(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
2013 年 8 月 22 日(22.08.2013)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2013/122246 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/24 (2006.01) *C08F 20/06* (2006.01)
C08F 6/00 (2006.01) *C08J 3/12* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2013/053823

(22) 国際出願日: 2013 年 2 月 18 日(18.02.2013)

(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 2012-032613 2012 年 2 月 17 日(17.02.2012) 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: 松本　智嗣(MATSUMOTO, Satoshi); 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１　株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 宮本崇史(MIYAMOTO, Takashi); 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１　株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 酒井　豊文(SAKAI, Toyofumi); 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１　株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 石井　良武(ISHII, Yoshitake); 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１　株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 石▲崎▼　邦彦(ISHIZAKI, Kunihiko); 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖９９２番地の１　株式会社日本触媒内 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人原謙三国際特許事務所(HARAKENZO WORLD PATENT & TRADEMARK); 〒5300041 大阪府大阪市北区天神橋２丁目北２番６号　大和南森町ビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2013/122246 A1

(54) **Title**: POLYACRYLIC ACID (SALT) WATER-ABSORBING RESIN AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称 : ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂およびその製造方法

(57) **Abstract**: Provided is a method for manufacturing a water-absorbing resin that has excellent water-absorption performance and is made from an acrylic acid that is suitable for large-scale production of said water-absorbing resin. Said method for manufacturing a polyacrylic acid (salt) water-absorbing resin includes a prescribed monomer-preparation step, polymerization step, drying step, and surface-crosslinking step, in that order. The acetic-acid concentration of the acrylic acid and the like supplied to the monomer-preparation step is 300 to 10,000 ppm (with respect to the acrylic acid), and an acetic-acid-concentration decrease percentage defined by a given formula is at least 35%.

(57) 要約:　吸水性樹脂の大量生産に適したアクリル酸を原料とし、優れた吸水性能を有する吸水性樹脂の製造方法を提供する。　所定の単量体調製工程、重合工程、乾燥工程、表面架橋工程、を順次含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、単量体調製工程に供給されるアクリル酸等中の酢酸濃度が、アクリル酸基準で３００～１００００ｐｐｍであり、かつ、所定の式で定義される酢酸濃度低下率が３５％以上である。

明　細　書

発明の名称 ：

ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂およびその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂およびその製造方法に関する。更に詳しくは、紙オムツや生理用ナプキン等の衛生用品の吸収体に用いられる吸水性樹脂およびその製造方法に関するものであり、優れた性能を有するポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂を安価で製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂は、高度の吸水性を有する物質として近年開発され、紙オムツや生理用ナプキン等の衛生用品等の吸収体や、農園芸用保水剤、工業用止水剤等として、主に使い捨て用途で多用されている。

[0003] 現在、多種多用な吸水性樹脂が存在しており、その原料としても数多くの単量体や親水性高分子が存在している。中でも、アクリル酸および／またはその塩を単量体として用いたポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂が、その吸水性能の高さから工業的に最も多量に製造されている。

[0004] 上記ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂は、アクリル酸の重合前または重合後に中和されてポリアクリル酸塩とされるが、かような中和方法や重合方法は特許文献１～４や非特許文献１に開示されている。また、かかるアクリル酸はアクリル酸ダイマーを含むことが非特許文献２に開示されている。

[0005] また、近年、吸水性樹脂の需要拡大に伴って大量生産が行われるようになり、主原料であるアクリル酸についても質、量ともに安定的な大量供給が求められ、技術開発が行われている。

[0006] 例えば、トラブル防止を目的として、アクリル酸の輸送または貯蔵時に発生する重合物を取り除く技術（特許文献５、６）、アクリル酸を水溶液状態で輸送する技術（特許文献７）、アクリル酸を中和した後に輸送する技術（

特許文献８）が知られている。

[0007] また、アクリル酸中の不純物が吸水性樹脂の物性に影響するため、吸水性樹脂の高性能化（高物性化）に伴って、近年、より高純度のアクリル酸が吸水性樹脂の原料酸として使用される傾向にある。そこで、アクリル酸中の不純物を制御する技術開発も行われている。例えば、アクリル酸ダイマー（特許文献９、非特許文献１）、プロピオン酸（特許文献１０、１１）、酢酸およびプロピオン酸（特許文献１２）、アリルアクリレートおよびアリルアルコール（特許文献１３）、プロトアネモニン（特許文献１４）、フルフラール（特許文献１５）の制御に関する技術が知られている。

