(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
2009 年 9 月 17 日(17.09.2009)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2009/113679 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01)　*B01D 46/54* (2006.01)
A61F 13/49 (2006.01)　*B01J 20/26* (2006.01)
A61F 13/53 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/054914

(22) 国際出願日: 2009 年 3 月 13 日(13.03.2009)

(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 2008-064408 2008 年 3 月 13 日(13.03.2008) JP
特願 2008-088072 2008 年 3 月 28 日(28.03.2008) JP
特願 2008-115446 2008 年 4 月 25 日(25.04.2008) JP
特願 2008-115751 2008 年 4 月 25 日(25.04.2008) JP
特願 2008-187904 2008 年 7 月 18 日(18.07.2008) JP
特願 2008-238918 2008 年 9 月 18 日(18.09.2008) 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]; 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１ 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 奥田 純男(OKUDA, Sumio) [JP/JP]; 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１ 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 井上 啓司(INOUE, Keiji) [JP/JP]; 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１ 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 小西 一正(KONISHI, Kazumasa) [JP/JP]; 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１ 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 西岡 徹(NISHIOKA, Toru) [JP/JP]; 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１ 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 渡邉 雄介(WATANABE, Yusuke) [JP/JP]; 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１ 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 八田国際特許業務法人(HATTA & ASSOCIATES); 〒1020084 東京都千代田区二番町１１番地９ ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).

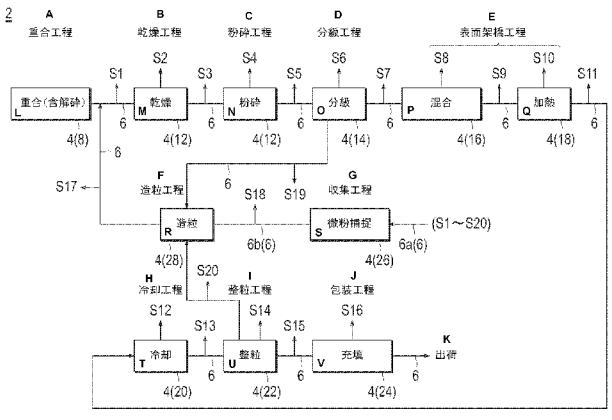
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,

[続葉有]

(54) **Title**: METHOD OF MANUFACTURING A PARTICULATE WATER-ABSORBING AGENT COMPOSED PRINCIPALLY OF A WATER-ABSORBING RESIN

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法

[図1]



A POLYMERIZATION STEP
B DRYING STEP
C PULVERIZATION STEP
D CLASSIFICATION STEP
E SURFACE CROSSLINKING STEP
F GRANULATION STEP
G COLLECTION STEP
H COOLING STEP
I PARTICLE SIZE REGULATION STEP
J PACKAGING STEP
K SHIPMENT
L POLYMERIZATION (INCLUDING CRUSHING)
M DRYING
N PULVERIZATION
O CLASSIFICATION
P MIXING
Q HEATING
R GRANULATION
S FINE POWDER TRAPPING
T COOLING
U PARTICLE SIZE REGULATION
V FILLING

(57) **Abstract**: Disclosed is a method of manufacturing a particulate water-absorbing agent in which the fine powders generated in the manufacturing process thereof can be efficiently collected without adversely affecting the working environment, and also disclosed is a particulate water-absorbing agent manufactured by this method of manufacture. The method comprises: (1) a polymerization step for obtaining a polymer gel; (2) a drying step for drying the polymer gel to obtain a particulate water-absorbing resin; (3) a classification step for sieving the particulate water-absorbing resin; (4) a surface crosslinking step for crosslinking the near surface of the particulate water-absorbing resin to obtain a particulate water-absorbing agent; (5) a packaging step for introducing the particulate water-absorbing agent into a packaging container for packaging; and (6) a transporting step for transporting the products produced in the steps described above to the other steps described above. In each of the steps of this manufacturing method, fine powders contained in a vapor principally composed of air can be collected using a trapping material.

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2009/113679 A1

RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, 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 (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, 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)）

作業環境を悪化させることなく製造過程で発生する微粉を効率よく収集しうる粒子状吸水剤の製造方法及びその製造方法で製造された粒子状吸水剤を提供する。この製造方法は、（１）重合ゲルを得る重合工程と、（２）該重合ゲルを乾燥して、粒子状吸水性樹脂を得る乾燥工程と、（３）該粒子状吸水性樹脂を篩い分ける分級工程と、（４）該粒子状吸水性樹脂の表面近傍を架橋して、粒子状吸水剤を得る表面架橋工程と、（５）該粒子状吸水剤を包装材容器に入れて包装する包装工程と、（６）上記各工程において生成した生成物を、他の上記工程に輸送する輸送工程とを含む。この製造方法では、上記いずれかの工程内の、空気を主成分とする気体に含まれる微粉が、捕集材を用いて収集されうる。

明 細 書

吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法に関するものである。詳しくは、その製造過程で発生する微粉を収集しつつ粒子状吸水剤を製造しうる粒子状吸水剤の製造方法に関する。更に詳しくは、その製造過程で発生する微粉を捕集する際に用いるフィルターの内部への微粉の貫通を抑制し、微粉を効率的に収集し、更にフィルターに付着した微粉を物理的衝撃により容易に払落すことができるメンブレンフィルターを用いた、粒子状吸水剤の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料には、体液吸収の観点から、その構成材としての吸水性樹脂が、吸水剤として幅広く利用されている。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も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。この吸水性樹脂は、シート状、繊維状、フィルム状とされても用いられうるが、一般には、粉末状（粒子状）とされて吸水剤に用いられている。かかる粉末（粒子）としては、例えば、その重量平均粒子径が200～800μm程度である粒子状吸水剤が汎用されている。粒子状吸水剤は、多くの工程を経て製造される。この工程には、重合工程、乾燥工程、粉砕工程、分級工程、表面架橋工程等が含まれうる。

[0003] 粒子状吸水剤の製造の際には、吸水性樹脂の微粉（例えば、粒径が150μm未満の微粉）の形成を伴う。微粉が、オムツ等に含まれた場合、粒子状吸水剤からなる吸収性物品を目詰まりさせて、この吸収性物品の通液性を低下させる要因となる。また、微粉は粒子状吸水剤の表面架橋効果に影響し、この微粉を含んだ粒子状吸水剤に表面架橋が施されても、通液性、加圧下吸水倍率等の諸物性が充分に向上されない場合もある。

[0004] 粒子状吸水剤の製造において発生する微粉の量は、重合工程で得られる重合ゲル中の固形分量、即ち、乾燥物あるいは乾燥粉砕物の数重量%～十数重量%、場合によっては数十重量%にも及ぶ場合がある。この微粉の廃棄は、粒子状吸水剤の収率低下に加えて微粉廃棄費用の発生を伴うので、粒子状吸水剤の生産コストの上昇を招来してしまう。微粉は物性に劣るので、この微粉を廃棄せずに他の用途に利用することは難しい。微粉に対する需要は一般に少ないので、この微粉を販売することも難しい。

[0005] 粒子状吸水剤の製造の際に発生する微粉は微粉1と微粉2(以後、「微粉」と記載する場合は、微粉1及び2の総称である)の2種類の形成を伴う。微粉1とは、粒子状吸水剤の製造過程の中で粒子状吸水剤の性能を向上させるために添加剤を添加する工程(添加工程)以後に発生する微粉を指し、微粉2とは、添加工程よりも前の製造過程で発生する微粉を指す。したがって、微粉1は、微粉2に比べて、添加剤に由来する微粉を多く含んでいる。これまで、粒子状吸水剤の製造工程の中で微粉を捕集する際に不織布などの繊維のみで作られたフィルターが頻繁に使われているが、当該フィルターを用いた場合、上記微粉1の捕集効率において改善の余地が充分にあった。そして、微粉1がフィルター内部に入り込んでしまい徐々に捕集効率が低下するという経時面での改善の余地もある。また、内部に入り込んだ微粉1が最終的にはフィルターを貫通して系外に排出され、作業環境を悪化させるなど、作業環境面においても改善の余地があった。さらに、捕集効率の回復のため、フィルターに付着した微粉を払い落とす操作、具体的には物理的(機械的)衝撃(空気のパルス波など)を加えても完全に微粉を払い落とすことは不十分でもあった。その結果、フィルターに詰まりが生じ、フィルター交換を行う必要があるため非効率である。更に、交換の際には微粉の飛散などにより作業環境が悪化することも生じうる。

[0006] そこで、微粉の少ない安価な粒子状吸水剤を得る方法として、微粉を再利用する手法、すなわち微粉リサイクル法が数多く提案されている。微粉リサイクル法としては、(I)微粉をそのまま、重合前の単量体を含んだ水溶液に混ぜて重合させる方法(特許文献1参照)、(II)微粉をそのまま、重合途中のゲルに混ぜて重合させる方法(特許文献2及び3参照)、(III)微粉をそのまま、重合で得られた重合ゲルに混ぜる方法

、(IV)微粉を水性液で造粒して得られる大きな粒子を、重合で得られた重合ゲルに混ぜる方法(特許文献4参照)などがある。これらのうち、(I)～(III)の方法では、微粉がそのまま利用される。これらの方法では、微粉を均一に混ぜることが困難であることに加え、微粉がモノマーや水などを吸収してその性能が低下する恐れがある。この観点から、複数の微粉からなる造粒粒子を利用する(IV)の方法が好ましいと考えられる。(IV)の方法においては、一般に水をバインダーとして微粉(一次粒子)同士が結合されて、大きな粒子としての造粒粒子(二次粒子)が形成される。この造粒粒子には水としての水性液が含まれているので、この造粒粒子の乾燥が必要である。また、(IV)の方法の応用として、複数の微粉からなる造粒粒子同士を更に凝集させて得られる造粒ゲル(三次粒子)を粉砕して粒子化する方法も考えられるが、該方法では造粒ゲルが多量の水を含んでしまうので、この造粒ゲルの乾燥に多大なエネルギーが消費されてしまう。このような方法は、製造コストが上昇するので、好ましい方法とは言えない。

[0007] 粒子状吸水剤の製造方法は、通常、吸水性樹脂に表面架橋剤を添加して加熱することにより、吸水性樹脂の表面近傍が架橋される工程を含む。この工程は、加熱された粒子状吸水剤を冷却する工程も含む。この冷却工程においては、減圧して生じる気流により、加熱された粒子状吸水剤を冷却しつつ、吸水性樹脂の微粉及び／又は残存している表面架橋剤の一部を除去する方法(特許文献5参照)が用いられる場合がある。この方法では、この工程よりも前の工程で発生した微粉を含んだまま、表面架橋がなされる。このため、残存する微粉を除去することができず、残存する微粉が作業環境を悪化させるという問題がある。この微粉が吸水性樹脂と表面架橋剤との混合性を悪化させるため、吸水性樹脂の表面近傍が充分に架橋されないという問題もある。更に、表面架橋剤の一部が作用して、残存する微粉の造粒がなされ、その後の工程や、吸水材の製造時(例えば、オムツ等の吸収性物品の生産時)に、造粒された微粉が解砕され、この解砕された微粉がダストとして舞い、作業環境を悪化させるという問題及び、この解砕された微粉が吸収性物品の性能(例えば、通液性)を阻害するという問題が生じることも懸念される。

[0008] また、粒子状吸水剤の高性能化に伴い、後述する無加圧下吸水倍率(CRC)、加

圧下吸水倍率（AAP）、及び食塩水流れ誘導性（SFC）といった吸水性樹脂の物性の向上が求められている。その要求に応えるために、吸水性樹脂の表面に強固な表面架橋構造を導入したり、多くの添加剤（例えば、水不溶性微粒子等）を使用したりしているが、かかる工程では、長時間のプロセスとなることが多い。このため、吸水性樹脂粒子が破壊され、微粉の副生を招いてしまう。つまり、吸水性樹脂に高物性を求めると、得られる吸水剤中の微粉が増加することになる。

先行技術文献

[0009] 特許文献1：米国特許第5342899号明細書

特許文献2：米国特許第4970267号明細書

特許文献3：米国特許第4950692号明細書

特許文献4：米国特許第6458921号明細書

特許文献5：米国特許出願公開第2004／0181031号明細書

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0010] 上記公報に記載の方法で微粉のリサイクルが図られているものの、粒子状吸水剤に含まれる微粉の除去は未だ充分ではないのが現状である。微粉の除去が不充分なので、粒子状吸水剤の、通液性、加圧下吸水倍率等の諸物性が充分に向上されえないという問題がある。

[0011] 微粉は、オムツ等の吸収性物品中に粒子状吸水剤が組み込まれる際に飛散しやすい。この際、微粉は、生産性に影響するばかりか粉塵として作業環境中に舞ってしまう。したがって、微粉の飛散は、作業環境の悪化を招来してしまう。

[0012] 不織布などの繊維のみで作られたフィルターを用いた場合、微粉を収集する際に、微粉がフィルター内部に入り込んでしまう。特に、添加剤を多く含んでいる微粉1の場合は、フィルター内部に入り込む微粉量が多く、場合によってはその微粉がフィルターを貫通し、系外に排出される。また、フィルターに付着した微粉を払い落とす際に物理的衝撃（空気のパルス波など）を加えても払い落とされないために、徐々にフィルターの捕集効率が低下する。このため、その度にフィルター交換を行う必要があり、非効率的である。更に、フィルター交換の際には微粉の飛散などにより作業環境が

悪化することも生じうる。

[0013] そこで、本発明が解決しようとする課題は、微粉の少ない粒子状吸水剤の製造方法及びその製造方法で製造された粒子状吸水剤を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0014] 本発明者らは、上記課題を解決するべく鋭意検討を行った。その結果、本発明者らは、吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法において、フィルター、メンブレンフィルター等の捕集材を用いて、いずれかの工程又は各工程間に飛散する微粉を収集することにより、微粉の飛散による作業環境の悪化が防止されつつ、この微粉が効率よく収集されて、微粉の少ない粒子状吸水剤が得られることを見い出した。本発明はこの知見に基づいて完成されたものである。

[0015] すなわち、本発明にかかる粒子状吸水剤の製造方法は、

(1)重合ゲルを得る重合工程と、

(2)該重合ゲルを乾燥して、粒子状吸水性樹脂を得る乾燥工程と、

(3)該粒子状吸水性樹脂を篩い分ける分級工程と、

(4)上記分級工程で得られた粒子状吸水性樹脂の表面近傍を架橋して、粒子状吸水剤を得る表面架橋工程と、

(5)該粒子状吸水剤を包装材容器に入れて包装する包装工程と、

(6)上記各工程において生成した生成物を、他の上記工程に輸送する輸送工程とを含む。この製造方法では、上記いずれかの工程内の、空気を主成分とする気体に含まれる微粉が、捕集材を用いて収集されうる。

[0016] 好ましくは、微粉は上記(2)の乾燥工程以降の少なくとも一つの工程において収集されうる。特に好ましくは、微粉は上記(3)の分級工程以降の少なくとも一つの工程において収集されうる。

[0017] 本発明にかかる他の粒子状吸水剤の製造方法は、

(1)重合ゲルを得る重合工程と、

(2)該重合ゲルを乾燥して、粒子状吸水性樹脂を得る乾燥工程と、

(3)該粒子状吸水性樹脂を粉砕する粉砕工程と、

(4)上記粉砕工程で得られた粒子状吸水性樹脂を篩い分ける分級工程と、

(5)上記分級工程で得られた粒子状吸水性樹脂の表面近傍を架橋して、粒子状吸水剤を得る表面架橋工程と、

(6)該粒子状吸水剤を包装材容器に入れて包装する包装工程と、

(7)上記各工程において生成した生成物を、他の上記工程に輸送する輸送工程とを含む。この製造方法では、上記いずれかの工程内の、空気を主成分とする気体に含まれる微粉が、捕集材を用いて収集されうる。

[0018] 好ましくは、微粉は上記(2)の乾燥工程以降の少なくとも一つの工程において収集されうる。特に好ましくは、微粉は上記(3)の粉砕工程以降の少なくとも一つの工程において収集されうる。

[0019] 本発明にかかる更に他の粒子状吸水剤の製造方法は、

(1)重合ゲルを得る重合工程と、

(2)該重合ゲルを乾燥して、粒子状吸水性樹脂を得る乾燥工程と、

(3)該粒子状吸水性樹脂を粉砕する粉砕工程と、

(4)上記粉砕工程で得られた粒子状吸水性樹脂を篩い分ける分級工程と、

(5)上記分級工程で得られた粒子状吸水性樹脂の表面近傍を架橋して、粒子状吸水剤を得る表面架橋工程と、

(6)該粒子状吸水剤を冷却する冷却工程と、

(7)上記冷却工程で得られた粒子状吸水剤を整粒する整粒工程と、

(8)上記整粒工程で得られた粒子状吸水剤を包装材容器に入れて包装する包装工程と、

(9)上記各工程において生成した生成物を、他の上記工程に輸送する輸送工程とを含む。この製造方法では、上記いずれかの工程内の、空気を主成分とする気体に含まれる微粉が、捕集材を用いて収集されうる。

[0020] 好ましくは、微粉は上記(2)の乾燥工程以降の少なくとも一つの工程において収集されうる。特に好ましくは、微粉は上記(3)の粉砕工程以降の少なくとも一つの工程において収集されうる。

[0021] 本発明にかかる更に他の粒子状吸水剤の製造方法は、

(1)重合ゲルを得る重合工程と、

(2)該重合ゲルを乾燥して、粒子状吸水性樹脂を得る乾燥工程と、

(3)該粒子状吸水性樹脂を粉砕する粉砕工程と、

(4)上記粉砕工程で得られた粒子状吸水性樹脂を篩い分ける分級工程と、

(5)上記分級工程で得られた粒子状吸水性樹脂の表面近傍を架橋して、粒子状吸水剤を得る表面架橋工程と、

(6)該粒子状吸水剤を整粒する整粒工程と、

(7)上記整粒工程で得られた粒子状吸水剤を包装材容器に入れて包装する包装工程と、

(8)上記各工程において生成した生成物を、他の上記工程に輸送する輸送工程と、

(9)上記いずれかの工程内の、空気を主成分とする気体に含まれる微粉が、捕集材を用いて収集される収集工程と、

(10)上記捕集材を用いて収集された微粉と、上記分級工程でより分けられた微粉と、上記整粒工程でより分けられた微粉とを造粒して、造粒粒子を得る造粒工程とを含む。この製造方法では、該造粒粒子が、上記造粒工程以外の各工程のいずれかに投入されうる。

[0022] 好ましくは、微粉は上記(2)の乾燥工程以降の少なくとも一つの工程において収集されうる。特に好ましくは、微粉は上記(3)の粉砕工程以降の少なくとも一つの工程において収集されうる。

[0023] 好ましくは、本製造方法では、捕集材が上記各工程の少なくとも1つの工程内の微粉捕捉装置に具備される。微粉捕捉装置の数は特に制限されない。例えば、1つの微粉捕捉装置を設置し、各工程で発生する微粉をまとめて収集してもよい。あるいは、複数の微紛捕捉装置を設置し、各工程で発生する微粉を収集してもよい。その際、微粉を収集する工程ごとに1つの微紛捕捉装置を設置してもよいし、微粉を収集する工程をいくつかのグループに分け、そのグループごとに微紛捕捉装置を設置してもよい。設置される微粉捕捉装置の数が多ければ多いほど捕集効率が高まるため、微粉捕捉装置の数をトータルで少なくとも2個以上、好ましくは3個以上、更に好ましくは5個以上としてもよい。ただし、経済性等を考慮すると、微粉捕捉装置の数の上限は、好ましくは20個以下、より好ましくは10個以下である。

[0024] 好ましくは、本製造方法では、上記捕集材は35℃以上の温度に加熱される。

[0025] 好ましくは、本製造方法では、上記捕集材は、上記いずれかの工程から発生する微粉をその表面で捕捉することができるメンブレンと、このメンブレンを支持しうる基材とからなるメンブレンフィルターである。

[0026] 好ましくは、本製造方法では、上記メンブレンはポリテトラフルオロエチレンからなる。

[0027] 好ましくは、本製造方法では、上記微粉が分級工程及び／又は粉砕工程で発生したものを含む。

[0028] 好ましくは、本製造方法では、上記メンブレンフィルターに付着した微粉を物理的衝撃によって払い落とす。

[0029] 好ましくは、本製造方法では、上記微粉の粒子径は、150μm未満である。

[0030] 好ましくは、本製造方法では、上記各工程のいずれかにおいて、その露点温度が－80℃以上－15℃以下である気体が通されている。

[0031] 好ましくは、本製造方法では、上記各工程のいずれかにおいて、大気圧未満に減圧されている。

[0032] 好ましくは、本製造方法では、上記各工程のいずれかにおいて、大気圧を超えて加圧されている。

[0033] 好ましくは、本製造方法では、上記粒子状吸水剤は、多価金属塩、無機粒子、及び通液性向上剤の少なくとも一種を含む。

[0034] 好ましくは、本製造方法では、粒子状吸水剤の生産量が500kg／時間以上で連続運転が可能である。

[0035] 好ましくは、本製造方法では、該粒子状吸水性樹脂は、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の不定形破砕状粒子である。

[0036] 好ましくは、本製造方法では、上記重合工程を連続ニーダー重合又は連続ベルト重合により行う。

[0037] 好ましくは、本製造方法では、上記表面架橋工程が、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、多価アルコール化合物、またはオキセタン化合物よりなる群から選択される1種又は2種以上の脱水エステル化反応性表面架橋剤を用い

