(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
2018年5月24日(24.05.2018)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2018/092863 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) *C08J 3/24* (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2017/041371

(22) 国際出願日： 2017年11月16日(16.11.2017)

(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 2016-223654 2016年11月16日(16.11.2016) JP
特願 2017-184283 2017年9月26日(26.09.2017) JP

(71) 出願人: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).

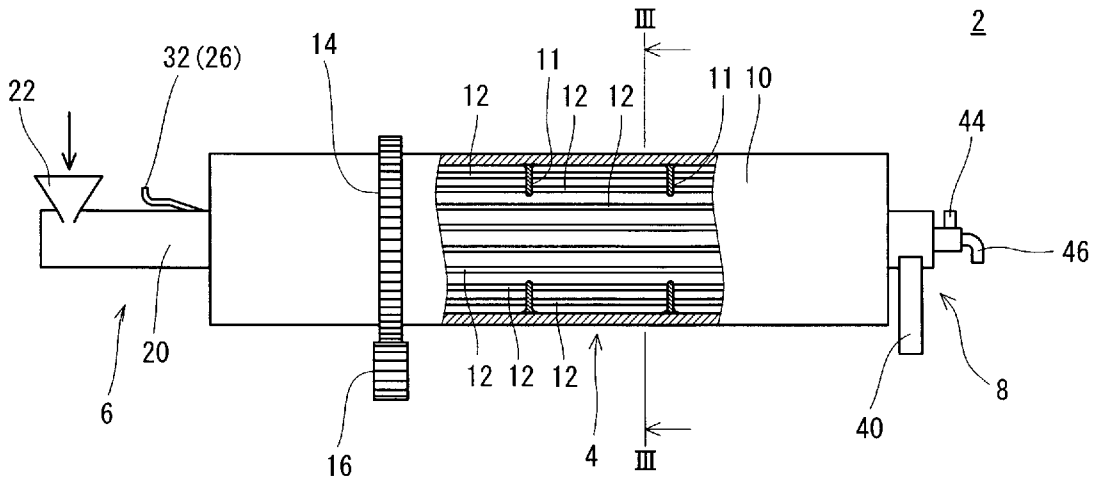
(72) 発明者:渡部 弘康(WATABE, Hiroyasu). 佐藤 舞(SATO, Mai). 若林 亮太(WAKABAYASHI, Ryota). 正保 好啓(SHOBO, Yoshihiro). 勝部 伸哉(KATSUBE, Shin-ya). 井村 元洋(IMURA, Motohiro). 本田 耕士(HONDA, Koji). 藤野 眞一(FUJINO, Shin-ichi). 石▲崎▼ 邦彦(ISHIZAKI, Kunihiko). 首藤 登喜雄(SHUTO, Tokio).

(74) 代理人: 特許業務法人 有古特許事務所 (PATENT CORPORATE BODY ARCO PATENT OFFICE); 〒6500031 兵庫県神戸市中央区東町１２３番地の１ 貿易ビル３階 Hyogo (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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** PRODUCTION METHOD FOR WATER-ABSORBING RESIN POWDER, AND DEVICE AND METHOD FOR DRYING PARTICULATE HYDROUS GEL

(54) 発明の名称： 吸水性樹脂粉末の製造方法、並びに粒子状含水ゲルの乾燥装置及び乾燥方法



(57) **Abstract:** This production method includes a drying step in which a granular dried substance is obtained by using a heating device to dry a particulate hydrous gel-like crosslinked polymer obtained by polymerizing a monomer which is a starting material of a water-absorbing resin. The heating device is provided with: a rotating container which accommodates the particulate hydrous gel-like polymer therein and rotates; and a plurality of heating pipes which are positioned inside the rotating container, extend in the axial direction of the rotating container, and rotate in conjunction with the rotating container. The gel temperature of the particulate hydrous gel-like crosslinked polymer provided in the drying step is 50 °C or higher as measured using a contact thermometer.

WO 2018/092863 A1

[続葉有]

SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(57) 要約:この製造方法は、吸水性樹脂の原料である単量体を重合して得られる粒子状含水ゲル状架橋重合体を、加熱装置を用いて乾燥して粒状乾燥物を得る乾燥工程を含んでいる。加熱装置は、その内部に粒子状含水ゲル状重合体を収容して回転する回転容器と、この回転容器の内部に位置して、その軸方向に延在し、かつこの回転容器とともに回転する複数の加熱管とを備えている。乾燥工程に供される粒子状含水ゲル状架橋重合体の、接触温度計にて測定されるゲル温度は５０℃以上である。

明　細　書

発明の名称 ：

吸水性樹脂粉末の製造方法、並びに粒子状含水ゲルの乾燥装置及び乾燥方法

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂粉末の製造方法、並びに粒子状含水ゲルの乾燥装置及び乾燥方法に関する。更に詳しくは、従来の吸水性樹脂の製造方法と比較して、製造工程が簡略化およびコンパクト化されたうえに、製造工程で発生する吸水性樹脂微粉の量が低減された吸水性樹脂粉末の製造方法並びに粒子状含水ゲル状架橋重合体の乾燥装置および乾燥方法（特に乾燥開始方法）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、紙オムツや生理用ナプキン等の吸収性物品、農園芸用の保水剤、工業用の止水剤等、様々な分野で多用されている。

[0003] 上記吸水性樹脂には、その原料として多くの単量体や親水性高分子が使用されているが、吸水性能の観点から、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、工業的に最も多く生産されている。

[0004] 上記吸水性樹脂には、主用途である紙オムツの高性能化に伴い、様々な機能（高物性化）が求められている。具体的には、基本物性である無加圧下吸水倍率や加圧下吸水倍率の他に、ゲル強度、水可溶分、含水率、吸水速度、通液性、粒度分布、耐尿性、抗菌性、耐ダメージ性、粉体流動性、消臭性、耐着色性、低粉塵、低残存モノマー等の様々な物性が吸水性樹脂に対して要求されている。

[0005] このような吸水性樹脂は、シート状、繊維状、フィルム状等、様々な形状

とすることができるが、一般的には、粉末状又は粒子状とすることが多い。粉末状又は粒子状の吸水性樹脂では、その粒子径や粒度分布等によって吸水性能や取扱性、使用感が変動することが知られている。そのため、粒子径や粒度分布が適正に制御された粉末状又は粒子状の吸水性樹脂が求められている。特に、紙オムツ等衛生用品の用途では、加圧下吸水倍率や通液性などの観点から、微粉(粒径１００μｍ未満ないし１５０μｍ未満の微粒子、特に１５０μｍ未満の微粒子)の含有量が少ない吸水性樹脂粉末が好ましいとされている。また、加圧下吸水倍率やその他吸収特性を向上するために、吸水性樹脂粉末は表面架橋処理されているのが一般的となっている。

[0006] 上記粉末状又は粒子状の吸水性樹脂の主な製造方法として、水溶液重合法や逆相懸濁重合法が挙げられる。特に、該水溶液重合法では、図８に例示されるように、通常、粒子状の吸水性樹脂を最終的に得るために、水溶性エチレン性不飽和単量体を水溶液重合する重合工程、重合で得られた含水ゲル状重合体を粉砕するゲル粉砕（細粒化）工程、粉砕ゲルを乾燥する乾燥工程、乾燥物を粉砕する粉砕工程、粉砕物を適正な粒度範囲に調整する分級工程、分級された吸水性樹脂粉末に表面架橋剤を混合する混合工程、混合物を加熱し表面架橋反応を起こさせる加熱工程といった多くの製造工程を必要とし、製造プロセスが複雑となっている（非特許文献１及び特許文献１～４）。さらに、前記製造プロセス中において、材料としての吸水性樹脂は、通常、乾燥工程で熱風により乾燥され高温となったのち、冷却されてから粉砕工程に供され、その後、熱処理工程で再び高温となり、最終的に常温の製品となることを考慮するとエネルギー的にも無駄が多いものとなっている。さらに、乾燥工程、粉砕工程等では、機械的ダメージによる微粉の発生や表面架橋構造の破壊が生じることもあり、得られる吸水性樹脂の物性が低下する場合があった。

[0007] 一方、逆相懸濁重合法では、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を疎水性有機溶媒に分散させ懸濁粒子とした状態で重合反応を行うため、その製造プロセスにおいて重合中や重合後のゲル粉砕工程は一般に不要となるものの

、界面活性剤の溶解、単量体水溶液の適切な分散、重合反応、共沸脱水や溶媒蒸発のために、比較的多量の疎水性有機溶媒の使用とその長時間にわたる加熱や冷却（特に乾燥工程の共沸脱水や乾燥後の分散溶媒の蒸発乾固）するために必要なエネルギーが比較的大きく、更に、吸水性樹脂に残存する残存有機溶媒の安全性の問題、使用する有機溶媒の環境への負荷も大きくなっている（特許文献５、６）。また含水ゲルを疎水性有機溶媒中に分散させるために比較的多くの界面活性剤を必要とし、コスト面のみならず、乾燥後の吸水性樹脂に残存する多量の界面活性剤が、吸水性樹脂の表面張力を低下させて、例えば紙オムツでの戻り量増大のような性能低下を生じたり、吸水性樹脂の着色の問題を生じたりすることもあった。

[0008] また水溶液重合や逆相懸濁重合の場合、微粉は重合工程や粉砕工程以外に、乾燥工程後の表面架橋工程や輸送工程のようなプロセスダメージによっても発生する（特許文献７、８）。表面架橋工程ないしそれ以降のプロセスダメージによる微粉発生は表面架橋構造の破壊も伴うため、吸水性樹脂の物性低下をもたらす。従来の製造工程で発生する微粉量は、生産量全体の１０重量％前後～数１０重量％（例えば２０～３０重量％）に達する。そのため、微粉低減や物性向上を目的として、分級の篩の数を増加する方法、篩にガイドを設置する方法、粉砕及び分級の回数を増やして厳密に粒度を制御する方法、装置を大型化して処理能力を向上する方法等が提案されている（特許文献９～１６）。

[0009] しかし、これらの方法によって微粉を厳密に除去することができたとしても、逆に、吸水性樹脂の製造工程の複雑化ないし製造設備の大型化がもたらされる。製造工程の複雑化ないし製造装置の大型化はコストアップのみならず、設備トラブルの頻度（確率）を増加させることもあり、生産性の低下や物性低下を起こす原因となりうる。

[0010] また、除去された微粉の廃棄はコスト的に不利であるため、微粉は、分級工程以前、特に乾燥工程以前、さらには重合工程やゲル粉砕工程や乾燥工程にリサイクルされる。しかし、微粉は凝集しやすいために取り扱いが困難で

ある。また、微粉リサイクル工程の追加により、吸水性樹脂の製造工程（設備）がさらに複雑化ないし大型化する。また微粉をリサイクルする重合工程や乾燥工程の負荷を増大させるため、微粉回収量の増加が生産性の低下や得られる吸水性樹脂の性能低下を伴うこともあった。

[0011] 微粉発生の主要因として、乾燥後の吸水性樹脂を目的とする製品粒度に調整するための粉砕工程が挙げられる。例えば、水溶液重合で得られた含水ゲル状重合体は粘着性や凝集性が高く流動性が低いため、乾燥工程では含水ゲル状重合体の静置乾燥（撹拌せずに乾燥）が行われ、その処理能力の高さや安定生産の面から、一般には、図７に例示されるような連続通気バンド式乾燥機１００が多用される（非特許文献１及び特許文献１７～２２）。しかし、連続通気バンド式乾燥機１００において、乾燥ベルト１０２上に含水ゲル状重合体１０４を積層（一般にゲル厚みで数ｃｍ～数１０ｃｍ）して、図７に矢印１０８で示される方向に移動させながら乾燥させると、乾燥後、例えば、幅数ｍ（ベルト１０２の横幅に相当)、厚み数ｃｍ～数１０ｃｍの連続ブロック状の乾燥重合体１１０が得られる。このブロック状乾燥重合体１１０を、目的とする製品粒度まで粉砕するためには、大きな設備を必要とする。この粉砕が、多量の微粉を発生する主要因となっている。

[0012] さらに、連続通気バンド式乾燥機１００における微粉発生以外の問題点として、ベルト１０２上に積層した含水ゲル状重合体１０４に対して、図７に矢印１０６で示される通り、上下方向に通気するため、含水ゲル１０４の厚み方向で乾燥速度が異なるという問題があった。また、場所によっては通気むらが生じるため、含水ゲル１０４の上下ないし左右で乾燥状態が不均一となり、物性の低下や未乾燥物の発生といった問題も起こりやすかった。さらに、乾燥時のゲル収縮によってバンド式乾燥機１００の両端に生じる隙間に起因する乾燥効率の低下（特許文献２０）、熱風乾燥時の乾燥物の飛散や落下による収率の低下（特許文献１７～１９）、乾燥ベルト１０２として用いるパンチングメタルや金属網からの乾燥物の落下、飛散や目詰まり、乾燥機出口における乾燥物の乾燥ベルト１０２からの剥離困難、剥離物の破砕トラブ

ル（特許文献２２、２３）等の課題が存在する。上記特許文献等では、通気バンド式乾燥機１００を使用する場合の課題解決手段は提案されているが、その手段は製造工程を複雑にするうえ、得られる効果としては未だ十分なものではなかった。

[0013] 吸水性樹脂の静置乾燥以外の乾燥方法として、含水ゲル状重合体を攪拌乾燥する方法（特許文献２２～２８、３１）、流動層で乾燥する方法（特許文献２９、３１）が提案されている。また、非特許文献１及び特許文献１～４、７に記載された乾燥後の吸水性樹脂を表面架橋する技術に対して、含水ゲル段階で後架橋を行う技術（特許文献３７～４１）も提案され、乾燥と同時に後架橋する技術（特許文献３８、３９）も提案されている。

[0014] しかし、含水ゲル状重合体は粘着性や凝集性が高く流動性が低いため、攪拌乾燥時に多量のゲル流動化剤（界面活性剤）の添加が必要であり、コスト面でも不利であり、ゲル流動化剤（界面活性剤）の残存が吸水性樹脂の性能劣化を伴う場合があった。また、含水ゲルの撹拌には大きな攪拌動力を必要とし、その機械的ダメージによって乾燥物が劣化する場合もある。さらに、攪拌乾燥や流動層乾燥では実験室レベルの小スケールでの、特にバッチ乾燥は可能であっても、長時間の連続運転では装置内面への含水ゲルの付着や含水ゲル同士の凝集という問題が生じるため、攪拌乾燥による長時間の連続乾燥は困難であった。また、流動層乾燥機では、含水ゲルの流動化に多量の風量が必要であり、さらに、流動性の高い特定の含水ゲル以外（例えば高固形分率の含水ゲル）には適用できないという問題があった。また、乾燥機から排出される廃ガスの処理（例えば特許文献３０）も必要である。そのため、乾燥に多量のガスを使用する通気バンド式乾燥機や流動層乾燥機（特に流動層乾燥機）では、大型の廃ガス処理設備が必要であり、エネルギー的にも設備的にも不利であった。

[0015] 上記理由で吸水性樹脂の工業的な乾燥手段として、連続運転性に優れた連続通気バンド乾燥が汎用されているが、通気バンド式乾燥機等の静置乾燥では乾燥ムラが起こりやすく、発生する未乾燥物は、その後の工程（特に粉砕工

程や分級工程）での障害となる。そこで、未乾燥物の発生を抑制するため、一般には静置乾燥では含水ゲルの過剰乾燥が必要とされ、乾燥機の必要以上の大型化、過剰乾燥による乾燥物の劣化又は着色といった問題があった。そこで、未乾燥物を除去する方法（特許文献３１～３３）も提案されているが、それらも製造工程を複雑にする。

[0016] 上記吸水性樹脂には、生産効率向上や微粉発生の問題解決に加えて、残存モノマー低減やその他物性面の向上も求められている（特許文献３４）。また、吸水性樹脂の吸水速度は比表面積に依存するため、吸水速度向上の手段として、発泡重合や、含水ゲルを微粉砕して乾燥後に造粒する技術も提案されている（特許文献３６～３８）。しかし、吸水速度向上のための乾燥前の含水ゲルの微粒子化や発泡重合は、プロセスダメージを含めた微粉発生や残存モノマーの増加を伴う場合がある。さらに含水ゲルを微粉砕する方法では、通気バンド式乾燥機による問題（乾燥物の乾燥ベルトからの落下や飛散、ベルトの目詰まり）がより顕著になる傾向にある。

先行技術文献

非特許文献

[0017] 非特許文献1：Modern Superabsorbents Polymer Chemistry(1998),p69-103

特許文献

[0018] 特許文献1：欧州特許１１３００４５Ａ２号

特許文献2：国際公開ＷＯ２００９／１１３６７８号

特許文献3：国際公開ＷＯ２００９／１１３６７９号

特許文献4：国際公開ＷＯ２００９／１１３６７３号

特許文献5：国際公開ＷＯ２０１３／１４６６９９号

特許文献6：国際公開ＷＯ２０１４／１４１７６４号

特許文献7：欧州特許１８００７４０号Ａ１

特許文献8：国際公開ＷＯ２００７／１０４６７３号

特許文献9：国際公開ＷＯ２００８／０３７６７５号

特許文献10：国際公開ＷＯ２００８／０３７６７２号

特許文献11：国際公開ＷＯ２００９／１１３６７３号

特許文献12：国際公開ＷＯ２０１１／０３４１４７号

特許文献13：国際公開ＷＯ２０１１／０３４１４６号

特許文献14：国際公開ＷＯ２０１１／１１５２２１号

特許文献15：国際公開ＷＯ２０１１／１１５２１６号

特許文献16：国際公開ＷＯ２０１４／１５４５２２号

特許文献17：国際公開ＷＯ２００６／１００３００号

特許文献18：国際特許ＷＯ２０１１／０９０１２９号

特許文献19：国際特許ＷＯ２０１５／０７４９６６号

特許文献20：国際特許ＷＯ２０１１／１０４１５２号

特許文献21：国際特許ＷＯ２０１６／１２８３３７号

特許文献22：国際特許ＷＯ２０１４／０４４７８０号

特許文献23：国際特許ＷＯ２０１３／１０４４７９号

特許文献22：特開平８－１３４１３４号

特許文献23：特開２００７－０７１４１５号

特許文献24：特開２００５－２４７９３１号

特許文献25：特開２００３－０１２８１２号

特許文献26：米国特許５００５７７１号

特許文献26：特開２０１６－２１６７１３号

特許文献28：ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０２２６０５（国際出願日２０１７年６月２０日）

特許文献29：国際特許ＷＯ２００９／０２８５６８号

特許文献30：国際特許ＷＯ２０１５／０７２５３６号

特許文献31：欧州特許ＥＰ０９４８９９７Ａ２号

特許文献32：国際特許ＷＯ２０１４／０３３０８３号

特許文献33：国際特許ＷＯ２００７／０５７３５０号

特許文献34：欧州特許公開ＥＰ０２８９３３３Ａ２号

特許文献35：国際特許ＷＯ２０１６／２０４３０２Ａ号

特許文献36：国際特許ＷＯ２０１１／１２６０７９Ａ号

特許文献37：欧州特許公開ＥＰ０５７４２４８Ａ２号

特許文献38：米国特許４４９７９３０号

特許文献39：米国特許５３８０８０８号

特許文献40：欧州特許ＥＰ１３６７０８１Ａ１号

特許文献41：特開２０１２－０４１４３９号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0019] 上記のように、含水状態の吸水性樹脂の乾燥方法や、含水状態の吸水性樹脂に表面架橋剤を添加したのちに加熱処理を行う表面架橋方法が種々検討されている。しかし、従来の加熱装置又は乾燥装置によっては微粉が発生して、得られる吸水剤の物性に悪影響を与える場合がある。例えば、前述したバンド式乾燥機の場合、乾燥後に生じる凝集物を再粉砕する必要があり、その際に、２０～３０％の微粉が発生することがある。微粉低減のための乾燥条件や加熱条件の検討もなされてはいるが、十分に満足できるものではない。このように、微粉量が少なく、高品質な吸水性樹脂粉末の製造方法は、未だ見いだされていない。

[0020] 本発明の課題は、製造過程での微粉発生量が少なく、微粉に起因する物性低下が抑制された吸水性樹脂粉末の製造方法並びに粒子状含水ゲルの乾燥装置および乾燥方法（特に乾燥開始方法）を提供することである。さらに、本発明の課題は、製造工程が簡略化およびコンパクト化された吸水性樹脂粉末の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0021] 本発明者らは、鋭意検討した結果、特定の構造の加熱装置を乾燥装置として、所定の温度条件で使用することにより、乾燥時の凝集や付着を抑制したうえ、乾燥工程又は表面架橋工程時の機械的ダメージが低減され、微粉量が減少することを見いだすことにより、本発明を完成した。なお、本願明細書において、加熱装置を乾燥装置として用いる場合、加熱装置を乾燥装置と称

する場合がある。その名称に関わらず、本願明細書において説明する特定の構造を有する加熱装置及び乾燥装置は、本発明の技術的範囲に属する。

[0022] 即ち、本発明は、粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程において、その内部に粒子状含水ゲル状架橋重合体を収容して回転する回転容器と、この回転容器の内部に位置して、その軸方向に延在し、かつこの回転容器とともに回転する複数の加熱管とを備えた加熱装置を乾燥装置として用いて、上記乾燥工程に供される粒子状含水ゲル状架橋重合体のゲル温度を５０℃以上とする吸水性樹脂粉末の製造方法である。

[0023] 更に、本発明は、吸水性樹脂の原料である単量体から得られる粒子状含水ゲル状架橋重合体の乾燥装置であって、この乾燥装置が、その内部に粒子状含水ゲル状架橋重合体を収容して回転する回転容器と、この回転容器の内部に位置して、その軸方向に延在し、かつこの回転容器とともに回転する複数の加熱管と、この回転容器の内部にガスを導入及び排出する手段を備えており、この加熱管の数が、５本以上であり、この加熱管が、軸方向において、この回転容器の内周面と接触しておらず、この回転容器の外周面に、加熱手段又は保温手段が設けられている乾燥装置である。

[0024] また、本発明は前述の乾燥装置を用いた吸水性樹脂の原料である単量体から得られる粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥方法であって、この回転容器内に熱媒としてガスを導入し、該乾燥装置に投入される粒子状含水ゲル状架橋重合体のゲル温度が５０℃以上であり、この回転容器の内表面の温度が１５０℃以上である乾燥方法である。

[0025] さらに、本発明は、乾燥装置を含む吸水性樹脂粉末の製造設備であって、吸水性樹脂の原料である単量体から含水ゲル状架橋重合体を得る重合装置と、この含水ゲル状架橋重合体を粉砕して粒子状含水ゲル状架橋重合体を得るゲル粉砕装置と、を含んでおり、この乾燥装置が、この粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥して粒状乾燥物を得るものであり、この乾燥装置が、その内部に粒子状含水ゲル状重合体を収容して回転する回転容器と、この回転容器の内部に位置して、その軸方向に延在する複数の加熱管と、を備えている製造

設備である。

発明の効果

[0026] 本発明に係る製造方法、乾燥方法及び乾燥装置によれば、乾燥工程における機械的ダメージが少なく、微粉の発生及び表面架橋の破壊に伴う物性低下が抑制される。また、微粉量の低減により、従来、微粉回収及びリサイクルに要していた費用及び時間が軽減され、製造効率が向上する。本発明に係る製造方法及び製造設備によれば、従来の製造方法と比較して、その後の製造工程をコンパクト化ないし簡略化でき、吸水性能が遜色ない吸水性樹脂粉末を効率的に製造することができる。

図面の簡単な説明

[0027] [図1]図１は、本発明に係る製造方法に用いられる乾燥装置（加熱管付き回転型加熱装置）の一例が示された、一部切り欠き側面図である。

[図2]図２は、図１の加熱装置の一部が示された拡大断面図である。

[図3]図３は、図１の加熱装置のIII－III線に沿った断面図である。

[図4]図４は、本発明に係る製造方法に用いられる乾燥装置（２重の加熱管付き回転型加熱装置）を説明するための断面図である。

[図5]図５は、本発明に係る製造方法に用いられる乾燥装置（加熱管付き回転型加熱装置）で使用される開口部を有する遮蔽（開口率２０％）の一例である。

[図6]図６は、本発明に係る製造方法に用いられる乾燥装置（加熱管付き回転型加熱装置）で使用される開口部を有する遮蔽（開口率５０％）の一例である。

[図7]図７は、従来技術として通気バンド式乾燥機を説明するための断面図である。

[図8]図８は、従来の代表的な吸水性樹脂の製造工程を示すフロー図である。

[図9]図９は、本発明の粉砕工程、分級工程及び微粉回収工程をコンパクト化した吸水性樹脂の製造工程を示すフロー図である。

[図10]図１０は、本発明の乾燥工程及び表面架橋工程を一体化してさらにコ

ンパクト化した吸水性樹脂の製造工程を示すフロー図である。

[図11]図１１は、本発明に係る製造方法で得られる粒状乾燥物（造粒物）の電子顕微鏡写真である。

[図12]図１２は、本発明の好ましい実施形態における整粒工程の一例を示すフロー図である。

[図13]図１３は、本発明の好ましい実施形態における整粒工程の他の一例を示すフロー図である。

発明を実施するための形態

[0028] 以下、本発明について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下に例示する以外にも、本発明の趣旨を損なわない範囲内で適宜変更して、実施することが可能である。また、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能である。複数の実施形態について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他の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」

本発明における「吸水性樹脂」とは、水膨潤性水不溶性の高分子ゲル化剤を指し、下記の物性を満たすものをいう。即ち、水膨潤性としてＥＲＴ４４１．２－０２で規定されるＣＲＣ（遠心分離機保持容量）が５ｇ／ｇ以上であり、かつ、水不溶性としてＥＲＴ４７０．２－０２で規定されるＥｘｔ（水可溶分）が５０質量％以下である高分子ゲル化剤を指す。

[0030] 上記吸水性樹脂は、その用途・目的に応じた設計が可能であり、特に限定されないが、カルボキシル基を有する不飽和単量体を架橋重合させた親水性架橋重合体であることが好ましい。また、全量が架橋重合体である形態に限定されず、上記の各物性（ＣＲＣ、Ｅｘｔ）が上記数値範囲を満たす限り、添加剤等を含んだ組成物であってもよい。

[0031] 本発明における「吸水性樹脂」は表面架橋（別称；後架橋、２次架橋）さ

れたものであってもよく、表面架橋されていないものであってもよい。なお、本発明では所定の表面架橋処理が完了した吸水性樹脂は、別途、表面架橋（後架橋）された吸水性樹脂ないし吸水剤と称することもある。また、所定の含水率及び粒度に調整された吸水性樹脂又は吸水剤を、吸水性樹脂粉末と称する。

[0032] 〔１－２〕「ポリ（メタ）アクリル酸（塩）」

本発明における「ポリ（メタ）アクリル酸（塩）」とは、ポリ（メタ）アクリル酸及び／又はその塩を指し、主成分として（メタ）アクリル酸及び／又はその塩（以下、「（メタ）アクリル酸（塩）」とも称する）を繰り返し単位として含み、任意成分としてグラフト成分を含む架橋重合体を意味する。

[0033] 上記「主成分」とは、（メタ）アクリル酸（塩）の使用量（含有量）が、重合に用いられる単量体全体に対して、好ましくは５０モル％～１００モル％、より好ましくは７０モル％～１００モル％、更に好ましくは９０モル％～１００モル％、特に好ましくは実質１００モル％であることを意味する。

[0034] ここで、ポリ（メタ）アクリル酸塩」は、未中和でもよいが、好ましくは部分中和または完全中和されたポリ（メタ）アクリル酸塩であり、より好ましくは一価の塩、さらに好ましくはアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、よりさらに特に好ましくはアルカリ金属塩、特に好ましくはナトリウム塩である。

[0035] 〔１－３〕「ＥＤＡＮＡ」及び「ＥＲＴ」

「ＥＤＡＮＡ」は、Ｅｕｒｏｐｅａｎ Ｄｉｓｐｏｓａｂｌｅｓ ａｎｄ Ｎｏｎｗｏｖｅｎｓ Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎｓの略称である。また、「ＥＲＴ」は、ＥＤＡＮＡ Ｒｅｃｏｍｍｅｎｄｅｄ Ｔｅｓｔ Ｍｅｔｈｏｄｓの略称であり、吸水性樹脂の測定方法を規定した欧州標準である。本発明では、特に断りのない限り、ＥＲＴ原本（２００２年改定）に準拠して、吸水性樹脂の物性を測定する。

[0036] 〔１－３－１〕「ＣＲＣ」（ＥＲＴ４４１．２－０２）

「ＣＲＣ」は、Ｃｅｎｔｒｉｆｕｇｅ　Ｒｅｔｅｎｔｉｏｎ　Ｃａｐａｃｉｔｙ（遠心分離機保持容量）の略称であり、吸水性樹脂の無加圧下での吸水倍率（「吸水倍率」と称する場合もある）を意味する。具体的には、吸水性樹脂０．２ｇを不織布製の袋に入れた後、大過剰の０．９質量％塩化ナトリウム水溶液中に３０分間浸漬して自由膨潤させ、その後、遠心分離機（２５０Ｇ）で３分間、水切りした後の吸水倍率（単位；ｇ／ｇ）のことをいう。なお、重合後の含水ゲルについては後述の方法で測定時間を２４時間に変更し且つ固形分補正して、ＣＲＣを求める。

[0037] 〔１－３－２〕「Ｅｘｔ」（ＥＲＴ４７０．２－０２）

「Ｅｘｔ」は、Ｅｘｔｒａｃｔａｂｌｅｓの略称であり、吸水性樹脂の水可溶分（吸水性樹脂中の水可溶分ポリマー量）を意味する。具体的には、吸水性樹脂１．０ｇを０．９質量％塩化ナトリウム水溶液２００ｍｌに添加し、５００ｒｐｍで１６時間攪拌した後、水溶液に溶解した物質の量（単位；質量％）のことをいう。水可溶分の測定には、ｐＨ滴定が用いられる。なお、重合後の含水ゲルについては含水ゲル５．０ｇを使用し測定時間を２４時間に変更し且つ含水ゲルを固形分補正して、水可溶分ポリマー量を測定する。

[0038] 〔１－３－３〕「Ｍｏｉｓｔｕｒｅ　Ｃｏｎｔｅｎｔ」（ＥＲＴ４３０．２－０２）

「Ｍｏｉｓｔｕｒｅ　Ｃｏｎｔｅｎｔ」は、吸水性樹脂の乾燥減量で規定される含水率を意味する。具体的には、吸水性樹脂４．０ｇを１０５℃で３時間乾燥した際の乾燥減量から算出した値（単位；質量％）のことをいう。なお、本発明において、乾燥後の吸水性樹脂については、吸水性樹脂１．０ｇの１８０℃、３時間の乾燥減量で規定され、乾燥前の含水ゲルについては、含水ゲル２．０ｇの１８０℃、２４時間の乾燥減量で規定される。