[0008] 更に、アクリル酸中の微量成分として、アクリル酸の重合防止剤に着目した技術開発も行われている。例えば、ハイドロキノンおよびベンゾキノン（特許文献１６）、メトキシフェノール類（特許文献１７）、Ｎ－オキシル化合物およびマンガン化合物（特許文献１８）に関する技術が知られている。

[0009] 更には、サステナブルな原料から製造したアクリル酸を使用する技術（特許文献１９）、２箇所以上から購入したアクリル酸を使用する技術（特許文献２０）、アクリル酸の生産国に関する技術（特許文献２１）等が知られている。

[0010] 上述したような改良技術があるにもかかわらず、未だアクリル酸から吸水性樹脂を大量生産するには改善の余地がある。例えば、アクリル酸中の不純物含有量は、通常、少ない方がよいと考えられるため、特許文献１１～１４等のように、でき得る限り不純物含有量の少ないアクリル酸から吸水性樹脂を得ようとする。

[0011] しかしながら、不純物含有量を少なくするため、アクリル酸の精製に多大な労力や費用を費やしており、高純度のアクリル酸を使用する吸水性樹脂の生産規模の拡大には、コストやアクリル酸の調達等の観点から、制約が大きいといった問題点を有する。

[0012] また、不純物のひとつであるプロピオン酸は、重合時の含有量を一定以上に制御すると、吸水性樹脂の吸水倍率（ＣＲＣ）が向上するという効果があ

るものの（特許文献１０，１１）、一方で、重合後に大量に残存する場合、得られた吸水性樹脂の不快臭（酸臭）も増すこともあった。

先行技術文献

特許文献

[0013] 特許文献1：米国特許第５２１０２９８号明細書（１９９３年５月１１日特許）

特許文献2：米国特許出願公開第２００８／２４２８１６号明細書（２００８年１０月２日公開）

特許文献3：米国特許出願公開第２００９／２２１７４６号明細書（２００９年９月３日公開）

特許文献4：米国特許出願公開第２００８／１９４８６３号明細書（２００８年８月１４日公開）

特許文献5：米国特許出願公開第２００９／２２１７８０号明細書（２００９年９月３日公開）

特許文献6：米国特許出願公開第２００８／２３４４４６号明細書（２００８年９月２５日公開）

特許文献7：米国特許出願公開第２０１０／１９７８７７号明細書（２０１０年８月５日公開）

特許文献8：米国特許出願公開第２０１０／０５６７３９号明細書（２０１０年３月４日公開）

特許文献9：国際公開第１９９４／０１５９７１号パンフレット（１９９４年７月２１日公開）

特許文献10：米国特許出願公開第２０１２／０１０３７２号明細書（２０１２年１月１２日公開）

特許文献11：日本国公開特許公報「特開２０１２－３１２９２号公報（公開日：２０１２年２月１６日）

特許文献12：米国特許出願公開第２００５／２０９４１１号明細書（２００５年９月２２日公開）

特許文献13：米国特許出願公開第２００８／２１４７５０号明細書（２００８年９月４日公開）

特許文献14：米国特許出願公開第２００２／１２００８５号明細書（２００２年８月２９日公開）

特許文献15：米国特許出願公開第２００８／１６１５１２号明細書（２００８年７月３日公開）

特許文献16：米国特許第６４４４７４４号明細書（２００２年９月３日特許）

特許文献17：米国特許出願公開第２００４／１１０９１４号明細書（２００４年６月１０日公開）

特許文献18：米国特許出願公開第２０１０／００９８４６号明細書（２０１０年１月１４日公開）

特許文献19：米国特許出願公開第２００７／２１９５２１号明細書（２００７年９月２０日公開）

特許文献20：米国特許出願公開第２０１０／２９８５１３号明細書（２０１０年１１月２５日公開）

特許文献21：米国特許出願公開第２００７／０３７９４７号明細書（２００７年２月１５日公開）

非特許文献

[0014] 非特許文献1：Ｍｏｄｅｒｎ　Ｓｕｐｅｒａｂｓｏｒｂｅｎｔ　Ｐｏｌｙｍｅｒ　Ｔｅｃｈｌｏｇｏｙ　ｐ．３９～４４等

非特許文献2：Ｐｌａｎｔ　Ｏｐｅｒａｔｉｏｎ　Ｐｒｏｇｒｅｓｓ，第7巻第3号（１９８８）　ｐ．１８３～１８９

