌動力指数は次式で定義される。

(攪拌動力指数) = ((冷却時の装置の消費電力) - (空運転時の消費電力)) × 平均滞留時間 / (時間当たりの処理量 × 平均滞留時間)

特定の装置とその特定パラメーター (攪拌動力指数) によって、大スケール (特に $1 \text{ t} / \text{hr}$ 以上) へのスケールアップ時にも高物性の吸水性樹脂が連続的に安定的に得られる。攪拌動力指数は、冷却時の消費電力と空運転時の消費電力とから容易に求められる。攪拌動力指数が $15 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ を超えると物性 (特に通液性) が低下し、また、 $3 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ を下回っても物性 (特に加圧下吸水倍率) が低下する。より好ましい攪拌動力指数は $4 \sim 13 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ であり、さらに好ましくは $5 \sim 11 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ であり、特に好ましくは $5 \sim 10 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ であり、最も好ましくは $5 \sim 9 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ の範囲である。

ここで前記した加熱装置 (別称; 加熱処理機、加熱機) の攪拌動力指数 ($4 \sim 13 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ 、さらに好ましくは $5 \sim 11 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ 、特に好ましくは $5 \sim 10 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$ 、最も好ましくは $5 \sim 9 \text{ W} \cdot \text{hr} / \text{kg}$) と上記冷却装置の攪拌動力指数は同じでもよく異なってもよいが、物性面から好ましくは冷却装置 (別称; 冷却機) の攪拌動力指数の方が小さいことが好ましい。上記冷却装置の攪拌動力指数は、上記加熱装置の攪拌動力指数の $0.99 \sim 0.25$ 倍、さらには $0.95 \sim 0.50$ 倍、特に $0.90 \sim 0.55$ 倍の範囲であることが好ましい。

[0115] 冷却装置の攪拌動力指数は、前記加熱装置の攪拌動力指数と同様に、吸水性樹脂の供給量および排出量の調整、吸水性樹脂の粒度やかさ比重、装置の大きさや回転数、形状、表面処理剤の組成、滞留時間などで適宜決定される。

[0116] (d) 加熱装置および冷却装置の内面積比および内容積比

上記加熱装置と冷却装置において、本発明では冷却工程での冷却装置の内

面積が表面架橋工程での加熱装置の内面積の0.25~0.95倍であることを特徴とする。すなわち、冷却装置の内面積を加熱装置の内面積よりも小さくする。ここで、内面積とは吸水性樹脂と接触する部分の面積で規定され、装置の内壁（側面）および底面からなる内面に加えて、攪拌羽根および攪拌軸を有する場合、それらとの接触面積を含めた合計面積である。攪拌羽根および攪拌軸を有する場合、装置側面（内面）は攪拌羽根および攪拌軸の最上部までの側面で規定される。なお、装置の内面の形状は、直方体に限定されず、円筒状やそれらの複合形状など各種形状が例示され、それらの側面および底面で内面積は規定できる。また内容積は有効容積（攪拌羽根までの容積）で規定できる。

[0117] 上記のように内面積比を調整できる装置としては、種々の装置が適用できるが、効果の面から、加熱装置および冷却装置の両方が上記横型連続攪拌装置であることが好ましい。その際に内面積比を上記範囲とすればよい。また、内容積比（冷却装置／加熱装置）も0.25~0.95倍、より好ましくは0.30~0.90倍、さらに好ましくは0.40~0.80倍、特に好ましくは0.50~0.75倍の範囲である。内容積比が0.95倍よりも大きいと物性（例；AAPやSFC）が低下する傾向にあり、また、0.25倍より小さいと、物性低下やその安定性低下（標準偏差の増大）、吸水性樹脂の凝集が起こる傾向にある。なお、冷却装置と加熱処理装置とで相似形の装置を用いる場合、内面積比（長さの2乗に比例）または内容積比（長さの3乗に比例）の何れかを求めれば他方は計算で求める事も可能である。

[0118] 加熱装置と冷却装置との内面積比が上記範囲から外れると、吸水性樹脂の物性、特に加圧下吸水倍率や通液性、中でも、表面架橋剤としてイオン結合性架橋剤を併用する場合の物性やSFCに代表される通液性に大きな影響を与えることが見いだされた。前記内面積比（冷却装置／加熱装置）は0.25~0.95倍とすることが好ましく、0.30~0.90倍がより好ましく、0.40~0.80倍がさらに好ましく、0.50~0.75倍が特に好ましい。内面積比が0.95倍よりも大きいと物性（例；AAPやSFC

）が低下する傾向にあり、また、0.25倍より小さいと、物性低下やその安定性低下（標準偏差の増大）、吸水性樹脂の凝集が起こる傾向にある。また、両者の内容積比（冷却装置／加熱装置）も0.25～0.95倍とすることが好ましく、0.30～0.90倍がより好ましく、0.40～0.80倍がさらに好ましく、0.50～0.75倍が特に好ましい。内容積比が0.95倍よりも大きいと物性（例；AAPやSFC）が低下する傾向にあり、また0.25倍より小さいと、物性低下やその安定性低下（標準偏差の増大）、吸水性樹脂の凝集が起こる傾向にある。

[0119] （e）攪拌冷却処理の冷媒温度条件

本発明では、冷却装置の冷媒温度が冷却装置の雰囲気ガスの露点より10℃以上高く、冷却装置から排出される吸水性樹脂粒子の排出時温度より10℃以下低いことが好ましい。

[0120] 冷却装置としては、壁面に冷媒を流したジャケットを有する装置が好ましい。伝熱冷却が可能だからである。さらに、その他の冷却方法を併用してもよい。冷媒温度としては、通常-50～90℃、好ましくは0～70℃、より好ましくは10～60℃であるが、本発明では、冷媒温度を特定の範囲にコントロールすることで、吸水性樹脂の性能低下がなく、より安定的に効率よく生産できることを見出した。

[0121] つまり、冷却装置の冷媒温度が、好ましくは冷却装置に導入される気体温度よりも高く、より好ましくは上記気体の露点より10℃以上高く、かつ、排出される吸水性樹脂粉末の排出時温度より10℃以下低い範囲に温度設定することが好ましい。好ましくは、冷却装置に導入される気体の露点より15℃以上高く、かつ、排出される吸水性樹脂粉末の排出時温度より15℃以下低い温度設定が良い。

[0122] 冷媒温度と、冷却装置に導入される気体の露点との差が10℃未満である場合は、冷却装置内で結露を生じ、装置内面に吸水性樹脂粒子の凝集物が固着したり、改質された吸水性樹脂が水を吸収するため表面架橋構造が破壊され、性能低下を引き起こすおそれがある。また、冷媒温度と、排出される吸

水性樹脂粉末の排出時温度の差が10℃未満である場合、冷却効率（伝熱効率）が悪くなり、熱による吸水性樹脂の劣化（着色、性能低下など）が生じるおそれがある。また、悪化した冷却効率を補うため、装置の容量を大きくすると、機械的ダメージにより性能低下が引き起こされることがある。また、装置のコストもかさむことになる。

[0123] 冷媒に用いるものは特に限定されないが温水が好ましい。特に入口温度で30℃以上の温水が好ましい。より好ましくは35℃以上、さらに好ましくは40℃以上、特に好ましくは45℃以上の温水である。温水の温度の上限は55℃が好ましく、50℃がより好ましい。30℃以上の温水でない場合、または、水以外の冷媒を使用する場合、吸水性樹脂の物性が低下したり、また凝集したりすることがある。

