

(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11月3日(03.11.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/136301 A1

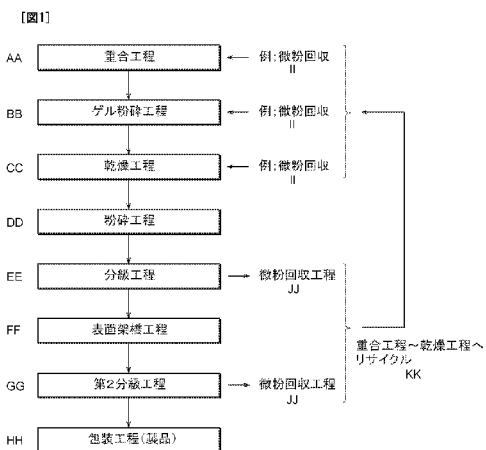
- (51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/060325
- (22) 国際出願日: 2011年4月27日(27.04.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-102741 2010年4月27日(27.04.2010) JP
特願 2011-015187 2011年1月27日(27.01.2011) JP
特願 2011-015186 2011年1月27日(27.01.2011) JP
- (71) 出願人(米国を除く全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): 渡邊 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). 鳥井 一司(TORII, Kazushi) [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). 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). 石▲崎▼ 邦彦(ISHIZAKI, Kunihiko) [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). 中津留 玲子(NAKATSURU, Reiko) [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). 阪本 繁(SAKAMOTO, Shigeru) [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, 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: METHOD FOR PRODUCING POLYACRYLIC ACID (SALT)-BASED WATER ABSORBENT RESIN POWDER

(54) 発明の名称: ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂粉末の製造方法



- AA... POLYMERIZING STEP
- BB... GEL-PULVERIZING STEP
- CC... DRYING STEP
- DD... PULVERIZING STEP
- EE... CLASSIFYING STEP
- FF... SURFACE CROSSLINKING STEP
- GG... SECOND CLASSIFYING STEP
- HH... PACKAGING STEP (PRODUCT)
- II... EXAMPLE: COLLECTED FINE POWDER
- JJ... FINE POWDER-COLLECTING STEP
- KK... RECYCLING TO POLYMERIZATION STEP-DRYING STEP

(57) Abstract: A low-cost and simple method for improving the water absorption speed of a water absorbent resin, while maintaining or improving other properties (e.g., liquid permeability) of the resin, suppressing the formation of a fine powder or dust particles, and well controlling the particle size of the resin. A method for producing a polyacrylic acid (salt)-based water absorbent resin powder comprising, in this order, a step for polymerizing an aqueous solution of an acrylic acid (salt)-based monomer, a gel-pulverizing step for pulverizing a hydrous gel-like crosslinked polymer during the polymerization or after the polymerization, a step for drying the hydrous gel-like crosslinked polymer, and a step for pulverizing and classifying the dried polymer, characterized in that water absorbent resin microparticles having a particle diameter smaller than 150 μm or a hydrogenation product thereof are added in a step prior to the aforesaid drying step, and, in the aforesaid drying step, hot-air drying is carried out at an average blowing speed of 1.0-3.0 [m/s], a dew point of 30-100°C and a hot air temperature of 140-235°C.

(57) 要約: 通液性等の他の物性を維持ないし向上させ、微粉や粉塵少なく粒度制御された吸水性樹脂であって、吸水性樹脂の吸水速度を安価で簡便な方法で向上させる。アクリル酸(塩)系単量体水溶液の重合工程と、重合中又は重合後の含水ゲル状架橋重合体のゲル粉砕工程と、含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程と、乾燥重合体の粉砕、分級工程と、を順次含むポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂粉末の製造方法であって、粒子径が150 μm未満の吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を、上記乾燥工程以前の工程に添加すること、及び、上記乾燥工程において、平均風速が

1.0~3.0 [m/s]、露点が30~100°C、熱風温度が140~235°Cで熱風乾燥を行うことを特徴とする、ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂粉末の製造方法。



WO 2011/136301 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, RS, 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))

明 細 書

発明の名称：ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末の製造方法 技術分野

[0001] 本発明は、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末の製造方法に関する。更に詳しくは、紙オムツや生理用ナプキン等の衛生用品等に用いられる吸水性樹脂粉末の製造方法に関するものであり、優れた吸水性能（特に吸水速度の速い）ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末の製造方法に関するものである。即ち、通液性や加圧下吸水倍率を維持した状態で、吸水速度（FSR）を向上させたポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂（SAP/Super Absorbent Polymer）は、水膨潤性水不溶性の高分子ゲル化剤であり、紙オムツ、生理用ナプキン等の吸収物品、更には、農園芸用保水剤、工業用止水材等として、主に使い捨て用途に多用されている。このような吸水性樹脂としては、原料として多くの単量体や親水性高分子が提案されているが、特に、アクリル酸及び／又はその塩を単量体として用いたポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂がその吸水性能の高さから工業的に最も多く用いられている。

[0003] かかる吸水性樹脂は、重合工程、乾燥工程、（必要により未乾燥物の除去）、粉碎工程、分級工程、表面架橋工程等を経て製造される（特許文献1～10）。主用途である紙オムツの高性能化に伴い、吸水性樹脂も多くの機能（物性）を求められている。具体的には、単なる吸水倍率の高さに限らず、ゲル強度、水可溶成分、吸水速度、加圧下吸水倍率、通液性、粒度分布、耐尿性、抗菌性、耐衝撃性（耐ダメージ性）、粉体流動性、消臭性、耐着色性（白色度）、低粉塵等、多くの物性が吸水性樹脂に要求されている。そのため、表面架橋技術、添加剤、製造工程の変更等、数多くの提案がなされている。

- [0004] 上述した物性の中でも、通液性については、近年、紙オムツでの吸水性樹脂の使用量が増加（例えば、50重量%以上）するに従い、より重要な因子と見られるようになってきている。そして、SFC（Saline Flow Conductivity／特許文献11）やGBP（Gel Bed Permeability／特許文献12～14）等の荷重下通液性や無荷重下通液性の改善方法や改良技術が多く提案されている。
- [0005] 又、通液性に加えて、吸水速度も吸水性樹脂の重要な基本物性であり、かかる吸水速度を向上させる方法として、比表面積を向上させて吸水速度を向上させる技術が知られている。具体的には、粒子径を細かく制御する技術（特許文献15、16）、表面積の大きな微粒子を造粒する技術（特許文献17～19）、含水ゲルを凍結乾燥して多孔質とする技術（特許文献20）、粒子を造粒と同時に表面架橋する技術（特許文献21～23）、発泡重合する技術（特許文献24～42）、重合後に発泡及び架橋する技術（特許文献43）、マイクロバブル発生装置を使用して単量体水溶液中に気泡を含有させる技術（特許文献44）、含水ゲルに中空微粒子を用いる技術（特許文献45）等が提案されている。
- [0006] 上記発泡重合する技術（特許文献24～42）としては、単量体に使用する発泡剤として炭酸塩を使用する技術（特許文献24～32）、有機溶媒を使用する技術（特許文献33、34）、不活性ガスを使用する技術（特許文献35～37）、アゾ化合物を使用する技術（特許文献38、39）、不溶性無機粉末や水不溶性粒子を使用する技術（特許文献40、41）、ミクロ気泡の不活性ガスを含有する、濃度45～60重量%のアクリル酸ナトリウム塩微細沈殿が分散したスラリーを攪拌することなく重合する技術（特許文献42）等が知られている。
- [0007] 表面積を増加させて吸水速度を向上する従来技術（特許文献15～45等）では、ある程度の吸水速度の向上は望めるものの、未だ十分な効果を示さず、特殊な装置や高価な原料（多量の界面活性剤や発泡剤）が必要であった。更に当該技術では、通液性（特許文献11～14、56～59）、耐衝

撃性（特許文献46）、嵩比重（特許文献47、48）、加圧下吸水倍率（特許文献52～55）等の他の物性が低下する等の問題を有していた。つまり、一般的に吸水速度と比表面積とは正の相関関係にあり、逆に通液性と比表面積とは負の相関関係があるため、表面積に大きく依存する吸水速度と通液性を両立させることは非常に困難であった。

[0008] 又、吸水速度以外にも加圧下吸水倍率（特許文献52～55）や通液性（特許文献56～59）等、多くのパラメータ物性が提案されているが、一般的に吸水速度を向上させると、加圧下吸水倍率（例えば、AAP）や通液性（例えば、SFCやGBP）が低下する傾向にあり、それらの両立は困難であった。

[0009] 又、粒子径を小さくしたり発泡させたりすることで表面積が大きくなり、吸水速度を向上させることができるものの、必然的に通液性や嵩比重については大幅な低下を招くものであった。嵩比重の低下は、吸水性樹脂を嵩高くし、粒子強度を低下させるため、吸水性樹脂の輸送や保管、紙オムツでの使用等の観点から好ましくないものであった。

[0010] 更に多量の界面活性剤を使用して気泡を分散させる技術（特許文献35、36）では、界面活性剤によるコストアップのみならず、吸水性樹脂の表面張力の低下を招き、紙オムツ等での戻り量が増加するという問題を有していた。

[0011] 又、吸水性樹脂の用途としては、紙オムツや生理用ナプキン等の衛生用品に使用され、白色パルプと複合化されることが多い。そのため、清潔感の観点から吸水性樹脂に白色であることが要求され、多くの着色改良技術が提案（特許文献49～51）されている。しかしながら、着色防止剤のコストや安全性、工程の複雑さ、更には効果の観点から未だ十分であるとは言えない。

先行技術文献

特許文献

[0012] 特許文献1：米国特許第6576713号明細書

- 特許文献2：米国特許第6817557号明細書
- 特許文献3：米国特許第6291636号明細書
- 特許文献4：米国特許第6641064号明細書
- 特許文献5：米国特許出願公開第2008/0287631号明細書
- 特許文献6：欧州特許第1957188号明細書
- 特許文献7：米国特許第7265190号明細書
- 特許文献8：特開2005-162834号公報
- 特許文献9：米国特許第6710141号明細書
- 特許文献10：米国特許第7091253号明細書
- 特許文献11：米国特許第5562646号明細書
- 特許文献12：米国特許出願公開第2005/0256469号明細書
- 特許文献13：米国特許第7169843号明細書
- 特許文献14：米国特許第7173086号明細書
- 特許文献15：米国特許出願公開第2007/015860号明細書
- 特許文献16：国際公開第92/18171号パンフレット
- 特許文献17：米国特許第5624967号明細書
- 特許文献18：米国特許出願公開第2007/0015860号明細書
- 特許文献19：米国特許第5002986号明細書
- 特許文献20：米国特許第6939914号明細書
- 特許文献21：米国特許第5124188号明細書
- 特許文献22：欧州特許第0595803号明細書
- 特許文献23：欧州特許第0450922号明細書
- 特許文献24：米国特許第5118719号明細書
- 特許文献25：国際公開第91/15368号パンフレット
- 特許文献26：米国特許第5154713号明細書
- 特許文献27：米国特許第5314420号明細書
- 特許文献28：米国特許第5399591号明細書
- 特許文献29：米国特許第5451613号明細書

- 特許文献30：米国特許第5462972号明細書
- 特許文献31：米国特許第5712316号明細書
- 特許文献32：国際公開第2005/063313号パンフレット
- 特許文献33：国際公開第94/022502号パンフレット
- 特許文献34：米国特許第4703067号明細書
- 特許文献35：米国特許第6136873号明細書
- 特許文献36：米国特許第6750262号明細書
- 特許文献37：米国特許第6107358号明細書
- 特許文献38：米国特許第5856370号明細書
- 特許文献39：米国特許第5985944号明細書
- 特許文献40：米国特許出願公開第2010/0268181号明細書
- 特許文献41：米国特許公開2007/0225422明細書
- 特許文献42：特開平1-318021号公報
- 特許文献43：米国特許出願公開第2005/0176834号明細書
- 特許文献44：国際公開第2010/095427号パンフレット
- 特許文献45：国際公開第2010/115671号パンフレット
- 特許文献46：米国特許第6414214号明細書
- 特許文献47：米国特許第6562879号明細書
- 特許文献48：米国特許第7582705号明細書
- 特許文献49：米国特許第6359049号明細書
- 特許文献50：米国特許出願公開第2007/0197749号明細書
- 特許文献51：米国特許出願公開第2006/0036043号明細書
- 特許文献52：米国特許第5562646号明細書
- 特許文献53：米国特許出願公開第2005/0256469号明細書
- 特許文献54：米国特許第7169843号明細書
- 特許文献55：米国特許第7173086号明細書
- 特許文献56：米国特許第5147343号明細書
- 特許文献57：米国特許第5149335号明細書

特許文献58：米国特許公開2008/119586号明細書

特許文献59：米国特許5601542号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0013] 従来、吸水性樹脂の吸水速度を向上させる手法として、吸水性樹脂の比表面積や原材料に着目し、発泡重合や造粒、表面架橋剤や添加剤（ポリアミンポリマー、無機微粒子、熱可塑性ポリマー）等について検討がされてきた。しかしながら、吸水性樹脂の原材料の変更や追加は、原材料の安全性低下やコストアップ等の問題のみならず、吸水性樹脂の他の物性低下を引き起こすことがあった。更に、吸水速度（例えば、FSR）を向上させると、通液性（例えば、SFC、GBP）等の他の物性が低下する傾向にあり、両者の両立は困難であった。
- [0014] 又、新たな製造工程の追加は、高額な設備投資やそのエネルギーによるコストアップの要因となるのみならず、工業的には複雑な運転を必要とし、かえって生産性や物性の低下を引き起こすことがあった。
- [0015] 又、上記手法は、実験室等の小スケールではある程度の効果を示すが、実機プラントでの大スケール（例えば、生産量が1[t/hr]以上）では、十分な効果を示さないこともあった。
- [0016] そこで本発明は、上記問題点を改善するために、原材料の変更や高額な設備投資を必要とせずに、簡便な手法で、大スケールの生産において、吸水性樹脂の相反する物性（例えば、吸水速度（FSR）と通液性（SFC））を向上させ、両立及び安定化させる方法を提供することを目的とする。
- [0017] 本発明の他の目的は、相反する物性である通液性（例えば、SFC）と吸水速度（例えば、FSR）を両立させた、白色度の高い吸水性樹脂粉末を提供することである。更に詳しくは、嵩比重、表面張力、加圧下吸水倍率、耐衝撃性等といった吸水性樹脂粉末の他の物性を維持或いは大きく損なうことなく、更に高価な原料や装置を用いずに、吸水速度を向上させた白色の吸水性樹脂粉末を提供することである。

課題を解決するための手段

[0018] 本発明は、上記従来の問題点を鑑みてなされたものである。即ち、吸水速度（FSR）と通液性（SFC）を向上させ、両立及び安定化させる方法として、微粉回収工程及び特定の条件を有する乾燥工程とを含む製造方法によって、上記課題が解決される。

[0019] 具体的には、吸水速度を上げる方策として、吸水性樹脂の表面積を大きくすることが既に知られていたが、上述した従来技術においては、乾燥時に風船状の乾燥重合体が多数発生し、粉碎・分級を経て、鱗片状の吸水性樹脂となり、結果的に吸水性樹脂の通液性悪化の要因となっていたことが判明した。（図6参照）

そこで、本発明者らは、上記課題に対して更に検討した結果、（1）吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を乾燥工程以前に添加する工程を含むことで、含水ゲル状架橋重合体及びその乾燥物の表面積を増加させ、（2）乾燥工程で用いる熱風の風速と温度を一定範囲に制御することにより、含水ゲル状架橋重合体中に微細な気泡を発生させながら、風船状の乾燥重合体を増加させないように乾燥することで、吸水速度（FSR）と通液性（SFC）を向上させ、両立及び安定化できることが見出された。

[0020] 更には、本発明によれば、含水ゲル状架橋重合体の発泡工程を行うことにより、即ち、含水ゲル状架橋重合体の発泡工程と、微粉回収工程又は特定の条件を有する乾燥工程との何れか一方の工程、を含む製造方法により、相反する物性である通液性（例えば、SFC）と吸水速度（例えば、FSR）を両立させ、白色度の高い吸水性樹脂粉末が得られることが見出された。

[0021] 本発明の実施形態として、微粉回収工程及び特定の条件を有する乾燥工程を含む製造方法が提供される。即ち、従来 of 吸水速度向上手法が、発泡重合や造粒等による比表面積の増加や原材料の変更に更に着目するのに対して、本発明は、吸水速度と乾燥工程の關係に初めて着目し、熱風の風速、露点及び温度が吸水速度に影響すること、特に、特定の条件を有する乾燥（好ましくは、特定の通気バンド式熱風乾燥）及び微粒子の添加（回収）を行うこと

によって吸水速度が向上し、更に相反する物性である通液性（例えば、SFC）と吸水速度（例えば、FSR）を両立させ、白色度の高い吸水性樹脂粉末が得られることを見だし、本発明を完成させた。

[0022] 即ち、上記課題を解決するために、本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法は、アクリル酸（塩）系単量体水溶液の重合工程と、重合中又は重合後の含水ゲル状架橋重合体のゲル粉碎工程と、含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程と、乾燥重合体の粉碎、分級工程とを順次含むポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末の製造方法であって、粒子径が $150\mu\text{m}$ 未満の吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を、上記乾燥工程以前の工程に添加すること、及び、上記乾燥工程において、平均風速が $1.0\sim 3.0\text{ [m/s]}$ 、露点が $30\sim 100^\circ\text{C}$ 、熱風温度が $140\sim 235^\circ\text{C}$ で熱風乾燥を行うことを特徴とする、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末の製造方法を提供する。

発明の効果

[0023] 本発明によれば、微粉回収工程及び特定の条件を有する乾燥工程を含む製造方法（例えば、特定の通気バンド式熱風乾燥及び微粒子の添加（回収）を行うこと）によって、相反する吸水性樹脂の物性（例えば、吸水速度（FSR）と通液性（SFC））を向上させ、両立及び安定化させることができ、双方の物性が優れた吸水性樹脂粉末を得ることができる。

[0024] 更には、本発明によれば、含水ゲル状架橋重合体の発泡工程（好ましくは発泡重合工程）を有することで、相反する物性である通液性（例えば、SFC）と吸水速度（例えば、FSR）を両立させた、白色度の高い吸水性樹脂粉末を得ることができる。

[0025] 又、本発明に係る吸水性樹脂粉末の製造方法によると、界面活性剤及び／又は分散剤を多量に用いることなく効率的に吸水速度の高い吸水性樹脂粉末を、生産性良く製造することができる。

図面の簡単な説明

[0026] [図1] 図1は、本発明の実施形態にかかる吸水性樹脂粉末の製造プロセスを示す該略フロー図である。

[図2] 図2は、乾燥工程における熱風の平均風速と吸水速度との相関をプロットしたグラフである。

[図3] 図3は、乾燥工程における熱風の温度と吸水速度との相関をプロットしたグラフである。

[図4] 図4は、本発明に係る製造方法の含水ゲル状架橋重合体の発泡工程において、気泡を含有させる方法として、アクリル酸（塩）系単量体水溶液の加熱による連続昇温方法に用いられる装置の一例を示す斜視図である。

[図5] 図5は、本発明に係る製造方法の含水ゲル状架橋重合体の発泡工程において、気泡を含有させる方法として、アクリル酸（塩）系単量体水溶液の昇温による気泡導入後、更に不活性ガス（例えば、窒素ガス）を導入し、重合前に脱酸素を行う実施態様の概略を示すフロー図である。

[図6] 図6は、従来の含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程を示す模式図である。

[図7] 図7は、本発明に係る製造方法の含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程を示す模式図である。

[0027] 尚、本発明に係る製造方法において気泡を含有させるその他の方法として、特願2010-179515号に記載された〔図4〕、〔図5〕、〔図7〕～〔図11〕の概略フロー図を適用することもできる。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明に係るポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末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。

[0029] 〔1〕用語の定義

（1-1）「吸水性樹脂」

本明細書における「吸水性樹脂」とは、水膨潤性水不溶性の高分子ゲル化

剤を意味し、以下の物性を有するものをいう。即ち、「水膨潤性」として、ERT 441. 2-02で規定されるCRC（無加圧下吸水倍率）が5 [g/g] 以上であり、「水不溶性」として、ERT 470. 2-02で規定されるExt（水可溶分）が0～50重量%である高分子ゲル化剤をいう。

[0030] 上記吸水性樹脂は、その用途に応じて適宜設計可能であり、特に限定されるものではないが、カルボキシル基を有する不飽和単量体を架橋重合させた、親水性架橋重合体であることが好ましい。又、全量（100重量%）が重合体である形態に限定されず、上記性能を維持する範囲内において、吸水性樹脂以外のその他の成分として添加剤等を含んでもよい。即ち、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。尚、吸水性樹脂の形状としては、シート状、繊維状、フィルム状、粉末状、ゲル状等が挙げられるが、本発明では粉末状の吸水性樹脂が好ましく、「吸水性樹脂粉末」と称する場合がある。又、表面架橋の有無は問わない。

[0031] (1-2) 「ポリアクリル酸（塩）」

本明細書における「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、アクリル酸及び／又はその塩（以下、アクリル酸（塩）と称する）を主成分とする重合体を意味する。

[0032] 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%含み、又、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、更に好ましくはアクリル金属塩或いはアンモニウム塩、特にアルカリ金属塩、更にはナトリウム塩を含む重合体を意味する。

[0033] (1-3) 「吸水性樹脂微粒子」

本明細書における「吸水性樹脂微粒子」（別称；微粉）とは、粒子径が150 μ m未満、更には106 μ m未満の粒子を、50重量%以上、更には70重量%含有する吸水性樹脂を意味する。

[0034] 尚、吸水性樹脂微粒子の粒子径は後述の(1-4) (e) 「PSD」（E

RT 420. 2-02) に準じて測定するが、適宜、目開き $106\ \mu\text{m}$ や $75\ \mu\text{m}$ の標準篩を加えて測定してもよい。

[0035] (1-4) 「EDANA」及び「ERT」

「EDANA」は、欧州不織布工業会 (European Disposables and Nonwovens Associations) の略称であり、「ERT」は、欧州標準 (ほぼ世界標準) である吸水性樹脂の測定方法 (EDANA Recommended 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 (2002年改定/公知文献) を参照して、吸水性樹脂の物性を測定する。

[0036] (a) 「CRC」 (ERT 441. 2-02)

「CRC」は、Centrifuge Retention Capacity (遠心分離機保持容量) の略称であり、無加圧下吸水倍率 (以下、「吸水倍率」と称する場合もある) を意味する。具体的には、(不織布袋中の) 吸水性樹脂 $0.2\ \text{g}$ について、 0.9 重量%塩化ナトリウム水溶液に対する30分間の自由膨潤後、更に遠心分離機 ($250\ \text{G}$) で水切りした後の吸水倍率 (単位: $[\text{g}/\text{g}]$) である。

[0037] (b) 「AAP」 (ERT 442. 2-02)

「AAP」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、 0.9 重量%塩化ナトリウム水溶液に対する1時間、 $2.06\ \text{kPa}$ ($0.3\ \text{psi}$) での荷重下膨潤後の吸水倍率 (単位: $[\text{g}/\text{g}]$) である。当該加圧下吸水倍率は、吸水性樹脂 $0.9\ \text{g}$ を 0.9 重量%塩化ナトリウム水溶液に添加し、1時間、 $2.06\ \text{kPa}$ ($0.3\ \text{psi}$) の荷重下で膨潤させて得られる。尚、荷重条件を $4.83\ \text{kPa}$ ($0.7\ \text{psi}$) に変更して測定することもある。

[0038] (c) 「Ext」 (ERT 470. 2-02)

「Ext」は、Extractables の略称であり、水可溶分 (水可溶成分量) を意味する。具体的には、 0.9 重量%塩化ナトリウム水溶液2

00mlに対して、吸水性樹脂1gを16時間攪拌した後、溶解したポリマ一量をpH滴定で測定した値（単位；重量%）である。

- [0039] (d) 「Residual Monomers」(ERT410. 2-02)

「Residual Monomers」は、吸水性樹脂中に残存する単量体（モノマー）量を意味する。具体的には、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液200gに対して、吸水性樹脂1gを1時間攪拌した後、溶解した残存単量体（モノマー）量をHPLC（高速液体クロマトグラフィー）で測定した値（単位；ppm）である。

- [0040] (e) 「PSD」(ERT420. 2-02)

「PSD」は、Particle Size Distributionの略称であり、篩分級により測定される粒度分布を意味する。尚、重量平均粒子径（D50）及び粒子径分布幅は欧州公告特許第0349240号明細書7頁25～43行に記載された「(1) Average Particle Diameter and Distribution of Particle Diameter」と同様の方法で測定する。

- [0041] (f) その他、EDANAで規定される吸水性樹脂の物性

「Respirable Particles」(ERT480. 2-02)：吸水性樹脂の呼吸域粉塵を意味する。

- [0042] 「Dust」(ERT490. 2-02)：吸水性樹脂中に含まれる粉塵を意味する。

- [0043] (1-5) 「FSR」

「FSR」は、Free Swell Rateの略称であり、吸水速度（自由膨潤速度）を意味する。具体的には、吸水性樹脂1gが0.9重量%塩化ナトリウム水溶液20gを吸水する際速度（単位；[g/g/s]）である。

- [0044] (1-6) 「通液性」

本明細書における「通液性」とは、荷重下又は無荷重下での膨潤ゲルの粒

子間を通過する液の流れ性のことをいい、代表的な測定方法として、SFC (Saline Flow Conductivity / 生理食塩水流れ誘導性) や、GBP (Gel Bed Permeability / ゲル床透過性) がある。

[0045] 「SFC (生理食塩水流れ誘導性)」は、荷重 2.07 kPa での吸水性樹脂に対する 0.69 重量%塩化ナトリウム水溶液の通液性をいい、米国特許第 5669894 号に開示された SFC 試験方法に準じて測定される。又、「GBP」は、荷重下又は自由膨張での吸水性樹脂に対する 0.69 重量%塩化ナトリウム水溶液の通液性をいい、国際公開第 2005/016393 号に開示された GBP 試験方法に準じて測定される。

[0046] (1-7) 「初期色調」及び「経時色調」

本明細書における「初期色調」とは、製造直後又はユーザー出荷直後の吸水性樹脂の色調をいい、通常、工場出荷前の色調で管理する。又、「経時色調」とは、未使用状態で長期間保管した後、或いは流通を経た後の吸水性樹脂粉末の色調をいう。これらの色調は、国際公開第 2009/005114 号 (欧州特許出願公開第 2163302 号) に開示された方法 (Lab 値、YI 値、WB 値等) に準じて測定される。

[0047] 又、初期色調からの変化を「経時着色」というが、この経時着色によって紙オムツ等の商品価値の下落を招くため、管理指標のひとつとなる。経時着色は数ヶ月～数年単位で生じるため、国際公開第 2009/005114 号 (欧州特許出願公開第 2163302 号) に開示された促進試験 (高温・高湿下での促進試験) で検証を行う。

[0048] (1-8) その他

本明細書において、範囲を示す「X～Y」は、「X以上Y以下」を意味する。又、重量の単位である「t (トン)」は、「Metric ton (メトリックトン)」を意味し、特に注釈のない限り、「ppm」は「重量 ppm」又は「質量 ppm」を意味する。更に、「重量」と「質量」、「重量%」と「質量%」、「重量部」と「質量部」は同義語として扱う。又、「～酸