[0039] 〔１－３－４〕「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吸水性樹脂の粒度分布を意味する。

なお、質量平均粒子径（Ｄ５０）及び粒度分布の対数標準偏差（σζ）は、米国特許第７６３８５７０号に記載された方法と同様の方法で測定される。なお、本発明において含水ゲルの粒度分布（ＰＳＤ）は後述の方法で湿式に篩分級することで規定される。さらに、含水ゲルの固形分換算の粒径（μｍ）は含水ゲルの粒径（μｍ）とその固形分率（％）から後述の計算方法で規定される。

[0040] 〔１－３－５〕「ＡＡＰ」（ＥＲＴ４４２．２－０２）

「ＡＡＰ」は、Ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ Ａｇａｉｎｓｔ Ｐｒｅｓｓｕｒｅの略称であり、吸水性樹脂の加圧下における吸水倍率を意味する。具体的には、吸水性樹脂０．９ｇを大過剰の０．９質量％塩化ナトリウム水溶液に対して、１時間、２．０６ｋＰａ（２１ｇ／ｃｍ２、０．３ｐｓｉ）の荷重下で膨潤させた後の吸水倍率（単位；ｇ／ｇ）のことをいう。また、荷重条件を４．８３ｋＰａ（４９ｇ／ｃｍ２、０．７ｐｓｉ）に変更して測定する場合もある。なお、重合後の含水ゲルについては後述の方法で測定時間を２４時間に変更し且つ固形分補正して、ＣＲＣを求める。

[0041] 〔１－４〕その他

本明細書において、範囲を示す「Ｘ～Ｙ」は「Ｘ以上、Ｙ以下」を意味する。また、特に注釈のない限り、質量の単位である「ｔ（トン）」は「Ｍｅｔｒｉｃ ｔｏｎ（メトリック トン）」を意味し、「ｐｐｍ」は「質量ｐｐｍ」又は「重量ｐｐｍ」を意味する。更に、「質量」と「重量」、「質量部」と「重量部」、「質量％」と「重量％」はそれぞれ同義語として扱う。また、「～酸（塩）」は「～酸及び／又はその塩」、「（メタ）アクリル」は「アクリル及び／又はメタクリル」をそれぞれ意味する。

[0042] 〔２〕吸水性樹脂粉末の製造方法

本発明に係る吸水性樹脂粉末の製造方法は、加熱装置を用いて、吸水性樹脂の原料である単量体から得られる粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程を有している。好ましくは、この製造方法は、重合工程、（重合と同時または別途の）ゲル粉砕工程、（乾燥と同時または別途の）表面架橋工

程、冷却工程並びに（乾燥後の及び／又は表面架橋後の）整粒工程を有している。その他には、単量体水溶液の調整工程、各種添加剤の添加工程、微粉除去工程及び微粉リサイクル工程を含んでいるのが好ましい。更に、目的に応じて各種の公知の工程を含むことができる。後述のように、本発明の製造方法では、乾燥工程以降の少なくとも一部の工程をコンパクト化ないし省略することができる。このコンパクト化した製造工程のフローが、図９及び１０に例示されている。図９及び１０の詳細については後述する。

[0043] 以下、各工程について、詳細に説明する。

[0044] 〔２－１〕単量体水溶液の調製工程

本工程は、アクリル酸（塩）を主成分として含む水溶液（以下、「単量体水溶液」と称する）を調製する工程である。なお、得られる吸水性樹脂の吸水性能が低下しない範囲で、単量体のスラリー液を使用することもできるが、本項では便宜上、単量体水溶液について説明を行う。

[0045] また、上記「主成分」とは、アクリル酸（塩）の使用量（含有量）が、吸水性樹脂の重合反応に供される単量体（内部架橋剤は除く）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９０モル％以上（上限は１００モル％）であることをいう。

[0046] （アクリル酸以外の単量体）

アクリル酸以外の単量体としては、重合して吸水性樹脂となり得る化合物であればよい。例えば、メタアクリル酸、（無水）マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、ビニルスルホン酸、アリルトルエンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、２－（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、２－（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリロイルフォスフェート等の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；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；Ｎ－ビニルピロリドン等のラクタム基含有不飽和単量体等が挙げられる。

[0047] アクリル酸以外の単量体としては、得られる吸水性樹脂の吸水性能の観点から、酸基含有不飽和単量であり、より好ましくはメタアクリル酸、（無水）マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、更に好ましくはメタアクリル酸である。

[0048] （重合禁止剤）

重合に使用される単量体は、重合の安定性から、好ましくは少量の重合禁止剤を含む。好ましい重合禁止剤はｐ－メトキフェノールである。単量体(特にアクリル酸及びその塩)中に含まれる重合禁止剤の量は、通常１～２５０ｐｐｍ、好ましくは１０～１６０ｐｐｍ、より好ましくは２０～８０ｐｐｍである。

[0049] （中和塩）

アクリル酸および上記単量体の中でカルボキシル基等の酸基を有する酸基含有不飽和単量体を用いる場合、該酸基の一部又は全部が中和された中和塩を用いることができる。この場合、酸基含有不飽和単量体の塩としては一価のカチオンとの塩であることが好ましく、アルカリ金属塩、アンモニウム塩及びアミン塩から選ばれる少なくとも１種であることがより好ましく、アルカリ金属塩であることが更に好ましく、ナトリウム塩、リチウム塩及びカリウム塩から選ばれる少なくとも１種であることがより更に好ましく、ナトリウム塩が特に好ましい。

[0050] （塩基性物質）

上記酸基含有不飽和単量体を中和するために使用される中和剤としては、特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等の無機塩や、アミノ基やイミノ基を有するアミン系有機化合物等の塩基性物質が適宜選択されて用いられる。中和剤として、２種

以上の塩基性物質が併用されてもよい。なお、本発明における単量体は、特に断りのない限り、中和塩を含む概念である。

[0051] （中和率）

吸水性能の観点から、酸基含有不飽和単量体とその中和塩の合計モル数に対する中和塩のモル数（以下、「中和率」と称する）は、好ましくは４０モル％以上、より好ましくは４０モル％～８０モル％、更に好ましくは４５モル％～７８モル％、特に好ましくは５０モル％～７５モル％である。

[0052] 上記中和率を調整する方法としては、酸基含有不飽和単量体とその中和塩とを混合する方法；酸基含有不飽和単量体に公知の中和剤を添加する方法；予め所定の中和率に調整された酸基含有不飽和単量体の部分中和塩（即ち、酸基含有不飽和単量体とその中和塩との混合物）を用いる方法；等が挙げられる。また、これらの方法を組み合わせてもよい。

[0053] 上記中和率の調整は、酸基含有不飽和単量体の重合反応開始前に行ってもよいし、酸基含有不飽和単量体の重合反応中で行ってもよいし、酸基含有不飽和単量体の重合反応終了後に得られる含水ゲル状架橋重合体に対して行ってもよい。また、重合反応開始前、重合反応中又は重合反応終了後の何れか一つの段階を選択して中和率を調整してもよいし、複数の段階で中和率を調整してもよい。なお、紙オムツ等の吸収性物品等、人体に直接接触する可能性のある用途では、好ましくは重合反応の開始前及び／又は重合反応の期間中、より好ましくは重合反応の開始前に、中和率を調整すればよい。

[0054] （内部架橋剤）

吸水性樹脂粉末の製造方法において、好ましくは内部架橋剤が用いられる。該内部架橋剤によって、得られる吸水性樹脂の吸水性能や吸水時のゲル強度等が調整される。

[0055] 上記内部架橋剤としては、１分子内に２以上の不飽和結合又は反応性官能基を有していればよい。例えば、分子内に（単量体と共重合しうる）重合性不飽和基を複数有する内部架橋剤として、Ｎ，Ｎ－メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポ

リ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリン（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェートなどが挙げられる。分子内に（単量体の官能基（例；カルボキシ基）と反応しうる）反応性官能基を複数有する内部架橋剤として、トリアリルアミン、ポリアリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、１，４－ブタンジオール、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミンなどが挙げられる（なお、ここで、エチレンカーボネートなどの環状カーボネートはカルボキシル基との反応によってさらにさらに官能基ＯＨを生成する架橋剤である）。また、分子内に重合性不飽和基及び反応性官能基を有する内部架橋剤として、グリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらのうち、２種以上を併用してもよい。

[0056] これら内部架橋剤の中でも、本発明の効果の面から、好ましくは、分子内に重合不飽和基を複数有する化合物であり、より好ましくは、分子内に（ポリ）アルキレン構造単位を有する化合物であり、さらに好ましくはポリエチレングリコール構造単位を有する化合物であり、特に好ましくは、ポリエチレングリコール構造単位を有するアクリレート化合物である。これら内部架橋剤を用いて得られる含水ゲルは、乾燥初期では低吸水倍率（低ＣＲＣ）であり、粘着性が低い。この粘着性の低い含水ゲルを加熱装置（本発明の加熱装置）で乾燥することにより、乾燥時の融着や凝集を低減できるため好ましい。更に、これらの内部架橋剤を用いて得られる含水ゲルでは、加熱装置（本発明の加熱装置）を用いた乾燥によって、吸水倍率（ＣＲＣ）が向上しやすいという効果が得られる。

[0057] 上記内部架橋剤の使用量は、単量体及び内部架橋剤の種類等に応じて適宜設定される。得られる吸水性樹脂のゲル強度の観点から、単量体全量に対して、好ましくは０．００１モル％以上、より好ましくは０．００５モル％以上、更に好ましくは０．０１モル％以上である。また、吸水性樹脂の吸水性能向上の観点から、好ましくは５モル％以下、より好ましくは２モル％以下である。なお、単量体の自己架橋反応が有効な重合条件においては、上記内部架橋剤を使用しなくともよい。

[0058] （その他の物質）

本発明に係る製造方法において、本発明の目的が達成される範囲内で、以下に例示する物質（以下、「その他の物質」と称する）を単量体水溶液に添加することもできる。

[0059] その他の物質の具体例として、チオール類、チオール酸類、２級アルコール類、アミン類、次亜リン酸塩類等の連鎖移動剤；炭酸塩、重炭酸塩、アゾ化合物、気泡等の発泡剤；エチレンジアミンテトラ（メチレンホスフィン酸）やその金属塩、エチレンジアミン４酢酸の金属塩やその金属塩、ジエチレントリアミン５酢酸の金属塩等のキレート剤；ポリアクリル酸（塩）及びこれらの架橋体（例えばリサイクルされる吸水性樹脂微粉）、澱粉、セルロース、澱粉－セルロース誘導体、ポリビニルアルコール等の親水性高分子等が挙げられる。その他の物質は、単独で用いられてもよく、２種以上を組み合わせて用いられてもよい。

[0060] その他の物質の使用量は、特に限定されないが、必要によりリサイクルされる微粉では単量体に対して３０重量％以下、微粉以外のその他の物質の全濃度としては、好ましくは単量体に対して１０質量％以下、より好ましくは０．００１～５重量％、特に好ましくは０．０１～１重量％である。

[0061] （単量体組成物中の単量体濃度）

本工程において、単量体組成物中の単量体濃度（＝総単量体量／（総単量体量＋総重合溶媒量（通常は水））は、吸水性樹脂の物性及び生産性の観点から、好ましくは１０質量％～９０質量％、より好ましくは２０質量％～８

０質量％、更に好ましくは３０質量％～７０質量％、特に好ましくは４０～６０重量％である。以下、単量体濃度を「モノマー濃度」と称する場合がある。

[0062] （重合開始剤）

本発明で使用される重合開始剤は、重合形態等によって適宜選択されるため、特に限定されないが、例えば、熱分解型重合開始剤、光分解型重合開始剤、若しくはこれらの併用、又は重合開始剤の分解を促進する還元剤を併用したレドックス系重合開始剤等が挙げられる。具体的には、米国特許第７２６５１９０号に開示された重合開始剤のうち、１種又は２種以上が用いられる。なお、重合開始剤の取扱性や吸水性樹脂の物性の観点から、好ましくは過酸化物又はアゾ化合物、より好ましくは過酸化物、更に好ましくは過硫酸塩が使用される。

[0063] 該重合開始剤の使用量は、単量体に対して、好ましくは０．００１～１モル％、より好ましくは０．００１～０．５モル％である。また、該還元剤の使用量は、単量体に対して、好ましくは０．０００１～０．０２モル％である。

[0064] （溶存酸素量）

なお、重合前の単量体水溶液中の溶存酸素を、昇温又は不活性ガスとの置換により低減させることも好ましい。例えば、溶存酸素は、好ましくは５ｐｐｍ以下、より好ましくは３ｐｐｍ以下、特に好ましくは１ｐｐｍ以下に低減される。

[0065] また、単量体水溶液に気泡（特に上記不活性ガス等）を分散させることもできる。この場合には、重合反応において発泡重合となる。

[0066] 〔２－２〕重合工程

本工程は、前記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」と称する場合がある）を得る工程である。

[0067] なお、上記重合開始剤を添加することで重合反応を行う方法以外に、放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射する方法がある。また、重

合開始剤を添加したうえで、活性エネルギー線の照射を併用してもよい。

[0068] （重合形態）

重合形態としては、特に限定されない。吸水特性や重合制御の容易性等の観点から、好ましくは気相中の液滴重合、水溶液重合、逆相懸濁重合（ここで疎水性有機溶媒中の液滴重合も逆相懸濁の一例に含む）、より好ましくは水溶液重合、逆相懸濁重合、更に好ましくは水溶液重合が挙げられる。中でも、連続水溶液重合が特に好ましく、連続ベルト重合、連続ニーダー重合の何れでも適用される。具体的な重合形態として、連続ベルト重合は米国特許第４８９３９９９号、同第６２４１９２８号、米国特許出願公開第２００５／２１５７３４号等に、連続ニーダー重合は米国特許第６９８７１５１号、同第６７１０１４１号等に、それぞれ開示されている。これらの連続水溶液重合を採用することで、吸水性樹脂の生産効率が向上する。

[0069] また、上記連続水溶液重合の好ましい形態として、「高温開始重合」や「高濃度重合」が挙げられる。「高温開始重合」とは、単量体水溶液の温度を好ましくは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）の温度で重合を開始する形態をいい、「高濃度重合」とは、単量体濃度を好ましくは３０質量％以上、より好ましくは３５質量％以上、更に好ましくは４０質量％以上、特に好ましくは４５質量％以上（上限は飽和濃度）で重合を行う形態をいう。これらの重合形態を併用することもできる。

[0070] また、気相中の液滴重合においては、空気雰囲気下で重合を行うこともできるが、得られる吸水性樹脂の色調の観点から、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で重合を行うことが好ましい。この場合、例えば、気相中の酸素濃度を１容積％以下に制御することが好ましい。

[0071] （重合率）

重合工程で得られる含水ゲル状架橋重合体の重合率は、次の粉砕工程で得られる粒子状含水ゲル状架橋重合体の加熱処理中の凝集抑制や、得られる吸水剤中の残存モノマー低減の観点から、好ましくは９０質量％以上、より好

ましくは９５重量％以上、更に好ましくは９８重量％以上、特に好ましくは９９重量％以上である。重合率が低い場合、回転型加熱装置で乾燥中の含水ゲルが凝集ないし付着しやすい傾向にある。重合率の上限は特に限定されないが、１００質量％が理想的であるが、高い重合率には長い重合時間や厳しい重合条件が必要であり、生産性や物性面の低下を招くこともあり、上限は９９．９５重量％、さらに９９．９重量％、通常９９．８重量％程度で十分である。代表的には９８～９９．９９質量％であり、さらに好ましくは上記範囲である。なお、生産性向上のため、重合率９０％質量以下の含水ゲルを重合装置から取り出して乾燥する技術も知られていたが（例えばＷＯ２００６／１０３２２７）、本発明者らによって、粒子状含水ゲルの加熱装置による乾燥では重合率の調整が重要であることが見出された。

[0072] 〔２－３〕ゲル粉砕工程

本工程は、上記重合工程で得られた含水ゲル状架橋重合体を、重合と同時及び／又は重合後に粉砕して細粒化する工程であり、例えば、ニーダー、ミートチョッパー等のスクリュー押出し機、カッターミル等の装置により粉砕して、粒子状含水ゲル状架橋重合体（以下、「粒子状含水ゲル」）を得る工程である。好ましい粒径は後述する範囲であり、後述する乾燥工程で得られる粒状乾燥物又は表面架橋工程において得られる表面架橋された粒状乾燥物の形状及び大きさが、目的とする製品粒度に近づくように実施される。

[0073] なお、上記重合工程がニーダー重合の場合、重合工程とゲル粉砕工程が同時に実施されている。上記以外のゲル粉砕条件や形態については、特許文献３５～３７の手法、特に特許文献３６（国際公開第２０１１／１２６０７９号）に開示される内容が、本発明に好ましく適用される。本発明に係る製造方法では、好ましくは、小粒径の粒子状含水ゲルを乾燥（ないし乾燥と同時の表面架橋）する場合に適用される。ここで、特許文献３５～３７は乾燥方法として静置乾燥（特に特許文献３６では通気バンド乾燥）を開示するが、本発明は、特許文献３５～３７に開示されていない上記課題を特許文献３５～３７に開示されていない特定の乾燥装置によって解決したものである。

[0074] （ゲル粉砕エネルギー）

ゲル粉砕エネルギー（Ｇｅｌ　Ｇｒｉｎｄｉｎｇ　Ｅｎｅｒｇｙ，ＧＧＥ）とは、特許文献３６に記載され、含水ゲル状架橋重合体をゲル粉砕する際、ゲル粉砕装置が必要とする単位重量（含水ゲル状架橋重合体の単位重量）あたりの機械的エネルギーを意味し、ゲル粉砕装置が三相交流電力で駆動する場合、下記（式１）により算出される。

[0075] ゲル粉砕エネルギー［Ｊ／ｇ］＝｛$3^{1/2}$×電圧×電流×力率×モーター効率｝／｛１秒間にゲル粉砕装置に投入される含水ゲルの重量｝　・・・（式１）

ここで、力率及びモーター効率は、ゲル粉砕装置の稼働条件等によって変化する装置固有の値であり、０～１までの値をとる。ゲル粉砕装置が単相交流電力で駆動する場合、上記式中の$3^{1/2}$を１に変更することで算出される。上記（式１）において、電圧の単位は［Ｖ］、電流の単位は［Ａ］、含水ゲルの重量の単位は［ｇ］である。本発明で適用される好ましいゲル粉砕エネルギー（ＧＧＥ）は特許文献３６の範囲が適用できるが、特に制限されない。

[0076] （ゲル流動化剤）

本発明に係る製造方法において、好ましくは、ゲル粉砕工程で、含水ゲル又はその粉砕物である粒子状含水ゲルに、ゲル流動化剤が添加される。ゲル流動化剤の添加は、後述する乾燥工程及び表面架橋時の加熱処理工程において、粒子状含水ゲルを処理する場合に特に有効である。

[0077] 具体的には、工業的な効率の観点から、直径１ｍｍ以下の粒子状含水ゲルを扱う時に添加することが好ましい。特に本発明の乾燥工程以前に添加することにより、適度に凝集した吸水剤粒子が得られる。

[0078] ゲル流動化剤の添加量は、含水ゲル又は粒子状含水ゲルの含水率やゲル流動化剤の種類に応じて適宜設定される。その添加量は、含水ゲルの固形分に対して、好ましくは０．００１質量％～０．５質量％、より好ましくは０．０１質量％～０．３質量％、更に好ましくは０．０２質量％～０．２質量％である。

[0079] このゲル流動化剤の例として、例えば、特許文献２２～２４、２６、２８に例示されたアニオン性、カチオン性、ノニオン性、両性の界面活性剤、及びこれらの低分子型又は高分子型の界面活性剤、高分子滑剤等が挙げられる。

[0080] （界面活性剤）

具体的には、ゲル流動化剤に用いられる界面活性剤として、（１）ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピルアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルキルグルコシド、Ｎ－アルキルグルコンアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル、及びポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルのリン酸エステルなどのノニオン性界面活性剤、（２）カプリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ミリスチルジメチルアミノ酢酸ベタイン、ステアリルジメチルアミノ酢酸ベタイン等のアルキルジメチルアミノ酢酸ベタイン；ラウリン酸アミドプロピルベタイン、ヤシ油脂肪酸アミドプロピルベタイン、パーム核油脂肪酸アミドプロピルベタイン等のアルキルアミドプロピルベタイン、ラウリルヒドロキシスルホベタイン等のアルキルヒドロキシスルホベタイン、２－アルキル－Ｎ－カルボキシメチル－Ｎ－ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン等のアルキルカルボキシメチルヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインなどの両性界面活性剤、（３）ラウリルアミノジ酢酸モノナトリウム、ラウリルアミノジ酢酸カリウム、ミリスチル

アミノジ酢酸ナトリウム等のアルキルアミノジ酢酸モノアルカリ金属などのアニオン性界面活性剤、（４）長鎖アルキルジメチルアミノエチル４級塩などのカチオン性界面活性剤等が挙げられる。これらのうち、２種以上を併用してもよい。

[0081] （高分子滑剤）

本発明に係る製造方法において、本発明の目的が達成される範囲内で、以下に例示する高分子滑剤を、上記単量体水溶液や含水ゲルに添加することができる。

[0082] 上記高分子滑剤として、具体的には、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン・ジエン三元共重合体（ＥＰＤＭ）、無水マレイン酸変性ポリブタジエン、無水マレイン酸・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・ブタジエン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、酸化型エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ポリエチレングリコールのようなポリアルキレンオキサイド等が挙げられる。これらの分子量（重量平均分子量）は、好ましくは２００～２００万、より好ましくは４００～１００万の範囲で適宜選択される。

[0083] これらのうち、２種以上を併用してもよい。

[0084] また、ゲル流動化剤として、これらの高分子滑剤と上記界面活性剤とを併用してもよい。

[0085] 界面活性剤と高分子滑剤とを併用する場合、その合計添加量は、重合形態、単量体水溶液の組成及び含水ゲルの含水率に応じて適宜設定される。単量体水溶液に添加する場合には単量体成分に対する濃度として、含水ゲルに添加する場合にはその固形分率に対して、両方に添加する場合には上記の合計として設定される。

[0086] 界面活性剤及び高分子滑剤の合計添加量は、好ましくは１．０質量％以下、より好ましくは０．５質量％以下であり、好ましくは０．０５質量％以上、特に好ましくは０．１質量％以上である。

[0087] （表面張力）

ゲル流動化剤の種類と添加量とは目的とする粒子状含水ゲルの流動性などを考慮して選択される。得られる吸水性樹脂の吸収性物品（おむつ）での実使用における戻り量等から、最終製品の吸水性樹脂の表面張力が過度に低下しない種類や量のゲル流動化剤が好ましい。例えば、吸水性樹脂の表面張力（生理食塩水中に吸水性樹脂を分散させた分散液の表面張力）が、好ましくは５５ｍＮ／ｍ以上、より好ましくは６０ｍＮ／ｍ以上、更に好ましくは６５ｍＮ／ｍ以上となるように、ゲル流動化剤の種類及び量が選択される。この表面張力はＷＯ２０１５／１２９９１７に記載の方法で測定される。表面張力をかかる範囲内にできるゲル流動化剤としては、特許文献２８のベタイン系界面活性剤が例示される。

[0088] 〔２－４〕乾燥工程

本工程は、粒子状含水ゲル（好ましくはゲル流動化剤を含む）を所望する固形分率まで乾燥させることで粒状乾燥物を得る工程、好ましくは乾燥させるとともに、造粒して、粒状乾燥造粒物を得る工程である。なお、本工程に供される粒子状含水ゲルは、前述した水溶液重合により得た含水ゲルを粉砕して得られるものに限定されず、例えば、逆相懸濁重合により得られてもよい。また、「粒状乾燥造粒物」とは、複数の吸水性樹脂粒子同士が、物理的又は化学的に付着することで形成された粒子状の乾燥物を意味し、乾燥前後の平均粒子径の向上や電子顕微鏡写真等から確認することができる。例えば、本発明に係る製造方法の乾燥工程で得られる粒状乾燥造粒物の電子顕微鏡写真の一例が、図１１に示されている。以下、粒状乾燥造粒物を「造粒物」と称する場合がある。当該「固形分率」とは、乾燥減量（試料１ｇを１８０℃で３時間乾燥した際の質量変化）から算出される値を意味する。

[0089] 本発明において、この乾燥工程を経た粒状乾燥物の固形分率は、好ましく

は８０質量％以上、より好ましくは８５質量％～９９．８質量％、更に好ましくは９０質量％～９９．７質量％、更により好ましくは９２質量％～９９．５質量％、特に好ましくは９６質量％～９９．５質量％、極めて好ましくは９８～９９．５重量％の順である。乾燥後の固形分率が過度に高いと長時間の乾燥が必要であるだけでなく、乾燥後の物性劣化や着色が生じる恐れある。また乾燥後の固形分率が低い場合、例えば、整粒工程での生産性低下や、吸水倍率（ＣＲＣ）の低下が生じる場合がある。また、乾燥工程後に後述の表面架橋工程を実施する場合、上記固形分率まで乾燥することで、より物性が向上するので好ましい。なお、粒状乾燥物の含水率（＝１００－固形分率）は上記固形分率から求められる。

[0090] （乾燥装置）

本発明に係る製造方法では、従来多用された静置乾燥機（特に非特許文献１および特許文献１７～２２などに記載の通気バンド式乾燥機）に代えて、乾燥工程における乾燥装置として、加熱装置が用いられる。この加熱装置は、その内部に粒子状含水ゲルを収容して回転する回転容器と、この回転容器の内部に位置して、その軸方向に延在し、かつこの回転容器とともに回転する複数の加熱管とを備えている。本願明細書において、この構成を有する加熱装置を、「回転型加熱装置」又は「加熱管付き回転型加熱装置」と称する場合がある。より好ましくは、この加熱装置は、その回転容器の外周面に、更に他の加熱手段を備えている。この加熱装置では、回転容器に収容された粒子状含水ゲルが、この容器の回転によって攪拌され、複数の加熱管との接触又は加熱管からの熱伝導によって、加熱される。複数の加熱管の輻射熱等により回転容器内面も加熱されるが、必要に応じて、粒子状含水ゲルは、回転容器の外周面に位置する加熱手段により、さらに加熱される。この加熱装置では、必要により撹拌翼等他の攪拌手段も併用されるが、主として、粒子状含水ゲルを収容する回転容器の回転及びこの回転容器とともに回転する複数の加熱管の作用によって、粒子状含水ゲルが容器内で流動するため、被乾燥物である粒子状含水ゲルに対する機械的及び熱的ダメージが少ない。これ

により、乾燥工程における微粉発生及び物性劣化が抑制される。さらに、この加熱装置では、加熱管からの間接伝熱により乾燥されるため、熱風による乾燥（通気バンド式乾燥機や通気加熱式ロータリーキルン）のような乾燥物の飛散もなく、大量の廃ガス処理も要しないという利点がある。また、この加熱装置では、主として回転容器の回転により被乾燥物が流動するため、撹拌翼等で撹拌する連続攪拌乾燥機のように、粘着性を有する粒子状含水ゲルの撹拌に大きなエネルギーを要することもなく、乾燥後の吸水性樹脂の物性低下（例；吸水速度の低下、可溶成分の増加）、微粉発生、乾燥時の凝集等が回避されるという利点もある。

[0091] 本発明に係る製造方法に用いられる加熱装置として、例えば水蒸気管付き回転型乾燥機が挙げられる。具体例としては、スチームチューブドライヤー（株式会社栗本鐵工所製）、スチームチューブドライヤー（宇部興産機械株式会社製）、スチームチューブドライヤー（月島機械株式会社製）、スチームチューブドライヤー（三井造船株式会社製）等挙げられる。

[0092] 本発明の目的が阻害されない限り、加熱装置が、被乾燥物を流動させる他の流動手段（例えば、回転容器内面の掻揚げ板）及び／又は他の加熱手段を備えてもよい。この他の加熱手段としては、乾燥効率及び吸水性樹脂への熱的ダメージ低減の観点から、対流伝熱による直接伝熱及び／又は熱媒で加熱された加熱装置の加熱面（粒子状含水ゲルとの接触面、熱源部分）からの熱伝導による間接伝熱による加熱手段が好ましい。より好ましい加熱手段は、直接伝熱では通気加熱式、間接伝熱では外壁加熱式である。

[0093] 本発明の目的が達成される限り、乾燥工程に使用されうる回転型加熱装置の数は、１基のみでもよく、２基以上の複数でもよい。仕様の異なる複数の回転型加熱装置を組み合わせて用いてもよい。また、回転型加熱装置と、回転型加熱装置に分類されない他の乾燥装置とを組み合わせて用いてもよい。少なくとも１基の回転型加熱装置を含んでいるのが好ましく、この場合、組み合わせる乾燥装置の種類及び数は、限定されない。

[0094] 本発明に係る製造方法に用いる乾燥装置（即ち、回転型加熱装置）に分類さ

れない他の乾燥装置として、例えば、一軸又は二軸のディスク型乾燥機、一軸又は二軸のパドル型乾燥機、ロータリードライヤー、ロータリーキルンが例示される。具体的には、連続攪拌乾燥機としてソリッドエアー（ホソカワミクロン株式会社製）、ＣＤドライヤー（株式会社栗本鐵工所製）、パドルドライヤー（株式会社奈良機械製作所製）、ロータリーキルン（株式会社栗本鐵工所製）、ロータリードライヤー（株式会社大川原製作所製）等を使用することができる。

[0095] なお、複数の加熱装置を使用する場合、得られる粒状乾燥物の固形分率又は残存溶媒量を指標にして、切替のタイミングを決定することができる。例えば、該固形分率を指標とする場合、第１段目の加熱装置で固形分約７０質量％まで乾燥し、その後、第２段目の加熱装置に切り替えて所望する固形分率まで乾燥する形態、更に第２段目の加熱装置で固形分約８５質量％まで乾燥し、その後、第３段目の加熱装置に切り替えて所望する固形分率まで乾燥する形態等が挙げられる。また、逆相懸濁重合（液相液滴重合を含む）で得られる粒子状含水ゲルを乾燥する際に、残存有機溶媒量を切替のタイミングの指標とする場合、第１段目の加熱装置で好ましくは、乾燥重量換算で１００００ｐｐｍ、より好ましくは５０００ｐｐｍまで残存有機溶媒を低減させた段階で、第２段目の加熱装置に切り替えて所望する残存溶媒量まで乾燥する形態等が挙げられる。回転型加熱装置と他の乾燥装置とを組み合わせる場合、固形分が少ない又は残存溶媒量の多い段階で、回転型加熱装置を使用する形態が好ましい。