て、150から250℃の範囲の温度で行われる。

[0038] 好ましくは、本製造方法では、該粒子状吸水剤の無加圧下吸水倍率(CRC)が10～100g／gであり、加圧下吸水倍率(AAP)が15～50g／gであり、食塩水流れ誘導性(SFC)が1(単位:10^{-7}・cm^3・s・g^{-1})以上であり、該粒子状吸水剤中に含まれる重量平均粒子径が150μm未満の微粉の含有量が、該粒子吸水剤の全重量に対して、0～5重量%である。

[0039] 好ましくは、本製造方法では、該粒子状吸水剤のダスト量(AD)が300ppm以下である。

[0040] 好ましくは、この製造方法では、捕集材で収集された微粉はリサイクルされる。この粒子状吸水剤の製造方法は、本発明で開示した範囲に限定されない。本発明の粒子状吸水剤の製造方法の一例が、本願に記載された製造方法である。

発明の効果

[0041] 本発明によれば、製造過程で発生する微粉が、その飛散を防止しつつ、効率よく収集されうる。すなわち、本発明の吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法では、良好な作業環境が維持されうる上に、粒子状吸水剤に含まれる微粉量の低減が図られうる。その結果、この製造方法により得られた粒子状吸水剤は、通液性、加圧下吸水倍率等の諸物性に優れる。しかも、この製造方法は微粉の捕集効率に優れるので、この収集された微粉が有効に再利用されることにより、微粉の再利用という生産コスト上の効果も得られうる。

図面の簡単な説明

[0042] [図1]図1は、粒子状吸水剤を製造するために用いられる製造設備が示された概略構成図である。

[図2]図2は、図1の製造設備に含まれる微粉捕捉装置の一部が示された概略図である。

[図3]図3は、図2の微粉捕捉装置に設けられている捕捉部が示された斜視図である。

[図4]図4は、図3のIV－IV線に沿った断面図である。

[図5]図5は、図4のV－V線に沿った断面図である。

[図6]図6は、ダスト透過量測定装置の側面図である。

発明を実施するための最良の形態

[0043] 以下、本発明に係る吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤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はなく、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。

[0044] (1)用語の定義

(a)「吸水性樹脂」

本明細書において、「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、以下の物性を有するものをいう。即ち、吸水倍率(CRC／実施例で規定)が、必須に5g／g以上、好ましくは10～100g／g、更に好ましくは20～80g／gであり、また、水可溶分(Extractables／ERT450．2－02(2002)で規定)が、必須に0～50重量%、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%である高分子ゲル化剤をいう。なお、該吸水性樹脂は、全量(100%)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、後述する添加剤等を含んでいてもよい。

[0045] (b)「ポリアクリル酸(塩)」

本明細書において、「ポリアクリル酸(塩)」とは、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%、更に好ましくは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、必須に水溶性塩を含み、好ましくは一価塩、更に好ましくはアルカリ金属塩あるいはアンモニウム塩である。その中でも特にアルカリ金属塩が好ましく、更にはナトリウム塩が好ましい。

[0046] (c)「吸水剤」

本明細書において、「吸水剤」とは、吸水性樹脂を主成分とする水性液のゲル化剤を意味する。なお、前記水性液としては、水に限らず、尿、血液、糞、廃液、湿気や蒸気、氷、水と有機溶媒及び／又は無機溶媒との混合物、雨水、地下水等であってもよく、水を含めば特定に制限されるものではない。中でも前記水性液としては、より好

ましくは、尿、特に人尿を挙げることができる。本発明に係る吸水性樹脂(ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂)の含有量は、全体に対して、好ましくは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、必要により後述の添加剤が含まれる。

[0047] (d)「EDANA」および「ERT」

「EDANA」は、European Disposables and Nonwovens Associationの略称であり、「ERT」は、欧州標準(ほぼ世界標準)の吸水性樹脂の測定法(ERT／EDANA Recomeded Test Methods)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)を参照して、吸水性樹脂の物性を測定している。

[0048] (e)粒子

本明細書において、「粒子」とは、篩分級で規定される粒径が5mm以下の流動性を有する固体を意味する。固体であれば、含水率について特に制限されないが、通常、30重量%未満、更に好ましくは20重量%以下である。また、粒径の下限としては、例えば、1nmである。更に、粉体として一定の流動性を有していればよく、例えば、Flow Rate(ERT450．2－02)が測定可能な固体、あるいは(ERT420．2－02)で篩分級が可能な固体を意味する。固体の形状については、特に制限されず、不定形破砕状粒子、球状、略球状やそれらの造粒物(凝集物)が挙げられるが、好ましくは、不定形破砕状粒子が含まれる。

[0049] なお、本明細書において、範囲を示す「X～Y」は、X以上Y以下であることを示す。また、重量の単位である「トン(t)」は、「メトリック・トン(Metoric ton)」を意味する。

[0050] (2)粒子状吸水剤の製造方法

本発明の一実施形態に係る吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法は、(1)単量体から重合ゲルを得る重合工程と、(2)この重合ゲルを乾燥して、乾燥物としての粒子状吸水性樹脂を得る乾燥工程と、(3)この乾燥工程で得られる粒子状吸水性樹脂を粉砕する粉砕工程と、(4)この粒子状吸水性樹脂を、篩い分ける分級工程と、(5)この篩い分けられた粒子状吸水性樹脂の表面近傍を架橋して、粒子

状吸水剤を得る表面架橋工程と、(6)この表面架橋工程で得られる粒子状吸水剤を冷却する冷却工程と、(7)この冷却された粒子状吸水剤を整粒する整粒工程と、(8)この整粒された粒子状吸水剤を包装する包装工程と、(9)上記各工程において生成した、重合ゲル、粒子状吸水性樹脂、粒子状吸水剤等の生成物を、他の上記工程に輸送する輸送工程と、(10)上記いずれかの工程内の、空気を主成分とする気体に含まれる微粉を、捕集材を用いて収集する収集工程と、(11)この収集工程で収集された微粉、分級工程でより分けられた微粉及び整粒工程でより分けられた微粉から選ばれる何れかの微粉を造粒して、造粒粒子を得る造粒工程とを含む。詳しくは、本発明の製造方法は、粒子状吸水性樹脂から得られる粒子状吸水剤に含まれる微粉(例えば、従来の製造方法に含まれる分級工程などで廃棄物として除かれていた微粉)を、その飛散を防止しつつ効率よく収集して再利用することにより、通液性、加圧下吸水倍率等の物性に優れる粒子状吸水剤を製造させうる。この製造方法は、粒子状吸水剤の連続製造に適している。

[0051] 後述するが、この製造方法に含まれる上記工程のうち、(3)粉砕工程、(6)冷却工程、(7)整粒工程及び(11)造粒工程は、製造される粒子状吸水剤の仕様等に応じて適宜実施されうる。この製造方法では、(1)重合工程、(2)乾燥工程、(4)分級工程、(5)表面架橋工程、(8)包装工程、(9)輸送工程及び(10)収集工程は必須に含まれる工程である。この製造方法は、(1)重合工程、(2)乾燥工程、(4)分級工程、(5)表面架橋工程、(8)包装工程、(9)輸送工程及び(10)収集工程以外の工程を含んでいてもよいし、含まなくてもよい。したがって、この製造方法は、重合ゲルを得る重合工程と、この重合ゲルを乾燥して粒子状吸水性樹脂を得る乾燥工程と、この粒子状吸水性樹脂を篩い分ける分級工程と、この粒子状吸水性樹脂の表面近傍を架橋して、粒子状吸水剤を得る表面架橋工程と、この粒子状吸水剤を包装材容器に入れて包装する包装工程と、更に含まれていてもよい他の工程と、上記各工程において生成した生成物を、他の上記工程に輸送する輸送工程とを含む。この製造方法では、上記いずれかの工程内の、気体に含まれる微粉が、捕集材を用いて収集されうる(収集工程)。この製造方法では、上記(3)粉砕工程、(6)冷却工程、(7)整粒工程及び(11)造粒工程から選ばれる1又は2以上の工程が、この製造方法に更に含ま

れていてもよい他の工程である。

[0052] 図1は、粒子状吸水剤を製造するために用いられる製造設備2が示された概略構成図である。この製造設備2は、複数の装置4が配管6で連結されている。これら装置4の種類及びこれらの組み合わせは、製造される粒子状吸水剤の仕様等に応じて適宜決められる。この製造方法では、これら装置4として、重合装置8、乾燥装置10、粉砕装置12、分級装置14、混合装置16、加熱装置18、冷却装置20、整粒装置22、充填装置24、微粉捕捉装置26及び造粒装置28が、この製造設備2に設けられている。なお、この配管6は、特に制限されないが、複数の装置4を連結する機能を有するものであればよい。この配管6としては、例えば、管、バケットコンベア、ベルトコンベア等が挙げられる。この配管6に管が用いられた場合、管をその長手方向が鉛直方向に延びるように配置させて、この管内において上記生成物が自由落下させられて上記輸送工程が実施されてもよい。管内に気体が流されて、この気体の流れにより上記輸送工程が実施されてもよい。なお、この気体の流れによる輸送は、空気輸送と称される。

[0053] この製造方法では、重合装置8を用いて上記重合工程がなされる。乾燥装置10を用いて、上記乾燥工程がなされる。粉砕装置12を用いて、上記粉砕工程がなされる。分級装置14を用いて、上記分級工程がなされる。混合装置16及び加熱装置18を用いて、上記表面架橋工程がなされる。冷却装置20を用いて、上記冷却工程がなされる。整粒装置22を用いて、上記整粒工程がなされる。充填装置24を用いて、上記包装工程がなされる。微粉捕捉装置26を用いて、上記収集工程がなされる。造粒装置28を用いて、上記造粒工程がなされる。

[0054] [重合工程]

重合工程は、重合により吸水性樹脂となりうる単量体(以下、モノマーとも称することもある)を、重合させて重合ゲルを生成させる工程である。本発明にかかる製造方法で用いる重合法としては、特に限定されるものではないが、例えば、バルク重合、沈殿重合、水溶液重合、逆相懸濁重合等が挙げられる。性能面及び重合制御の容易さから、モノマーが水溶液とされて用いられうる水溶液重合又は逆相懸濁重合が好ましい。後述するが、この製造方法では、製造中に生じる微粉が効果的に除去されうる

。この製造方法は、水溶液重合により得られる吸水性樹脂において、この効果を充分に発揮しうる。この観点から、この製造方法では水溶液重合、特には連続水溶液重合が好ましい。上記重合工程を行う重合装置8としては特に制限はなく、従来公知のものを使用できる。

[0055] モノマーとしては、特に限定されないが、例えば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;等である。これらモノマーは単独で用いられてもよく、適宜2種以上が混合されて用いられてもよい。得られる吸水性樹脂の性能及びコストの点から、吸水性樹脂はポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂が好ましく、そのためモノマーは、アクリル酸及び／又はその塩(例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム、アンモニウム、アミン類等の塩、中でもコスト面からナトリウム塩が好ましい)を主成分として用いることが好ましい。使用するアクリル酸としては、従来公知のアクリル酸が用いられうる。具体的には、米国特許公開2001－0016668号、米国特許第6596901号に記載のアクリル酸が用いられうる。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70モル%以上が好ましく、より好ましくは80モル%以上、更に好ましくは90モル%以上、特に好ましくは95モル%以上である(上限は100モル%である)。なお、前記モノマーが酸基含有単量体の場合、その中和率には特に制限はなく、必要に応じて、重合後に重合ゲルが中和されてもよい。衛生用品など人体に触れる可能性のある用途では、重合後の中和は必要とされない。この中和率は、重合体として40モル%以上90モル%以下が好ましく、50モル%以

上80モル%以下がより好ましい。

[0056] 重合工程において前述のモノマーを水溶液とする場合、該水溶液(以下、「モノマー溶液」と称することもある)中のモノマーの濃度は、特に限定されるものではないが、10～70重量%の範囲内が好ましく、20～60重量%の範囲内が更に好ましい。また、上記水溶液重合又は逆相懸濁重合を行う際には、水以外の溶媒が必要に応じて併用されてもよい。なお、併用される溶媒の種類は、特に限定されるものではない。更に、これらのモノマーに、重合禁止剤や鉄分を含んでいてもよい。前記鉄分の含有量としては、5重量ppm以下が好ましく、1重量ppm以下がより好ましい。また、前記の重合禁止剤としては、特に制限されないが、例えば、メトキシフェノール類が好ましく使用することができる。この場合、重合禁止剤の使用量としては、160重量ppm以下であり、米国特許第7049366号に開示されている。

[0057] 重合工程においては、例えば、ラジカル重合開始剤を用いることができる。このラジカル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重合において利用されているものの中から1種又は2種以上が選択されて使用されればよい。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、t－ブチルヒドロパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物;アゾニトリル化合物、アゾアミジン化合物、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;など)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、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾ化合物など)等を挙げることができる。これらのなかでも、コスト面及び残存モノマー低減能から、熱分解型開始剤が好ましく、過硫酸塩が特に好ましい。また、還元剤の併用はこれらラジカル重合開始剤の分解を促進しうるので、両者を組み合わせてレドックス系開始剤とすることもできる。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(塩)(例えば、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム等)、亜硫酸水素(塩)(例えば、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素アンモニウム等)、ピロ

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)、亜二チオン酸(塩)、三チオン酸(塩)、四チオン酸(塩)、チオ硫酸(塩)、ジメチルスルホキサイド、亜リン酸(塩)、亜硝酸(塩)、二酸化チオ尿素、アミノ酸、アミン類(エタノールアミンなど)等が挙げられる。

[0058] より好ましくは、光分解型開始剤及び熱分解型開始剤を併用することである。前述の重合工程に用いられるラジカル重合開始剤の使用量は、特に制限されないが、モノマーの使用量に対して、通常、0．001～2重量％であることが好ましく、0．01～0．5重量％であることがより好ましい。該モノマーの使用量に対するラジカル重合開始剤の使用量が0．001重量％未満であることは、未反応のモノマーが多くなり得られる吸水性樹脂中の残存モノマー量が増加してしまうという点で好ましくない。一方、該使用量が2重量％を超えることは、得られる吸水性樹脂中の水可溶成分が増加してしまうという点で好ましくない。なお、この重合工程においては、前述のラジカル重合開始剤の代わりに、放射線、電子線、紫外線などの活性エネルギー線が照射されて、モノマーが重合されてもよい。

[0059] 重合工程においては、必要に応じて、内部架橋剤を用いることができる。内部架橋剤としては、1分子内に2個以上の重合性不飽和基や2個以上の反応性基を有する従来公知の内部架橋剤が挙げられる。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)アクリレート等が挙げられる。これらの中から、反応性を考慮して、1種又は2種以上が用いられうる。特に、内部架橋剤としては、2個以上の重合性不飽和基を有す

る化合物が好ましい。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されればよいが、通常、内部架橋剤の使用量は、モノマーに対して0．001～5モル％の範囲がよい。内部架橋剤の使用量が少なすぎると、重合ゲルの強度が低下し可溶分が増加する傾向にあり、逆に多すぎると吸水倍率等の物性が低下する傾向にある。なお、内部架橋剤は、反応系に一括添加されてもよく、分割添加されてもよい。

[0060] 重合工程においては、更に必要に応じて、反応系に、炭酸（水素）塩、二酸化炭素、アゾ化合物、不活性有機溶媒などの各種発泡剤；澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸（塩）、ポリアクリル酸（塩）架橋体等の親水性高分子；各種界面活性剤；次亜燐酸（塩）等の連鎖移動剤；などが、本発明の効果を損なわない範囲（例えば、モノマー100重量部に対して、各種発泡剤は30重量部以下、親水性高分子は30重量部以下、連鎖移動剤は1重量部以下）で適宜添加されてもよい。

[0061] 重合工程における重合温度は、特に限定されないが、通常、10～140℃とされるのが好ましい。重合温度が10℃未満であると、重合時間が長くなり生産性が低下するのみならず、吸水性樹脂の物性も低下する恐れがある。一方、140℃を超えると、吸水性樹脂の物性が低下する恐れがある。重合時間も、特に限定されないが、モノマー及び重合開始剤の種類、重合温度などに応じて適宜決定されればよい。また、前述の重合は、通常、重合装置8、その操作の容易さ等の観点から常圧下で行われるが、重合時の沸騰温度を下げるために、この重合が減圧されて行われるのも好ましい態様である。

[0062] この製造方法では、性能面及び重合制御の容易の観点から、例えば、重合装置8において、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を含むアクリル酸部分ナトリウム塩水溶液からなるモノマー溶液に、熱分解型開始剤としての過硫酸ナトリウムと還元剤としてのＬ－アスコルビン酸とが混合された後、この混合液がサイドに堰を有する平面スチールベルトに供給されつつ、このベルト上で連続的に水溶液重合がなされてもよい。このような重合方法は、ベルト重合と称される。このベルト重合以外の重合方法として、米国特許第6867269号の実施例1に記載の連続ニーダー

重合が用いられてもよい。この場合においても、所望の性能を有する吸水性樹脂が得られうる。

[0063] 即ち、本発明においては、上記重合工程を連続ニーダー重合又は連続ベルト重合により行うことが好ましい。かような場合には、続く乾燥工程等において高物性の不定形破砕状粒子が高生産性で得られるが、続く粉砕工程等で微粉や粉塵が発生しやすい。しかし、かかる問題を解決するために、本発明を好ましく適用することができる。上記連続ニーダー重合は、例えば、米国特許第6987151号明細書及び米国特許第6710141号明細書等に開示され、また、上記連続ベルト重合は、例えば、米国特許第4893999号明細書、米国特許第6241928号明細書及び米国特許出願公開第2005－215734号明細書等に開示されている。

[0064] [乾燥工程]

乾燥工程は、前述の重合工程で得られた含水率が15～70質量%の重合ゲル(含水ゲル状重合体)を乾燥する工程である。この観点から、上記乾燥装置10は、上記重合装置8の下流側に設けられるのが好ましい。図1に示されているように、この製造設備2では、重合装置8と乾燥装置10とが配管6で繋げられている。また、造粒装置28が、重合装置8と乾燥装置10とを連結する配管6に接続されている。該重合工程で得られた重合ゲルは、通常、解砕処理により0．1～5mm程度の粒子状の状態にして、乾燥工程に供されることが好ましい。粒子状のゲルとすることにより、ゲルの表面積が大きくなるため、上述した乾燥工程が円滑に進行しうる。解砕手段は特に制限されないが、例えば、ミートチョッパー、ローラー型カッター、ギロチンカッター、スライサー、ロールカッター、シュレッダー、ハサミなどの各種の切断手段を単独でまたは適宜組み合わせて使用することができる。更に、後述する造粒工程で造粒された粒子が、解砕された重合ゲルと混合されて、乾燥工程に供されてもよい。該乾燥工程における乾燥方法は特に限定されないが、上記乾燥装置10としては、伝導伝熱型乾燥機、輻射伝熱型乾燥機、熱風伝熱型乾燥機、誘電加熱乾燥機等が例示される。乾燥の速さの観点から、熱風伝熱型乾燥機(以下、熱風乾燥機)が好ましい。この熱風乾燥機としては、通気バンド式、通気回路式、通気竪型式、平行流バンド式、通気トンネル式、通気溝型攪拌式、流動層式、気流式、噴霧式等の乾燥装置が挙げられる

。粒子状吸水剤の物性制御が容易であるという観点から、バンド式が好ましい。乾燥温度としては、比較的高い温度が設定されることが好ましく、具体的には、80～300℃、100～250℃が好ましく、120～220℃がより好ましく、150～200℃が更に好ましい。乾燥時間は特に限定されないが、得られる乾燥物が所望の固形分率となるような時間が設定されればよい。乾燥工程において得られる乾燥物の固形分率（粒子状吸水性樹脂1gを、180℃で3時間静置乾燥して得られる乾燥減量で規定）が、90重量%以上であるのが、粉砕のし易さの点で好ましい。一般に、重合ゲルの粒子径、乾燥温度、風量などにもよるが、生産効率の点から、該乾燥時間は通常、2時間以内とすることが好ましい。

[0065] 即ち、乾燥工程において得られる乾燥物の固形分率が高められると、粉砕の際に、微粉や粉塵が発生しやすくなる。しかし、かかる問題を解決するために、高温・高固形分での乾燥に本発明を好ましく適用することができる。

[0066] ［粉砕工程］

粉砕工程は、重合ゲルの乾燥物を粉砕する工程である。粉砕は通常、前述の乾燥工程において得られた重合ゲルの乾燥物に対して行うが、乾燥前の、重合工程で得られた重合ゲルに対して行っても良い。粉砕容易の観点から、この工程は乾燥工程において得られた乾燥物に対して行うのが好ましい。この観点から、上記粉砕装置12は、上記乾燥装置10の下流側に設けられるのが好ましい。図1に示されているように、この製造設備2では、乾燥装置10と粉砕装置12とが配管6で繋げられている。この製造方法では、粉砕により、粉砕物としての粒子状吸水性樹脂が得られる。粉砕は、所望の粒径（好ましくは、重量平均粒子径200～800μm）の粒子状吸水性樹脂がより多く得られるように行うことが好ましい。粉砕方法については、特に制限はなく、従来公知の方法を採用することができる。この粉砕工程に用いられる粉砕装置12としては、3段ロールミルが例示される。この粉砕により微粉が発生するので、粉砕工程で得られる粒子状吸水性樹脂には微粉が含まれる。なお、乾燥工程で得られた粒子状吸水性樹脂の粒径が小さい場合、この粉砕工程は実施されなくてもよい。この粉砕工程は、必要によりこの製造方法に更に含まれていてもよい他の工程である。この場合、図1に示される製造設備2において、例えば、乾燥装置10と分級装置14と