（塩）」は「～酸及び／又はその塩」を意味し、「（メタ）アクリル」は「アクリル及び／又はメタクリル」を意味する。

[0049] [2] ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末の製造方法

本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法のひとつの方法は、吸水速度（FSR）向上を目的とする製造方法において、微粉回収を行うこと、特定条件で乾燥を行うことに特徴を有し、更に好ましくは含水ゲル状架橋重合体の発泡工程を行う。本発明に係る製造方法によって、得られる吸水性樹脂粉末の吸水速度（FSR）が向上し、更に通液性（SFC）との両立を図ることができる。更に、嵩比重、表面張力、加圧下吸水倍率、耐衝撃性等といった吸水性樹脂粉末の他の物性を維持或いは大きく損なうことなく、又、高価な原料や装置を用いる必要もないため、好ましい。なお、本明細書中、「含水ゲル状架橋重合体の発泡工程」とは、アクリル酸（塩）系単量体水溶液の重合工程又は含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程において、気泡を含有させた含水ゲル状架橋重合体を得ることを意味する。

[0050] (2-1) アクリル酸（塩）系単量体水溶液

本明細書において、アクリル酸（塩）系単量体水溶液とは、アクリル酸（塩）を主成分とする単量体の水溶液であって、必要により架橋剤、グラフト成分や微量成分（キレート剤、界面活性剤、分散剤等）等の吸水性樹脂粉末を構成する成分が調合されたものを指し、そのままの状態では重合開始剤を添加して重合に供されるものをいう。以下、アクリル酸（塩）系単量体水溶液を、単に「単量体水溶液」と称する場合もある。

[0051] 上記アクリル酸（塩）としては、未中和でも、塩型（完全中和型又は部分中和型）でもよく、又、単量体水溶液としては、飽和濃度を超えてもよく、アクリル酸（塩）の過飽和水溶液やスラリー水溶液（水分散液）であっても、本発明の単量体水溶液として扱う。尚、得られる吸水性樹脂粉末の物性の観点から、飽和濃度以下の単量体水溶液を用いることが好ましい。又、単量体の溶媒は水が好ましく、アクリル酸（塩）系単量体は水溶液として扱われる。ここで、「水溶液」とは、溶媒の100重量%が水に限定されず、水溶

性有機溶媒（例えば、アルコール等）を0～30重量%、好ましくは0～5重量%を併用してもよく、本発明ではこれらを水溶液として扱う。

[0052] 本明細書において、「調合中のアクリル酸（塩）系単量体水溶液」とは、上記アクリル酸（塩）を主成分とする単量体水溶液に、すべての構成成分が混合される前のアクリル酸（塩）の水溶液をいい、具体的にはアクリル酸水溶液、完全中和又は部分中和のアクリル酸塩水溶液が該当する。調合中のアクリル酸（塩）系単量体水溶液を更に中和したり、溶媒である水を混合したり、上記微量成分等を混合したりすることで、最終的なアクリル酸（塩）系単量体水溶液とされる。尚、この最終的なアクリル酸（塩）系単量体水溶液について、重合装置に投入される前又は重合装置に投入された後重合が開始する前の状態を、「重合工程前の調合後のアクリル酸（塩）系単量体水溶液」という。

[0053] (a) 単量体（架橋剤を除く）

本発明のアクリル酸（塩）系単量体としては、重合により吸水性樹脂粉末となるものであれば特に限定されず、例えば、（メタ）アクリル酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、ケイ皮酸、アクリロニトリル、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、ステレンスルホン酸、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（塩）；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキプロピル（メタ）アクリレート等のノニオン性不飽和単量体；メルカプト基含有不飽和単量体；フェノール性水酸基含有不飽和単量体；（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有不飽和単量体；N, N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体等が挙げられる

。これらアクリル酸（塩）系単量体は、1種又は2種以上を併用してもよい。又、得られる含水ゲルの親水性を極度に阻害しない範囲内で、疎水性の不飽和単量体を使用してもよい。該疎水性不飽和単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等が挙げられる。

[0054] 上記アクリル酸（塩）系単量体の含有量（使用量）としては、単量体（架橋剤を除く）全体に対して、通常50モル%以上、好ましくは70モル%以上、より好ましくは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（上限は100モル%）である。尚、本発明においてポリアクリル酸（塩）は、未中和（中和率0モル%）に限定されず、部分中和或いは完全中和（中和率100モル%）を含む概念である。

[0055] 本発明の課題（吸水速度の向上）を解決するためには、含水ゲルの酸基の少なくとも一部が中和されていることが好ましい。上記中和は、アクリル酸の重合前、重合中又は重合後に行うことができるが、吸水性樹脂粉末の生産性やAAP（加圧下吸水倍率）の向上等の観点から、重合前に中和を行うことが好ましい。つまり、中和されたアクリル酸（更に好ましくはアクリル酸の部分中和塩）を単量体として使用することが好ましい。尚、後述の特許文献105に開示されているように、重合後の含水ゲル状架橋重合体での中和は高いせん断力を必要とするため、後述の発泡重合において重合後に中和を行うと、含水ゲル状架橋重合体中に存在する気泡が練り潰されたり、ミクロ的に不均一となり表面架橋剤（特に後述の脱水反応性表面架橋剤）の反応性が低下したりする等、吸水速度やその他の物性の観点から、本発明には適さない場合がある。

[0056] 上記アクリル酸の部分中和塩（アクリル酸（塩））としては、特に制限されないが、最終製品として得られる吸水性樹脂粉末の吸水倍率（CRC）や吸水速度（FSR）等の吸水性能の観点から、アクリル酸（塩）系単量体又は重合後の含水ゲル状架橋重合体は一部又は全部が塩型でもよく、アクリル酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、ヒドロキシア

ンモニウム塩、アミン塩、アルキルアミン塩から選ばれるアクリル酸の一価塩が好ましく、アクリル酸のアルカリ金属塩がより好ましく、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩から選ばれるアクリル酸塩が更に好ましく、中でもコストの観点からナトリウム塩が特に好ましい。したがって、単量体としてのアクリル酸又は重合後の含水ゲルの中和に使用される塩基性物質としては、特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物や、炭酸（水素）ナトリウム、炭酸（水素）カリウム等の炭酸（水素）塩、等の一価の塩基性物質が好ましく、水酸化ナトリウムが特に好ましい。

[0057] 又、上記中和アクリル酸（塩）系単量体又は重合後の含水ゲル状架橋重合体の中和率は、特に制限されないが、得られる吸水性樹脂粉末の物性や表面架橋剤の反応性の観点から、好ましくは30～100モル%、より好ましくは40～100モル%、更に好ましくは50～100モル%、特に好ましくは65～100（特に90）モル%、最も好ましくは70～100（特に80）モル%である。

[0058] 又、中和時の温度（中和温度）としては、特に制限されないが、好ましくは10～100℃、更に好ましくは30～90℃で適宜決定される。この他、中和処理の好ましい条件等は、欧州特許第574260号明細書に例示されており、該公報に記載の条件も本発明に適応され得る。尚、紙オムツ等、人体に接触す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。

[0059] 尚、得られる吸水性樹脂粉末の酸臭の観点から、使用するアクリル酸中の酢酸やプロピオン酸含有量は少ないほど好ましく、例えば、プロピオン酸は、アクリル酸に対して400ppm未満、更には300ppm未満、特に100ppm以下、及び／又は、酢酸は、アクリル酸に対して1000ppm未満、更には500ppm未満、特に200ppm以下である。

[0060] （b）架橋剤（内部架橋剤）

更に水膨潤性重合体の含水ゲルを得る際、例えば、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ジメタクリレート、ジエチレングリコー

ルジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、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ジメタクリレート等の（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アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、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、N，N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、イソシアヌル酸トリアリル、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1，4-ブタンジオール、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等の内部架橋剤を上記単量体に併用して用いてもよい。これらの中から反応性を考慮して1種又は2種以上を使用することができ、中でも2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を使用することが好ましい。

[0061] 上記内部架橋剤の使用量は、所望する吸水性樹脂粉末の物性により適宜決定できるが、上記アクリル酸（塩）系単量体全体に対して、0.0001～5モル%が好ましく、0.001～2モル%がより好ましく、0.005～1モル%が更に好ましく、0.01～0.5モル%が特に好ましく、0.01～0.2モル%が最も好ましい。当該使用量が0.0001モル%未満の場合、得られる吸水性樹脂粉末の水可溶分が多くなり、加圧下での吸水量を

十分に確保できない。一方、当該使用量が5モル%を超える場合、得られる吸水性樹脂粉末の架橋密度が高くなり、吸水量が不十分となる。尚、内部架橋剤は、一括添加でも、分割添加でもよい。

[0062] (c) 単量体水溶液中のその他の成分

更に、得られる吸水性樹脂粉末の諸物性を改善するために、アクリル酸（塩）水溶液又は重合後の含水ゲル、乾燥物若しくは粉体に、澱粉、セルロース、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリアクリル酸（塩）、ポリエチレンイミン等の水溶性樹脂又は吸水性樹脂や、各種の発泡剤（炭酸塩、アゾ化合物、気泡等）、界面活性剤、後述の添加剤等を任意成分として添加することができる。その添加量としては、上記水溶性樹脂又は吸水性樹脂の場合は、単量体に対して好ましくは0～50重量%、より好ましくは0～20重量%、更に好ましくは0～10重量%、特に好ましくは0～3重量%である。又、上記発泡剤、界面活性剤、添加剤の場合は、単量体に対して好ましくは0～5重量%、より好ましくは0～1重量%である。尚、重合時の上記水溶性樹脂又は吸水性樹脂の使用は、グラフト重合体又は吸水性樹脂組成物を与えるが、本発明では、澱粉-アクリル酸重合体やPVA-アクリル酸重合体等もポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂と総称する。

[0063] (界面活性剤・分散剤)

本発明において、吸水速度等の向上を目的として本発明の課題をより解決するために、含水ゲル状架橋重合体の発泡工程（発泡重合又は発泡乾燥、特に発泡重合）を行う場合、後述の手法を適宜適用することができるが、その好ましい発泡重合方法は、気泡を含有してなるアクリル酸（塩）系単量体水溶液を用いることである。当該気泡の含有は、アクリル酸（塩）系単量体水溶液中の気泡による白濁や体積膨張（例えば、好ましくは1.01～10倍、より好ましくは1.01～1.1倍）等で確認することができる。

[0064] 又、発泡重合を行う場合、調合中又は重合工程前の調合後のアクリル酸（塩）系単量体水溶液に界面活性剤及び／又は分散剤を添加することで、気泡を安定的に懸濁させることができる。又、界面活性剤又は分散剤の種類、添

加量等を適宜設計することで、所望する物性の吸水性樹脂粉末が得られる。尚、界面活性剤は非高分子化合物が好ましく、分散剤は高分子化合物が好ましい。又、吸水速度向上のためには、好ましくは界面活性剤又は分散剤が、より好ましくは界面活性剤が、更に好ましくは界面活性剤及び分散剤が、使用される。

[0065] 界面活性剤及び／又は分散剤の添加量は種類に応じて適宜設計され、その具体的数値は後述するが、好ましくは得られる吸水性樹脂粉末の表面張力が60 [mN/m] 以上、より好ましくは「(3-7) 表面張力」に記載した範囲となるように、アクリル酸(塩)系単量体水溶液に添加する。上記表面張力が60 [mN/m] 未満では、紙オムツ使用時に戻り量が増加する傾向にあるため、好ましくない。尚、表面張力の低下を防ぐためには、吸水性樹脂粉末やアクリル酸(塩)系単量体と、反応性又は重合性を有する界面活性剤、例えば、不飽和重合性基(特に α 、 β -不飽和二重結合)や反応性基(ヒドロキシル基、アミノ基)を有する界面活性剤の使用が好ましく、又、水への溶解度が高い親水性界面活性剤(HLB; 1~18、特に8~15)の使用も好ましい。

[0066] (界面活性剤)

本発明において、使用できる界面活性剤としては特に限定されず、上記特許文献35や特許文献37に開示された界面活性剤、即ち、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。これらの界面活性剤はアクリル酸(塩)系単量体や吸水性樹脂粉末との重合性又は反応性を有するものであってもよい。

[0067] 上記ノニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルエーテル; ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル; ポリオキシエチレンラウリルアミノエーテル、ポリ

オキシエチレンステアリルアミノエーテル等のポリオキシアルキレンアルキルアミノエーテル；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート等のソルビタン脂肪酸エステル；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート等のポリオキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル；ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレエート、ポリエチレングリコールモノステアレート、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート等のポリアルキレングリコール脂肪酸エステル；ラウリン酸モノグリセライド、ステアリン酸モノグリセライド、オレイン酸モノグリセライド等のグリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。

[0068] 上記アニオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ラウリル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸カリウム、ラウリル硫酸アンモニウム等の硫酸エステル塩；ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、ジアルキルスルホコハク酸ナトリウム等のスルホン酸塩；アルキルリン酸カリウム等のリン酸エステル塩等が挙げられる。

[0069] 上記カチオン性界面活性剤としては、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド等の四級アンモニウム塩等が挙げられる。

[0070] 更に、上記の界面活性剤以外に、シリコーン系界面活性剤を挙げることができる。該シリコーン性界面活性剤は、アニオン性、ノニオン性、カチオン性のシリコーン系界面活性剤の他、ポリオキシアルキレン変性シリコーン系界面活性剤等があり、具体的には、ポリオキシエチレン変性ジメチルポリシ

ロキサン、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンのブロック又はランダム共重合体変性ジメチルポリシロキサン、末端に炭素数1～12のアルキル基を有するポリオキシエチレンで変性されたジメチルポリシロキサン、末端に炭素数1～12のアルキル基を有するポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンのブロック又はランダム共重合体で変性されたジメチルポリシロキサン、ジメチルポリシロキサンの末端及び／又は分子内部にアミノ基、エポキシ基等を有したジメチルポリシロキサン誘導体の上記ポリオキシアルキレン変性物等が挙げられる。これらの中でポリオキシエチレン変性ジメチルポリシロキサン、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンのブロック又はランダム共重合体変性ジメチルポリシロキサンが好ましく、ポリオキシエチレン変性ジメチルポリシロキサンが、工業的に安価で入手できるため、より好ましい。

[0071] これらの界面活性剤は1種のみを用いてもよいし、2種以上を併用してもよく、又、後述の分散剤（特に高分子分散剤）と併用してもよい。これらの界面活性剤の中でも、効果の観点から、アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤又はシリコーン系界面活性剤を用いることが好ましく、ノニオン性界面活性剤又はシリコーン系界面活性剤を用いることが更に好ましい。

[0072] 上記界面活性剤の添加量は、その種類や目的とする物性（特に吸水速度や表面張力）に応じて適宜決定されるが、使用される単量体全体に対して、0を超え2重量%以下が好ましく、0を超え0.03重量%以下がより好ましく、0を超え0.015重量%以下が更に好ましく、0を超え0.01重量%以下が特に好ましく、0を超え0.0085重量%以下がもっとも好ましい。尚、上記界面活性剤の添加量は得られる吸水性樹脂粉末に対しても同様に適用される。上記添加量が2重量%を超える場合、重合反応時の発泡の制御が困難となるため好ましくない。又、吸水性樹脂粉末の表面張力を過度に低下させるため、紙オムツ等での使用時に戻り量が増加するため好ましくない。

[0073] 又、極少量の界面活性剤は、表面架橋後や粉体輸送後の吸水性樹脂粉末の

物性を向上させるため、0 ppmを超えることが好ましく、特に0.1 ppm以上、更には1 ppm以上、5 ppm以上、10 ppm以上の順に好ましい。

[0074] (分散剤)

本発明においては、本発明の課題をより解決するために分散剤を含むことが好ましい。当該分散剤は、特に限定されず、吸水性高分子分散剤又は吸水性を示す親水性高分子分散剤が好ましく、水溶性高分子分散剤がより好ましい。又、その重量平均分子量は分散剤の種類によって適宜決定されるが、500～1000万が好ましく、5000～500万がより好ましく、1万～300万が特に好ましい。

[0075] 上記分散剤の種類については、特に限定されず、例えば、澱粉、澱粉誘導体、セルロース、セルロース誘導体、ポリビニルアルコール（PVA）、カルボキシメチルセルロース（ナトリウム）、ヒドロキシエチルセルロース、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が挙げられる。中でも本発明の効果の観点から、澱粉、セルロース、PVAから選ばれる水溶性高分子分散剤が好ましい。これらの分散剤の使用量は、アクリル酸（塩）系単量体100重量部に対して、0～50重量部が好ましく、0.01～20重量部がより好ましく、0.05～10重量部が更に好ましく、0.1～5重量部が特に好ましい。又、得られる吸水性樹脂粉末に対しても同様に適用される。

[0076] 上記分散剤の使用量が50重量部を超える場合、重合反応時の発泡の制御が困難となるため、好ましくない。又、吸水性樹脂粉末の吸水能力等を過度に低下させ、紙オムツ等での使用時に戻り量が増加するため、好ましくない。

[0077] (重合禁止剤)

本発明の課題をより解決するために、本発明のアクリル酸（塩）系単量体には重合禁止剤が含有している。当該重合禁止剤としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2008/096713号（米国特許出願公開第

2010/0009846号)に開示されるN-オキシル化合物、マンガ化合物、置換フェノール化合物等が挙げられる。中でも、置換フェノール類が好ましく、メトキシフェノール類が特に好ましい。

[0078] 上記メトキシフェノール類としては、例えば、o, m, p-メトキシフェノールや、メチル基、t-ブチル基、水酸基等の1又は2以上の置換基を有するメトキシフェノール類等が挙げられるが、本発明においてはp-メトキシフェノールが特に好ましい。

[0079] 尚、上記アクリル酸(塩)系単量体中のメトキシフェノール類の含有量は、アクリル酸に対して、200ppm以下が好ましい。更には、10~200ppmがより好ましく、以下順に5~160ppm、10~160ppm、10~100ppm、10~80ppmが好ましく、10~70ppmが最も好ましい。

[0080] 後述の実施例2-12/実施例2-13にも示すように、上記含有量が200ppmを超える場合、得られる吸水性樹脂粉末の色調が悪化(黄ばみや黄変といった着色)する虞があるため、好ましくない。又、上記含有量が5ppm未満の場合、即ち、蒸留等の精製によってp-メトキシフェノールを除去した場合、意図的な重合を開始させる前に重合を引き起こす危険性が高くなり、更に得られる吸水性樹脂粉末の耐候性が低下するため、好ましくない。尚、「耐候性」とは、実施例で規定するが、光による水可溶分の増加絶対量のことをいい、その値が小さいほど好ましい。

[0081] (2-2) 重合工程

本工程は、アクリル酸(塩)系単量体(水溶液)を重合して、含水ゲル状架橋重合体(以下、「含水ゲル」と称する)を得る工程である。

[0082] 本発明の製造方法は、吸水速度や通液性の観点から重合工程において含水ゲルの気泡含有工程(気泡を含有させた含水ゲルを得る工程)を行うのが好ましく、よって後述の発泡重合又は沸騰重合がより好ましく、発泡重合が更に好ましい。本明細書中、重合時(重合中)に気泡を発生させる工程を有するものとしては、沸騰重合や重合熱により気体を発生する発泡剤を用いた重

合を意味し、重合直前に気泡を発生させる工程を有するものとしては、重合前のアクリル酸（塩）系単量体に気泡を含有させる発泡重合を意味する。

[0083] 尚、本発明において、「発泡重合」とは、単量体水溶液中に気泡を発生、含有させる工程（発泡工程）を持ち、重合時の単量体水溶液が気泡を有した状態で重合すること意味する。

[0084] 又、本発明において、「沸騰重合」とは、単量体水溶液や含水ゲル中の成分、特に水が沸騰状態で重合することを意味する。このとき、蒸気により含水ゲル中に気泡が発生する。

[0085] 本発明の製造方法において、発泡重合を行う場合、下記（A）の方法に従って、単量体水溶液に気泡を発生、含有させた後（（A）発泡工程）、重合を行う（（B）重合方法）ことで、気泡含有工程が実施される。又、沸騰重合の場合は、特に制限されず、公知の方法が適用されるが、（A）の発泡工程を行わず、下記（B）の方法に従って重合を行うことができる。又、気泡含有工程がない場合も、下記（B）の方法に従って重合を行うことができる。

[0086] （A）発泡工程

本発明において、発泡重合を行う場合、好ましくはアクリル酸（塩）系単量体又は含水ゲル状架橋重合体への気泡の含有工程が含まれる。

[0087] 気泡の含有方法としては、特に限定されないが、例えば、アクリル酸（塩）系単量体に対して気泡（不活性ガスが好ましく、窒素ガスが特に好ましい）を導入又は発生させて含有させる方法や、重合時に気泡を発生する発泡剤を使用する方法が挙げられる。当該発泡剤としては、常温で固体又は液体の発泡剤が好ましく、水溶性固体の発泡剤が特に好ましい。具体的には、CO₂を発生する有機又は無機のカーボネート化合物（特に無機短酸塩、炭酸水素塩、尿素類、アルキレンカーボネート等）、N₂を発生するアゾ化合物（特に水溶性アゾ化合物等）等が挙げられる。上記発泡重合する技術は前記特許文献24～42などに記載されており、適宜使用できる。

[0088] 本明細書中、単量体水溶液に発生、気泡を含有させる方法として、（A－

1) 気体を導入する方法又は発泡剤等を用いる方法、(A-2) 溶存気体の溶解度を低下させる方法、が挙げられる。(A-1) 及び(A-2)の方法とともに、界面活性剤及び/又は分散剤の存在下で、アクリル酸(塩)系単量体水溶液へ気泡を溶解及び/又は分散させて、これらを効果的に微細な気泡(マイクロバブル又はナノバブル)として分散させるのが好ましい。

[0089] (A-1) 気体を導入する方法又は発泡剤等を用いる方法

本発明において単量体水溶液中に気泡を発生、含有させるための一つの形態として、気体、液体又は固体の各種発泡剤が使用できる。これらの中でも、固体の発泡剤(好ましくは炭酸塩)又は気体、更に好ましくは常温で気体の化合物、特に好ましくは不活性ガスが導入される。その際、上記界面活性剤及び/又は分散剤が好ましく使用される。

[0090] 重合時の単量体に気泡を導入するには前記特許文献35~37に記載の方法が挙げられ、中でも、又、特願2010-179515号(出願日; 2010年8月10日)やPCT/JP2010/073254号(国際出願日2010年12月24日)に記載の方法が特に好ましく使用できる。

[0091] (a) 気体

上記気体としては特に限定されないが、例えば、酸素、空気、窒素、炭酸ガス、オゾンやこれらの混合物等が挙げられるが、好ましくは空気、窒素、炭酸ガス等が挙げられる。更に重合性やコストの観点から空気、窒素が特に好ましい。これらの気体を導入する際又は導入後の圧力は、常圧、加圧、減圧で適宜決定される。又、気体の導入方法は、スタティックミキサー方式、キャビテーション方式、ベンチュリー方式等、公知の方法を適宜利用することができ、これらの方法を併用してもよい。更に、マイクロバブル又はナノバブルを導入することによって、気体導入量を多くできるため、好ましい。

[0092] (b) 膨張倍率

上記重合時の単量体に気泡を含有させる場合、発泡剤の添加又は気体の導入によって単量体水溶液の体積が膨張するが、重合直前の単量体水溶液の体積の膨張倍率は、発泡剤の添加又は気体の導入がない場合に対して、上限と

して5倍以下が好ましく、以下順に3倍以下、2倍以下、1.1倍以下、1.05倍以下、1.04倍以下、1.02倍以下が好ましい。又、下限としては1倍を超えることが好ましく、特に1.01倍以上が好ましい。尚、当該膨張倍率は、重合直前の値が上記範囲であるのが好ましい。従来、多量の気泡が分散した状態で重合する方法は知られていたが、本発明は過度に気泡を分散させることなく重合するため、嵩比重の低下がほとんどない。尚、膨張倍率は同じ温度、同じ重量の単量体水溶液について、その容積をメスシリンダーやメスフラスコ等で比較して、容易に測定できる。

[0093] (c) 気泡の粒子径

又、単量体水溶液に導入される気体として、マイクロバブル又はナノバブルを用いる場合、その体積平均粒子径としては、500 μm 以下が好ましく、100 μm 以下がより好ましい。又、50nm（より好ましくは10 μm ）～500 μm が好ましく、100nm（より好ましくは10 μm ）～100 μm がより好ましく、50 μm 以下が更に好ましく、20 μm 以下が特に好ましく、5 μm 以下が最も好ましい。上記膨張倍率を満たすには、体積平均径が小さいマイクロバブル又はナノバブルを用いることが好ましい。

[0094] 尚、上記気泡の大きさや個数は、(a) レーザー回折散乱法（別称；静的光散乱法）、(b) 動的光散乱法、(c) 電気的検知帯法（通称；コールタカウンター法）、(d) パーティクルカウンター法（光散乱方式、光遮断方式）、(e) カメラ撮影による可視化法、(f) レーザー光とCCDカメラによる干渉画像法等によって測定することができ、ナノオーダーの気泡は、(a) レーザー回折散乱法や(b) 動的光散乱法によって測定できる。中でも光散乱法が好ましく、動的光散乱法が特に好ましい。

[0095] (d) 発泡剤

本発明で用いられる発泡剤としては、例えば、炭酸塩、アゾ化合物等の反応性発泡剤や低沸点有機溶剤等の温度上昇により気化する発泡剤等が挙げられる。中でも、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、アゾ化合物が好ましく、炭酸水素ナトリウムが取扱性の観点から特に好ましい。

[0096] (A-2) 溶存気体の溶解度低下方法

本発明において、発泡重合における単量体水溶液への気泡の導入方法としては、溶存気体の溶解度を低下させることで気泡を生ずる方法が好ましく用いられる。

[0097] 即ち、本発明における気泡を含有させる方法は、好ましくは、特願2010-179515号（出願日2010年8月10日）やPCT/JP2010/073254号（国際出願日2010年12月24日）に記載の方法であり、該明細書の記載内容が本願に準用される。即ち、アクリル酸（塩）系単量体水溶液への気泡の溶解及び／又は分散方法は、界面活性剤及び／又は分散剤の存在下で、単量体水溶液への気体（例えば、不活性ガス）の導入なしに、該水溶液中に含まれる溶存気体を発生させ、これらを効果的に微細な気泡（マイクロバブル又はナノバブル）として分散させる方法である。具体的には、以下の方法（a）又は方法（b）の少なくとも一の方法を用いる。

[0098] (1) 方法（a）アクリル酸（塩）系単量体水溶液の昇温による方法

本発明において、方法（a）は、アクリル酸（塩）系単量体、内部架橋剤及び水を混合した単量体水溶液、又は、各種微量成分を調合した単量体水溶液、それぞれの昇温によって、該水溶液中の気体の溶解度を低下させる方法である。このとき、単量体水溶液に、界面活性剤及び／又は分散剤が含有されていると、発生した気泡が、所望する粒径（500 μ m以下が好ましい）で安定的に分散するため、好ましい。

[0099] 上記昇温は、配管及び／又は容器から構成される熱交換器や電子照射等によって行うことができる。昇温温度としては、気体の溶解度が低下する程度的高温であればよく、具体的には40 $^{\circ}$ C～該単量体水溶液の沸点が好ましく、50～100 $^{\circ}$ Cがより好ましく、60～98 $^{\circ}$ Cが更に好ましく、70～95 $^{\circ}$ Cが最も好ましい。又、昇温時間としては、気泡を多く発生させるために短時間で急速に単量体水溶液を温めることが好ましく、具体的には60秒以下が好ましく、30秒以下がより好ましく、10秒以下が特に好ましい。

[0100] 又、昇温方法の一例として、中和熱を利用する方法が挙げられ、上記熱交

換器や電子照射による昇温と併用することもできる。中和熱を利用する方法は、単量体の中和度を上昇（中和反応）させる際、発生する中和熱（ 13.9 [kcal/モル]（ 25°C ））を利用するものであり、本発明では一段中和又は多段中和（二段中和又はそれ以上）が挙げられる。該中和反応（中和工程）は、連続式でもバッチ式でもよく、所定の中和率まで一段でも多段でもよい。又、昇温時に発生する気泡量を増加させるため、昇温前の単量体水溶液に予め気体を溶存又は分散させておいてもよい。