[0096] 本発明に係る製造方法において、乾燥効率の観点から、回転型加熱装置のフルード数（Ｆｒ＝ω^2＊ｒ／ｇ）は装置サイズや乾燥処理量（時間あたりの乾燥量）によって適宜設定されるが、好ましくは０．００１～１、より好ましくは０．００５～０．５、さらに好ましくは０．０１～０．３、特に好ましくは０．０２～０．２の範囲である。フルード数Ｆｒとは、回転容器中で攪拌される被乾燥物に作用する遠心加速度ω^2＊ｒの、重力加速度ｇに対する比である。（ωは回転体の角速度：rad/sec、ｒは回転体の代表半径：ｍである

）。

[0097] また、回転容器の回転数は、装置サイズや乾燥処理量（時間あたりの乾燥量）によって適宜設定されるが、好ましくは１ｒｐｍ～２５０ｒｐｍ、より好ましくは１ｒｐｍ～１００ｒｐｍ、更に好ましくは２ｒｐｍ～５０ｒｐｍである。また、最大周速としては特に限定されないが、好ましくは０．０５ｍ／ｓ～１０ｍ／ｓ、より好ましくは０．１ｍ／ｓ～８ｍ／ｓ、更に好ましくは０．１５ｍ／ｓ～５ｍ／ｓである。

[0098] 上記加熱装置は、装置内を加圧、常圧、又は減圧状態とする機能を備えることもできる。加圧状態とする場合、例えば、加熱装置に導入するキャリアーガスを増量することで調整される。好ましくは、大気圧に対する加圧度は、０超～０．０１ｋＰａの微加圧である。また、減圧状態とする場合、例えば、加熱装置からの排出ガス（乾燥で発生する水蒸気および導入するキャリアーガス）の吸引量の変更により調整される。大気圧に対する減圧度は、好ましくは０ｋＰａ超５ｋＰａ以下、より好ましくは０ｋＰａ超～２ｋＰａ、更に好ましくは０．０１ｋＰａ～０．５ｋＰａの微減圧である。上記減圧度を上記範囲内とすることで、過度に加熱装置内部の熱量を奪うことなく、乾燥で発生する水蒸気を効率的に除去できるため、乾燥効率が向上する。また、乾燥工程における粒子状含水ゲルの凝集や塊状化が低減される。なお、「大気圧に対する加圧度」及び「大気圧に対する減圧度」とは、大気圧との差圧を意味し、大気圧との差の絶対値として表記する。例えば、大気圧が標準大気圧（１０１．３ｋＰａ）で大気圧に対する減圧度が１０ｋＰａの場合、実際の気圧は９１．３ｋＰａである。

[0099] 上記加熱装置は、装置内部に、ガスを導入する機能（好ましくはガスを導入及び排出する手段）を備えることもできる。ガスを導入及び排出する手段として、ガスの導入口及び排出口が挙げられる。ガス導入口及び排出口の設置位置は問わないが、好ましくは、加熱装置の被乾燥物の入口側と出口側に設置され、必要によりガス導入機構やガス排出機構を備えてもよい。該ガスとしては、特に限定されないが、例えば、空気、ドライエアー、窒素、水蒸

気及びこれらの混合気体等が挙げられる。ガスはキャリアーガスとして作用し、乾燥時に発生した水蒸気を装置外に排出することで乾燥を促進する。さらに、加熱したガスを使用する場合、ガスは熱媒としても作用し、さらに乾燥が促進する。好ましくは、窒素、水蒸気、及びこれらと空気との混合気体等が用いられる。水蒸気を含む混合気体（以下、高湿混合気体とも称される）を用いる場合、該装置内が低酸素状態となり、乾燥時の酸化や劣化が抑制される。その結果として、吸水性樹脂の性能向上と低着色を達成することができる。更に、乾燥中の粒子状含水ゲルの凝集・塊状化を抑制することが可能となるため、好ましい。

[0100] 該ガスの導入量としては、吸水性樹脂（含水ゲルの固形分換算）の単位時間当たりの処理量（ｋｇ／ｈｒ）に対して、通常、０．０５Ｎｍ^3／ｋｇ～２０Ｎｍ^3／ｋｇとされるが、好ましくは０．１Ｎｍ^3／ｋｇ～１０Ｎｍ^3／ｋｇ、より好ましくは０．１Ｎｍ^3／ｋｇ～５Ｎｍ^3／ｋｇ、更に好ましくは０．２Ｎｍ^3／ｋｇ～２．５Ｎｍ^3／ｋｇ、特に好ましくは０．２Ｎｍ^3／ｋｇ～１Ｎｍ^3／ｋｇである。

[0101] 本発明においては、上記ガスを一箇所又は複数箇所から加熱装置に導入することで、この加熱装置の内部の雰囲気露点を調整することができる。換言すれば、該露点は、加熱装置に投入される粒子状含水ゲルの含水率に応じて適宜調整することができる。該露点は、この加熱装置からの排気時に測定され、好ましくは６０℃以上、より好ましくは６５℃以上、更に好ましくは７０℃以上である。上限は特に限定されないが、好ましくは１００℃以下である。該露点を上記範囲とすることで、乾燥状態が改善され、残存モノマーが低減される等、得られる吸水性樹脂の性能が向上する。

[0102] また、加熱装置におけるガスの移動方向は、被乾燥物である粒子状含水ゲルの移動方向に対して、並流であっても向流であってもよく、これらが混ざったものでもよい。

[0103] また、加熱装置における乾燥温度は、用いられる熱媒の温度によって調整される。例えば、これら加熱装置内部（粒子状含水ゲルの収容部）に前述のガ

ス(熱風）が導入される場合、このガスが直接伝熱の熱媒として作用する。直接伝熱の乾燥効率の観点から、好ましくはこの熱媒（ガス）の温度は１００℃以上（熱媒が水蒸気なら０．１０１３ＭＰａ以上）、より好ましくは１２０℃以上、更に好ましくは１５０℃以上である。

[0104] また、加熱装置の加熱管や、加熱装置の外面に設置されたジャケット等に前述の加熱されたガス（熱風）が導入される場合、このガスが間接伝熱の熱媒として作用する。間接伝熱の乾燥効率の観点から、好ましくはこの熱媒（ガス）の温度は１５０℃以上（熱媒が水蒸気なら飽和圧力で約０．４９ＭＰａ以上）、より好ましくは１６０℃以上（同、約０．６２ＭＰａ以上）、更に好ましくは１７０℃以上（同、約０．７９ＭＰａ以上）、特に好ましくは１８０℃以上（同、１．０ＭＰａ以上）である。熱媒温度が直接伝熱で１００℃以下、間接伝熱で１６０℃未満、特に１５０℃未満の場合、粒子状含水ゲルの付着や凝集が起こりやすいことが見出された。なお、間接伝熱ではガス以外の熱媒としてオイルなどの液状の熱媒を使用してもよいが、好ましくは水蒸気である。

[0105] また、該乾燥温度は、吸水性樹脂の劣化や着色、及び、吸水剤の性能の観点から、直接伝熱及び間接伝熱ともに、好ましくは３００℃以下（熱媒が水蒸気では約８．６ＭＰａ）、より好ましくは２８０℃以下（同・約６．４ＭＰａ）、更に好ましくは２５０℃以下（同・約４．０ＭＰａ）である。当該温度は一定温度でもよいし、乾燥途中で適宜変更してもよい。乾燥時間は、好ましくは１０分間～１２０分間、より好ましくは２０分間～９０分間、更に好ましくは２０分間～６０分間である。この加熱装置での充填率（加熱装置の内容量（m^3）に対する被乾燥物の充填容積（m^3））は適宜選択されるが、乾燥効率の観点から、好ましくは５～９５％、より好ましくは６～５０％、さらに好ましくは１０～４０％の範囲で適宜選択される。

[0106] 図１及び２には、加熱管付き回転型加熱装置２の一例が示されている。以下、図１及び図２を用いて、この加熱装置２の基本構成及び使用方法を説明する。

[0107] 図示される通り、この加熱装置２は、主部４、投入部６及び取り出し部８を有している。主部４は、回転容器１０、多数の加熱管１２、第一歯車１４、第二歯車１６及びパッキン１８を有している。回転容器１０は、概して円筒状である。図１における左右方向は、この回転容器１０の軸方向である。回転容器１０の内壁には、軸方向に間隔を空けて、複数の障壁１１が設けられている。それぞれの障壁１１は、回転容器１０の内周面に沿って延在している。

[0108] この回転容器１０の中に、多数の加熱管１２が収容されている。それぞれの加熱管１２は、回転容器１０の軸方向に延在して、回転容器１０の両端を貫通している。後述する通り、多数の加熱管１２は、軸方向において、いずれも回転容器１０の内周面とは接触していない。

[0109] 図２では、説明の便宜上、一部の加熱管１２のみが図示されている。第一歯車１４は、回転容器１０の外周面に固定されている。第二歯車１６は、第一歯車１４と噛み合っている。図２では、説明の便宜上、第一歯車１４及び第二歯車１６の図示が省略されている。パッキン１８は、回転容器１０と投入部６との間に位置している。

[0110] 投入部６は、主筒２０、ホッパー２２及びパイプ２６を有している。図２に示されるように、主筒２０は、回転容器１０の内部で開口している。主筒２０の内部は、インナースペース２８と称される。ホッパー２２は、上から下に向かって徐々に内寸が小さくなる形状を有している。このホッパー２２の下端は、主筒２０に固定されている。図示されていないが、ホッパー２２は、インナースペース２８と連通している。図１及び２を併せて参照すれば明らかな通り、パイプ２６の一端３２は主筒２０から露出しており、他端３４は回転容器１０の内部にまで至っている。この他端３４においてパイプ２６は、ノズル３６を有している。このパイプ２６の中間部分３８は、インナースペース２８に収容されている。

[0111] 取り出し部８は、取り出し口４０、スチーム入口４４及びドレーン４６を有している。スチーム入口４４は、多数の加熱管１２と連通している。ドレ

ーン４６も、多数の加熱管１２と連通している。

[0112] 図３は、図１の加熱装置２のIII－III線に沿った断面図である。図示される通り、この実施形態の加熱装置２は、１８本の加熱管１２を有している。これらの加熱管１２は、回転容器１０の回転軸を中心とする同心円上に、間隔を空けて配置されている。回転容器１０の内径（半径）をＲとし、軸方向長さＬとすると、この回転容器１０の内面積は２πｒＬである。一方、加熱管１２の外径（半径）をｒとし、軸方向長さｌとすると、１８本の加熱管１２の外周面の総面積は、３６πｒｌである。加熱管１２の外径ｒは、回転容器１０の内径Ｒに対して十分に小さく、加熱管１２の軸方向長さｌと回転容器１０の軸方向長さＬとは通常近似している。従って、１８本の加熱管１２が有する伝熱面積は、回転容器１０の内面積よりも大きい。この加熱装置２では、１８本の加熱管１２が、回転容器１０の内面積よりも広い伝熱面を有することにより、効率的な乾燥が可能となる。

[0113] この加熱装置２によって乾燥工程が実施されるには、スチーム入口４４から加熱管１２に向かってスチームが導入される。このスチームにより、回転容器１０の中の温度が高まる。スチームの一部は、熱交換によって冷却される。冷却されたスチームは、水となり、ドレーン４６から排出される。水となり排出されたスチームを補うように、スチーム入口４４から連続的にスチームが導入されることにより、回転容器１０内部の温度が制御される。

[0114] 回転容器１０の中には、ガスが導入される。ガスは、回転容器１０の中に充満する。過剰なガスは回転容器１０から排出される。

[0115] 第二歯車１６が、図示されない駆動手段（例えばモーター）により回転させられる。第二歯車１６の回転により第一歯車１４が回転し、さらに回転容器１０が回転する。回転容器１０と共に、多数の加熱管１２も回転する。パッキン１８によって回転容器１０と縁切りがされているので、回転容器１０が回転しても投入部６は回転しない。同様に、回転容器１０が回転しても取り出し部８は回転しない。

[0116] 回転容器１０の中の雰囲気温度が所定温度に達した後、ホッパー２２に、

粒子状含水ゲルが投入される。この粒子状含水ゲルは、インナースペース２８を、図２において矢印Ａで示される方向へ進む。粒子状含水ゲルは、回転容器１０内に導入される。粒子状含水ゲルは、回転容器１０の回転及び回転容器１０とともに回転する複数の加熱管１２の作用によって撹拌される。さらに粒子状含水ゲルは、加熱管１２を通るスチームとの熱交換によって加熱される。

[0117] 図示されないが、この加熱装置２は、その一端から他端に向かって、軸方向に傾斜が設けられている。この加熱装置２では、投入部６から取り出し部８に向かって、下向きの傾斜が設けられている。この傾斜と、回転容器１０の回転とによって、粒子状含水ゲルは、回転容器１０の中で、図２の右方向、即ち、投入部６から取り出し部８に向かって徐々に進む。

[0118] 粒子状含水ゲルは、取り出し部８に向かって進みながら、多数の加熱管１２を通るスチームとの熱交換によってさらに加熱される。加熱装置２による加熱及び撹拌によって、粒子状含水ゲルが所定の含水率に調整され、粒状乾燥物が得られる。または、複数の粒子状含水ゲル又は粒状乾燥物が凝集して、造粒物が得られる。

[0119] この回転容器１０の中を取り出し部８に向かって進む粒子状含水ゲルの進行方向には、障壁１１が存在する。障壁１１は、含水率が高い粒子状含水ゲルの進行を阻害する。加熱により含水率が低下した粒子状含水ゲルは、障壁１１を超えて進行する。この障壁１１により、回転容器１０の中で、含水率が異なる粒子状含水ゲルの混在が回避され、ピストンフロー性が向上する。これにより、所定の含水率に調整された高品質の粒状乾燥物が得られる。この粒状乾燥物は、取り出し口４０から取り出される。

[0120] 前述したとおり、多数の加熱管１２は、軸方向において、いずれも回転容器１０の内周面とは接触していない。図３に示すように、加熱管１２は回転容器１０の内周面とは非接触であり、回転容器１０の中心（回転軸）から見て、回転容器１０の内周面近傍（好ましくは回転容器１０の半径の５０～９９％、好ましくは、６０～９５％外側の位置）に設置される。これら複数の加

熱管１２と粒子状含水ゲルとは効率的に接触する。粒子状含水ゲルは、回転容器１０の回転に加え回転容器１０の回転と同期する加熱管１２の回転によっても撹拌され、同時に加熱管１２からの間接伝熱によって加熱されることにより、粒子状含水ゲルの乾燥が進行する。回転容器１０は他の加熱機構を有してもよいが、加熱管１２からの輻射熱や乾燥される粒子状含水ゲルからの伝熱、又は加熱されたガスを導入する場合はこのガスによっても、回転容器１０の内面が熱される。

[0121] 本発明に係る乾燥装置では、加熱管１２に、好ましくは前述した温度の熱媒（好ましくは１５０℃以上）が導入されるが、乾燥時の付着低減から、より好ましくは、回転容器１０の内表面（円筒状容器では円筒部分であり、回転容器１０の軸方向内面）及びその近傍部分も、加熱管１２からの輻射熱や、場合により加熱されたガスによって所定温度に加熱される。好ましくは、回転容器１０の内表面の温度は、１５０℃以上、より好ましくは１６０℃以上、更に好ましくは１７０℃以上、特に好ましくは１８０℃以上である。回転容器１０の内表面の温度の上限は、通常は加熱管１２の温度である。なお、回転容器１０の内表面の温度は、例えば回転型加熱装置２に材料温度測定用として設置された１以上の接触温度計で測定される。好ましくは、この接触温度計は、回転容器１０の内表面ないし加熱管１２の近傍であって、加熱管１２及び回転容器１０には直接接触しない位置に設置される。これにより、粒子状含水ゲルの投入前の回転容器１０の内表面（ないしその近傍）の温度や、粒子状含水ゲルの投入後の材料温度を適宜測定することができる。

[0122] さらに、回転容器１０にガスを導入する場合でも、回転容器１０の内表面は、主として加熱管１２からの輻射熱によって前述した温度まで加熱される。この観点から、このガスの温度は、好ましくは１００℃以上、より好ましくは１２０℃以上である。好ましくはガスの温度よりも、回転容器１０の内表面の温度が、＋１０℃以上が高いことが好ましく、さらに好ましくは＋２０℃以上、特に好ましくは＋３０℃以上高いことが好ましい。

[0123] さらには、粒子状含水ゲルが回転容器１０に投入される前に、回転容器１

０の内表面の温度が、上記温度範囲（好ましくは１５０℃以上）に加熱されていることが好ましい。これにより、回転容器１０の内表面及び加熱管１２への粒子状含水ゲルの付着が低減され、加熱管１２への付着に伴う乾燥効率の低下も回避されるため好ましい。すなわち本発明に係る乾燥方法では、粒子状含水ゲル状の投入前、乾燥開始時に、回転容器１０の内表面が前記所定温度以上に加熱されていることが好ましい。より好ましくは、加熱管１２及び回転容器１０の内表面が、前述した温度以上に加熱されていることが好ましい。かかる現象は、粒子状含水ゲル（特に含水率の高い粒子状含水ゲル）の攪拌乾燥時に見られ、粒子状含水ゲルの乾燥時、特に乾燥開始時（Start-up）には、回転容器１０の内表面の温度に留意が必要である。一方、乾燥後の吸水性樹脂粉末やその他の材料（無機粉末や有機粉末）では、被乾燥物を投入する前に回転容器１０の内表面を加熱することなく、連続乾燥が可能である。例えば、乾燥後の吸水性樹脂を追加乾燥する場合等では、材料投入前に、回転容器１０の内表面の温度に特に留意する必要はない。

[0124] この加熱装置２において、好ましくは、パイプ２６のノズル３６から、粒子状含水ゲルに添加剤４８が添加される。添加された添加剤４８と粒子状含水ゲルとは、回転容器１０の回転によって、攪拌される。

[0125] この加熱装置２は、加熱及び／又は攪拌中の粒子状含水ゲルに対して、少なくとも１回、添加剤４８が添加されるように構成されている。加熱装置２が、加熱及び／又は攪拌中の添加剤含有粒子状含水ゲルに対して、少なくとも１回、添加剤４８が添加されるように構成されてもよい。

[0126] 添加剤４８が、パイプ２６のノズル３６から、連続的に添加されるように構成されてもよく、断続的に複数回添加されるように構成されてもよい。加熱装置２が、長さの異なる複数のパイプ２６を有してもよい。複数のパイプ２６により、回転容器１０の軸方向における位置が異なる複数の箇所で、粒子状含水ゲルに添加剤４８が添加されうる。

[0127] 本発明の目的が達成される限り、粒子状含水ゲルに添加剤４８を添加する添加手段は特に限定されない。例えば、１又は２以上のオリフィス又はノズ

ル等の既知の添加手段が用いられうる。具体的には、ニードル等の円筒ノズル；プレートに多数の孔を設けたオリフィスプレート；渦巻き噴射弁、ファインスプレーノズル、衝突型噴射弁等の１流体スプレー；２流体スプレー；３流体以上の多流体スプレー；回転ホイール等の遠心アトマイザー等の噴霧装置が挙げられる。また、上記添加手段は冷却機構を有しても良い。添加剤４８の熱安定性が悪い場合、冷却機構により添加剤の変質が抑制されるため、安定した添加が達成される。

[0128] 本発明に係る製造方法において、加熱装置２が備える障壁１１（別称；仕切り板）の数、配置及び形状や開口部の数は特に限定されず、加熱装置２に供される粒子状含水ゲル及び得られる粒状乾燥物の物性に応じて、ドーナツ状、半ドーナツ状、１／３～１／１０ドーナツ状、半円状（１／２円状）、１／３～１／１０円状、三日月状等から適宜選択される。代表的にはドーナツ状の障壁１１が使用できるが特に限定されない。また障壁１１の開口部の数は１個以上あればよく、複数の開口部を有する場合、そのサイズは同じでもよく異なってもよい。好ましい開口率は後述する。障壁１１は回転容器１０の断面に対して垂直に設置してもよく、傾斜を持たせてもよい。

[0129] 代表的な障壁１１の形状が図５及び６に示されている。図５の障壁１１ａ及び図６の障壁１１ｂは、円筒状の回転容器１０の軸方向に直交するように設置され、略中央部が開口しているドーナツ状の仕切り板である。

[0130] 障壁１１の形状に関わらず、障壁１１の開口率（回転容器１０の軸方向に垂直な断面積に対する障壁１１の開口割合）は適宜決定されるが、通常、１～９０％、好ましくは２～５０％、より好ましくは５～４５％、さらに好ましくは１０～４０％である。開口率が前述の範囲より大きい場合、障壁１１による効果が低く、また小さい場合、排出不良を起こす恐れがある。ここで、図５の障壁１１ａの開口率は２０％であり、図６の障壁１１ｂの開口率は５０％である。

[0131] 乾燥効率及びピストンフロー性の観点から、障壁１１の数（ｎ）は、少なくとも１であり、好ましくは２以上であり、特に好ましくは３以上である。障

壁１１の数の上限は加熱装置２のサイズにもよるが、好ましくは２０以下、より好ましくは１０以下である。

[0132] 回転容器１０に設置される障壁１１は、固定式でもよく、可変式（移動式）でもよいが、障壁１１の設置位置は目的とする乾燥曲線（乾燥時間に対する温度又は固形分率）によって適宜決定される。例えば、粒子状含水ゲルの固形分率が低い場所に設置する障壁１１の効果は小さいため、通常、粒子状含水ゲルの固形分率が５０質量％以上、好ましくは６０質量％以上、より好ましくは７０質量％以上、さらに好ましくは８０～９５質量％となる場所に１つ以上の障壁１１を設置する。例えば、少なくとも１つの障壁１１の設置により、回転容器１０の内部では、粒子状含水ゲルの進行方向に沿って、含水率の高いゲル領域と含水率の低い乾燥領域とに区分され、必要な場合には、障壁１１の数の増加により、その中間領域にさらに区分される。また、回転容器１０の内部で、被乾燥物の温度に応じて、余熱区間、定率乾燥区間（恒率乾燥区間とも称する）、減率乾燥区間と、に区分され、必要な場合、障壁１１の数の増加により、その中間区間にさらに区分することができる。これにより、より効率的な乾燥が実施でき、さらには必要により実施される乾燥と同時の表面架橋も効率的に実施できる。

[0133] （加熱）

本発明に係る製造方法において、加熱装置２が備える加熱管１２の配置は特に限定されず、吸水剤の製造量等に応じて適宜設定される。図３に示されるように、複数の加熱管１２が、回転容器１０の回転軸を中心とする円周上に、間隔を空けて配置されてもよく、図４に示されるように、回転容器１０の回転軸を中心とする２以上（多重）の同心円上に、間隔を空けて配置されてもよい。また、複数の加熱管１２が、回転容器１０の回転軸から径方向外側に向かって、放射状に間隔を空けて配置されてもよい。複数の加熱管１２を円周沿って多重に配置する場合、その数は目的に応じて選択されるが、好ましくは２～１０重、より好ましくは２～８重、さらに好ましくは２～５重に設置される。多重に配置することで、より広い伝熱面を有することとなり、

粒子状含水ゲルのより効率的な乾燥が可能となる。

[0134] 本発明に係る製造方法において、加熱装置２が備える加熱管１２の数やその半径（直径）も特に限定されない。乾燥効率の観点から、加熱管１２の数は、加熱装置２のサイズや処理量により適宜決定されるが、好ましくは５本以上であり、より好ましくは１０本以上であり、特に好ましくは１５本以上、よりさらに好ましくは２０本以上、特に好ましくは１００本以上である。加熱管１２の数の上限は特に限定されないが、例えば２０００本以下、さらには１０００本以下が適宜選択される。多数の加熱管１２により、間接加熱で材料接触する加熱面の面積が増大するため好ましい。

[0135] 本発明に係る製造方法では、上記熱媒から被乾燥物への伝熱を効率よく行うために、その内容積に対する伝熱面積が大きい加熱装置の使用が好ましい。該「内容積に対する伝熱面積」とは、（伝熱面積／有効容積）で定義される比（単位；m^{-1}）を意味する。該比が大きい値ほど伝熱効率が向上する。その結果、被乾燥物の昇温速度が速くなるため、乾燥時間が短くなり、生産性が向上する。なお、該比は、使用する加熱装置の仕様、形態、被乾燥物の形状等によって、適宜設定されるが、好ましくは１０m^{-1}以上、より好ましくは１２m^{-1}、さらに好ましくは１５m^{-1}以上である。なお、有効容積とは、上記被乾燥物が収容される乾燥室（即ち、回転容器１０）の容積であり、伝熱面積とは、上記乾燥室に収容された内容物に熱量を付加できる加熱面の面積を意味する。例えば、加熱管付き回転型加熱装置２の場合、複数の加熱管１２の外表面の面積及び回転容器１０の内表面の面積の和が、伝熱面先とされる。

[0136] 本発明の目的が達成される限り、特に限定されないが、乾燥効率の観点から、複数の加熱管１２には、熱媒が水蒸気である場合、好ましくは上記圧力範囲の水蒸気（好ましくは１５０℃以上（約０．４９ＭＰａ以上）が通気される。ここで、通気される水蒸気の蒸気圧はすべての加熱管１２で同じでもよく、異なってもよいが、通常、同じである。異なる場合はそれらの平均値（例えば平均値の蒸気圧）で規定される。

[0137] 加熱装置２において、回転容器１０の内面は、加熱管１２からの輻射熱や被乾燥物からの伝熱によって加熱されるが、粒子状含水ゲルの付着防止や凝集防止などの観点から、好ましくは、加熱装置２は、回転容器１０の外周面にも、更に加熱手段ないし保温手段、より好ましくは加熱手段を備える。この保温手段としては、例えば、回転容器１０の外周面の一部または全面（好ましくは回転容器１０の外周面の５０％以上、より好ましくは８０％以上、特に好ましくは全面）を、断熱材で被覆する方法が挙げられる。また、加熱手段としては、電気トレス、スチームトレス、熱媒で加熱されたジャケット等が例示される。本発明に係る乾燥方法では、含水ゲルの付着低減の観点から、粒子状含水ゲルの乾燥時（特に乾燥開始時、Start-up）に、加熱管１２の温度のみならず、回転容器１０の内表面の温度制御も重要である。回転容器１０の外表面に備える加熱手段又は保温手段有は、この回転容器１０の内表面の温度制御に有効である。

[0138] （生産量）

本発明に係る製造方法では、乾燥工程に図１－２に示される基本構成を備えた加熱装置を用いることにより、粒子状含水ゲル状架橋重合体の固形分換算による単位時間当たりの処理量（ｋｇ／ｈｒ）が７ｋｇ／ｈｒ以上、好ましくは５０Ｋｇ／ｈｒ以上、より好ましくは１００Ｋｇ／ｈｒ以上、特に好ましくは５００Ｋｇ／ｈｒの連続乾燥が可能となる。連続乾燥時間は好ましくは１２時間以上、さらには２４時間以上、特に２４０時間以上、１２００時間以上の連続乾燥である。

[0139] （添加剤）

粒子状含水ゲルに添加される添加剤４８の例としては、前述されたゲル流動化剤及び高分子滑剤の他に、後述される表面架橋剤が挙げられる。本発明の効果が阻害されない限り、粒子状含水ゲルに他の添加剤４８を添加してもよい。表面架橋剤の乾燥前さらには乾燥途中の添加によって乾燥時の付着も低減でき、さらに一般的な乾燥後の表面架橋効果（例えば加圧下吸水倍率の向上）も示すため、乾燥後の表面架橋工程も省略できる。

[0140] （本発明に係る乾燥装置）

本発明に係る乾燥装置及び乾燥方法は上記であるが、より好ましくは、上記乾燥装置は本発明の課題を解決するために下記構造を有する。

[0141] 本発明に係る乾燥装置は、吸水性樹脂の原料である単量体から得られる粒子状含水ゲル状架橋重合体の乾燥装置であって、その内部に粒子状含水ゲル状架橋重合体を収容して回転する回転容器と、この回転容器の内部に位置して、その軸方向に延在し、かつこの回転容器とともに回転する複数の加熱管と、この回転容器の内部にガスを導入及び排出する手段を備えている回転型加熱装置である。この乾燥装置では、加熱管の数が、５本以上であり、この加熱管が、軸方向において、回転容器の内周面と接触しておらず、この回転容器の外周面に、加熱手段又は保温手段が設けられている。好ましくは複数の加熱管が、回転容器の回転軸から径方向外側に向かって、同心円上に、又は放射状に間隔を空けて配置されている。好ましい加熱管の数及び配置は、前述の通りである。

[0142] より好ましい乾燥装置は、回転容器が、その一端から他端に向かって傾斜している。さらに好ましい乾燥装置は、回転容器の内部に、少なくとも１つの障壁が設けられている。好ましい障壁の開口率は１～９０％である。好ましい障壁の形態は前述した通りである。

[0143] 好ましくは、この乾燥装置では、比（伝熱面積／有効容積）が１０m^{-1}以上である。より好ましい伝熱面積／有効容積は、前述の通りである。好ましくは、乾燥装置は、回転容器に収容された粒子状含水ゲル状架橋重合体に添加剤を添加するための添加手段を、回転容器の内部に１以上有している。好ましい添加手段は、噴霧装置である。好ましい添加剤や添加手段の数は前述した通りである。好ましくは、この乾燥装置では、複数の加熱管が回転容器の回転容器の回転軸から径方向外側に向かって、放射状に間隔を空けて配置されている。また、好ましくは、複数の加熱管が、上記回転容器の回転軸を中心とする２以上の同心円上に、間隔を空けて配置されている。

[0144] （本発明に係る乾燥方法及び乾燥開始方法）

本発明に係る乾燥装置及び乾燥方法は上記であるが、本発明の課題を解決するためにより好ましい乾燥方法は、以下の通りである。かかる乾燥方法は連続乾燥に限らず、回分式乾燥（特に繰り返しの回分式乾燥）にも適用でき、またゲル粉砕した粒子状含水ゲル状架橋重合体に限らず、ゲル粉砕を行わないで得られた吸水性樹脂の粒子状含水ゲル状架橋重合体、代表的には逆相懸濁重合や気相での液滴重合や噴霧重合で得られた吸水性樹脂の粒子状含水ゲル状架橋重合体にも適用できる。