が配管6で直接繋げられる。

[0067] 即ち、粉砕工程で得られる粒子状吸水性樹脂は、不定形破砕状粒子となる。かかる形状は、比表面積が大きく、かつ、パルプへの固定も容易となるため、好ましい。また、粉砕工程においては、微粉や粉塵(ダスト)が発生しやすいが、かかる問題を解決するために、本発明を好ましく適用することができる。

[0068] [分級工程]

分級工程は、粒子状吸水性樹脂を篩いでより分ける工程である。この製造方法では、篩い分けの容易の観点から、上記分級装置14は、上記乾燥装置10の下流側に設けられるのが好ましい。この製造方法に粉砕工程が含まれる場合、この粉砕により種々の粒径を有する粒子状吸水性樹脂が得られるので、この分級装置14は上記粉砕装置12の下流側に設けられるのが好ましい。図1に示されているように、この製造装置2では、分級装置14は、粉砕装置12の下流側に配管6を介して繋げられている。この製造方法の分級工程では、前述の粉砕工程で得られた粉砕物が篩い分けられる。この分級工程では、例えば、金属篩網を有する分級装置14が用いられる。該分級工程において、この分級装置14を用いて所望の粒径(好ましくは、重量平均粒子径200～800μm)を有する粒子を選択して、目的とする粒子状吸水性樹脂が得られうる。分級方法については、特に制限はなく、従来公知の方法を採用することができる。なお、この製造方法では、この分級工程において、粉砕物に微粉として含まれている粒子状吸水性樹脂が残存物として得られうる。

[0069] [表面架橋工程]

表面架橋工程は、前述の分級工程で得られた粒子状吸水性樹脂の表面近傍を表面架橋剤を用いて架橋する工程である。この工程により、粒子状吸水剤が得られる。粒子状吸水性樹脂は、水膨潤性架橋重合体である。この粒子状吸水性樹脂は、架橋構造を有している。凝集の抑制の観点から、この粒子状吸水性樹脂が更に架橋されて、その表面ないし表面近傍の架橋密度が内部のそれよりも高められているのが好ましい。なお、「表面ないし表面近傍」とは、表層の部分であり、その厚みが数10μm以下ないし全体の1／10以下である部分をさすが、この厚みは目的に応じて適宜決定される。かかる粒子状吸水性樹脂においては、(1)その表面が後述する表面架

橋剤として例示される有機表面架橋剤及び／又は水溶性無機表面架橋剤によって架橋されてもよく、(2)その表面に架橋性単量体が架橋重合(例えば、米国特許第7201941号明細書に開示)されてもよく、また、(3)その表面が過硫酸塩などでラジカル架橋(例えば、米国特許第4783510号明細書に開示)されてもよい。また、生産性の観点から、この粒子状吸水性樹脂の架橋反応が、加熱、放射線(好ましくは紫外線、欧州特許第1824910号明細書に開示)で促進されることが好ましい。粒子状吸水性樹脂の表面ないし表面近傍が表面架橋されることにより、粒子状吸水剤の加圧下吸水倍率(AAP)、言い換えれば、圧力に対する吸収力を高めることができる。更に詳述すると、本願において「表面架橋」とは、粒子状吸水性樹脂の表面あるいは表面近傍の領域が、化学的あるいは物理的に修飾されて表面架橋がなされたことを意味する。例えば部分中和架橋ポリアクリル酸の場合を例にとると、化学的な修飾とは粒子表面近傍に存在する官能基、特にカルボキシル基と反応しうる、例えば多価アルコール、多価グリシジル化合物、多価アミン等、官能基を2個以上有する有機表面架橋剤により、表面架橋が施された状態を意味する。それ以外にも例えば3価アルミニウムのような多価金属による、表面カルボキシル基のイオン結合による表面架橋をも含む。表面架橋における結合の形態は限定されない。本発明では、表面ないし表面近傍が架橋された粒子状吸水性樹脂が、粒子状吸水剤である。

[0070] 表面架橋工程で用いることができる表面架橋剤としては、米国特許第6228930号明細書、米国特許第6071976号明細書、米国特許第6254990号明細書等に例示されている従来公知の表面架橋剤が好適に用いられる。好ましくは、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、多価アルコール化合物、またはオキセタン化合物よりなる群から選択される脱水エステル化反応性表面架橋剤の1種または2種以上を用いることが好ましい。かかる表面架橋工程においては、高物性の粒子状吸水剤が得られるものの、脱水エステル化反応を高温下で行う必要があり、該粒子状吸水剤の含水率は低くなる。したがって、微粉や粉塵が発生することもあるが、かかる問題を解決するために、本発明を好ましく適用することができる。

[0071] 具体的には、特に限定されないが、2－オキサゾリジノン等の(モノ、ジ、またはポリ)オキサゾリジノン化合物(米国特許第6559239号);1，3－ジオキソラン－2－オン、

4－メチル－1，3－ジオキソラン－2－オン、4，5－ジメチル－1，3－ジオキソラン－2－オン、4，4－ジメチル－1，3－ジオキソラン－2－オン、4－エチル－1，3－ジオキソラン－2－オン、4－ヒドロキシメチル－1，3－ジオキソラン－2－オン、1，3－ジオキサン－2－オン、4－メチル－1，3－ジオキサン－2－オン、4，6－ジメチル－1，3－ジオキサン－2－オン、1，3－ジオキソパン－2－オン等のアルキレンカーボネート化合物（米国特許第5409771号明細書）エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1，3－プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2，2，4－トリメチル－1，3－ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2－ブテン－1，4－ジオール、1，4－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、1，2－シクロヘキサンジメタノール、1，2－シクロヘキサンジオール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン－オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；オキセタン化合物（米国特許出願公開第2002／72471）が挙げられる。中でも炭素数2～10の多価アルコール及び炭素数2～10のオキセタン化合物から選ばれる少なくとも1種がより好ましい。炭素数3～8の多価アルコールが特に好ましい。この他、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物やそれらの無機塩ないし有機塩（アジリジニウム塩など）；2，4－トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；1，2－エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、α－メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物又は塩化物等の多価金属化合物；等を用いてもよい。

[0072] 上記表面架橋剤としては、上記例示の化合物を単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせて用いてもよい。この表面架橋工程では、架橋剤を含むモノマーで表面架橋する方法(特許第2530668号)、ラジカル開始剤で表面架橋する方法(特開昭63－99211号公報)、ラジカル開始剤とモノマーで表面架橋する方法(米国特許出願公開第2005／0048221号)等が、好適に用いられうる。なお、上記表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂100質量部に対して、0．001質量部以上5質量部以下であるのが好ましい。

[0073] 表面架橋工程では、上記表面架橋剤に加えて、更に有機酸(乳酸、クエン酸、p－トルエンスルホン酸)又はその塩、無機酸(リン酸、硫酸、亜硫酸)等の酸物質又はその塩、苛性ソーダや炭酸ソーダ等の塩基物質、硫酸アルミニウム等の多価金属塩等が、吸水性樹脂に対して0～10重量%、更に好ましくは0～5重量%、特に好ましくは0～1%程度併用されてもよい。

[0074] 表面架橋工程において、前述の表面架橋剤の使用量は、選定される表面架橋剤、表面架橋剤の組み合わせ等にもよるが、粒子状吸水性樹脂の固形分100重量部に対して、0．001重量部以上10重量部以下が好ましく、0．01重量部以上5重量部以下がより好ましい。この範囲で表面架橋剤が用いられることにより、粒子状吸水剤の表面近傍の架橋密度を内部のそれよりも高くすることができる。表面架橋剤の使用量が10重量部を超える場合は、不経済であるばかりか、粒子状吸水性樹脂に最適な架橋構造を形成する上で架橋剤の供給が過剰であるので、好ましくない。表面架橋剤の使用量が0．001重量部未満の場合は、粒子状吸水剤の加圧下吸水倍率等の性能を向上させる上で、充分な改良効果が得られないので、好ましくない。

[0075] 表面架橋工程では、粒子状吸水性樹脂と表面架橋剤との混合にあたり、溶媒として水を用いることが好ましい。水の使用量は、吸水性樹脂の種類、粒子状吸水性樹脂の粒径、含水率等にもよるが、粒子状吸水性樹脂の固形分100重量部に対して、0重量部を超え、20重量部以下が好ましく、0．5～10重量部の範囲内がより好ましい。粒子状吸水性樹脂と表面架橋剤との混合にあたり、必要に応じて、親水性有機溶媒が併用されてもよい。ここで併用されうる親水性有機溶媒としては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール

、n－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t－ブチルアルコール等の低級アルコール類;アセトン等のケトン類;ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類;N,N－ジメチルホルムアミド等のアミド類;ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。親水性有機溶媒の使用量は、吸水性樹脂の種類、粒子状吸水性樹脂の粒径、含水率等にもよるが、粒子状吸水性樹脂の固形分100重量部に対して、0～20重量部以下が好ましく、0～10重量部以下の範囲内がより好ましい。

[0076] 表面架橋を行うに際し、上記表面架橋剤と上記溶媒とを含む表面架橋剤溶液が、粒子状吸水性樹脂にスプレー等で噴霧又は滴下されて混合される方法が好ましく、噴霧による混合方法がより好ましい。噴霧される液滴の大きさとしては、平均粒子径で0．1～300μmの範囲内が好ましく、0．1～200μmの範囲がより好ましい。

[0077] 粒子状吸水性樹脂と、上記表面架橋剤溶液とは、混合装置16を用いて混合される。図1に示されているように、この混合装置16は、分級装置14の下流側に配管6を介して繋げられている。この混合装置16は、両者を均一かつ確実に混合するために、大きな混合力を備えているのが好ましい。この混合装置16としては、例えば円筒型混合機、二重壁円錐混合機、高速攪拌型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュー型混合機、双腕型ニーダー、粉砕型ニーダー、回転式混合機、気流型混合機、タービュライザー、バッチ式レディゲミキサー、連続式レディゲミキサー等が好適である。

[0078] 表面架橋工程では、粒子状吸水性樹脂と上記表面架橋剤溶液との混合物は、室温でも表面架橋を行うことができる。ただし、反応の促進並びに添加された水及び溶媒の除去の観点から、粒子状吸水性樹脂と表面架橋剤との混合後、更に、加熱処理を行い、粒子状吸水性樹脂の表面近傍を架橋させることが好ましい。該加熱処理において、処理温度は、選定される表面架橋剤にもよるが、80℃以上が好ましい。処理温度が80℃未満の場合には、加熱処理に時間がかかるので、生産性の低下が引き起こされる上に、均一な表面架橋が達成されない。この場合、粒子状吸水剤の、加圧下における吸収特性が低下する上に、未反応の表面架橋剤の残存が懸念される。処理温度が250℃を超える場合は、粒子状吸水性樹脂の劣化が引き起こされて、表面架橋により得られる粒子状吸水剤の性能が低下する為、好ましくない。この観点

から、処理温度（熱媒温度又は材料温度／特に熱媒温度）としては、好ましくは100～250℃の範囲内、より好ましくは150～250℃の範囲内（特に、上記脱水エステル化反応性表面架橋剤では好適）である。加熱時間としては、1分～2時間の範囲内が好ましい。加熱温度と加熱時間の組み合わせの好適例としては180℃で0．1～1．5時間、200℃で0．1～1時間である。

[0079] 上記加熱処理を行う加熱装置18としては、公知の乾燥機又は加熱炉が用いられる。例えば、伝導伝熱型、輻射伝熱型、熱風伝熱型、誘電加熱型の乾燥機又は加熱炉が好適である。具体的には、ベルト式、溝型攪拌式、スクリュー式、回転型、円盤型、捏和型、流動層式、気流式、赤外線型、電子線型の乾燥機又は加熱炉が挙げられる。図1に示されているように、この製造装置2では、加熱装置18は、上記混合装置16の下流側に配管6を介して繋げられている。

[0080] 表面架橋工程では、加熱処理は静置状態又は撹拌下で行なわれうる。撹拌下で加熱処理が実施される場合、粒子状吸水性樹脂と表面架橋剤との混合がなされた混合装置16内で混合物が加熱されて表面架橋が完成させられてもよいし、例えば2軸溝型撹拌乾燥装置に混合物を投入して、該混合物が加熱されて表面架橋が完成させられてもよい。

[0081] ［冷却工程］

冷却工程は、表面架橋工程の後、任意に実施される工程であり、例えば、米国特許第6378453号明細書等に開示されている工程である。この冷却工程は、前述の表面架橋工程で加熱され表面近傍が架橋されて得られる粒子状吸水剤が、後述する整粒工程に投入される前に、冷却させられる工程である。この冷却工程で用いられる上記冷却装置20としては、特に制限はないが、例えば、内壁その他の伝熱面の内部に約35℃の冷却水が通水されている2軸撹拌乾燥機等が用いられうる。前述したように、上記表面架橋工程において、粒子状吸水性樹脂の表面架橋が室温で実施される場合がある。この場合、表面架橋により得られる粒子状吸水剤は加熱されないので、この冷却工程は実施されなくてもよい。この冷却工程は、必要によりこの製造方法に更に含まれていてもよい他の工程である。図1に示されているように、この製造装置2では、冷却装置20は上記加熱装置18の下流側に配管6を介して繋げられて

いる。

[0082] ［添加剤の添加工程］

本発明では、上記表面架橋剤以外の添加剤を添加する添加工程が更に設けられてもよい。この添加工程は、上記重合工程以降に設けられるのが好ましく、上記乾燥工程以降に設けられるのがより好ましい。上記冷却工程又はその他の工程において、添加剤が添加されてもよい。この添加剤としては、例えば、下記の(A)消臭成分(好ましくは植物成分)、(B)多価金属塩、(C)無機粒子((D)複合含水酸化物を含む)、(E)通液性向上剤、(F)その他の添加物等が添加されてもよい。この添加により、粒子状吸水剤に種々の機能が付与されうる。更に、この粒子状吸水剤には、下記の(G)キレート剤が添加されてもよい。かかる添加剤の使用工程では高物性(例えば、高SFC)の吸水剤で得られるが、添加剤自身が粉塵となる場合もある。したがって、かかる問題を解決するために、本発明を好ましく適用することができる。

[0083] この製造方法では、上記(A)～(E)及び(F)の使用量は、目的及び付加機能によっても異なるが、通常、その1種類の添加量として、吸水性樹脂100質量部に対して0.001～10質量部、好ましくは0.001～5質量部、更に好ましくは0.002～3質量部の範囲である。通常、この添加量が0.001質量部より少ない場合、添加剤による十分な効果及び付加機能が得られず、この添加量が10質量部を超える場合、添加量に見合った効果が得られないか、吸水性能が低下してしまう。

[0084] (A)消臭成分

本発明の製造方法で得られる粒子状吸水剤は、消臭性を発揮させるために、上記量で消臭成分、好ましくは植物成分を配合することが出来る。植物成分としては、好ましくはポリフェノール、フラボン及びその類、カフェインから選ばれる少なくとも1種の化合物であるのが好ましく、タンニン、タンニン酸、五倍子、没食子及び没食子酸から選ばれる少なくとも1種の化合物であるのが更に好ましい。これら植物成分以外に、粒子状吸水剤に添加されうる植物成分を含んだ植物としては、例えば、ツバキ科の植物ではツバキ、ヒカサキ、モッコク等が挙げられ、イネ科の植物ではイネ、ササ、竹、トウモロコシ、麦等が挙げられ、アカネ科の植物ではコーヒー等が挙げられる。本発明において用いられる植物成分の形態としては植物から抽出したエキス(精油)、植

物自体、植物加工業や食物加工業における製造工程で副生する植物滓及び抽出滓等が挙げられるが、特に限定されない。

[0085] (B)多価金属塩

本発明の製造方法で得られる粒子状吸水剤には、通液性及び吸湿時の粉体流動性の向上の目的で、多価金属塩が配合されうる。この多価金属塩の好ましい量は、上記の通りである。この多価金属塩としては、有機酸の多価金属塩及び無機の多価金属塩が例示される。好ましい無機の多価金属塩として、例えば、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ビス硫酸カリウムアルミニウム、ビス硫酸ナトリウムアルミニウム、カリウムミョウバン、アンモニウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、アルミン酸ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウムなどが挙げられる。また、尿などの吸収液との溶解性の点から、これらの結晶水を有する塩を使用するのが好ましい。特に好ましいくは、アルミニウム化合物である。このアルミニウム化合物の中でも、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ビス硫酸カリウムアルミニウム、ビス硫酸ナトリウムアルミニウム、カリウムミョウバン、アンモニウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、アルミン酸ナトリウムが好ましく、硫酸アルミニウムが特に好ましい。硫酸アルミニウム18水塩、硫酸アルミニウム14～18水塩などの含水結晶の粉末は、最も好適に使用することが出来る。これらは1種のみ用いても良いし、2種以上を併用して用いても良い。上記多価金属塩は、ハンドリング性及び粒子状吸水剤との混合性の観点から、溶液状態で用いられることが好ましく、特に水溶液状態で用いられるのが好ましい。

[0086] その他、用いられる有機酸の多価金属塩及びその混合方法は、例えば、米国特許第7282262号に例示されている。本発明に用いられる、その分子内に炭素数が7個以上ある有機酸の多価金属塩としては、脂肪酸、石油酸、高分子酸等のアルカリ金属塩以外の金属塩がある。該有機酸の多価金属塩を構成する有機酸としては、カプロン酸、オクチル酸、オクチン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸等の長鎖又は分枝の脂肪酸;安息香酸、ミリスチシン酸、ナ

フテン酸、ナフトエ酸、ナフトキシ酢酸等の石油酸;ポリ(メタ)アクリル酸、ポリスルホン酸等の高分子酸;が例示出来るが、分子内にカルボキシル基を有する有機酸であるのが好ましく、より好ましくはカプロン酸、オクチル酸、オクチン酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ステアリン酸、牛脂肪酸やヒマシ硬化脂肪酸等の脂肪酸である。更に好ましくは分子内に不飽和結合を有しない脂肪酸で、例えば、カプロン酸、オクチル酸、デカン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸である。最も好ましくは、炭素数が12個以上で分子内に不飽和結合を有しない長鎖脂肪酸で、例えば、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸である。

[0087] (C)無機粒子

本発明の製造方法で得られる粒子状吸水剤は、吸湿時のブロッキング防止のために無機粒子、特に水不溶性無機粒子を配合することが出来る。本発明に使用される無機粉末としては、具体的には例えば、二酸化珪素や酸化チタン等の金属酸化物、天然ゼオライトや合成ゼオライト等の珪酸(塩)、カオリン、タルク、クレー、ベントナイト等が挙げられる。このうち二酸化珪素及び珪酸(塩)がより好ましく、コールターカウンター法により測定された平均粒子径が0.001～200μmの二酸化珪素及び珪酸(塩)が更に好ましい。

[0088] (D)複合含水酸化物

本発明の製造方法で得られた粒子状吸水剤は、優れた吸湿流動性(吸水性樹脂又は吸水剤が吸湿した後の粉体の流動性)を示し、更に、優れた消臭機能を発揮させるために亜鉛と珪素、又は亜鉛とアルミニウムを含む複合含水酸化物を配合することが出来る。

[0089] (E)通液性向上剤

通液性向上剤とは、非水溶性無機微粒子、水溶性多価金属塩、水溶性高分子、ポリアミン等の、後述する食塩水流れ誘導性(SFC)が6($\times 10^{-7}$・cm^3・s・g^{-1})以上である吸水性樹脂又は吸水剤の食塩水流れ誘導性(SFC)を10($\times 10^{-7}$・cm^3・s・g^{-1})以上向上させる添加剤をいう。したがって、前述の(A)～(D)に例示された添加剤であっても、この通液性向上剤に該当する場合もある。この製造方法では、この通液

性向上剤は、水溶性多価金属化合物又はポリカチオン化合物であるのが好ましい。具体的には、アルミニウム化合物、ジルコニウム化合物、チタン化合物及びアミノ基を有する化合物からなる群より選択される1種以上の化合物であるのがより好ましい。より具体的には、例えば、前述の(B)に例示される硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン、アンモニウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、(ポリ)塩化アルミニウム、これらの水和物等の、水溶性の多価金属化合物;高分子ポリアミン化合物、好ましくは水溶性高分子ポリアミン、より具体的には重量平均分子量200～1000000のポリエチレンイミン、ポリビニルアミン、ポリアリルアミン等の、ポリカチオン化合物;シリカ、アルミナ、ベントナイト等の、非水溶性の無機微粒子;などが挙げられ、これらの1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、硫酸アルミニウム、カリウムミョウバン等の水溶性多価金属塩が、食塩水流れ誘導性(SFC)を向上させる点で好ましい。また、通液性向上剤は、吸水性樹脂表面全体により均一に添加しやすく、通液性向上剤の偏析等がない点から、水溶液であることが好ましい。通液性向上剤は、吸水性樹脂に対して、0．001～10重量%の割合で用いることが好ましく、0．01～5重量%の割合で用いることがより好ましい。

[0090] (F)その他の添加物

本発明の製造方法で得られた粒子状吸水剤には、必要に応じて、例えば、消毒剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性短繊維、肥料、酸化剤、還元剤、水性塩類等を、本発明の効果を損なわない範囲(例えば、粒子状吸水剤100重量部に対して、30重量部以下、更には10重量部以下)で適宜添加し、これにより、種々の機能を付与させることもできる。

[0091] (G)キレート剤

本発明で用いられる粒子状吸水剤は、キレート剤を含んでも良い。キレート剤を混合する工程は特に限定されないが、前記単量体又は単量体溶液に、キレート剤を混合することが好ましい。上記キレート剤としては、高分子キレート剤及び非高分子キレート剤が例示される。好ましくは、酸基含有非高分子キレート剤であり、更に好ましくは、リン酸ないしカルボン酸基を含む非高分子キレート剤が用いられる。この非高分子キレート剤に含まれる酸基の数は、2～100個、更には2～50個、特に2～10個で