[0101] アクリル酸（塩）系単量体水溶液の昇温による方法として、図4が例示される。図4は、単量体水溶液昇温用の恒温槽1に、オイル2が入れられ、該恒温槽1にステンレスコイル3が浸漬されている模式図である。単量体水溶液は、図の矢印の向きにステンレスコイル中を通過して供給され、加温されたオイルを通過する。

[0102] （2）方法（b）水溶性有機物の混合による方法

本発明において、方法（b）は、アクリル酸（塩）系単量体、又は、内部架橋剤及び水を混合した単量体水溶液に、気体が溶存していない或いはほとんど溶存していない水溶性有機物を混合することによって、該水溶液中の気体の溶解度を低下させる方法である。例えば、気体を含む（溶存する）アクリル酸（塩）系単量体水溶液に、気体を含まない単量体を混合することによって、混合後の水溶液に溶存できない気体が発生し、その気体を微細な気泡として分散せしめることが挙げられる。このとき、単量体水溶液に、界面活性剤及び／又は分散剤が含有されていると、気泡の粒子径が適したサイズ（好ましくは $500\mu\text{m}$ 以下）となるため好ましい。又、特に、重合工程前の調合中又は調合後のアクリル酸（塩）系単量体水溶液に界面活性剤及び／又は分散剤を添加し、次いで、該アクリル酸（塩）系単量体水溶液に水溶性有機物を重合工程前に更に混合する方法が好ましい。

[0103] （3）溶存気体の溶解度低下方法における溶存気体

上記方法（a）及び／又は方法（b）によって、アクリル酸（塩）系単量体水溶液に導入される気泡の体積平均粒子径は、 $500\mu\text{m}$ 以下であり、5

0 nm (より好ましくは10 μm) ~ 500 μmが好ましく、100 nm (より好ましくは10 μm) ~ 100 μmがより好ましく、50 μm以下が更に好ましく、20 μm以下が特に好ましく、5 μm以下が最も好ましい。上記体積平均粒子径は、その他手段により気泡をアクリル酸系単量体水溶液へ導入される場合にも適用される。

[0104] 上記体積平均粒子径が50 nm未満の場合、得られる吸水性樹脂粉末の表面積が小さく、吸水速度の向上が見込まれない。逆に体積平均粒子径が500 μmを超える場合、得られる吸水性樹脂粉末に大きな独立気泡が形成されるため、強度の脆いものとなる。

[0105] 気体の溶解度は、気体や溶媒の種類や温度で決定され、例えば、25℃の水に対しては、炭酸ガス；1.05 [ml/ml]、酸素；0.0285 [ml/ml]、窒素；0.0147 [ml/ml]である。これら気体の溶解度は、昇温や水溶性有機物（好ましくはアクリル酸）の混合によって低下する。本発明では、溶解度の低下によって発生した気泡を界面活性剤や分散剤によってアクリル酸（塩）系単量体水溶液に分散すればよい。

[0106] 本発明において、アクリル酸（塩）系単量体水溶液の昇温によって気体の溶解度を低下させ、発生する気泡を単量体水溶液中に分散させるため、予め多量の気体を該単量体水溶液中に溶存させておくことが好ましい。従って、該単量体水溶液中の溶存気体の含有量は1 ppmよりも多いことが好ましく、より好ましくは2~50000 ppm、更に好ましくは3~30000 ppm、特に好ましくは3~10000 ppmである。

[0107] (B) 重合方法（重合工程）

以下、本発明において適用される重合方法（重合工程）について説明する。本発明において、重合工程中の気泡含有工程の有無に関わらず、下記方法に従って重合を行う。

[0108] 本発明の重合工程（方法）は、常圧、減圧、加圧の何れでも行うことができるが、好ましくは常圧（又はその近傍、通常±10 mmHg）で行われる。尚、得られる吸水性樹脂粉末の物性の観点から、上記特許文献35~37

、44や特に特願2010-17951号（国際出願PCT/JP2010/07254号）等が開示された気泡を含有する単量体（水溶液）を重合させる方法以外に、特許文献24～34等が開示された発泡剤を含有する単量体（水溶液）を重合させる方法でもよく、更に重合中又は重合後の含水ゲルに発泡剤を混合し重合後や乾燥時に発泡させる方法でもよい。又、発泡重合の場合も、そうでない場合も、下記で述べる重合方法は適用される。

[0109] (B-1) 重合方法

本発明において、上記(A-1)又は(A-2)で述べた方法により気泡を含有させた後に重合を行うことで、発泡重合が実施される。又、気泡を含有させる方法としては、溶存気体を低下させる方法が好ましく、その中でも界面活性剤（分散剤）の存在下で単量体水溶液の昇温によって、該水溶液中の気体の溶解度を低下させる方法が好ましい。

[0110] 本発明においては、上記単量体水溶液を重合するに際して、得られる吸水性樹脂粉末の吸水性能や重合制御の容易性等の観点から、通常、水溶液重合又は逆相懸濁重合等が採用されるが、本発明の課題を解決するために、好ましくは水溶液重合、より好ましくは連続水溶液重合が採用される。上記重合方法は、中でも、吸水性樹脂の1ラインあたりの生産量が多い巨大スケールでの製造に好ましく適用される。該生産量として、好ましくは0.5 [t/hr]以上であり、より好ましくは1 [t/hr]以上、更に好ましくは5 [t/hr]以上、特に好ましくは10 [t/hr]以上である。又、上記水溶液重合の好ましい形態として、連続ニーダー重合（例えば、米国特許第6987151号、同第6710141号等が開示）、バッチニーダー重合（例えば、米国特許第6987151号、同第6710141号等が開示）、連続ベルト重合（例えば、米国特許第4893999号、同第6241928号、米国特許出願公開第2005/215734号等が開示）等が挙げられ、これらの中でも、連続ベルト重合が特に好ましい。これらの水溶液重合では、高生産性で吸水性樹脂粉末を生産することができる。

[0111] 尚、本発明の課題を解決するために、上記連続水溶液重合においては、重

合開始温度を好ましくは30℃以上、より好ましくは35℃以上、更に好ましくは40℃以上、特に好ましくは50℃以上、(上限は沸点)とする高温開始重合、或いは、単量体濃度を好ましくは35重量%以上、より好ましくは40重量%以上、更に好ましくは45重量%以上(上限は飽和濃度又は75重量%以下)とする高単量体濃度重合が、最も好ましい一例として例示できる。このような高温開始や高単量体濃度での重合でも、本発明では単量体の安定性に優れ、又、白色の吸水性樹脂粉末が得られるため、上記条件でより顕著に効果を発揮し、工業的スケールでの生産が容易である。尚、上記重合開始温度は、単量体水溶液の重合機供給直前の液温で規定されるが、米国特許第6906159号及び同第7091253号等に開示された条件等を、本発明に好ましく適用することができる。

[0112] 又、吸水速度(例えば、FSR)の向上という本発明の課題を解決するため、上記連続水溶液重合を発泡重合又は沸騰重合とすることが好ましい。いずれの場合も含水ゲル中に気泡が存在するため、吸水速度が速くなる。尚、沸騰重合での最高温度は沸点以上であり、好ましくは100~140℃、より好ましくは105~130℃、更に好ましくは110~120℃である。又、その際、物性の面から1重量%以上、更には2重量%以上、特に5重量%以上の固形分上昇がなされることが好ましい。

[0113] 又、これらの重合は、空気雰囲気下でも実施可能であるが、着色防止の観点から窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下(例えば、酸素濃度1容積%以下)で実施することが好ましい。又、単量体又は単量体を含む溶液中の溶存酸素が不活性ガスで十分に置換(例えば、溶存酸素濃度; 1[mg/L]未満)した後に、重合することが好ましい。又、本発明では脱気しても、単量体の安定性に優れ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粉末を提供する。

[0114] 又、上記重合に際して、重合開始時間(重合開始剤を添加した時点から重合が開始するまでの時間)は、単量体水溶液中の気泡の減少を抑制するという観点から、0を超えて300秒以内が好ましく、1~240秒がより好ま

しい。上記重合開始時間が300秒を超える場合、吸水性樹脂粉末への気泡の導入量が少なく本発明の効果が発揮できないため、好ましくない。

[0115] (特に好適な発泡重合条件)

以下、発泡重合を行う際に、特に好適な条件を説明する。

[0116] 吸水性樹脂粉末を得るための重合方法として、発泡重合を行う場合、噴霧重合、液滴重合、水溶液重合又は逆相懸濁重合等を挙げることができるが、本発明の課題解決には水溶液重合が特に好ましく、中でも連続ベルト重合又は連続ニーダー重合が好ましく、下記の温度及び濃度で行うことが好ましい。

[0117] 本発明において、発泡を促進させるためには高温開始重合が好ましく、開始温度としては40℃以上が好ましく、以下順に、50℃以上、60℃以上、70℃以上、80℃以上が好ましい。又、発泡を促進させるためには重合時の最高到達温度が高いことが好ましく、最高到達温度としては100℃以上が好ましく、100～130℃がより好ましく、105～120℃が更に好ましい。

[0118] 又、重合時における単量体水溶液の濃度については、通常においては特に制限がなく、20重量%～飽和濃度以下が好ましい。該濃度が20重量%未満の場合、生産性が低くなるため、好ましくない。尚、単量体のスラリー（アクリル酸塩の水分散液）での重合は物性の低下が見られるため、飽和濃度以下で重合を行うことが好ましい（参照特許文献42）。

[0119] 一方、本発明において、上記濃度範囲において発泡を促進させるためにはアクリル酸（塩）系単量体水溶液の濃度を高くすることが好ましく、上記水溶液濃度において更に濃度として40重量%以上が好ましく、45重量%以上がより好ましく、50重量%以上が特に好ましい。上限としては90重量%以下が好ましく、80重量%以下がより好ましく、70重量%以下が特に好ましい。該濃度は、重合後の含水ゲル状架橋重合体に固形分として適用される。尚、重合時における単量体濃度が35重量%以上、好ましくは40重量%以上、更に好ましくは45重量%以上とすることで、より吸水速度（F

S R) が向上し、微細な気泡の安定性が高まるため、特に、本発明の優位性がある。

[0120] (重合開始剤)

本発明において使用される重合開始剤は、重合形態によって適宜決定され、特に限定されないが、例えば、光分解型重合開始剤、熱分解型重合開始剤、レドックス系重合開始剤等が挙げられる。

[0121] 上記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、アゾ化合物等が挙げられる。又、上記熱分解型重合開始剤としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、*t*-ブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物；V-50（和光純薬株式会社製、2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）ヒドロクロリド）、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等が挙げられる。更に、上記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、亜硫酸水素ナトリウム、第1鉄塩等の還元性化合物を併用した系が挙げられる。過硫酸塩を必要により還元剤と組み合わせて用いるのが好ましい。又、上記光分解型重合開始剤と熱分解型重合開始剤とを併用することも、好ましい態様である。尚、上記アゾ化合物は、重合時にN₂ガスを発生するために発泡剤としても作用できるので好ましい。

[0122] 又、上記重合開始剤の使用量は、水溶性重合体の場合には、上記単量体に対して、好ましくは0.0001~0.5重量%、より好ましくは0.0002~0.1重量%、水膨潤性重合体の場合には、単量体に対して、好ましくは0.01~2重量%、より好ましくは0.05~1重量%である。該使用量が0.5重量%を超える場合、吸水性樹脂粉末の色調が悪化するため、好ましくない。又、0.0001重量%未満の場合、残存モノマー（単量体）が増加するため、好ましくない。

[0123] (添加剤等)

上記重合に際しては、更に必要に応じて、重合前又は重合途中の反応系に、次亜リン酸（塩）等の連鎖移動剤、キレート剤等を好ましくは0～3重量%、より好ましくは0.1～1重量%添加してもよい。

[0124] (2-3) ゲル粉碎工程

本工程は、上記重合工程で得られた含水ゲルを解砕（ゲル粉碎）し、粒子状の含水ゲル（以下、「粒子状含水ゲル」または単に「含水ゲル」と称する場合がある。）を得る工程である。

[0125] 上記重合工程で得られた含水ゲルは、そのまま乾燥を行ってもよいが、上記課題の解決のため、好ましくは重合時又は重合後、必要によりゲル粉碎機（解砕機）（ニーダー、ミートチョッパー、カッターミル等）を用いてゲル粉碎され粒子状にされる。即ち、連続ベルト重合又は連続ニーダー重合による重合工程と乾燥工程との間に、含水ゲルの粉碎（以下、「ゲル細粒化」又は「ゲル粉碎」とも称する）工程を更に含んでもよい。尚、逆相懸濁重合等、重合時に溶媒中での分散によってゲルが細粒化されている場合も、本発明の細粒化（重合工程での細粒化）に含むものとするが、好適にはゲル粉碎機を用いてゲル粉碎される。

[0126] 本発明においては、重合時又は重合後の含水ゲル状架橋重合体がゲル粉碎され、細粒化される。上記含水ゲルのゲル粉碎、特に混練によってゲル粉碎（細粒化）されることで、吸水速度と通液性との両立が図れ、更に耐衝撃性も向上する。即ち、本発明の課題を解決するためには、重合工程が連続ニーダー重合の場合、重合時に含水ゲルがゲル粉碎され、又、重合工程が連続ベルト重合の場合、重合後に含水ゲルがゲル粉碎される。即ち、ニーダー重合を行う場合、ニーダーにより重合中に含水ゲルのゲル粉碎を行うことができるため、ニーダー重合工程にゲル粉碎工程が含まれる。

[0127] 本発明で使用できるゲル粉碎機は、特に限定されず、例えば、バッチ式又は連続式の双腕型ニーダー等、複数の回転攪拌翼を備えたゲル粉碎機、1軸押出機、2軸押出機、ミートチョッパー等が挙げられる。中でも、先端に多

孔板を有するスクリー型押出機が好ましく、例えば、特開2000-63527号公報に開示されたスクリー型押出機が挙げられる。

[0128] ゲル粉碎（解砕）時の含水ゲルの温度は、物性の面から40～120℃が好ましく、50～110℃がより好ましい。該ゲル温度が40℃未満の場合、含水ゲルの特性上、硬度が増しゲル粉碎時に粒子形状や粒度分布の制御が困難となる。又、ゲル温度が120℃を超える場合、含水ゲルの軟度が増し粒子形状や粒度分布の制御が困難となる。尚、ゲル温度は、重合時の温度や重合後の加熱又は冷却等で制御することができる。又、重合後の温度によっては更に該温度に保温或いは加熱されるのが好ましく、50～80℃がより好ましい。又、ゲル解砕時又は解砕後の粒子状含水ゲルの樹脂固形分（以下、「固形分」と称する）は、特に限定されるものではないが、物性の面から、好ましくは20～80重量%、より好ましくは30～70重量%、更に好ましくは40重量%以上、特に好ましくは40～60重量%である。

[0129] ゲル粉碎（解砕）後の粒子状含水ゲルの重量平均粒子径（D50）は、0.5～4mmが好ましく、0.5～3mmがより好ましく、0.6～2mmが更に好ましい。上記粒子状含水ゲルの重量平均粒子径（D50）が、上記範囲内となることで、物性も向上し、乾燥が効率的に行われるため、好ましい。重量平均粒子径（D50）が0.5mm未満の場合、本発明の特定風速を用いる乾燥方法でも、残存モノマー（単量体）の増加や吸水速度（FSR）の向上効果が低い場合がある。又、重量平均粒子径（D50）が4mmを超える場合、乾燥時間が長くなるのみならず、水可溶分（Ext）が増加することもあるため、好ましくない。又、5mm以上の粒径を有する粒子状含水ゲルの割合は、粒子状含水ゲル全体の0～10重量%が好ましく、0～5重量%がより好ましい。尚、上記粒子状含水ゲルの粒子径は、粉碎工程後の吸水性樹脂粉末の粒子径と同様に、特定の目開きの篩で分級することによって求められる。又、重量平均粒子径（D50）についても、同様に求めることができる。但し、上記粒子状含水ゲルの分級操作が、乾式の分級方法では凝集等により測定が困難である場合は、特開2000-63527号公報の

段落〔0091〕に記載の、湿式の分級方法を用いて測定する。

[0130] 更に、特願2010-088993号（国際出願PCT/JP2011/058829）に記載されたゲル粉砕、特にゲル粉砕エネルギー（GGE）を18～60 [J/g] とするゲル粉砕が、本発明に適用される。本発明におけるゲル粉砕エネルギーは、上限値として、60 [J/g] 以下が好ましく、50 [J/g] 以下がより好ましく、40 [J/g] 以下が更に好ましい。又、下限値としては、18 [J/g] 以上が好ましく、20 [J/g] 以上がより好ましく、25 [J/g] 以上が更に好ましい。

[0131] （2-4）乾燥工程

本工程は、上記工程で得られた含水ゲル状架橋重合体（含水ゲル）、又は、該含水ゲルと吸水性樹脂微粒子との混合物（含水ゲル混合物）を乾燥し、乾燥重合体（乾燥物）又は乾燥重合体混合物（乾燥混合物）を得る工程である。尚、含水ゲル混合物の乾燥条件等については、下記（2-6）微粉回収工程の項でも詳細に述べる。以下、含水ゲル及び/又は含水ゲル混合物のことを「含水ゲル等」と称する。

[0132] 本発明の製造方法は、乾燥工程において、熱風温度、熱風風速及び熱風露点を制御することにより、乾燥中に含水ゲルに適度な発泡を起こしているものと考えられるが、更に発泡剤などにより乾燥時の含水ゲルに気泡を含有させて、気泡を含有する含水ゲルを得る工程を含むことが好ましい。上記発泡剤としては例えば熱反応性の発泡剤が好ましい。

[0133] 上記含水ゲル等を熱風乾燥機に投入する際、これらの固形分は上記範囲内（好ましくは20～80重量%、より好ましくは30～70重量%、更に好ましくは40～60重量%）であるが、ゲルの固形分が高いため、乾燥時間の短縮が可能となり、乾燥による重合体のダメージを低減することができる。又、含水ゲル等の乾燥機投入時の温度は、40～100℃が好ましく、50～100℃がより好ましく、60～100℃が更に好ましく、70～100℃が特に好ましい。乾燥機投入時の含水ゲル等の温度が40℃未満の場合、吸水速度の向上効果が小さく、又、粉砕後に意外にも吸水性樹脂微粒子が

増加する傾向にあり、好ましくない。又、上記含水ゲル等の温度が100℃を超える場合、乾燥後に得られる乾燥物が着色する傾向にあるため、好ましくない。該乾燥機投入時の含水ゲル等の温度は、後述の微粉回収時の吸水性樹脂微粒子と含水ゲルとの混合物の温度にも好ましく適用される。

[0134] 乾燥機投入時の含水ゲル等の固形分を上記範囲内とする方法は、特に制限されず、重合時の単量体濃度の調整、重合後又は細粒化（粉砕）後の含水ゲル等を熟成し、含水ゲル等中に含まれる水分を予め蒸発させることで調整できる。その他、沸騰重合を行い、単量体中の水分を蒸発させながら重合させ、含水ゲルを得てもよい。

[0135] 本工程では、重合工程、粉砕工程で得られた粒子状の含水ゲル及び／又は粉砕、分級工程で発生する吸水性樹脂微粒子との混合物を所定の範囲内の固形分となるまで乾燥して乾燥物とし、その後、粉砕工程、分級工程を経て、所望する粒子径を有する吸水性樹脂粉末を得る。

[0136] 乾燥工程により得られる乾燥物の含水率（100－固形分で規定）は、特に限定されるものではないが、室温でも流動性を示す程度の含水率を有する粒子（粉末）であることが好ましい。上記の観点から、乾燥物の含水率としては、0.2～25重量部が好ましく、0.3～15重量%がより好ましく、0.5～10重量%が更に好ましく、0.5～5重量%が特に好ましい。該含水率が上記範囲内となることにより、吸水性樹脂粉末の流動性が良好となる。尚、最終製品の吸水性樹脂に対しても、上記含水率は適用される。

[0137] 本発明で使用される乾燥装置としては、後述する特許文献60～64等に例示されている熱風乾燥機（好ましくは通気型熱風乾燥機、より好ましくは通気バンド式熱風乾燥機）が必須に用いられ、その他、必要により、併用される乾燥装置として、伝導伝熱型乾燥機、輻射伝熱型乾燥機、熱風伝熱型乾燥機、誘電加熱乾燥機等の1種又は2種以上が挙げられるが、これらの中でも熱風伝熱型乾燥機（以下、「熱風乾燥機」と称する）が好ましい。

[0138] 本発明において、含水ゲルと吸水性樹脂微粒子との混合物の乾燥については、熱風乾燥機の使用が必須であり、通気型熱風乾燥機の使用が好ましく、

通気バンド式熱風乾燥機の使用がより好ましい。その際、熱風は積層された含水ゲル等の層に対して垂直方向であることが好ましく、上向き（Up-Flow）であるか、下向き（Down-Flow）であるか、又はこれらの併用であるかは問わない。

[0139] 更に後述のように従来の吸水性樹脂の乾燥方法として、バンド（ベルト）式乾燥機を用いる方法（特許文献60～64）、ドラムドライヤー等で薄膜乾燥する方法（特許文献65、66）、有機溶媒中で共沸脱水する方法（特許文献67）、流動床で乾燥する方法（特許文献68）、振動流動乾燥する方法（特許文献69）、ローターで攪拌乾燥する方法（特許文献69、70）等が知られているが、これらの乾燥方法のみでは本発明の課題は解決されない。

[0140] （A）本発明の乾燥工程

本発明のひとつの形態によれば、本発明は、課題を解決するため、吸水性樹脂微粒子が添加（回収）され、更に特定の乾燥方法（熱風乾燥、好ましくは通気型熱風乾燥、より好ましくは通気バンド式熱風乾燥）が必須に用いられ、その際の熱風温度及び風量が特定範囲に制御される。

[0141] 尚、通気バンド式熱風乾燥機での乾燥は、一般に大量（量・時間）の乾燥が必要であり、従って、後述の実施例のように、バッチ式の静置通気乾燥機をモデルとして実験を行ってもよい。

[0142] 通気バンド式熱風乾燥機等の通気型連続式乾燥装置を用いた工業的スケールでの実験（乾燥条件の設定）には、一般に大量の連続乾燥（特に0.5 [t/hr] 以上、更には1 [t/hr] 以上、5 [t/hr] 以上）及び数時間又は数日の生産が必要である。しかしながら、乾燥条件を一定にした場合に得られる吸水性樹脂粉末の物性は、連続乾燥と、バッチ式乾燥とで、ほぼ同じ挙動を示すので、通気型連続乾燥のシミュレーション実験として、バッチ式乾燥を採用することができる。つまり、通気型連続乾燥のモデル実験として小スケール（1バッチ当り、数kg～数10kg）で乾燥実験を行い、大スケールでの連続乾燥と、小スケールでのバッチ乾燥との相関を確認し

つつ、通気バンド式熱風乾燥機の運転条件を決定することができるのである。例えば、後述の実施例の通気型静置バッチ式乾燥機における乾燥条件を、そのまま、通気バンド式熱風乾燥機における乾燥工程に適用することも可能である。このように、通気静置バッチ式乾燥機における乾燥結果をもとに、通気バンド式熱風乾燥機の乾燥条件を決定することで、単位時間あたりの乾燥量が10倍以上、100倍以上、200～1万倍のスケールアップが容易となる。

[0143] 又、乾燥機として、通気バンド式熱風乾燥機又は通気静置バッチ式乾燥機の何れを使用した場合であっても、乾燥工程の熱風温度範囲及び風量が特定の範囲とする限りにおいては、同様に本発明の効果が達成できる。即ち、通気バンド式熱風乾燥機又は通気静置バッチ式乾燥機の何れを使用した場合であっても、後述する特定の条件を適用することで、吸収物性の低下（例えば、吸水速度（FSR）の低下）や着色或いは乾燥効率や収率の低下を抑制することができる。

[0144] (a) 乾燥条件

本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法における乾燥工程は、平均風速が1.0～3.0 [m/s]、温度が140～235℃で（好ましくは、通気バンド式熱風乾燥機を用いて）、上記重合工程、ゲル粉碎工程を経て得られた粒子状含水ゲルを熱風乾燥することを特徴とする。このとき、吸水速度の向上のために、吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を乾燥工程以前の工程に添加し、次いで、上記乾燥工程において、該粒子状含水ゲルと、該吸水性樹脂微粒子又はその水添加物とからなる混合物とを乾燥することを特徴とする製造方法である。好ましくは分級工程で分離された吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を乾燥工程以前の工程に添加する。また、好ましくは、上記乾燥工程における熱風乾燥は垂直方向（上下方向）で行われる。本発明において、吸水性樹脂微粒子の添加を特定の乾燥条件で行うことで、粒度が制御できるのみならず、吸水速度（例えば、FSR）が向上することが見いだされた。

[0145] 尚、乾燥方法としては、熱風乾燥機の使用が必須であり、通気型熱風乾燥

機の使用が好ましく、通気バンド式熱風乾燥機の使用がより好ましい。その際、熱風は積層した静置された含水ゲル等の層に対して垂直方向であることが好ましく、上向き（Up-Flow）であるか、下向き（Down-Flow）であるか、又はこれらの併用であるかは問わない。尚、熱風乾燥機が主たる乾燥（水分除去）に使用される限り、横方向の熱風やその他の乾燥機（流動床乾燥、攪拌乾燥、共沸脱水、ドラムドライヤー乾燥等）の併用であっても本発明の課題は解決しうる。

[0146] 以下、本発明に特定の乾燥条件及び好ましい乾燥条件について述べる。微粉回収後に、通気型熱風乾燥機を用いて下記平均風速及び温度で乾燥することで、得られる吸水性樹脂粉末の吸水速度を向上させることができる。

[0147] (b) 乾燥温度

本発明の課題を解決するうえで、乾燥には特定温度の熱風が用いられる。該熱風温度としては、140～235℃であり、好ましくは150～235℃、より好ましくは155～230℃、更に好ましくは160～220℃、特に好ましくは170～200℃の範囲である。粒子状含水ゲル、又は粒子状含水ゲルと吸水性樹脂微粒子との混合物（含水ゲル等）を、乾燥温度140～235℃、好ましくは150～235℃で乾燥することにより、得られる吸水性樹脂粉末の吸水速度が向上することが見出された。上記乾燥温度が140℃未満の場合、吸水速度の向上が十分でなく、更に、乾燥効率低下によって未乾燥物が発生し、後の粉碎工程等で詰まりが生じるため、好ましくない。又、乾燥温度が235℃を超える場合は、乾燥後に着色や水可溶分の増加といった劣化をする場合があり、更に風船状の乾燥重合体が多量に発生し通液性の悪化を招くため、好ましくない。

[0148] 図6は、従来の含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程を表す。含水ゲル状架橋重合体4を、乾燥をすることにより、含水ゲル状架橋重合体4は発泡して、風船状に膨れ、気泡Sを含む（図6 中央）。当該含水ゲル状架橋重合体4が乾燥して、鱗片状の乾燥重合体5（図6 右）が得られる。図7は、本発明に係る製造方法の含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程を表す。本発明の乾燥

工程により、含水ゲル状架橋重合体4は、乾燥しても発泡することなく、そのままの状態乾燥され、乾燥重合体5が得られる（図7 右）。

[0149] 本発明者らは、使用する乾燥機としてバンド式乾燥機を用いて鋭意検討した結果、後述する図3の関係を見出すことができた。具体的には140～235℃の範囲では乾燥温度が高くなるほど、得られる吸水性樹脂粉末の吸水速度が向上する傾向にあった。但し、140℃未満の温度範囲では吸水速度に変化がなく、未乾燥物が生じ、後工程の粉砕時に詰まりが生じた。