[0145] すなわち、本発明に係る乾燥方法は、本発明の課題を決するために、好ましくは下記の粒子状含水ゲル状架橋重合体の乾燥方法、特に乾燥開始方法（乾燥のＳｔａｒｔ－ｕｐ方法）に適用できる。

[0146] 本発明に係る乾燥方法（特に、乾燥開始方法）は、本発明の課題を解決するために、好ましくは、前述した乾燥装置を用いて、吸水性樹脂の原料である単量体から得られる粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥して粒状乾燥物を得る乾燥方法である。この乾燥方法では、回転容器に熱媒としてガスを導入し、該乾燥装置に投入される粒子状含水ゲル状架橋重合体のゲル温度が５０℃以上であり、回転容器の内表面の温度が１５０℃以上である乾燥方法であり、乾燥開始方法である。

[0147] なお、本発明で乾燥方法とは乾燥全体（連続式又は回分式の乾燥の開始から終了まで、回分式の繰り返し乾燥ではその開始から終了まで）を意味し、乾燥開始方法とはその最初期、即ち乾燥のＳｔａｒｔ－ｕｐを意味する。連続式又は回分式の乾燥において、加熱管の温度のみならず、加熱管と接触していない回転容器の内周面の温度も、連続乾燥又は回分式の繰り返し乾燥には重要であることが見出された。

[0148] ここで、本発明に係る乾燥方法では、伝導伝熱によって粒子状含水ゲルを乾燥させる加熱管のみならず、回転容器の内表面を予め所定温度に加熱することで、粒子状含水ゲルの回転容器内面や加熱管への付着が低減される。そのため、短期間で定期的な付着物除去を行う必要がなく、長時間の連続運転（連続乾燥または回分式乾燥の場合は乾燥物取り出し後の繰り返し乾燥）が

可能となることが見出された。特許文献２２～２８及び３１は粒子状含水ゲルの撹拌乾燥を開示するが、連続運転という意味でも十分なものでなく、熱媒温度（加熱管の温度）のみならず、乾燥機内面の温度も連続運転には重要であることは開示されていなかった。

[0149] 好ましくは、この乾燥方法（さらには乾燥開始方法）では、加熱管及び回転容器の内表面の温度が、粒子状含水ゲル状架橋重合体の投入前に、１５０℃以上に加熱される。好ましくは、この温度は１８０℃以上に加熱される。より好ましくは２００℃以上に加熱される。好ましくは、回転容器に熱媒としてガスを導入し、このガスの温度が、回転容器の内表面の温度より低い。

[0150] 本発明に係る乾燥方法は、回分式であってもよく、連続式であってもよい。回分式の場合、実質的に、同一の条件で繰り返し乾燥が行われ、繰り返し回数は、好ましくは５回以上、より好ましくは１０回以上、更に好ましくは１００回以上である。より好ましくは連続式である。ここで、回分式による繰り返しとは、粒状乾燥物の排出後に、粒子状含水ゲルの投入時間を含め一定時間内（例えば１時間以内、好ましくは１０分以内）に、次の粒子状含水ゲルを乾燥装置に投入して乾燥を行う操作をいう。また同じ乾燥装置でも被乾燥物（粒子状含水ゲル）を連続投入及び連続排出することで連続乾燥機として使用可能であり、また、被乾燥物（粒子状含水ゲル）を一括投入して排出した後、一定時間後に一括排出することで回分式乾燥とすることもできる。

[0151] 好ましくは、乾燥装置に投入される粒子状含水ゲル状架橋重合体がゲル流動化剤を含む。好ましくは、粒子状含水ゲル状架橋重合体の質量平均粒子径が８００μｍ以下である。より好ましくは、前述した範囲である。

[0152] 好ましくは、回転容器内に導入されるガスの温度は１００℃以上である。より好ましくは、前述した範囲である。

[0153] 好ましくは、乾燥装置が、回転容器の内部に添加手段を有しており、この添加手段を用いて、粒子状含水ゲル状架橋重合体に添加剤が添加される。好ましくは、この添加剤は表面架橋剤である。好ましくは、この表面架橋剤は、含水率１５～５０質量％の粒子状含水ゲル状架橋重合体に添加される。

[0154] 好ましくは、回転容器の内部の圧力と大気圧との差（減圧度）が、０ｋＰａ超５ｋＰａ以下である。好ましくは、回転容器のフルード数が０．００１～１である。好ましくは、回転容器へのガスの導入量が、粒子状含水ゲル状架橋重合体の固形分換算による単位時間当たりの処理量（ｋｇ／ｈｒ）に対して、０．０５Ｎｍ^3／ｋｇ～２０Ｎｍ^3／ｋｇである。より好ましくは、前述した範囲である。

[0155] （ゲル温度）

本発明に係る製造方法において、乾燥工程に供される粒子状含水ゲルの温度（以下、ゲル温度と称する）は５０℃以上である。このゲル温度は、加熱装置に設置された前述の接触温度計にて、測定される。接触温度計として、例えば、熱電対、白金測温体ないしバイメタル温度計、特に熱電対（例えばＫ線シース熱電対）が挙げられる。代表的には、ゲル温度は、材料層（粒子状含水ゲルや粒状乾燥物）の中心部（例えば、材料の厚みが１０ｃｍの場合は５ｃｍ前後の位置）にて測定される。加熱装置の内部での粒子状含水ゲルの流動性の観点から、このゲル温度は６０℃以上が好ましく、７０℃以上がより好ましく、８０℃以上がさらに好ましく、９０℃以上が特に好ましい。また温度が高すぎる場合、被乾燥物の着色や性能低下が見られる場合もあるため、好ましくは、ゲル温度は１３０℃以下、より好ましくは１１０℃以下、さらに好ましくは１０５℃以下である。これらの温度は、重合後の含水ゲルの温度（重合装置から排出される時の温度）や、重合後の各工程での加熱、保温又は反応熱（例えば、重合後の中和熱やゲル粉砕時の粉砕エネルギーや加熱）により調整してもよく、乾燥工程前に、別途加熱工程を設けて調整してもよい。ゲル流動化剤が、前述したゲル粉砕工程において添加される場合、乾燥工程に供される前に、所定のゲル温度となるように調整される。

[0156] 従来の通気バンド式乾燥機では、乾燥機内部で粒子状含水ゲルを流動させる必要がなく、乾燥物はベルト上で一体化したブロック状となり機械的にベルトから剥離されるため、ゲル温度の影響によるベルト付着の差は殆ど見られない。また、攪拌乾燥機を開示する特許文献２２～２８及び３１では、かか

るゲル温度の影響に関して言及されていない。本発明者らは、加熱装置の内部で、粒子状含水ゲルを流動、特に終始流動させるためには、この加熱装置に投入する際のゲル温度が非常に重要であることに着目し、本発明に係る製造方法において、粒子状含水ゲルの連続乾燥を実現したものである。

[0157] （ゲル含水率）

乾燥工程に供される粒子状含水ゲルの含水率（以下、ゲル含水率と称する）は、下記実施例に記載した測定方法によって求められる。粒子状含水ゲルの流動性の観点から、ゲル含水率は２５質量％以上が好ましく、３０質量％％以上がより好ましく、３５質量％以上がさらに好ましく、４０質量％以上がよりさらに好ましく、４３質量％以上が特に好ましい。過度の高濃度重合は吸水性樹脂の物性を低下させる可能性があり、乾燥効率及び吸収性能の観点から、ゲル含水率は７５質量％以下が好ましく、６０質量％以下がより好ましく、５５質量％以下が特に好ましい。

[0158] （粒子状含水ゲルの粒度）

乾燥前の粒子状含水ゲルの質量平均粒子径（以下、ゲル粒子径と称する）は、乾燥工程又は熱処理工程後の粒子径が最終製品である吸水剤の粒子径とほぼ同じようになることが好ましい。例えば、紙オムツなどの衛生材料で用いられる場合のゲル粒子径ｄ１は、固形分換算で、好ましくは８００μｍ以下、より好ましくは５００μｍ以下、さらに好ましくは５０μｍ～５００μｍ、よりさらに好ましくは１００μｍ～４００μｍ、特に好ましくは１００～３００μｍ、極めて好ましくは１００～２００μｍである。上記ゲル粒子径ｄ１を上記範囲内とすることで、得られる粒状乾燥物の吸水速度も向上し、さらに装置内部における粒子状含水ゲルの流動性が向上する結果、乾燥効率が向上するという利点が得られる。すなわち、本発明における乾燥工程は、粒子径の小さい粒子状含水ゲルの乾燥、特に乾燥造粒に適用される。

[0159] また、粒子状含水ゲルの粒度は、含水率にもよるが、１５０μｍ以下の範囲にあるものが、固形分換算で、好ましくは１０質量％以上、より好ましくは２５質量％以上、更に好ましくは４０質量％以上である。また、粒子状含水

ゲルの粒度は、１１００μｍ未満の範囲にあるものが、固形分換算で、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは８５％質量以上、さらに好ましくは９０質量％以上、特に好ましくは９５質量％以上、上限は１００質量％である。さらには、８５０μｍ未満の範囲にあるものが、固形分換算で、上記範囲であることが好ましい。

[0160] 吸水速度向上や微粉低減の面から、好ましくは、乾燥時に、従来技術で選択されるよりもかなり小さいゲル粒子径の粒子状含水ゲルを投入し、より好ましくは乾燥とともに造粒し、さらに好ましくは後述する範囲の粒子径にまで造粒する。従来の通気バンド式乾燥機では、粒子状含水ゲルを投入することで、乾燥ベルトであるパンチングメタルや金属網からの乾燥物の落下や目詰まりという問題があり、これらの問題は、小粒径の粒子状含水ゲルの乾燥時により顕著であった。これに対し、本発明における乾燥工程では、小粒径の粒子状含水ゲルを適用してもかかる問題の発生が回避される

[0161] （粒子状含水ゲルの物性）

乾燥前の粒子状含水ゲルのＣＲＣ（遠心分離機保持容量）は、乾燥重量換算で、好ましくは５ｇ／ｇ～８０ｇ／ｇ、より好ましくは１０ｇ／ｇ～５０ｇ／ｇ、更に好ましくは１５ｇ／ｇ～４５ｇ／ｇ、特に好ましくは２０ｇ／ｇ～４０ｇ／ｇである。また、乾燥前の粒子状含水ゲルの水可溶分ポリマー量（Ｅｘｔ）は、乾燥重量換算で、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１５質量％以下、更に好ましくは１０質量％以下、特に好ましくは５質量％以下である。粒子状含水ゲルのＣＲＣや可溶分が高い場合、乾燥時の撹拌によって凝集や付着が進行する場合がある。従って、乾燥前の粒子状含水ゲルの吸水倍率及び可溶分は、低いことが好ましい。例えば、比較的低吸水倍率かつ低可溶分の粒子状含水ゲルを加熱装置に投入し、十分に高い温度（好ましくは、１５０℃以上、より好ましくは１８０℃以上）で、所定時間（好ましくは、所定温度で１０分以上）加熱することで、得られる粒状乾燥物の可溶分及び吸水倍率を向上させる実施形態が好ましい。このように乾燥によって吸水倍率及び可溶分を増加させる方法として、上記ポリアルキレン単位

を有する内部架橋剤の使用が例示される。

[0162] （粒子状含水ゲルの重合率）

乾燥工程に供される乾燥前の粒子状含水ゲルの重合率は、乾燥重量換算で、好ましくは、９０質量％以上であり、より好ましくは９５質量％以上であり、更に好ましくは、９８～９９．９９質量％であり、理想的には、１００％である。重合率が低いと乾燥時に凝集や付着の問題が生じる。従来、生産性向上のため、重合率９０％以下で重合装置より取り出して乾燥する技術も知られていたが（例えばＷＯ２００６／１０３２２７）、本発明者らによって、粒子状含水ゲルの回転型加熱装置による乾燥では重合率が重要であることが見出された。

[0163] （粒状乾燥物の物性）

乾燥後に得られる粒状乾燥物の水可溶分ポリマー量（Ｅｘｔ）は、好ましくは、乾燥前の粒子状含水ゲルの水可溶分ポリマー量より大きい。乾燥後に得られる粒状乾燥物の水可溶分ポリマー量は、乾燥重量換算で、好ましくは＋０．５質量％以上増加、より好ましくは＋１～２０質量％の範囲で増加、さらに好ましくは＋２～１０質量％の範囲で増加するように、含水ゲルの架橋密度（特に内部架橋剤の種類や量）や加熱乾燥条件などが調整される。

[0164] 粒状乾燥物のＥｘｔを粒子状含水ゲルより増加させることで、乾燥後の吸水倍率が向上する。これにより、乾燥時の付着着や凝集を防止できるため好ましい。得られる吸水性樹脂粉末の水可溶分ポリマー量は、好ましくは５０質量％以下、より好ましくは２５質量％以下、さらに好ましくは２０質量％以下、特に好ましくは１５質量％以下である。

[0165] 〔２－５〕表面架橋工程

本工程は、重合後の含水ゲルやその乾燥物に、吸水性樹脂の官能基（特にカルボキシル基）と反応する表面架橋剤を添加して架橋反応させる工程である。この架橋反応により、主として、吸水性樹脂粒子の表面から架橋される。表面架橋は、後架橋又は２次架橋とも称される。本発明に係る製造方法では、本工程において、粒子状含水ゲル及び／又は粒状乾燥物（以下、吸水性

樹脂と総称する場合がある）に表面架橋剤を添加して反応させる。本工程は、表面架橋剤添加工程と熱処理工程とを有し、必要に応じて熱処理工程後に冷却工程を有していてもよい。

[0166] 〔２－５－１〕表面架橋剤添加工程

本工程は、粒子状含水ゲル及び/又は粒状乾燥物に、表面架橋剤を添加する工程である。表面架橋剤は、乾燥前あるいは乾燥途中の粒子状含水ゲルに対して、あるいは、乾燥後の粒状乾燥物、さらには整粒後の粒状乾燥物に対して添加される。

[0167] （吸水性樹脂の含水率）

吸水性樹脂の「含水率」とは、下記実施例に記載した測定方法によって求められる値である。なお、吸水剤の「含水率」は、測定条件が異なるだけで、理論的な考え方は吸水性樹脂の「含水率」と同じである。

[0168] 乾燥工程で得られた粒状乾燥物が、この表面架橋工程に供される場合、すなわち、乾燥工程後に表面架橋工程が実施される場合、表面架橋剤の添加時の粒状乾燥物の固形分率は、上記乾燥後の粒状乾燥物の固形分率の範囲にあり、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは８５質量％～９９．８質量％、更に好ましくは９０質量％～９９．７質量％、よりさらに好ましくは９２質量％～９９．５質量％、特に好ましくは９６質量％～９９．５質量％、極めて好ましくは９８～９９．５質量％である。

[0169] また、ゲル粉砕工程で得られた粒子状含水ゲルが、乾燥途中で、この表面架橋工程に供される場合、表面架橋剤の添加時の粒子状含水ゲルの含水率は、好ましくは１０～５０質量％、より好ましくは１５～４５質量％、さらに好ましくは２０～４０質量％の範囲である。かかる範囲で表面架橋剤を添加することで、乾燥時の過度の凝集や付着が低減される。さらに、乾燥工程後に表面架橋工程を実施することで得られる加圧下吸収倍率向上効果が、乾燥と同時に表面架橋をおこなう場合にも発揮されるため好ましい。このように乾燥と同時の表面架橋をおこなう場合、従来の製造方法（例えば、図８）では必要であった乾燥工程後の表面架橋工程及び整粒工程を省略できるため、製

造工程を大幅に簡略化することができる。さらに、別途必要な表面架橋工程や輸送工程における吸水性樹脂へのプロセスダメージに由来する微粉発生や表面架橋構造の破壊も実質的には生じないため好ましい。

[0170] 乾燥工程後の表面架橋工程に供される吸水性樹脂の温度、即ち、表面架橋剤添加時の粒状乾燥物の温度は、好ましくは４０～１２０℃であり、より好ましくは６０～１００℃である。また乾燥と同時に表面架橋をおこなう場合、乾燥途中の吸水性樹脂の温度、即ち、表面架橋剤添加時の粒子状含水ゲルの温度は、好ましくは７０～１５０℃、より好ましくは８０～１３０℃の範囲である。この温度は、乾燥工程において前述したゲル温度と同様にして、接触温度計にて測定される。なお、必要により加熱手段ないし保温手段によりこの温度を調整してもよい。

[0171] 上記範囲の含水率及び温度にある吸水性樹脂を後述の熱処理工程に供することにより、本発明の効果がより顕著になる。

[0172] （表面架橋剤）

上記表面架橋剤として、吸水性樹脂の複数の官能基（好ましくは複数のカルボキシル基）と反応しうる表面架橋剤、好ましくは共有結合またはイオン結合、さらには共有結合しうる表面架橋剤が使用される。具体的には、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、１，３－プロパンジオール、ジプロピレングリコール、２，２，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、２－ブテン－１，４－ジオール、１，３－ブタンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，２－シクロヘキサンジメタノール、１，２－シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン－オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリ

シジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロールポリグリシジルエーテル、ポリグリセロールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールポリグリシジルエーテル、グリシドール、ソルビトールポリグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールポリグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、１，６－ヘキサンジオールジグリシジルエーテル等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物及びこれらの無機塩又は有機塩；２，４－トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等の多価イソシアネート化合物；ポリアジリジン等のアジリジン化合物；１，２－エチレンビスオキサゾリン、ビスオキサゾリン、ポリオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；尿素、チオ尿素、グアニジン、ジシアンジアミド、２－オキサゾリジノン等の炭酸誘導体；１，３－ジオキソラン－２－オン、４－メチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４，５－ジメチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４，４－ジメチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－エチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、４－ヒドロキシメチル－１，３－ジオキソラン－２－オン、１，３－ジオキサン－２－オン、４－メチル－１，３－ジオキサン－２－オン、４，６－ジメチル－１，３－ジオキサン－２－オン、１，３－ジオキソパン－２－オン等のアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、α－メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物及びこれらの多価アミン付加物；オキセタン化合物；γ－グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ－アミノプロピルトリエトキシシラン等のシランカップリング剤；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物、塩化物、硫酸塩、硝酸塩又は炭酸塩等の多価金属化合物；等が挙げられる。これらのうち、２種以上を併用してもよい。上記表面架橋剤の中でも、乾燥後または乾燥途中に表面架橋する

場合、多価金属イオン、エポキシ系化合物、オキサゾリン系化合物、アルキレンカーボネート化合物から選択された１又は２以上が好ましく、乾燥途中に表面架橋する場合、エポキシ系化合物が好ましい。

[0173] （表面架橋剤溶液）

上記表面架橋剤の添加量は、乾燥途中または乾燥後の吸水性樹脂の固形分に対して好ましくは５質量％以下、より好ましくは３質量％以下、更に好ましくは２質量％以下である。また、下限値としては好ましくは０．００１質量％である。

[0174] 上記表面架橋剤の添加形態は、そのままでもよいが、添加の容易さから、水又は有機溶媒に溶解した溶液として添加するのが好ましい。溶液の濃度は好ましくは１質量％以上、より好ましくは２質量％以上である。水及び有機溶媒から選択される溶媒の合計量は、吸水性樹脂の固形分に対して、好ましくは０～１０質量％、より好ましくは０．１～８質量％、更に好ましくは０．５～５質量％である。水と有機溶媒とを併用する場合、水が主成分であることが好ましい。

[0175] 水溶液として添加する場合、表面架橋剤と接触する時点での吸水性樹脂の含水率に応じて水溶液濃度を調整することができるので好ましい。具体的には、吸水性樹脂の含水率を所望の値とするために必要な水と、吸水性樹脂の固形分に応じて必要となる表面架橋剤とを含む水溶液を調製すればよい。表面架橋剤の水に対する溶解度が低いために溶液とならない場合には、アルコール等の親水性溶媒を適宜添加して、均一溶液にすることが好ましい。

[0176] （表面架橋剤添加回数）

表面架橋剤を添加する回数は、乾燥途中あるいは乾燥後に１回でも複数回でもよい。２回以上添加する場合には、少なくとも最初の１回の表面架橋剤と接触する吸水性樹脂は前記の含水率と温度とを有することが好ましく、全ての接触において前記の含水率と温度とを有することがより好ましい。

[0177] 〔２－５－２〕熱処理工程

本工程は、表面架橋剤を含有する吸水性樹脂を加熱処理して、表面架橋さ

れた粒状乾燥物、好ましくは表面架橋された粒状乾燥造粒物を得る工程である。

[0178] （表面架橋温度）

本工程では、前記表面架橋剤を含有する吸水性樹脂を１００℃以上に加熱することで吸水剤が得られる。好ましい最高温度は、表面架橋剤の種類により異なるが、１００～２５０℃であり、より好ましくは１２０～２３０℃であり、さらに好ましくは１５０～２１０℃である。

[0179] （時間）

熱処理工程の時間は、吸水性樹脂の含水率、表面架橋剤の種類、加熱装置の熱効率などから適宜設定すればよい。一応の目安としては、含水率が１０質量％以下になるまで加熱すればよく、時間としては１０～１２０分間の範囲であり、好ましくは３０～９０分間である。

[0180] （加熱形態）

本発明の目的が達成される限り、表面架橋工程に用いる加熱装置は特に限定されないが、加熱むらが発生しにくいとの観点から、固体－固体接触による伝導伝熱形式で撹拌機構を有する（以下、撹拌型の間接加熱式と称することがある）が好適に用いられる。なお、乾燥と同時に表面架橋される場合、上記加熱装置が表面架橋工程の加熱装置としても用いられる。

[0181] 上記撹拌型の間接加熱式装置の撹拌方式及び形態は特に限定されないが、本発明に係る製造方法において、乾燥後に表面架橋を行う場合、アーム、羽根、パドル等の撹拌翼を具備した回転軸で内容物を撹拌する機械撹拌型加熱装置；高速せん断型加熱装置等が挙げられる。また、これらの加熱装置は、連続式であってもバッチ式であってもよい。例えば、一軸又は二軸のディスク型加熱装置、一軸又は二軸のパドル型加熱装置等が挙げられる。また、本発明に係る製造方法において、乾燥と同時に表面架橋を行う場合、好ましくは、乾燥工程において前述した連続回転型乾燥機が、加熱処理工程の加熱装置としても用いられる。

[0182] また、乾燥と同時に表面架橋剤を添加する場合、前述した加熱管付き連続回

転型乾燥機において、粒子状含水ゲルに、添加剤４８として表面架橋剤を添加して加熱することにより、表面架橋工程を実施することも可能である。この場合、所定の含水率（固形分率）に調整され、かつ表面架橋された粒状乾燥物が、一工程で得られるため好ましい。

[0183] 具体的には、加熱装置２において、パイプ２６のノズル３６から表面架橋剤が添加された粒子状含水ゲルが、回転容器１０の回転及び回転容器１０とともに回転する多数の加熱管１２の作用によって、攪拌される。表面架橋剤を含有する粒子状含水ゲルは、取り出し口８に向かって進みながら、多数の加熱管１２を通るスチームとの熱交換によってさらに加熱される。加熱装置２による加熱及び撹拌によって、表面架橋反応が進行するとともに、粒子状含水ゲルが所定の含水率に調整され、好ましくは造粒される。

[0184] この回転容器１０の中を進む粒子状含水ゲルの進行方向には、障壁１１が存在する。障壁１１は、含水率が高く、表面架橋の程度が低い粒子状含水ゲルの進行を阻害する。加熱により含水率が低下し、表面架橋の程度が高い粒子状含水ゲルは、障壁１１を超えて進行する。この障壁１１により、回転容器１０の中で、含水率及び表面架橋状態が異なる粒子状含水ゲルの混在が回避される。これにより、表面架橋が達成され、所定の含水率に調整された粒状乾燥物又はその造粒物が得られる。この粒状乾燥物又はその造粒物は、取り出し口４０から取り出される。

[0185] 〔２－６〕冷却工程

好ましくは、本発明に係る製造方法は、前述の乾燥工程又は表面架橋工程後、後述する整粒工程前に、粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物を強制冷却して、所望の温度に調整するための冷却工程を有している。前述の加熱装置２において、表面架橋工程と乾燥工程とが一工程で実施される場合には、回転容器１０において、表面架橋処理が適正になされ、かつ粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物の固形分率又は含水率が所望の範囲に調整された後、冷却工程が実施される。

[0186] 具体的には、乾燥工程後の粒状乾燥物及び／又は表面架橋工程後の表面架橋

された粒状乾燥物の温度ｔ℃に対して、好ましくは（ｔ－２０）℃以下、より好ましくは（ｔ－３０）℃以下、さらに好ましくは（ｔ－４０）℃以下に強制冷却される。例えば、乾燥工程後の粒状乾燥物及び／又は表面架橋工程後の表面架橋された粒状乾燥物の温度ｔが１５０～２５０℃の場合、整粒工程に供する前に、粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物を、好ましくは５０～１３０℃、より好ましくは６０～１００℃、さらに好ましくは６５～９０℃に強制冷却する。この温度範囲に冷却することにより、整粒工程において解砕時の作業性及び分級精度が向上し、得られる吸水性樹脂粉末の物性が改善される。

[0187] （冷却方法）

冷却工程において、粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物を冷却する方法は、特に限定されない。好ましくは、通気伝熱式又は伝導伝熱式の冷却手段を有する連続冷却機が用いられる。

[0188] 粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物を静置状態で冷却してもよく、攪拌状態で冷却してもよい。粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物全体が均等に、速やかに冷却されるという観点から、材料攪拌型冷却機が好ましく、連続式の材料攪拌型冷却機がより好ましい。連続攪拌冷却機、連続回転冷却機及び流動層冷却機から選択される連続冷却機が特に好ましい。例えば、直接伝熱である流動層冷却機が挙げられる。連続ベルト式冷却機における冷風冷却でもよい。

[0189] 好ましくは、攪拌冷却には回転軸を有する攪拌装置が用いられうる。例えば、被冷却物に気流を通気させかつ冷却する機能を有する混合機が、広く冷却機として使用される。本発明の効果が得られる限り、その気流の方向は特に限定されず、上下でもよく、左右でもよい。このような冷却機の具体例としては、回転軸が水平で且つ容器自体が回転する混合機（水平円筒型、傾斜円筒型、Ｖ 型、２重円錐型、正立方体形、Ｓ字形、連続Ｖ型等）、回転軸が水平で容器自体は固定された混合機（リボン型、スクリュー型、円錐スクリュー型、溝型撹拌型、高速流動形、回転円盤型、マラー型、パドル型、ロータ

リー型、ディスク型等）等に、気流を通気して使用するものが挙げられる。好ましくは、被冷却物である吸水性樹脂粉末を攪拌するための回転攪拌翼を備え、かつ気流を通気させた容器固定型冷却機が用いられる。これらの冷却機は、連続式でもよく、バッチ方式でもよいが、好ましくは連続式である。

[0190] 〔２－７〕整粒工程

本工程は、粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物の粒度を調整する工程である。この整粒工程によって、粒子径又は粒度分布がより積極的に制御された吸水性樹脂粉末が得られる。

[0191] 好ましくは、整粒工程は、解砕ステップ及び／又は分級ステップを含む。解砕ステップは、乾燥工程又は加熱処理工程を経て緩く凝集した粒状乾燥物を解砕機で解して粒子径を整えるステップである。分級ステップは、分級機を用いて、粒状乾燥物若しくは表面架橋された粒状乾燥物又は、それらの解砕物から、粗大粒子及び微粉を除去する工程である。粉砕ステップのみで、粒子径及び粒度分布が制御された吸水性樹脂粉末を得る整粒工程が理想的である。

[0192] 解砕機としては、粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物へのダメージが少ないものが好ましく、具体的にはロールグラニュレーター（株式会社マツボー）、グラニュレータ（株式会社栗本鐵工所）やランデルミル（株式会社徳寿工作所）等が挙げられる。分級機としては、篩網を用いた振動式または揺動式の篩分級機が用いられる。

[0193] 図１２は、本発明の一実施形態に係る製造方法の整粒工程Ａを説明するためのフロー図である。整粒工程Ａは、粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物を解砕機で解砕して、第一解砕物を得る第一解砕ステップと、この第一解砕物を分級機で分級して、この第一解砕物に含まれる粗大粒子（図１２では篩上分として示されている）を分別する第一分級ステップと、この粗大粒子を、第一解砕ステップに再投入するステップと、を有している。好ましくは、第一分級ステップにおいて、第一解砕物から微粉（図１２では篩下分として示されている）が除去される。

[0194] 図１３は、本発明の他の実施形態に係る製造方法の整粒工程Ｂを説明するためのフロー図である。整粒工程Ｂは、粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物を分級機で分級して、この粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物に含まれる粗大粒子（図１３では篩上分として示されている）を分別する第二分級ステップと、この粗大粒子を解砕機で解砕して第二解砕物を得る第二解砕ステップと、この第二解砕物を第二分級ステップに再投入するステップと、を有している。好ましくは、第二分級ステップにおいて、粒状乾燥物又は後架橋された粒状乾燥物から、微粉（図１３では篩下分として示されている）が除去される。

[0195] 整粒工程Ａ及び整粒工程Ｂにおける粗大粒子の大きさは、最終製品である吸水剤の粒子径及び粒度に応じて適宜設定される。好ましくは、粗大粒子の粒子径（篩分級で規定）は、２０００μｍ以上であり、より好ましくは、８５０μｍ以上である。

[0196] （粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物の粒度）

微粉低減の観点から、整粒工程に供される粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物の質量平均粒子径ｄ２は、好ましくは２００μｍ以上であり、より好ましくは３００μｍ以上であり、更に好ましくは４００μｍ以上、５００μｍである。解砕ステップの効率化の観点から、質量平均粒子径ｄ２は２０００μｍ以下、さらには１５００μｍ以下、１０００μｍ以下が好ましい。

[0197] 好ましくは、この粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物の質量平均粒子径ｄ２と、粒子状含水ゲル状架橋重合体の、乾燥前の質量平均粒子径ｄ１との比（ｄ２／ｄ１）は、１．０５～１００であり、より好ましくは１．１～１０であり、更に好ましくは１．２～５である。

[0198] （表面架橋された粒状乾燥物の含水率）

表面架橋された粒状乾燥物がこの整粒工程に供される場合、その含水率は、好ましくは乾燥後の粒状乾燥物の含水率に関して前述した含水率の範囲である。

[0199] （吸水性樹脂粉末の粒度）

吸水性能の観点から、整粒工程を経て得られる吸水性樹脂粉末の質量平均粒子径ｄ３は、好ましくは２００μｍ以上であり、より好ましくは２００～６００μｍ、さらに好ましくは２５０～５５０μｍ、特に好ましくは３００～５００μｍである。