ある。このキレート剤が、窒素含有する非高分子キレート剤が用いられ、また、窒素を含むキレート剤も好適に用いられうる。このキレート剤としては、例えば、イミノ二酢酸、ヒドロキシエチルイミノ二酢酸、ニトリロ三酢酸、ニトリロ三プロピオン酸、エチレンジアミン四酢酸、ヒドロキシエチレンジアミン三酢酸、ヘキサメチレンジアミン四酢酸、ジエチレントリアミン五酢酸、トリエチレンテトラミン六酢酸、trans－1，2－ジアミノシクロヘキサン四酢酸、ビス(2－ヒドロキシエチル)グリシン、ジアミノプロパノール四酢酸、エチレンジアミン－2－プロピオン酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、ビス(2－ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン二酢酸及びこれらの塩等のアミノカルボン酸系金属キレート剤;エチレンジアミン－N，N'－ジ(メチレンホスフィン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスフィン酸)、ニトリロ酢酸－ジ(メチレンホスフィン酸)、ニトリロジ酢酸－(メチレンホスフィン酸)、ニトリロ酢酸－β－プロピオン酸－メチレンホスホン酸、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸)、シクロヘキサンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン－N，N'－ジ酢酸－N，N'－ジ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミン－N，N'－ジ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ポリメチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸)、1－ヒドロキシエチリデンジホスホン酸、及びこれらの塩等のリン化合物が挙げられる。キレート剤の使用量は、吸水性樹脂100質量部に対して10質量ppm以上、1000質量ppm以下が好ましい。

[0092] 上記(B)～(E)に例示した添加剤は、水溶液や水分散液として添加してもよい。また、該添加剤が固体の場合、粉体(粒径が300μm以下が好ましい)として、吸水性樹脂に乾式混合してもよい。

[0093] また、上記(B)及び(E)は、表面処理剤として好適に用いられうる。本願において表面処理とは、吸水性樹脂表面あるいは表面近傍の領域が、化学的あるいは物理的に修飾されていることを意味する。ここで、化学的修飾とは、何らかの化学結合を伴った修飾の状態を意味し、物理的修飾とは化学的な結合を伴わない、物理的な被覆、付着を意味する。表面処理における結合の形態は限定されない。また、表面処理は、上記の表面架橋を含む概念である。さらに、上記の表面架橋剤による表面架橋以外にも、例えば3価アルミニウムのような多価金属による、表面カルボキシル基の

イオン結合による表面架橋も、表面処理に含まれる。これらの表面架橋は吸水性樹脂と共有結合あるいはイオン結合のような化学的結合を伴った化学的修飾である。一方、物理的な修飾とは、同じく吸水性樹脂表面あるいは表面近傍が、吸水性樹脂と共有結合あるいはイオン結合のような化学的結合の形態をとらず、単なる物理的付着で修飾されている状態を示す。このような状態も、本願における表面処理に含まれる。例えば、先に述べた多価アルコールで被覆されている状態や、水溶性多価金属塩で化学的結合を伴わない状態で被覆されている状態は、表面処理された状態である。

[0094] 特に本発明では、通液性を向上させる添加剤として多価金属塩が好ましい。多価金属塩は、添加後、混合されることが好ましい。混合する装置としては、例えば、円筒型混合機、スクリュー型混合機、スクリュー型押出機、タービュライザー、ナウター型混合機、V型混合機、リボン型混合機、双腕型ニーダー、流動式混合機、気流型混合機、回転円盤型混合機、ロールミキサー、転動式混合機、レディゲミキサーなどを挙げることができる。

[0095] なお、多価金属塩は、水溶液として吸水性樹脂粒子と混合することが好ましい。水溶液の液滴の大きさは、適宜調整されうる。多価金属イオン（例えば、アルミニウムイオン）が吸水性樹脂粒子の内部に浸透・拡散することを防ぐ観点から、水溶液は、所定温度での飽和濃度に対して50％以上の濃度が好ましく、より好ましくは60％以上の濃度、更に好ましくは70％以上の濃度、更に好ましくは80％以上の濃度、特に好ましくは90％以上の濃度である。もちろん、飽和濃度（＝飽和濃度に対して100％）であってもよいし、飽和濃度を超えた分散液でもよい。水溶液の温度は溶解度や粘度調整のため、沸点以下の範囲で適宜調整されるが、通常、室温程度で混合される。

[0096] ［整粒工程］

前述した粉砕工程及び分級工程において、その粒径が調整されたにも関わらず、冷却工程後の粒子状吸水剤には、大きな粒径を有する凝集物が含まれる場合がある。この凝集物は、主として、表面架橋剤の混合時や、表面架橋反応時において生成されうる。この整粒工程では、この凝集物の解砕処理及び分級処理が行なわれる

。このような整粒方法は、米国特許第7347330号明細書、米国特許出願公開第2005－011325号明細書等に開示されている。この解砕処理及び分級処理の順序及び回数は、特に限定されない。この整粒工程では、粒度が再調整される工程であり、例えば、粒子状吸水剤に対して、先ず分級処理がなされる。この分級処理では、ふるいや気流分級機などの分級装置が用いられうる。この分級処理において、例えば、大きな目開きを有する篩いが用いられることにより、粒径の大きな凝集物が得られうる。このようにして、粒径の大きな凝集物が除かれた後、小さな目開きを有する篩いが用いられることにより、その粒径が小さい微粉が除去される。この分級処理により得られる凝集物には、解砕処理がなされる。この解砕処理により、凝集物を構成する粒子が個々の粒子に解き分けられて一次粒子としての粒子状吸水剤が得られうる。この解砕処理には、例えばナイフカッター式解砕機が用いられる。この解砕処理により得られた解砕物に対しては、上記分級処理が再度実施される。この整粒工程では、その粒径が小さい微粉が除去されつつ、所望の粒径（好ましくは、重量平均粒子径200～800μm）を有する粒子状吸水剤が得られうる。生産性の観点から、この整粒工程は、上記冷却工程の後に実施されるのが好ましい。この製造方法では、この解砕処理に用いられる装置及び分級処理に用いられる装置が上記配管6とは別の配管で繋げられて、上記整粒装置22が構成される。図1に示されているように、この整粒装置22は、上記冷却装置20の下流側に配管6を介して繋げられている。この製造方法では、この整粒工程投入前の粒子状吸水剤に、大きな粒径を有する凝集物が含まれない場合においては、この整粒工程は実施されなくてもよい。この整粒工程は、必要によりこの製造方法に更に含まれていてもよい他の工程である。整粒工程を設けない場合、この冷却装置20の下流側に、配管6を介して後述する充填装置24が繋げられる。なお、この製造方法では、この整粒工程において、微粉として含まれている粒子状吸水剤が残存物として得られうる。

[0097] ［包装工程］

包装工程は、粒子状吸水剤を包装材容器に入れて包装する工程である。この製造方法の包装工程では前述の整粒工程で整粒された粒子状吸水剤が包装される。例えば、この包装工程では、貯蔵用のホッパーに移された粒子状吸水剤が、上記充填

装置24を用いて包装材容器としての貯蔵バックに充填される。この製造方法では、貯蔵バックに充填された粒子状吸水剤が、所定の検査を経て製品として出荷される。図1に示されているように、この充填装置24は、上記整粒装置22の下流側に配管6を介して繋げられている。

[0098] [輸送工程]

この製造方法では、輸送工程は、上記各工程において生成した、重合ゲル、粒子状吸水性樹脂、粒子状吸水剤等の生成物を他の上記工程に輸送する工程である。この輸送工程では、例えば、上記各工程に設けられる装置4同士を連結する上記配管6内の圧力が制御されることにより、一の工程で生成した生成物が他の工程に輸送される。この製造方法では、例えば、空気輸送により重合ゲル、粒子状吸水性樹脂、粒子状吸水剤等の生成物が輸送される。なお、一の工程において使用される装置4と、他の工程において使用される他の装置4とが、コンベア等のような輸送機を介して連結されることにより、一の工程で生成した生成物が、他の工程に輸送されてもよい。この製造方法では、例えば、輸送工程により、上記重合工程で生成した重合ゲルが上記乾燥装置10に輸送される。輸送工程により、上記乾燥工程で乾燥された重合ゲルの乾燥物が上記粉砕装置12に輸送される。輸送工程により、上記粉砕工程で得られた粒子状吸水性樹脂が上記分級装置14に輸送される。輸送工程により、上記分級工程で篩い分けられた粒子状吸水性樹脂が上記混合装置16に輸送される。輸送工程により、上記表面架橋工程でその表面部分が架橋された粒子状吸水剤が上記冷却装置20に輸送される。輸送工程により、上記冷却工程で冷却された粒子状吸水剤が上記整粒装置22に輸送される。あるいは、輸送工程により、上記分級工程で篩い分けられた粒子状吸水性樹脂から得られた粒子状吸水剤が上記整粒装置22に輸送される。輸送工程により、上記整粒工程で整粒された粒子状吸水剤が上記充填装置24に輸送される。あるいは、輸送工程により、上記冷却工程で冷却された粒子状吸水剤が上記充填装置24に輸送される。

[0099] この製造方法では、上記各工程以外の別の工程が含まれる場合においても、この別の工程で生成した生成物が輸送工程により上記各工程のいずれかに輸送されるのが好ましい。この製造方法によれば、粒子状吸水剤が連続的に製造されうる。

[0100] [収集工程]

前述したように、この製造方法では、上記粉砕工程における乾燥した重合ゲルの粉砕により、微粉が発生する。上記整粒工程における解砕処理においても微粉が発生する。更に、上記輸送工程で輸送中にある粒子状吸水性樹脂及び粒子状吸水剤の摩耗等により、微粉が発生することがある。更に、上記表面架橋工程における加熱処理以降のプロセスで粒子状吸水剤がダメージを受けることにより、微粉が発生することもある。更には、後述する微粉捕捉装置26により捕捉された捕捉物を走査型電子顕微鏡、X線マイクロアナライザー等を用いて観察すると、この捕捉物に、微粉以外に、長径20μm以上100μm以下の二酸化ケイ素等からなる無機微粒子の凝集物が存在することが確認される場合もある。このような凝集物の存在は、添加剤及び気体中の埃に起因する。この製造方法では、収集工程により、上記微粉とともにこのような凝集物も除去されうる。

[0101] 本発明では、通常、粒子状吸水性樹脂及び粒子状吸水剤に起因する微粉(150μm未満)は、収集される微粉の全量に対して85質量%以上99.9質量%以下の割合で含まれる。添加剤及び気体中の埃に起因する微粉は、収集される微粉の全量に対して0.1質量%以上15質量%以下の割合で含まれる。これら微粉は、0.01g/m^3以上100g/m^3以下の割合で工程内の気体に含まれる。この気体に含まれる微粉の除去により、作業環境が向上しうる。この微粉の除去は、粒子状吸水剤の物性向上にも寄与しうる。また、粒子状吸水性樹脂及び粒子状吸水剤に起因する微粉が主成分として含まれるので、微粉のリサイクルが可能である。収集工程で収集された微粉は、そのリサイクルに際して、この製造方法に含まれる何れかの工程に戻すことができる。例えば、微粉は、上記重合工程における原料(モノマー)及び上記乾燥工程における重合ゲルに添加することができる。微粉は、上記造粒工程における造粒粒子に添加することもできる。リサイクルは、吸水性樹脂及び吸水剤の廃棄量を低減しうる。そして、粒子状吸水剤の全生産量の10質量%以下の範囲の微粉を収集しうる場合において、この製造方法は、粒子状吸水剤の品質を高く維持でき、より効果的となりうる。

[0102] 本発明の製造方法では、上記各工程のいずれかにおいて、工程内の気体中に微

粉が存在しうる。ここで、工程内とは、(1)各工程がなされる装置4の内部又は配管6の内部、(2)その工程がなされる装置4又は配管6を覆う囲いの内部及び(3)その工程がなされる装置4又は配管6が置かれた部屋の内部を含む概念である。この製造方法では、収集工程は、上記いずれかの工程内の、気体に含まれている微粉が、捕集材を用いて収集されうる工程である。前述したように、この収集工程では、上記微粉捕捉装置26が使用される。この製造方法では、微粉は、上記輸送工程により、この収集工程において使用される微粉捕捉装置26に輸送される。

[0103] 微粉とは、本発明の製造方法で得ようとする粒子状吸水剤の粒径よりも小さい粒径を有するものであり、従来は通常、廃棄物として処理されていたものである。微粉は、得られる粒子状吸水剤の重量平均粒子径(D50)が200～800μmの範囲になるよう除かれた残存物であり、150μm未満の粒子径を有するものをいう。具体的には、150μmの目開きを有するJIS標準篩いを通過しうる粒子状吸水性樹脂及び粒子状吸水剤である。この微粉の重量平均粒子径(D50)は通常、10μm以上150μm未満の範囲内にある。好ましくは、微粉は、実質150μm未満の粒子径(JIS標準篩分級により規定)を有する粒子を、70～100重量%、更には90～100重量%含んでいることが望ましい。また、微粉の形状としては、逆相懸濁重合で得られた球形及び水溶液重合で得られた不定形のものが挙げられる。後述する造粒工程で得られる造粒粒子の強度の観点から、この形状としては、水溶液重合で得られた不定形のものが特に好ましい。また、微粉は、上記表面架橋処理が施されたものであってもよいし、施されていないものであってもよいし、それらの混合物であってもよい。

[0104] 上述したように、微粉は添加剤の添加工程以後の製造過程で発生する微粉1と添加剤の添加工程より前の製造過程で発生する微粉2に分類される。微粉1における添加剤の含有量は、微粉1の全量に対して0.001～99.99質量%が好ましく、0.01～99.99質量%がより好ましく、0.1～99.99質量%が更に好ましい。また微粉2における添加剤の含有量は微粉2の全量に対して0～0.1質量%が好ましく、0～0.01質量%がより好ましく、0～0.001質量%がより好ましい。なお、添加剤の種類は前記の(A)消臭成分(好ましくは植物成分)、(B)多価金属塩、(C)無機粒子((D)複合含水酸化物を含む)、(E)通液性向上剤、(F)その他の添加物等(G)キレート

剤が挙げられる。特に(B)多価金属塩が添加される場合、得られる粒子状吸水剤の通液性の向上やブロッキング防止が可能となる。

[0105] 例えば、前記した粒子状吸水剤の製造工程が、工程順に(1)重合工程、(2)乾燥工程、(3)粉砕工程、(4)分級工程、(5)表面架橋工程、(6)冷却工程、(7)整粒工程、(8)包装工程、(10)収集工程、(11)造粒工程で構成されているとする。もし、(6)冷却工程で添加剤が添加される場合、(6)(7)(8)の各工程及び工程間の(9)輸送工程で発生する微粉を微粉1と呼び、(1)(2)(3)(4)(5)の各工程及び工程間の輸送工程(9')に発生する微粉を微粉2と呼ぶ。

[0106] この製造方法及び収集方法が適用される粒子状吸水剤の製造工程としては(1)重合工程、(2)乾燥工程、(3)粉砕工程、(4)分級工程、(5)表面架橋工程、(7)整粒工程、(8)包装工程、(9)輸送工程であることが好ましい。より好ましくは、上記工程以外に(2)乾燥工程を含む。更に好ましくは上記工程以外に(6)冷却工程を含む。特に好ましくは上記工程以外に(11)造粒工程を含む。

[0107] 図2は、図1の製造設備に含まれる微粉捕捉装置26の一部が示された概略図である。この微粉捕捉装置26は、微粉を収集しうる。この微粉捕捉装置26は、タンク30と、捕捉部32と、開閉部34とを備えている。

[0108] タンク30は、略円筒状又は立方体である。このタンク30の下側の部分は、先端に向かって細くなる形状を呈している。図示されていないが、このタンク30の上面36には開口部が設けられており、この開口部の下側に捕捉部32が取り付けられている。図示されているように、この微粉捕捉装置26には3の捕捉部32が設けられているので、このタンク30には3つの開口部(図中、A1、A2及びA3で示される位置)が設けられている。図示されているように、このタンク30に第一配管6aが繋げられている。

[0109] 図3は、図2の微粉捕捉装置26に設けられている捕捉部32が示された斜視図である。図4は、図3のIV－IV線に沿った断面図である。この微粉捕捉装置26では、この図3の矢印線Bで示される部分が上側に位置するように、この捕捉部32がタンク30の上面36に取り付けられる。この捕捉部32は、支持部材38と、捕集材40とを備えている。この支持部材38は、円筒形のフレームである。この支持部材38は、5本のバー42が同一円周上に並べられて構成されている。図示されていないが、これらバー42

は、この支持部材38の形態維持の観点から、複数本のリング状の部材で連結されている。この微粉捕捉装置26では、この支持部材38の開口部44が上記タンク30の上面36に設けられる開口部と一致されて、この支持部材38がタンク30の上面36に固定されている。

[0110] 捕集材40の、長さ方向において一方の端46aには、挿入口48が設けられている。この捕集材40の、長さ方向において他方の端46bは、閉塞されている。この捕集材40は、円筒状の袋である。この捕集材40は、支持部材38を覆う。この捕集材40は、支持部材38に被せられている。この捕集材40は、気体の通過によりこの気体に含まれる粒子を除去しうるように構成されている。このような捕集材40は、バグフィルターとも称される。上記に述べた微粉捕捉装置26の形状及び形態は、ほんの一例であり、種々のタイプの微粉捕捉蔵置26が存在する。微粉捕捉装置26の形状及び形態は、上記例に何ら制約されるものではない。

[0111] 図2において、開閉部34はタンク30の下側に設けられている。この開閉部34に、第二配管6bが繋げられている。この開閉部34は、第二配管6bとタンク30との間に位置している。この開閉部34は、いわゆるバルブである。

[0112] 本発明の製造方法では、第一配管6aを通じて気体がタンク30内に流入される。この気体は、捕集材40を通過する。この捕集材40を通過した気体が、この微粉捕捉装置26の外側に排出される。

[0113] 本発明の製造方法では、この微粉捕捉装置26は、第一配管6aにより、上記各工程で用いられる装置4又はそれらを連結する配管6のいずれかと繋げられる。図1に示されている微粉捕捉装置26では、第一配管6aは、図中矢印線S1からS20で示される箇所の少なくともいずれかと連結される。この第一配管6aは、S1からS20のいずれかで連結されてもよいし、S1からS20のうちの複数箇所に連結されてもよいし、S1からS20の全ての箇所に連結されてもよい。この連結箇所は、微粉の発生状況が考慮されて適宜決められる。この連結により、上記工程のいずれかに存在する微粉が、第一配管6aを通じてこの微粉捕捉装置26に輸送される。この第一配管6aは、複数箇所に連結されうるように分岐していてもよい。

[0114] 前述したように、上記分級工程において、微粉がより分けられる。この工程内及びこ

の工程の下流側に設けられる工程内の気体には微粉が含まれる。微粉の捕集効率の向上の観点から、上記第一配管6aは上記分級装置14(S6)に繋げられるのがより好ましい。この第一配管6aは、加熱装置18(S10)に繋げられるのがより好ましい。この第一配管6aは、冷却装置20(S12)に繋げられるのがより好ましい。微粉による表面架橋の阻害が効果的に抑制されうるという観点から、この第一配管6aはこの分級装置14と上記混合装置16との間に設けられる配管6(S7)に繋げられるのがより好ましい。

[0115] 前述したように、上記整粒工程においても、微粉がより分けられる。この工程内及びこの工程の下流側に設けられる工程内の気体には微粉が含まれる。微粉の捕集効率の向上の観点から、上記第一配管6aは上記整粒装置22(S14)に繋げられるのが好ましい。また、この第一配管6aは、充填装置24(S16)に繋げられるのが好ましい。微粉が効率よく収集されて、高品質な粒子状吸水剤が得られうるという観点から、第一配管6aは、分級装置14(S6)、配管6(S7)、加熱装置18(S10)、冷却装置20(S12)、整粒装置22(S14)及び充填装置24(S16)に繋げられるのが特に好ましい。

[0116] 本発明の製造方法では、第二配管6bを通じて、この微粉捕捉装置26で収集された微粉が排出される。好ましくは、この微粉捕捉装置26は、第二配管6bにより後述する造粒工程を行うための造粒装置28に連結される。この場合、微粉を造粒して得られる造粒物が、配管6を経て、上記各工程で用いられる装置4と繋げられる。図1に示されているように、この製造設備2では、造粒装置28は、重合装置8と乾燥装置10とを連結する配管6に連結されている。これにより、微粉捕捉装置26で収集された微粉は、第二配管6bを通じて造粒工程を経て乾燥工程に投入される。本発明の製造方法では、微粉が廃棄されることなく再利用されうる。この再利用は、生産コストの削減に寄与しうる。この製造方法では、製造設備2に設けられる微粉捕捉装置26の台数は、1台であってもよいし、2台以上であってもよい。

[0117] 本発明の製造方法では、第一配管6aを流れた気体が捕集材40を通過する。この第一配管6a内に存在する微粉は、比表面積が大きいので、気体に含まれるわずかな水分によっても凝集してしまう。捕集材40の表面にこの凝集物が付着し堆積すると、微粉の捕集効率が阻害されてしまう。この観点から、この製造方法では、捕集材40

は加熱されているのが好ましい。この捕集材40の温度は、35℃以上であることが好ましく、40～150℃であることがより好ましく、60～100℃であることが更に好ましい。捕集材40の加熱方法としては、特に限定されないが、例えば、蒸気トレース、電気ヒーター等を熱源としてタンク30をその外側から加熱する方法が挙げられる。