[0124] 冷媒温度を制御するため、吸水性樹脂粉末の排出温度を測定する工程、冷却処理装置に導入される気体の露点を測定する工程を行うことが好ましい。その結果を元に、冷媒温度または冷媒流量を制御すれば、冷媒温度を管理することができる。冷媒温度または流量の制御に関しては、コンピュータプログラムで管理するのが好ましい。

[0125] (f) 気体の流れ

冷却装置の空間に気流（気体の流れ）があることが好ましい。強制的な外部からの又は外部への通気がない場合、冷却後の吸水性樹脂に吸湿流動性（吸湿後の粉体流動性；Anti-Blocking性）が劣ってくるのみならず、さらに加圧下吸収倍率などの物性も安定しない。気流として、空気や不活性気体（窒素ガスなど）ないしそれらの混合物が用いられ、減圧、加圧、常圧のいずれの気流であってもよい。通常-50℃~100℃、好ましくは0~50℃、より好ましくは10~40℃の気流が冷却装置に通気されるように、冷却装置の外側に送風機構ないし減圧機構を有すればよい。尚、冷却装置によっては、回転攪拌軸（攪拌翼）を有するタイプのものもあるが、これらの回転は気流を生じせしめるものではない。本発明では、送風機構または減圧機構で、気流を通気する。気流を通気する方法としては、攪拌冷却

する場合、冷却装置の一方の吸気口を開けて、別の口から吸引（減圧）する方法、あるいは、冷却装置の一方の排気口を開けて、別の口から送風（加圧）する方法、などが挙げられるが、特に限定されない。

[0126] (5-4) その他

(a) 表面処理装置の数

攪拌動力指数や物性向上の面から、重合工程を連続ベルト重合または連続ニーダー重合で行い、かつ重合工程に対して、複数の表面処理工程が並列で行うことが好ましい。

[0127] 本発明の製造方法では、重合工程一系列に対して、物性向上および安定化から、好ましくは、表面架橋工程を二系列以上で行う。本発明で一系列とは、原料（モノマー）から重合ゲル、吸水性樹脂（微粉回収品を含む）、粒子状吸水剤と最終製品が得られるまでに、工程を経るごとに進んでいく一つの系を意味する。その系が二つに分岐する場合、「二系列」という。換言すれば、「二系列以上」とは、同一工程内で、2機以上の装置を並列に配置して、同時又は交互に、稼働させる形態を指す。

[0128] 本発明において、各工程を二系列以上とする場合、それぞれの工程について、上限は10系列程度であり、中でも、二～四系列が好ましく、二～三系列がさらに好ましく、二系列が特に好ましい。系列数を上記範囲とすることで、得られる吸水性樹脂の物性が向上する。系列（分割）数が多い場合、分割する効果が得られず、また、運転が煩雑になり、コスト的にも経済的でないという観点から、二系列、即ち、2基以上の同じ装置（特に2基の装置）を並列で同時に稼働させることが特に好ましい。

[0129] また、本発明においては、乾燥工程以降の工程で、重合ゲル又はその乾燥物である吸水性樹脂を二系列以上に分割するが、その分割量の割合は、工程毎に決定すればよく、特に制限されない。例えば、2分割する場合は、4 : 6 ~ 6 : 4 が好ましく、4.5 : 5.5 ~ 5.5 : 4.5 がより好ましく、4.8 : 5.2 ~ 5.2 : 4.8 が更に好ましく、5 : 5 が最も好ましい。三系列以上の場合であっても、n分割される最大量と最小量との比が、上記

範囲内に入ることが好ましい。なお、分割操作は、連続形式でもバッチ形式でもよく、上記分割量の割合は、所定時間での平均量で規定される。

[0130] 本発明において、表面架橋工程の系列数は特に限定されず、任意の系列数を選択することができるが、プラントの建設コスト、ランニングコスト等を考慮すると1系列または2系列、特に2系列であることが好ましい。すなわち、物性面から上記重合工程1系列に対して、表面架橋工程、好ましくはさらに粉碎工程、分級工程すべてが2系列以上（上限は前述の範囲）であることが最も好ましい。

[0131] また、1つの装置に換えて、本発明で並列に複数の装置を設置する場合、並列の装置は適宜ダウンサイズすればよい。装置の処理能力を1/2にダウンサイズしても装置の価格は半減しないが、本発明では特定の並列の装置を設置することで、得られる吸水剤の物性が向上し、スペックアウト率も低減するため、結果的にコストダウンにも繋がることを見出された。

[0132] なお、米国特許出願公開第2008/0227932号は「重合を二系列」で行い後半を一系列にする手法を開示し、前記特許文献30（米国特許出願公開第2007/149760号）では表面架橋で攪拌乾燥装置と加熱装置を「直列に連結」する技術、また、国際公開第2009/001954号ではベルト重合装置を「直列に連結」する技術をそれぞれ開示する。これに対し、本発明では重合機1基に対して重合工程終了後の特定の工程で「(実質的に同一の)装置を並列に配置」することで、従来以上の物性の向上および安定化を達成する。

[0133] (分割手法)

本発明で表面架橋を2系列以上とするには分割工程を含み、好ましくは、粒子状含水ゲルまたはその乾燥物である粒子状吸水性樹脂の分割工程、より好ましくは、粒子状吸水性樹脂の分割工程を含む。

[0134] 用いられる分割方法としては、例えば、乾燥後の粒子状吸水性樹脂に対しては下記的手法(a-1)～(a-3)が用いられる。

[0135] (a-1) 粒子状吸水性樹脂をホッパーへの貯蔵後に分割する方法。好ま

しくは、粉体への定量フィーダーが使用される。定量フィーダーとしてはサークルフィーダーやスクリーフィーダーなどが好適に使用される。

[0136] (a-2) 粒子状吸水性樹脂を空気輸送により複数のホッパーへ輸送する際に分割する方法。

[0137] (a-3) 粒子状吸水性樹脂を落下（例えば、自由落下）時に分割する方法。この際、分割には山や堰を設けた2分器、3分器などが使用される。なお、JIS試料縮分器（2分器）は、多数の小部屋に仕切られ、投入された試料が交互に2方向に振り分けられる構造を有している。

[0138] また、例えば、重合後の重合ゲルに対する分割方法としては下記（a-4）～（a-6）ないしそれらの併用の手法が用いられ、並列の乾燥工程に供給される。

[0139] (a-4) ニーダーやミートチョッパーで得られた粒子状含水ゲルを落下（例えば、自由落下）時に分割する方法。分割にはニーダーやミートチョッパー出口に、山や堰を設けた2分機、3分機などが使用される。

[0140] (a-5) 上記の粒子状含水ゲルを定量フィーダーで分割する方法。

[0141] (a-6) ベルト重合で得られたシート状ゲルを切断する方法。

[0142] これらの中では、少なくとも、乾燥後の粒子状吸水性樹脂は分割されることが好ましく、そのためには、重合ゲルまたは粒子状乾燥物が分割される。

[0143] なお、上述した形態において分割される粒子状吸水性樹脂や重合ゲルの分割比の好ましい値については、上述した通りである。

[0144] これらの中でも、定量供給性から、好ましくは手法（a-1）～（a-3）が、さらに好ましくは手法（a-1）が用いられる。

[0145] (b) ホッパー

本発明で表面架橋物性の面から、表面架橋の前後に好ましくはホッパーが使用される。より好ましくは、逆角錐台形状や逆円錐台形状、ならびに逆角錐台の最大口径部分に同形状の角柱が付加された形状や逆円錐台の最大口径部分に同形状の円柱が付加されたホッパーが使用される。またその材質は特