[0200] 好ましくは、吸水性樹脂粉末の質量平均粒子径ｄ３と、粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物の質量平均粒子径ｄ２との比（ｄ３／ｄ２）は、０．０５～１．１であり、より好ましくは０．１～０．９、更に好ましくは０．２～０．８５、特に好ましくは０．５～０．８である。これら範囲に粒度を小さくすることで、より吸水速度が向上した吸水性樹脂が得られる。

[0201] また、吸水性樹脂粉末の質量平均粒子径ｄ３と、粒子状含水ゲルの質量平均粒子径ｄ１との比（ｄ３／ｄ１）は０．５～１００が好ましく、さらにはこの比が１を超えること、すなわち、整粒工程で粉砕などを経た後でも、吸水性樹脂粉末が、粒子状含水ゲルに対比して造粒されていることが好ましい。この観点から、比（ｄ３／ｄ１）は、より好ましくは１．０１～５０、さらに好ましくは１．１～１０、特に好ましくは１．２～４の範囲である。

[0202] 得られる吸水剤の高品質化の観点から、篩分級で規定される粒子径１５０～８５０μｍの吸水性樹脂粒子が主成分の吸水性樹脂粉末であることが好ましい。粒子径１５０～８５０μｍの吸水性樹脂粒子の、吸水性樹脂粉末中の割合は、好ましくは９０～１００質量％、より好ましくは９５～１００質量％、さらに好ましくは９７～１００質量％、特に好ましくは９９～１００質量％である。よって、篩分級で規定される粒径１５０μｍ未満及び８５０μｍ超の吸水性樹脂粒子の割合は、１０質量％以下が好ましく、５質量％以下がより好ましく、３質量％以下がさらに好ましく、１質量％が特に好ましい。

[0203] （微粉リサイクル工程）

好ましくは、本発明に係る製造方法は、さらに、微粉リサイクル工程を有する。「微粉リサイクル工程」とは、分級ステップで除去された微粉をそのまま、又は微粉を造粒した後に何れかの工程に供給する工程を意味する。好

ましくは、微粉又は微粉造粒物を、乾燥工程以前の工程に投入して再利用する工程である。乾燥工程以前の工程としては、上記重合工程で調整した重合前の単量体溶液、重合途中の含水ゲル、重合後の含水ゲルの粉砕工程、粒状含水ゲルの乾燥工程等が挙げられる。これらの工程に、微粉をそのまま添加してもよく、微粉を水で膨潤ゲル化ないし造粒してから添加してもよい。また、微粉とともに、水、架橋剤、水以外のバインダー（例；水溶性ポリマー、熱可塑性樹脂）、重合開始剤、還元剤、キレート剤、着色防止剤などを添加してもよい。例えば、水を添加する場合、微粉に対して１～１０００質量％、その他の化合物を添加する場合は、微粉に対して０．０１～１０質量％の量で使用されることが好ましい。

[0204] 本発明の製造方法によれば微粉量が低減されるため、微粉除去工程や微粉回収工程も省力化できる。微粉の単なる除去に対し、除去した微粉の回収及びリサイクルは、吸水性樹脂の性能低下（例えば、吸水倍率の低下や工程中の微粉の再生成等）をもたらす場合があるが、本発明によれば微粉量が低減されるため、微粉回収及びリサイクルに伴う性能低下も回避され、得られる吸水性樹脂の性能が向上する。好ましい微粉回収量は目的粒度により適宜設定される。小粒径の吸水性樹脂粉末を製造する場合、結果的に微粉量も増加する傾向にあるが、好ましくは微粉量は、全製造量の２０質量％未満、より好ましくは１５質量％以下、さらに好ましくは１０質量％以下、特に好ましくは６質量％以下である。本発明に係る製造方法では、従来の製造方法による微粉量２０～３０質量％に比べて、大幅にその量が低減される。

[0205] 〔２－８〕湿潤工程

好ましくは、この製造方法は、湿潤工程を更に有している。湿潤工程は、粒状乾燥物、表面架橋された粒状乾燥物又は吸水性樹脂粉末に、水を添加して、再湿潤する工程である。

[0206] 粒状乾燥物、表面架橋された粒状乾燥物又は吸水性樹脂粉末に添加する水の量は、粒状乾燥物、表面架橋された粒状乾燥物又は吸水性樹脂粉末の含水率に応じて、適宜調整される。この水の添加により、得られる吸水剤の固形

分率を所望の範囲に調整することができる。好ましくは、乾燥工程後整粒工程前に、粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物に水を添加して、粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物の再湿潤と強制冷却とを同時に実施する。これにより、吸水性樹脂粉末の製造効率が更に向上する。

[0207] 最終的に得られる吸水性樹脂粉末（吸水剤）の性能及び冷却効率の観点から、湿潤工程において添加する水ないし増加させる水の量は、固形分換算で、好ましくは０．１～２０質量％、より好ましくは０．５～１０質量％、さらに好ましくは２～８質量％である。再湿潤工程では水とともに他の添加剤を加えてもよい。また、再湿潤後の流動性向上などの観点から、再湿潤時に粒状乾燥物、表面架橋された粒状乾燥物又は吸水性樹脂粉末を加熱してもよく、粒状乾燥物、表面架橋された粒状乾燥物又は吸水性樹脂粉末を乾燥させて添加した水を一部除去してもよい。ここで、再湿潤中又は再湿潤後の加熱温度は、好ましくは５０～１５０℃、より好ましくは６０～１２０℃の範囲である。

[0208] （その他添加剤）

本発明に係る製造方法においては、上記任意に使用される表面架橋剤やゲル流動化剤以外にも、その他添加剤として、乾燥前又は乾燥後に、無機微粒子、粉塵防止剤、乾燥した吸水性樹脂（微粉）、通液性向上剤等を、更に加えることが可能である。

[0209] 上記無機微粒子として、具体的には、タルク、カオリン、フラー土、ハイドロタルサイト、ベントナイト、活性白土、重晶石、天然アスファルタム、ストロンチウム鉱石、イルメナイト、パーライト等の鉱産物；硫酸アルミニウム１４～１８水塩（又はその無水物）、硫酸カリウムアルミニウム１２水塩、硫酸ナトリウムアルミニウム１２水塩、硫酸アンモニウムアルミニウム１２水塩、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、酸化アルミニウム等のアルミニウム化合物類；リン酸カルシウムなどのその他の多価金属塩、多価金属酸化物及び多価金属水酸化物；親水性のアモルファスシリカ類；酸化ケイ素・酸化アルミ・酸化マグネシウム複合体、酸化ケイ素・酸化アルミニ

ウム複合体、酸化ケイ素・酸化マグネシウム複合体等の酸化物複合体類；等が挙げられる。これらのうち、２種以上を併用してもよい。

[0210] 上記吸水性樹脂微粉として、吸水性樹脂の製造工程で発生する粒子径が１５０μｍ未満の粒子が挙げられる。

[0211] 〔２－９〕その他の工程

本発明に係る製造方法は、上述した各工程以外に、必要に応じて、粉砕工程、分級工程、造粒工程、輸送工程、貯蔵工程、梱包工程、保管工程等を更に含んでもよい。

[0212] 〔２－１０〕好ましい実施形態

前述した通り、本発明の製造方法の乾燥工程では、目的とする製品粒度に近い粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物が得られる。これにより、乾燥工程以降の少なくとも一部の工程をコンパクト化ないし省略することができる。

[0213] 図９は、粉砕工程を省略し、整粒工程の分級ステップ及び微粉回収工程をコンパクト化した製造方法のフロー図である。図９に示された製造方法では、乾燥工程後に得られる粒状乾燥物を強制冷却して、小型化した整粒工程で、所定の粒度に調整した後、表面架橋工程が実施される。

[0214] 図１０は、図９のフロー図に示された製造方法をさらにコンパクト化した製造方法のフロー図である。図１０に示された製造方法では、乾燥工程において、乾燥と同時に表面架橋を実施する。この乾燥工程後に得られる表面架橋された粒状乾燥物を強制冷却した後、整粒工程で所定の粒度に調整することで、物性に優れた吸水性樹脂粉末を効率良く製造することができる。さらに、本発明に係る製造方法によれば、乾燥と同時に表面架橋を実施する乾燥工程後にも、目的とする製品粒度に近い表面架橋された粒状乾燥物が得られるため、その後の整粒工程のコンパクト化も可能である。

[0215] 〔３〕吸水性樹脂粉末の製造設備

本発明に係る製造方法は、重合装置、ゲル粉砕装置及び乾燥装置を含む製造設備により実施される。好ましくは、この製造設備は、更に、冷却装置を

備えている。この製造設備が、他の加熱装置、混合装置、乾燥装置、粉砕装置、分級装置、整粒装置等を備えてもよい。好ましくは、この製造設備は輸送手段を有しており、各装置がこの輸送手段により連結されている。

[0216] 重合装置では、吸水性樹脂の原料である単量体から含水ゲル状架橋重合体を得る重合工程が実施される。好ましくは、この重合装置では、吸水性樹脂の原料である単量体から含水ゲル状架橋重合体を得る重合工程が実施される。ゲル粉砕装置では、含水ゲル状架橋重合体を粉砕して、粒子状の含水ゲル状架橋重合体を得るゲル粉砕工程が実施される。乾燥装置では、粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥して、粒状乾燥物を得る乾燥工程が実施される。必要に応じて、乾燥装置では、表面架橋された粒状乾燥物を得るための表面架橋工程が実施される。好ましくは、冷却装置において、粒状乾燥物又は表面架橋された粒状乾燥物を強制冷却する冷却工程が実施される。

[0217] この製造設備において、乾燥装置は、その内部に粒子状含水ゲル状架橋重合体を収容して回転する回転容器と、この回転容器の内部に位置して、その軸方向に延在し、かつこの回転容器とともに回転する複数の加熱管とを備えた回転型加熱装置である。好ましくは、この乾燥装置は、回転容器の内部にガスを導入及び排出する手段を有している。好ましくは、この乾燥装置は、その一端から他端に向かって傾斜している回転容器を有している。好ましくは、回転容器の内部に、少なくとも１つの障壁が設けられている。好ましくは、複数の加熱管が、回転容器の回転軸から径方向外側に向かって、放射状に間隔を空けて配置されている。また好ましくは、複数の加熱管が、回転容器の回転軸を中心とする２以上の同心円上に、間隔を空けて配置されている。好ましくは、この乾燥装置は、回転容器の外周面に加熱手段又は保温手段を有している。

[0218] 他の観点から、本発明は、前述の乾燥方法を含む吸水性樹脂粉末の製造方法である。好ましくは、この製造方法は、吸水性樹脂の原料である単量体を含む単量体水溶液を重合して、含水ゲル状架橋重合体を得る重合工程と、この含水ゲル状架橋重合体を粉砕して、粒子状含水ゲル状架橋重合体を得るゲル

粉砕工程と、を更に含んでいる。好ましくは、この製造方法は、この粒子状含水ゲル状架橋重合体を前述した乾燥方法により乾燥して得られる粒状乾燥物を冷却する冷却工程を有している。

[0219] 〔４〕製品としての吸水性樹脂粉末の物性

本発明に係る製造方法で得られる吸水性樹脂粉末（特に、表面架橋された吸水性樹脂粉末を吸水剤とも称する）については、該吸水性樹脂粉末又は該吸水剤を吸収性物品、特に紙オムツに使用する場合には、下記の（４－１）～（４－５）に掲げた物性のうち、少なくとも１つ以上、好ましくは２つ以上、より好ましくは３つ以上、更に好ましくは全ての物性が、所望する範囲に制御されることが望まれる。以下の全ての物性が下記の範囲を満たさない場合、本発明の効果が十分に得られず、特に、紙オムツ一枚当たりの吸水剤の使用量が多い、所謂、高濃度紙オムツにおいて十分な性能を発揮しないおそれがある。

[0220] 〔４－１〕ＣＲＣ（遠心分離機保持容量）

本発明の吸水性樹脂粉末（吸水剤）のＣＲＣ（遠心分離機保持容量）は、通常５ｇ／ｇ以上であり、好ましくは１５ｇ／ｇ以上、より好ましくは２５ｇ／ｇ以上である。上限値については特に限定されず、より高いＣＲＣが好ましいが、他の物性とのバランスの観点から、好ましくは７０ｇ／ｇ以下、より好ましくは５０ｇ／ｇ以下、更に好ましくは４０ｇ／ｇ以下である。

[0221] 上記ＣＲＣが５ｇ／ｇ未満の場合、吸収量が少なく、紙オムツ等の吸収性物品の吸収体としては適さない。また、上記ＣＲＣが７０ｇ／ｇを超える場合、尿や血液等の体液等を吸収する速度が低下するため、高吸水速度タイプの紙オムツ等への使用に適さない。なお、ＣＲＣは、内部架橋剤や表面架橋剤等の種類や量を変更することで制御することができる。

[0222] 〔４－２〕Ｅｘｔ（水可溶分ポリマー量）

Ｅｘｔ（水可溶分ポリマー量）は、通常５０質量％以下であり、好ましくは３５質量％以下、より好ましくは２５質量％以下、更に好ましくは１５質量％以下である。下限については特に限定されないが、好ましくは０質量％

、より好ましくは０．１質量％程度である。なお、本発明において「～程度」とは測定値に対して±５％の誤差を含むことを意味する。

[0223] 上記Ｅｘｔが５０質量％を超える場合、ゲル強度が弱く、液透過性に劣った吸水性樹脂となるおそれがある。更に、リウェットが多くなるため、紙オムツ等の吸収性物品の吸収体としては適さない。なお、Ｅｘｔは、内部架橋剤等の種類や量の変更により制御することができる。

[0224] 〔４－３〕含水率

吸水性樹脂粉末（吸水剤）の含水率は、好ましくは０質量％を超えて２０質量％以下、より好ましくは１質量％～１５質量％、更に好ましくは２質量％～１３質量％、特に好ましくは２質量％～１０質量％である。

[0225] 上記含水率を上記範囲内とすることで、粉体特性（例えば、流動性、搬送性、耐ダメージ性等）に優れた吸水剤が得られる。

[0226] 〔４－４〕粒度

吸水性樹脂粉末（吸水剤）の質量平均粒子径（Ｄ５０）は、好ましくは２００μｍ～７００μｍ、より好ましくは２５０μｍ～６００μｍ、更に好ましくは２５０μｍ～５００μｍ、特に好ましくは３００μｍ～４５０μｍである。また、粒子径１５０μｍ未満の粒子の割合は、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１０質量％以下、更に好ましくは５質量％以下である。また、粒子径８５０μｍ以上の粒子の割合は、好ましくは２０質量％以下、より好ましくは１５質量％以下、更に好ましくは１０質量％以下である。換言すれば、この吸水剤は、粒子径８５０μｍ未満の粒子を、好ましくは８０質量％以上、より好ましくは８５質量％以上、更に好ましくは９０質量％以上含む。粒度分布の対数標準偏差（σζ）は、好ましくは０．２０～０．５０、より好ましくは０．２５～０．４０、更に好ましくは０.２７～０．３５である。

[0227] 〔４－５〕ＡＡＰ（加圧下吸水倍率）

吸水性樹脂（吸水剤）のＡＡＰ（加圧下吸水倍率）は、好ましくは１５ｇ／ｇ以上、より好ましくは２０ｇ／ｇ以上、更に好ましくは２２ｇ／ｇ以上

、特に好ましくは２３ｇ／ｇ以上、最も好ましくは２４ｇ／ｇ以上である。上限値については特に限定されないが、好ましくは３０ｇ／ｇ以下である。

[0228] 上記ＡＡＰが１５ｇ／ｇ未満の場合、吸収体に圧力が加わった際の液の戻り量（「Ｒｅ－Ｗｅｔ（リウェット）」と称する場合がある）が多くなるので、紙オムツ等の吸収性物品の吸収体としては適さない。なお、ＡＡＰは、粒度の調整や表面架橋剤の変更等により制御することができる。

[0229] 〔５〕吸水性樹脂粉末（吸水剤）の用途

吸水性樹脂粉末（吸水剤）の用途は、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、失禁パッド等の吸収性物品の吸収体用途が挙げられる。特に、原料由来の臭気、着色等が問題となっていた高濃度紙オムツの吸収体として使用することができる。更に、吸水剤は、吸水時間に優れ、かつ粒度分布が制御されているので、上記吸収体の上層部に使用する場合に、顕著な効果が期待できる。

[0230] また、上記吸収体の原料として、上記吸水剤と共にパルプ繊維等の吸収性材料を使用することもできる。この場合、吸収体中の吸水剤の含有量（コア濃度）としては、好ましくは３０質量％～１００質量％、より好ましくは４０質量％～１００質量％、更に好ましくは５０質量％～１００質量％、更により好ましくは６０質量％～１００質量％、特に好ましくは７０質量％～１００質量％、最も好ましくは７５質量％～９５質量％である。

[0231] 上記コア濃度を上記範囲とすることで、該吸収体を吸収性物品の上層部に使用した場合に、この吸収性物品を清浄感のある白色状態に保つことができる。更に、該吸収体は尿や血液等の体液等の拡散性に優れるため、効率的な液分配がなされることにより、吸収量の向上が見込める。

実施例

[0232] 以下の実施例・比較例に従って本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらの説明に限定解釈されるものではなく、各実施例に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例も、本発明の範囲に含まれるものとする。

[0233] なお、実施例及び比較例で使用する電気機器（吸水性樹脂の物性測定用機器も含む）には、特に注釈のない限り、６０Ｈｚで２００Ｖ又は１００Ｖの電源を使用した。また、本発明の吸水性樹脂の諸物性は、特に注釈のない限り、室温（２０℃～２５℃）、相対湿度５０％ＲＨ±１０％の条件下で測定された。

[0234] また、便宜上、「リットル」を「ｌ」又は「Ｌ」、「質量％」又は「重量％」を「ｗｔ％」と表記することがある。微量成分の測定を行う場合、検出限界以下をＮ．Ｄ（Ｎｏｎ　Ｄｅｔｅｃｔｅｄ）と表記する場合がある。

[0235] ［含水ゲル及び吸水性樹脂の物性測定方法］

（ａ）ＣＲＣ（遠心分離機保持容量）

吸水性樹脂のＣＲＣ（遠心分離機保持容量）を、ＥＤＡＮＡ法（ＥＲＴ４４１．２－０２）に準拠して測定した。また、含水ゲルのＣＲＣ（遠心分離機保持容量）は、試料として含水ゲルを０．４ｇに、自由膨潤時間を２４時間に、それぞれ変更した以外はＥＤＡＮＡ法（ＥＲＴ４４１．２－０２）と同様の操作を行った。更に、別途含水ゲルの固形分率αを測定し、含水ゲル０．４ｇ中の吸水性樹脂の乾燥質量を求め、下記（式２）にしたがって含水ゲルのＣＲＣを算出した。

[0236] 含水ゲルのＣＲＣ（ｇ／ｇ）＝｛（ｍｗｉ－ｍｂ）－ｍｓｉ×（α／１００）｝／｛ｍｓｉ×（α／１００）｝　・・・　（式２）

[0237] ここで、ｍｓｉは測定前の吸水性樹脂の質量（単位；ｇ）、ｍｂは自由膨潤し、脱水した後のＢｌａｎｋ（不織布のみ）の質量（単位；ｇ）、ｍｗｉは自由膨潤し、脱水した後の含水ゲルの質量（単位；ｇ）、αは測定前の吸水性樹脂の固形分率（単位；質量％）である。

[0238] （ｂ）Ｅｘｔ（水可溶分）

含水ゲルのＥｘｔ（水可溶分）を、ＥＤＡＮＡ法（ＥＲＴ４７０．２－０２）に準拠して測定した。試料であるして含水ゲルの質量を５．０ｇに、攪拌時間を２４時間に、それぞれ変更した以外はＥＤＡＮＡ法（ＥＲＴ４７０．２－０２）と同様の操作を行った。更に、別途含水ゲルの固形分率αを測

定し、含水ゲル５．０ｇ中の乾燥質量を求め、下記（式３）にしたがって含水ゲルのＥｘｔを算出した。

[0239] 含水ゲルのＥｘｔ（質量％）＝｛（ＶＨＣｌ．ｓ－ＶＨＣｌ．ｂ）×ＣＨＣｌ×Ｍｗ×Ｆｄｉｌ×１００｝／ｍｓ×（α／１００）×１０００ ・・・ （式３）

[0240] ここで、ＶＨＣｌ．ｓは溶解したポリマーを含む濾液をｐＨ１０からｐＨ２．７にするのに必要なＨＣｌ量（単位；ｍｌ）、ＶＨＣｌ．ｂはＢｌａｎｋ（０．９質量％塩化ナトリウム水溶液）をｐＨ１０からｐＨ２．７にするのに必要なＨＣｌ量（単位；ｍｌ）、ＣＨＣｌはＨＣｌ溶液の濃度（単位；モル／ｌ）、Ｍｗはアクリル酸（塩）ポリマー中のモノマーユニットの平均分子量（単位；ｇ／モル）、Ｆｄｉｌは溶解したポリマーを含む濾液の希釈度、ｍｓは測定前の吸水性樹脂の質量（単位；ｇ）、αは測定前の吸水性樹脂の固形分率（単位；質量％）である。

[0241] （ｃ）吸水性樹脂の含水率

乾燥された吸水性樹脂（吸水剤）の含水率を、ＥＤＡＮＡ法（ＥＲＴ４３０．２－０２）に準拠して測定した。なお、本発明においては、試料量を１．０ｇ、乾燥温度を１８０℃にそれぞれ変更して測定した。

[0242] （ｄ）吸水性樹脂の粒度

吸水性樹脂粉末又は粒状乾燥物の粒度（粒度分布、質量平均粒子径（Ｄ５０）及び粒度分布の対数標準偏差（σζ））を、米国特許第７６３８５７０号のカラム２７、２８に記載された方法に準拠して測定した。

[0243] （ｅ）含水ゲルの重合率

イオン交換水１０００ｇに含水ゲル１．００ｇを投入し、３００ｒｐｍで２時間攪拌した後に、ろ過することにより、不溶分を除去した。上記操作で得られたろ液中に抽出された単量体の量を、液体クロマトグラフを用いて測定した。該単量体の量を残存モノマー量ｍ（ｇ）としたときに、下記（式４）にしたがって、重合率Ｃ（質量％）を求めた。

[0244] Ｃ（質量％）＝１００×｛１－ｍ／（α・Ｍ／１００）｝ ・・・ （式

４）

[0245] ただし、（式４）中、Ｍは吸水性樹脂の質量（ｇ）、αは吸水性樹脂の固形分率（質量％）を意味する。なお、固形分率は以下の手法によって求められる。

[0246] （ｆ）含水ゲルの含水率及び固形分率

乾燥前の含水ゲルの含水率について、上記（ｃ）において、含水ゲルを２．０ｇとしさらに乾燥時間を２４時間として測定する。底面の直径が５０ｍｍのアルミカップに吸水性樹脂（含水ゲル）２．００ｇを投入した後、試料（吸水性樹脂及びアルミカップ）の総質量Ｗ１（ｇ）を正確に秤量した。次に、上記試料を、雰囲気温度１８０℃に設定されたオーブン内に静置した。２４時間経過後、該試料を上記オーブンから取り出し、総質量Ｗ２（ｇ）を正確に秤量した。本測定に供された吸水性樹脂（含水ゲル）の質量をＭ（ｇ）としたときに、下記（式６）にしたがって、吸水性樹脂（含水ゲル）の含水率（１００－α）（質量％）を求めた。なお、αは吸水性樹脂（含水ゲル）の固形分率（質量％）である。

[0247] （１００－α）（質量％）＝｛（Ｗ１－Ｗ２）／Ｍ｝×１００ ・・（式５）

[0248] （ｇ）粒子状含水ゲルの粒度

特許文献３５（国際特許ＷＯ２０１６／２０４３０２号）に準じて、粒子状含水ゲルの質量平均粒子径（Ｄ５０）及び粒度分布の対数標準偏差（σζ）は以下の方法で測定した。

[0249] 即ち、温度２０～２５℃の吸水性樹脂（固形分率α質量％）２０ｇを、０．０８質量％エマール２０Ｃ（界面活性剤、花王株式会社製）を含む２０質量％塩化ナトリウム水溶液（以下、「エマール水溶液」と称する）１０００ｇ中に添加して分散液とし、長さ５０ｍｍ×直径７ｍｍのスターラーチップを３００ｒｐｍで１６時間攪拌した（高さ２１ｃｍ、直径８ｃｍの円柱のポリプロピレン製　約１．１４Ｌ容器を使用）。

[0250] 攪拌終了後、回転盤の上に設置したＪＩＳ標準の篩（直径２１ｃｍ、篩の

目開き；８ｍｍ／４ｍｍ／２ｍｍ／１ｍｍ／０．６０ｍｍ／０．３０ｍｍ／０．１５ｍｍ／０．０７５ｍｍ）の中央部に、上記分散液を投入した。エマール水溶液１００ｇを使用して全含水ゲルを篩上に洗い出した後、上部からエマール水溶液６０００ｇを、篩を手で回転させながら（２０ｒｐｍ）、３０ｃｍの高さからシャワー（孔７２個あき、液量；６．０［Ｌ／ｍｉｎ］）を使って注水範囲（５０ｃｍ２）が篩全体にいきわたるよう満遍なく注ぐ作業を４回繰り返し、含水ゲルを分級した。分級した一段目の篩上の含水ゲルを約２分間水切り後、秤量した。二段目以降の篩についても同様の操作で分級し、水切り後にそれぞれの篩の上に残留した、含水ゲルを秤量した。なお、上記篩はゲル粒径によって適宜変更することも可能である。例えば、含水ゲル粒径が細かくなり、目開き０．１５ｍｍや０．０７５ｍｍの篩で目詰まりが発生する場合には、より直径の大きいＪＩＳ標準篩（直径３０ｃｍ、目開き０．１５ｍｍ、０．０７５ｍｍ）に置き換えて分級してもよい。

[0251] 各篩の上に残留した含水ゲルの質量から下記式（数１）より、質量%割合を算出した。水切り後の篩の目開きは下記の式（数２）に従い、含水ゲルの粒度分布を対数確率紙にプロットした。プロットの積算篩上％Ｒが５０質量％に相当する粒子径を、含水ゲルの質量平均粒子径（Ｄ５０）とした。又、上記プロットから、積算篩上％Ｒ＝８４．１％（これをＸ１とする）と積算篩上％Ｒ＝１５．９％（これをＸ２とする）の粒径を求め、下記の式（数３）により、対数標準偏差（σζ）を求めた。σζの値が小さいほど粒度分布が狭いことを意味する。

[0252] Ｘ（％）＝（ｗ／Ｗ）＊１００ （数１）

[0253] Ｒ（α）（ｍｍ）＝（２０／Ｗ）$^{1/3}$＊ｒ （数２）

[0254] 尚、ここで、

Ｘ；分級、水切り後に各篩上に残留した含水ゲルの質量％（％）

ｗ；分級、水切り後に各篩上に残留した含水ゲルのそれぞれの質量（ｇ）

Ｗ；分級、水切り後に各篩上に残留した含水ゲルの総質量（ｇ）

Ｒ（α）；固形分α質量％の吸水性樹脂に換算したときの篩の目開き（ｍ

ｍ）

ｒ；２０質量％塩化ナトリウム水溶液中で膨潤した含水ゲル状架橋重合体（含水ゲル粒子）が分級された篩の目開き（ｍｍ）である。

[0255] σζ＝０．５×ｌｎ（Ｘ２／Ｘ１）　（数３）

[0256] （ｈ）乾燥物換算の質量平均粒子径

特許文献３５に準じて、上記（ｆ）含水ゲルの含水率および（ｇ）粒子状含水ゲルの質量平均粒子径から、乾燥後の粒子径（含水ゲル粒子の乾燥物に換算した重量平均粒子径）を下記に規定する。

ＧｅｌＤ５０：含水ゲル粒子の質量平均粒子径（μｍ）

ＧＳ：含水ゲル粒子の固形分率（質量％）

ＳｏｌｉｄＤ５０：含水ゲル粒子の乾燥物に換算した質量平均粒子径（μｍ）

として、次式により定義される。

（式）$SolidD50=GelD50\times(GS/100)^{1/3}$

[0257] （ｉ）Ｖｏｒｔｅｘ（吸水時間）

吸水性樹脂のＶｏｒｔｅｘ（吸水時間）は、以下の手順にしたがって測定した。先ず、予め調整された生理食塩水（０．９質量％塩化ナトリウム水溶液）１０００質量部に、食品添加物である食用青色１号（ブリリアントブルー）０．０２質量部を添加した後、液温を３０℃に調整した。

[0258] 続いて、容量１００ｍｌのビーカーに、上記生理食塩水５０ｍｌを量り取り、長さ４０ｍｍ、直径８ｍｍのスターラーチップを用いて６００ｒｐｍで攪拌しながら、吸水性樹脂２．０ｇを投入した。吸水性樹脂の投入時を始点とし、その吸水性樹脂が生理食塩水を吸液してスターラーチップを覆うまでの時間をＶｏｒｔｅｘ（吸水時間）（単位；秒）として、測定した

[0259] （ｊ）残存モノマー量

吸水性樹脂の残存モノマー量を、ＥＤＡＮＡ法（ＥＲＴ４１０．２－０２）に準拠して測定した。

[0260] （ｋ）吸水性樹脂のＡＡＰ（加圧下吸水倍率）

吸水性樹脂のＡＡＰ（加圧下吸水倍率）を、ＥＤＡＮＡ法（ＥＲＴ４４２．２－０２）に準拠して測定した。なお、測定に当たり、荷重条件を４．８３ｋＰａ（０．７ｐｓｉ）に変更した。

[0261] ［製造例１］

アクリル酸３００質量部、４８質量％水酸化ナトリウム水溶液１００質量部、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均ｎ数９）０．６１質量部、０．１質量％ジエチレントリアミン５酢酸３ナトリウム水溶液１６．４質量部、脱イオン水２７３．２質量部からなる単量体水溶液を作成した。

[0262] 次に、３８℃に調温した上記単量体水溶液を定量ポンプで連続供給した後、更に４８質量％水酸化ナトリウム水溶液１５０．６質量部を連続的にラインミキシングした。尚、この時、中和熱によって単量体水溶液の液温は８７℃まで上昇した。