[0118] 前述したように、本発明の製造方法では、捕集材40は気体の通過によりこの気体に含まれる粒子を除去しうるように構成されている。粒子状吸水剤の製造の際に発生する微粉は、気体によりこの微粉捕捉装置26に運ばれて、この捕集材40で捕捉される。すなわち、この収集工程では、工程内の気体中に含まれる微粉が捕集材40を用いて収集されうる。本発明の製造方法では、微粉が排除された気体が外部に排出されるので、微粉が粉塵として舞うことはない。本発明の粒子状吸水剤の製造方法では、良好な作業環境が維持されうる。

[0119] 本発明の収集方法及び製造方法では、微粉が物理的(機械的)衝撃により払い落とされる。本発明において、物理的(機械的)衝撃とは、強制的な外力によって衝撃を与えることをいう。その方法としては、例えば電力あるいは圧縮空気をエネルギー源とするバイブレーター、あるいはクランク機構による正弦振動的ゆすり、磁石による振動、あるいは圧縮空気の急激なオンオフ吹きつけによるパルス波などが挙げられる。

[0120] 本発明の製造方法では、微粉捕捉装置26は振動させられて、捕集材40に捕捉された微粉が篩い落とされる。この微粉捕捉装置26において、この捕集材40の挿入口48からパルスエアーが吹き付けられて、この微粉が篩い落とされてもよい。篩い落とされた微粉は、第二配管6bを通じて後述する造粒工程において使用される造粒装置28に輸送される。この微粉捕捉装置26は、微粉の捕集効率に優れる。この製造方法によれば、製造過程で発生する微粉が、その飛散を防止しつつ、効率よく収集されうる。微粉が効果的に篩い落とされるという観点から、捕集材40はタンク30の上面36の側に設けられるのが好ましい。

[0121] 更に、本発明の製造方法では、粒子状吸水剤から微粉が効率よく除去されるので、加圧下吸水倍率、通液性などの物性に優れる粒子状吸水剤が得られうる。しかも、この製造方法は微粉の捕集効率に優れるので、この収集された微粉が有効に再利用されることにより、微粉の再利用という生産コスト上の効果も得られうる。

[0122] 本発明の製造方法では、JIS12種カーボンブラック(粒径:0．03μm～0．2μm)の捕集効率に優れる捕集材40が、微粉捕捉装置26に用いられるのが好ましい。高い捕集効率を有する捕集材40を備えた微粉捕捉装置26は、微粉の排出による作業環境の悪化を防止しうる上に、微粉を効率よく収集しうる。この観点から、この捕集効率は、90％以上が好ましく、95％以上がより好ましく、99．9％以上が更に好ましく、99．99％以上が特に好ましい。捕集効率の上限について特に制限はなく、高いほどよい。

[0123] 上記捕集材40の捕集効率は、例えば、JIS B9908:2001形式1の方法により測定される。簡易的には、捕集効率は市販のダスト計により計測することができる。この捕集効率は、捕集材40の通過前の微粉量及びその通過後の微粉量に基づいて実質的に得られうる。具体的には、図2の第一配管6a内を流れる気体に含まれる微粉の量の計測により、捕集材40を通過する前の微粉量W0(mg／m^3)が得られる。図2のA1からA3で示される位置に設けられるタンク30の開口部から排出される気体に含まれる微粉の量の計測により、捕集材40を通過した後の微粉量Wf(mg／m^3)が得られる。このようにして得られたW0及びWfを用いて、下記計算式に基づいて捕集効率が算出される。なお、このダスト計としては、例えば、柴田科学製の商品名「P5Lデジタルダストメーター」が挙げられる。

[0124] [数1]

捕集効率（％）＝（１－Ｗｆ／Ｗ０）×１００

[0125] 本発明の製造方法では、微粉が捕集材40の内部に達して捕捉されると、この微粉が捕集材40を目詰まりさせて、気体の、この捕集材40の通過を阻害させてしまう。この観点から、この捕集材40としては、この微粉がその内部に達するのではなく、その表面で捕捉されるのが好ましい。このような捕集材40が用いられることにより、微粉が安定して捕集されうる上に、この捕集材40の交換頻度の低減がなされうる。このような捕集材40による微粉の収集工程を含む製造方法は、粒子状吸水剤の生産性に寄与しうる。

[0126] 本発明の製造方法では、微粉捕捉装置26に設けられる捕集材40としては、特に限定されないが、織布又は不織布からなるフィルタークロス、メンブレンフィルターが

挙げられる。中でも、捕集材40として、メンブレンフィルターを用いるのが好ましい。図2に示されている微粉捕捉装置26には、捕集材40としてメンブレンフィルター50が用いられている。

[0127] 図5は、図4のV－V線に沿った断面図である。この図5には、メンブレンフィルター50の一部が示されている。この図5において、紙面の右側が捕捉部32の外側であり、紙面の左側がこの捕捉部32の内側である。図示されているように、メンブレンフィルター50は、メンブレン52と、基材54とから構成される。図示されていないが、メンブレン52は多数の微細な穴又は微細な隙間を含んでいる。これらの穴又は隙間は、厚さ方向（基材およびメンブレンの積層方向）に連続している。このメンブレン52は、気体を通過させうる。メンブレン52は、基材54に積層されている。基材54は、メンブレン52を支持しうる。図示されていないが、基材54は多数の穴又は隙間を含んでいる。この基材54は、気体を通過させうる。

[0128] 本発明の製造方法では、基材54が支持部材38の側に位置しており、メンブレン52がこの基材54の外側に位置している。このメンブレン52は、捕捉部32の外面を構成している。

[0129] 本発明の製造方法では、第一配管6aを通じてタンク30内に流入される気体は、メンブレン52を通過した後に基材54を通過する。この基材54を通過した気体が、微粉捕捉装置26の外側に排出される。

[0130] 本発明の製造方法では、メンブレン52に含まれる穴又は隙間の大きさは上記粒子状吸水剤の製造で発生する微粉の粒径よりも小さい。具体的には、メンブレンに含まれる穴又は隙間の大きさ（孔径）は、0．1～20μmであることが好ましく、1～5μmであることが特に好ましい。かような形態では、気体に含まれて微粉捕捉装置26に運ばれた微粉は、このメンブレン52の表面で捕捉される。このメンブレンフィルター50は、微粉の、微粉捕捉装置26の外側への流出を抑制しうる。微粉が排除された気体が外部に排出されるので、本発明の製造方法では、微粉が粉塵として舞うことはない。微粉が捕集材40で捕捉されるので、微粉が効率よく収集されうる。本発明の製造方法によれば、製造過程で発生する微粉が、その飛散を防止しつつ、効率よく収集されうる。本発明の製造方法では、粒子状吸水剤から微粉が効率よく除去されるので、

加圧下吸水倍率、通液性などの物性に優れる粒子状吸水剤が得られうる。

[0131] 本発明の製造方法では、微粉が、メンブレン52の表面で捕捉されるので、メンブレン52を通じて基材54にまで到達することはない。微粉の、メンブレンフィルター50の内部への侵入が抑制されるので、この微粉によるメンブレンフィルター50の目詰まりが防止されうる。すなわち、このメンブレンフィルター50では、メンブレンの表面に捕捉された微粉が物理的衝撃（例えば、パルス波）により簡単に除去されるため、メンブレンの使用前における質量と使用後における質量との差は小さい。この製造方法では、このメンブレンフィルター50を通過する気体の単位時間あたりの量（以下、透過流束）が適切に維持されうる。したがって、このメンブレンフィルター50は、この微粉捕捉装置26の圧力損失の低下に寄与しうる。このメンブレンフィルター50は、ランニングコストを低減しうる。本発明の製造方法は、生産性に優れる。これにより、本発明の製造方法では、粒子状吸水剤から微粉が効率よく除去されるので、加圧下吸水倍率、通液性などの物性に優れる粒子状吸水剤が得られうる。

[0132] このメンブレンフィルター50は、不織布のみからなる上記フィルタークロスのようにその内部まで微粉が侵入しない。このメンブレンフィルター50は、このフィルタークロスよりも耐久性に優れる。このメンブレンフィルター50が用いられることにより、微粉捕捉装置26における捕集材40の交換頻度が更に低減されうる。このメンブレンフィルター50は、ランニングコストを低減しうる。この製造方法は、生産性に優れる。本発明の収集方法及び製造方法は、粒子状吸水材の生産性に優れる。特に粒子状吸水剤が前記した（B）多価金属塩といった添加剤を含む場合、添加剤を含む微粉1はフィルタークロスで充分には捕捉されない確率が高い。メンブレンフィルターを用いた場合、フィルター表面で微粉が捕捉されるため、その貫通量を大幅に低減できる。

[0133] 本発明の製造方法では、基材54に含まれる穴又は隙間の大きさは、メンブレン52に含まれる穴又は隙間の大きさに比して大きければよく、特に制限されない。この基材54は、メンブレンフィルター50の透過流束の増大に寄与しうる。このメンブレンフィルター50は、この微粉捕捉装置26の圧力損失の低下に寄与しうる。このメンブレンフィルター50は、ランニングコストを低減しうる。この製造方法は、生産性に優れる。

[0134] 本発明の製造方法では、基材54がメンブレン52を支持しうるので、このメンブレン

フィルター50は、メンブレン52が小さな厚みを有するように構成されうる。小さな厚みを有するメンブレン52は、このメンブレンフィルター50の透過流束の増大に寄与しうる。このメンブレンフィルター50は、この微粉捕捉装置26の圧力損失の低下に寄与しうる。これにより、このメンブレンフィルター50は、ランニングコストを低減しうる。本発明の製造方法は、生産性に優れる。この観点から、このメンブレン52の厚みは、1mm以下が好ましく、0．5mm以下がより好ましく、0．3mm以下が更に好ましく、0．1mm以下が特に好ましい。メンブレン52の厚みの下限値は特に制限されないが、0．01mmである。基材54の厚みは、1～5mmが好ましく、2～3mmが特に好ましい。

[0135] 前述したように、本発明の製造方法では、工程内の微粉を含む気体が捕集材40を通過することにより、微粉が収集される。この捕集材40の外面の面積は、微粉の捕集効率に寄与しうる。この微粉捕捉装置26には、3つの捕捉部32が設けられているので、それぞれの捕捉部32に設けられる捕集材40の外面の面積の総和が、捕集効率に寄与しうる有効面積である。この製造装置2では、この外面が円筒状の側面と円盤状の底面とから構成されるので、この外面の面積はこの捕集材40の外径と長さとから得られる側面の面積とこの底面の面積との和で示される。

[0136] 本発明の製造方法では、捕集効率、捕集材40の耐久性及び低圧力損失による送風エネルギーコストの低減の観点から、捕集材40の表面を通過する気体（主として、空気）の線速度（透過流束）は、5m／分以下が好ましく、3m／分以下がより好ましく、2m／分以下が特に好ましい。特に、上記メンブレンフィルター50のようなメンブレンタイプの捕集材40を用いる場合においては、この透過流束は3m／分以下がより好ましく、2m／分以下が特に好ましい。なお、この透過流束の下限値は、0．1m／分程度である。ここで、気体の線速度（透過流束）とは、捕集材40を通過する全気体量を、捕集材40の外面の面積の総和で除した値のことである。

[0137] 本発明の製造方法では、捕集効率の観点から、微粉捕捉装置26のタンク30の内部容積は、捕集材40の容積の総和の1．5倍以上が好ましく、2倍以上がより好ましく、3倍以上が特に好ましい。微粉の捕集効率が適切に維持されうるという観点から、この内部容積はこの容積の総和の4倍以上が好ましい。この内部容積の上限は、この容積の総和の10倍程度である。ここで、捕集材40の容積とは、運転中の微粉捕捉

装置26における捕集材40の内側の空間の容積のことをいう。

[0138] 前述したように、捕集材は円筒状の袋である。この捕集材の形状は、これに限定されない。この捕集材が、円盤状とされてもよいし、略矩形状とされてもよい。上記接触面積が充分に確保されるという観点から、この捕集材は上記円筒状の袋であるのが好ましい。

[0139] 本発明の製造方法では、大きな透過流束が得られうるという観点から、基材54は、織布、不織布、スポンジ等が例示される。汎用性の観点から、この基材54としては、不織布であるのが好ましい。この基材54の材質としては、ポリエステル、ポリプロピレン、ポリアクリロニトリル、ナイロン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフェニレンサルファイド、ガラス繊維、アラミド繊維及びポリイミドが例示される。この基材54の材質は、微粉捕捉装置26の運転条件等が考慮されて適宜決められる。

[0140] 本発明の製造方法では、メンブレン52の材質としては、特に制限されないが、メンブレン52の表面に捕捉された微粉が容易に振り払えうる(ダストリリース性に優れる)という観点から、ポリテトラフルオロエチレンであるのが特に好ましい。このポリテトラフルオロエチレンからなるメンブレン52を備えるメンブレンフィルター50は、この微粉捕捉装置26による微粉の捕集効率の向上に寄与しうる。このようなメンブレンフィルター50は、ランニングコストを更に低減しうる。本発明の製造方法は、生産性に優れる。本発明の製造方法では、粒子状吸水剤から微粉が効率よく除去されるので、加圧下吸水倍率、通液性などの物性に優れる粒子状吸水剤が得られうる。この製造方法では、上記ポリテトラフルオロエチレンの数平均分子量は、1000000以上10000000以下が好ましい。

[0141] 前述したように、本発明の製造方法では、上記表面架橋工程又は上記冷却工程において、粒子状吸水剤に多価金属塩、無機粒子、通液性向上剤を配合することができる。この配合により、粒子状吸水剤のブロッキングが防止されて、通液性及び吸湿流動性が向上される。この場合においても、メンブレンフィルター50のメンブレン52がその表面で微粉を捕捉しうるので、微粉の、メンブレンフィルター50の内部への侵入が抑制されうる。このメンブレンフィルター50は、耐久性に優れる。このメンブレンフィルター50が用いられることにより、微粉捕捉装置26における捕集材40の交換頻度

が更に低減されうる。したがって、このメンブレンフィルター50は、ランニングコストを低減しうる。本発明の製造方法は、生産性に優れる。この製造方法は、特に、多価金属塩、無機粒子等を含む粒子状吸水剤においてより効果的となりうる。

[0142] ［造粒工程］

造粒工程は、微粉に、水性液を添加して、造粒粒子を得る工程である。この造粒工程には、上記収集工程で収集された微粉、上記分級工程でより分けられた微粉及び上記整粒工程でより分けられた微粉が供される。この製造方法では、上記収集工程で収集された微粉の全てがこの造粒工程に供されうるのが好ましい。この製造方法では、造粒粒子は複数の微粉よりなる。造粒粒子の重量平均粒子径は、20mm以下、好ましくは0．3～10mm、更に好ましくは0．35～5mmである。この製造方法では、造粒工程で得られる造粒粒子は、上記工程のいずれかに投入される。生産効率の観点から、この造粒粒子は、上記乾燥工程に投入されて上記重合ゲルの共存下で乾燥させられるのが好ましい。図1に示されているように、この製造設備2では、微粉捕捉装置26に繋げられている第二配管6bは造粒装置28に繋げられている。この造粒装置26は、配管6で乾燥設備10に繋げられている。この製造方法では、微粉捕捉装置26から排出される微粉は、第二配管6bを通じて造粒装置28に投入される。この造粒装置28で形成された造粒粒子は、配管6を通じて乾燥装置10に投入される。この製造装置2では、造粒装置28は上記分級装置14と繋げられている。この造粒装置28は上記整粒装置28とも繋げられている。この製造装置2は、上記分級工程でより分けられた微粉及び上記整粒工程でより分けられた微粉がこの造粒装置28に投入されうるように構成されている。なお、この造粒工程は、発生する微粉の量が少ない場合、実施されなくてもよい。この造粒工程は、必要によりこの製造方法に更に含まれていてもよい他の工程であり、実施されない場合もあり得る。

[0143] この造粒工程では、生じた造粒物が造粒粒子であることは、光学顕微鏡によって個々の粒子が形状を保ったまま複数集まり凝集している事実や、吸液時に複数の不連続粒子として膨潤する事実で確認できる。

[0144] この造粒工程では、造粒粒子は、乾燥負荷の観点から、含水率が75重量％以下であることが好ましく、より好ましくは70重量％以下、更に好ましくは65重量％以下で

あるのがよい（下限は、0重量％を超え、好ましくは5重量％以上である）。造粒粒子の含水率が上記重合ゲルのそれよりも極端に高い場合、この造粒粒子と上記重合ゲルとが共存されて乾燥させられる際に部分的に乾燥が不完全となる恐れがある。

[0145] この造粒工程では、上記水性液は、溶媒に添加剤が溶解されてもよい。この添加剤とは、残存モノマーの量を低減させるための、熱分解型ラジカル重合開始剤、酸化剤及び還元剤からなる群より選ばれる少なくとも1種の添加剤である。水性液の溶媒としては、特に限定されないが、例えば、水、親水性有機溶剤（例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、ｎ－プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ｎ－ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ｔ－ブチルアルコール等の低級アルコール類；アセトン等のケトン類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類；Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等）を含んだ水溶液などが挙げられる。物性や造粒強度の観点から、水性液は、水を好ましくは90～100重量％、より好ましくは99～100重量％含んでいることが望ましく、水のみからなることが特に好ましい。また、前記水性液には、本発明の効果を損なわない範囲で、架橋剤、キレート剤、界面活性剤などの他の添加剤を少量含有させることもできる。例えば、架橋剤としては、前述したような表面架橋剤を用いることができる。水性液に架橋剤を含有させることで、水可溶成分の低減や造粒強度の向上が期待できる。

[0146] この造粒工程では、上記添加剤として使用されうる熱分解型ラジカル重合開始剤としては、重合工程において例示した熱分解型開始剤を同様に好ましく使用することができる。これらの中でも、過酸化物が好ましく、過硫酸ナトリウムなどの過硫酸塩が特に好ましい。これら熱分解型ラジカル重合開始剤は1種のみであってもよいし2種以上であってもよい。酸化剤としては、造粒粒子と上記重合ゲルとが共存されて乾燥させられる際にモノマーと反応しうるものであれば、特に制限されない。この酸化剤としては、例えば、塩素酸塩、臭素酸塩、亜塩素酸塩、次亜塩素酸塩などの無機酸化剤、前記熱分解型ラジカル重合開始剤としても例示された過硫酸塩や過酸化水素、ｔ－ブチルパーオキサイド、過酸化ベンゾイル等の無機過酸化物あるいは有機過酸化物などが挙げられる。これらの中でも、過硫酸塩、過酸化水素が好ましく、過硫酸

塩が特に好ましい。これら酸化剤は1種のみであってもよいし2種以上であってもよい。還元剤は、特に限定されず、有機系還元剤であっても無機系還元剤であってもよい。この還元剤としては、好ましくは無機系還元剤がよく、特に、イオウ系、リン系、窒素系還元剤が好適である。具体的には、重合工程において例示した還元剤を同様に好ましく使用することができる。これらの中でも、イオウ系還元剤、特に、亜硫酸塩、亜硫酸水素塩、ピロ亜硫酸塩、亜二チオン酸塩が好ましく、それらの塩としては、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩が好ましい。これらの中でも、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムが特に好ましい。これら還元剤は1種のみであってもよいし2種以上であってもよい。この添加剤としては、前述したなかでも、熱分解型ラジカル重合開始剤が好ましく、特に、過硫酸塩を添加剤とすることが、優れた残存モノマー低減効果を発揮しうる点で好ましい。

[0147] この造粒工程では、上記水性液における上記添加剤の含有量は、特に限定されないが、微粉に対して0．0001～1重量％であることが好ましい。0．0001重量％未満であると、充分に残存モノマーを低減できない恐れがあり、一方、1重量％を超えると、乾燥後に得られる最終的な粒子状吸水剤に着色が生じる恐れがある。

[0148] 造粒工程では、前記水性液の使用量は、特に制限されないが、微粉100重量部に対し、25重量部以上、280重量部以下であることが好ましい。より好ましくは200重量部以下、更に好ましくは150重量部以下である。水性液の使用量が280重量部を超えると、高含水率の一体化した巨大なゲル状物が得られることとなり、該ゲル状物を乾燥、粉砕することが困難となる。特に、乾燥に多大な負荷がかかる。一方、水性液の使用量が25重量部よりも少ない場合、造粒強度が不充分になり、最終製品において優れた特性を発揮することができなくなるおそれがあるとともに、混合が不均一になり造粒が困難になるおそれがある。

[0149] この造粒工程では、前記微粉を造粒するに際しては、前記微粉と前記水性液とを混合すればよいのであるが、特に、前記造粒に際し、前記水性液を予め加熱しておくことが好ましく、更に、該加熱した水性液と前記微粉とを高速混合することにより造粒することが、好ましい態様である。これにより、一体化した巨大なゲル状物ではなく、直接粒径が制御された造粒粒子を得ることができる。その結果、ゲル状物を更に乾

燥、粉砕して造粒粒子とすることが容易になり、一体化した巨大なゲル状物が得られる場合に生じる問題、すなわち、混合に要する力が巨大となる又はゲル状物が塊で混練されるため、主鎖の切断や絡まりなどが生じて粒子状吸水剤自身が劣化するという問題を回避することができる。