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0015] 本発明が解決しようとする課題は、吸水性樹脂の大量生産に適したアクリル酸を原料とした、優れた吸水性能を有する吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0016] 本発明者らは上記問題に鑑み、アクリル酸の精製方法に着目して検討した結果、アクリル酸中の数多くの不純物の中でも、アクリル酸中に存在する酢酸を従来よりも多い特定量となるように精製することによって、吸水性樹脂およびその製造方法に悪影響を及ぼすことなく、アクリル酸の精製コストを削減することが可能となった。なお、従来からアクリル酸中の不純物は、そのそれぞれの沸点や融点（共晶点）に応じた最適な精製方法やその程度（回数等）を選択することによって、分離している。例えば、アクリル酸（沸点１４２℃、融点１２℃）中の不純物の１種である酢酸（沸点１１８℃、融点１７℃）について、吸水性樹脂中に酢酸が残存していることによって臭気（酸臭）が発生するという問題があることは従来から知られている（特許文献１２）が、アクリル酸の過度の精製はコスト的に不利であるだけでなく、場合により、アクリル酸の生産性低下を招くため、吸水性樹脂の原料（超高純度アクリル酸）供給の安定性からも不利である。

[0017] そこで本発明者らは、アクリル酸に含まれる多くの不純物のうち、特に酢酸について着目し、アクリル酸製造段階の過度の精製に頼らず、吸水性樹脂の製造工程において、効率的に酢酸を除去させる方法を見出し、本発明を完成させた。つまり、所定量以上の酢酸を含むアクリル酸をそのまま吸水性樹脂の原料として使用し、吸水性樹脂の製造工程で酢酸を除去することによって、原料アクリル酸（超高純度アクリル酸）の確保の問題も生じず、製造コストの低減が図れ、かつ、高物性で臭気のない吸水性樹脂が得られることを見出した。

[0018] また、吸水性樹脂に残存する酢酸による臭気（酸臭）について、吸水性樹脂の粒径制御等によって、実使用において問題のないレベルまで臭気を低減できることを見出し、本発明を完成させた。

[0019] 本発明に係るポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法は、上記課題を解決するために、アクリル酸（塩）を主成分とする単量体水溶液を調製する単量体調製工程；上記単量体水溶液を水溶液重合または噴霧液滴重合で重

合することによって、含水ゲル状架橋重合体を得る重合工程；上記含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程；上記乾燥工程後に得られる吸水性樹脂粉末を表面架橋する表面架橋工程、を順次含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、上記単量体調製工程に供給されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度が、３００～１００００ｐｐｍ（アクリル酸基準）であり、かつ、下記式１で定義される酢酸濃度低下率が３５％以上であることを特徴とする：

[0020] [数1]

（酢酸濃度低下率）（％）
＝｛1－（吸水性樹脂中の酢酸濃度（ppm））／
（アクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度（アクリル酸基準）（ppm））｝ × 100
・・・ 式 1

[0021] ただし、式中、（吸水性樹脂中の酢酸濃度（ｐｐｍ））は、上記ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂中の酢酸濃度であり、また、（アクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度（アクリル酸基準）（ｐｐｍ））は、上記単量体調製工程に供給されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度（アクリル酸基準）である。

[0022] また、本発明者らは上記問題に鑑み、吸水性樹脂中に残存する酢酸および他の酸成分を所定量に制御し、臭気の少ない吸水性樹脂を見出した。

[0023] すなわち、本発明にかかるポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂は、酢酸含有量（酢酸濃度）が１００～７０００ｐｐｍ、プロピオン酸濃度（プロピオン酸含有量）が３００ｐｐｍ未満、残存モノマー（残存モノマー濃度）が５００ｐｐｍ未満、重量平均粒子径が３００～６００μｍ、粒子径の対数標準偏差（粒度分布の対数標準偏差）（σζ）が０．２０～０．５０であることを特徴とする。

発明の効果

[0024] 本発明によって、吸水性樹脂の原料であるアクリル酸の精製コストが削減され、純度の制約なく幅広いアクリル酸の使用や調達が可能になり、コストの観点からも、吸水性樹脂の大量生産に適したものとなる。当該アクリル酸