[0263] 更に、４質量％過硫酸ナトリウム水溶液１４．６質量部を連続的にラインミキシングした後、両端に堰を備えた平面状の重合ベルトを有する連続重合機に、厚みが１０ｍｍとなるように連続的に供給した。その後、重合（重合時間３分間）が連続的に行われ、帯状の含水ゲル（１ａ）を得た。得られた帯状の含水ゲル（１ａ）を重合ベルトの進行方向に対して幅方向に、切断長が３００ｍｍとなるように等間隔に連続して切断することで、短冊状の含水ゲル（１ｂ）を得た。

[0264] スクリュー押出機に、得られた含水ゲル（１ｂ）と、３．１質量％ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン水溶液とを、同時に供給しながらゲル粉砕した。ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン水溶液の供給量は、含水ゲル（１ｂ）の固形分に対して０．１５質量％であった。該スクリュー押出機としては、スクリュー軸の外径が８６ｍｍであり、先端部に直径１００ｍｍ、孔径８．０ｍｍ、厚さ１０ｍｍの多孔板が備えられたミートチョッパーを使用し、含水ゲル（１ｂ）と同時に水及び水蒸気を供給しながらゲル粉砕（第１ゲル粉砕）を行った。次に、多孔板の孔径を４．７ｍｍに変更した後、水及び水蒸気を供給しながら、第１ゲル粉砕で得られた粉砕ゲルをさらにゲル粉砕

（第２ゲル粉砕）した。２回の粉砕に要したゲル粉砕エネルギーは５１Ｊ／ｇであった。得られた粒子状含水ゲルＰＧ（１）は、固形分率が４４質量％（含水率が５６質量％）、乾燥質量換算の平均粒子径ｄ１が１３０μｍ、粒子径１５０μｍ以下の粒子の割合が約５３質量％であった。また粒子状含水ゲルの重合率は９８．６％、ＣＲＣは３６ｇ／ｇ、可溶性分は６％であった。粒子状含水ゲルＰＧ（１）の物性は下表１に示されている。

[0265] [製造例２]

製造例１の第１ゲル粉砕において、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン水溶液を添加しなかった以外は、製造例１と同様にして、粒子状含水ゲルＰＧ（２）を得た。この粒子状含水ゲルＰＧ（２）は、界面活性剤を含まず、その含水率が４４質量％、乾燥質量換算の平均粒子径ｄ１が１３５μｍ、粒子径１５０μｍ以下の粒子の割合が約４７質量％であった。粒子状含水ゲルＰＧ（２）の物性は、下表１に示されている。

[0266] [製造例３]

製造例１において、孔径３．２ｍｍの多孔板を用いて第１ゲル粉砕をおこない、第２ゲル粉砕をおこなわなかったこと以外は、製造例１と同様にして、粒子状含水ゲルＰＧ（３）を得た。この粒子状含水ゲルＰＧ（３）の物性は、下表１に示されている。

[0267] [製造例４]

製造例１において、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン水溶液の供給量を０．０８質量％とし、孔径６．４ｍｍの多孔板を用いて第１ゲル粉砕をおこない、第２ゲル粉砕をおこなわなかったこと以外は、製造例１と同様にして、平均粒子径の大きな粒子状含水ゲルＰＧ（４）を得た。この粒子状含水ゲルＰＧ（４）の物性は、下表１に示されている。

[0268] [製造例５]

製造例１において、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン水溶液の供給量を０．０８質量％とし、孔径９．５ｍｍの多孔板を用いて第１ゲル粉砕をおこない、第２ゲル粉砕をおこなわなかったこと以外は、製造例１と同様にし

て、平均粒子径のより大きな粒子状含水ゲルＰＧ（５）を得た。この粒子状含水ゲルＰＧ（５）の諸物性は、下表１に示されている。

[0269] [製造例６]（可溶分Ｕｐ）

製造例１において、ポリエチレングリコールジアクリレートを０．４２質量部とし、脱イオン水を２３６質量部として重合し、第１ゲル粉砕及び第２ゲル粉砕に孔径４．０ｍｍの多孔板を使用した以外は、製造例１と同様にして、粒子状含水ゲルＰＧ（６）を得た。この粒子状含水ゲルＰＧ（６）の物性は、下表１に示されている。

[0270] [製造例７]

製造例１の第１ゲル粉砕において、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインに代えて変性シリコーン(信越化学；商品名ＫＦ－１０１)を使用し、その供給量を０．５０質量％とした以外は、製造例１と同様にして、粒子状含水ゲルＰＧ（７）を得た。この粒子状含水ゲルＰＧ（７）の物性は、下表１に示されている。

[0271] [製造例８]

製造例１の第１ゲル粉砕において、ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタインに代えてポリエチレングリコール（重量平均分子量２００００）を使用し、その供給量を２．００質量％とした以外は、製造例１と同様にして、粒子状含水ゲルＰＧ（８）を得た。この粒子状含水ゲルＰＧ（８）の物性は、下表１に示されている。

[0272]

[表1]

表1 粒子状含水ゲルの特性

	粒子状含水ゲル	固形分率	添加剤		粒度			粒子径 d1	ゲル重合率	CRC	Ext.
			種類	量	850μm超	850－150μm	150μm通				
単位		[wt.%]		[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[wt.%]	[μm]	[wt.%]	[g/g]	[wt.%]
製造例1	PG(1)	44	ゲル流動化剤A	0.15	6	41	53	130	98.6	36	6
製造例2	PG(2)	44	－	0	6	47	47	135	98.5	37	8
製造例3	PG(3)	45	ゲル流動化剤A	0.15	18	48	34	274	98.8	37	9
製造例4	PG(4)	49	ゲル流動化剤A	0.08	38	41	21	531	98.9	33	6
製造例5	PG(5)	50	ゲル流動化剤A	0.08	76	19	5	2006	98.6	34	4
製造例6	PG(6)	47	ゲル流動化剤A	0.15	8	42	50	148	98.2	40	11
製造例7	PG(7)	44	ゲル流動化剤B	0.50	5	41	54	130	98.3	35	7
製造例8	PG(8)	44	ゲル流動化剤C	2.00	7	46	47	146	98.7	36	8

[0273] 表１に示された化合物の詳細は、以下のとおりである。

ゲル流動化剤Ａ：ラウリルジメチルアミノ酢酸ベタイン水溶液（濃度３．１質量％）

ゲル流動化剤Ｂ：変性シリコーン(信越化学社製の商品名「ＫＦ－１０１」)

ゲル流動化剤Ｃ：ポリエチレングリコール（ＰＥＧ２００００、Ｍｗ２００００）

[0274] ［実験例１］

製造例１で得られた粒子状含水ゲルＰＧ（１）（Particulate Gel）を、図１－２に示される基本構成を備えた乾燥装置（加熱管付き回転型加熱装置）を用いて乾燥した。この乾燥装置は、その内部に回転軸方向に延在する１０本の加熱管と２枚の障壁（中心部に一つの円形開口部を有するドーナツ状の仕切り板、開口率５０％）とを有する円筒状の回転容器（容積１００Ｌ）を備えており、投入部から取り出し口に向かって、０．６°の下向きの傾斜が付けられている。さらに、回転容器内の取り出し口側の端部には、中心に一つの円形開口部（開口率２４％）を有するドーナツ状の仕切り板（別称；排出堰）を有している。はじめに、各加熱管に２．７ＭＰａ（温度２２８．１℃）の水蒸気を導入して、回転容器内部（接触温度計で規定）を予め２００℃超に加熱した後、さらに回転容器の外壁もトレスで十分に加熱した。次いで、乾燥装置に製造例１で得られた９５℃の粒子状含水ゲルＰＧ（１）を１５ｋｇ／ｈで供給し、フルード数Ｆｒ０．０７となるように回転容器を回転させて、平均滞留時間５０分で連続乾燥を行った。乾燥時、回転容器の内部の外気に対する気圧差が－２０Ｐａであり、排気露点が９０℃となるように、空気（キャリアーガス；１４０℃）の供給量及び排気量を調整した。なお、乾燥装置の複数箇所から、回転容器内部の含水ゲルをサンプリングして、その固形分率を測定したところ、乾燥中の含水ゲルは、回転容器の中間２箇所に設置された２枚のドーナツ状の障壁（開口率５０％）により、固形分率約約９０質量％及び約９５質量％を境界として、３つの領域に区分されて

いた。乾燥後、取り出し口で採取した乾燥物（１）の温度は２００℃であり、その大部分が造粒粒子であった。この乾燥物（１）は、固形分率９８．５質量％、質量平均粒子径（ｄ２）６２５μｍ（ｄ２／ｄ１＝４．８）、粒子径８５０μｍ以下の粒子の割合が乾燥重量換算で６８質量％、粒子径１５０μｍ未満の粒子の割合が２．５質量％であった。この乾燥物（１）中の乾燥重量換算の微粉量（粒子径１５０μｍ未満の粒子の割合）は、粒子状含水ゲルＰＧ（１）中の微粉量５３質量％に対して約１／２１に低減された。つまり、乾燥工程のみで、目的とする一般的な製品粒度（８５０～１５０μｍ）の乾燥物（乾燥造粒物）６５．５質量％が得られ、微粉量は僅か２．５質量％であった。

[0275] 続いて、加熱装置の取り出し口から排出された乾燥物（１）を、冷風により、強制的に８０℃以下に冷却した後、その冷却物を１段のロールミル（粉砕機）に供給して粉砕することにより粒度を調整して、吸水性樹脂粉末（１）を得た。吸水性樹脂粉末（１）は、質量平均粒子径（ｄ３）４００μｍ（ｄ３／ｄ２＝０．６４）、粒子径８５０μｍ非通過物の粒子の割合が１質量％未満、粒子径１５０μｍ未満の粒子の割合が６質量％であった。つまり、１段のロールミルによる粉砕工程のみで、目的とする製品粒度（８５０～１５０μｍ）の吸水性樹脂粉末９４質量％が得られ、微粉量は僅か６％であった。その後連続乾燥を２４時間実施したところ、収率は約１００％（添加した粒子状含水ゲルに対する得られた吸水性樹脂粉末の質量比）であり、装置の運転状態及び吸水性樹脂の物性は安定していた。また、特に乾燥装置内部への付着や乾燥物の過度の凝集も見られなかった。得られた吸水性樹脂粉末（１）の物性が表２及び３に示されている。

[0276] ［実験例２］通気バンド乾燥機での乾燥

製造例１で得られた粒子状含水ゲルＰＧ（１）を、図９に示される基本構成を備えたバンド式乾燥機を用いて乾燥した。始めに、この乾燥機の通気板（パンチングメタル）に厚み約１０ｃｍになるように粒子状含水ゲル（１）を散布し、熱風１８５℃で３５分間乾燥させた。乾燥機の出口で得られた乾

燥物（２）は、含水ゲル粒子が一枚板のブロック状（横幅はほぼ乾燥ベルトの幅に相当し、長さはエンドレス、厚みは数ｃｍ）に一体化して固まっていた。ここで、乾燥物（２）は一枚板のブロック状であるため、目的とする製品粒度（８５０－１５０μｍ）の収率は０％であった。さらに、熱風が上下に通気する厚み方向で乾燥度合の差異が見られた。

[0277] この一体化した乾燥物（２）を空冷して、複数の羽を有する回転軸を備えた解砕機（第１粉砕機）で粗砕した後、３段のロールミル（第２粉砕機）に供給して更に粉砕して、吸水性樹脂粉末（２）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（２）は、質量平均粒子径（ｄ３）４００μｍ、粒子径８５０μｍを超える粒子の割合が１質量％未満、粒子径１５０μｍ未満の粒子の割合が１２質量％であった。つまり、目的の製品粒度（８５０－１５０μｍ、平均粒径４００μｍ）とするためには、ブロック状物の第１粉砕機（粗粉砕機）及び第２粉砕機（３段ロールミル）が必要であり、かかる複雑な粉砕工程を経ても、目的粒度（８５０～１５０μｍ）の吸水性樹脂粉末は８８質量％であり、微粉量は１２質量％であった。その後連続乾燥を２４時間実施したところ、装置の運転状態は安定していたが、パンチメチルの孔には乾燥物のつまりやこぼれがごく一部で見られ、この付着やこぼれに由来しして、収率は９９．９８％（添加した粒子状含水ゲルに対する得られた吸水性樹脂粉末の質量比）であった。結果を表２及び３に示す。

[0278] ［実験例３］

実験例２で得られたブロック状の乾燥物（２）を解砕機（第１粉砕機）で粗砕した後、実験例１で用いた１段ロールミルを使用して、同様の条件にて粉砕を試みたが、ロールに粗砕物が噛み込まなかった。従って、乾燥物（２）を、実験例１のコンパクトな粉砕方法で粉砕することはできなかった。結果を表２及び３に示す。

[0279] ［実験例４］

実験例２で得られたブロック状の乾燥物（２）を解砕機（第１粉砕機）で粗砕した後、実験例１で用いた１段のロールミル（第２粉砕機）を使用して

、疎砕物が噛み込むようにロールの隙間を調整して粉砕した。得られた吸水性樹脂粉末（４）は、質量平均粒子径ｄ３が７８０μｍ、粒子径８５０μｍを超える粒子の割合が４４質量％、粒子径１５０μｍ未満の粒子の割合が５質量％、８５０－１５０μｍの粒子の割合が５１質量％であり、目的とする製品粒度（８５０－１５０μｍ、平均粒径４００μｍ）の吸水性樹脂粉末は得られなかった。結果を表２及び３に示す。

[0280] ［実験例５］ゲル温度の影響

実験例１において、粒子状含水ゲルＰＧ（１）を、ゲル温度９５℃から６０℃に冷却して乾燥装置に投入した以外は、実験例１と同様にして連続乾燥をおこなって、吸水性樹脂粉末（５）を得た。乾燥工程で得た乾燥物（５）には、一部に凝集見られた。結果を表２及び３に示す。

[0281] ［実験例６］

実験例１において、粒子状含水ゲルＰＧ（１）に代えて、製造例２の粒子状含水ゲルＰＧ（２）を用いた以外は、実験例１と同様にして、撹拌乾燥を行った。実験例６では、回転容器の内壁や加熱管の表面に含水ゲルが付着して堆積し、未乾燥ゲルが排出されたため、安定した連続乾燥ができなかった。結果を表２及び３に示す。

[0282] ［実験例７］ゲル温度の影響

実験例１において、粒子状含水ゲルＰＧ（１）を、ゲル温度９５℃から３５℃に冷却して乾燥装置に投入した以外は、実験例１と同様にして攪拌乾燥を試みたが、粒子状含水ゲルの凝集が激しく、乾燥装置への連続供給ができなかったため、安定した連続乾燥が実施できなかった。結果を表２及び３に示す。

[0283] ［実験例８］Start-up時の内壁温度の影響

実験例１において、加熱管のみを水蒸気で十分に加熱した後、回転容器の内表面が１５０℃まで予熱される前に粒子状含水ゲルＰＧ（１）を投入した以外は、実験例１と同様にして連続乾燥をおこなった。回転容器内表面の予熱がない場合、乾燥開始直後に含水ゲルが回転容器の内壁及び加熱管の表面

管に付着し、さらに含水ゲルが凝集したため、同じ乾燥時間では一部に未乾燥物が発生した。結果を表２及び３に示す。

[0284] [実験例９] 加熱管の温度の影響

実験例１において、乾燥装置の各加熱管に導入する水蒸気を２．７ＭＰａ（温度２２８．１℃）から１．０ＭＰａ（温度１８０℃）に変更した以外は、実験例１と同様にして連続乾燥を行って、吸水性樹脂粉末（９）を得た。結果を表２及び３に示す。

[0285] [実験例１０] 加熱管の温度の影響

実験例１において、乾燥装置の各加熱管に導入する水蒸気を２．７ＭＰａ（温度２２８．１℃）から０．３６ＭＰａ（温度１４０℃）変更した以外は、実験例１と同様にして連続乾燥を行った。熱媒温度１４０℃の場合、含水ゲルが回転容器の内壁及び加熱管の表面管に付着して堆積し、さらに未乾燥ゲルが排出されたため、安定した連続乾燥ができなかった。結果を表２及び３に示す。

[0286] [実験例１１]

実験例１において、粒子状含水ゲルＰＧ（１）（可溶分６％）に代えて、製造例６で得た粒子状含水ゲルＰＧ（６）（可溶分１１％）を使用した以外は、実験例１と同様にして連続乾燥を行って、吸水性樹脂粉末（１１）を得た。結果を表２及び３に示す。

[0287] [実験例１２] 遮蔽の影響

実験例１において、ドーナツ状の仕切り板が設置されていない乾燥装置を用いた以外は、実験例１と同様にして連続乾燥を行って、吸水性樹脂粉末（１２）を得た。結果を表２及び３に示す。

[0288] [実験例１３] 遮蔽の影響

実験例１において、乾燥装置の２枚のドーナツ状仕切り板のうち、投入口に近い仕切り板１枚のみを用いた以外は、実験例１と同様に連続乾燥を行って、吸水性樹脂粉末（１３）を得た。結果を表２及び３に示す。

[0289] [実験例１４]

実験例１において、図１－２を基本構成とする乾燥装置に代えて撹拌乾燥機（パドルドライヤー）を使用し、熱媒温度２１０℃とした以外は、実験例１と同様にして連続乾燥をおこなったところ、乾燥中に含水ゲルが凝集した。また、得られた乾燥物は、実験例１で用いた１段ロールミルで、同様の条件で粉砕することができないものであった。結果を表２及び３に示す。

[0290] [実験例１５]

実験例１において、図１－２を基本構成とする乾燥装置に代えて、流動層乾燥機を使用し２００℃の熱風にて連続乾燥を試みたが、含水ゲルの凝集が生じた。乾燥機の風速を調整するだけでは、含水ゲルの凝集を抑制することができず、連続流動層乾燥を行うことができなかった。結果を表２及び３に示す。

[0291] [実験例１６] フルード数の影響

実験例１において、フルード数Ｆｒを０．１６に変更した以外は、実験例１と同様にして連続乾燥を行って、吸水性樹脂粉末（１６）を得た。結果を表２及び３に示す。

[0292] [実験例１７] 乾燥と同時の後架橋（表面架橋）

実験例１の乾燥装置において、乾燥途中の粒子状含水ゲルＰＧ（１）に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル０．１６質量％及び水２質量％を含む表面架橋剤溶液２．６質量％を噴霧添加した以外は、実験例１と同様にして、吸水性樹脂粉末（１７）を得た。表面架橋剤添加時の含水ゲルは、含水率３０質量％、温度１１０℃であった。結果を表２及び３に示す。

[0293] [実験例１８] 乾燥と同時の後架橋（表面架橋）

実験例１及び１７において、乾燥途中の粒子状含水ゲルＰＧ（１）が含水率２０質量％、温度１３０℃になった時点で、実験例１７に記載の表面架橋剤溶液２．６％を噴霧添加した以外は、実験例１及び１７と同様にして吸水性樹脂（１８）を得た。結果を表２及び３に示す。

[0294] [実験例１９] 乾燥と同時の後架橋（表面架橋）

実験例１及び１７において、乾燥途中の粒子状含水ゲルＰＧ（１）が含水

率４０質量％、温度１１０℃になった時点で、実験例１７に記載の表面架橋剤溶液２．６％を噴霧添加した以外は、実験例１及び１７と同様にして吸水性樹脂（１９）を得た。結果を表２及び３に示す。

[0295] [実験例２０] 乾燥と同時の後架橋（表面架橋）

実験例１において、乾燥前の粒子状含水ゲルＰＧ（１）（含水率５６質量％、温度９５℃）に、実験例１７に記載の表面架橋剤水溶液２．６％を噴霧添加した以外は、実験例１及び１７と同様にして吸水性樹脂（２０）を得た。結果を表２及び３に示す。

[0296] [実験例２１]

実験例１において得られた吸水性樹脂粉末（１）（８５０－１５０μｍ；９４質量％、１５０μｍ未満；６質量％）を、さらに目開き１５０μｍの篩で１０分間分級して、６質量％の微粉を採取した。次いで、採取した微粉の全量を、製造例１の重合工程にリサイクルした以外は、製造例１及び実験例１と同様にして、吸水性樹脂粉末（２１）を得た。モノマー溶液に６質量％の微粉を回収したことにより、吸水性樹脂粉末（２１）のＣＲＣは、吸水性樹脂粉末（１）のＣＲＣと比較して、３ｇ／ｇ低下した。

[0297] [実験例２２]

実験例２において得られた吸水性樹脂粉末（２）（８５０－１５０μｍ；８７質量％、１５０μｍ未満；１２質量％）から微粉１２質量％を採取した。次いで、採取した微粉の全量を、製造例１の重合工程にリサイクルした以外は、製造例１及び実験例１と同様にして、吸水性樹脂粉末（２２）を得た。モノマー溶液に１２質量％の微粉を回収したことにより、吸水性樹脂粉末（２２）のＣＲＣは、吸水性樹脂粉末（１）のＣＲＣと比較して、５ｇ／ｇ低下した。

[0298] [実験例２３－２５]

実験例１において、粒子状含水ゲルＰＧ（１）に代えて、製造例３－５で得た粒子状含水ゲルＰＧ（３）－ＰＧ（５）をそれぞれ使用した以外は、実験例１と同様に乾燥を行って、吸水性樹脂粉末（２３）－（２５）を得た。

結果を表２及び３に示す。

[0299] [実験例２６及び２７]

実験例１において、粒子状含水ゲルＰＧ（１）に代えて、製造例７及び８で得た粒子状含水ゲルＰＧ（７）及びＰＧ（８）をそれぞれ使用した以外は、実験例１と同様に乾燥を行って、吸水性樹脂粉末（２７）及び（２８）を得た。結果を表２及び３に示す。

[0300] [実験例２８] 乾燥後の後架橋

実験例１で得られた吸水性樹脂粉末（１）について、さらに分級して８５０－１６０μｍの篩分を採取した後、エチレングリコールジグリシジルエーテル０．２質量％及び水３質量％を含む表面架橋剤溶液を噴霧し、１５０℃で３０分間加熱することにより、表面架橋された吸水性樹脂粉末（２８）（別称；吸水剤）を得た。吸水性樹脂粉末（２８）のＣＲＣは３３ｇ／ｇであり、ＡＡＰは２４ｇ／ｇであった。

[0301] [実験例２９]

実験例１で得られた吸水性樹脂粉末（１）を用いて、実験例１の手法で追加の乾燥を行った。実験例１と同様に、乾燥装置内部への付着や乾燥物の凝集は見られなかった。

[0302] [実験例３０]

実験例１で得られた吸水性樹脂粉末（１）を用いて、実験例８の手法で内壁の追加の乾燥を行った。実験例８と異なり、回転容器の内表面の温度が低き場合にも付着は見られなかった。

[0303] [実験例３１]

実験例１で得られた吸水性樹脂粉末（１）の水分量を１０質量％に調整して、実験例８の手法で追加の乾燥を行った。実験例８と異なり、回転容器の内表面の温度が低き場合にも付着は見られなかった。

[0304]

[表2]

表2 評価結果

	乾燥機		添加剤	後架橋剤	添加時含水率	ゲル温度	熱媒温度	Ｆｒ	固形分率
	種類	遮蔽							
単位	－	[枚]	－	－	[wt.%]	[℃]	[℃]	－	[wt.%]
実験例1	R	2	有	無	－	95	228	0.07	98.5
実験例2	B	－	有	無	－	95	185	－	97.1
実験例3	B	－	有	無	－	95	185	－	－
実験例4	B	－	有	無	－	95	185	－	－
実験例5	R	2	有	無	－	60	228	0.07	98.4
実験例6	R	2	無	無	－	95	228	0.07	－
実験例7	R	2	有	無	－	35	228	0.07	－
実験例8	R	2	有	無	－	95	228	0.07	－
実験例9	R	2	有	無	－	95	180	0.07	95.2
実験例10	R	2	有	無	－	95	140	0.07	－
実験例11	R	2	有	無	－	95	228	0.07	97.5
実験例12	R	0	有	無	－	95	228	0.07	95.6
実験例13	R	1	有	無	－	95	228	0.07	97.9
実験例14	M	-	有	無	－	95	210	0.08	92.4
実験例15	F	-	有	無	－	95	200	-	－
実験例16	R	2	有	無	－	95	228	0.16	98.7
実験例17	R	2	有	有	30	95	228	0.07	98.6
実験例18	R	2	有	有	20	95	228	0.07	98.5
実験例19	R	2	有	有	40	95	228	0.07	98.4
実験例20	R	2	有	有	44	95	228	0.07	98.8
実施例23	R	2	有	無	－	95	228	0.07	98.3
実施例24	R	2	有	無	－	95	228	0.07	97.5
実施例25	R	2	有	無	－	95	228	0.07	92.4
実施例26	R	2	有	無	－	95	228	0.07	97.0
実施例27	R	2	有	無	－	95	228	0.07	96.5

[0305]

[表3]

表3 評価結果

	粒子径 d2	粒度 850μm通過	粒度 150μm通過	d2/d1	粒子径 d3	d3/d2	d3/d1	吸水性樹脂粉末 850μm超	吸水性樹脂粉末 150μm通過	吸水性樹脂粉末 CRC	吸水性樹脂粉末 Vortex	吸水性樹脂粉末 残存モノマー	吸水性樹脂粉末 AAP
単位	[μm]	[wt.%]	[wt.%]	—	[μm]	—	—	[wt.%]	[wt.%]	[g/g]	[秒]	[ppm]	[g/g]
実験例1	625	68	2.5	4.8	400	0.64	3.1	<1	6	44	27	250	—
実験例2	＊1	—	—	—	400	—	12	1	12	46	28	890	—
実験例3	＊1	—	—	—	＊4	—	—		—	—	—	—	—
実験例4	＊1	—	—	—	780	—	6.0	44	5	—	—	—	—
実験例5	650	65	2.3	5.0	400	0.62	3.1	<1	6	44	28	250	—
実験例6	＊2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実験例7	＊3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実験例8	＊2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実験例9	700	52	6.2	5.4	400	0.57	3.1	<1	6	42	25	270	—
実験例10	＊2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
実験例11	730	51	4.9	4.9	410	0.56	2.8	1	8	46	29	240	—
実験例12	820	47	4.2	6.3	415	0.51	3.2	2	8	40	29	260	—
実験例13	690	52	5.5	5.3	405	0.59	3.1	1	8	42	28	250	—
実験例14	2500	20	0.2	19	＊4	—	—	—	—	—	—	—	—
実験例15	＊3	—	—	—	＊4	—	—	—	—	—	—	—	—
実験例16	605	71	1.7	4.7	400	0.66	3.1	1	7	44	27	280	—
実験例17	630	67	1.6	4.8	405	0.64	3.1	1	7	32	26	250	24
実験例18	605	70	1.5	4.7	400	0.66	3.1	1	7	33	27	240	24
実験例19	590	73	1.8	4.5	400	0.68	3.1	1	7	30	27	270	22
実験例20	580	72	1.6	4.5	395	0.68	3.0	1	7	30	26	260	19
実施例23	680	62	1.6	2.5	410	0.6	1.5	1	8	43	35	240	—
実施例24	800	48	3.2	1.5	415	0.52	0.8	2	8	42	40	230	—
実施例25	2400	33	0.8	1.2	405	0.17	0.2	1	10	41	45	280	—
実施例26	950	50	2.4	7.3	420	0.44	3.2	2	9	42	28	250	—
実施例27	1500	26	1.2	10	420	0.28	2.9	3	9	40	33	250	—

[0306] 表２及び３に示された記号等の詳細は、以下のとおりである。

Ｒ：乾燥装置（加熱管付き回転型加熱装置）

Ｂ：通気バンド式乾燥機

Ｍ：攪拌型乾燥機（パドルドライヤー）

Ｆ：流動層型乾燥機

（＊１）粒子状含水ゲルがブロック状に一体化して乾燥された。

（＊２）乾燥機内部への含水ゲルの付着による乾燥不良。

（＊３）粒子状含水ゲルの凝集による乾燥不良。

（＊４）粒子状含水ゲルの凝集による粉砕不良。

[0307] （まとめ）上記表２及び３に示された評価結果は、以下のとおりである。

（１）実験例１（回転型加熱装置）と実験例２～４（通気バンド式乾燥機）との対比から、従来の通気バンド式乾燥機に比べて、本発明に係る製造方法では、回転型加熱装置の使用により、粉砕工程及び分級工程を省略ないし各装置を小型化しても、微粉量の少ない吸水性樹脂粉末が得られることが分かる。さらに、実験例２の残存モノマー８９０ｐｐｍに対し、実施例１では２５０ｐｐｍであり、本発明に係る製造方法によって、残存モノマーも低減されることがわかる。また、本発明の製造方法に用いる回転型加熱装置では、従来の通気バンド式乾燥機で見られた未乾燥物の問題や、粉こぼれ問題、厚みの方向での乾燥状態の差異もないため、物性に優れた吸水性樹脂が得られることが分かる。

（２）実験例１（ゲル流動化剤添加）と実験例６（ゲル流動化剤無添加）との対比から、従来の通気バンド式乾燥機と異なり、回転型加熱装置による乾燥では、ゲル流動化剤の添加が有効であることが分かる。

（３）実験例１（回転容器の内表面の予熱有り）と実験例８（回転容器の内表面の予熱無し）との対比から、従来の通気バンド式乾燥機と異なり、本発明に係る製造方法（さらには乾燥開始方法）では、回転容器の内表面の予熱が有効であることが分かる。さらに、実験例２９～３１から回転容器の内表面の予熱は吸水性樹脂の含水ゲルの乾燥には有効であるが、一定含水率以下の吸水性樹脂では特に不要であることもわかる。

（４）実験例１（ゲル温度９５℃）、実験例５（同６０℃）と実験例７（同３５℃）との対比から、従来の通気バンド式乾燥機と異なり、本発明に係る製造方法では、回転型加熱装置に投入する粒子状含水ゲルのゲル温度が重要であることが分かる。

（５）回転型加熱装置による実験例１（熱媒温度２２８℃）、実験例９（同

１８０℃）及び実験例１０（１４０℃）と、通気バンド式乾燥機による実験例２（同１８５℃）との対比から、従来の通気バンド式乾燥機と異なり、本発明に係る製造方法では、回転型加熱装置の熱媒温度の調整が有効であることが分かる。

（６）実験例１（Ｆｒ＝０．０７）及び実験例１６（Ｆｒ＝０．１６）の対比から、本発明に係る製造方法では、回転型加熱装置のフルード数Ｆｒの調整により、粒度をさらなる制御が可能であることが分かる。