[0150] この造粒工程では、前記造粒の好ましい態様において、水性液の加熱の際の温度は、通常40℃以上、好ましくは50℃以上、より好ましくは60℃以上、更に好ましくは70℃以上である。また、該温度の上限は水性液の沸点以下であり、沸点は塩類や他の溶媒の添加、圧力(減圧・加圧)などを変化させて種々調整してよい。温度が100℃を超えても大きな変化はないため、水性液の加熱は通常、100℃以下で行われる。なお、水性液を予め加熱しておく場合には、前記添加剤は、別途、室温又は冷却下で比較的濃度の高い水性液としておき、この水性液が、微粉との混合直前に、加熱しておいた比較的多量の水性液残部と混合されることが好ましい。

[0151] この造粒工程では、前記造粒の好ましい態様においては、予め水性液を加熱することに加え、更に、微粉自体も加熱されていることが好ましい。この微粉の加熱の際の温度も、通常、40℃以上、好ましくは50℃以上である。この温度が100℃を超えても大きな変化はないため、微粉の加熱は通常、100℃以下で行われる。なお、微粉自体を加熱しておく場合、その手段は特に制限されず、例えば、乾燥による加熱ののち保温することにより行ってもよいし、別途外部から加熱するようにしてもよい。

[0152] この造粒工程では、前記造粒の好ましい態様において、加熱された水性液と微粉とは高速混合される。高速混合とは、水性液と微粉との混合が完了し、造粒粒子が生成するまでの時間が短時間であることを意味する。すなわち、水性液と微粉との接触時点から造粒粒子が生成するまでの時間、言い換えれば混合時間が短時間であるということである。該混合時間は、好ましくは3分以下、より好ましくは1分以下であり、1秒から60秒が最も好ましい。混合時間が長い場合には、水性液と微粉との均一な混合が困難となり一体化した巨大なゲル状物となりやすい。また、混合時間が長いと、生じた造粒粒子を重合ゲルとともに乾燥工程に供されるまでの間に、水性液中に含有させた前記添加剤が分解してしまい、乾燥工程において充分な量の添加剤が存在しえないこととなる恐れがある。更に、混合を長時間続けると、混合完了後に得られ

る粒子状吸水剤の水可溶分の増加や加圧下吸水倍率の低下など、粒子状吸水剤の性能低下を招く場合もある。

[0153] なお、造粒粒子をリサイクルする際に使用される造粒粒子の量は、重合工程により得られた重合ゲル(100重量%)に対して、5～40重量%であることが好ましく、10～30重量%であることがより好ましい。

[0154] (粒子状吸水剤)

本発明の製造方法により得られる粒子状吸水剤の、JIS標準篩分級により規定される重量平均粒子径(D50)は、好ましくは200～800μm、より好ましくは200～450μm、より好ましくは220～430μm、更に好ましくは250～400μmである。また、本発明の粒子状吸水剤は特定の粒度分布を有する場合、最も効果を発揮し得る。好ましい粒度分布として、上下限850～150μm(JIS標準篩;Z8801－1(2000)で規定)に占める粒子、すなわち、重量平均粒子径(D50)が150～850μmである粒子の割合が吸水剤全体に対して好ましくは90～100重量%、更には95～100重量%、特に好ましくは98～100重量%である。そして、150μm通過物、すなわち、粒子状吸水剤中に含まれる重量平均粒子径が150μm未満の微粉の含有量は、粒子吸水剤の全重量に対して、0～5重量%が好ましく、0～1重量%がより好ましく、0～0.5重量%が更に好ましい。粒度分布は、特定の範囲であることが好ましい。その対数標準偏差(σζ)は、好ましくは0.20～0.50、更に好ましくは0.30～0.40とされる。重量平均粒子径(D50)、150μm未満の粒子の含有率、及び粒度の対数標準偏差(σζ)が前記範囲を外れると、通液性及び吸水速度が低下する場合がある。なお、対数標準偏差及び重量平均粒子径は、米国特許出願公開第2006／0204755号明細書で規定される。

[0155] なお、本発明に係る粒子状吸水剤又は粒子状吸水性樹脂の粒子形状は限定されない。この粒子形状として、球状、略球状、(粉砕物である)不定形破砕状、棒状、多面体状、ソーセージ状(例;米国特許第4973632号)、皺を有する粒子(例;米国特許第5744564号)などが挙げられる。それらは一次粒子(single particle)でもよく、造粒粒子でもよく、一次粒子と造粒粒子との混合物でもよい。また、粒子は発泡した多孔質でもよい。好ましくは、不定形破砕状の一次粒子又はそれらの造粒物が挙げ

られる。

[0156] 本発明の製造方法は、上記収集工程を含んでいるので、粒子状吸水剤を連続して安定に生産しうる。本発明の製造方法は、微粉の捕集効率に優れる。このような製造方法は、好ましくは500kg／時間以上、更に好ましくは1000kg／時間以上、特に好ましくは1500kg／時間以上の生産規模（上限は10000kg／時間）において、優れた微粉の捕集効率を維持しつつ、連続的に得られる製品の吸水特性の安定化に寄与しうる。本発明の製造方法は、全生産量の10％以下の範囲の微粉を収集しうる場合において、より効果的となりうる。本発明の製造方法は、全生産量の5％以下の範囲の微粉を収集しうる場合において、更に効果的となりうる。本発明の製造方法は、全生産量の3％以下の範囲の微粉を収集しうる場合において、特に効果的となりうる。

[0157] 本発明の製造方法により得られる粒子状吸水剤の残存モノマー量は、500ppm以下が好ましい。この残存モノマー量が500ppm以下に設定されることにより、実際にオムツ等の吸収性物品に含まれる粒子状吸水剤が人尿を吸収して膨潤する時にこの粒子状吸水剤から放たれる異臭及びこの粒子状吸水剤に接触された使用者の肌への影響が抑制される。この粒子状吸水剤を含む吸収性物品は、衛生面で優れる。この吸収性物品の製造現場において、この粒子状吸水剤が飛散しても、この残存モノマーによる作業者の健康への影響が抑制される。この観点から、この残存モノマー量は、400ppm以下が好ましく、300ppm以下がより好ましく、250ppm以下がより好ましく、200ppm以下がより好ましく、150ppm以下が更に好ましく、100ppm以下が特に好ましい。上記重合に使用されるモノマーの主成分がアクリル酸及び／又はその塩である場合、未反応のアクリル酸及び／又はその塩の含有量が500ppm以下であるのが好ましい。

[0158] 残存モノマー量の測定では、蓋付きプラスチック容器中の1000gの脱イオン水に、0．5gの粒子状吸水剤が加えられて2時間撹拌される。撹拌後、膨潤ゲル化した粒子状吸水剤が濾紙を用いて濾別され、濾液が液体クロマトグラフィーで分析される。一方、既知濃度のモノマー（アクリル酸）の溶液が同様に分析されて、得られる検量線が外部標準される。この外部標準に基づき、濾液の希釈倍率が考慮されて残存モ

ノマー量が求められる。

[0159] 前述したように、本発明の製造方法では、粒子状吸水剤から微粉が効率よく除去されうる。この製造方法によれば、微粉の少ない粒子状吸水剤が得られうる。

[0160] 本発明の製造方法により得られる粒子状吸水剤のダスト量(AD)は、300ppm以下であるのが好ましい。後述するように、ダスト量(AD)が少ない粒子状吸水剤は、無荷重下吸水倍率、加圧下吸水倍率、通液性等の物性に優れている。この観点から、このダスト量(AD)は、100ppm以下がより好ましく、70ppm以下が更に好ましい。なお、かかる粒子状吸水剤には、上述した添加剤(特に多価金属や無機微粒子)が含まれるが、添加剤に由来する粉塵(AD)は、従来よりも少ない。

[0161] 以上、本発明は、表面架橋されたポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤であって、以下の物性を有する新規な粒子状吸水剤、特に、不定形破砕状吸水剤を提供する。また、以下の物性を有していれば、本発明の効果が顕著に発揮される。

[0162] 本発明の製造方法により得られうる粒子状吸水剤の、生理食塩水に対する無加圧下吸水倍率(CRC)は10～100g／gが好ましく、20～60g／gがより好ましく、25～50g／gが特に好ましい。

[0163] 本発明の製造方法により得られる粒子状吸水剤は、4．8kPa加圧下での生理食塩水の加圧下吸水倍率(AAP：Absorbency against Presure)は、15～50g／gが好ましく、18～45g／gがより好ましく、20～35g／gが特に好ましい。

[0164] 前述したように、本発明の製造方法により得られる粒子状吸水剤に含まれる、微粉の量は少ない。このような粒子状吸水剤では、微粉による通液性の阻害が抑制されている。この粒子状吸水剤は、通液性に優れる。このため、本発明の製造方法は、特に高い通液性(SFC)が求められる粒子状吸水剤の製造方法として望ましい。

[0165] 本発明の製造方法で得られる粒子状吸水剤の食塩水流れ誘導性(SFC)は、粒子状吸水剤又は吸水剤の膨潤時の液透過性を示す値である。この食塩水流れ誘導性は、通液性とも称される。この食塩水流れ誘導性(SFC)の値が大きいほど、粒子状吸水剤は高い液透過性を有することを示している。この食塩水流れ誘導性(SFC)は、1($\times 10^{-7}$・cm^3・s・g^{-1})以上が好ましく、20～1000がより好ましく、30～500が特

に好ましい。このような粒子状吸収剤を含む吸収性物品では、その物品に含まれる粒子状吸収剤の濃度が30質量%以上、より具体的には50質量%以上である場合においても、尿の吸収速度が適切に維持され、漏れの発生も抑制される。

[0166] 上記範囲のCRC、AAP、SFCを有する粒子状吸水剤が用いられたオムツ等の吸収性物品は、体液などをよく吸収する。これらCRC／AAP／SFCは相反する性質であるため、粒子状吸水剤の物性が要求される範囲となるようにバランスさせる必要がある。

[0167] 本発明の製造方法では、前述した粒子状吸水剤の優れた物性が安定に保持されかつブロッキングが防止されうるという観点から、上記各工程のいずれかにおいて、乾燥された気体が通されるのが好ましい。この気体としては、その露点が－15℃以下であるのが好ましく、－20℃以下であるのがより好ましく、－30℃以下であるのが特に好ましい。乾燥された気体を通すことが困難な場合、加熱された気体が通されるのが好ましい。この露点の下限値は－80℃である。加熱方法としては、特に限定されないが、気体が熱源を用いて直接加熱されてもよいし、上記各工程間に設けられる装置4、配管6等の加熱により、通される気体が間接的に加熱されてもよい。この加熱された気体の温度は、30℃以上であるのが好ましく、50℃以上であるのがより好ましく、70℃以上であるのが更に好ましい。

[0168] 本発明の製造方法では、上記各工程がなされる装置4、配管6等の内部の圧力が、大気圧よりも低くされてもよい。減圧状態とされることにより、装置4、配管6等からの微粉の漏れが抑制されうる。減圧状態は、粒子状吸水剤の製造の際に発生する微粉の捕集効率の上昇に寄与しうる。本発明の製造方法では、粒子状吸水剤から微粉が効率よく除去されるので、加圧下吸水倍率、食塩水流れ誘導性などの物性に優れる粒子状吸水剤が得られうる。減圧度は、特に制限されないが、減圧度の下限値は、0～10kPaの範囲が好ましく、0．01～5kPaの範囲がより好ましい。なお、本発明において「減圧度」とは、大気圧との圧力差を意味し、大気圧が標準大気圧（101．3kPa）である場合、「減圧度が10kPa」とは、気圧が91．3kPaであることを意味する。

[0169] 本発明の製造方法では、上記各工程がなされる装置4、配管6等の内部の圧力が、大気圧よりも高くされてもよい。加圧状態とされることにより、装置4、配管6等への塵

、埃等の侵入を防止しうる。この加圧状態は、粒子状吸水剤に含まれる異物の量の低減に寄与しうる。各工程が加圧状態で保持されることにより、高品質な粒子状吸水剤が得られうる。この加圧状態は、上記微粉捕捉装置26の捕集材40に向かう微粉の輸送に寄与しうる。この場合においても、微粉捕捉装置26の捕集材40が微粉を効果的に捕捉しうる。粒子状吸水剤から微粉が効率よく除去されるので、加圧下吸水倍率、食塩水流れ誘導性などの物性に優れる粒子状吸水剤が得られうる。加圧度は、特に制限されないが、加圧度の下限値は、0～1MPaの範囲が好ましく、0．01kPa～0．6MPaの範囲がより好ましい。なお、本発明において「加圧度」とは、大気圧との圧力差を意味し、大気圧が標準大気圧（101．3kPa）である場合、「加圧度が10kPa」とは、気圧が111．3kPaであることを意味する。

[0170] 前述したように、本発明の製造方法では、製造過程で発生する微粉が、その飛散を防止しつつ、効率よく収集されうるので、物性に優れる粒子状吸水剤が得られうる。すなわち、本発明の吸水性樹脂の製造方法では、良好な作業環境が維持されうる。更に本発明の製造方法では、粒子状吸水剤から微粉が効率よく除去されるので、加圧下吸水倍率、食塩水流れ誘導性などの物性に優れる粒子状吸水剤が得られうる。しかも、この製造方法は微粉の捕集効率に優れるので、この収集された微粉が有効に再利用されることにより、微粉の再利用という生産コスト上の効果も得られうる。

実施例

[0171] 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、本明細書では、「質量部」は「重量部」と、「質量％」は「重量％」と同義である。

[0172] （ダスト量の測定）

本発明では、粒子状吸水剤のダスト量（AD）は、Heubach Engineering GmbH社（独）製の商品名「ホイバッハ・ダストメーター（Heubach DUSTMETER）」を用いて、所定時間の吸引によりガラス繊維濾紙に捕捉された捕捉物の量を計測することにより得られる。この計測は、ダストメーターの測定モードがTypeIとされて、温度が25℃±2℃であり、相対湿度が20～40％である雰囲気において、大気圧下で実施される。詳細には、このダスト量（AD）は、次のようにして得られる。まず、回転ドラ

ムに、製造された粒子状吸水剤（100．00g）が入れられる。次に、保留粒子径（JIS P3801）が0．5μmであり、直径が50mmであるガラス繊維濾紙（例えば、ADVANTEC社製の商品名「GLASS FIBER GC－90又はその相当品」の質量Daが、0．00001g単位まで計測される。次に、回転ドラムに、ガラス繊維濾紙が装着されたフィルターケースが取り付けられる。次に、ドラム回転数が30回転／分、吸引風量が20L／分の条件で、ダストメーターが30分間運転される。次に、運転終了後のガラス繊維濾紙の質量Dbが、0．00001g単位まで計測される。この計測された質量Da及びDbを用いて、下記数式に基づいてダスト量（AD）が算出される。

[0173] [数2]

$$AD\ (ppm) = (Db - Da) / 100.00 \times 1000000$$

[0174] 後述するように本発明の製造方法により得られる粒子状吸水剤のフィルター貫通ダスト量（PD）は、小さいほど好ましく、0ppmであるのが特に好ましい。後述するように、PD量が少ない場合、微粉がフィルター内部に入り込まないため、フィルターの外側に付着した微粉を払い落とす際に物理的衝撃（好ましくは空気のパルス波など）により容易に払い落とされる。また本発明の収集方法及び製造方法によりフィルターの捕集効率が維持されるため、フィルター交換回数が減少する。更に、交換の際の微粉の飛散などによる作業環境の悪化も防がれる。

[0175] （ダスト透過量の測定）

本発明では、粒子状吸水剤のフィルター貫通ダスト量（PD）は、Heubach Engineering GmbH社（独）製の商品名「ホイバッハ・ダストメーター（Heubach DUST METER）」（図6参照）を用いて、所定時間の吸引によりフィルター及びガラス繊維濾紙に捕捉された捕捉物の量を計測することにより得られる。この計測は、ダストメーターの測定モードがTypeIとされて、温度が25℃±2℃であり、相対湿度が20～40％である雰囲気において、大気圧下で実施される。詳細には、フィルター貫通ダスト量（PD）は、次のようにして得られる。

[0176] まず、回転ドラム61に、製造された粒子状吸水剤（100．00g）を入れる。次に、回転ドラム61にガラスボトル62を装着する。次に0．00001g単位まで計測されたフィルター（メンブレンフィルターや不織布など）63（その際の質量Paとする）を装着したフィ

ルターケース64をガラスボトル62の後方に取り付ける。フィルターケース64の後方に保留粒子径(JIS P3801)が0．5μｍであり、直径が50mmであるガラス繊維濾紙65(例えば、ADVANTEC社製の商品名「GLASS FIBER GC－90又はその相当品」)を装着したフィルター66を取り付ける。なお、ガラス繊維濾紙65の質量Daが、0．00001g単位まで計測される。次に、ドラム回転数が30回転／分、吸引風量が20L／分の条件で、ダストメーターが30分間運転される。運転終了後、ガラス繊維濾紙の質量Db及びフィルター付着量Pbが0．00001g単位まで計測される。この計測された質量Da、Db、Pa、Pbを用いて、下記数式に基づいてダスト透過量(PD)が算出される。

[0177] [数3]

$$PD\ (ppm) = (Db - Da) / [(Db - Da) + (Pb - Pa)] \times 10000000$$

[0178] (CRCの測定)

無加圧下吸水倍率(CRC)の測定では、約0．2gに粒子状吸水剤が準備される。この粒子状吸水剤の質量W1が、測定される。この粒子状吸水剤が、不織布製の袋(60mm×85mm)に均一に入れられる。この袋が、25±2℃に調温された生理食塩水(約200g)中に30分間浸漬される。次に、この袋が引き上げられて、遠心分離機(株式会社コクサン製、型式H－122小型遠心分離機)に投入される。この遠心分離機が、250G(250×9．81m／s^2)の条件で3分間運転される。その後の袋の質量W2(g)が測定される。一方、粒子状吸水剤を含まない袋についても同様の処理が行われ、その質量W3(g)が測定される。下記数式により、無加圧下吸水倍率(CRC)が算出される。

[0179] [数4]

$$CRC\ (g/g) = [(W2 - W3) / W1] - 1$$

[0180] (AAPの測定)

加圧下吸水倍率(AAP)の測定では、内径が60mmであるプラスチック製の支持円筒が準備される。この支持円筒の底には、ステンレススチール製の金網が溶着されている。この金網の目数は、400メッシュ(目開き38μｍ)である。一方、外径が60mm

より僅かに小さく、支持円筒の壁面との間に隙間が生じず、かつ上下に摺動しうるピストン(cover plate)も準備される。上記金網の上に、質量がW4(具体的には約0.900g)である吸水剤が均一に散布される。この吸水剤の上にピストンが載置され、支持円筒、吸水剤及びピストンの質量W5(g)が測定される。このピストンにおもりが載置されることにより、吸水剤に対して4.8kPa(50g/cm^2)の圧力が均一に加えられる。直径が150mmであるペトリ皿の内側に、直径が90mmであり厚さが5mmであるガラスフィルターが置かれる。ペトリ皿に、25±2℃に調温した生理食塩水が、ガラスフィルターの上面と同レベルになるように注がれる。このガラスフィルターの上面に、直径が9cmである濾紙(トーヨー濾紙(株)製、No.2)が1枚載せられる。この濾紙の全表面が、食塩水で濡れる。その後、過剰の食塩水が除かれる。この濾紙に金網が接触するように、支持円筒及びピストンがペトリ皿に置かれる。吸水剤は、加圧下にて、食塩水を吸収する。食塩水の水面がガラスフィルターの上面より下がった場合には、食塩水が補充されて、水面レベルが一定に保持される。1時間後にペトリ皿から支持円筒及びピストンがピックアップされ、おもりを取り除いた質量W6(g)が測定される。この質量W6(g)には、生理食塩水によって膨潤した吸水剤の質量が含まれる。下記数式により、加圧下吸水倍率(AAP)が算出される。

[0181] [数5]

$$AAP\ (g/g) = (W6 - W5) / W4$$

[0182] なお、測定は、23±2℃の環境下で行われる。このような測定方法は、米国特許第6071976号に開示されている。

[0183] (SFCの測定)

食塩水流れ誘導性(SFC)の測定では、0.900gの吸水剤が容器に均一に入れられる。この吸水剤が人工尿に浸漬されつつ、2.07kPaで加圧させられる。60分後に、膨潤した吸水剤(ゲル層)の高さが記録される。吸水剤が2.07kPaで加圧された状態で、0.69質量%食塩水が、ゲル層を通される。このときの室温は、20℃から25℃に調整される。コンピューターと天秤とを用いて、ゲル層を通過する液体量が20秒間隔で記録されて、通過する液体の流速Fs(T)が算出される。流速Fs(T)は、増加質

量(g)を増加時間(s)で割ることにより算出される。食塩水の静水圧が一定となり安定した流速が得られた時間がTsとされて、このTsから10分の間に計測されたデータのみが流速計算に使用される。Tsから10分の間に計測される流速から、Fs(T=0)の値が得られる。この値は、ゲル層を通過する最初の流速である。Fs(T)が時間に対してプロットされて、最小2乗法により得られる結果に基づいてFs(T=0)が計算される。食塩水流れ誘導性(SFC)は、下記数式によって算出される。

[0184] [数6]

$$SFC = (Fs(t=0) \cdot L0) / (\rho \cdot A \cdot \Delta P)$$

[0185] この数式において、L0はゲル層の高さ(cm)であり、ρは食塩水の密度(g/cm^3)であり、Aはゲル層の断面積A(cm^2)であり、ΔPはゲル層にかかる静水圧(dyne/cm^2)である。上記人工尿は、0.25gの塩化カルシウムの二水和物、2.0gの塩化カリウム、0.50gの塩化マグネシウムの六水和物、2.0gの硫酸ナトリウム、0.85gのリン酸二水素アンモニウム、0.15gのリン酸水素二アンモニウム及び994.25gの純水が混合されて得られる。このような評価は、米国特許第5849405号の明細書に記載されたSFC試験に準じて行われる。