を用いて製造した吸水性樹脂は、優れた物性を有し、特に吸水性樹脂自体の臭気が抑えられる。

発明を実施するための形態

[0025] 以下、本発明に係るポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法について詳しく説明するが、本発明の範囲はこれらの説明に拘束されることはなく、以下の例示以外についても、本発明の趣旨を損なわない範囲で適宜変更、実施し得る。具体的には、本発明は下記の各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても、本発明の技術的範囲に含まれる。

[0026] 〔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意味し、以下の物性を有するものをいう。即ち、「水膨潤性」の指標として、ＥＲＴ４４１．１－０２（２００２）で規定されるＣＲＣ（無加圧下吸水倍率）が５（ｇ／ｇ）以上、および、「水不溶性」の指標として、ＥＲＴ４７０．２－０２（２００２）で規定されるＥｘｔ（水可溶分）が５０重量％以下の物性を有する高分子ゲル化剤を意味する。

[0027] 上記吸水性樹脂は、その用途に応じて適宜、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（１００重量％）が重合体である形態に限定されず、上記物性（ＣＲＣ、Ｅｘｔ）を満足する範囲内で、添加剤等を含んだ吸水性樹脂組成物であってもよい。

[0028] 更に、本発明における吸水性樹脂は、最終製品に限らず、吸水性樹脂の製造工程における中間体（例えば、乾燥後の乾燥重合体や表面架橋前の吸水性樹脂粉末等）を指す場合もあり、これら全てを包括して「吸水性樹脂」と総称する。

[0029] （１－２）「ポリアクリル酸（塩）」

本発明における「ポリアクリル酸（塩）」とは、グラフト成分を任意に含み、繰り返し単位として、アクリル酸および／またはその塩（以下、「アクリル酸（塩）」と称する）を主成分とする重合体を意味する。

[0030] なお、「主成分」とは、アクリル酸（塩）の含有量（使用量）が、重合に用いられる単量体（内部架橋剤を除く）全体に対して、通常５０～１００モル％、好ましくは７０～１００モル％、より好ましくは９０～１００モル％、更に好ましくは実質１００モル％であることをいう。また、重合体としてのポリアクリル酸塩は、カルボキシル基のカウンターカチオンを必須に含み、好ましくは一価のカチオン、より好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオン、特に好ましくはナトリウム塩を含む。

[0031] （１－３）「ＥＤＡＮＡ」および「ＥＲＴ」

「ＥＤＡＮＡ」とは、欧州不織布工業会（Ｅｕｒｏｐｅａｎ Ｄｉｓｐｏｓａｂｌｅｓ ａｎｄ Ｎｏｎｗｏｖｅｎｓ Ａｓｓｏｃｉａｔｉｏｎｓ）の略称であり、「ＥＲＴ」とは、欧州標準（ほぼ世界標準）の吸水性樹脂の測定法（ＥＤＡＮＡ Ｒｅｃｏｍｍｅｎｄｅｄ Ｔｅｓｔ Ｍｅｔｈｏｄｓ）の略称である。本発明では、特に断りのない限り、ＥＲＴ原本（２００２年改定／公知文献）に準拠して、吸水性樹脂の物性を測定する。

[0032] （ａ）「ＣＲＣ」（ＥＲＴ４４１．１－０２）

「ＣＲＣ」は、Ｃｅｎｔｒｉｆｕｇｅ Ｒｅｔｅｎｔｉｏｎ Ｃａｐａｃｉｔｙ（遠心分離機保持容量）の略称であり、無加圧下吸水倍率（「吸水倍率」と称することもある）を意味する。具体的には、不織布中の吸水性樹脂０．２ｇについて、大過剰の０．９重量％塩化ナトリウム水溶液に対して、３０分間自由膨潤させた後、遠心分離機（２５０Ｇ）で水切りした後の吸水倍率（単位；ｇ／ｇ）である。

[0033] （ｂ）「ＡＡＰ」（ＥＲＴ４４２．２－０２）

「ＡＡＰ」は、Ａｂｓｏｒｐｔｉｏｎ Ａｇａｉｎｓｔ Ｐｒｅｓｓｕｒｅの略称であり、加圧下吸水倍率を意味する。具体的には、吸水性樹脂０．９ｇについて、大過剰の０．９重量％塩化ナトリウム水溶液に対して、１時