に限定されないが、ステンレス製が好ましく使用され、その表面粗さは好ましくは前記の範囲である。好適なホッパーやその形状はPCT/JP2009/54903号に例示され、かかるホッパーが推奨される。

[0146] (c) 表面架橋前後の吸水性樹脂輸送

表面架橋前後の吸水性樹脂の輸送方法は各種使用できるが、好ましくは、空気輸送が使用される。吸水性樹脂粒子および/または吸水性樹脂粉体の優れた物性が安定に保持されかつ閉塞現象が抑制されうるという観点から、一次空気及び必要により使用される二次空気（空気輸送中の追加空気）として、乾燥された空気を用いるのが好ましい。この空気の露点は通常 -5°C 以下であり、好ましくは -10°C 以下であり、より好ましくは -12°C 以下であり、特に好ましくは -15°C 以下である。露点の範囲はコストパフォーマンスを考え、 -100°C 以上であり、 -70°C 以上であるのが好ましく、さらには -50°C 程度で十分である。さらに、気体の温度は $10\sim 40^{\circ}\text{C}$ 、さらには $15\sim 35^{\circ}\text{C}$ 程度であることが好ましい。空気輸送時に用いる圧縮空気の露点を上記範囲内とすることで、特に、製品として包装する際、SFCの低下を抑えることができるため、好ましい。

[0147] 乾燥された気体（空気）を用いる以外に、加熱された気体（空気）が用いられてもよい。加熱方法としては、特に限定されないが、気体（空気）が熱源を用いて直接加熱されてもよいし、上記輸送部や配管が加熱されることにより、通される気体（空気）が間接的に加熱されてもよい。この加熱された気体（空気）の温度は、好ましくは 20°C 以上、より好ましくは 30°C 以上であり、 70°C 未満が好ましく、より好ましくは 50°C 未満である。

[0148] 露点を制御する方法としては、気体、好ましくは空気を適宜乾燥すればよい。具体的には、メンブレンドライヤーを使用する方法、冷却吸着式ドライヤーを使用する方法、ダイヤフラムドライヤーを使用する方法やこれらを併用する方法が挙げられる。吸着式ドライヤーを使用する場、加熱再生式でもよく、非加熱再生式でもよく、非再生式でもよい。

[0149] (6) その他の工程

上記以外に、必要により、蒸発した単量体のリサイクル工程、造粒工程、微粉除去工程、微粉リサイクル工程などを設けてもよい。さらには、経時色安定性効果やゲル劣化防止等のために、後述の添加剤を単量体ないしその重合体に使用してもよい。

[0150] 〔3〕ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂

（1）ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の物性

本発明のポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂を、衛生材料、特に紙おむつへの使用を目的とする場合、上記重合や表面架橋をもって、下記（a）～（e）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、後述の高濃度おむつでは十分な性能を発揮しないことがある。本発明の製造方法は下記の物性を達成する吸水性樹脂の製造に、より効果、特に物性の向上ないし安定化（小さい標準偏差）を発揮する。すなわち、下記目的物性の中でも、本発明の製造方法は好ましくは、吸水性樹脂の4.8 kPa加圧下での0.9質量%の塩化ナトリウム水溶液に対する吸水倍率（AAP）が20 g/g以上、0.69質量%生理食塩水流れ誘導性（SFC）が1（ $\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ ）以上、無加圧下吸水倍率（CRC）が20 g/g以上である吸水性樹脂の製造方法、さらには下記範囲である製造方法に好適に適用され、物性が向上さらには安定化する。

[0151] （a）加圧下吸水倍率（AAP）

おむつでのモレを防止するため、上記表面架橋とその後の冷却工程を達成手段の一例として、1.9 kPaの加圧下さらには4.8 kPaの加圧下での0.9質量%の塩化ナトリウム水溶液に対する吸水倍率（AAP）が、好ましくは20 g/g以上、より好ましくは22 g/g以上、さらに好ましくは24 g/g以上に制御される。AAPは高いほど好ましいが、他の物性やコストとのバランスから、AAPの上限は1.9 kPaなら40 g/g、さらには4.8 kPaなら30 g/g程度でもよい。特に記載のない場合、AAPは4.8 kPaでの値を示す。

[0152] (b) 通液性 (SFC)

おむつでのモレを防止するため、上記表面架橋とその後の冷却工程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質量%生理食塩水流れ誘導性SFC(米国特許5669894号で規定)は $1(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、好ましくは $25(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、より好ましくは $50(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、さらに好ましくは $70(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上、特に好ましくは $100(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上に制御される。

[0153] 本発明では通液性の向上、中でもSFC向上、特に $25(\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1})$ 以上へ向上させることに、より顕著に効果を発揮するため、かかる高通液性の吸水性樹脂の製法に好適に適用できる。

[0154] (c) 無加圧下吸水倍率(CRC)

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。

[0155] (d) 水可溶分量(可溶分)

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

[0156] (e) 残存モノマー

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

[0157] (2) その他添加剤

さらに、目的に応じて、酸化剤、酸化防止剤、水、多価金属化合物、シリカや金属石鹼等の水不溶性無機ないし有機粉末、消臭剤、抗菌剤、高分子ポ

リアミン、パルプや熱可塑性繊維などを吸水性樹脂中に0～3質量%、好ましくは0～1質量%添加してもよい。

[0158] (3) 用途

本発明のポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の用途は、特に限定されにないが、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に使用され得る。特に、従来、原料由来の臭気、着色等が問題になっていた高濃度オムツ（1枚のオムツに多量の吸水性樹脂を使用したもの）に使用され、特に上記吸収性物品中の吸収体上層部に使用された場合に、特に優れた性能が発揮される。

[0159] この吸収性物品中の、任意に他の吸収性材料（パルプ繊維など）を含んでもよい吸収体における吸水性樹脂の含有量（コア濃度）は、30～100質量%、好ましくは40～100質量%、より好ましくは50～100質量%、さらに好ましくは60～100質量%、特に好ましくは70～100質量%、最も好ましくは75～95質量%で本発明の効果が発揮される。例えば、本発明の吸水性樹脂を上記濃度で、特に吸収体上層部に使用した場合、高通液性（加圧下通液性）のため尿等の吸収液の拡散性に優れるので、紙オムツ等の吸収性物品が効率的な液分配を行うことができ、吸収性物品全体の吸収量を向上させることができる。また、吸収体が高度な白色状態を保つため、衛生感のある吸収性物品が提供できる。

[0160] [実施例]

以下、実施例によって本発明の効果が明らかにされるが、この実施例の記載に基づいて本発明が限定的に解釈されるべきではない。なお、以下におけるAAPやSFC等の測定方法は前述した通りである。また、下記物性（A）および（B）の測定方法については、下記に示す。なお、特に断りのない限り、粉碎工程、表面架橋工程および冷却工程は微減圧（0.28～0.31kPa）で行った。