[0150] (c) 乾燥機の風速

本発明の課題を解決するうえで、乾燥には特定風速の熱風が用いられ、熱風乾燥機の風速を好ましくは3.0 [m/s] 以下、より好ましくは2.8 [m/s] 以下、更に2.6 [m/s] 以下、特に2.4 [m/s] 以下、更には2.2 [m/s] 以下に制御する。又、熱風乾燥機の風速の下限値は好ましくは1.0 [m/s] 以上、より好ましくは1.2 [m/s] 以上、更に好ましくは1.5 [m/s] 以上、特に好ましくは1.8 [m/s] 以上である。また、本発明では熱風の方角を、含水ゲルに対して、垂直方向、すなわち、垂直方向上向き及び/または下向きが好ましい。

[0151] 熱風乾燥機の風速を上記範囲に制御することで、乾燥後の粉末は前記の好ましい含水率に制御され、吸水速度が向上する。但し、1.0 [m/s] 未満では吸水速度の向上が不十分であり、3.0 [m/s] より高い場合は残存モノマーの増加や、乾燥物が舞い上がり安定した乾燥が困難となる場合がある。含水ゲルと微粉との混合物を、特定風速以上で乾燥することにより、吸水速度の向上が可能となることを見出された。風速が低いと吸水速度の向上が十分でなく、過度に高いと乾燥後に残存モノマーの増加や、乾燥物が舞い上がり安定した乾燥が困難となる場合がある。更に、図6に示したように、風船状の乾燥重合体が多量に発生し通液性の悪化を招くため、好ましくない。又、本発明のかかる熱風の温度及び風量では、吸水性樹脂の酸臭の原因となりうるアクリル酸中の酢酸やプロピオン酸を重合後の含水ゲルや吸水性樹脂から効率的に除去でき、酸臭のない吸水性樹脂が得られるので好ましい

。

[0152] (d) 乾燥時間

上記含水ゲル等の乾燥工程における乾燥時間は、含水ゲル等の表面積、含水率及び乾燥機の種類に依存し、目的とする含水率となるように適宜選択すればよく、特に限定されないが、吸水倍率（CRC）や残存モノマーの観点からも、好ましくは10～120分間、より好ましくは20～60分間である。乾燥工程で得られた乾燥重合体は、その後、粉碎及び分級される。尚、後述の特許文献105等は、乾燥時間についての開示はない。

[0153] 本発明の課題をより解決するために、例えば、乾燥工程での乾燥時間の50%以上、70%以上、好ましくは90%以上、更に好ましくは95%以上の時間について、乾燥温度、熱風の風速等を制御すればよい。又、本発明の課題をより解決するために、乾燥の前半、特に乾燥初期から該温度風速であることが好ましい。ここでいう熱風乾燥機の風速とは、バンド乾燥機を例として、水平移動するバンド面に対して垂直方向に通過する風（気流）の平均流速を示す。風の平均流速は、単に、バンド乾燥機に送風される風量をバンドの面積で割ればよい。

[0154] (e) その他の乾燥条件

その他の好ましい条件について以下に述べる。

[0155] (e-1) 熱風の露点

含水ゲル等に接触させる気体は、少なくとも水蒸気を含有し、かつ30～100℃の露点、好ましくは30～90℃の露点を有する。この範囲に制御することで残存モノマーの低減ができる。尚、露点は少なくとも含水ゲル等の含水率が少なくとも10重量%、好ましくは20重量%以上の時点での値とする。

[0156] 又、露点を上記範囲に制御することで、含水ゲル等に適度な発泡を起こすため吸水速度が向上し、乾燥粉末の嵩比重の低下をも防止できる。好ましくは水蒸気-空気混合気体及び/又は水蒸気-不活性気体又は水蒸気を接触させることが好ましい。

[0157] 尚、熱風の露点は、含水ゲルに接触する手前、例えば1 m以上手前、例えば乾燥機の熱風の吹き込み口より手前で測定される。

[0158] 乾燥工程で熱風の露点が乾燥機出口よりも乾燥機入口が高い。乾燥開始時点で含水ゲルに接触させる気体は、少なくとも水蒸気を含有し、好ましくは50～100℃の露点、より好ましくは50～90℃、更に好ましくは50～70℃の露点を有するものが好ましい。この範囲に制御することで残存モノマーの低減ができる。尚、露点は少なくとも含水ゲルの含水率が少なくとも10重量%、好ましくは20重量%以上の時点での値とする。更に、乾燥工程において、残存モノマー、吸水特性や着色の観点から、露点が乾燥機出口よりも乾燥機入口が高い、好ましくは10～50℃、更には15～40℃露点が高い熱風を含水ゲルに接触させることが好ましい。露点を前記範囲に制御することで、含水ゲル等に適度な発泡を起こすため吸水速度が向上し、乾燥粉末の嵩比重の低下をも防止できる。

[0159] 乾燥工程における乾燥開始時点（乾燥機入口）の雰囲気露点としては、50～100℃が好ましく、50～90℃がより好ましく、50～80℃が更に好ましい。乾燥開始時の露点が上記範囲内であれば、含水率を低下させることができ、乾燥工程以降のトラブル防止となるため好ましい。なお、雰囲気露点とは乾燥機中の含水ゲルに近接した上部空間の露点を意味する。

[0160] 又、乾燥工程における乾燥終了時点（乾燥機出口）の雰囲気露点としては、30℃以上70℃未満が好ましく、30℃以上50℃未満がより好ましい。乾燥終了時の露点が上記範囲内であれば、含水率を低下させることができ、乾燥工程以降のトラブル防止となるため好ましい。

[0161] (e-2) 通気バンド式熱風乾燥機

通気バンド式熱風乾燥機（別称；通気コンベア式乾燥機）にて含水ゲルを乾燥する場合には、ゲル粉碎（解砕／細粒化）された含水ゲルをバンド乾燥機のバンド上に、含水ゲルが層状となるように連続的に供給し、熱風乾燥される。この乾燥機のバンドの幅は0.5 m以上、好ましくは1 m以上であり、上限は10 m以下、好ましくは5 m以下である。バンドの長さは20 m以

上、好ましくは40m以上であり、上限は100m以下、好ましくは50m以下である。

[0162] そして、本発明の課題解決のために、バンド上における含水ゲル層の厚みについては、10～300mm、好ましくは50～200mm、より好ましくは80～150mm、特に好ましくは90～110mmの範囲が好ましい。

[0163] バンド上での含水ゲルの移送速度は、バンド幅、バンド長、生産量、乾燥時間により適宜調整すればよいが、バンド駆動装置の負荷、耐久性等の観点から、好ましくは0.3～5[m/min]、より好ましくは0.5～2.5[m/min]、更に好ましくは0.5～2[m/min]、特に好ましくは0.7～1.5[m/min]の範囲内である。

[0164] 本発明は連続運転に適しており、上記数値範囲の条件設定により、生産性、得られる乾燥粉末の物性等の向上においても大きな効果を発現する。

[0165] 本発明の乾燥は、連続通気バンド（ベルト）上で行われることが好ましく、通気バンド（ベルト）としては、金網（例；目開き1000～45 μ m）やパンチングメタルが例示されるが、好ましくはパンチングメタルが使用される。パンチングメタルの孔の形状は広く適用でき、例えば、丸穴、楕円穴、角穴、六角穴、長丸穴、長角穴、菱穴、十字穴やそれら複数形状の併用が例示でき、それら穴の並びも千鳥状でもよく並列状でもよい。更に、孔がルーバー（出窓）等、立体的に形成されてもよいが、好ましくは平面構造の孔を有する。又、ピッチ方向はバンド（ベルト）の進行方向に縦でもよく、横でもよく、斜めでもよく、それらが併用されてもよい。尚、パンチングメタルの孔の大きさや開孔率は後述する。

[0166] 本発明を達成するうえで、使用される熱風の温度、露点、風量、風向の何れか1つ以上を多段階に変化させることが好ましく、そのために、乾燥機が5室以上、特に6室以上、更には8室以上の複数に分割された乾燥室を有する通気バンド（ベルト）式乾燥機であることが好ましい。上限はスケール等で適宜設定されるが、通常、20室程度で十分である。

[0167] 乾燥温度 140～235℃、好ましくは 150～235℃、より好ましくは 155～230℃、更には上記の温度領域において該熱風乾燥機中の風速を 1.0～3.0 [m/s] に制御する。又、好ましくは、バンド（ベルト）上の熱風が、通気バンド（ベルト）面に対して、垂直上向き又は垂直下向きで行われるのが好ましく、垂直上向き及び垂直下向きの併用で行われるのがより好ましい。特に乾燥機の前半が上向き（Up-Flow）、後半が下向き（Down-Flow）で行われることで、より均一な乾燥が達成できる。

[0168] 本発明の乾燥工程における乾燥減量から求められる固形分（樹脂固形分）としては、80重量%以上が好ましく、85～99重量%がより好ましく、90～98重量%が更に好ましく、92～97重量%が特に好ましい。尚、上記「乾燥減量」とは、含水ゲル等 1g を 180℃で 3時間加熱乾燥した際の減量をいい、100－固形分が含水率に相当する。

[0169] 尚、含水ゲル等の乾燥方法として従来から多くの提案がされているが、何れも本発明の吸水速度の向上方法を開示しない。又、上述したように、多くの乾燥方法の中でも、通気熱風乾燥、特にバンド式乾燥機を用いる方法が本発明の課題の解決に大きく寄与することが見いだされた。

[0170] (B) 従来の乾燥方法

本発明では課題を解決するために、本発明のひとつの形態では、微粉が添加されたうえに、特定の乾燥方法（熱風乾燥、好ましくは通気熱風乾燥機、より好ましくは通気バンド乾燥）が必須に用いられ、その際の熱風温度及び風量が特定範囲に制御される。従来、吸水性樹脂の乾燥方法としては下記特許文献 60～85 等が提案されているが、何れも本発明の吸水速度の向上方法を開示しない。又、上記したように、下記特許文献 60～73 等の多くの乾燥方法の中でも、熱風乾燥、特にバンド式熱風乾燥機を用いる方法が本発明の課題の解決に大きく寄与することが見いだされた。

[0171] 即ち、従来の吸水性樹脂の乾燥方法として、通気熱風乾燥、特にバンド式乾燥機を用いる方法（特許文献 60～64）、ドラムドライヤー等で薄膜乾

燥する方法（特許文献65、66）、有機溶媒中で共沸脱水する方法（特許文献67）、流動層で乾燥する方法（特許文献68）、振動流動乾燥する方法（特許文献69）、ローターで攪拌乾燥する方法（特許文献69、70）等が知られている。又、吸水性樹脂の乾燥条件として、物性向上（例えば、残存モノマー低減、吸水倍率向上、水可溶成分低減）のために、露点や温度を制御する方法（特許文献71、72）、乾燥途中で粗砕して攪拌乾燥する方法（特許文献73）等が提案されている。

[0172] 更に、下記特許文献60～73の乾燥方法（特に特許文献60～64）において、未乾燥物が発生することがあり、粉碎に過度の負荷がかかるため、かかる未乾燥物を除去する方法（特許文献74～76）も知られている。又、未乾燥物を発生させないため、重合ゲルの流動性を規定する方法（特許文献77）、乾燥機でゲルのならし装置を用いる方法（特許文献78）、乾燥機への特定のゲル定量供給装置を用い乾燥方法（特許文献79）、熱風に加えて赤外線等を併用する方法（特許文献80）が知られている。更に、乾燥効率の向上のために、含水ゲルに界面活性剤や無機微粒子を添加する方法（特許文献81～84）も知られている。又、低中和含水ゲルのための乾燥方法（特許文献85）も提案されている。又、水分を測定する乾燥方法（特許文献62）も提案されている。しかし、これら特許文献60～85等の乾燥方法は本発明を示唆しない。

[0173] （特許文献60）米国特許出願公開第2008/214749号明細書
（特許文献61）国際公開第2008/087114号パンフレット
（特許文献62）国際公開第2008/037676号パンフレット
（特許文献63）特開平8-073518号公報
（特許文献64）特開平7-270070号公報
（特許文献65）特開昭54-053165号公報
（特許文献66）米国特許第5945495号明細書
（特許文献67）特開昭64-060683号公報
（特許文献68）米国特許第6906159号明細書

- (特許文献69) 特開2001-018222号公報
- (特許文献70) 米国特許第5005771号明細書
- (特許文献71) 米国特許第4920202号明細書
- (特許文献72) 米国特許第6207796号明細書
- (特許文献73) 米国特許第6187902号明細書
- (特許文献74) 米国特許第6291636号明細書
- (特許文献75) 米国特許第6641064号明細書
- (特許文献76) 国際公開第2007/03676号パンフレット
- (特許文献77) 米国特許出願公開第2008/0021150号明細書
- (特許文献78) 特開平10-059534号公報
- (特許文献79) 米国特許第5229487号明細書
- (特許文献80) 特開2007-224224号公報
- (特許文献81) 特開2000-143720号公報
- (特許文献82) 特開2002-226599号公報
- (特許文献83) 米国特許出願公開第2007/123624号明細書
- (特許文献84) 特開2006-160774号公報
- (特許文献85) 国際公開第2008/034786号パンフレット

本発明では、ひとつの形態として、本発明の乾燥工程において、上記重合工程、好ましくはゲル粉碎工程を経て得られる気泡を含有した含水ゲルが乾燥され、乾燥重合体とされるが、特定条件での乾燥を行い、更に吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を乾燥工程以前の工程に添加することにより、本発明の課題を解決することができることを見いだした。即ち、課題を解決するために、微粉が添加されたうえに、特定の乾燥方法（熱風乾燥、好ましくは通気熱風乾燥、より好ましくは通気バンド乾燥）が必須に用いられ、その際の熱風温度及び風量が特定範囲に制御される。

[0174] (2-5) 粉碎工程、分級工程

本工程は、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体（乾燥物）を粉碎・分級して、吸水性樹脂粉末を得る工程である。即ち、本発明の製造方法は、乾燥重

合体を粉碎して粉碎物を得る粉碎工程と、該粉碎物を分級する分級工程とを有する。

[0175] 又、本発明において、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体をそのまま吸水性樹脂粉末として使用することもできるが、物性向上の観点から、後述する表面架橋工程の後に、特定の粒度に制御するため、粉碎・分級することが好ましい。尚、粒度制御は、粉碎工程、分級工程に限らず、重合工程（特に逆相懸濁重合）、微粉回収工程、造粒工程等で適宜実施することができる。以下、粒度は標準篩（JIS Z 8801-1（2000））で規定する。

[0176] 本粉碎工程で使用できる粉碎機は、特に限定されるものではないが、好ましくは常圧又は微減圧下で、圧縮力及び／又はせん断力を主たる粉碎機構とする粉碎機が挙げられる。具体的には、ロールミル、ハンマーミル、ロールグラニューレーター、ジョークラッシャー、ジャイレクトリークラッシャー、コーンクラッシャー、ロールクラッシャー、カッターミル等、従来から知られている粉碎機を使用することができる。これらの中でも、粒度制御の観点から、多段のロールミル又はロールグラニューレーターが好ましい。

[0177] 本工程で得られる吸水性樹脂粉末の形状は、不定形破砕状であることが好ましく、表面積が大きく造粒された形状の粒子を一部に含んでいることがより好ましい。

[0178] 本粉碎工程で得られた粉碎物は、次の分級工程において所望する粒子径で2以上に分割され、重量平均粒子径（ D_{50} ）及び粒度分布の対数標準偏差（ σ ）が所望の範囲となるように調整される。又、表面架橋工程を含む場合、好ましくは表面架橋工程後に同様の分級工程を含んでもよい。尚、上記乾燥工程後の分級工程を第1分級工程、表面架橋工程後の分級工程を第2分級工程と称する。

[0179] 即ち、本発明において、乾燥工程で得られた乾燥重合体（含水ゲル等の乾燥物）は、その後必要により粉碎され、更に分級工程を経て粒度が制御され、吸水性樹脂粉末が得られる。吸水性樹脂粉末の物性の観点から、好ましくは後述する表面架橋工程前に分級が行われ、更に好ましくは表面架橋工程後

にも分級（第2分級工程）が行われる。

[0180] 又、分級工程における分級方法は、種々の方法が適用でき、特に限定されないが、篩分級や気流分級等、各種の分級機を使用することができる。中でも、篩分級が特に好ましい。篩分級は、例えば、米国特許第6164455号、国際公開第2006/074816号（米国特許出願公開第2008/0202987号）、同第2008/037672号（米国特許出願公開第2009/0261023号）、同第2008/037673号（米国特許出願公開第2009/0194462号）、同第2008/037675号（米国特許出願公開第2009/0266747号）、同第2008/123477号、同第2010/032694号等に開示されている。これらの分級方法を用いて、所望する範囲の粒子径を有する吸水性樹脂粉末と、範囲外の粒子径を有する吸水性樹脂粉末とを分離すればよい。該分級によって、目的粒度の上下が除去され、必要により再粉砕される。尚、粒子径が150 μm 未満である吸水性樹脂粉末を、特に吸水性樹脂微粒子と称する。該吸水性樹脂微粒子は、通常、乾燥重合体の1重量%以上であり、好ましくは3重量%以上、より好ましくは5~40重量%、更に好ましくは7~35重量%、特に好ましくは10~30重量%の範囲で適宜決定される。

[0181] 本発明において、吸水性樹脂微粒子は、好ましくは第1分級工程及び/又は第2分級工程、より好ましくは第1分級工程、特に好ましくは第1分級工程及び第2分級工程で分離される、粒子径が150 μm 未満の吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を、乾燥工程より前の工程に添加（回収）し、特定条件の乾燥を行うことによって、得られた吸水性樹脂粉末のFSR（吸水速度）が向上することが見いだされた。ここで、本発明における吸水性樹脂微粒子は、粒子径が150 μm 未満の吸水性樹脂を指す。その分離方法は、篩分級に限らず、気流分級や風力分級であってもよいが、好ましくは篩分級が行われる。尚、分級工程で分離される吸水性微粒子は、粒子径が150 μm 未満に限定されず、更に小さい粒子（例えば、105 μm 未満、75 μm 未満）であっても、大きい粒子（例えば、200 μm 未満）であってもよい。こ

れら吸水性樹脂微粒子の粒子径は、所望する吸水性樹脂粉末の物性等から適宜決定され、吸水性樹脂微粒子の分離に使用する篩の目開きも、45～300 μm 、更には105～220 μm で適宜決定される。

[0182] 本工程で得られる吸水性樹脂粉末、更には最終製品としての吸水性樹脂は、以下の粒度となるように制御することが好ましい。即ち、表面架橋前の吸水性樹脂粉末の重量平均粒子径 (D_{50}) は、200～600 μm が好ましく、200～550 μm がより好ましく、250～500 μm が更に好ましく、350～470 μm が特に好ましい。又、目開き150 μm の篩 (JIS標準篩) を通過する微細な粒子の割合が、吸水性樹脂全体に対して、0～5重量%が好ましく、0～3重量%がより好ましく、0～1重量%が更に好ましい。又、目開き850 μm の篩 (JIS標準篩) を通過しない巨大な粒子の割合が、吸水性樹脂全体に対して、0～5重量%が好ましく、0～3重量%がより好ましく、0～1重量%が更に好ましい。更に粒子径850 μm 以上、好ましくは710 μm 以上の粗大粒子も少ない程よく、通常0～5重量%、好ましくは0～3重量%、より好ましくは0～1重量%に調整される。

[0183] 更に、吸水性樹脂粉末の粒度分布の対数標準偏差 (σ_{ξ}) は、0.20～0.40が好ましく、0.25～0.37がより好ましく、0.25～0.35が更に好ましい。本発明で得られる吸水性樹脂の粒度分布は、150～850 μm の粒子径を有する割合が95重量%以上であり、好ましくは98重量%以上 (上限が100重量%) である。

[0184] 又、粒子径が好ましくは45 μm 以上850 μm 未満、より好ましくは150 μm 以上850 μm 未満、更に好ましくは150 μm 以上710 μm 未満の割合が、95重量%以上が好ましく、98重量%以上がより好ましい (上限100重量%)。上記粒度を有する吸水性樹脂粉末が後述する表面架橋に供される。即ち、吸水性樹脂粉末の95～100重量%が粒子径150 μm 以上850 μm 未満の範囲内であるのが好ましい。

[0185] これらの粒度は、表面架橋前の吸水性樹脂粉末及び最終製品としての吸水

性樹脂に適用され、欧州公告特許第0349240号、国際公開第2004/69915号、EDANA-ERT420. 2. -02 (Particle Size Distribution) に開示された方法で測定される。

[0186] 尚、本発明は、乾燥工程以前の工程で吸水性樹脂微粒子及びその水添加物を添加する操作を含むが、好ましい実施形態として、上記分級工程で分離した吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を使用する。

[0187] (2-6) 微粉回収工程

本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法は、吸水速度の向上のために、吸水性樹脂微粒子またはその水添加物を乾燥工程以前の工程に添加（回収）し、次いで、乾燥工程において平均風速が1.0～3.0 [m/s]、温度が140～235℃の、（好ましくは垂直方向の風による）熱風乾燥により、該粒子状含水ゲル状架橋重合体と、該吸水性樹脂微粒子またはその水添加物とからなる混合物を乾燥することを特徴とする製造方法である。本発明において、特定の乾燥条件において、さらに吸水性微粒子を添加（回収）（別称；再循環）することで、粒度が制御できるだけでなく、吸水速度（例；FSR）が向上することが見いだされた。

[0188] 本発明の製造方法は、乾燥工程以前の工程で吸水性樹脂微粒子及びその水添加物を添加する操作を含む。上記吸水性樹脂微粒子は本発明の吸水性樹脂粉末の製造過程で得られるものでもよいし、別途製造してもよい。好ましくはコストの観点から、吸水性樹脂粉末の製造過程で得られた吸水性樹脂微粒子を再利用する。尚、好ましい吸水性樹脂微粒子又は水添加物の形状や性質、乾燥工程以前の工程への添加方法については、以下の吸水性樹脂粉末の製造過程で得られる吸水性樹脂微粒子又は水添加物及び乾燥工程以前の工程への添加方法（回収方法）を代表として述べる。なお、本明細書中、吸水性樹脂微粒子を乾燥工程以前の工程に添加することを、「回収する」と称する場合がある。よって、添加される先を「添加先」または「回収先」とも称する。

[0189] 本発明における「微粉回収工程」とは、重合工程、ゲル粉碎工程、乾燥工

程、分級工程、後述する表面架橋工程および表面架橋工程後の分級工程等で発生する吸水性樹脂微粒子（粒子径が $150\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $106\mu\text{m}$ 未満の吸水性樹脂微粒子を 50 重量%以上、好ましくは 70 重量%以上含有する吸水性樹脂）を分離した後、そのままの状態、又は、水添加物として水和又は造粒して、重合工程、ゲル粉碎工程、乾燥工程の少なくとも一つの工程に添加（回収）することをいう。すなわち、本発明の吸水性樹脂微粒子は、 $150\mu\text{m}$ 未満であれば特に制限されず、上記重合工程、ゲル粉碎工程、乾燥工程、分級工程、後述する表面架橋工程および表面架橋工程後の分級工程等で得られた $150\mu\text{m}$ 未満の吸水性樹脂微粒子を用いることができる。また、微粉回収用として用いる吸水性樹脂微粒子の製造方法は、特に制限されないが、たとえば、吸水速度の向上の観点から、重合工程は発泡重合で得られたものが好ましく、乾燥工程後の吸水性樹脂微粒子であれば、本発明における特定の乾燥工程によって乾燥されたものが好ましい。又、上記分級工程等で発生する吸水性樹脂微粒子の添加（回収）量は、好ましくは分級工程に供される吸水性樹脂（乾燥重合体）の $1\sim 40$ 重量%、より好ましくは $5\sim 40$ 重量%、更に好ましくは $5\sim 30$ 重量%の範囲内で適宜設定される。

[0190] 本発明の製造方法の微粉回収工程において、本発明の課題を解決するためには、粒子径が $150\mu\text{m}$ 未満の吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を、乾燥工程以前の工程に添加し、含水ゲル状架橋重合体と該吸水性樹脂微粒子又はその水添加物とからなる混合物（含水ゲル等）を乾燥することが必要である。尚、当該微粉回収用の吸水性樹脂微粒子としては、分級工程において、目開き $150\mu\text{m}$ の標準篩通過物である吸水性樹脂微粒子を分離して得られたもの又はその水添加物であるのが好ましい。

[0191] 本発明での吸水性樹脂微粒子の添加（回収）先としては、上記重合工程（単量体の調整工程を含む）、ゲル粉碎工程、乾燥工程等が挙げられ、好ましくは、重合工程、乾燥工程の少なくとも一つの工程である。又、より好ましくは重合中又は重合後の含水ゲル状架橋重合体である。又、上記回収先（添

加先)は、同一の製造ラインでも別の製造ラインでもよいが、好ましくは同一の製造ラインである。

[0192] 本発明の好ましい形態としては、分級工程で、目開き $150\mu\text{m}$ の標準篩通過物である吸水性樹脂微粒子を分離したのち、該吸水性樹脂微粒子又はその水添加物(以下、「微粉等」と称することもある)を乾燥工程以前の工程に添加する。尚、吸水性樹脂微粒子を分離するための目開きは、好ましくは $45\sim 300\mu\text{m}$ 、より好ましくは $106\sim 250\mu\text{m}$ の範囲で、目的とする粒度や吸水性樹脂微粒子の除去量(除去率)に応じて適宜決定され、特に制限されない。

[0193] かような吸水性樹脂微粒子を分離することによって、得られる吸水性樹脂粉末の通液性(SFC)が向上する。又、分離された吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を添加(回収)することによって、吸水速度(FSR)が向上し、表面架橋前の吸水性樹脂粉末の粒度を制御することができる。更に、吸水性樹脂微粒子を直接(又は少量の水と)回収する場合、高固形分の乾燥が容易に達成され、又、吸水性樹脂微粒子の添加により、乾燥重合体(吸水性樹脂粉末)の乾燥バンド(ベルト)からの剥離が容易となるため好ましく、吸水性樹脂微粒子の廃棄又は未回収、或いは吸水性樹脂微粒子のみを利用又は成型する方法に比して、本発明は収率低下がなく、コストの観点からも優れている。

[0194] 又、上記分級工程で分離された吸水性樹脂微粒子は、添加(回収)せずに一部を廃棄しても他の用途に使用してもよく、又、分級工程で分離された粗大粒子(粒子径が例えば 1mm 以上の粒子)を再粉碎してもよい。

[0195] 吸水性樹脂微粒子の添加方法(回収方法)として、乾燥状態の吸水性樹脂微粒子のみをそのまま添加(回収)してもよく、或いは、シリカや粘土等の(水不溶性の)無機微粒子、界面活性剤、亜硫酸塩等の無機還元剤、酸化剤、重合開始剤、アミノカルボン酸やリン酸等のキレート剤、着色防止剤等を、吸水性樹脂微粒子に好ましくは $0\sim 20$ 重量%、より好ましくは $0.1\sim 10$ 重量%、被覆又は含有させて添加(回収)してもよい。

[0196] 又、添加（回収）される吸水性樹脂微粒子は、乾燥状態に限らず、水や各種の水溶液を使用して膨潤ゲルの状態で添加（回収）してもよい。膨潤ゲルの状態で添加（回収）する場合には、吸水性樹脂微粒子を水で造粒してから添加（回収）することが好ましく、この場合、添加先（回収先）として、好ましくは、重合工程、ゲル粉碎工程、乾燥工程の少なくとも一つの工程であり、より好ましくは乾燥工程である。