[0186] [実施例1]

図1の製造設備で、粒子状吸水剤(150000kg)を連続製造した。この製造設備は、1時間あたりに1500kgの粒子状吸水剤を製造する能力を有している。なお、微粉捕捉装置に繋げられている第一配管は、図1中、矢印線S1からS20で示された箇所の内、S6と、S7と、S10と、S12と、S14と、S16とで示される箇所に減圧状態で連結された。減圧度は、繋いだ部分により若干異なるが、−20〜−40mmAq(=0.196〜0.392kPaの減圧)(ゲージ圧)の範囲とされた。上記以外の装置、配管は常圧に設定した。微粉捕捉装置に繋げられている第二配管6bは、造粒装置に繋げられた。この造粒装置は、重合装置と乾燥装置とを連結する配管に繋げられた。この製造設備では、各工程の気体に含まれる微粉は、第一配管を通じてこの微粉捕捉装置で収集された(収集工程)。この収集された微粉は、第二配管を通じて造粒装置に投入された。この製造装置では、分級装置と造粒装置とは配管で繋げられており、この分級

装置でより分けられた微粉は、この配管を通じて造粒装置に投入された。整粒装置と造粒装置とは配管で繋げられており、この整粒装置でより分けられた微粉は、この配管を通じて造粒装置に投入された。この造粒装置において、微粉から得られた造粒粒子が、乾燥工程に投入された。

[0187] この実施例1では、まず、モノマーとしての75モル%が中和されたアクリル酸部分ナトリウム塩と、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(ポリエチレングリコール鎖中のエチレン鎖の重合度の平均数で示されるエチレンオキシドの平均付加モル数nが9である。)とを含んだ水溶液が、モノマー溶液として準備された。このモノマー溶液において、モノマー濃度は、38質量%に調整された。内部架橋剤の濃度は、モノマーに対して0.06モル%となるように調整された。

[0188] 次に、このモノマー溶液を定量ポンプで連続フィードしつつ、窒素ガスを連続的に吹き込むことにより、このモノマー溶液の酸素濃度が0.5ppm以下に調整された。次に、モノマー溶液に、過硫酸ナトリウム及びL－アスコルビン酸が、モノマー1モルに対して過硫酸ナトリウム／L－アスコルビン酸の質量が0.14g／0.005gとなるようにラインミキシングで混合された。

[0189] 次に、その両側に堰を有する平面スチールベルトにその厚みが約25mmとなるように、モノマー溶液を供給して、水溶液重合が95℃で30分間実施されて、含水状態にある重合ゲルが得られた(重合工程)。

[0190] 次に、この重合ゲルが粉砕されて、更にこの粉砕された重合ゲルが孔径7mmのミートチョッパーで約1mmに細分化された。これをバンド乾燥機の多孔板上に薄く拡げて載せて、180℃で30分間熱風乾燥して、重合ゲルの乾燥物としての粒子状吸水性樹脂が得られた(乾燥工程)。

[0191] 次に、この乾燥物が粉砕されて、粒子状の乾燥物が得られた。この粒子状の乾燥物の全量が、3段ロールミル(ロールギャップの構成は、上から1.0mm／0.55mm／0.42mm)に連続供給されて更に粉砕された(粉砕工程)。

[0192] その後、目開き850μmの金属篩網及び目開き150μmの金属篩網を有する分級装置で分級されて(分級工程)、粒子状吸水性樹脂が得られた。この粒子状吸水性樹脂の約98質量%が、その粒径が150μmから850μmである粒子状吸水性樹脂

であった。なお、この粒子状吸水性樹脂の無加圧下吸水倍率（CRC）は、35g／gであった。

[0193] 次に、表面処理剤溶液が準備された。この表面処理剤溶液は、1，4－ブタンジオール、プロピレングリコール及び純水からなり、粒子状吸水性樹脂100質量部に対して、1，4－ブタンジオールが0．30質量部、プロピレングリコールが0．50質量部、純水が2．70質量部となるように調整された。次に、この粒子状吸水性樹脂を高速連続混合機（タービュライザー／1000rpm）に1000kg／時間で連続供給して、上記表面処理剤溶液がスプレーで噴霧されて、この表面処理剤溶液と粒子状吸水性樹脂とが混合された。次に、この表面処理剤溶液が混合された粒子状吸水性樹脂が、200℃に調整されたパドルドライヤーで40分間加熱された（表面架橋工程）。

[0194] その後、パドルドライヤー（溝型攪拌式乾燥機）を用いて60℃に冷却された（冷却工程）。

[0195] 冷却（冷却工程）後、目開き850μmの金属篩網及び目開き150μmの金属篩網を用いて分級されて、その粒径が150μmから850μmである製品としての粒子状吸水剤1が得られた（整粒工程）。

[0196] この粒子状吸水剤1は、空気輸送工程を経て、包装工程に供給された。この空気輸送には圧縮空気を用いるため、輸送配管中は加圧状態（圧力：0．5MPa）となっていた。この粒子状吸水剤1が、包装材容器に入れられた（包装工程）。

[0197] なお、分級により得られたその粒径が850μm以上の粒子状吸水剤は、再度粉砕された後、分級された。なお、その粒径が150μ以下の粒子状吸水剤は、それぞれの工程内の気体に含まれる微粉とともにフィルターを具備する微粉捕捉装置で収集されて、造粒された後、乾燥工程に投入されている。

[0198] また、微粉捕捉装置26としては、図2～図4に示した内部に捕集材が5つ備えられた微粉捕捉装置を用いた。捕集材としては、メンブレン（材質：ポリテトラフルオロエチレン（数平均分子量：100万以上1000万以下）、厚さ：0．02mm、孔径：2．5μm）及び基材（材質：ポリエステル、厚さ：2．3mm、孔径：50μm）から構成されるバグフィルター（捕集効率：99．9％）を使用した。捕集材40の表面を通過する気体（種類：空気）の線速度（透過流束）は1．3m／分であり、捕集材の温度は80℃とした。また、

メンブレンに付着した微粉は空気のパルス波（物理的衝撃）を加えることによりふるい落とした。

[0199] なお、造粒工程において、水性液としては温水を微粉100重量部に対して110重量部用い、微粉の温度は60℃、水性液の温度は70℃とし、混合装置タービュライザーで、0．3秒間、高速連続混合した。造粒された造粒粒子は平均粒子径：0．5～3mm、含水率が55質量％であった。また、造粒粒子を配管6を経由して乾燥装置10に投入する際、重合工程により得られた重合ゲルに対して、造粒粒子が15～23質量％含まれるようにした。

[0200] また、粉砕工程、分級工程、整粒工程には、露点が－20℃である気体（種類：空気）が通されていた。

[0201] ［比較例1］

第一配管を図1のいずれの装置及び配管に繋げなかった他は実施例1と同様にして、粒子状吸水剤1’を製造した。この比較例1では、微粉捕捉装置による微粉の収集は行われていない。分級工程及び整粒工程で得られる150μm金属篩網を通過した微粉は、造粒装置に投入された。

[0202] ［実施例2］

冷却工程において、50％の硫酸アルミニウム水溶液が吸水性樹脂に対して1質量％添加された他は実施例1と同様にして、粒子状吸水剤2を製造した。

[0203] ［比較例2］

冷却工程において50％の硫酸アルミニウム水溶液を吸水性樹脂に対して1質量％添加した他は比較例1と同様にして、粒子状吸水剤2’を製造した。

[0204] ［実施例3］

前記したPD測定法に従って、実施例1で得られた粒子状吸水剤1を100．00g量り、回転ドラム（1）に入れ、測定前後のフィルター及びガラス濾紙の重さ（Pa，Pb，Da，Db）を量り、フィルターダスト透過量（PD）を測定した。その際のフィルター（3）には実施例1で使用したバグフィルターと同一のものを用いた。

[0205] ［比較例3］

フィルター（3）に不織布（材質：ポリエステル、平均孔径：50μm、厚さ：2．3mm、

捕集効率:50%)を用い、粒子状吸水剤1を用い実施例3と同様の方法でフィルターダスト透過量(PD)を測定した。

[0206] [実施例4]

前記したPD測定法に従って、実施例2で得られた粒子状吸水剤2を100.00g量り、回転ドラム(1)に入れ、測定前後のフィルター及びガラス濾紙の重さ(Pa, Pb, Da, Db)を量り、フィルターダスト透過量(PD)を測定した。その際のフィルター(3)には実施例1～3で使用したバグフィルターを用いた。

[0207] [比較例4]

フィルター(3)に比較例1～3で使用した不織布を用い、粒子状吸水剤2を用い実施例4と同様の方法でフィルターダスト透過量(PD)を測定した。

[0208] [実施例5]

整粒工程において、水不溶性シリカ微粒子(商品名:「アエロジル200CF」、日本アエロジル株式会社製、一次粒子径:約12nm、BET比表面積:約200m^2/g、乾燥減量1%以下)を、0.3質量%添加した以外は実施例1と同様にして、粒子状吸水剤3を製造した。

[0209] 得られた粒子状吸水剤3について、前記したPD測定法に基づき、フィルター(3)に実施例1～3で使用したバグフィルターを用いて、フィルターダスト透過量(PD)を測定した。

[0210] [比較例5]

フィルター(3)に比較例1～3で使用した不織布を用い、粒子状吸水剤3を用い実施例5と同様の方法でフィルターダスト透過量(PD)を測定した。

[0211] [粒子状吸水剤の性能評価]

粒子状吸水剤について、ダスト量(AD)、無加圧下吸水倍率(CRC)、加圧下吸水倍率(AAP)及び食塩水流れ誘導性(SFC)が計測された。ダスト量(AD)、無加圧下吸水倍率(CRC)、加圧下吸水倍率(AAP)及び食塩水流れ誘導性(SFC)の計測方法は、前述した通りである。この結果が、下記表1に示されている。

[0212] [微粉の含有率評価]

粒子状吸水剤(100.00g)をその目開きが150μmの金属篩網で分級して、この

粒子状吸水剤に含まれる150μm未満の微粉の質量の比率が計測された。この結果が、下記表1に示されている。

[0213] [表1]

[表１]

		実施例1	比較例1	実施例2	比較例2
ダスト量AD	[ppm]	50	500	60	700
CRC	[g／g]	30．5	30．5	30．5	30．5
AAP	[g／g]	25．1	24．5	24．3	23．5
SFC	[×$10^{-7}$$cm^3$・s／g]	32	22	53	40
微粉含有率	[wt%]	0．5	2．8	0．3	2．3

[0214] [ダスト透過量の測定]

ダスト透過量(PD)の結果が、下記表2に示されている。

[0215] [表2]

[表２]

フィルター		実施例3	比較例3	実施例4	比較例4	実施例5	比較例5
メンブレン	[ppm]	1700	－	0	－	1800	－
不織布	[ppm]	－	3500	－	900	－	3700

[0216] 表1に示されるように、実施例はダスト量の発生量及び製品として得られる粒子状吸水剤に含まれる微粉の量が少ない上に、無加圧下吸水倍率(CRC)、加圧下吸水倍率(AAP)及び食塩水流れ誘導性(SFC)に優れる。この評価結果から、本発明の優位性は明らかである。

[0217] また、表2に示されるように、実施例3と比較例3、実施例4と比較例4、実施例5と比較例5をそれぞれ相対的に比較した場合、実施例はフィルターを通過するダスト量が比較例に比べて少ない。この評価結果からメンブレンフィルターを用いることで、より多くの微粉が回収され再利用できることが確認される。特に、添加剤として硫酸アルミニウムを添加した粒子状吸水剤2を用いた実施例4及び比較例4を比べた場合には、大幅な回収効率向上が見られた。従って、本発明の優位性は明らかである。

産業上の利用可能性

[0218] 本発明に係る吸水性樹脂を主成分とする粒子状吸水剤の製造方法及び得られる新規な粒子状吸水剤は、高物性（高CRC/高AAP）で且つ粉塵も少なく、例えば、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の吸収体を含む衛生材料等の吸収性物品の製造に好適に適用できる。

請求の範囲

[1] 重合ゲルを得る重合工程と、

該重合ゲルを乾燥して、粒子状吸水性樹脂を得る乾燥工程と、

該粒子状吸水性樹脂を篩い分ける分級工程と、

上記分級工程で得られた粒子状吸水性樹脂の表面近傍を架橋して、粒子状吸水剤を得る表面架橋工程と、

該粒子状吸水剤を包装材容器に入れて包装する包装工程と、

上記各工程において生成した生成物を、他の上記工程に輸送する輸送工程とを含み、

上記いずれかの工程内の、空気を主成分とする気体に含まれる微粉が、捕集材を用いて収集されうる粒子状吸水剤の製造方法。

[2] 重合ゲルを得る重合工程と、

該重合ゲルを乾燥して、粒子状吸水性樹脂を得る乾燥工程と、

該粒子状吸水性樹脂を粉砕する粉砕工程と、

上記粉砕工程で得られた粒子状吸水性樹脂を篩い分ける分級工程と、

上記分級工程で得られた粒子状吸水性樹脂の表面近傍を架橋して、粒子状吸水剤を得る表面架橋工程と、

該粒子状吸水剤を包装材容器に入れて包装する包装工程と、

上記各工程において生成した生成物を、他の上記工程に輸送する輸送工程とを含み、

上記いずれかの工程内の、空気を主成分とする気体に含まれる微粉が、捕集材を用いて収集されうる粒子状吸水剤の製造方法。

[3] 重合ゲルを得る重合工程と、

該重合ゲルを乾燥して、粒子状吸水性樹脂を得る乾燥工程と、

該粒子状吸水性樹脂を粉砕する粉砕工程と、

上記粉砕工程で得られた粒子状吸水性樹脂を篩い分ける分級工程と、

上記分級工程で得られた粒子状吸水性樹脂の表面近傍を架橋して、粒子状吸水剤を得る表面架橋工程と、

該粒子状吸水剤を冷却する冷却工程と、

上記冷却工程で得られた粒子状吸水剤を整粒する整粒工程と、

上記整粒工程で得られた粒子状吸水剤を包装材容器に入れて包装する包装工程と、

上記各工程において生成した生成物を、他の上記工程に輸送する輸送工程とを含み、

上記いずれかの工程内の、空気を主成分とする気体に含まれる微粉が、捕集材を用いて収集されうる粒子状吸水剤の製造方法。

[4] 重合ゲルを得る重合工程と、

該重合ゲルを乾燥して、粒子状吸水性樹脂を得る乾燥工程と、

該粒子状吸水性樹脂を粉砕する粉砕工程と、

上記粉砕工程で得られた粒子状吸水性樹脂を篩い分ける分級工程と、

上記分級工程で得られた粒子状吸水性樹脂の表面近傍を架橋して、粒子状吸水剤を得る表面架橋工程と、

該粒子状吸水剤を整粒する整粒工程と、

上記整粒工程で得られた粒子状吸水剤を包装材容器に入れて包装する包装工程と、

上記各工程において生成した生成物を、他の上記工程に輸送する輸送工程と、

上記いずれかの工程内の、空気を主成分とする気体に含まれる微粉が、捕集材を用いて収集される収集工程と、

上記捕集材を用いて収集された微粉と、上記分級工程でより分けられた微粉と、上記整粒工程でより分けられた微粉とを造粒して、造粒粒子を得る造粒工程とを含み、

該造粒粒子が、上記造粒工程以外の各工程のいずれかに投入されうる粒子状吸水剤の製造方法。

[5] 該捕集材が、35℃以上の温度に加熱される、請求項1～4のいずれかに記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[6] 該捕集材が、上記いずれかの工程から発生する微粉をその表面で捕捉することができるメンブレンと、このメンブレンを支持しうる基材とからなるメンブレンフィルターで

ある、請求項1～5のいずれかに記載の製造方法。

[7] 該メンブレンが、ポリテトラフルオロエチレンからなる、請求項6に記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[8] 該微粉が、分級工程及び／又は粉砕工程で発生したものを含む、請求項3～7のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[9] 該メンブレンフィルターに付着した微粉を物理的衝撃によって落下させる、請求項6～8のいずれかに記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[10] 該微粉の粒子径は、150μm未満である、請求項1～9のいずれかに記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[11] 上記各工程のいずれかにおいて、露点温度が－80℃以上－15℃以下である気体が通されている、請求項1～10のいずれかに記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[12] 上記各工程のいずれかにおいて、大気圧未満に減圧されている、請求項1～11のいずれかに記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[13] 上記各工程のいずれかにおいて、大気圧を超えて加圧されている、請求項1～11のいずれかに記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[14] 上記粒子状吸水剤が、多価金属塩、無機粒子、及び通液性向上剤の少なくとも一種を含む、請求項1～13のいずれかに記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[15] 上記包装工程に供給される粒子状吸水剤の量が、500kg／時間以上である、請求項1～14のいずれかに記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[16] 該捕集材が上記各工程の少なくとも1つの工程内の微粉捕捉装置に具備されることを特徴とする、請求項1～15のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[17] 該粒子状吸水性樹脂は、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の不定形破砕状粒子である、請求項1～16のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[18] 上記重合工程を連続ニーダー重合又は連続ベルト重合により行う、請求項1～17のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[19] 上記表面架橋工程が、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、多価アルコール化合物、またはオキセタン化合物よりなる群から選択される1種又は2種以上の脱水エステル化反応性表面架橋剤を用いて、150から250℃の範囲の温

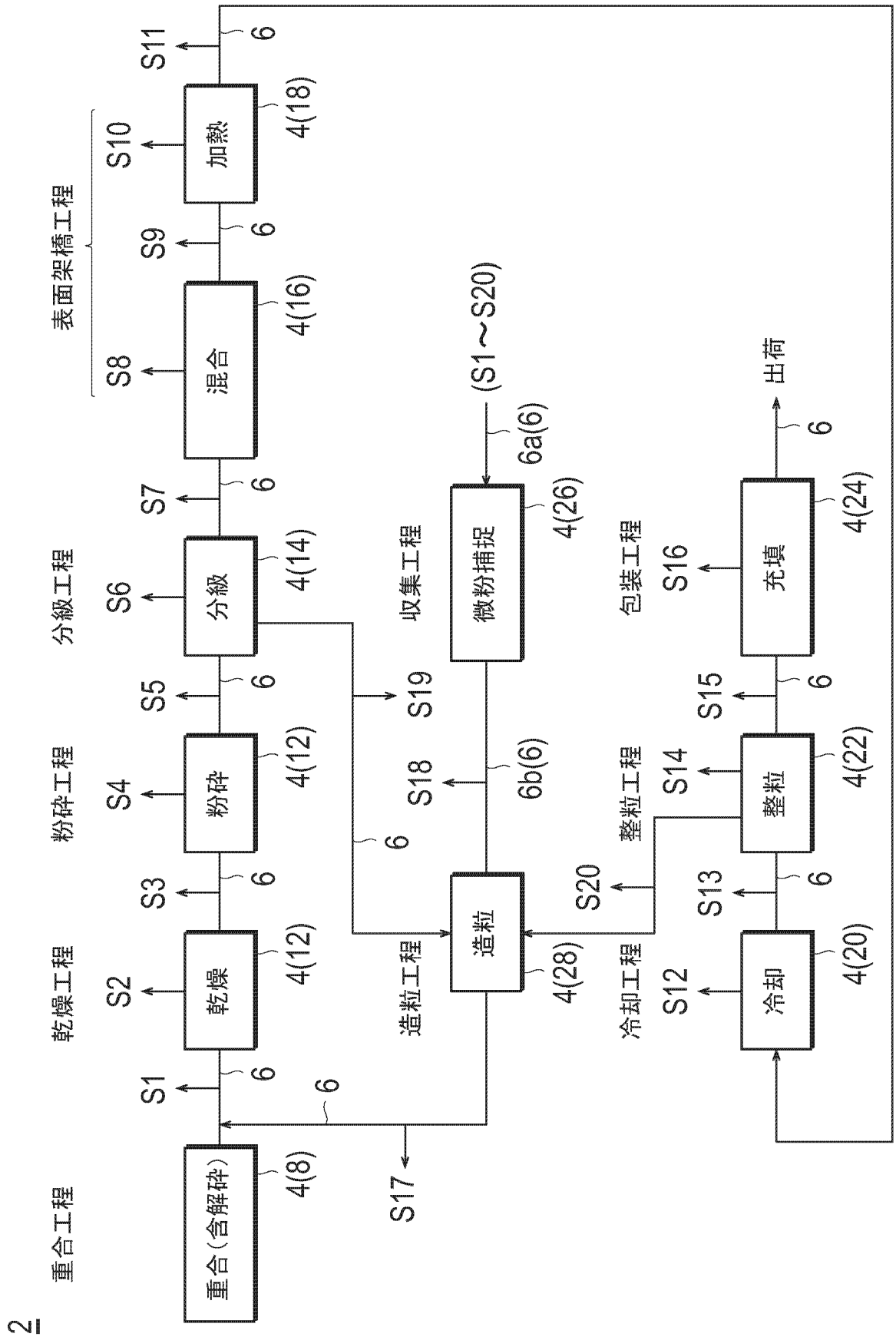
度で行われる、請求項1～18のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[20] 該粒子状吸水剤の無加圧下吸水倍率(CRC)が10～100g／gであり、加圧下吸水倍率(AAP)が15～50g／gであり、食塩水流れ誘導性(SFC)が1(単位:10^{-7}・cm^3・s・g^{-1})以上であり、