[0161] (A) 排出された吸水性樹脂粉体の凝集物の有無

冷却装置から排出された吸水性樹脂粉体を、850 μ mのふるいで分級し

、850 μm 以上の凝集物の有無を、目視で確認、評価した。

[0162] (B) 冷却装置内の付着状態

連続運転中に冷却装置内の吸水性樹脂粒子および／またはその凝集物の付着状態を目視で評価した。

[0163] <評価結果>

◎：全く付着物なし。

○：殆ど付着せず、付着した場合でもセルフクリーニングで付着が取れる。

[0164] △：一部付着あり。

[0165] ×：付着物が多い。

[0166] [製造例1]

ポリエチレングリコールジアクリレート（エチレングリコールの付加モル数： $n=9$ ）0.05モル%（対単量体）を内部架橋剤として含む、アクリル酸部分中和ナトリウム塩水溶液（中和率：71モル%、単量体濃度：38質量%）に過硫酸ナトリウムとL-アスコルビン酸とをラインミキシングにて連続混合した。このラインミキシングにおいて、過硫酸ナトリウムの混合比率は、単量体1モル当たり0.12gとし、L-アスコルビン酸の混合比率は、単量体1モル当たり0.005gとした。水平スチールベルト重合機に連続的に供給し、連続的に静置水溶液重合（ベルト滞留時間：約30分、厚み：約25mm）し、得られた含水ゲル状架橋重合体をミートチョッパーで粒子状に解砕し、これをバンド乾燥機の多孔板上に薄く広げて載せ、160～180℃で30分間連続熱風乾燥した。乾燥機出口でブロック状の乾燥重合体を得られた。得られた乾燥重合体を1.1t/hrで3段ロールグラニューレーターに連続供給することで粉砕した。得られた約60℃の吸水性樹脂粒子を、目開き850 μm のふるい網を有する篩い分け装置で分級し、粒径が150～850 μm の粒子含有量が90質量%以上である吸水性樹脂粒子（1）（質量平均粒子径：400 μm ）を得た。

[0167] 得られた吸水性樹脂粒子（1）の無加圧下吸水倍率（CRC）は40g／

gであり、水可溶分量は11質量%であった。

[0168] さらに、得られた吸水性樹脂粒子(1)を、高速連続混合機(ホソカワミクロン社製タービュライザー/1000rpm)に1t/hrで連続供給し、さらに、吸水性樹脂粒子(1)に、1,4-ブタンジオール/プロピレングリコール/水=0.38/0.63/3.5(吸水性樹脂粒子(1)100質量部に対する質量部)からなる表面処理剤水溶液(1)を、平均粒径約200 μ mの液滴となるスプレーで噴霧し混合し、湿潤された混合物(1)を得た。

[0169] 次に、得られた混合物(1)を195 $^{\circ}$ Cで50分間、パドル型低速攪拌型間接加熱乾燥機(パドルドライヤー)により連続的に加熱処理することで、残存多価アルコールを数千ppm含む吸水剤粉末(表面架橋された吸水性樹脂粉末)を得た。

[0170] なお、本製造例1は、上記特許文献41(米国特許第7378453号)の製造例1Aに記載された方法に準じて実施した。

[0171] [比較例1]

製造例1のパドルドライヤー(奈良機械(株)製)による加熱処理に引き続き、さらに直列に接続された同一形式のパドルドライヤーに40 $^{\circ}$ Cの冷媒(冷水)を流した。冷却装置の上部空間にわずかに吸引気流を通して内部を100mmH₂Oの減圧としながら、冷却装置(ジャケットは40 $^{\circ}$ C)により吸水剤粉末の冷却を行った。冷却後に850 μ mのふるいで分級した結果、得られた吸水性樹脂粉末の吸湿時の流動性は優れ、物性も時間ごとに安定し、さらに微粉(100 μ m以下)も実質なく、また、製造時の凝集も見られなかった。CRC, AAP, SFCの評価結果を表1に示す。なお、冷却時に気流によって吸水性樹脂微粒子の一部を除去した。

[0172] なお、本比較例1は、上記特許文献41(米国特許第7378453号)の実施例1Aに記載された方法に準じて実施した。ただし、上記特許文献に開示のない導入気体の露点は、17 $^{\circ}$ Cに調整した。

[0173] [実施例1]

比較例 1 において、冷却装置として、加熱装置（パドルドライヤー）とほぼ相似形で、その内面積が加熱装置の 0.7 倍のパドルドライヤーを用いた以外は、同様の操作を行った。結果を表 1 に示す。

[0174] 〔比較例 2〕

比較例 1 において、冷却装置として、加熱装置（パドルドライヤー）とほぼ相似形で、その内面積が加熱装置の 0.2 倍のパドルドライヤーを用いた以外は、結果を表 1 に示す。

[0175] 〔比較例 3〕

上記製造例 1 で得られた吸水性樹脂粒子（1）を 3.6 kg/hr で連続的に高速混合機に供給し、吸水性樹脂粒子 100 質量部に対して、1,4-ブタンジオール/プロピレングリコール/水 = 0.32/0.5/2.73 質量部からなる水性液（表面処理剤と称す）を高速混合機中で噴霧添加した。さらに表面処理剤が噴霧添加された湿潤混合物を、平均滞留時間が約 40 分になるように出口堰高さを調整した、総内容積 4.6 L のパドル型低速攪拌型間接加熱乾燥機（（株）栗本鐵工所製 CD ドライヤー CD-80 型、以下、加熱装置と称す）に連続的に供給した。熱媒温度は 212°C であった。

[0176] 加熱して表面架橋された吸水剤粉末を、さらに平均滞留時間が約 30 分になるように出口堰高さが調整され、直列に設置された上記と同じ CD ドライヤー CD-80 型に連続的に供給して、攪拌冷却した。冷却装置の全長に対して、出口側からみて 1/3 長の位置（場）の温度を測定したところ、65°C であったので、その位置の頭上から、スプレーイング システムス ジャパン社製 2 流体ノズル（エアーアトマイジングノズル SUF1 フラットパターン）を用い、水供給量 0.6 g/分、空気圧力 0.02 MPa の条件で、水を噴霧添加した。水を噴霧添加された吸水性樹脂は装置内で塊状物（ダマ）等を発生せず、さらさらな状態で出口から排出された。

[0177] 〔実施例 2〕

比較例 3 において、冷却装置（CD ドライヤー）の内面積を、加熱装置（CD ドライヤー）の 0.7 倍（ほぼ相似形に近い状態で縮小したもの）に変

更した以外は、同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。

[0178] 〔比較例 4〕

比較例 3 において、冷却装置（CD ドライヤー）の内面積を、加熱装置（CD ドライヤー）の 0.2 倍（ほぼ相似形に近い状態で縮小したもの）に変更した以外は、同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。

[0179] 〔比較例 5〕

実施例 1 において、0.6 g/分（対吸水性樹脂粒子（1）で 1 質量％）で噴霧添加する水を硫酸アルミニウム 16 水和物の 50% 水溶液に変更することで、共有結合性架橋剤およびイオン結合性架橋剤（硫酸アルミニウム）で架橋された吸水性樹脂を得た。ここで、表 2 にあるように、イオン結合性架橋剤は通液性の向上に寄与すると推定される。

[0180] 〔実施例 3〕

比較例 5 において、冷却装置（パドルドライヤー）の内面積を、加熱装置（パドルドライヤー）の 0.7 倍（ほぼ相似形に近い状態で縮小したもの）に変更した以外は、同様の操作を行った。結果を表 2 に示す。