[0197] 即ち、吸水性樹脂微粒子は、そのまま添加（回収）してもよく、水和させて水膨潤ゲルとして添加（回収）してもよい。尚、そのまま添加（回収）する場合は、重合工程に添加することが好ましく、ニーダー重合に添加することがより好ましい。又、水膨潤ゲルとして添加（回収）する場合には、乾燥工程又はゲル粉碎工程に添加することが好ましい。吸水性樹脂微粒子をそのまま添加（回収）する場合、乾燥工程の負荷が低減する利点を有し、又、水膨潤ゲルとして添加（回収）する場合は、水和に使用した水を乾燥するエネルギーが必要となるが、微粉回収率が向上するという利点を有する。これらの微粉回収方法は、吸水性樹脂微粒子の量や目的に応じて適宜決定すればよい。尚、回収先の工程が重合工程である場合、含水ゲルが重合中である（即ち、重合中の含水ゲルに微粉等を添加（回収）する）ことが好ましく、又、添加先（回収先）の工程がゲル粉碎工程である場合は、重合中又は重合後である（即ち、重合中又は重合後の含水ゲルに微粉等を添加（回収）する）ことが好ましく、重合中であることがより好ましく、含水ゲルが重合中である（即ち、重合中の含水ゲルに微粉等を添加（回収）する）ことが更に好ましい。

[0198] これらの中でも、重合工程に乾燥状態の吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を添加（回収）（即ち、「微粉等を重合工程に添加（回収）」）、ゲル粉碎工程に乾燥状態の吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を添加（回収）（即ち、「微粉等をゲル粉碎工程に添加（回収）」）、乾燥工程に吸水性樹脂微粒子の水添加物（特に水造粒物）の添加（回収）（即ち、「微粉の水添加物（特に水造粒物）を乾燥工程に添加（回収）」）、の何れかが好ましく、重

合工程に乾燥状態の吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を添加（回収）がより好ましく、重合工程に乾燥状態の吸水性樹脂微粒子を添加（回収）が更に好ましいが、これらに限定されない。

[0199] 吸水性樹脂微粒子を添加（回収）する時点での重合率（残存モノマー（単量体）量から規定）が、好ましくは5～99.99モル%、より好ましくは10～99.95モル%、更に好ましくは30～99.9モル%である、重合中又は重合後の含水ゲルに、吸水性樹脂微粒子が添加される。上記重合率が5モル%未満の場合、吸水速度（例えば、FSR）の向上が不十分であり、又、吸水倍率（例えば、CRC）が低下することがある。又、上記重合率が99.99モル%を超える（実質100モル%）場合、乾燥後又は粉碎後に吸水性樹脂微粒子が再発生する傾向にある。

[0200] 本発明で好ましく用いられる微粉回収方法は、重合前の単量体水溶液や重合中の含水ゲルに、微粉等、造粒物、必要により無機微粒子等を混合する方法である。更に、添加（回収）される微粉によって、重合時の単量体水溶液を増粘させて発泡を促進させてもよい。尚、重合前の単量体水溶液への添加（回収）方法は国際公開第92/001008号（米国特許第5455284号）、同第92/020723号（米国特許第5455284号）に、重合中の含水ゲルへの添加（回収）方法は国際公開第2007/074167号（米国特許出願公開第2008/0306209号）、同第2009/109563号、同第2009/153196号、同第2010/006937号に、又、乾燥工程（乾燥機）への添加（回収）方法は米国特許第6228930号等に、それぞれ例示されるが、これらの微粉回収方法が好ましく適用される。

[0201] 上記吸水性樹脂微粒子は、上述した発泡重合で得られる含水ゲルに由来するものが好ましいが、分級工程で分離される吸水性樹脂微粒子（粒子径が150 μ m未満、好ましくは106 μ m未満の粒子を50重量%以上、好ましくは70重量%以上含有する吸水性樹脂）であればよく、後述する表面架橋が施されていても、施されていなくてもよい。

[0202] 以下、本発明の添加（回収）方法について、添加（回収）先別に（A）～（C）で説明する。

[0203] （A）重合工程への添加（回収）

（a-1）重合前の単量体水溶液又は重合中の含水ゲルへの吸水性樹脂微粒子の添加（回収）

重合工程への添加（回収）方法としては、重合前の単量体水溶液に吸水性樹脂微粒子を混合して重合する方法、重合進行中の重合ゲル（含水ゲル）に吸水性樹脂微粒子を混合して更に重合する方法等が挙げられる。上記重合進行中の重合ゲル（含水ゲル）に混合する場合、ニーダー重合が好ましく、重合と同時にゲル粉碎と微粉回収が行える。又、添加（回収）する際の吸水性樹脂微粒子の固形分は80～100重量%が好ましく、90～100重量%がより好ましく、95～100重量%更に好ましく、96～99重量%が特に好ましい。

[0204] 又、重合工程での水分蒸発又は吸水性樹脂微粒子の添加によって、含水ゲルの固形分が45重量%以上に高められることが好ましく、以下、50重量%以上、55重量%以上、60重量%以上の順に好ましい。単量体からの固形分上昇（重合後の含水ゲルの固形分－重合前の単量体の固形分）は、1重量%以上が好ましく、2～40重量%がより好ましく、3～30重量%が更に好ましい。尚、乾燥後の吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を、重合工程又は乾燥工程に添加（回収）する工程を含むことが好ましい。尚、ここで乾燥状態の吸水性樹脂微粒子は直接添加（回収）してもよく、単量体水溶液やアクリル酸に分散させてもよい。

[0205] 又、重合率が0重量%或いは5重量%未満、特に0重量%である単量体水溶液への吸水性樹脂微粒子の添加（回収）は、下記の特許文献86～90等が開示されているが、これらの微粉回収方法も、本発明では使用することができる。重合工程として好ましくはニーダー重合、特に連続ニーダー重合が使用できる。

[0206] （特許文献86）国際公開第92/20723号パンフレット

(特許文献 87) 米国特許出願公開第 2007/225422 号明細書

(特許文献 88) 米国特許第 5264495 号明細書

(特許文献 89) 米国特許第 5455284 号明細書

(特許文献 90) 特開平 2001-226416 号公報

又、重合工程で重合中のゲルへの微粉回収方法は、下記の特許文献 91～97 等に記載されており、これらの微粉回収方法が本発明では使用できる。好ましくは重合工程としてニーダー重合、特に連続ニーダー重合が使用でき、好ましくは乾燥微粉がニーダー重合にリサイクルされる。好ましい重合率は上記範囲である。

[0207] (特許文献 91) 米国特許第 5478879 号明細書

(特許文献 92) 米国特許第 6987151 号明細書

(特許文献 93) 米国特許出願公開第 2008/0080300 号明細書

(特許文献 94) 米国特許出願公開第 2008/0306209 号明細書

(特許文献 95) 国際公開第 2009/153196 号パンフレット

(特許文献 96) 国際公開第 2010/006937 号パンフレット

(特許文献 97) スイス特許第 691572 号明細書

(a-2) 重合中又は重合後の含水ゲルへの吸水性樹脂微粒子の水添加物の添加 (回収)

重合工程中或いは重合工程後の重合ゲル (重合中又は重合後の含水ゲル) に対して、吸水性樹脂微粒子を水で膨潤させた後に、重合ゲル (含水ゲル) に混合させて添加 (回収) してもよい。このような微粉回収方法は、下記の特許文献 98～101 等に記載されており、これらの微粉回収方法が本発明では使用できる。好ましくは重合工程としてニーダー重合、特に連続ニーダー重合が使用できる。又、吸水性樹脂微粒子を造粒して添加 (回収) する方法も好ましい。好ましい重合率は上記範囲であり、中でも重合率 30～99.9 モル%、更には 50～99.9 モル%、特に 90～99.9 モル%の重合ゲルに吸水性樹脂微粒子が添加 (回収) される。又、添加 (回収) する際の、吸水性樹脂微粒子の水添加物の含水率は 10～90 重量%が好ましく、

20～80重量%がより好ましく、30～70重量%更に好ましく、40～60重量%が特に好ましい。

- [0208] (特許文献98) 米国特許第5350799号明細書
(特許文献99) 欧州特許第0785224号明細書
(特許文献100) 米国特許第4950692号明細書
(特許文献101) 米国特許第5064582号明細書
(B) ゲル粉碎工程への添加(回収)

ゲル粉碎工程への添加(回収)方法としては、上記重合工程でのニーダー重合のほか、重合後の含水ゲルと吸水性樹脂微粒子とを混合して、ミートチョッパー等でゲル粉碎を行う方法が挙げられる。このような手法は下記特許文献102等に記載されており、これらの微粉回収方法が本発明では使用できる。ゲル粉碎装置として、好ましくはニーダー重合又はミートチョッパー、更に好ましくは連続ニーダー重合又はミートチョッパー、特に好ましくはミートチョッパーが使用できる。

- [0209] (特許文献102) 日本国登録特許4132592号公報
(C) 乾燥工程への添加(回収)

乾燥工程への微粉回収方法としては、乾燥前の含水ゲル(例えば、重合後に一時的に貯蔵させた含水ゲル)や乾燥開始時の含水ゲル(例えば、連続乾燥機では乾燥機入口直近)に対して、吸水性樹脂微粒子を混合する方法が挙げられる。乾燥工程へ添加(回収)する場合、添加(回収)率向上(微粉の再発生の低減)のため、乾燥状態の吸水性微粒子を添加(回収)するよりも水膨潤ゲルとして添加(回収)することが好ましい。水膨潤ゲルとして添加(回収)する場合、添加(回収)率向上(微粉の再生防止)のため、後述するように吸水性樹脂微粒子を造粒することが好ましい。このような手法は、特許文献103、104等に記載されており、これらの微粉回収方法が本発明では使用できる。好ましい重合率は、上記範囲内であり、中でも重合率30～99.9モル%、更には特に90～99.9モル%の重合ゲルに吸水性微粒子が添加(回収)される。

[0210] 本発明の粒子状含水ゲルの乾燥においては、上記乾燥状態の吸水性樹脂微粒子を、上記粒子状含水ゲル中に混合することが好ましい。例えば、含水ゲルとするための重合がバンド（ベルト）コンベア上での重合（静置重合）である場合には、重合工程、ゲル粉碎工程等において、上記吸水性樹脂微粒子を上記粒子状含水ゲル中に混合することができる。

[0211] （特許文献103）米国特許出願公開第2006/183828号明細書
（特許文献104）国際公開第2009/031701号パンフレット
（D）重合後の含水ゲル架橋重合体の中和時での添加（回収）

特許文献105は、その請求項1、7、8及び実施例4等で、中和率0～40モル%の含水ゲルに対して、更に中和率を60～85モル%とする後中和時に、必要により吸水性樹脂微粒子を添加（回収）して、更に熱風乾燥する技術を開示するが、本発明の課題解決のために好ましく適用される、乾燥工程での上記露点や乾燥時間、発泡重合については開示されていない。

[0212] 上述したように、重合後の含水ゲル状架橋重合体での中和は高いせん断力を必要とするため、後述の発泡重合において重合後に中和を行うと、含水ゲル状架橋重合体中に存在する気泡が練り潰されたり、ミクロ的に不均一となり表面架橋剤（特に後述の脱水反応性表面架橋剤）の反応性が低下したりする等、吸水速度やその他の物性の観点から、本発明には適さない場合がある。

[0213] よって、本発明の課題解決のため、吸水性樹脂微粒子の添加（回収）は、（D）以外の手法、好ましくは（A）重合工程、（B）ゲル粉碎工程、（C）乾燥工程の少なくとも1つの工程に添加、特に（A）（中和率50～100モル%の）重合工程又は（C）乾燥工程に、吸水性樹脂微粒子が添加される。

[0214] （特許文献105）国際公開第2000/22017号パンフレット
（1）吸水性樹脂微粒子を造粒して添加（回収）

上記（A）～（C）の工程別の添加（回収）方法において、吸水性樹脂微粒子と重合ゲル（含水ゲル）との混合性や添加（回収）率向上の観点から、

乾燥状態の吸水性樹脂微粒子に代えて、造粒粒子（例えば、水添加物）を用いることも好ましい。

[0215] 即ち、微粉回収工程として後述する実施例のように、吸水性樹脂微粒子を造粒して添加（回収）することが好ましい。具体的には、粒子状含水ゲルには粒子径 $150\mu\text{m}$ 未満の微粉が混合されている形態が挙げられる。本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法では、造粒した含水ゲルを重合工程、ゲル粉碎工程、乾燥工程に戻すことが特に好ましい。上記タイミングで微粉をリサイクル（回収）することで、リサイクル率（添加（回収）率）向上（微粉の再生防止）ができ、更に吸水速度も向上する。

[0216] 微粉の造粒工程は特に限定されず、造粒方法として例えば特許文献106～108等に記載されており、これらの微粉造粒方法が本発明では使用できる。好ましくは特許文献106等の温水、特に 50°C ～沸点、更には $70\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温水を使用して微粉を造粒したのち、上記（A）～（C）等の工程にリサイクル、特に乾燥工程にリサイクル（添加（回収））される。

[0217] （特許文献106）米国特許第6228930号明細書

（特許文献107）米国特許第6071976号明細書

（特許文献108）米国特許出願公開第2009/0041470号明細書

本発明において、造粒は、水又はその水溶液を吸水性樹脂微粒子に噴霧或いは滴下混合する方法が好ましい。かかる水は水蒸気又は温水、特に温水が好ましく、微粉から造粒されたゲルの含水率は、3重量%以上、更には $40\sim 80$ 重量%が好ましく、 $50\sim 70$ 重量%がより好ましく、 $50\sim 65$ 重量%が特に好ましい。

[0218] 造粒する際に用いられる造粒装置としては、大きな混合力を備えていることが好ましい。上記の造粒装置としては例えば、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、スクリュウ型混合機、双腕型ニーダー、粉碎型ニーダー、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。

[0219] (2) 従来の微粉回収方法

本発明では課題を解決するため、特定の条件を有する乾燥工程と、微粉回収工程と、を含む製造方法の場合、吸水性樹脂微粒子を添加（回収）し、更に特定条件の乾燥方法（熱風乾燥、好ましくは通気熱風乾燥、より好ましくは通気バンド式熱風乾燥）が必須に用いられ、その際の熱風温度及び風量が特定範囲に制御されることを特徴とする。このとき、上記特許文献 86～107 等を開示された微粉回収方法では、本発明を開示しない。

[0220] (2-7) 表面架橋工程

本発明では、得られた吸水性樹脂粉末を更に表面架橋工程を施すことで、圧力に対する吸収、通液性、吸収速度等に優れた吸水性樹脂を得ることができる。表面架橋処理には、吸水性樹脂の表面架橋処理に用いられる公知の表面架橋剤と公知の表面架橋方法を用いることができる。

[0221] 即ち、本工程は、上記分級工程で得られる吸水性樹脂粉末、更には微粉回収工程を含む吸水性樹脂粉末の吸水速度や通液性を向上させるために、吸水性樹脂粉末の表面又は表面近傍を架橋処理する工程である。

[0222] 表面架橋は、後述の表面架橋剤の添加や、吸水性樹脂粉末表面での単量体の重合、又は、過硫酸塩等のラジカル重合開始剤の添加及び加熱・紫外線照射等によって行われるが、本発明においては、表面架橋剤の使用が好ましく、共有結合性表面架橋剤の使用がより好ましい。

[0223] (a) 架橋剤

(共有結合性表面架橋剤)

本発明で使用できる共有結合性表面架橋剤として、種々の有機又は無機の表面架橋剤が例示されるが、有機表面架橋剤が好ましく使用される。得られる吸水性樹脂粉末の物性の観点から、例えば、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物又はそのハロエポキシ化合物との縮合物、オキサゾリン化合物、（モノ，ジ，又はポリ）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等が挙げられ、特に高温反応が必要となる、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等からなる脱水反応性架橋剤が好ましく挙げられる。尚、脱水反応性架橋剤を使用しない場合は、米国特許第6228930号、同第6071976号、同第6254990号等に例示されている化合物を挙げることができる。例えば、(モノ, ジ, トリ, テトラ, 又はポリ) プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、グリセリン、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ソルビトール等の多価アルコール；エチ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；エチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート化合物；オキセタン化合物；2-イミダゾリジノン等の環状尿素化合物等が挙げられる。

[0224] 脱水反応性架橋剤は、加圧下吸水倍率や通液性を向上するには好適ではあったが、表面架橋反応に吸水性樹脂中の水分が低減（特に1%重量以下に低減）されるため、表面親水性の低下によって吸水速度が低下する傾向にあった。しかし、本発明の方法ではかかる問題も解決でき、吸水速度と通液性（や加圧下吸水倍率）を両立できる。よって、本発明では課題のより解決のために、共有結合性表面架橋剤、特に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等からなる脱水反応性架橋剤が使用される。

[0225] 尚、脱水反応性架橋剤を使用する場合、吸水性樹脂の中和の均一さがより重要である。例えば、重合後のゲル後中和（例えば特許文献105）ではミクロレベルの中和率の不均一さのため、共有結合性表面架橋剤を使用しても物性が低い場合があり、よって、重合後の中和よりも、吸水性樹脂は単量体として好ましくは50~100モル%、更には上記範囲に中和されることが好ましい。

[0226] (b) 溶媒等

上記表面架橋剤の使用量は、得られる吸水性樹脂粉末の物性や使用する表面架橋剤の種類等によって適宜設定すればよく、特に限定されないが、吸水

性樹脂粉末 100 重量部に対して、0.001~10 重量部が好ましく、0.01~5 重量部がより好ましい。尚、有機表面架橋剤と無機表面架橋剤を併用する場合でも、吸水性樹脂粉末 100 重量部に対して、それぞれ好ましくは 0.001~10 重量部、より好ましくは 0.01~5 重量部で併用される。

[0227] 又、表面架橋剤に合わせて好ましくは水が使用される。このときの水の使用量は、吸水性樹脂粉末 100 重量部に対して、0.5~20 重量部が好ましく、0.5~10 重量部がより好ましい。更に、親水性有機溶媒を使用してもよく、その使用量は、吸水性樹脂粉末 100 重量部に対して、0~10 重量部が好ましく、0~5 重量部がより好ましい。更に、吸水性樹脂粉末への表面架橋剤溶液の混合に際し、水不溶性微粒子や界面活性剤を、本発明の効果を妨げない範囲内で、例えば、0~10 重量部、好ましくは 0~5 重量部、より好ましくは 0~1 重量部を共存させることもできる。この際、用いられる界面活性剤等については、米国特許第 7473739 号等に開示されている。

[0228] (c) 混合

本発明において吸水性樹脂粉末に、上記表面架橋剤溶液を添加し混合するための装置としては公知の装置を用いることができるが、好ましくは高速攪拌混合機を用いる。

[0229] (d) 加熱工程

本発明の吸水性樹脂粉末に、上記表面架橋剤溶液を添加し混合すると、表面架橋剤溶液中の水等により吸水性樹脂粉末が膨潤する。そこで、膨潤した吸水性樹脂粉末は、加熱により乾燥される。このときの加熱温度（乾燥温度）としては、70~300℃であることが好ましく、80~220℃であることがより好ましい。又、加熱時間（乾燥時間）は、1分~120分であることが好ましく、10~120分であることがより好ましい。尚、本発明において、表面架橋剤溶液の混合に、高速回転の攪拌型混合機が好ましく使用される。その回転数は、100~10000rpmが好ましく、300~2

000 rpmがより好ましい。又、混合機での滞留時間は、180秒以内が好ましく、0.1~60秒がより好ましく、1~30秒が更に好ましい。

[0230] 尚、上記加熱温度（乾燥温度）としては、微粉回収工程及び特定の条件を有する乾燥工程の少なくとも2つの工程を含む製造方法においては、80~220℃であることが好ましい。又、上記加熱時間（乾燥時間）は10~120分であることが好ましい。

[0231] 上記表面架橋によって、得られる吸水性樹脂粉末の加圧下吸水倍率（AAP）を後述の範囲、好ましくは20 [g/g] 以上、より好ましくは23~30 [g/g] まで向上させればよい。

[0232] (e) 添加剤及びその他の架橋剤
(その他の表面架橋方法)

本発明で用いられる表面架橋方法として、上記の表面架橋剤を用いる表面架橋に代わって、ラジカル重合開始剤を用いる表面架橋方法（例えば、米国特許第4783510号、国際公開第2006/062258号等）や、吸水性樹脂の表面で単量体を重合する表面架橋方法（米国特許出願公開第2005/048221号、同第2009/0239966号、国際公開第2009/048160号等）を適用してもよい。

[0233] 即ち、上記ラジカル重合開始剤として過硫酸塩が好ましく使用され、又、吸水性樹脂の表面で重合させる単量体として、好ましくはアクリル酸（塩）、その他上記した架橋剤が挙げられる。又、好ましく使用される溶媒として水が挙げられる。これらの物質が吸水性樹脂粉末に添加された後、活性エネルギー線（特に紫外線）や加熱によって、該吸水性樹脂粉末の表面で、架橋重合又はラジカル重合解資材での架橋反応を行うことで、表面架橋された吸水性樹脂が得られる。

[0234] 又、上記有機表面架橋剤以外にカチオン性ポリマー、特に重量平均分子量5000~100万程度を同時又は別途で使用して通液性等を向上させてもよい。使用されるカチオン性ポリマーは、例えば、ビニルアミンポリマー等が好ましく、米国特許第7098284号、国際公開2006/08218

8号、同第2006/082189号、同第2006/082197号、同第2006/111402号（米国特許出願公開第2009/0202805号）、同第2006/111403号（米国特許出願公開第2008/0280128号）、同第2006/111404号（米国特許出願公開第2008/0221277号）等に例示されている。

[0235] 又、同様に無機微粒子を用いても良い。例えば、二酸化ケイ素等が好ましく、米国特許第7638570号等に例示されている。本願の製法において、上記多価金属、カチオン性ポリマー、無機微粒子の何れか1つ以上を添加する工程を含む吸水性樹脂の製造方法が好ましい。

[0236] （通液性向上方法）

即ち、通液性（SFC）を制御するには乾燥工程後に上記粒度に制御し、更に表面架橋、好ましくは表面架橋工程が共有結合性表面架橋剤及びイオン結合性表面架橋剤が併用されてなる、及び／又は、表面架橋が150～250℃の加熱処理でなされる。表面架橋後の吸水倍率（CRC）が高すぎるとSFCが低下する傾向にあり、よって、CRCが50 [g/g] 以下が好ましく、45 [g/g] 以下がより好ましく、40 [g/g] 以下にまで表面架橋でCRCを低下せしめてなる。この際にCRCの低下率は表面架橋前後で0.1～0.9倍、更には0.5～0.85倍、特に0.6～0.8倍に表面架橋でCRCを低下させればよい。

[0237] （2-8）表面被覆工程

本工程は、高吸水速度と高通液性の吸水性樹脂粉末を得るために、界面活性剤で吸水性樹脂粉末の表面を被覆する工程である。表面被覆工程は、上記（2-7）表面架橋工程と同時に或いは別途行うことができる。即ち、本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法において、好ましくは、乾燥工程後に吸水性樹脂粉末を表面架橋する工程、及び、表面架橋工程と同時に或いは別途、表面を界面活性剤で被覆する工程を含む。

[0238] 本発明の吸水性樹脂粉末は、好ましくは発泡体であるため、粉体として耐衝撃性に弱い傾向を示し、特に表面架橋時又は表面架橋後の破壊によって物

性が低下することがある。このような傾向は、製造スケール（単位時間当りの生産量）が大きいほど顕著であり、例えば、1ライン当りの生産量が0.5 [t/時]以上、以下順に、1 [t/時]以上、5 [t/時]以上、10 [t/時]以上となる程、より顕著となる。

[0239] 即ち、上記問題を解決し、高吸水速度と高通液性の吸水性樹脂粉末を得るために、特に上記巨大スケールでの連続生産時において、乾燥工程後に吸水性樹脂粉末を表面架橋する工程、及び、表面架橋工程と同時或いは別途、表面を界面活性剤で被覆する工程を含むことが好ましい。

[0240] 上記界面活性剤の種類や使用量は適宜設定されるが、使用量については、好ましくは2重量%以下、以下順に、300 ppm以下、150 ppm以下、100 ppm以下、80 ppm以下が好ましく、下限としては、0.1 ppm以上が好ましく、1 ppm以上がより好ましい。又、表面張力が好ましくは60 [mN/m]以上、より好ましくは下記範囲内を維持するように、上記界面活性剤の種類や使用量が決定される。

[0241] 又、吸水速度や耐衝撃性の観点から、界面活性剤と同時に水を使用又は含有することが好ましく、吸水性樹脂粉末に対して好ましくは0.1~10重量%、より好ましくは1~8重量%、更に好ましくは2~7重量%で使用又は含有される。

[0242] (2-9) その他の工程

本発明の製造方法においては、上述した工程以外に、第2分級工程（表面架橋後の分級）、蒸発モノマー（単量体）の添加（回収）（リサイクル）工程、造粒工程、微粉除去工程等を必要により設けてもよい。更に経時色調安定性効果やゲル劣化防止等のために、上記各工程の何れか又は全部に、添加剤を単量体又はその重合体に添加してもよい。

[0243] 更に添加剤として、必要に応じて、消臭剤、抗菌剤、香料、発泡剤、顔料、染料、可塑剤、粘着剤、界面活性剤、肥料、酸化剤、還元剤、酸化防止剤、水、多価金属化合物、塩類、キレート剤、殺菌剤、ポリエチレングリコール等の親水性高分子、シリカや金属石鹸等の水不溶性の無機又は有機粉末等

、パルプや熱可塑性繊維等、パラフィン、疎水性高分子、ポリエチレンやポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、ポリエステル樹脂やユリア樹脂等の熱硬化性樹脂等、を、吸水剤の吸水特性を低下しない範囲、例えば、吸水性樹脂に対して、好ましくは0～10重量%、より好ましくは0～3重量%、更に好ましくは0～1重量%程度含有していてもよい。

[0244] [3] ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）の物性

上記の吸水性樹脂粉末の製造方法において、好ましくは、吸水性樹脂粉末の表面が界面活性剤で更に被覆される工程を含み、かかる製造方法で得られた吸水性樹脂粉末は、界面活性剤及び／又は分散剤を内部に実質均一に含むポリアクリル酸系吸水性樹脂粉末であって、表面張力が60 [mN/m] 以上で、かつ、吸水性樹脂表面を更に界面活性剤で被覆されてなる吸水性樹脂粉末を好ましく得ることができる。尚、吸水性樹脂粉末の表面と内部に存在する界面活性剤は、例えば、粒子表面の研磨又は表面のみ溶媒抽出によって、粒子の厚み方向への界面活性剤の密度差の有無を定量することで判別できる。

[0245] 吸水性樹脂粉末の表面が更に界面活性剤で被覆されることで、耐ダメージ性も向上し、製造時又は製造後の物性低下もない。かかる吸水性樹脂は通液性と吸水速度を両立しており、好ましくは、生理食塩水流れ誘導性（SFC）が20 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以上で、吸水速度（FSR）が0.25 [g/g/秒] 以上である、吸水性樹脂粉末である。

[0246] 本発明のポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）は、衛生用品、特に紙オムツへの使用を目的とする場合、上述したように、微粉回収工程及び特定の条件を有する乾燥工程を含む製造方法によって得られる。更に得られた吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）は、下記（3-1）～（3-7）に挙げられた各物性のうち、少なくとも1以上の物性を制御することが好ましく、更にはAAP（加圧下吸水倍率）含めた2以上、特に3以上の物性を制御することが好ましい。吸水性樹脂が下記の各物性を満たさない場合、吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）の使用量が多い高濃度オムツ（例えば、吸水性