（７）実験例１（回転型加熱装置）、実験例１４（パドルドライヤー）、実験例２（通気バンド式乾燥機）及び実験例１５（流動層乾燥機）との対比から、同じ粒子状含水ゲルＰＧ（１）の連続乾燥において、攪拌型乾燥機（パドルドライヤー）及び流動層乾燥機では凝集が進行して連続乾燥が困難であること、通気バンド式乾燥機ではブロック状乾燥物となることが分かる。実験例２～４に示すように、粗大な乾燥物やブロック状乾燥物が生じる場合、乾燥後の粉砕装置や分級装置が大型化するだけでなく、粉砕に伴う微粉量も増大する。微粉量の増大は、その後そのまま表面架橋する場合、表面架橋後の性能の低下を意味し、または微粉リサイクルする場合も微粉の分級やリサイクル工程の大型化を意味し、さらに、リサイクル方法によっては吸水性能も低下させる。

（８）実験例１（含水ゲルへの表面架橋剤無添加）、実験例１７～１９（乾燥途中、表面架橋剤添加時のゲル含水率３０％、２０％及び４０％）及び実験例２０（乾燥前の含水ゲルに表面架橋剤添加）との対比から、表面架橋剤を乾燥途中の粒子状含水ゲル（特に含水率２０～４０％の時点）で添加することで、乾燥時の凝集が抑制され、さらに加圧下吸水倍率も２０ｇ／ｇ以上に向上する。かかる加圧下吸水倍率は、乾燥後の粉砕分級物を表面架橋した従来の吸水性樹脂粉末と同様の水準である。つまり、本発明に係る製造方法において、回転型加熱装置を用いて乾燥途中の粒子状含水ゲルに表面架橋剤を添加することで、乾燥と同時に従来の表面架橋構造が形成されることが分かる。すなわち、本発明の方法では、乾燥と同時に表面架橋を実施すること

も可能であり、上記実験例１に記載したように、乾燥後の粉砕及び分級工程のコンパクト化（図９）、微粉量低減及び微粉回収工程の削減ないしコンパクト化に加えて、乾燥後の粉砕分級物の表面架橋工程及び表面架橋後の分級工程も完全に省略することができる（図１０）。つまり、本発明に係る製造方法では、従来の表面架橋工程以降の工程を完全に省略した工程数の少ない非常にコンパクトなプロセスも可能であることが分かる。（従来技術の製造方法による[図８]では１３工程かつ多量の微粉回収工程に対して、本発明の製造方法による[図１０]では６工程かつ少量の微粉回収工程である）。

（９）実験例１（ベタイン系界面活性剤）、実験例２６（シリコーン系）及び実験例２７（ＰＥＧ）との対比より、本発明に係る製造方法では、ゲル流動化剤として、各種界面活性剤や高分子滑材（ＰＥＧ）の使用が有効であることが分かる。

（１０）実験例１（可溶分６％）と実験例１１（同１１％）との対比から、本発明に係る製造方法では、粒子状含水ゲルの可溶分によって、得られる吸水性樹脂粉末の粒度を制御できることが分かる。

（１１）粒子状含水ゲルの撹拌乾燥による実験例１と実験例８との対比、及び吸水性樹脂粉末の撹拌乾燥による再乾燥の実験例２９～３１との対比から、回転容器の内表面の温度による付着への影響は、乾燥前の含水率の高い吸水性樹脂（含水ゲル）に顕著であり、吸水性樹脂の粒子状含水ゲルの乾燥開始時（Ｓｔａｒｔ－ｕｐ）には、加熱管以外の温度にも留意することが大事であると分かる。

（１２）実験例２１と実験例２２との対比から重合時のモノマーへの微粉回収量が増大すると、吸水倍率（ＣＲＣ）がより低下することが分かる。

（１３）実験例１（遮蔽２箇所）、実験例１３（遮蔽１箇所）、実験例１２（遮蔽なし）との対比より、遮蔽の設置が好ましいことが分かる。

[0308] 以上、本発明に係る製造方法では、従来の乾燥方法（代表的には通気バンド乾燥）と比べて、乾燥時に、乾燥物がブロック化しないため、乾燥後の過剰な粉砕が不要であり、微粉量が低減する。そのため、乾燥工程後の粉砕工

程や微粉回収工程がコンパクト化（簡略化）ないし一部省略できる。他に、

本発明に係る製造方法では、残存モノマーも低減しやすい。また、通常の熱風乾燥に比べると、廃ガス量も少ないため、廃ガス処理量も少なく、省エネルギーでもある。さらに、通気バンド乾燥では、乾燥機からのこぼれや目詰まり等により乾燥困難な微粒子状の含水ゲルでも、本発明に係る製造方法によれば、問題なく乾燥することができる。しかも、微粒子ゲルの乾燥により、得られる吸水性樹脂の吸水速度も向上する。

[0309] また、本発明に係る製造方法によれば、乾燥と同時に吸水性樹脂を後架橋（表面架橋）することも可能であり、加圧下吸水倍率の高い吸水性樹脂を簡便に得ることができるので、製造プロセスを非常に簡略化できる。このプロセスの簡略化は乾燥後のプロセスダメージの低減にもつながり、乾燥後の微粉発生や性能低下も抑制できる。本発明に係る製造方法によれば、撹拌乾燥においても安定的な連続運転や乾燥開始ができるので、連続乾燥が可能である。

産業上の利用可能性

[0310] 本発明によって得られる吸水性樹脂粉末は、紙オムツ等の衛生用品の吸収体用途に適している。

符号の説明

[0311] ２・・・回転型加熱装置

４・・・主部

６・・・投入部

８・・・取り出し部

１０・・・回転容器

１１、１１ａ、１１ｂ・・・障壁

１２・・・加熱管

１４・・・第一歯車

１６・・・第二歯車

１８・・・パッキン

２０・・・主筒

２２・・・ホッパー

２６・・・パイプ

２８・・・インナースペース

３６・・・ノズル

４０・・・取り出し口

４４・・・スチーム入口

４６・・・ドレーン

４８・・・添加剤

１００・・・通気バンド式乾燥機

１０２・・・乾燥ベルト

１０４・・・含水ゲル

１０６・・・通気方向

１０８・・・乾燥ベルトの移動方向

１１０・・・乾燥重合体

請求の範囲

[請求項1] 吸水性樹脂の原料である単量体を含む単量体水溶液を重合して得られた粒子状含水ゲル状架橋重合体を、加熱装置を用いて乾燥して粒状乾燥物を得る乾燥工程を含んでおり、

上記加熱装置が、その内部に上記粒子状含水ゲル状重合体を収容して回転する回転容器と、この回転容器の内部に位置して、その軸方向に延在し、かつこの回転容器とともに回転する複数の加熱管とを備えており、

上記乾燥工程に供される粒子状含水ゲル状架橋重合体の、接触温度計にて測定されるゲル温度が５０℃以上である吸水性樹脂粉末の製造方法。

[請求項2] 上記加熱管に１５０℃以上の熱媒を供給する請求項１に記載の製造方法。

[請求項3] 上記回転容器の内表面の温度が１５０℃以上である請求項１又は２に記載の製造方法。

[請求項4] 上記粒子状含水ゲル状架橋重合体が投入される前に、上記回転容器の内表面の温度を１５０℃以上とする請求項１～３の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項5] 上記回転容器内に熱媒としてガスを導入し、上記回転容器の内表面の温度が、当該ガスの温度より高い請求項１～４の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項6] 上記回転容器内に導入するガスの温度が１００℃以上である請求項５に記載の乾燥方法。

[請求項7] 上記粒状乾燥物を冷却する冷却工程をさらに有する請求項１～６の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項8] 上記乾燥工程において、上記回転容器に収容された粒子状含水ゲル状架橋重合体の加熱乾燥中に添加剤を添加する請求項１～７の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項9] 上記添加剤が表面架橋剤である請求項８に記載の製造方法。

[請求項10] 上記粒子状含水ゲル状架橋重合体がゲル流動化剤を含んでいる請求項１～９の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項11] 上記乾燥工程に供される粒子状含水ゲル状架橋重合体のゲル温度が、６０～１２０℃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] 上記乾燥工程に供される粒子状含水ゲル状架橋重合体の粒子径ｄ１が８００μｍ以下である請求項１～１１の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項13] 上記複数の加熱管に０．４９ＭＰａ以上の水蒸気を導入する請求項１～１２の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項14] 上記加熱装置のフルード数Ｆｒが０．００１～１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] 吸水性樹脂の原料である単量体から得られる粒子状含水ゲル状架橋重合体の乾燥装置であって、

上記乾燥装置が、その内部に上記粒子状含水ゲル状架橋重合体を収容して回転する回転容器と、この回転容器の内部に位置して、その軸方向に延在し、かつこの回転容器とともに回転する複数の加熱管と、この回転容器の内部にガスを導入及び排出する手段を備えており、

上記加熱管の数が、５本以上であり、この加熱管が、軸方向において、上記回転容器の内表面と接触しておらず、

上記回転容器の外周面に、加熱手段又は保温手段を有している乾燥装置。

[請求項16] 上記回転容器が、その一端から他端に向かって傾斜している請求項１５に記載の乾燥装置。

[請求項17] 上記回転容器の内部に、少なくとも１つの障壁が設けられている請求項１５又は１６に記載の乾燥装置。

[請求項18] 上記障壁の開口率が１～９０％である請求項１７に記載の乾燥装置

。

[請求項19] 上記加熱管の外周面の表面積と上記回転容器の内周面の面積との和である伝熱面積の、この回転容器の有効容積に対する比（伝熱面積／有効容積）が、１０m^{-1}以上である請求項１５～１８の何れか１項に記載の乾燥装置。

[請求項20] 上記回転容器の内部に、この回転容器に収容された粒子状含水ゲル状架橋重合体に添加剤を添加するための添加手段を、少なくとも１以上有している請求項１５～１９の何れか１項に記載の乾燥装置。

[請求項21] 上記添加手段が噴霧装置である請求項２０に記載の乾燥装置。

[請求項22] 上記複数の加熱管が、上記回転容器の回転軸から径方向外側に向かって、放射状に間隔を空けて配置されている請求項１５～２１の何れか１項に記載の乾燥装置。

[請求項23] 上記複数の加熱管が、上記回転容器の回転軸を中心とする２以上の同心円上に、間隔を空けて配置されている請求項１５～２２の何れか１項に記載の乾燥装置。

[請求項24] 請求項１５～２３の何れか１項に記載の乾燥装置を用いて、吸水性樹脂の原料である単量体から得られる粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥して粒状乾燥物を得る乾燥方法であって、

上記回転容器内に熱媒としてガスを導入し、該乾燥装置に投入される粒子状含水ゲル状架橋重合体のゲル温度が５０℃以上であり、

上記回転容器の内表面の温度が１５０℃以上である乾燥方法。

[請求項25] 上記粒子状含水ゲル状架橋重合体が投入される前の、上記回転容器の内表面の温度が１５０℃以上である請求項２４に記載の乾燥方法。

[請求項26] 上記回転容器に熱媒としてガスを導入し、このガスの温度が、上記回転容器の内表面の温度より低い請求項２４又は２５に記載の乾燥方法。

[請求項27] 上記粒子状含水ゲル状架橋重合体を連続式で乾燥する請求項２４～２６の何れか１項に記載の乾燥方法。

[請求項28] 上記乾燥装置に投入される粒子状含水ゲル状架橋重合体がゲル流動化剤を含む請求項２４～２７の何れか１項に記載の乾燥方法。

[請求項29] 上記乾燥装置に投入される粒子状含水ゲル状架橋重合体の質量平均粒子径が８００μｍ以下である請求項２４～２８の何れか１項に記載の乾燥方法。

[請求項30] 上記回転容器内に導入されるガスが１００℃以上である請求項２４～２９の何れか１項に記載の乾燥方法。

[請求項31] 上記回転容器の内部に添加手段を有しており、この添加手段を用いて、上記粒子状含水ゲル状架橋重合体に添加剤が添加される請求項２４～３０の何れか１項に記載の乾燥方法。

[請求項32] 上記添加剤が表面架橋剤である請求項３１に記載の乾燥方法。

[請求項33] 上記表面架橋剤を、含水率が１０～５０質量％の粒子状含水ゲル状架橋重合体に添加する請求項３２に記載の乾燥方法。

[請求項34] 上記回転容器の内部の圧力と大気圧との差が、０ｋＰａ超５ｋＰａ以下である請求項２４～３３の何れか１項に記載の乾燥方法。

[請求項35] 上記回転容器のフルード数が０．００１～１である請求項２４～３４の何れか１項に記載の乾燥方法。

[請求項36] 上記回転容器内へのガスの導入量が、上記粒子状含水ゲル状架橋重合体の固形分換算による単位時間当たりの処理量（ｋｇ／ｈｒ）に対して、０．０５Ｎｍ^3／ｋｇ～２０Ｎｍ^3／ｋｇである請求項２４～３５の何れか１項に記載の乾燥方法。

[請求項37] 乾燥装置を含む吸水性樹脂粉末の製造設備であって、

吸水性樹脂の原料である単量体から含水ゲル状架橋重合体を得る重合装置と、

上記含水ゲル状架橋重合体を粉砕して粒子状含水ゲル状架橋重合体を得るゲル粉砕装置と、を備えており、

上記乾燥装置が、上記粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥して粒状乾燥物を得るものであり、

上記乾燥装置が、その内部に上記粒子状含水ゲル状架橋重合体を収容して回転する回転容器と、この回転容器の内部に位置して、その軸方向に延在する複数の加熱管とを備えている吸水性樹脂粉末の製造設備。

[請求項38] 上記粒状乾燥物を冷却する冷却装置をさらに備えている請求項３７に記載の製造設備。

[請求項39] 上記乾燥装置が、上記回転容器の内部にガスを導入及び排出する手段を有している、請求項３７又は３８の何れか１項に記載の製造設備。

[請求項40] 上記回転容器が、その一端から他端に向かって傾斜している請求項３７～３９の何れか１項に記載の製造設備。

[請求項41] 上記回転容器の内部に、少なくとも１つの障壁が設けられている請求項３７～４０の何れか１項に記載の製造設備。

[請求項42] 上記複数の加熱管が、上記回転容器の回転軸から径方向外側に向かって、放射状に間隔を空けて配置されている請求項３７～４１の何れか１項に記載の製造設備。

[請求項43] 上記複数の加熱管が、上記回転容器の回転軸を中心とする２以上の同心円上に、間隔を空けて配置されている請求項３７～４２の何れか１項に記載の製造設備。

[請求項44] 上記乾燥装置が、上記回転容器の外周面に、加熱手段又は保温手段を有している請求項３７～４３の何れか１項に記載の製造設備。

[請求項45] 上記乾燥装置が、上記回転容器の内部に、この回転容器に収容された粒子状含水ゲル状架橋重合体に添加剤を添加するための添加手段を、少なくとも１以上有している請求項３７～４４の何れか１項に記載の製造設備。

[請求項46] 上記添加手段が噴霧装置である請求項４５に記載の製造設備。

[請求項47] 請求項２４～３６の何れか１項に記載の乾燥方法を含む、吸水性樹脂粉末の製造方法。

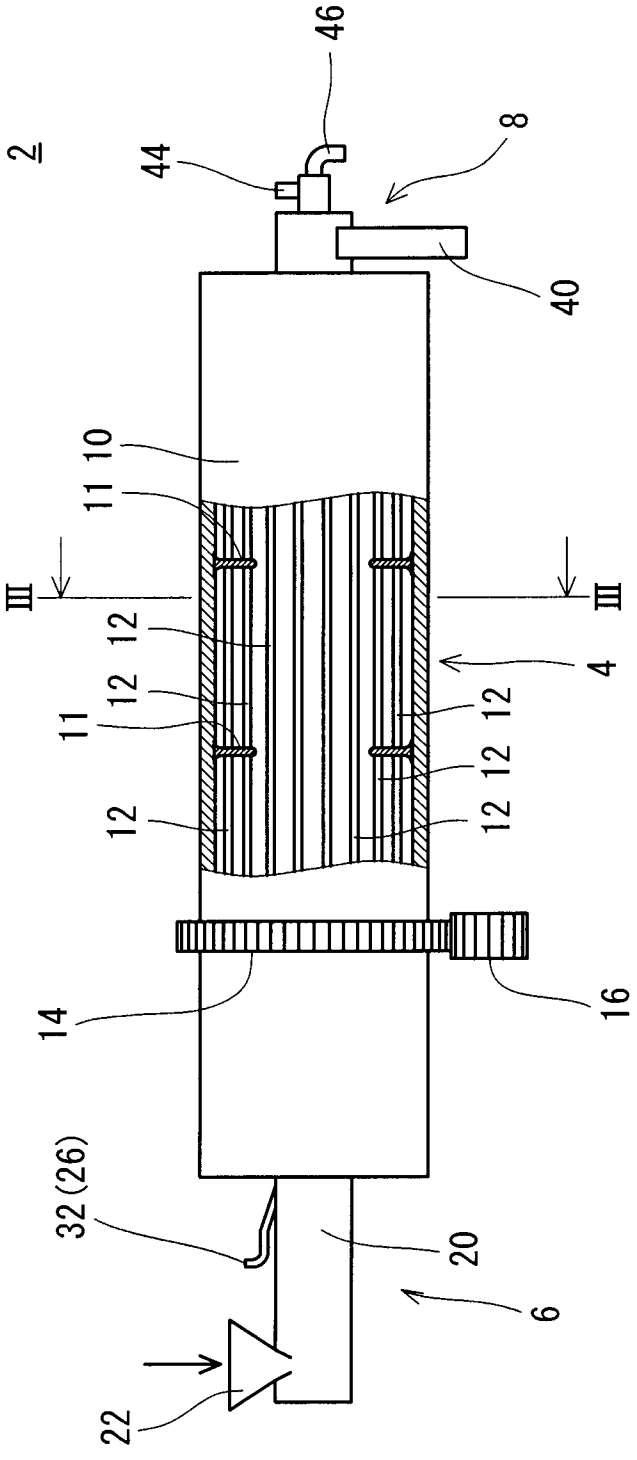
[請求項48] 請求項４７に記載の吸水性樹脂粉末の製造方法であって、

吸水性樹脂の原料である単量体を含む単量体水溶液を重合して、含水ゲル状架橋重合体を得る重合工程と、

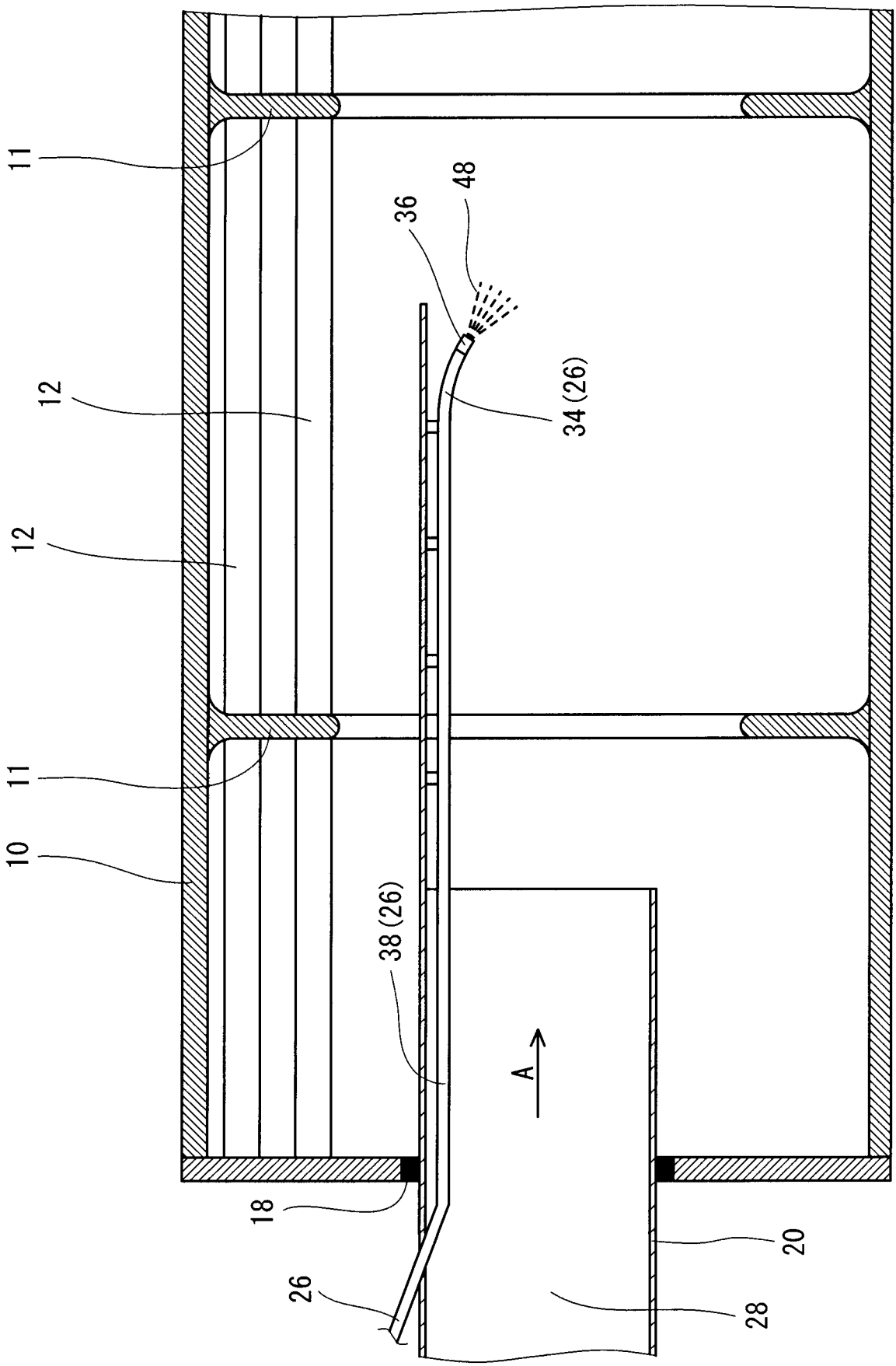
上記含水ゲル状架橋重合体を粉砕して、粒子状含水ゲル状架橋重合体を得るゲル粉砕工程と、を更に含む吸水性樹脂粉末の製造方法。

[請求項49] 上記粒状乾燥物を冷却する冷却工程をさらに有する、請求項４７又は４８に記載の製造方法。

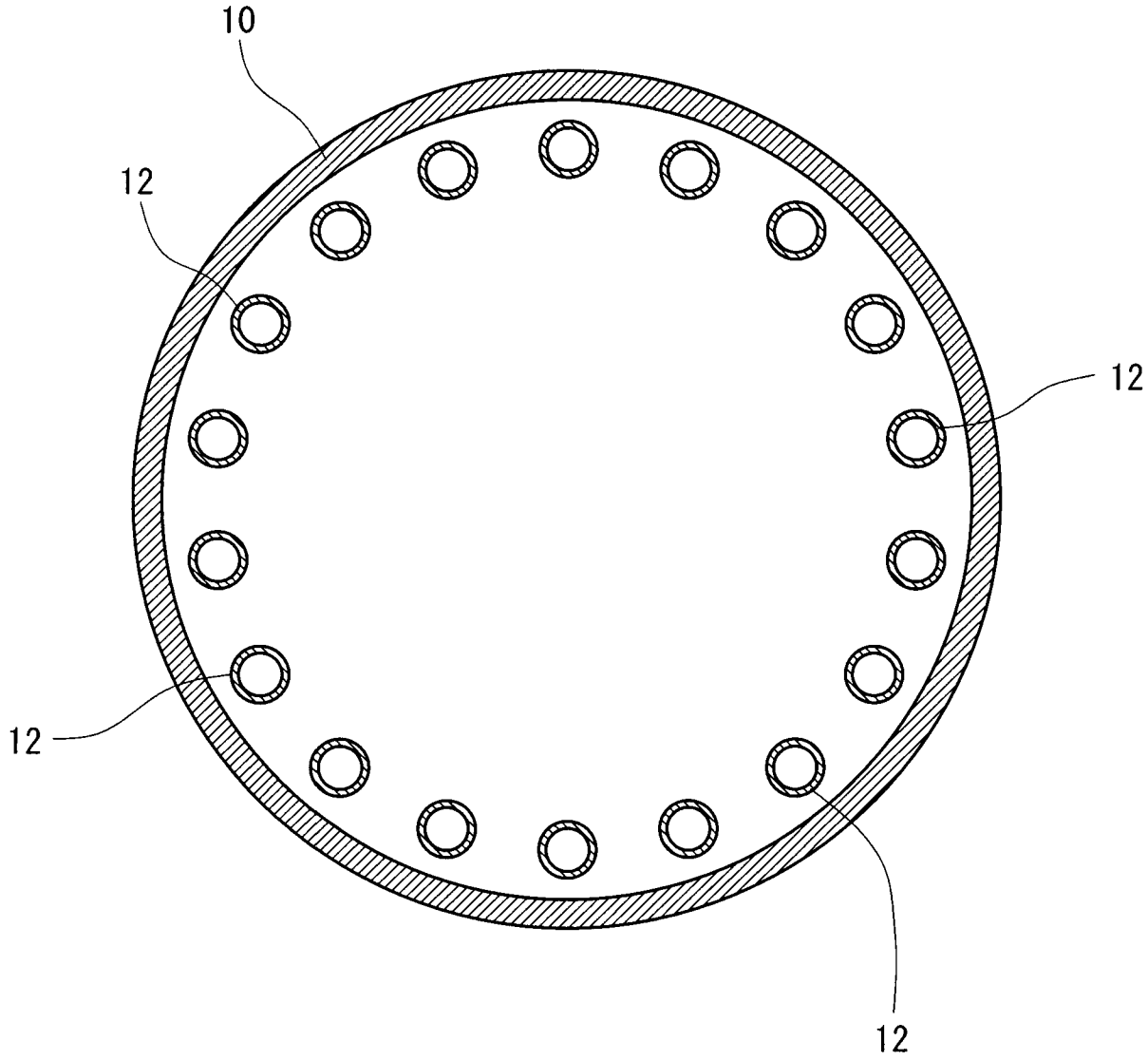
[図1]



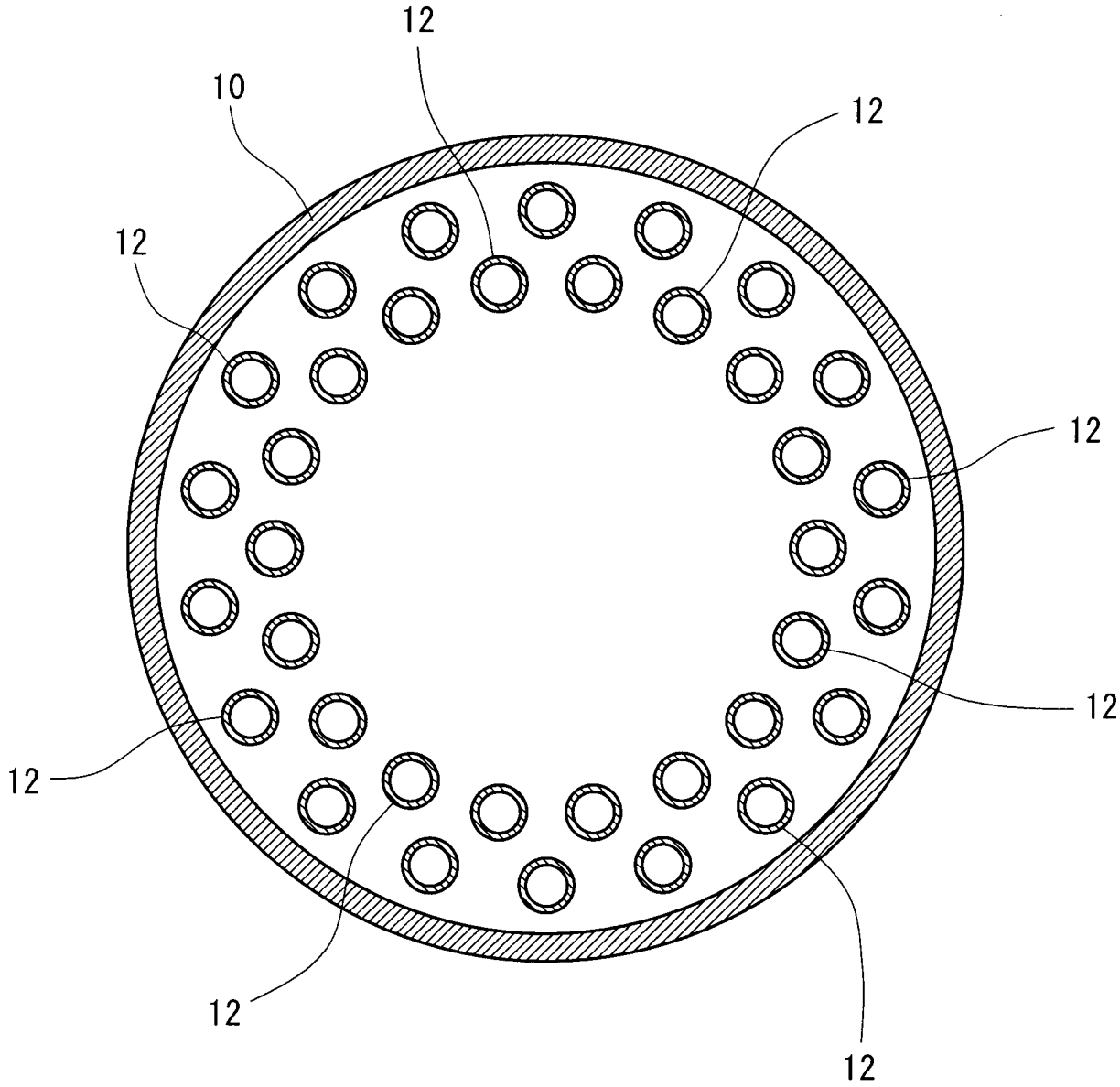
[図2]