間、２．０６ｋＰａ（０．３ｐｓｉ）荷重下で膨潤させた後の吸水倍率（単位；ｇ／ｇ）である。なお、本発明では、荷重条件を４．８３ｋＰａ（０．７ｐｓｉ）に変更して測定した。

[0034] （ｃ）「Ｅｘｔ」（ＥＲＴ４７０．２－０２）

「Ｅｘｔ」は、Ｅｘｔｒａｃｔａｂｌｅｓの略称であり、水可溶分を意味する。具体的には、吸水性樹脂１．０ｇについて、０．９重量％塩化ナトリウム水溶液２００ｍｌに対して、５００ｒｐｍで１６時間攪拌した後の溶解したポリマー量をｐＨ滴定で測定した値（単位；重量％）である。

[0035] （ｄ）「Ｒｅｓｉｄｕａｌ Ｍｏｎｏｍｅｒｓ」（ＥＲＴ４１０．２－０２）

「Ｒｅｓｉｄｕａｌ Ｍｏｎｏｍｅｒｓ」は、吸水性樹脂中に残存する単量体（モノマー）量（以下、「残存モノマー」と称する）を意味する。具体的には、吸水性樹脂１．０ｇについて、０．９重量％塩化ナトリウム水溶液２００ｍｌに対して、５００ｒｐｍで１時間攪拌した後の溶解した残存モノマー量を高速液体クロマトグラフィー（ＨＰＬＣ）で測定した値（単位；ｐｐｍ）である。

[0036] （ｅ）「Ｍｏｉｓｔｕｒｅ Ｃｏｎｔｅｎｔ」（ＥＲＴ４３０．２－０２）

「Ｍｏｉｓｔｕｒｅ Ｃｏｎｔｅｎｔ」は、吸水性樹脂の含水率を意味する。具体的には、吸水性樹脂４．０ｇについて、１０５℃で３時間乾燥した際の乾燥減量から算出した値（単位；重量％）である。なお、本願では、吸水性樹脂を１．０ｇ、乾燥温度を１８０℃にそれぞれ変更して測定した。

[0037] （ｆ）「ＰＳＤ」（ＥＲＴ４２０．２－０２）

「ＰＳＤ」とは、Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｓｉｚｅ Ｄｉｓｒｉｂｕｔｉｏｎの略称であり、ふるい分級により測定される粒度分布を意味する。なお、重量平均粒子径（Ｄ５０）および粒子径分布幅は米国特許第７６３８５７０号明細書第２７、２８カラムに記載された「（３） Ｍａｓｓ-Ａｖｅｒａｇｅ Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｄｉａｍｅｔｅｒ （Ｄ５０） ａｎｄ Ｌｏｇａｒ

ｉｔｈｍｉｃ Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｄｅｖｉａｔｉｏｎ（σζ） ｏｆ Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｄｉａｍｅｔｅｒ Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ」と同様の方法で測定する。

[0038] （１－４）「通液性」

吸水性樹脂の「通液性」とは、荷重下または無荷重下での膨潤ゲルの粒子間を通過する液の流れ性のことをいい、代表的な測定方法として、ＳＦＣ（Ｓａｌｉｎｅ Ｆｌｏｗ Ｃｏｎｄｕｃｔｉｖｉｔｙ／生理食塩水流れ誘導性）や、ＧＢＰ（Ｇｅｌ Ｂｅｄ Ｐｅｒｍｅａｂｉｌｉｔｙ／ゲル床透過性）がある。

[0039] 「ＳＦＣ（生理食塩水流れ誘導性）」は、２．０７ｋＰａ荷重下での吸水性樹脂に対する０．６９重量％塩化ナトリウム水溶液の通液性をいい、米国特許第５６６９８９４号に開示されるＳＦＣ試験方法に準拠して測定される。

[0040] 「ＧＢＰ（ゲル床透過性）」とは、荷重下または自由膨潤での吸水性樹脂に対する０．９重量％塩化ナトリウム水溶液の通液性をいい、国際公開第２００５／０１６３９３号に開示されるＧＢＰ試験方法に準拠して測定される。