樹脂粉末（吸水性樹脂）濃度が40重量%以上の高濃度オムツ）では十分な性能を発揮しない虞がある。

[0247] 本発明の吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）は粒度も制御され、通液性（例えば、SFC）や加圧下吸水倍率（例えば、AAP）を維持したまま、吸水速度（例えば、FSR）を向上できる。

[0248] 本発明の製造方法は、下記の吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）の製造方法に適用できるが、好ましくは、通液性（SFC）や吸水速度（FSR）の制御及び向上に適用できる。尚、下記及び実施例の物性は、特に断りのない限りEDANA法で規定される。

[0249] 本発明の吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）は、好ましくは発泡構造（別称；多孔質構造）であり、多孔質構造は電子顕微鏡写真で粒子表面を確認することで判別できる。粒子表面の平均孔径は100 μ m以下、更には0.1~90 μ m、特に1~50 μ mである。個々の粉末の主成分は多孔質粒子である。

[0250] 本発明の製造方法は、下記式で規定される吸水速度指数が90以上で、かつ、嵩比重が0.6~0.8 [g/cm³] のポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）を得ることができる。尚、この場合、表面架橋されていることが好ましい。

[0251] (吸水速度指数) = (FSR [g/g/s]) × (嵩比重 [g/cm³]) × (重量平均粒子径 [μ m])

但し、上記吸水速度指数の算出に用いられるFSRは、生理食塩水への20倍膨潤での吸水速度を示す。

[0252] 上記吸水速度指数は、90以上、95以上、100以上、105以上、110以上、115以上、120以上の順に好ましく、上限は好ましくは150以下、より好ましくは140以下である。かかる吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）は通液性や耐衝撃性に優れ、紙オムツ等の衛生用品に好ましく使用できる。上記吸水速度指数が低い場合や高すぎる場合、実使用に適さない傾向にある。

[0253] (3-1) AAP (加圧下吸水倍率)

本発明で得られる吸水性樹脂粉末(吸水性樹脂)のAAP(加圧下吸水倍率)は、紙オムツでのモレを防止するため、上記微粉回収工程及び特定の条件を有する乾燥工程を含む製造方法を達成手段として、4.83kPa(0.7psi)の加圧下におけるAAPとして、20[g/g]以上が好ましく、22[g/g]以上がより好ましく、24[g/g]以上が更に好ましい。AAPの上限値は、特に限定されないが、他の物性とのバランスから40[g/g]以下が好ましく、30[g/g]以下がより好ましい。

[0254] 上記AAPが20[g/g]未満の場合、かような吸水性樹脂を吸収体に使用すると、吸収体に圧力が加わった際の液の戻り(通常、「リウエット(Rewet)」とも称される)が少ない衛生用品を得ることができない虞があるため、好ましくない。尚、AAPは、上述した表面架橋剤や粒度等で適宜制御することができる。

[0255] (3-2) CRC (無加圧下吸水倍率(遠心分離機保持容量))

本発明で得られる吸水性樹脂粉末(吸水性樹脂)のCRC(無加圧下吸水倍率)(又は「遠心分離機保持容量」とも称する場合はある)は、10[g/g]以上が好ましく、20[g/g]以上がより好ましく、25[g/g]以上が更に好ましく、30[g/g]以上が特に好ましい。CRCの上限値は、特に限定されないが、50[g/g]以下が好ましく、45[g/g]以下がより好ましく、40[g/g]以下が更に好ましい。

[0256] 上記CRCが10[g/g]未満の場合、吸水性樹脂の吸水量が低く、紙オムツ等、衛生用品中の吸収体への使用に適さない虞がある。又、上記CRCが50[g/g]を超える場合、かような吸水性樹脂を吸収体に使用すると、液の取り込み速度に優れる衛生用品を得ることができない虞があるため、好ましくない。尚、CRCは、上述した内部架橋剤や表面架橋剤等で適宜制御することができる。

[0257] (3-3) SFC (生理食塩水流れ誘導性)

紙オムツでのモレ防止のため、上記微粉回収工程及び特定の条件を有する

乾燥工程を含む製造方法を達成手段の一例として、加圧下での通液性である SFC（生理食塩水流れ誘導性）は $1 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、好ましくは $10 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、より好ましくは $20 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、更に好ましくは $50 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、特に好ましくは $70 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、最も好ましくは $100 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上に制御される。上記 SFC の上限値は、特に限定されないが、他の物性とのバランスから $3000 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以下が好ましく、 $2000 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以下がより好ましい。SFC は周知の測定法であり、例えば、米国特許第 5562646 号で規定できる。SFC は、上記範囲への AAP や CRC への表面架橋や粒度制御で調整できる。

[0258] SFC が $3000 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ を超える場合、かような吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）を吸水体に使用すると、吸水体で液漏れが発生する虞があるため、好ましくない。尚、SFC は、上述した乾燥方法等で適宜制御することができる。

[0259] 本発明は、通液性、中でも SFC の向上、更に上記範囲の SFC への向上、特に $20 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上とすることで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粉末（吸水性樹脂）の製法に好ましく適用できる。

[0260] 更に、本発明の吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）は SFC が $50 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、更には $100 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上の高い通液性を有する吸水性樹脂粉末であっても、SFC 低下幅が $15 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以下、更には $10 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以下、特に $5 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以下であり、耐ダメージ性に優れる。

[0261] (3-4) Ext（水可溶分）

本発明で得られる吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）の Ext（水可溶分）は、35 重量%以下が好ましく、25 重量%以下がより好ましく、15 重量%

以下が更に好ましく、10重量%以下が特に好ましい。

[0262] 後述の耐候性（可溶分の増加量）については、好ましくは20重量%以下、より好ましくは15重量%以下、更に好ましくは10重量%以下である。

[0263] Extが35重量%を超える場合、得られる吸水性樹脂のゲル強度が弱く、液透過性が劣る虞がある。又、かような吸水性樹脂を吸水体に使用すると、吸水体に圧力が加わった際の液の戻り（リウエット）が少ない吸水性樹脂を得ることができない虞があるため、好ましくない。尚、Extは、上述した内部架橋剤等で適宜制御することができる。

[0264] (3-5) FSR（吸水速度）

20gの生理食塩水に対する吸水性樹脂1gのFSR（吸水速度）は、通常0.05 [g/g/s] 以上であり、0.1 [g/g/s] 以上が好ましく、0.15 [g/g/s] 以上がより好ましく、0.20 [g/g/s] 以上が更に好ましく、0.25 [g/g/s] 以上が特に好ましい。又、上記FSR（吸水速度）の上限は、0.50 [g/g/s] である。尚、FSR（吸水速度）は、国際公開第2009/016055号に開示される方法で規定できる。

[0265] (3-6) 嵩比重

吸水性樹脂粉末の嵩比重は、通常、0.6~0.8 [g/cm³] であり、好ましくは0.63~0.77 [g/cm³]、更に好ましくは0.66~0.74 [g/cm³] である。本発明では、好ましくは発泡構造（別称；多孔質構造）を有するが、高い嵩比重を有するため、輸送や保管、粒子強度からも好適である。

[0266] (3-7) 表面張力

本発明の製造方法で得られる吸水性樹脂粉末の表面張力（実施例に記載した測定法で規定）は、60 [mN/m] 以上が好ましく、65 [mN/m] 以上がより好ましく、67 [mN/m] 以上が更に好ましく、70 [mN/m] 以上が特に好ましく、72 [mN/m] 以上が最も好ましく、実質的な表面張力の低下はない。尚、上限としては通常75 [mN/m] で十分であ

る。

[0267] [4] ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）の用途

本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）の用途としては、特に限定されないが、好ましくは紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パット等の衛生用品に使用される。本発明の吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）は、CRC（遠心分離機保持容量）、FSR（吸水速度）等の吸水特性や品質の安定性に優れている。それゆえ、尿、血液等の水性液体の吸収固化剤（吸収ゲル化剤）として、子供用紙オムツ、生理用ナプキン、いわゆる失禁パッド等に性能の良い衛生材料を安定的に得ることができる。

[0268] 本発明における吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）を含む吸水剤は、衛生材料の用途のためには、通常粒子状の形で、親水性繊維と組み合わせて、成型され吸収体として使用される。尚、用いられる繊維基材としては、親水性繊維、例えば、粉碎された木材パルプ、その他のコットンリントーや架橋セルロース繊維、レーヨン、綿、羊毛、アセテート、ビニロン等を例示できる。用いられる繊維基材として、好ましくはそれらをエアレイドしたものである。

[0269] これら衛生用品中の、任意に他の吸収性材料（例えば、パルプ繊維等）を含む吸収体における吸水性樹脂粉末（吸水性樹脂）の含有量（コア濃度）は、通常30～100重量%であり、好ましくは40～100重量%、より好ましくは50～100重量%、更に好ましくは60～100重量%、特に好ましくは70～100重量%、最も好ましくは75～95重量%であり、この範囲で本発明の効果が発揮される。

[0270] なお、本出願は、2010年4月27日に出願された日本国特許出願第2010-102741号、2011年1月27日に出願された日本国特許出願第2011-15186号、および2011年1月27日に出願された日本国特許出願第2011-15187号に基づいており、その開示内容は、参照により全体として引用されている。

実施例

[0271] 以下、実施例に従って本発明を説明するが、本発明は実施例に限定され解

積させるものではない。又、本発明の特許請求の範囲や実施例に記載の諸物性は、以下に規定する測定法に従って求めた。尚、特に断りのない限り、各実施例での各工程は実質常圧（大気圧の±5%、更には1%以内）で行われ、同一工程では意図的な加圧又は減圧による圧力変化は加えずに実施される。又、下記の測定や評価は、特に指定の無いものは、温度20~25℃、湿度50RH%の条件下で行われたものである。

[0272] [CRC（無加圧下吸水倍率（遠心分離機保持容量））]

ERT441.2-0.2に従って、0.90重量%塩化ナトリウム水溶液に対する無加圧下で30分間の吸水倍率（CRC）を求めた。

[0273] 即ち、0.200gの吸水性樹脂を不織布製の袋に入れ、23℃の生理食塩水（0.9重量%塩化ナトリウム水溶液）に30分間浸漬した後、遠心分離（250G、3分間）にて水切りを行い、吸水倍率（CRC）を求めた。尚、本CRCは、全体含水率補正前の値である。

[0274] [固形分（樹脂固形分）]

固形分（樹脂固形分）とは、吸水性樹脂中の180℃、3時間で揮発しない成分が占める割合を表し、含水率とは以下の関係を有する。

[0275] 固形分（樹脂固形分）[重量%] = 100 - 含水率[重量%]

尚、固形分（樹脂固形分）は、以下の操作により測定した。

[0276] 底面の直径が4cm（約5cm）、高さ2cmのアルミ製カップに、吸水性樹脂1.00gを該アルミ袋カップ底面に均一に広げ、アルミ製カップ全体の重さ[W1（g）]を測定した。これを180℃に調温した熱風乾燥機中に3時間放置し、熱風乾燥機から取り出した直後（少なくとも1分以内）のアルミ製カップ全体の重さ[W2（g）]を測定した。そして、これらW1、W2から、次式に従って全体含水率（重量%）を算出した。

[0277] [数1]

固形分[重量%] = (W2 - W1) / (吸水性樹脂粉末または表面処理された吸水性樹脂の重量) × 100

[0278] [全体含水率補正後のCRC]

上記全体含水率補正前のCRCをW3、上記固形分（樹脂固形分）をW4

とすると、全体含水率補正後のCRCは、次式にしたがって求められる。

[0279] [数2]

$$\text{全体含水率補正後のCRC [g/g]} = (W3 - 1) / (W4 / 100) + 1$$

[0280] [SFC（生理食塩水流れ誘導性）]

米国特許第5562646号に開示された測定方法に準じて、吸水性樹脂1.5gについて、荷重下で膨潤させた後のゲル層間の加圧下通液性を求めた。

[0281] [FSR（吸水速度）]

国際公開第2009/016055号に開示された測定方法に準じて、吸水性樹脂1.00gについて、20gの生理食塩水に対するFSR（吸水速度）[g/g/s]を求めた。

[0282] 即ち、容量25mlのガラス製ビーカー（直径32～34mm、高さ50mm）に吸水性樹脂1.00gを、上面が水平となるように入れた（必要によりビーカーの底をたたく等の処置を行う）。次に、容量50mlのガラス製ビーカーに、 $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$ に調温した0.90重量%塩化ナトリウム水溶液20gを入れ、ビーカーと塩化ナトリウム水溶液の合計重量（重量W5' [g]）を測定した。

[0283] 次いで、上記塩化ナトリウム水溶液全体を、吸水性樹脂が入ったビーカーに素早く丁寧に注ぎ込み、又、同時に時間測定を開始した。上記操作により吸水性樹脂が塩化ナトリウム水溶液を吸収するが、当初塩化ナトリウム水溶液の表面であった上面が次第に吸水性樹脂に置き換わってくる。この上面を約 20° の角度から目視で観察し、上面が完全に吸水性樹脂に置き換わる時点で、時間測定を終了した（時間t s [秒]）。次に、塩化ナトリウム水溶液を注ぎ込んだ後のビーカーの重さ（重量W5 [g]）について測定した後、数3に従って、注ぎ込んだ塩化ナトリウム水溶液を重量（W6 [g]）を求め、数4に従って、FSR（吸水速度）を求めた。

[0284] [数3]

$$W6 [g] = W5' - W5$$

[0285] [数4]

$$FSR [g/g/秒] = W6 / (t_s \times \text{吸水性樹脂粉末の重量 [g]})$$

[0286] [重量平均粒子径 (D50) 及び粒度分布の対数標準偏差 ($\sigma\zeta$)]

米国特許出願公開第2006/204755号に準じて、標準篩で分級して重量平均粒子径 (D50) 及び粒度分布の対数標準偏差 ($\sigma\zeta$) を求めた。

[0287] [嵩比重]

JIS K 3362に準じて、嵩比重測定器 (蔵持科学機器製作所製) を用いて測定した。粒度による偏りを無くすために十分に混合した吸水性樹脂100.0gを、ダンパーを閉じた漏斗に投入した。投入後、速やかにダンパーを開け、吸水性樹脂を容量100mlの受器 (重量W7 [g]) に落とす。受器から盛り上がった吸水性樹脂をガラス棒で擦り落とした後、吸水性樹脂が入った受器の重量 (W8 [g]) を0.1gまで正確に量り、数5に従って嵩比重を求めた。

[0288] [数5]

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

[0289] 尚、本発明における測定環境は、気温24.2°C、相対湿度43%RHであった。

[0290] [表面張力]

容量100mlのガラス製ビーカーに、20°Cに調温された0.9重量%塩化ナトリウム水溶液50mlを投入し、表面張力計 (KRUSS社製; K11自動表面張力計) を用いて、該塩化ナトリウム水溶液の表面張力を測定した。尚、該測定においては、ビーカーを十分に洗浄し、表面張力が71~75 [mN/m] を示すようにする必要がある。

[0291] 次に、上記ビーカーに、25mm長のフッ素樹脂製回転子及び吸水性樹脂0.5gを投入し、500rpmで4分間攪拌した。尚、上記回転子も十分に洗浄しておく必要がある。4分経過後、攪拌を停止し、含水した吸水性樹脂を沈降させた。その後、上澄み液について、上記と同様の操作を行って表

面張力を測定した。尚、本発明では、白金プレートを用いるプレート法を採用した。白金プレートは、各測定前に脱イオン水で十分に洗浄し、かつガスバーナーで加熱洗浄して使用した。

[0292] [白色度]

白色度とは、「粉体の白さ」を示す指標であり、X、Y、Z値（XYZ表色系）又はL、a、b値（Lab表色系）から算出される。

[0293] 中でも、吸水性樹脂の白さの度合いを比較するため、有用なWB（ホワイト バランス）値を、分光色差計を用いて測定した。分光色差計には日本電色工業社製のSpevtrrophotometer SE6000を用い、又、粉体仕込みセルは、φ35mm、高さ15mmのものを使用した。

[0294] [耐ダメージ性試験]

特許文献47（米国特許第6562879号）に記載の「機械的ダメージ試験」に準じて、振動時間を10分間に変更して、吸水性樹脂にダメージを与えた。

[0295] [耐候性]

容量500mlの石英製セパラブルフラスコに、吸水性樹脂3.0g及び脱イオン水57.0gを投入した後、長さ3cm、幅1cmの平羽根4枚を有する攪拌翼で、20倍に膨潤したゲル粒子（60.0g）を攪拌した。攪拌の際、メタルハライドランプ（ウシオ電機製；UVL-1500M2-N1）を取り付けた紫外線照射装置（同社製；UV-152/1MNSC3-AA06）を用いて、照射強度60[mW/cm²]で1分間、室温で紫外線を照射した。以上の操作により、耐候性促進試験を受けた20倍膨潤ゲル粒子を得た。

[0296] 次いで、上記耐候性促進試験を受けた20倍膨潤ゲル粒子について、ERT470.2-02に準じて、水可溶分を測定した。即ち、容量250mlの蓋付きプラスチック容器に、0.9重量%塩化ナトリウム水溶液184.3gと上記膨潤ゲル粒子2.00gとを投入し、長さ4cmのマグネチックスターラーで16時間攪拌した。このときの溶解したポリマー量を水可溶分

としてpH滴定で求めた。

[0297] 又、耐候性促進試験を受けていない吸水性樹脂について、水可溶分の測定を行い、上記耐候性促進試験による水可溶分の増加絶対量(%)をもって、耐候性を評価した。

[0298] [製造例1-1]

(粒子状含水ゲル状架橋重合体(1-1)の製造)

シグマ型羽根を2本有する内容積10Lのジャケット付きステンレス製双腕型ニーダーに蓋を付けて形成した反応器に、中和率73モル%のアクリル酸ナトリウム水溶液5438重量部(単量体濃度:39重量%)と、ポリエチレングリコールジアクリレート(分子量523)11.3重量部(単量体に対して0.09モル%)とを投入し、溶解させて反応液とした。尚、使用したアクリル酸中の酢酸は200ppm、プロピオン酸は100ppm、p-メトキシフェノールは70ppmであった。次に、この反応液を窒素ガス雰囲気下で30分間脱気した。続いて、10重量%過硫酸ナトリウム水溶液29.34重量部、及び0.1重量%L-アスコルビン酸水溶液24.45重量部を、それぞれ別個に上記反応液を攪拌しながら20°Cで添加したところ、およそ1分後に重合が開始した。そして、生成した含水ゲル状架橋重合体を粉碎しながら、20~95°Cで重合を行い、重合が開始して30分後に粒子状の含水ゲル状架橋重合体(1-1)を取り出した(重合率99モル%)。得られた粒子状含水ゲル状架橋重合体(1-1)の重量平均粒子径(D50)は約1500μmであり、固形分は41~42重量%であった。尚、使用したアクリル酸中の酢酸及びプロピオン酸はほぼ100%が含水ゲル状架橋重合体(1-1)に残存していた。

[0299] 実施例1-1の重合において、かかる重合を必要により繰り返し、又、適宜重合スケールも大きくすることで、製造例1-1と同様の粒子状含水ゲル状架橋重合体(1-1)を所定量得た。

[0300] [実施例1-1]

(含水造粒粒子の製造)

製造例 1-1 で得られた粒子状含水ゲル状架橋重合体 (1-1) について、パンチングプレート (材質: SUS 304、孔の形状: 長丸穴千鳥型、孔の大きさ: 幅 1.2 mm、長さ 15 mm、開孔率: 27%) を有する通気バンド式熱風乾燥機を用いて、乾燥時間 35 分間、熱風温度 150°C、熱風の平均風速 1.0 [m/s] の条件下で乾燥し、乾燥物 (1-1) を得た。尚、乾燥に使用した熱風は、水蒸気と空気との混合ガスであり、露点温度は 60°C に固定した。又、熱風はパンチングプレート面に対して垂直方向上向きで流した。その流速は、定温度熱式風速計アネモマスター (登録商標) 6162 (日本カノマックス株式会社製) を用いて測定した。

[0301] 次に得られた乾燥物 (1-1) を粉碎し、目開き 850 μm 及び 150 μm の JIS 標準篩をこの順に用いて分級した。該分級操作において、目開き 150 μm の JIS 標準篩を通過する粒子径 150 μm 未満の粒子を、吸水性樹脂微粒子 (1-1) (固形分; 96 重量%、添加 (回収) 量; 20 重量%) として得た。得られた吸水性樹脂微粒子 (1-1) は、米国特許第 6228930 号の Granulation Example 1 に開示された造粒方法に準じて造粒を行い、含水造粒粒子 (1-1) (含水率 55 重量%) を得た。

[0302] (吸水性樹脂粉末の製造)

次に、別途、製造例 1-1 で得られた粒子状含水ゲル状架橋重合体 (1-1) (固形分は 41~42 重量%) 1740 重量部と、上記で得られた含水造粒粒子 (1-1) (固形分は 45 重量%) 260 重量部とを混合 (以下、「含水ゲル混合物」と称する) し、上記含水造粒粒子の製造における乾燥工程と同じ仕様の通気バンド式熱風乾燥機に投入した。該通気バンド式熱風乾燥機において、上記含水造粒粒子の製造における乾燥工程と同じ条件 (熱風温度 150°C、熱風の平均風速 1.0 [m/s]、露点; 乾燥開始時 70°C、乾燥終了時 40°C) で乾燥を行い、乾燥混合物 (1-1) を得た。尚、乾燥機導入前の含水ゲル混合物 (1-1) の温度は 90°C、重合率は約 99 モル%であり、固形分は 42 重量%であった。

[0303] 該通気バンド式熱風乾燥機において、上記含水造粒粒子の製造における乾燥工程と同じ温度風速の条件（熱風温度 150℃、熱風の平均風速 1.0 [m/s]、露点：乾燥開始時 70℃、乾燥終了時 40℃）で含水ゲル混合物（1-1）の乾燥を行い、乾燥物（1-1）を得た。

[0304] 続いて、得られた乾燥物（1-1）をロールミル粉砕機（有限会社井ノ口技研製、商品名：WML型）を用いて粉砕し、次いで、目開き 425 μm 及び目開き 300 μm の JIS 標準篩をこの順に用いて分級し、粒子径が 300 μm 以上 425 μm 未満の吸水性樹脂粉末（1-1）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（1-1）の含水率補正前の CRC、吸水速度（FSR）、固形分を表 1-1 に示す。

[0305] [実施例 1-2 ~ 1-9]

上記実施例 1-1 において、乾燥時の熱風温度及び風速を変更した。即ち、上記含水造粒粒子の製造及び吸水性樹脂粉末の製造における乾燥工程（150℃、1.0 [m/s]）に代えて、熱風の温度を 150℃（実施例 1-4、実施例 1-7）、180℃（実施例 1-2、実施例 1-5、実施例 1-8）、190℃（実施例 1-3、実施例 1-6、実施例 1-9）、又、熱風の平均風速を 1.0 [m/s]（実施例 1-2、実施例 1-3）、2.0 [m/s]（実施例 1-4、実施例 1-5、実施例 1-6）、3.0 [m/s]（実施例 1-7、実施例 1-8、実施例 1-9）とした以外は、実施例 1-1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂粉末（1-2）～（1-9）を得た。尚、実施例 1-2 ~ 1-9 の乾燥工程における乾燥開始時点の露点温度は 70℃、乾燥終了時の露点温度は 40℃であった。得られた吸水性樹脂粉末（1-2）～（1-9）の含水率補正前の CRC、吸水速度（FSR）、固形分を表 1-1 に示す。

[0306] [比較例 1-1 及び 1-2]

上記実施例 1-1 において、乾燥時の熱風温度及び風速を変更した。即ち、上記含水造粒粒子の製造及び吸水性樹脂粉末の製造における乾燥工程（150℃、1.0 [m/s]）に代えて、熱風の温度を 190℃（比較例 1-

1)、130°C(比較例1-2)、又、熱風の平均風速を0.5[m/s](比較例1-1)、1.0[m/s](比較例1-2)とした以外は、実施例1-1と同様の操作を行い、比較吸水性樹脂粉末(1-1)及び(1-2)を得た。尚、比較例1-1及び1-2の乾燥工程における乾燥開始時点の露点温度は70°C、乾燥終了時の露点温度は40°Cであった。得られた比較吸水性樹脂粉末(1-1)及び(1-2)の含水率補正前のCRC、吸水速度(FSR)、固形分を表1-1に示す。

[0307] [比較例1-3~1-5]

上記実施例1-1において、乾燥時の風速を変更した。即ち、上記含水造粒粒子の製造及び吸水性樹脂粉末の製造における乾燥工程(150°C、1.0[m/s])に代えて、熱風の温度を150°C(比較例1-3)、180°C(比較例1-4)、190°C(比較例1-5)、又、熱風の平均風速を4[m/s](比較例1-3~1-5)とした以外は、実施例1-1と同様の操作を行った。しかし、含水造粒粒子の製造及び吸水性樹脂粉末の製造における乾燥工程で、吸水性樹脂の粉体が舞い上がり安定した乾燥ができなかった。尚、実施例1-2~1-9の乾燥工程における乾燥開始時点の露点温度は70°C、乾燥終了時の露点温度は40°Cであった。

[0308] [比較例1-6]

含水造粒粒子の製造及び吸水性樹脂粉末の製造における乾燥工程での、熱風の露点を20°Cとした以外は、実施例1-5と同様の操作を行った。尚、このときの外気の気温は25°C、露点は20°Cであった。得られた比較吸水性樹脂粉末(1-6)の含水率補正前のCRC、吸水速度(FSR)、固形分を表1-1に示す。

[0309] [比較例1-7]

製造例1-1で得られた粒子状含水ゲル状架橋重合体(1-1)のみをそのまま乾燥工程に導入し、熱風の温度を190°Cとした以外は、実施例1-1と同様の操作を行い、比較吸水性樹脂粉末(1-7)を得た。尚、比較例1-7の乾燥工程における乾燥開始時点の露点温度は70°C、乾燥終了時の

露点温度は40℃であった。得られた比較吸水性樹脂粉末（1-7）の含水率補正前のCRC、吸水速度（FSR）、固形分を表1-1に示す。

[0310] [製造例1-2]

（粒子状含水ゲル状架橋重合体（1-2）の製造）

吸水性樹脂微粒子（乾燥微粉）を重合工程に添加して粒子状含水ゲル状架橋重合体を得た。即ち、製造例1-1と同様の方法により重合を開始した。重合開始5分後に、実施例1-1と同様の操作により得られた吸水性樹脂微粒子（1-1）（固形分；96重量%、添加（回収）量；20重量%）320重量部を反応器に投入した。該反応器中で、生成した含水ゲル状架橋重合体と投入した吸水性樹脂微粒子（1-1）とを混練、粉碎しながら20～95℃でニーダー重合を行い、重合開始30分後に粒子状の含水ゲル状架橋重合体（1-2）を取り出した。得られた粒子状含水ゲル状架橋重合体（1-2）の重量平均粒子径（D50）は約1300μmであり、固形分は44～45重量%であった。かかる重合を必要により繰り返し、又、適宜重合スケールも大きくすることで、製造例1-1と同様の粒子状含水ゲル状架橋重合体（1-2）を所定量得た。

[0311] [実施例1-10]

製造例1-2で吸水性樹脂微粒子（乾燥微粉）を重合工程に添加して得られた粒子状含水ゲル状架橋重合体（1-2）について、乾燥工程での熱風温度を190℃とした以外は、実施例1-1の吸水性樹脂粉末の製造と同様の乾燥、粉碎、分級操作を行い、吸水性樹脂粉末（1-10）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（1-10）の含水率補正前のCRC、吸水速度（FSR）、固形分を表1-1に示す。

[0312]

[表1]