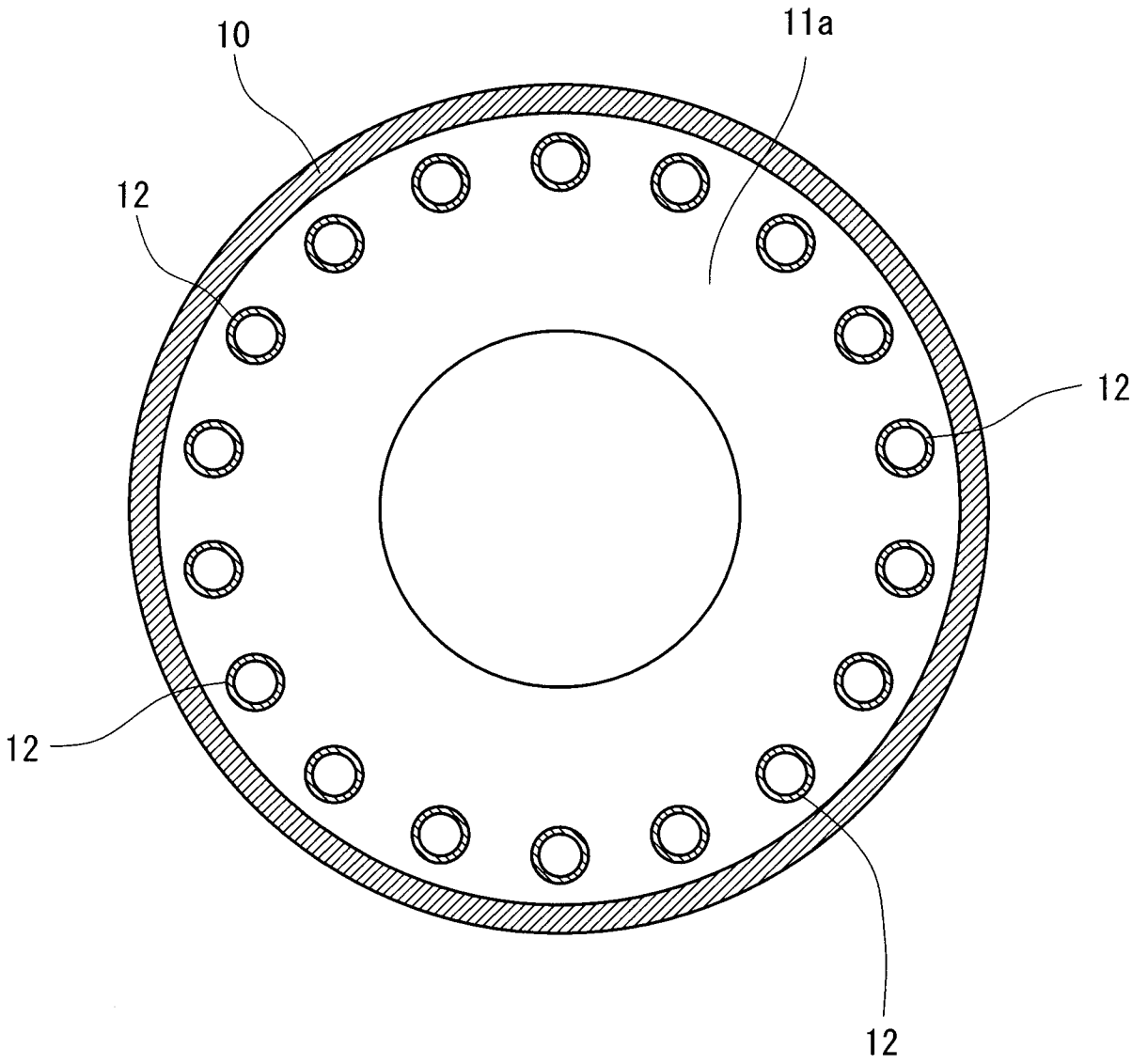
[図3]



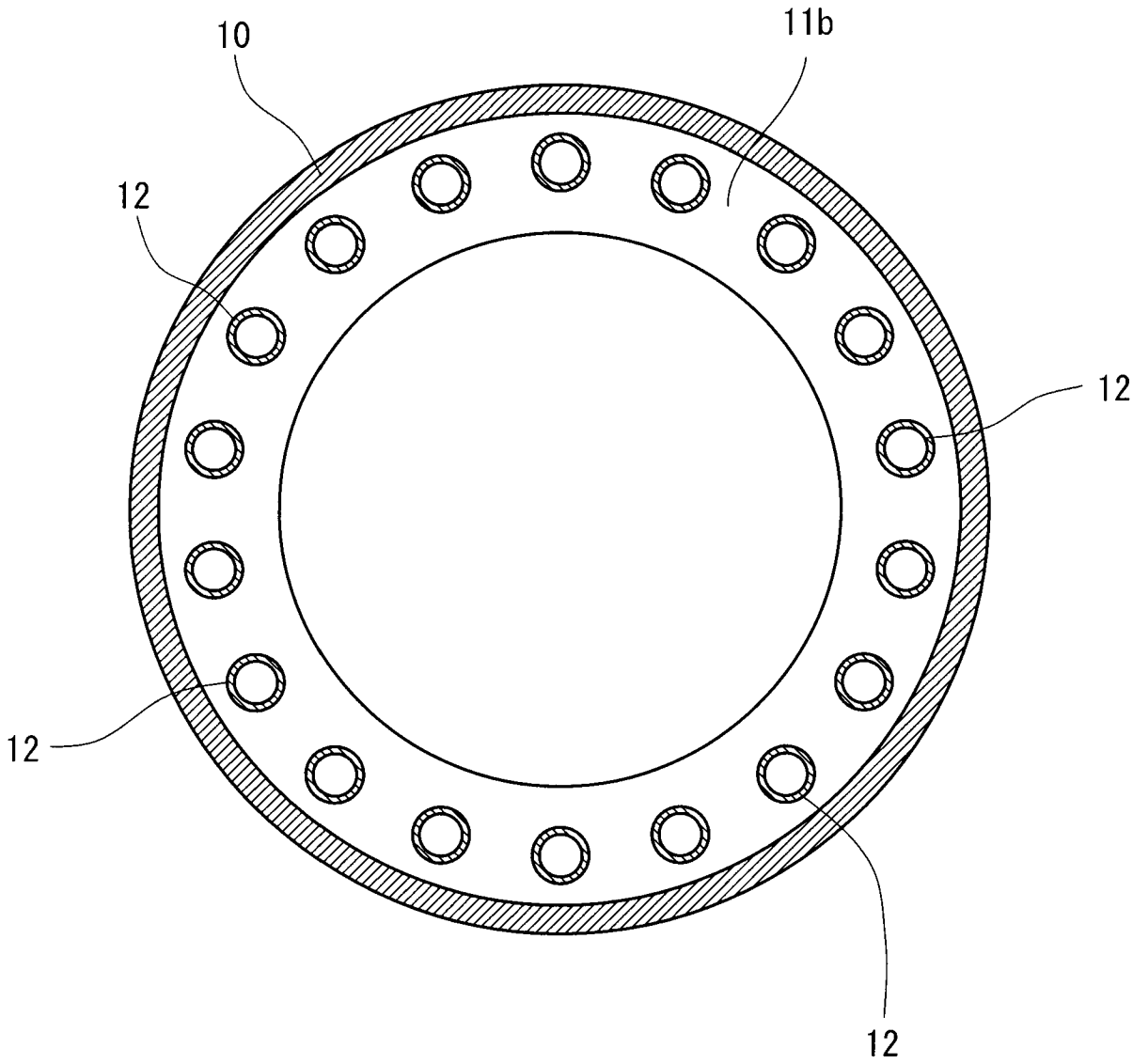
[図4]



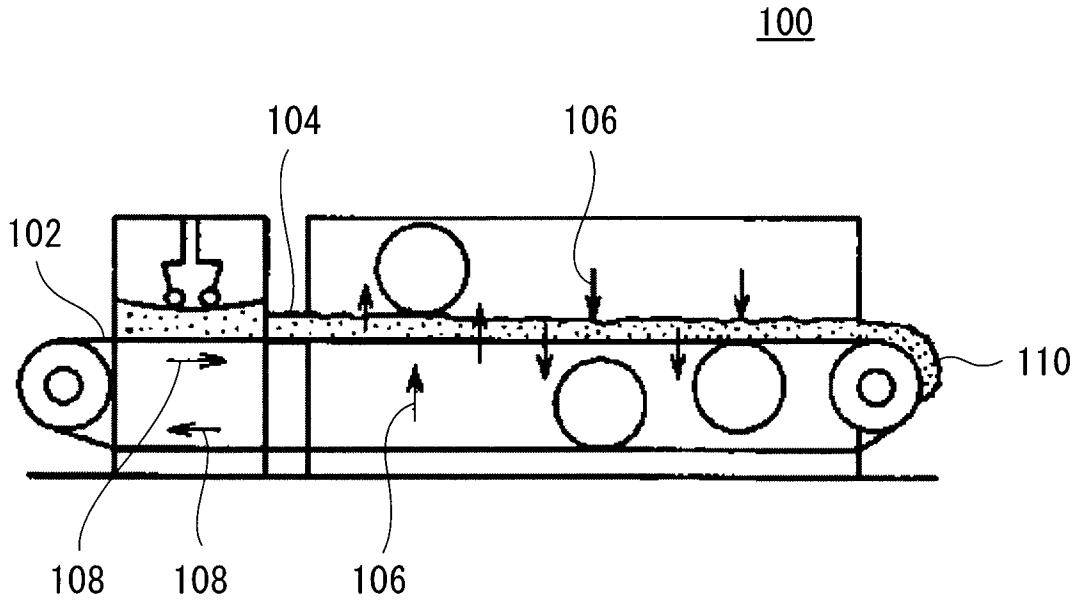
[図5]



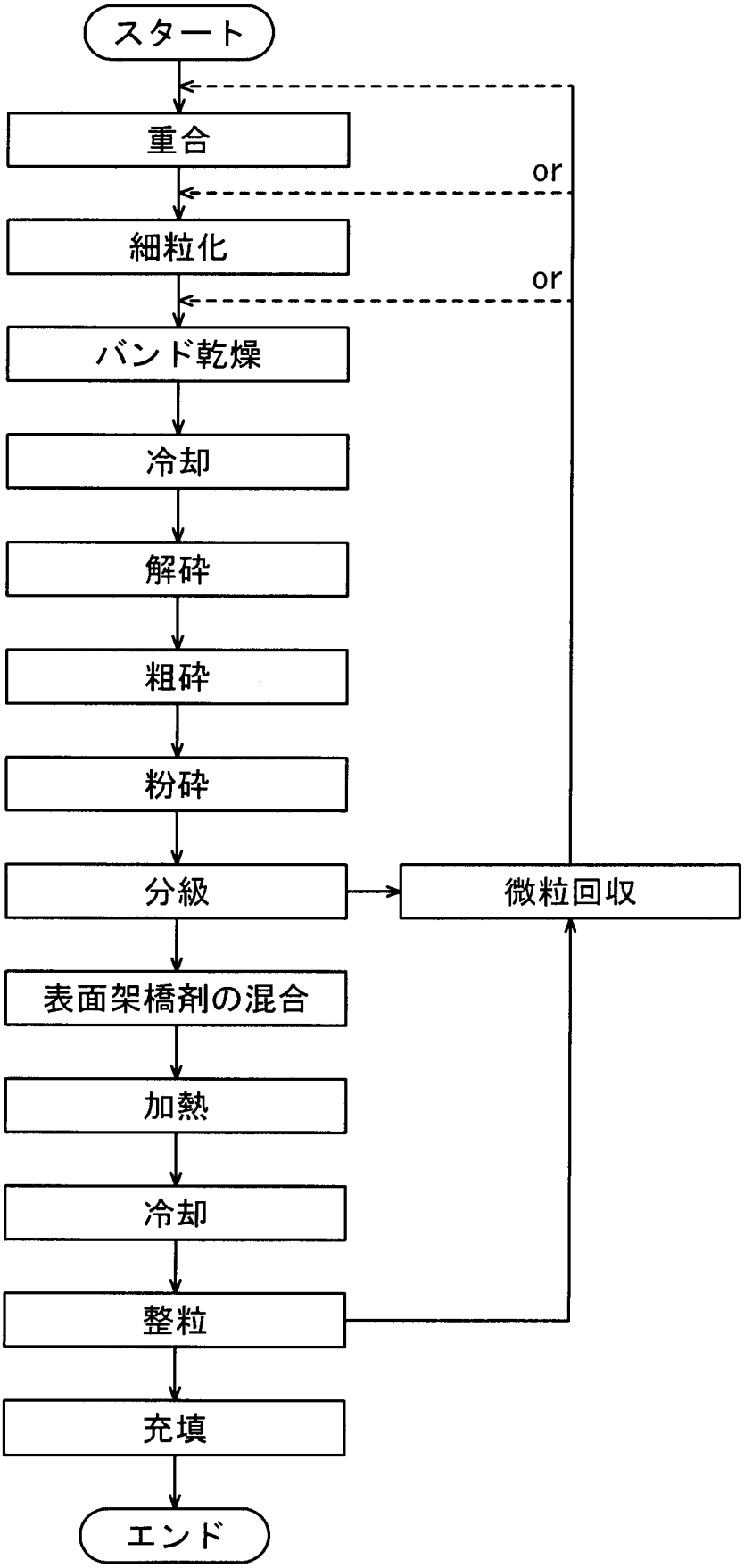
[図6]



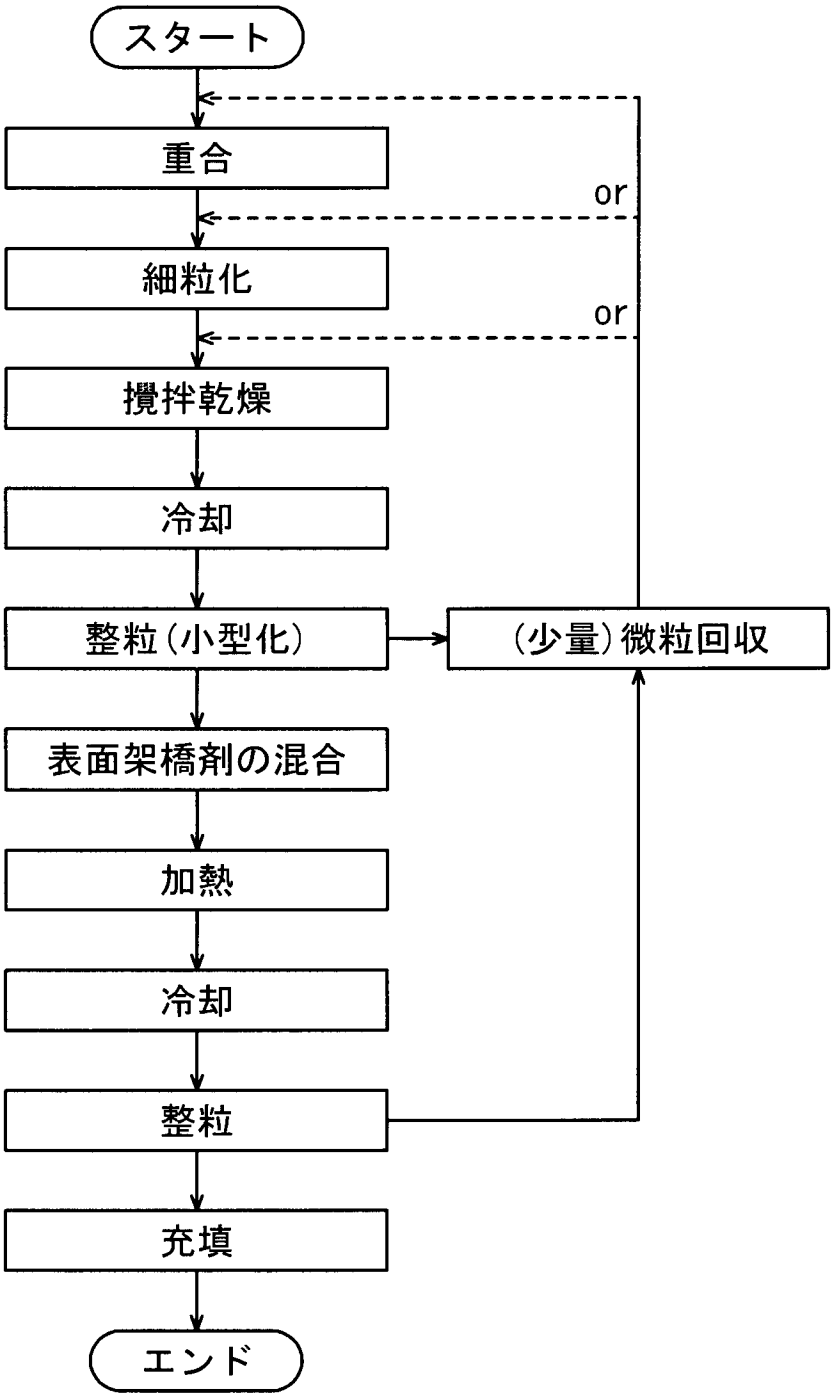
[図7]



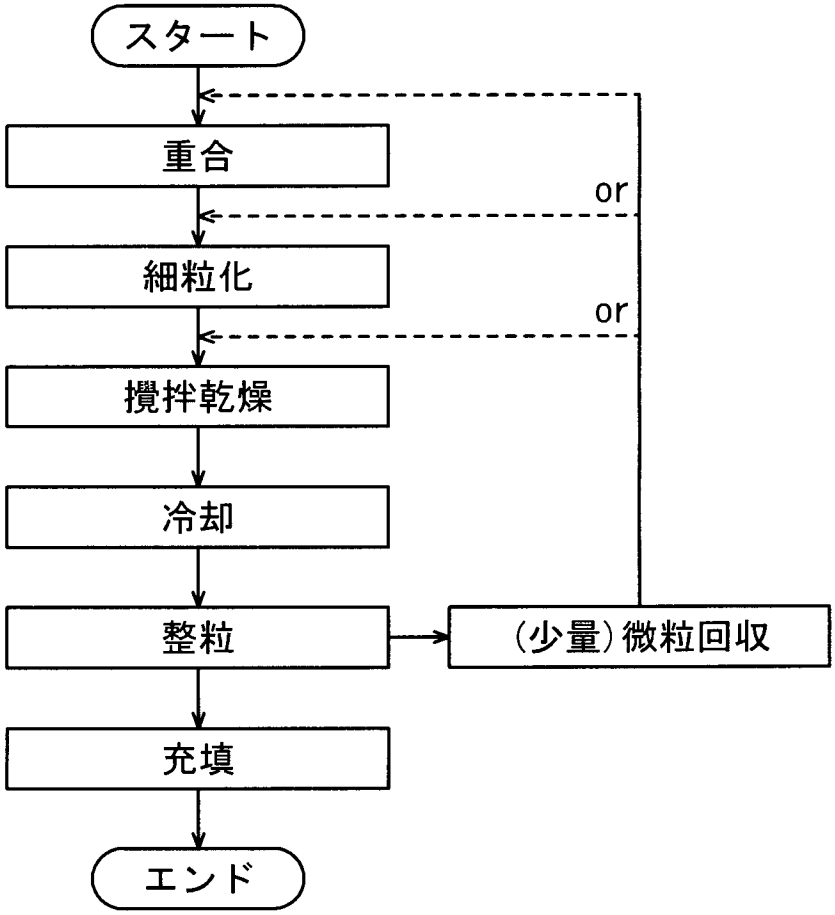
[図8]


スタート
重合
or
細粒化
or
バンド乾燥
冷却
解砕
粗砕
粉砕
分級
微粒回収
表面架橋剤の混合
加熱
冷却
整粒
充填
エンド

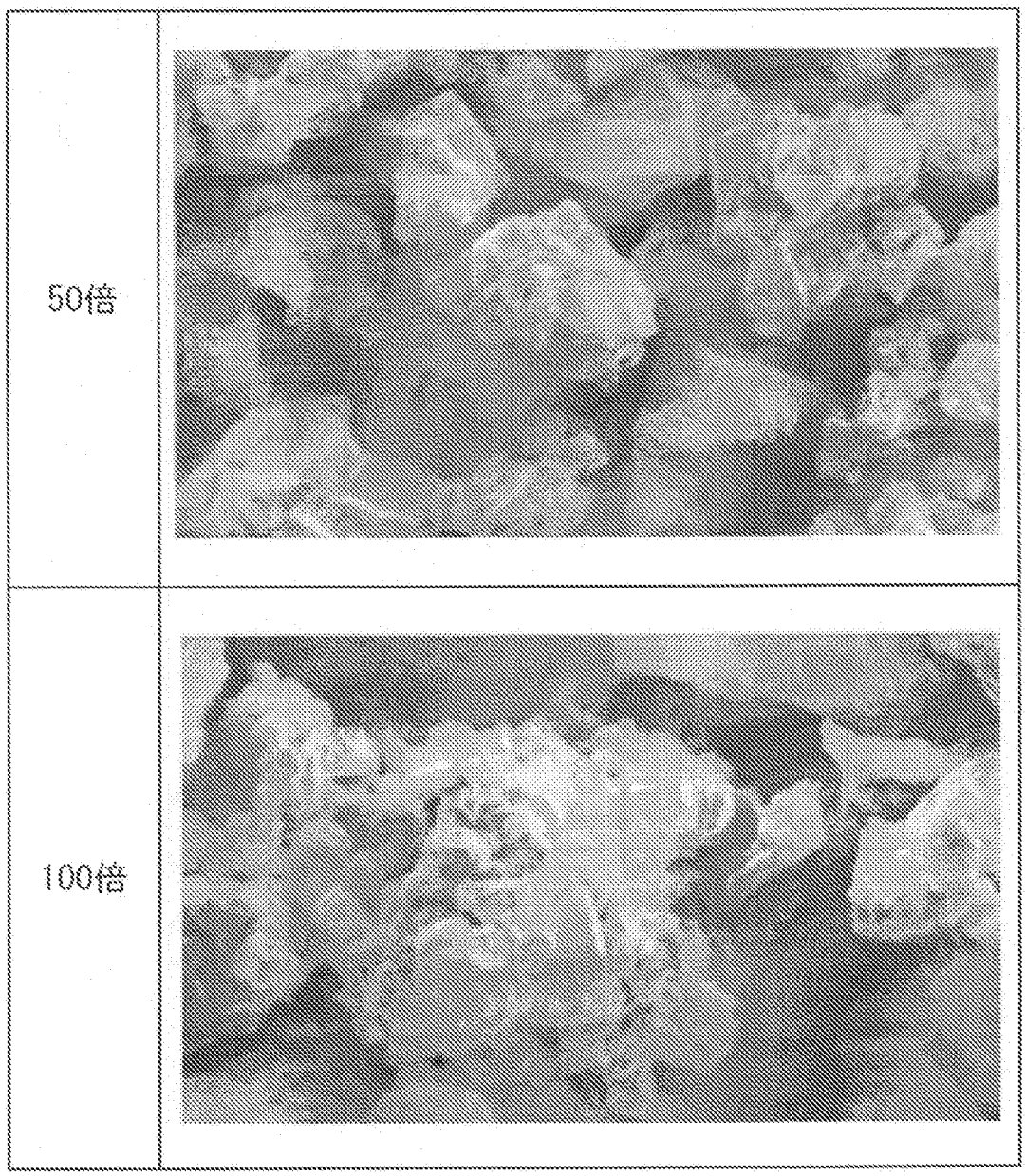
[図9]



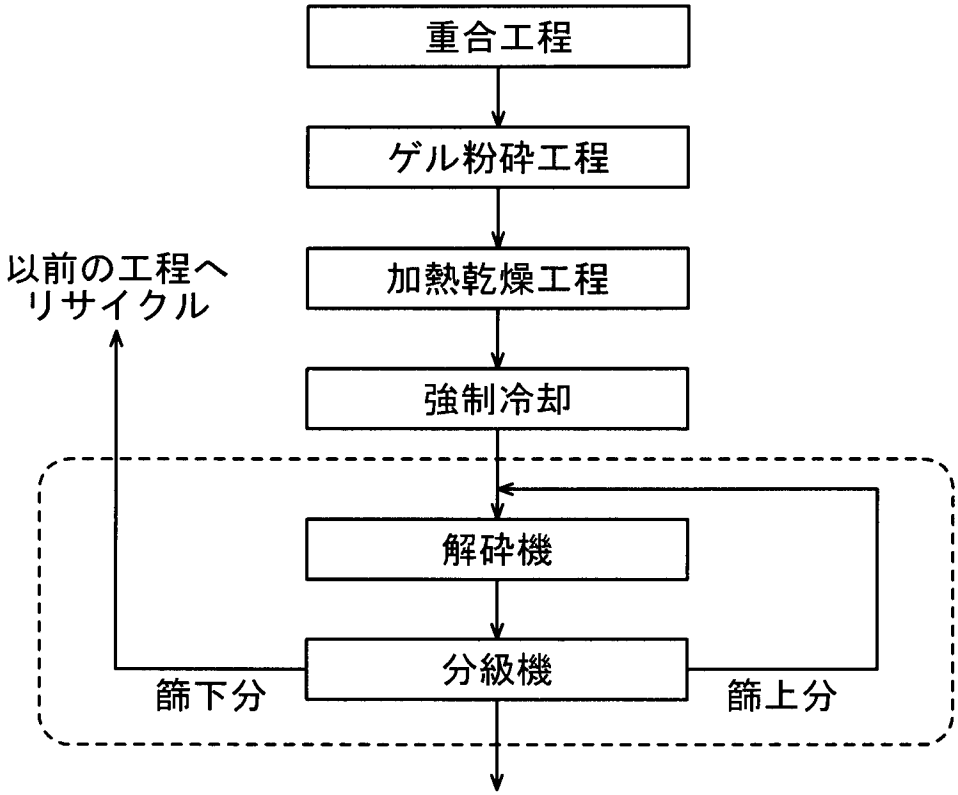
[図10]



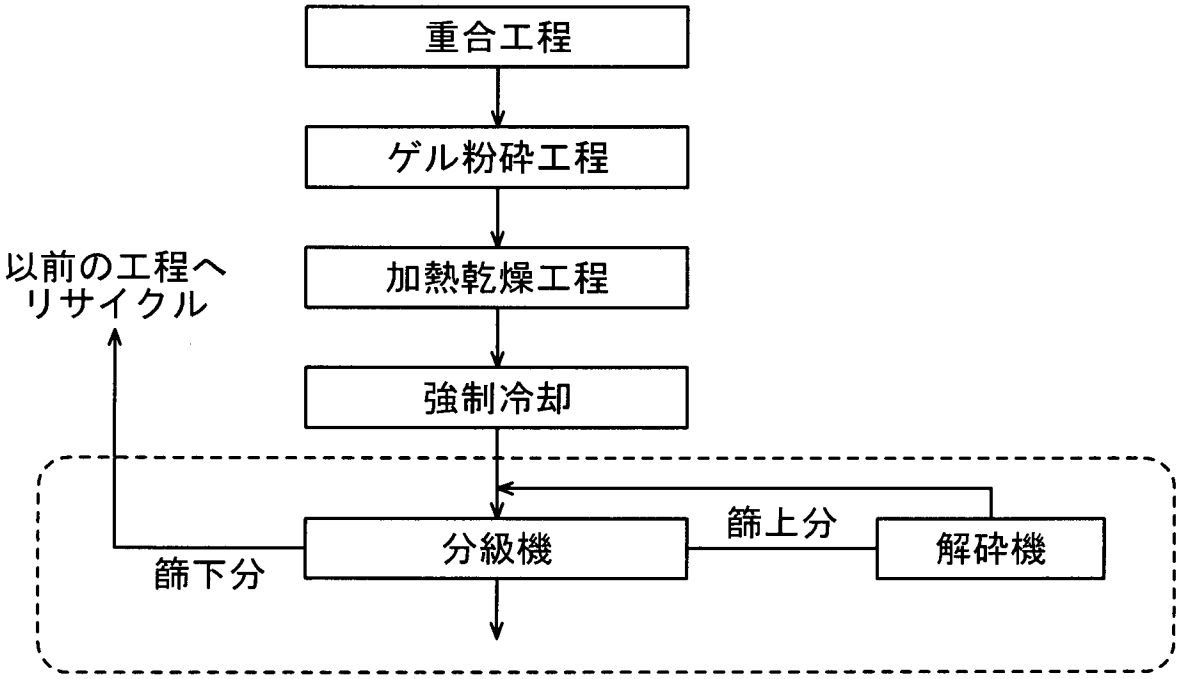
[図11]



[図12]


重合工程
ゲル粉砕工程
以前の工程へ
リサイクル
加熱乾燥工程
強制冷却
解砕機
分級機
篩下分
篩上分

[図13]


重合工程
ゲル粉砕工程
以前の工程へ
リサイクル
加熱乾燥工程
強制冷却
篩上分
分級機
解砕機
篩下分

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/041371

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08J3/12(2006.01)i, C08J3/24(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)
Int.Cl. C08J3/00-28, C08F6/00-246/00, 301/00, F26B1/00-25/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
X	JP 11-292919 A (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 26 October 1999, claims, paragraphs [0126], [0127], [0138], [0141],	37, 38, 40, 42, 43, 45, 46
A	[0155], [0164], fig. 15 & EP 948997 A2, claims, paragraphs [0133]-[0136], [0146], [0149], [0163], [0172], fig. 15 & US 6291636 B1	1-36, 39, 41, 44, 47-49
A	JP 2005-247931 A (SAN-DIA POLYMER LTD.) 15 September 2005, entire text (Family: none)	1-49

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

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

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
08 February 2018 (08.02.2018)	20 February 2018 (20.02.2018)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2017/041371

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-511183 A (STOCKHAUSEN GMBH & CO. KG) 28 September 1999, entire text & US 6060557 A & WO 1997/006190 A1 & EP 843690 A1 & DE 19529348 A & CN 1197462 A & KR 10-1999-0036195 A	1-49
A	JP 2015-512990 A (BASF SE) 30 April 2015, entire text & WO 2013/143943 A1 & EP 2831153 A1 & CN 104204039 A	1-49

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１７／０４１３７１

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, C08J3/24(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J3/00-28, C08F6/00-246/00,301/00, F26B1/00-25/22

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８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
X	JP 11-292919 A（株式会社日本触媒）1999.10.26, 特許請求の範囲、【０１２６】、【０１２７】、【０１３８】、【０１４１】、【０１５５】、【０１６４】、図１５ & EP 948997 A2, クレーム, [0133]－[0136], [0146], [0149], [0163], [0172], 図 15 & US 6291636 B1	37,38,40,42, 43,45,46
A		1-36,39,41, 44,47-49
A	JP 2005-247931 A（サンダイヤポリマー株式会社）2005.09.15, 全文（ファミリーなし）	1-49

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
０８．０２．２０１８	２０．０２．２０１８

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）　４Ｆ　９１６１
芦原　ゆりか
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４３０

C（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 11-511183 A (シュトックハウゼン・ゲゼルシャフト・ミット・ベシュレンクテル・ハフツング・ウント・コムパニー・カーゲー) 1999.09.28, 全文 & US 6060557 A & WO 1997/006190 A1 & EP 843690 A1 & DE 19529348 A & CN 1197462 A & KR 10-1999-0036195 A	1-49
A	JP 2015-512990 A (ビーエーエスエフ ソシエタス・ヨーロピア) 2015.04.30, 全文 & WO 2013/143943 A1 & EP 2831153 A1 & CN 104204039 A	1-49