[0181] 〔実施例 4〕

実施例 1 において、周期的遮蔽装置（ロータリーバルブ）を冷却装置（パドルドライヤー）の出入口に設置した。結果を表 1 に示す。なお、ロータリーバルブの 1 回転当たりの容積は 0.02 [m³/lev (1 回転)]、回転数 25 rpm であった。遮蔽間隔は 0.04 分（回転数の逆数で定義、25 rpm のため、1/25 = 0.04 分）であった。

[0182] 〔実施例 5〕

実施例 2 において、実施例 4 と同様の周期的遮蔽装置（ロータリーバルブ）を冷却装置の出入口に設置した。結果を表 2 に示す。

[0183] 〔実施例 6〕

実施例 1 において、表面架橋を並列 2 系列（500 kg/hr × 2 系列）とする以外は同様に行った。結果を表 1 に示す。

[0184]

[表1]

		比較例 1 (注 1)	実施例 1	比較例 2	実施例 4	実施例 6
加熱装置		バドルトライヤー	バドルトライヤー	バドルトライヤー	バドルトライヤー	バドルトライヤー
Feed量	[kg/hr]	1000	1000	1000	1000	500×2
ローター・ハルフ		なし	なし	なし	有	なし
添加剤		なし	なし	なし	なし	なし
冷却装置		バドルトライヤー	バドルトライヤー	バドルトライヤー	バドルトライヤー	バドルトライヤー
内面積比		1	0.7	0.2	0.7	0.7
露点	[°C]	17	17	17	17	17
冷媒温度	[°C]	40	40	40	40	40
吸水性樹脂粉体						
CRC	[g/g]	30.0	30.1	29.0	30.3	30.1
AAP	[g/g]	25.0	25.5	24.6	25.6	25.5
SFC	$[\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$	20	25	24	27	26
標準偏差						
CRC					0.27	
AAP					0.21	
SFC					0.51	

注1) 特許文献41の実施例1Aに相当(ただし開示のない露点は17°Cに設定)

[0185] [表2]

		比較例 3 (注 2)	実施例 2	比較例 4	実施例 5	比較例 5	実施例 3
加熱装置		CDトライヤー	CDトライヤー	CDトライヤー	CDトライヤー	CDトライヤー	CDトライヤー
Feed量	[kg/hr]	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
ローター・ハルフ		なし	なし	なし	有	なし	なし
添加剤		水 1質量%	水 1質量%	水 1質量%	水 1質量%	硫酸Al 水溶液	硫酸Al 水溶液
冷却装置		CDトライヤー	CDトライヤー	CDトライヤー	CDトライヤー	CDトライヤー	CDトライヤー
内面積比		1	0.7	0.2	0.7	1	0.7
露点	[°C]	17	17	17	17	17	17
冷媒温度	[°C]	40	40	40	40	40	40
吸水性樹脂粉体							
CRC	[g/g]	28.0	28.0	27.0	28.2	27.5	27.6
AAP	[g/g]	25.0	25.5	24.4	25.6	24.1	24.5
SFC	$[\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$	25	30	30	32	42	53
標準偏差							
CRC					0.58		
AAP					0.62		
SFC					1.73		

注2) 特許文献41の実施例1に相当(ただし開示のない露点は17°Cに設定)

[0186] [実施例 7]

実施例 1 において、導入する空気の露点を 40°C に調整した。吸水性樹脂の一部に凝集が見られ、内部の一部に付着が見られた。実施例 1 の露点（好ましくは冷媒温度と 10°C 以上の差）が好適であったことが分かる。

[0187] 〔実施例 8〕

実施例 1 において、冷媒を 10°C に調整した。吸水性樹脂の一部に凝集が見られ、内部の一部に付着が見られた。実施例 1 の冷媒温度（好ましくは 30°C 以上の温水）が好適であったことが分かる。

[0188] 〔実施例 9〕

実施例 2 で得られた吸水性樹脂粉体を、内面の表面粗さ（ R_z ）200 nm の配管内に圧縮空気（露点 -15°C、温度 35°C）を通すことで、該吸水性樹脂粉体を空気輸送して包装した。該空気輸送後の SFC は 29.5 であり、SFC 低下率は 1.7% であった。

[0189] 〔実施例 10〕

露点 20°C の圧縮空気を使用した以外は、実施例 9 と同様の空気輸送を行った。該空気輸送後の SFC は 28.5 であり、SFC 低下率は 5.0% であった。

[0190] （まとめ）

表 1、2 にあるように、冷却装置の容量（内面積）を制御することで、加圧下吸水倍率や通液性、特に通液性が向上する。また、周期的遮蔽装置の併用や、表面架橋や冷却の並列（分割）、冷却装置へ導入する気体の露点の制御で、物性が向上し、かつ安定化する。

[0191] また、実施例 9 および実施例 10 の結果から、特定露点の圧縮空気を用いた空気輸送が好ましいことが分かる。

[0192] 〔製造例 2〕

重合工程（ベルト上での静置重合）、ゲル細粒化工程（解砕工程）、乾燥工程、粉碎工程、分級工程及び各工程間の輸送工程の各装置が接続され、各工程を連続して行うことができるポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の連続製造装置を用いた。この連続製造装置の生産能力は、1 時間あたり約 150

0 kg である。この連続製造装置を用いて、吸水性樹脂粒子を連続製造した。

まず、単量体水溶液（2）として、75モル%が中和されたアクリル酸部分ナトリウム塩の水溶液を調製した。この単量体水溶液（2）は、内部架橋剤としてのポリエチレングリコールジアクリレート（平均n数9）を単量体の全モル数に対して0.055モル%含んでいた。上記単量体水溶液（2）において、上記単量体（上記アクリル酸部分ナトリウム塩）の濃度は、40質量%であった。得られた単量体水溶液（2）を定量ポンプでベルト上へ連続フィードした。フィードに用いた配管の途中で窒素ガスを連続的に配管内に吹き込み、単量体水溶液（2）における溶存酸素濃度を0.5mg/L以下にした。なお、上記「平均n数」とは、ポリエチレングリコール鎖中のメチレン鎖重合度の平均数を意味する。

次に、単量体水溶液（2）に、過硫酸ナトリウム0.10g/モルとL-アスコルビン酸0.005g/モルとをラインミキシングにて連続混合した。このラインミキシングにおいて、過硫酸ナトリウムの混合比率は、単量体1モル当たり0.12gとし、L-アスコルビン酸の混合比率は、単量体1モル当たり0.005gとした。このラインミキシングにより得られた連続混合物を、両端に堰を有する平面スチールベルトに厚み約30mmで供給して、連続的に30分間静置水溶液重合を行い、含水ゲル状架橋重合体（2）を得た。この含水ゲル状架橋重合体（2）を孔径7mmのミートチョッパーで約2mmに細粒化し、これを連続通風バンド乾燥機の移動する多孔板上に厚みが50mmとなるように広げて載せ、185℃で30分間乾燥し、乾燥重合体を得た。ここで重合機出口から乾燥機入口までの時間は1分以内であった。当該乾燥重合体の全量を3段ロールミルに連続供給することで粉碎した。この3段ロールミルのロールギャップは、上から順に、1.0mm/0.55mm/0.42mmであった。この粉碎の後、目開き850 μ mおよび150 μ mの金属篩網を有する篩い分け装置で分級して、150~850 μ mの粒子が約98質量%の吸水性樹脂粒子（2）を得た。この吸水性樹脂