表1-1

	吸水性樹脂微粒子		乾燥条件		吸水性樹脂粉末		
	回収量 [wt%]	回収先	乾燥温度 [°C]	平均風速 [m/s]	CRC ¹⁾ [g/g]	FSR [g/g/s]	固形分 [重量%]
実施例 1-1	20	乾燥工程	150	1.0	28.2	0.23	95.1
実施例 1-2	20	乾燥工程	180	1.0	31.2	0.24	96.2
実施例 1-3	20	乾燥工程	190	1.0	32.7	0.26	96.7
実施例 1-4	20	乾燥工程	150	2.0	28.4	0.24	95.6
実施例 1-5	20	乾燥工程	180	2.0	31.3	0.25	96.7
実施例 1-6	20	乾燥工程	190	2.0	32.8	0.27	97.2
実施例 1-7	20	乾燥工程	150	3.0	28.3	0.26	96.2
実施例 1-8	20	乾燥工程	180	3.0	31.2	0.27	97.2
実施例 1-9	20	乾燥工程	190	3.0	32.8	0.29	97.8
比較例 1-1	20	乾燥工程	190	0.5	32.3	0.19	94.3
比較例 1-2	20	乾燥工程	130	1.0	23.9	0.19	93.5
比較例 1-3	20	乾燥工程	150	4.0	-	-	-
比較例 1-4	20	乾燥工程	180	4.0	-	-	-
比較例 1-5	20	乾燥工程	190	4.0	-	-	-
比較例 1-6	20	乾燥工程	180	2.0	31.1	0.22	97.2
比較例 1-7	0	なし	190	1.0	32.7	0.21	96.5
実施例 1-10	20	重合工程	190	1.0	32.5	0.25	96.3

1) CRC ; 含水率補正前のCRC

[0313] (まとめ)

表 1-1、図 1 及び図 2 に示すように、通気バンド式熱風乾燥機における熱風の温度を 140°C 以上、熱風の平均風速を 1.0 [m/s] 以上とすることで、吸水性樹脂の吸水速度 (FSR) の向上が認められる。又、実施例 1-3 及び比較例 1-6 とを比較すると、吸水速度 (FSR) が 0.05 [g/g/s] 上昇している。従って、吸水性樹脂微粒子の添加 (回収) は、吸水性樹脂粉末の吸水速度 (FSR) の向上効果をもたらしていると判断できる。尚、表には記載しないが、上記乾燥によって含水ゲル中の酢酸やプロピオン酸の約 40% 前後が除去され、得られた吸水性樹脂に酸臭は感じられなかった。

[0314] [実施例 1-11]

実施例 1-3 で乾燥工程に吸水性樹脂微粒子を添加して得られた乾燥混合物 (1-3) をロールミル粉碎機 (有限会社井ノ口技研製、商品名: WML 型) を用いて粉碎し、次いで、目開き 710 μm 及び目開き 150 μm の JIS 標準篩をこの順に用いて分級し、粒子径が 150 μm 以上 710 μm 未

満の吸水性樹脂粉末（１－１１）を得た。

[0315] 得られた吸水性樹脂粉末（１－１１）１００重量部に、１，４－ブタンジオール０．５重量部、プロピレングリコール１．０重量部及び純水３．０重量部からなる表面処理剤を混合した後、この混合物を２１０℃で３０分間加熱処理した。次いで、該混合物を目開き８５０μmのＪＩＳ標準篩を通過するまで解砕、分級した。続いて、該分級物を冷却した後、イオン結合性表面架橋剤として、２７．５重量％硫酸アルミニウム水溶液（酸化アルミニウム換算で８重量％）１．１７重量部、６０重量％乳酸ナトリウム水溶液０．３重量部及びプロピレングリコール０．０２９重量部からなる混合液を添加、混合し、均一にした。その後、得られた粒子を目開き７１０μmのＪＩＳ標準篩を通過するまで解砕、分級した。こうして、表面処理された吸水性樹脂（１－１１）を得た。得られた吸水性樹脂（１－１１）の含水率補正前のＣＲＣ、吸水速度（ＦＳＲ）、ＳＦＣを表１－２に示す。

[0316] [比較例１－８]

比較例１－７（乾燥工程に吸水性樹脂微粒子を添加なし）で得られた比較乾燥物（１－７）について、実施例１－１１と同様の操作を行い、比較吸水性樹脂粉末（１－８）を得た。更に、実施例１－１１と同様の表面処理等の操作を行い、表面処理された比較吸水性樹脂（１－８）を得た。得られた比較吸水性樹脂（１－８）の含水率補正前のＣＲＣ、吸水速度（ＦＳＲ）、ＳＦＣを表１－２に示す。

[0317] [表２]

表 1-2

	表面処理された吸水性樹脂		
	含水率補正前CRC [g/g]	FSR [g/g/s]	SFC [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]
実施例 1-11	27.2	0.24	100
比較例 1-8	27.2	0.19	95

[0318] (まとめ)

表 1-2 に示すように、同じ表面処理を行った場合、表 1-2 に示すよう

に、吸水性樹脂微粒子を添加（回収）し乾燥することによって、高SFCを保持した状態のまま、吸水速度（FSR）の高い吸水性樹脂を得ることができる。

[0319] [比較例 2-1]

特願 2010-179515 号の比較例 2 に準じて、気泡を含有しない比較単量体水溶液（2-1）を得て重合した。

[0320] 即ち、容量 3 L のポリプロピレン製容器に、アクリル酸（p-メトキシフェノール 70 ppm 含有）351.6 g、内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート（分子量 523）2.17 g、0.1 重量%ジエチレントリアミン 5 酢酸・3 ナトリウム水溶液 94.6 g、48.5 重量%水酸化ナトリウム水溶液 144.9 g、脱イオン水（イオン交換水）242.45 g を投入し、溶解（混合）させて比較単量体水溶液（2-1'）を作成した。該水溶液（2-1'）の温度は、作成直後の 1 段目の中和熱によって 65°C まで上昇した。

[0321] 次に、上記比較単量体水溶液（2-1'）を攪拌しながら冷却し、液温が 53°C となった時点で、30°C に調温した 48.5 重量%水酸化ナトリウム水溶液 148.9 g を加え、混合することで比較単量体水溶液（2-1）を作成した。この際、比較単量体水溶液（2-1）の温度は、作成直後の第 2 段目の中和熱によって 83.5°C まで上昇した。尚、該水溶液（2-1）は界面活性剤を含まないため、発生した気泡が安定せず、細かい気泡の導入（白濁）は見られず、昇温後の比較単量体水溶液（2-1）は、ほぼ無色透明であった。

[0322] 次に、上記比較単量体水溶液（2-1）の温度が 83°C に低下した時点で、重合開始剤として 3.8 重量%過硫酸ナトリウム水溶液 15.3 g を攪拌しながら加えた後、すぐにステンレス製バット型容器（底面 340×340 mm、高さ 25 mm、内面；テフロン（登録商標）を貼り付け）に大気開放系で注いだ。尚、該バット型容器は、ホットプレート（株式会社井内盛栄堂製；NEO HOTPLATE HI-1000）を用いて、表面温度が

40℃となるまで加熱した。

- [0323] 上記比較単量体水溶液（2-1）がバット型容器に注がれて15秒後に重合反応が開始した。該重合反応は、水蒸気を発生しながら上下左右に膨張発泡して進行し、その後、バット型容器よりも若干大きなサイズにまで収縮した。この膨張、収縮は約1分以内に終了した。重合反応の開始から3分経過後に、含水ゲル状架橋重合体（含水ゲル）を取り出した。尚、これら一連の操作は、大気開放系で行い、重合時のピーク温度は108℃であった。
- [0324] 上記重合反応で得られた含水ゲル（70～85℃）をミートチョッパー（飯塚工業株式会社製、MEAT-CHOPPER TYPE：12VR-400KS0X、ダイ孔径：6.4mm、孔数：38、ダイ厚み8mm）を用いてゲル粉碎し、細粒化された含水ゲルを得た。このとき、含水ゲルの投入量は350 [g/分]、含水ゲル投入と並行して90℃に調温した脱イオン水を80 [g/分] で添加しながらゲル粉碎を行った（含水ゲルの固形分48.5重量%、重量平均粒子径（D50）1.1mm）。
- [0325] 上記ゲル粉碎操作で得られた細粒化された含水ゲルを目開き850μmのステンレス製金網上に広げ、温度180℃の熱風を、風速1 [m/秒]、含水ゲルに対して垂直上向きで30分間熱風乾燥を行った（乾燥開始時の露点70℃、乾燥終了時の露点40℃）。尚、乾燥機導入前の含水ゲルの温度は56℃、重合率は約99モル%であり、固形分は48.5重量%であった。続いて、該乾燥操作で得られた乾燥物をロールミル（有限会社井ノ口技研社製、WML型ロール粉碎機）を用いて粉碎した後、目開き850μm及び目開き45μmのJIS標準篩を用いて分級した。尚、使用したアクリル酸中の酢酸は200ppm、プロピオン酸は100ppmであったが、上記乾燥によって含水ゲル中の酢酸やプロピオン酸の約40%前後が除去され、得られた吸水性樹脂に酸臭は感じられなかった。
- [0326] 上記一連の操作により、粒子径が45μm以上850μm未満である不定形破碎状の比較吸水性樹脂粉末（2-1）を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末（2-1）の諸物性を表2-1に示す。

[0327] [比較例 2-2]

特願 2010-179515号の実施例 4 に準じて、気泡を含有する比較単量体水溶液 (2-2) を得て重合した。

[0328] 即ち、37重量%アクリル酸ナトリウム水溶液 595.4 [g/分]、48重量%水酸化ナトリウム水溶液 198.6 [g/分]、アクリル酸 (p-メトキシフェノール 70 ppm 含有) 300.1 [g/分]、内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート (分子量 523) 2.71 [g/分]、脱イオン水 (イオン交換水) 204.7 [g/分]、31重量%ジエチレントリアミン 5 酢酸・3ナトリウム水溶液 0.42 [g/分]、界面活性剤として 10重量%ポリオキシエチレン (20) ソルビタンモノステアレート (花王株式会社製) 水溶液 0.29 [g/分] をラインミキシングにて混合し、比較単量体水溶液 (2-2) を作成した。連続して上記比較単量体水溶液 (2-2) を、95°C のオイルバスに浸漬したステンレス製のコイル式熱交換器 (自立コイル式交換機、型番 JC-S1; アズワン株式会社、研究総合機器カタログ) (図 4 参照) に通過させた。その際、比較単量体水溶液 (2-2) の温度は約 92°C まで上昇し、そのため溶存気体の溶解度が低下し約 1.03 倍に膨張した (膨張倍率は、同じ温度の単量体水溶液との比較)。

[0329] 上記熱交換器を通過後の比較単量体水溶液 (2-2) に、重合開始剤として 3重量%過硫酸ナトリウム水溶液を 26.0 [g/分] でラインミキシングし、2軸の攪拌翼を有する重合装置のコンティニューアースニーダー ((株) ダルトン製、CKDJS-40) に連続的に供給した。該重合装置に供給される比較単量体水溶液 (2-2) の温度は 92°C であった。尚、気体の溶解度低下によって、界面活性剤を含んだ該単量体水溶液 (2-2) は、非常に細かい気泡が導入されて白濁していた (膨張倍率 1.03)。又、該重合装置のジャケット温度は 95°C に設定し、窒素ガスを 20 [L/分] で重合装置に吹き込んだ。尚、これら一連の操作は、大気開放系で行った (図 5 及び特願 2010-179515号の図 6 を参照)。

[0330] 上記比較単量体水溶液（2-2）は、重合装置に供給された後、直ぐに重合反応が開始した。重合反応と含水ゲル状架橋重合体の剪断が同時に行われ、破碎された含水ゲルが連続的に重合装置から排出された。以降、比較例2-1と同様にして、得られた含水ゲルについて、ミートチョッパーでゲル粉碎した後、乾燥、粉碎、分級の各操作を行った。尚、乾燥機導入前の含水ゲルの温度は60℃、重合率は約99モル%であり、固形分は48.8重量%であった。

[0331] 上記の操作により、粒子径が45μm以上850μm未満である不定形破碎状の比較吸水性樹脂粉末（2-2）を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末（2-2）の諸物性を表2-1に示す。

[0332] [参考例2-1]

比較例2-1で得られた比較吸水性樹脂粉末（2-1）を更に目開き150μm及び目開き45μmのJIS標準篩を用いて分級した。目開き150μmのJIS標準篩を通過した比較吸水性樹脂粉末（2-1）を参考吸水性樹脂微粒子（2-1）として得た。得られた参考吸水性樹脂微粒子（2-1）は、150μmを通過し45μmを通過しない粒子92重量%と45μmを通過した粒子8重量%からなっていた。

[0333] [実施例2-1]

比較例2-2において、比較単量体水溶液（2-2）が重合装置に供給されて直ぐに重合が開始される付近に、参考吸水性樹脂微粒子（2-1）を57[g/分]で連続的に供給（微粉回収）した以外は、比較例2-2と同様の操作を行い、粒子径が45μm以上850μm未満である不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（2-1）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（2-1）の諸物性を表1に示す。

[0334] [比較例2-3]

比較例2-2の分級工程において、目開き45μmのJIS標準篩を用いる代わりに目開き150μmのJIS標準篩を用いた以外は、比較例2-2と同様の操作を行い、粒子径が150μm以上850μm未満である不定形

破碎状の比較吸水性樹脂粉末（2-3）（150on品）と、粒子径が150 μ m未満である比較吸水性樹脂微粒子（2-3）（150pass品）とを得た。得られた比較吸水性樹脂粉末（2-3）の諸物性を表2-1に示す。尚、上記150on品と150pass品との重量割合は、88：12（重量%）であった。

[0335] [実施例2-2]

比較例2-2において、比較単量体水溶液（2-2）が重合装置に供給されて直ぐに重合が開始される付近に、比較例2-3で得られた150pass品（比較吸水性樹脂微粒子（2-3））を57[g/分]で連続的に供給（微粉回収）した以外は、比較例2-2と同様の操作を行い、粒子径が45 μ m以上850 μ m未満である不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（2-2）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（2-2）の諸物性を表2-1に示す。

[0336] [比較例2-4]

上記特許文献24～32及び特願2010-179515号の比較例6に準じて炭酸塩を用いて発泡重合を行った。

[0337] 即ち、容量3Lのポリプロピレン製容器に、アクリル酸421.7g、内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート（分子量523）2.754g、0.1重量%ジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウム水溶液113.43g、48.5重量%水酸化ナトリウム水溶液140.4g、脱イオン水（イオン交換水）292.3gを投入し、溶解（混合）させて比較単量体水溶液（2-4'）を作成した。

[0338] 次に、40 $^{\circ}$ Cに調温した48.5重量%水酸化ナトリウム水溶液211.9gを素早く比較単量体水溶液（2-4'）に加え、混合することで比較単量体水溶液（2-4）を作成した。この際、比較単量体水溶液（2-4）の温度は85 $^{\circ}$ Cであった。

[0339] 次に、上記比較単量体水溶液（2-4）の温度が82 $^{\circ}$ Cに低下した時点で、炭酸水素ナトリウム（和光純薬工業株式会社製）5.2gを添加し、次いで4重量%の過硫酸ナトリウム水溶液17.55gを攪拌しながら加えた後

、すぐにステンレス製バット型容器（底面340×340mm、高さ25mm、内面：テフロン（登録商標）を貼り付け）に大気開放系で注いだ。尚、上記炭酸水素ナトリウムを添加した時点で炭酸ガスと思われる気泡の発生が見られたがその気泡径は非常に大きく、上記バット型容器に注いだ際には発泡も収まりほぼ無色透明の溶液となっていた。又、該バット型容器は、ホットプレート（株式会社井内盛栄堂社製；NEO HOTPLATE HI-1000）を用いて、表面温度が80℃となるまで加熱した。

[0340] 上記比較単量体水溶液（2-4）がバット型容器に注がれて間もなく重合反応が開始した。該重合反応は、水蒸気を発生しながら上下左右に膨張発泡して進行し、その後、バット型容器よりも若干大きなサイズにまで収縮した。この膨張、収縮は約1分以内に終了した。重合反応の開始から3分経過後に、含水ゲル状架橋重合体（含水ゲル）を取り出した。尚、これら一連の操作は、大気開放系で行った。尚、重合時のピーク温度は110℃であった。

[0341] 上記重合反応で得られた73℃の含水ゲル（重合率99モル%）をミートチョッパー（飯塚工業株式会社製、MEAT-CHOPPER TYPE：12VR-400KS0X、ダイ孔径：6.4mm、孔数：38、ダイ厚み8mm）を用いてゲル粉碎し、細粒化された含水ゲルを得た。このとき、含水ゲルの投入量は350[g/分]、含水ゲル投入と並行して90℃に調温した脱イオン水を80[g/分]で添加しながらゲル粉碎を行った。尚、得られた含水ゲルの重量平均粒子径（D50）は1.1mmであった。

[0342] 上記ゲル粉碎操作で得られた細粒化された含水ゲル（乾燥機供給前の含水ゲルの温度：61℃、固形分48.9重量%）を目開き850μmのステンレス製金網上に広げ、温度180℃の熱風を、風速1[m/秒]、含水ゲルに対して垂直上向きで30分間熱風乾燥を行った（乾燥開始時の露点70℃、乾燥終了時の露点40℃）。続いて、該乾燥操作で得られた乾燥物をロールミル（有限会社井ノ口技研社製、WML型ロール粉碎機）を用いて粉碎した後、目開き850μm及び目開き45μmのJIS標準篩を用いて分級した。

[0343] 上記一連の操作により、不定形破碎状の比較吸水性樹脂粉末（2-4）を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末（2-4）の諸物性を表2-1に示す。

[0344] [実施例2-3]

上記特許文献41及び特願2010-179515号の比較例7に準じて、吸水性樹脂粉末の存在下で重合を行った。

[0345] 即ち、比較例2-4において、炭酸水素ナトリウム（和光純薬工業株式会社製）5.2gを添加せずに、4重量%の過硫酸ナトリウム水溶液17.55gを添加した直後に参考例2-1で得られた参考吸水性樹脂微粒子（2-1）25.8gを添加した以外は比較例2-4と同様の操作を行い、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（2-3）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（2-3）の諸物性を表2-1に示す。

[0346] [比較例2-5]

上記特許文献37及び特願2010-179515号の比較例8に準じて、気泡分散による発泡重合を行った。

[0347] 即ち、比較例2-4において、炭酸塩を用いる代わりに気泡分散した発泡重合により得られた含水ゲルをミートチョッパー（飯塚工業株式会社製、MEAT-CHOPPER TYPE: 12VR-400KSOX、ダイ孔径: 6.4mm、孔数: 38、ダイ厚み8mm）を用いてゲル粉碎した後、乾燥、粉碎、分級を行い、不定形破碎状の比較吸水性樹脂粉末（2-5）を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末（2-5）の諸物性を表2-1に示す。尚、単量体水溶液に気泡は分散されていたが、その気泡径は非常に大きいものであった。

[0348] [比較例2-6]

比較例2-4の分級工程において、目開き45 μ mのJIS標準篩を用いる代わりに目開き150 μ mのJIS標準篩を用いた以外は、比較例2-4と同様の操作を行い、粒子径が150 μ m以上850 μ m未満である不定形破碎状の比較吸水性樹脂粉末（2-6）（150on品）と、粒子径が150 μ m未満である比較吸水性樹脂微粒子（2-6）（150pass品）と

を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末（2-6）の諸物性を表2-1に示す。尚、上記150on品と150pass品との重量割合は、88：12（重量%）であった。

[0349] [比較例2-7]

比較例2-5の分級工程において、目開き45 μ mのJIS標準篩を用いる代わりに目開き150 μ mのJIS標準篩を用いた以外は、比較例2-5と同様の操作を行い、粒子径が150 μ m以上850 μ m未満である不定形破碎状の比較吸水性樹脂粉末（2-7）（150on品）と、粒子径が150 μ m未満である比較吸水性樹脂微粒子（2-7）（150pass品）とを得た。得られた比較吸水性樹脂粉末（2-7）の諸物性を表2-1に示す。尚、上記150on品と150pass品との重量割合は、85：15（重量%）であった。

[0350] [実施例2-4]

比較例2-4において、重合反応で得られた含水ゲルをミートチョッパーに供給すると同時に、比較例2-6で得られた150pass品（比較吸水性樹脂微粒子（2-6））を10重量%（対固形分）で連続的に供給（微粉回収）した以外は、比較例2-4と同様の操作を行い、粒子径が45 μ m以上850 μ m未満である不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（2-4）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（2-4）の諸物性を表2-1に示す。

[0351] [実施例2-5]

比較例2-5において、重合反応で得られた含水ゲルをミートチョッパーに供給すると同時に、比較例2-7で得られた150pass品（比較吸水性樹脂微粒子（2-7））を10重量%（対固形分）で連続的に供給（微粉回収）した以外は、比較例2-5と同様の操作を行い、粒子径が45 μ m以上850 μ m未満である不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（2-5）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（2-5）の諸物性を表2-1に示す。

[0352] [比較例2-8]

比較例2-1で得られた比較吸水性樹脂粉末（2-1）を更に目開き60

0 μm のJ I S標準篩を用いて分級し、粒子径が45 μm 以上600 μm 未満である不定形破碎状の比較吸水性樹脂粉末（2-8）を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末（2-8）の諸物性を表2-1に示す。

[0353] [表3]

表2-1 微粉リサイクルの効果

		CRC [g/g]	FSR [g/g/秒]	高比重 [g/cm ³]	D50 [μm]	固形分 [wt%]	表面張力 [mN/m]	白色度 [WB]
比較例2-1	比較吸水性樹脂粉末(2-1)	34.0	0.27	0.66	455	96	71.9	66.99
比較例2-2	比較吸水性樹脂粉末(2-2)	35.3	0.36	0.65	448	97	72.5	69.32
実施例2-1	吸水性樹脂粉末(2-1)	33.1	0.40	0.61	437	96	-	70.53
比較例2-3	比較吸水性樹脂粉末(2-3)	35.2	0.34	0.65	460	97	72.5	68.11
実施例2-2	吸水性樹脂粉末(2-2)	35.1	0.36	0.65	460	97	72.5	70.90
比較例2-4	比較吸水性樹脂粉末(2-4)	36.0	0.28	0.67	436	96	-	-
実施例2-3	吸水性樹脂粉末(2-3)	33.6	0.29	0.65	446	97	-	-
比較例2-5	比較吸水性樹脂粉末(2-5)	37.8	0.48	0.59	450	95	-	-
比較例2-6	比較吸水性樹脂粉末(2-6)	36.0	0.26	0.66	451	96	-	-
比較例2-7	比較吸水性樹脂粉末(2-7)	37.8	0.45	0.51	470	95	-	-
実施例2-4	吸水性樹脂粉末(2-4)	36.0	0.29	-	451	96	-	-
実施例2-5	吸水性樹脂粉末(2-5)	37.8	0.49	-	470	95	-	-
比較例2-8	比較吸水性樹脂粉末(2-8)	34.4	0.33	0.63	336	97	-	-

[0354] (まとめ)

表2-1に示すように、実施例2-1（FSR；0.40）と比較例2-2（FSR；0.36）との対比、実施例2-2（FSR；0.36）と比較例2-3（FSR；0.34）との対比、実施例2-4（FSR；0.29）と比較例2-6（FSR；0.26）との対比、実施例2-5（FSR；0.49）と比較例2-7（FSR；0.45）との対比から、発泡重合において吸水性樹脂微粒子を添加（回収）することで吸水速度が向上することが判る。更に、実施例2-1（白色度；70.53）と比較例2-2（白色度；69.32）との対比、実施例2-2（白色度；70.90）と比較例2-3（白色度；68.11）との対比から、発泡重合において吸水性樹脂微粒子を添加（回収）することで白色度が向上することが判る。

[0355] 比較例2-1（850～45 μm でFSR=0.27）と比較例2-8（600～45 μm でFSR=0.33）との対比から、収率や通液性等を犠牲にして粒度を600 μm 未満に細かくするだけでは、比較例2-1の微粉を用いる実施例2-1（850～45 μm でFSR0.40）等の実施例の

手法に比べて、吸水速度（FSR）の向上が不十分であることも判る。

[0356] 実施例 2-1（嵩比重 0.61 で FSR 0.40）等、本発明の吸水速度向上方法に比べて、比較例 2-7（嵩比重 0.51）や比較例 2-5（嵩比重 0.53）から発泡だけで吸水速度（FSR）を向上（例えば 0.4 以上に向上）させるには、嵩比重の大きな低下を伴うことが判る。嵩比重の低下による容積アップ（単位重量あたり粉末の体積アップ。例えば、実施例 2-1 と比較例 2-7 では約 1.2 倍）は、吸水性樹脂粉末の輸送・貯蔵のコストアップや、吸水性樹脂粉末の製品使用形態（例えば紙おむつ）の嵩高さを招き、好ましくない。

[0357] [比較例 2-9]

実施例 2-1 において、吸水性樹脂微粒子を含んだ含水ゲル状架橋重合体（微粉回収有）を熱風乾燥するに際して、熱風温度を 190℃、更に風速を 0.5 [m/秒] に変更した以外は実施例 2-1 と同様の操作を行い、不定形破碎状の比較吸水性樹脂粉末（2-9）を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末（2-9）の FSR を表 2-2 に示す。

[0358] [実施例 2-6 ~ 2-8]

実施例 2-1 において、吸水性樹脂微粒子を含んだ含水ゲル状架橋重合体（微粉回収有）を熱風乾燥するに際して、熱風温度を 190℃、更に風速を 1.0 [m/秒]（実施例 2-6）、2.0 [m/秒]（実施例 2-7）、3.0 [m/秒]（実施例 2-8）に変更した以外は実施例 2-1 と同様の操作を行い、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（2-6）～（2-8）をそれぞれ得た。得られた吸水性樹脂粉末（2-6）～（2-8）の FSR を表 2-2 に示す。

[0359] [比較例 2-10]

実施例 2-1 において、吸水性樹脂微粒子を含んだ含水ゲル状架橋重合体（微粉回収有）を熱風乾燥するに際して、熱風温度を 190℃、更に風速を 5.0 [m/秒] に変更した以外は実施例 2-1 と同様の操作を行い、不定形破碎状の比較吸水性樹脂粉末（2-10）を得た。得られた比較吸水性樹

脂粉末（2-10）のFSRを表2-2に示す。

[0360] [表4]

表 2-2 熱風の風速の効果（熱風温度190℃）

		風速 [m/秒]	FSR [g/g/秒]	
比較例 2-9	比較吸水性樹脂粉末 (2-9)	0.5	0.38	
実施例 2-6	吸水性樹脂粉末 (2-6)	1.0	0.40	
実施例 2-7	吸水性樹脂粉末 (2-7)	2.0	0.41	
実施例 2-8	吸水性樹脂粉末 (2-8)	3.0	0.43	
比較例 2-10	比較吸水性樹脂粉末 (2-10)	5.0	0.47	粒子飛散あり

[0361] (まとめ)

表2-2に示すように、温度190℃で同じ露点の乾燥工程において、熱風の風速を毎秒0.5m→1.0m→2.0m→3.0m→5.0mと上げることによって、FSR（吸水速度）が向上する傾向が確認された（実施例2-6～2-8）。但し、比較例2-10のように風速を5.0[m/秒]まで上げると、乾燥物（粒子）の飛散や残存モノマーの増加（約100ppm上昇）が見られるため、好ましくない。乾燥時の風速としては、1.0～3.0[m/秒]が好適であることが分かる。また、表1-1との比較では、上記のように、重合時に気泡を含有させることでより吸水速度（FSR）が向上することが分かる。

[0362] [実施例2-9～2-11]