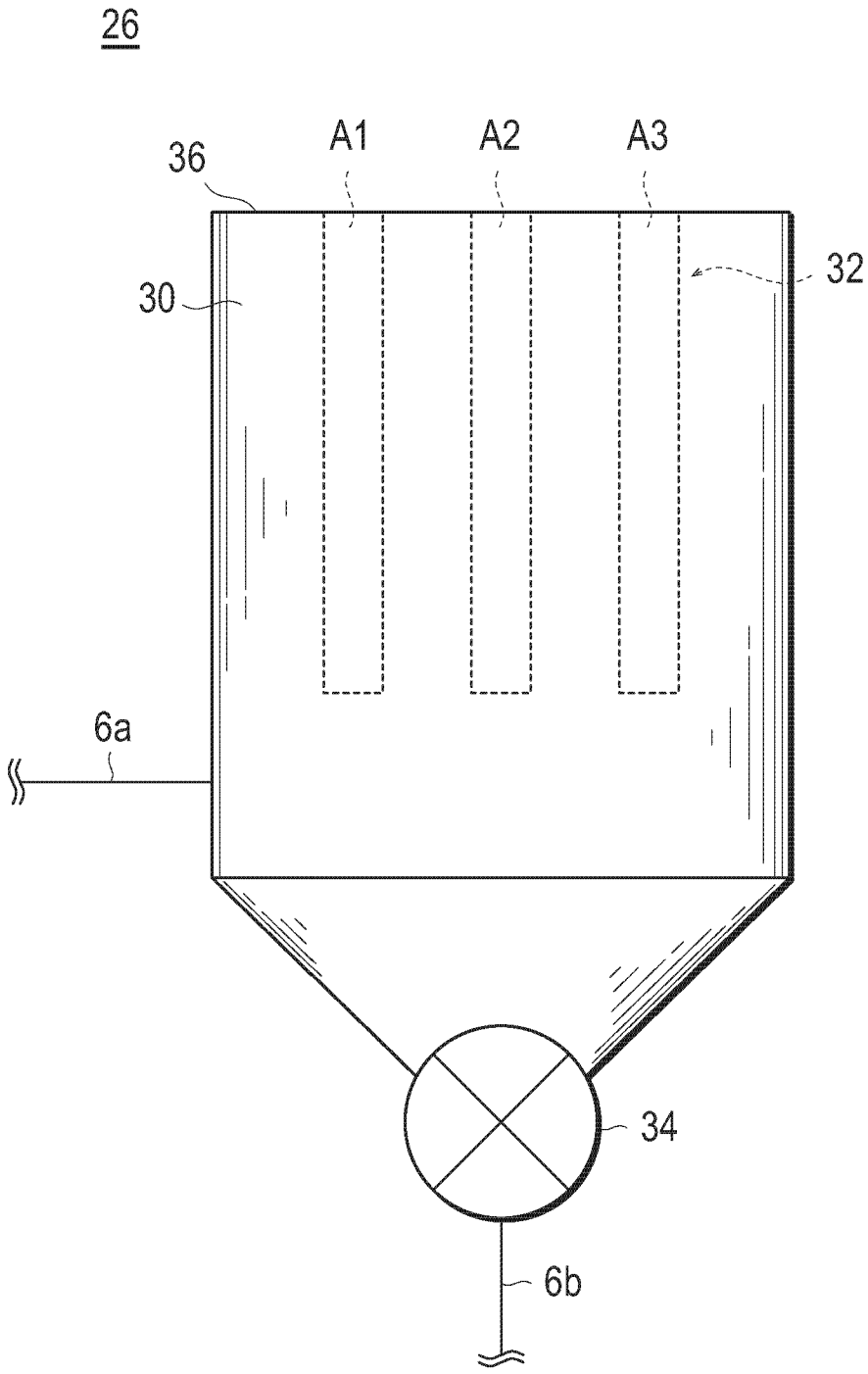
該粒子状吸水剤中に含まれる重量平均粒子径が150μm未満の微粉の含有量が、該粒子吸水剤の全重量に対して、0～5重量%である、請求項1～19いずれか1項に記載の粒子状吸水剤の製造方法。

[21] 該粒子状吸水剤のダスト量(AD)が300ppm以下である、請求項1～20のいずれか1項に記載の粒子状吸水剤の製造方法。

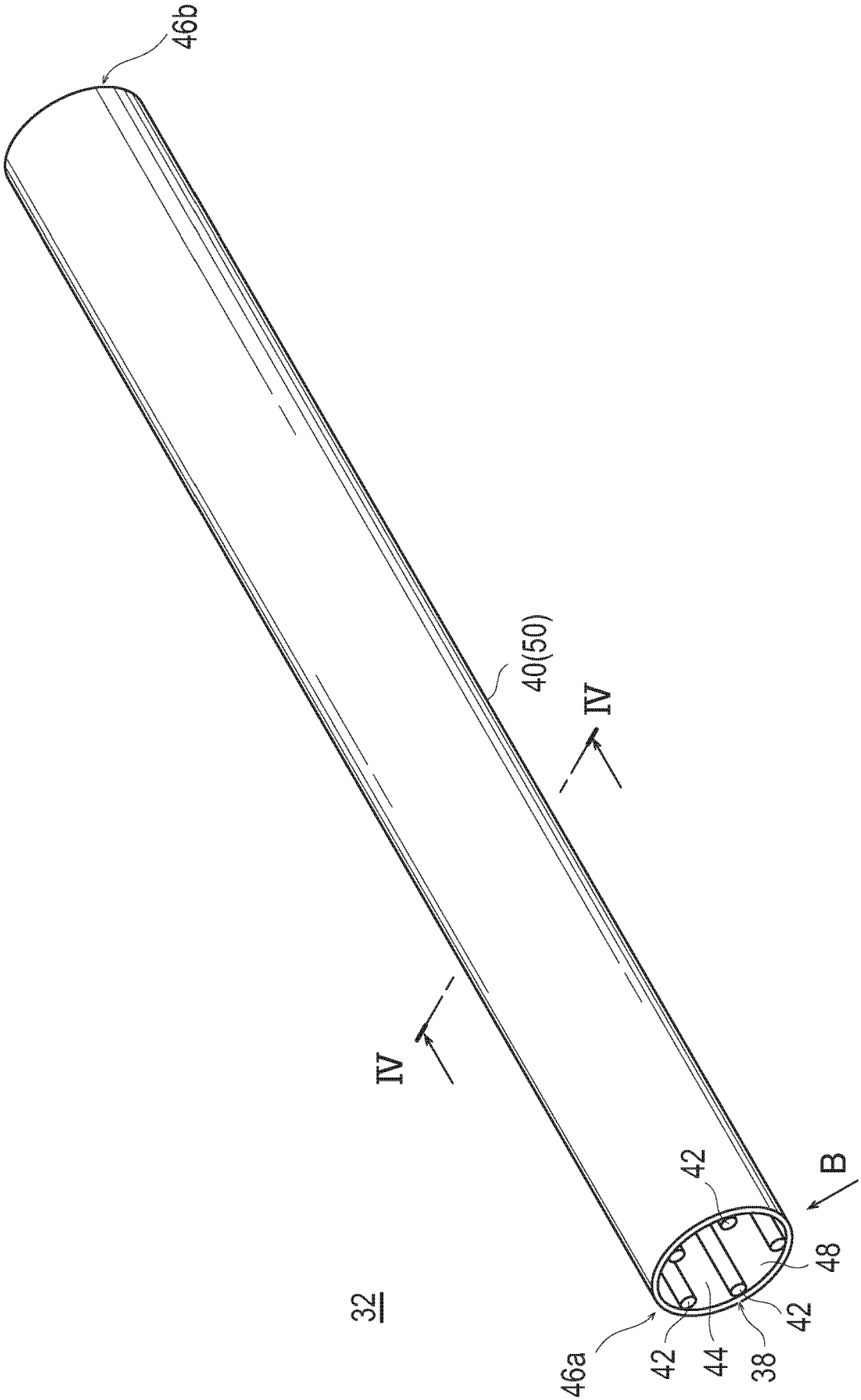
[図1]


2
重合工程
乾燥工程
粉砕工程
分級工程
表面架橋工程
収集工程
造粒工程
冷却工程
整粒工程
包装工程
重合（含解砕）
乾燥
粉砕
分級
混合
加熱
造粒
微粉捕捉
冷却
整粒
充填
出荷
S1
S2
S3
S4
S5
S6
S7
S8
S9
S10
S11
S12
S13
S14
S15
S16
S17
S18
S19
S20
(S1～S20)
4(8)
4(12)
4(12)
4(14)
4(16)
4(18)
4(28)
6a(6)
4(26)
6b(6)
4(20)
4(22)
4(24)
6

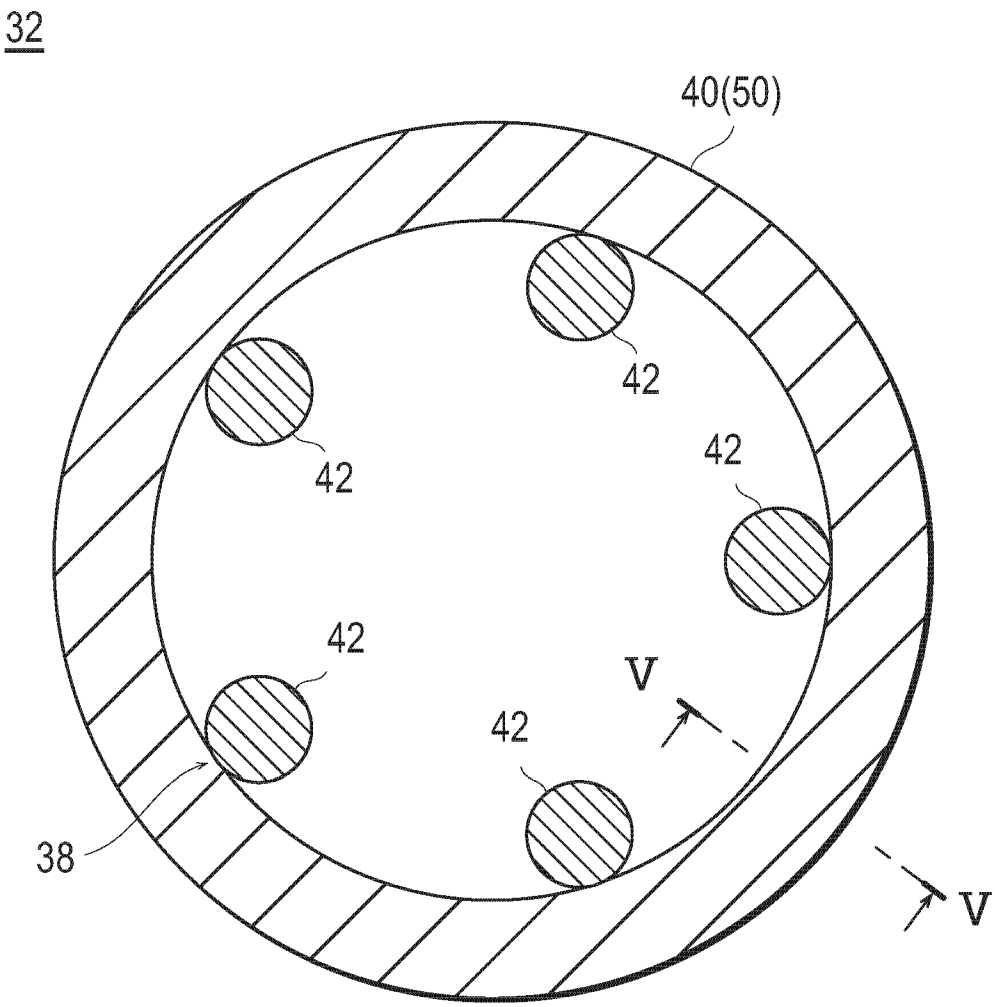
[図2]



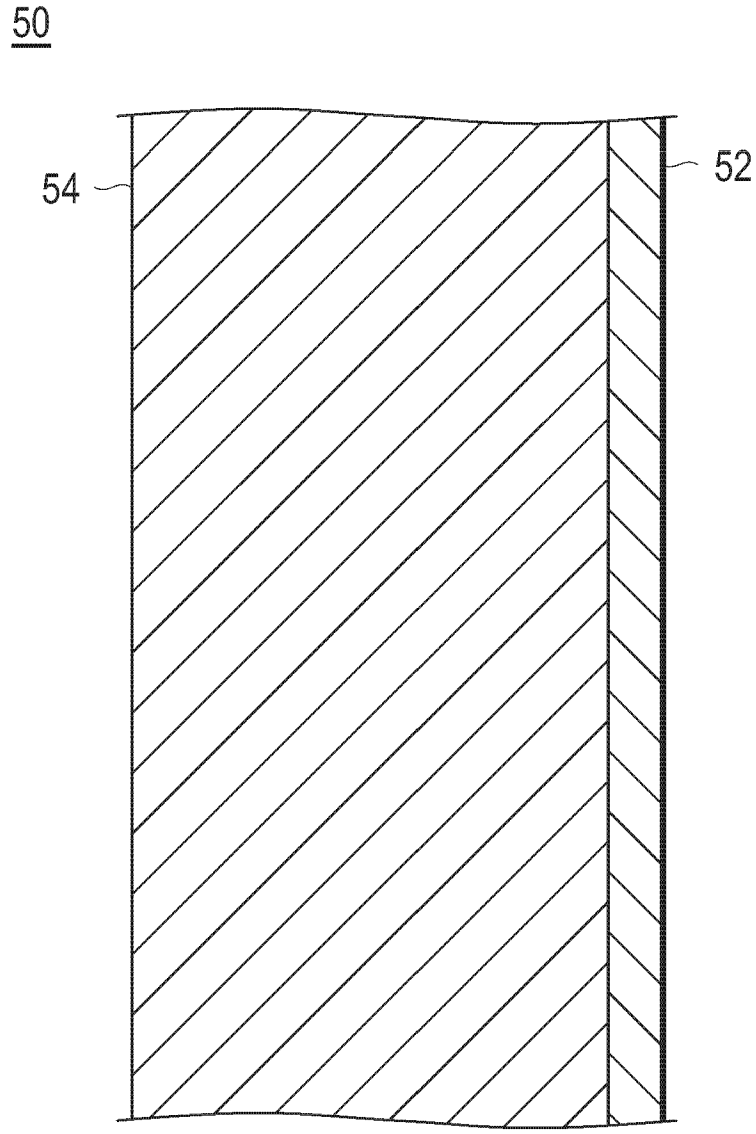
[図3]



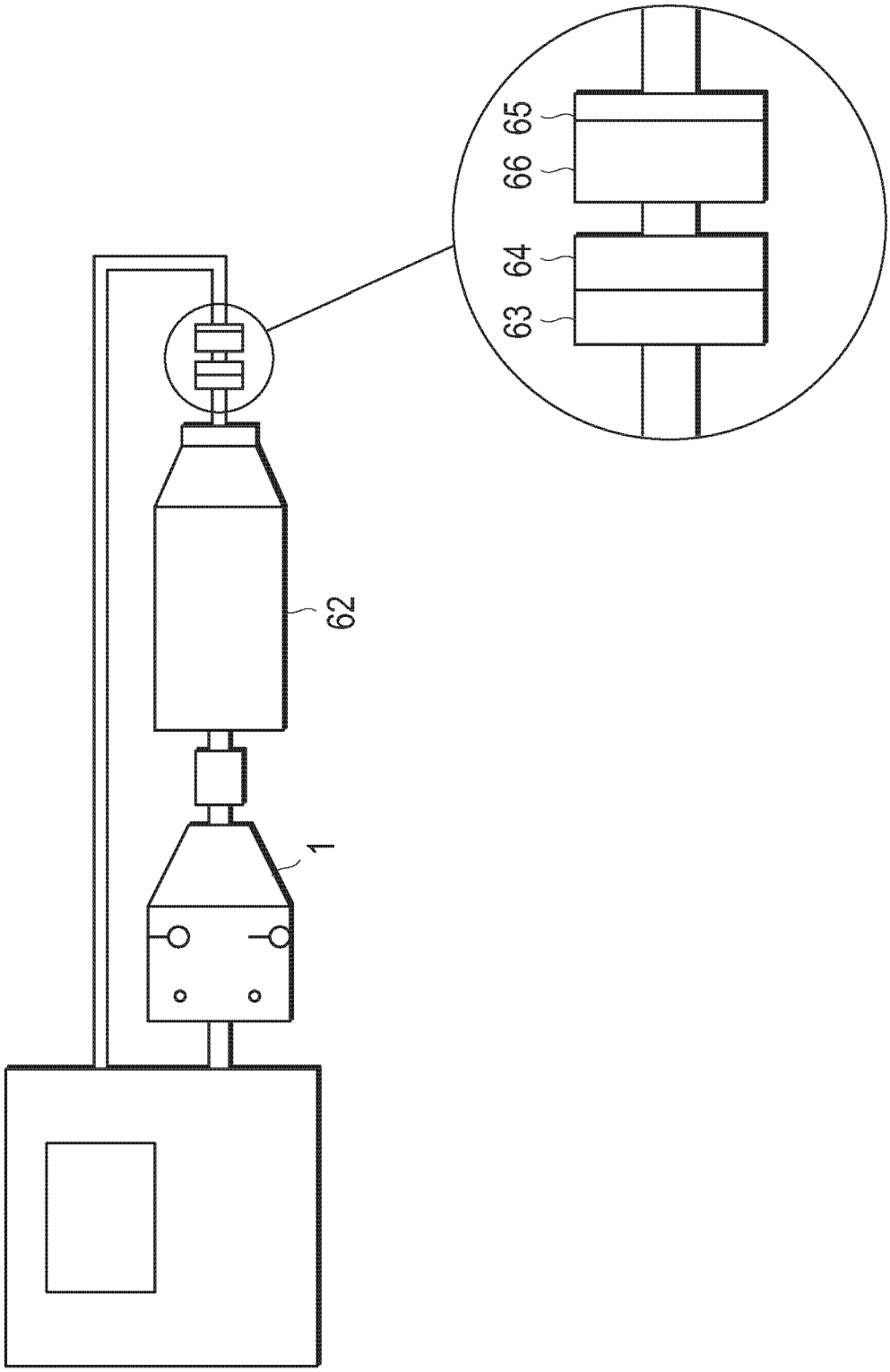
[図4]



[図5]



[図6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/054914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J3/12(2006.01)i, *A61F13/49*(2006.01)i, *A61F13/53*(2006.01)i, *B01D46/54*(2006.01)i, *B01J20/26*(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)
C08J3/12, A61F13/49, A61F13/53, B01D46/54, B01J20/26

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 1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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.
Y A	JP 2001-79829 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 27 March, 2001 (27.03.01), Par. Nos. [0053], [0095], [0096]; examples (Family: none)	1-5,10-21 6-9
Y A	JP 2004-300425 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 28 October, 2004 (28.10.04), Claims; Par. Nos. [0048], [0051], [0053], [0078] to [0084]; examples & US 2004/0181031 A1 & EP 1462473 A1 & CN 1530384 A	1-5,10-21 6-9
Y	JP 2004-352776 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 16 December, 2004 (16.12.04), Example 1 & US 2004/0242761 A1 & DE 102004026500 A & CN 1572818 A	1-5,10-21

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
03 June, 2009 (03.06.09)	16 June, 2009 (16.06.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/054914

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2005-97604 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 14 April, 2005 (14.04.05), Example 1 & US 2005/0113252 A1 & EP 1512712 A1 & CN 1611529 A	1-5,10-21
Y	JP 11-106514 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 20 April, 1999 (20.04.99), Claims & US 6228930 B1 & EP 885917 A2	4
Y	JP 11-70307 A (Anlet Co., Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99), Claims (Family: none)	1-5,10-21
Y	JP 6-154298 A (Kuraray Co., Ltd.), 03 June, 1994 (03.06.94), Claims (Family: none)	1-5,10-21
Y	JP 7-241462 A (Nisso Engineering Co., Ltd.), 19 September, 1995 (19.09.95), Par. No. [0003] (Family: none)	1-5,10-21

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０５４９１４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J3/12(2006.01)i, A61F13/49(2006.01)i, A61F13/53(2006.01)i, B01D46/54(2006.01)i, B01J20/26(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.　C08J3/12, A61F13/49, A61F13/53, B01D46/54, B01J20/26

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	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９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
Y A	JP 2001-79829 A (株式会社日本触媒) 2001.03.27, 【0053】, 【0095】, 【0096】, 実施例（ファミリーなし）	1-5, 10-21 6-9
Y A	JP 2004-300425 A (株式会社日本触媒) 2004.10.28, 特許請求の範囲, 【0048】, 【0051】, 【0053】, 【0078】－【0084】, 実施例 & US 2004/0181031 A1 & EP 1462473 A1 & CN 1530384 A	1-5, 10-21 6-9
Y	JP 2004-352776 A (株式会社日本触媒) 2004.12.16, 実施例１ & US 2004/0242761 A1 & DE 102004026500 A & CN 1572818 A	1-5, 10-21

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー

「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「Ｅ」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の日の後に公表された文献

「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０３．０６．２００９	国際調査報告の発送日 １６．０６．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　３０３４ 堀　洋樹 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

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
Y	JP 2005-97604 A（株式会社日本触媒）2005.04.14，実施例１ & US 2005/0113252 A1 & EP 1512712 A1 & CN 1611529 A	1-5,10-21
Y	JP 11-106514 A（株式会社日本触媒）1999.04.20，特許請求の範囲 & US 6228930 B1 & EP 885917 A2	4
Y	JP 11-70307 A（株式会社アンレット）1999.03.16，特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5,10-21
Y	JP 6-154298 A（株式会社クラレ）1994.06.03，特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5,10-21
Y	JP 7-241462 A（日曹エンジニアリング株式会社）1995.09.19，【0003】（ファミリーなし）	1-5,10-21