粒子（２）のCRCは35 g/gであり、嵩比重は0.6 g/cm³であった。

[0193] 〔実施例 11〕

製造例 2 で使用した連続製造装置から引き続いて、表面処理工程（加湿混合工程、加熱工程および冷却工程）、整粒工程および各工程間を連結する輸送工程からなる連続製造装置を用いて、吸水性樹脂粉体（11）を製造した。すなわち、製造例 2 の分級工程と、表面処理工程は、輸送工程により連結されている。

吸水性樹脂粒子（２）を分級機から空気輸送（温度 35℃、露点 -15℃）で一時貯蔵ホッパーへと空気輸送し、定量フィーダーを経て高速連続混合機（タービュライザー；1000 rpm；例えば、図 4）に 1.5 t/hr で連続供給しつつ、表面処理剤溶液（11）をスプレーで噴霧し混合した（加湿混合工程）。この表面処理剤溶液（11）は、1,4-ブタンジオール、プロピレングリコール及び純水の混合液であった。この表面処理剤溶液（11）は、吸水性樹脂粒子（２）100 質量部に対して、1,4-ブタンジオール 0.3 質量部、プロピレングリコール 0.5 質量部及び純水 2.7 質量部の割合で吸水性樹脂粒子（２）に混合され、湿潤粉体である混合物（11）とされた。

次いで、得られた混合物（11）を 1° の下向き傾斜角を有し、縦横比 2.2、パドル回転数 13 rpm、2 本の回転軸と、かき上げ羽根を有する攪拌盤とを有し、内面の表面粗さ（Rz）が 500 nm の横型連続攪拌装置（11）により表面処理を行った（加熱処理工程）。このとき、装置（11）内を、バグフィルターを備えた吸引排気装置によって吸引し、装置内を 1 kPa の減圧とした。また、上記装置（11）の入口（混合機との連結部）および出口（冷却機との連結部）にはロータリーバルブ（周期的遮蔽装置）を設置した。事前のテストによって、平均滞留時間 45 分、平均充填率 75% となる排出堰の位置を把握しておき、そのように、排出堰の位置を設定した。表面処理に用いた加熱源は、2.5 MPa の加圧蒸気であり、上記横型連

続攪拌装置（11）の排出部付近に設けられた温度計により装置内の混合物（11）温度を測定し、その温度が200℃になるように蒸気流量を制御して加熱を行った。攪拌盤と攪拌軸の総表面積は24.4m²であり、この総表面積（伝熱面積）と処理量とから計算される質量面積比は61.5kg/m²/hrであった。また、表面処理時の攪拌動力は27.8kW、空運転での攪拌動力は13.5kW、平均滞留時間45分であり、攪拌動力指数は9.5W・hr/kgであった。

次いで、加熱装置である横型連続攪拌装置（11）に対して相似形で内面積が0.80倍である小型の横型連続攪拌装置（冷却装置）を用いて40℃の温水流量を調整することで、吸水性樹脂を60℃まで強制冷却した（冷却工程）。攪拌動力指数は7.4W・hr/kgであった。

さらに、60℃で排出された吸水性樹脂を篩い分け装置で850μm通過物を分級し、850μm non品（850μm非通過物）は再度粉砕したのち、前記850μm通過物と混合することで、全量が850μm通過物である整粒された製品としての吸水性樹脂粉体（11）を得た。

得られた吸水性樹脂粉体（11）のCRCは30.7（g/g）、SFCは29.9（ $\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ ）、AAPは25.2（g/g）、嵩比重は0.68g/cm³であった。また、各物性値の標準偏差は、CRC：0.16、SFC：0.48、AAP：0.13であった。なお、これらの物性値は、運転開始後5時間を経過するまで、1時間ごとにサンプリング（5点）を行って求めた測定値の平均値である。

[0194] [比較例6]

実施例11において、相似形で内面積が0.80倍の小型の横型連続攪拌装置に代えて、加熱装置である横型連続攪拌装置（11）と同じ大きさの横型連続攪拌装置（冷却装置）を用いる以外は実施例11と同様に行った。冷却装置の内面積が加熱表面架橋工程で用いられる加熱装置の内面積の1.0倍とすることで、SFCは28.1（ $\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$ ）、AAPは24.7（g/g）に低下した。

[0195] 〔比較例 7〕

実施例 1 1 において、相似形で内面積が 0.80 倍の小型の横型連続攪拌装置に代えて、ほぼ相似形で 0.1 倍の小型の横型連続攪拌装置（冷却装置）を用いる以外は実施例 1 1 と同様に行った。冷却装置の内面積が加熱表面架橋工程で用いられる加熱装置の内面積の 0.1 倍としたため、表面架橋反応の停止が十分ではなく、吸水性樹脂の一部に凝集が見られ、さらに物性も安定しなかった。

[0196] （従来技術との対比）

上記特許文献 1～4 1 に比べて、吸水性樹脂の物性も向上し、安定化（標準偏差の低下）が行える。冷却工程の改良技術として特許文献 4 1 など知られているが、かかる装置面の改良技術は本願を示唆せず、本願の比較例に相当する。

産業上の利用可能性

[0197] 巨大スケール（例；1 t / h r 以上）の連続生産で、高物性、特に高通液性の吸水性樹脂を提供する。

符号の説明

- [0198] 1 0 駆動装置
2 0 横型ドラム
3 0 原料供給口
4 0 熱媒入口
4 0' 熱媒入口
4 5' 熱媒出口
5 0 吸水性樹脂排出口
7 0 回転軸
8 0 攪拌盤
8 0 a 攪拌盤
8 0 b 攪拌盤
8 1 キャリアーガス導入口

- 8 5 排気口
- 9 0 かきあげ羽根
- 9 0 a かきあげ羽根
- 9 0 b かきあげ羽根
- 1 0 0 攪拌装置（攪拌手段）

請求の範囲

- [請求項1] アクリル酸（塩）で単量体水溶液を調製する工程、該単量体水溶液の重合工程、重合時または重合後の含水ゲル状架橋重合体の細粒化工程、得られた粒子状の含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程、乾燥物の粉碎工程および分級する工程、分級後の加熱表面架橋工程、表面架橋後の冷却工程を含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、
- 冷却工程で用いられる冷却装置の内面積が、加熱表面架橋工程で用いられる加熱装置の内面積の0.25～0.95倍であることを特徴とする、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項2] アクリル酸（塩）で単量体水溶液を調製する工程、該単量体水溶液の重合工程、重合時または重合後の含水ゲル状架橋重合体の細粒化工程、得られた粒子状の含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程、乾燥物の粉碎工程および分級する工程、分級後の加熱表面架橋工程、表面架橋後の冷却工程を含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、
- 冷却工程で用いられる冷却装置の内容積が、加熱表面架橋工程で用いられる加熱装置の内容積の0.25～0.95倍であることを特徴とする、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項3] 上記冷却装置および／または加熱装置が、吸水性樹脂の投入口と排出口、および、複数の攪拌盤を備えた1本以上の回転軸からなる攪拌手段と加熱手段とを有する横型連続攪拌装置である、請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] 上記冷却工程での冷却装置の冷媒が、冷却装置内の気体の露点以上の温度に加熱されてなる、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 上記冷却装置の冷媒温度が、冷却装置内の気体の露点より10℃以上高く、かつ、冷却装置から排出される吸水性樹脂粒子の排出時温度