実施例2-1において、吸水性樹脂微粒子を含んだ含水ゲル状架橋重合体（微粉回収有）を熱風乾燥するに際して、熱風温度を150℃（実施例2-9）、170℃（実施例2-10）、190℃（実施例2-11）に変更した以外は実施例2-1と同様の操作を行い、不定形破碎状の吸水性樹脂粉末（2-9）～（2-11）をそれぞれ得た。得られた吸水性樹脂粉末（2-9）～（2-11）及び（2-1）のFSRを表2-3に示す。

[0363] [比較例2-11]

実施例2-1において、吸水性樹脂微粒子を含んだ含水ゲル状架橋重合体（微粉回収有）を熱風乾燥するに際して、熱風温度を240℃に変更した以

外は実施例 2-1 と同様の操作を行い、不定形破碎状の比較吸水性樹脂粉末 (2-11) を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末 (2-11) の FSR を表 2-3 に示す。

[0364] [表5]

表 2-3 熱風温度の効果 (風速 1.0[m/秒])

		熱風温度 [°C]	FSR [g/g/秒]	
比較例 2-11	比較吸水性樹脂粉末 (2-11)	240	-	着色
実施例 2-11	吸水性樹脂粉末 (2-11)	190	0.41	
実施例 2-1	吸水性樹脂粉末 (2-1)	180	0.40	
実施例 2-10	吸水性樹脂粉末 (2-10)	170	0.38	
実施例 2-9	吸水性樹脂粉末 (2-9)	150	0.36	

[0365] (まとめ)

表 2-3 に示すように、風速 1.0 m/秒で同じ露点の乾燥工程において、熱風の温度を 150°C → 170°C → 180°C → 190°C と上げることによって、FSR (吸水速度) が向上する傾向が確認された (実施例 2-1 及び実施例 2-9 ~ 2-11)。但し、比較例 2-12 のように温度を 240°C まで上げると、乾燥物 (粒子) の劣化や着色 (黄変) が見られるため、好ましくない。乾燥時の温度としては、必須に 140°C 以上、更には 150 ~ 235°C が好適であるが、好ましくは 155 ~ 230°C、より好ましくは 160 ~ 220°C、更に好ましくは 170 ~ 200°C であることが分かる。また、表 1-1 との比較では、上記のように、重合時に気泡を含有させることでより吸水速度 (FSR) が向上することが分かる。

[0366] [実施例 2-12]

比較例 2-1 において、重合に用いたアクリル酸を、p-メトキシフェノールの含有量が 1 ppm であるアクリル酸に変更した以外は、比較例 2-1 と同様の操作を行って吸水性樹脂粉末 (2-12') を得た。

[0367] 次いで、得られた吸水性樹脂粉末 (2-12') について、参考例 2-1 と同様の操作を行って吸水性樹脂微粒子 (2-12) を得た。

[0368] 更に、実施例 2-1 において、重合に用いたアクリル酸を、p-メトキシ

フェノールの含有量が1 ppmであるアクリル酸に変更した以外は、実施例2-1と同様の操作を行って不定形破砕状の吸水性樹脂粉末(2-12)を得た。得られた吸水性樹脂粉末(2-12)の耐候性は、吸水性樹脂粉末(2-1)に対して絶対値で約10%低下した。少量のp-メトキシフェノールが耐候性を向上されることが分かる。

[0369] [実施例2-13]

比較例2-1において、重合に用いたアクリル酸を、p-メトキシフェノールの含有量が200 ppmであるアクリル酸に変更した以外は、比較例2-1と同様の操作を行って吸水性樹脂粉末(2-13')を得た。

[0370] 次に、得られた吸水性樹脂粉末(2-13')について、参考例2-1と同様の操作を行って吸水性樹脂微粒子(2-13)を得た。

[0371] 更に、実施例2-1において、重合に用いたアクリル酸を、p-メトキシフェノールの含有量が200 ppmであるアクリル酸に変更した以外は、実施例2-1と同様の操作を行って不定形破砕状の吸水性樹脂粉末(2-13)を得た。得られた吸水性樹脂粉末(2-13)の色調は、吸水性樹脂粉末(2-1)に比して若干黄変していた。200 ppm以上のp-メトキシフェノールが着色に寄与することがわかる。

[0372] [実施例2-14]

実施例2-1で得られた吸水性樹脂粉末(2-1)100重量部に対して、1,4-ブタンジオール0.48重量部、プロピレングリコール0.75重量部及び脱イオン水4.0重量部からなる表面架橋剤溶液を均一にスプレーし混合した。次いで、加熱処理機(温度:180°C)にて45分間、表面架橋処理をした後、目開き850 μmのJIS標準篩を通過するまで粉砕することで、表面が架橋された吸水性樹脂粒子(2-14)を得た。

[0373] 上記操作で得られた吸水性樹脂粒子(2-14)100重量部に対して、硫酸アルミニウム27重量%水溶液(酸化アルミニウム換算で8重量%)0.80重量部、乳酸ナトリウム60重量%水溶液0.134重量部及びプロピレングリコール0.016重量部からなる混合液を添加した。添加後、無

風条件下、60℃で1時間乾燥した後、目開き850 μ mのJIS標準篩に通過させて、製品としての吸水性樹脂粉末(2-14)を得た。得られた吸水性樹脂粉末(2-14)の諸物性を表2-4に示す。

[0374] [実施例2-15]

実施例2-14において、表面架橋剤溶液に更にポリオキシエチレン(20)ソルビタンモノステアレート(花王株式会社製)0.001重量部を追加した以外は、実施例2-14と同様の操作を行って吸水性樹脂粉末(2-15)を得た。得られた吸水性樹脂粉末(2-15)の諸物性を表2-4に示す。尚、吸水性樹脂粉末(2-15)は、界面活性剤を内部に実質均一に存在する吸水性樹脂粉末(2-1)の表面を、更に界面活性剤で被覆されたものであり、その表面張力は67.4[mN/m]であった。

[0375] [比較例2-12]

比較例2-1で得られた比較吸水性樹脂粉末(2-1)に対して、実施例2-14と同様の表面架橋操作を行い、比較吸水性樹脂粉末(2-12)を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末(2-12)の諸物性を表2-4に示す。

[0376] [比較例2-13]

比較例2-7で得られた比較吸水性樹脂粉末(2-7)に対して、実施例2-14と同様の表面架橋操作を行い、比較吸水性樹脂粉末(2-13)を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末(2-13)の諸物性を表2-4に示す。

[0377] [比較例2-14]

比較例2-8で得られた比較吸水性樹脂粉末(2-8)に対して、実施例2-14と同様の表面架橋操作を行い、比較吸水性樹脂粉末(2-14)を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末(2-14)の諸物性を表2-4に示す。

[0378]

[表6]

表 2-4 表面架橋の効果

		CRC [g/g]	AAP [g/g]	FSR [g/g/秒]	SFC [(*)]	容比重 [g/cm ³]
実施例 2-14	吸水性樹脂粉末 (2-14)	26.8	24.1	0.41	130	-
実施例 2-15	吸水性樹脂粉末 (2-15)	26.9	24.2	0.41	135	-
比較例 2-12	比較吸水性樹脂粉末 (2-12)	26.6	24.6	0.26	150	0.66
比較例 2-13	比較吸水性樹脂粉末 (2-13)	26.1	22.0	0.33	92	0.69
比較例 2-14	比較吸水性樹脂粉末 (2-14)	27.7	20.1	0.50	48	0.55

(*) SFCの単位 ; [$\times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$]

[0379] (まとめ)

表 2-4 に示すように、吸水速度 (FSR) と通液性 (SFC) とは、共に表面積に依存し相反する性質を有するが、表 2-4 に示したように、本発明の吸水性樹脂粉末の製造方法は、吸水速度 (FSR) と通液性 (SFC) を高い値で両立 (例えば FSR=0.41 の高吸水速度でありながら、SFC が 100 以上の高通液性) させることができる。

請求の範囲

- [請求項1] アクリル酸（塩）系単量体水溶液の重合工程と、重合中又は重合後の含水ゲル状架橋重合体のゲル粉碎工程と、含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程と、乾燥重合体の粉碎、分級工程と、を順次含むポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末の製造方法であって、
- 粒子径が $150\mu\text{m}$ 未満の吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を、上記乾燥工程以前の工程に添加すること、及び、
- 上記乾燥工程において、平均風速が $1.0\sim 3.0\text{ [m/s]}$ 、露点 $30\sim 100^\circ\text{C}$ 、熱風温度が $140\sim 235^\circ\text{C}$ で熱風乾燥を行うことを特徴とする、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂粉末の製造方法。
- [請求項2] 上記乾燥工程において、乾燥時間が $10\sim 120$ 分、熱風温度が $160\sim 220^\circ\text{C}$ で熱風乾燥を行う、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 上記アクリル酸（塩）系単量体の中和率が $50\sim 100$ モル%である、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 上記吸水性樹脂微粒子が上記分級工程で分離されたものである、請求項1～3の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 乾燥重合体の $1\sim 40$ 重量%が吸水性樹脂微粒子として、上記分級工程で分離され、次いで乾燥工程以前の工程に添加される、請求項1～4の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項6] 上記吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を、重合工程、ゲル粉碎工程、乾燥工程の少なくとも1つの工程に添加する、請求項1～5の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項7] 上記吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を、重合中又は重合後の含水ゲル状架橋重合体に添加する、請求項1～6の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項8] 上記吸水性樹脂微粒子又はその水添加物を、ニーダー重合中の含水ゲル状架橋重合体に添加する、請求項1～7の何れか1項に記載の製

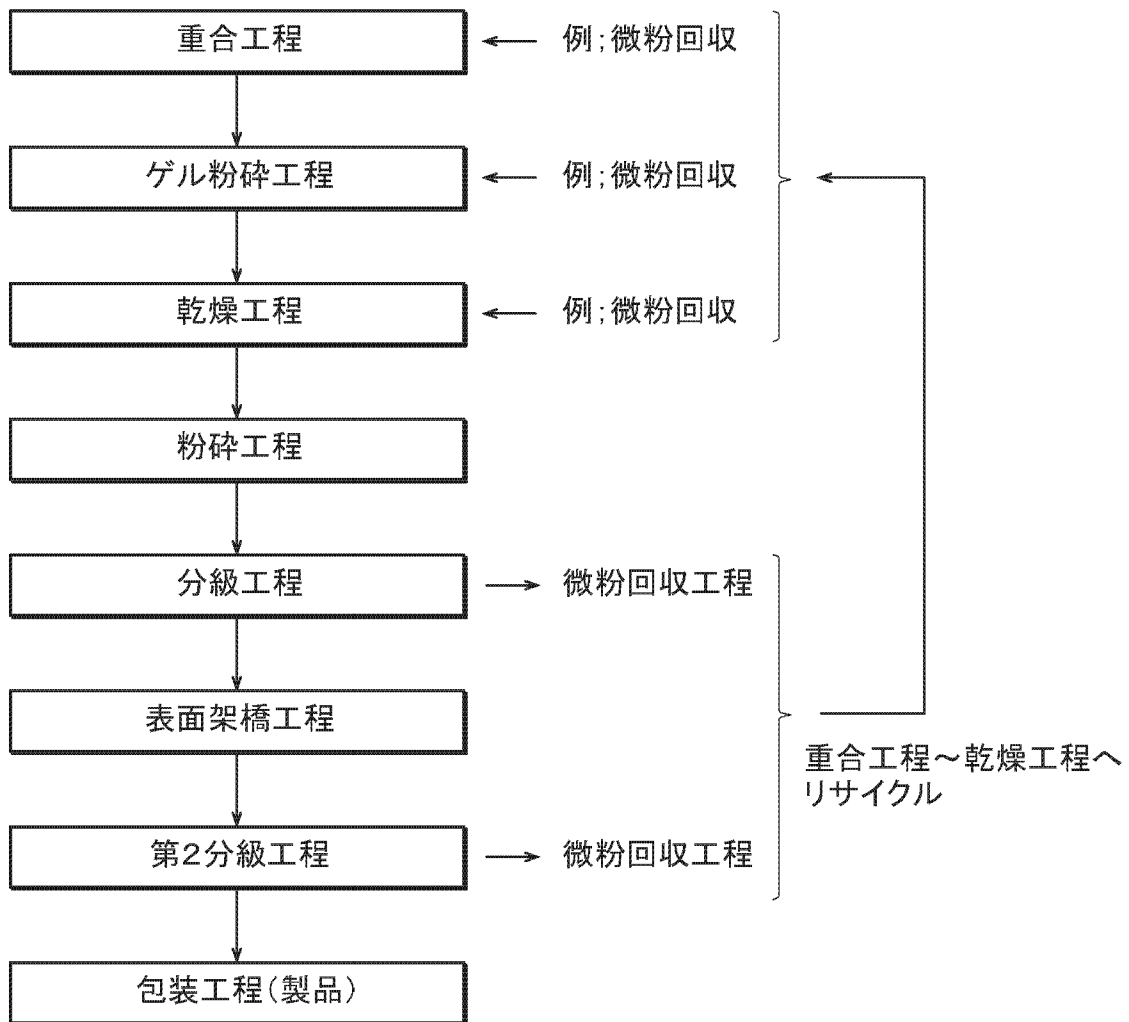
造方法。

- [請求項9] 上記重合工程が連続ニーダー重合又は連続ベルト重合で行われ、重合時及び／又は重合後に含水ゲル状架橋重合体がゲル粉碎される、請求項1～8の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項10] 上記アクリル酸（塩）系単量体水溶液の重合工程又は含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程において、気泡を含有させた含水ゲル状架橋重合体を得る、請求項1～9の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項11] 上記重合工程で行われる重合が発泡重合又は沸騰重合である、請求項1～10の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項12] 上記アクリル酸（塩）系単量体水溶液が気泡を含有してなる、請求項1～11の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項13] 上記アクリル酸（塩）系単量体水溶液中に、アクリル酸に対して5～160ppmのメトキシフェノール類が含まれる、請求項1～12の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項14] 上記含水ゲル状架橋重合体の樹脂固形分が40重量%以上である、請求項1～13の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項15] 上記含水ゲル状架橋重合体の重量平均粒子径（D50）が0.5～4mmである、請求項1～14の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項16] 上記乾燥工程において、使用する乾燥機が通気バンド式熱風乾燥機であり、熱風の風向が通気ベルト面に対して垂直方向上向き及び／又は下向きである、請求項1～15の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項17] 上記乾燥工程において、乾燥開始時点での雰囲気露点が50～90℃であり、かつ、乾燥終了時点での雰囲気露点が30℃以上50℃未満である、請求項1～16の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項18] 上記乾燥工程において、含水ゲル状架橋重合体と吸水性樹脂微粒子又はその水添加物とからなる混合物の温度が乾燥機に投入される際に40～100℃である、請求項1～17の何れか1項に記載の製造方法。

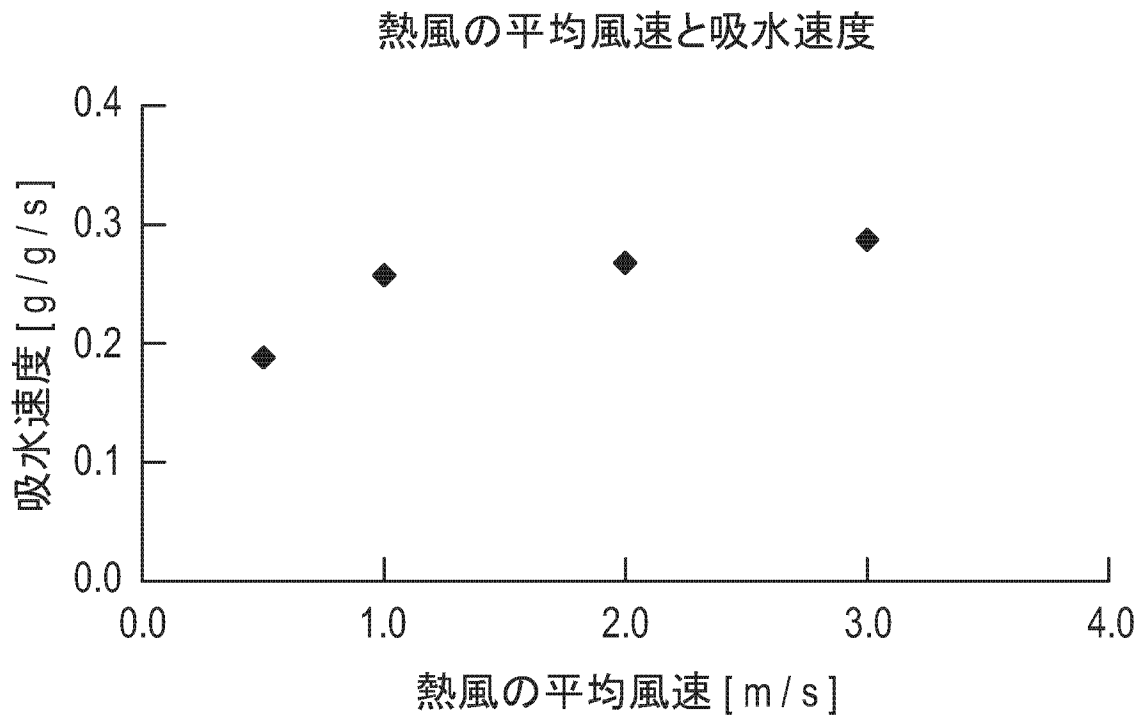
[請求項19] 上記分級工程後に表面架橋工程を更に含む、請求項1～18の何れか1項に記載の製造方法。

[請求項20] 上記表面架橋工程において、脱水反応性表面架橋剤が使用される、請求項19に記載の製造方法。

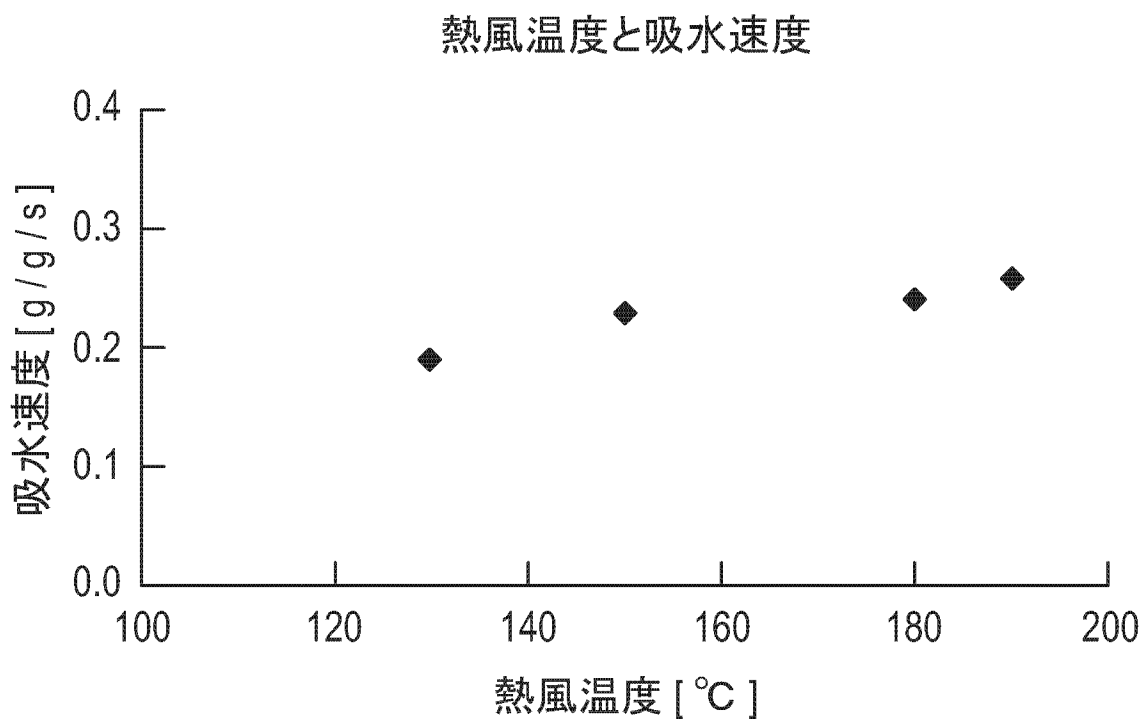
[図1]



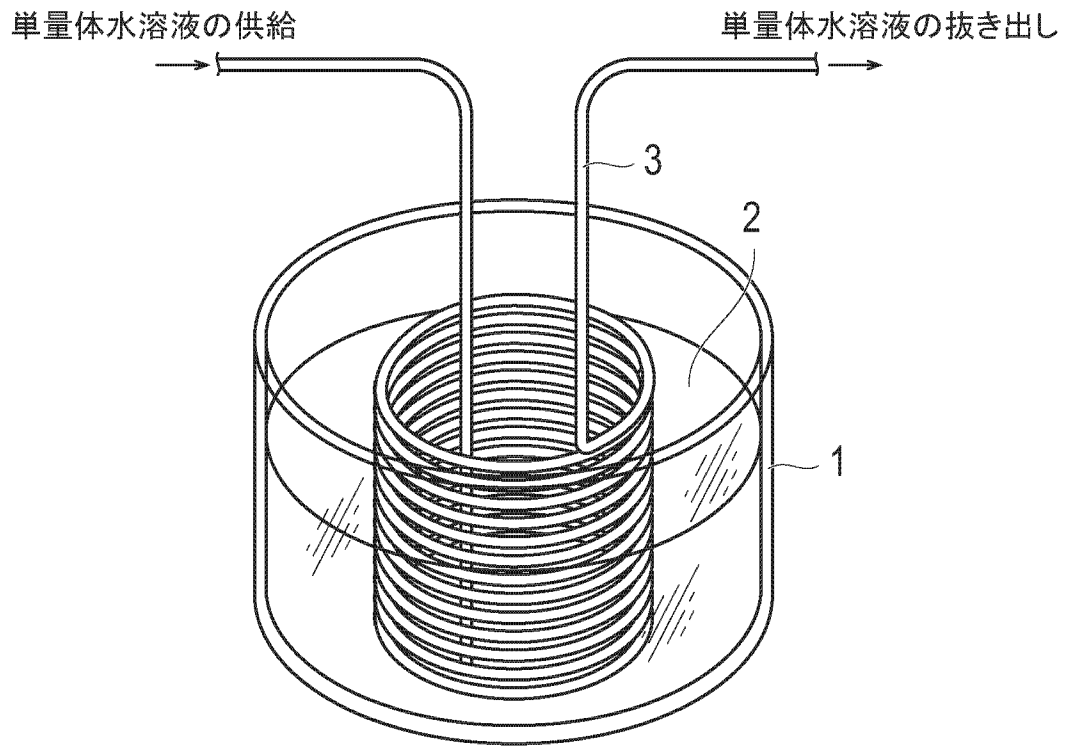
[図2]



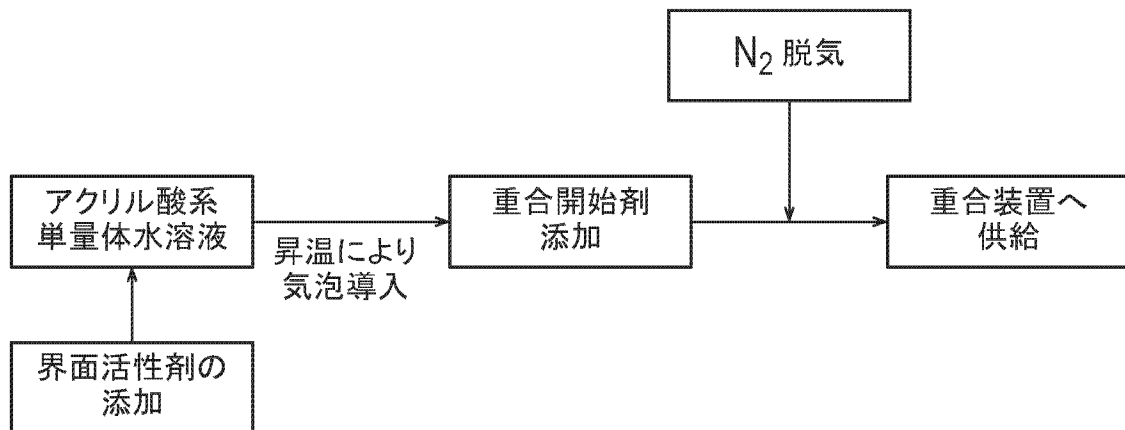
[図3]



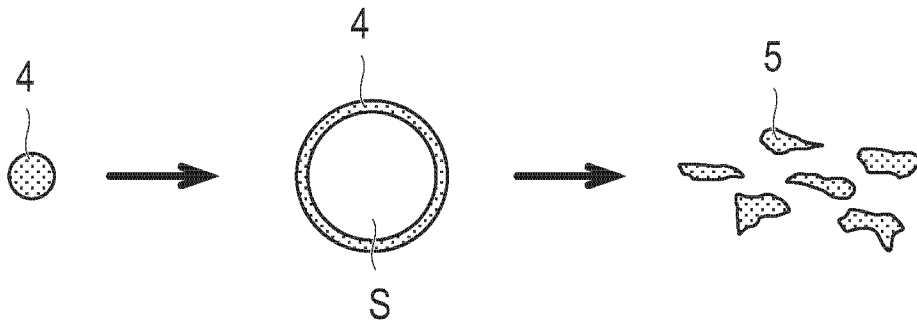
[図4]



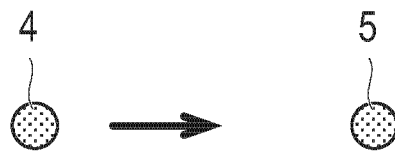
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060325

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

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)

C08J3/00-3/28, C08F6/00-246/00

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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	JP 2010-53296 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), paragraphs [0021] to [0047], [0068] to [0071], [0081], [0084], [0110] to [0114] (Family: none)	1-20
Y	WO 2010/032694 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 25 March 2010 (25.03.2010), claims; paragraphs [0043], [0055] to [0059], [0134] to [0135], [0160] (Family: none)	1-20

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
05 July, 2011 (05.07.11)

Date of mailing of the international search report
19 July, 2011 (19.07.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/060325

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 2002-121291 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 23 April 2002 (23.04.2002), claims; paragraphs [0031] to [0039] & EP 1130045 A2 claims; paragraphs [0054] to [0066] & US 2001/0025093 A1	1-20
Y	JP 2004-197087 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 15 July 2004 (15.07.2004), claims; paragraphs [0015], [0090] & EP 1426402 A2 claims; paragraphs [0027], [0172] & US 2004/0110006 A1	1-20
A	WO 2010/044281 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 22 April 2010 (22.04.2010), paragraphs [0079] to [0112] (Family: none)	1-20

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

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. C08J3/00-3/28, C08F6/00-246/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2011年
日本国実用新案登録公報	1996-2011年
日本国登録実用新案公報	1994-2011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	JP 2010-53296 A (株式会社日本触媒) 2010.03.11, 【0021】 - 【0047】、【0068】 - 【0071】、【0081】、【0084】、【0110】 - 【0114】 (ファミリーなし)	1 - 20
Y	WO 2010/032694 A1 (株式会社日本触媒) 2010.03.25, 請求の範囲、[0043]、[0055] - [0059]、[0134] - [0135]、[0160] (ファミリーなし)	1 - 20

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、一般的な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

05.07.2011

国際調査報告の発送日

19.07.2011

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)

山本 晋也

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4J

3341

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 2002-121291 A (株式会社日本触媒) 2002.04.23, 特許請求の範囲、【0031】 - 【0039】 & EP 1130045 A2, Claims, [0054] - [0066] & US 2001/0025093 A1	1 - 20
Y	JP 2004-197087 A (株式会社日本触媒) 2004.07.15, 特許請求の範囲、【0015】、【0090】 & EP 1426402 A2, Claims, [0027], [0172] & US 2004/0110006 A1	1 - 20
A	WO 2010/044281 A1 (株式会社日本触媒) 2010.04.22, [0079] - [0112] (ファミリーなし)	1 - 20