より 10℃以下低い、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項6] 上記冷却装置の冷媒が 30℃以上の温水である、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項7] 上記冷却装置が上記横型連続攪拌装置であり、かつ、該装置の攪拌動力指数が 3～11 W・hr/kg である、請求項 3～6 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項8] 上記冷却装置および上記加熱装置が上記横型連続攪拌装置であり、冷却装置の攪拌動力指数が加熱装置に比べて 0.25～0.95 倍である、請求項 2～7 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項9] 上記加熱表面架橋工程および／または冷却工程の吸水性樹脂の温度を測定する工程、冷媒温度または流量を制御する工程を含む、請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項10] 上記冷却装置および／または加熱装置の内面が、表面粗さ 800 nm 以下のステンレス鋼である、請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項11] 上記表面架橋工程前および／または冷却工程後の吸水性樹脂粒子が、露点 -5℃～-100℃で空気輸送されてなる、請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項12] 上記重合工程一列に対して、表面架橋工程が二系列以上である、請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

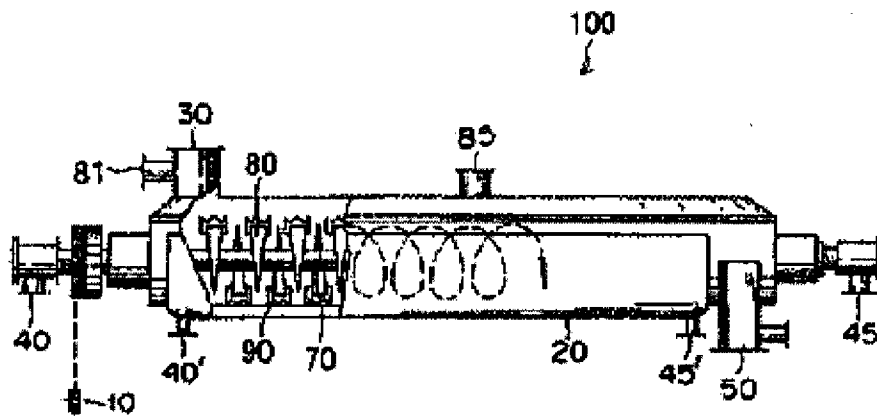
[請求項13] 上記分級工程、表面架橋工程および冷却工程が減圧である、請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項14] 上記加熱表面架橋工程で、表面架橋剤として、共有結合性架橋剤およびイオン結合性架橋剤とを併用する、請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

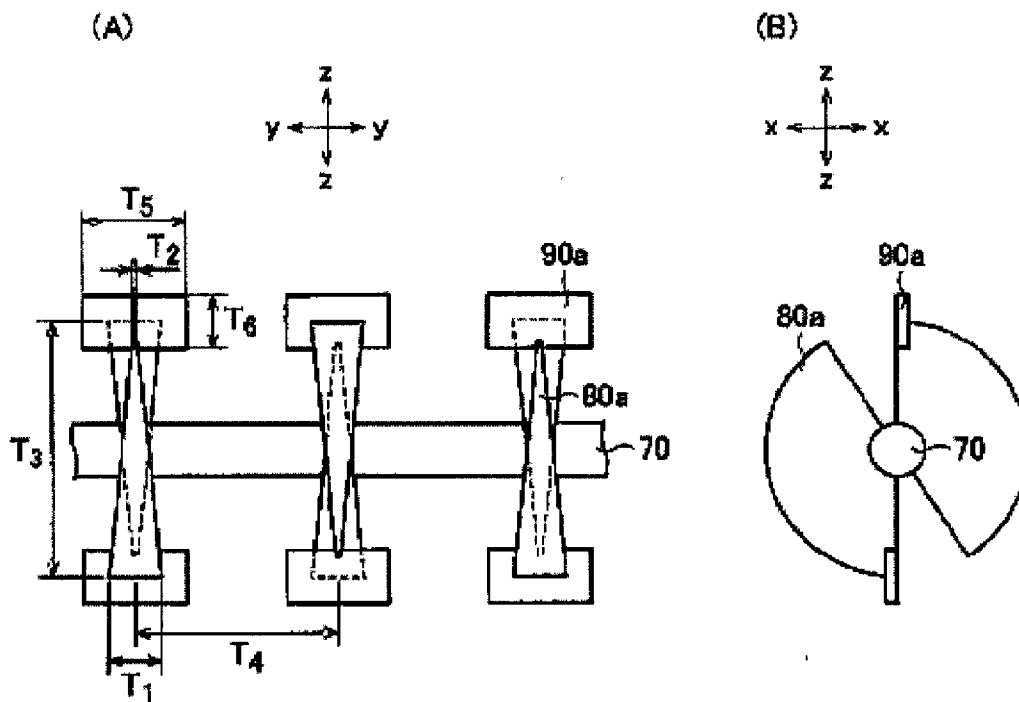
[請求項15] 上記冷却装置が、その入口が周期的遮蔽された連続冷却装置である、請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の製造方法。

[請求項16] 上記表面架橋前および冷却後の吸水性樹脂が、いずれも40～100°Cの範囲である、請求項1～15のいずれか1項に記載の製造方法。

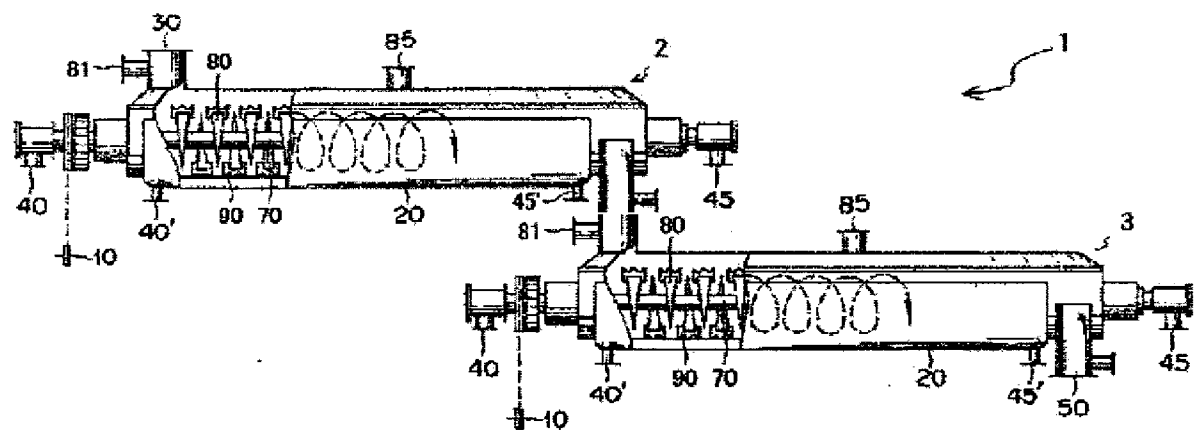
[図1]



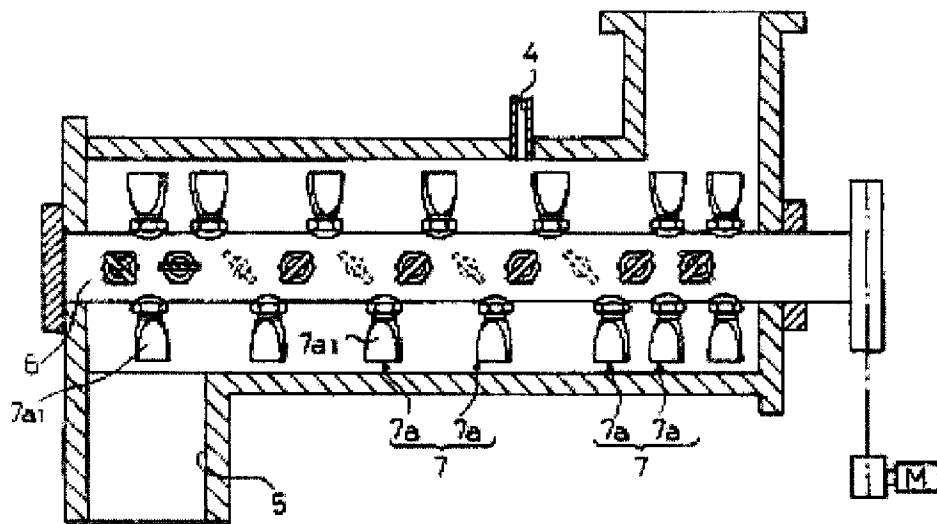
[図2]



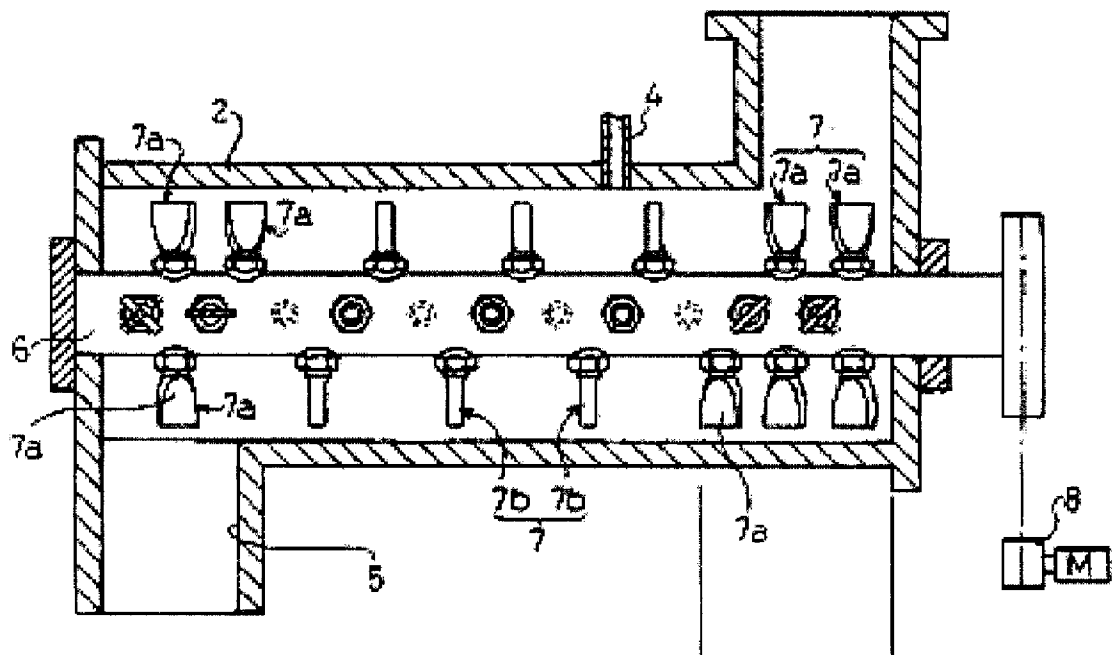
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J3/24(2006.01) i, C08J3/12(2006.01) i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J3/00-28, C08F6/00-8/50		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2010 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2010 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2010		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008-38128 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 21 February 2008 (21.02.2008), entire text & US 2007/0149760 A1 & EP 1800740 A2	1-16
A	JP 2004-300425 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 28 October 2004 (28.10.2004), entire text & US 2004/0181031 A1 & EP 1462473 A1	1-16
A	JP 2006-503949 A (Stockhausen GmbH), 02 February 2006 (02.02.2006), entire text & US 2009/0209683 A1 & EP 1572782 A & WO 2004/037900 A1	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 September, 2010 (15.09.10)		Date of mailing of the international search report 28 September, 2010 (28.09.10)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/064641

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-202199 A (Cassella AG.), 10 August 1993 (10.08.1993), entire text & US 6300423 B1 & EP 534228 A1	1-16
A	JP 5-112654 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 07 May 1993 (07.05.1993), entire text & US 5250640 A & EP 508810 A2	1-16
A	JP 3-168218 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 22 July 1991 (22.07.1991), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2-49002 A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 19 February 1990 (19.02.1990), entire text & US 5124416 A & EP 343919 A2	1-16
A	JP 54-10387 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 25 January 1979 (25.01.1979), entire text (Family: none)	1-16
A	JP 2004-345804 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 09 December 2004 (09.12.2004), entire text (Family: none)	1-16
A	WO 2008/108277 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 12 September 2008 (12.09.2008), entire text & US 2010/0072421 A & EP 2116572 A1	1-16
P,A	WO 2009/113673 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), entire text & WO 2009/113671 A1 & WO 2009/113672 A1 & WO 2009/113678 A1 & WO 2009/113679 A1	1-16
P,A	WO 2009/113679 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 17 September 2009 (17.09.2009), entire text & WO 2009/113671 A1 & WO 2009/113672 A1 & WO 2009/113673 A1 & WO 2009/113678 A1	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J3/24(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08J3/00-28, C08F6/00-8/50		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2010年 日本国実用新案登録公報 1996-2010年 日本国登録実用新案公報 1994-2010年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2008-38128 A (株式会社日本触媒) 2008.02.21, 全文 & US 2007/0149760 A1 & EP 1800740 A2	1-16
A	JP 2004-300425 A (株式会社日本触媒) 2004.10.28, 全文 & US 2004/0181031 A1 & EP 1462473 A1	1-16
A	JP 2006-503949 A (ストックハウゼン ゲーエムベーハー) 2006.02.02, 全文 & US 2009/0209683 A1 & EP 1572782 A & WO 2004/037900 A1	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15.09.2010	国際調査報告の発送日 28.09.2010	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 大久保 智之 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J 3 4 4 6

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 5-202199 A (カセラ・アクチエンゲゼルシヤフト) 1993.08.10, 全文 & US 6300423 B1 & EP 534228 A1	1-16
A	JP 5-112654 A (株式会社日本触媒) 1993.05.07, 全文 & US 5250640 A & EP 508810 A2	1-16
A	JP 3-168218 A (住友化学工業株式会社) 1991.07.22, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2-49002 A (日本触媒化学工業株式会社) 1990.02.19, 全文 & US 5124416 A & EP 343919 A2	1-16
A	JP 54-10387 A (三洋化成工業株式会社) 1979.01.25, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	JP 2004-345804 A (株式会社日本触媒) 2004.12.09, 全文 (ファミリーなし)	1-16
A	WO 2008/108277 A1 (株式会社日本触媒) 2008.09.12, 全文 & US 2010/0072421 A & EP 2116572 A1	1-16
P, A	WO 2009/113673 A1 (株式会社日本触媒) 2009.09.17, 全文 & WO 2009/113671 A1 & WO 2009/113672 A1 & WO 2009/113678 A1 & WO 2009/113679 A1	1-16
P, A	WO 2009/113679 A1 (株式会社日本触媒) 2009.09.17, 全文 & WO 2009/113671 A1 & WO 2009/113672 A1 & WO 2009/113673 A1 & WO 2009/113678 A1	1-16