[0041] （１－５）「酢酸濃度」

本発明における「酢酸濃度」とは、単量体水溶液や含水ゲル状架橋重合体、吸水性樹脂それぞれに含有される酢酸がすべて酸型で存在した場合の濃度をいう。即ち、酢酸および酢酸塩を合計（酢酸換算）した濃度（例えば、部分中和ポリアクリル酸ナトリウム中の酢酸および酢酸ナトリウムの合計濃度）を指す。なお、酢酸塩（例えば、酢酸ナトリウム／分子量８２．０３）の濃度は、酢酸の重量（分子量６０．０５）に重量換算した濃度とする。後述の酢酸濃度の測定条件が酸性（リン酸溶離液を用いた液体クロマトグラフィー）のためである。

[0042] （１－６）「酢酸濃度低下率」

本発明における「酢酸濃度低下率」とは、下記式１で定義されるパラメー

タであって、製品として得られる吸水性樹脂（すなわち、本発明にかかるポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂、または、本発明にかかる製造方法によって製造されたポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂）、および、原料酸として使用されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液（すなわち、単量体調製工程に供給されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液）に、それぞれ含まれる酢酸量から求められる値（単位；％）である。

[0043] [数2]

$$\text{（酢酸濃度低下率）（％）} = \{1 - (\text{吸水性樹脂中の酢酸濃度（ppm）}) / (\text{アクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度（アクリル酸基準）（ppm）})\} \times 100 \quad \cdots \text{式 1}$$

[0044] ここで、式１中の「吸水性樹脂中の酢酸濃度（ｐｐｍ）」とは、製品として得られる吸水性樹脂に含まれる酢酸量を指す。なお、酢酸量の単位（ｐｐｍ）は重量基準であるが、“重量ｐｐｍ”を便宜上“ｐｐｍ”と表記する。本明細書において、同様とする。

[0045] また、「アクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度（アクリル酸基準）（ｐｐｍ）」とは、原料酸として使用されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液に含まれる酢酸濃度（アクリル酸基準）を指す。アクリル酸の凝固点は１２℃と比較的高いため、取扱性の観点から、凝固点を低下させたアクリル酸水溶液（例えば、８０重量％の水溶液では、凝固点は－５．５℃）として、販売、輸送、貯蔵されることもある。この場合、アクリル酸水溶液中の酢酸濃度（ｐｐｍ）は、（水を除いた）アクリル酸を重量基準として規定する。

[0046] これら酢酸濃度の測定方法は、実施例で詳細に述べる。

[0047] なお、上記「原料酸として使用されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液に含まれる酢酸濃度（アクリル酸基準）」とは、「単量体調製工程に供給されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度（アクリル酸基準）」と同義であり、「アクリル酸基準」とは、原料酸として使用されるアクリル酸；または、原料酸として使用されるアクリル酸水溶液中に含有されている

アクリル酸を重量基準とすることを意味する。

[0048] 「アクリル酸基準」による酢酸濃度は、具体的には、原料酸として使用されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液をガスクロマトクラフィーで分析して求めることができる。

[0049] （１－７）「酢酸除去率」

本発明における「酢酸除去率」（単位；％）とは、下記式２で定義されるパラメータであって、吸水性樹脂の各工程（単位操作）における酢酸の除去量を規定した値である。また、通常は各工程の前後で、分母に相当する単量体水溶液や含水ゲル状架橋重合体、乾燥重合体の絶対量も重量変化が伴うため、酢酸除去率は重量変化を考慮して下記式２で算出する。

[0050] [数3]

$$(\text{酢酸除去率})\ (\%) = \{1-(\text{工程後の酢酸濃度})\ (\text{ppm}) \times (\text{工程後の吸水性樹脂の重量})\ (\text{g}) \ / \ (\text{工程前の酢酸濃度})\ (\text{ppm}) \times (\text{工程前の吸水性樹脂の重量})\ (\text{g})\} \times 100 \quad \cdots \text{式 } 2$$

[0051] 例えば、重合工程での酢酸除去率を求める場合、「工程前の吸水性樹脂の重量」は「単量体水溶液の重量」、「工程後の吸水性樹脂の重量」は「含水ゲル状架橋重合体の重量」に、それぞれ読み替えて計算する。

[0052] また、「工程前の酢酸濃度」は「単量体水溶液中の酢酸濃度」を指し、原料酸として使用されるアクリル酸および酢酸が、副原料（例えば、中和に用いる塩基性化合物、内部架橋剤、重合溶媒としての水等）で希釈されたものとして扱う。ここで、当該「希釈」とは、濃度計算において分母に相当する全成分の相対的な増加を意味する。具体的には、アクリル酸（分子量７２．０５）から中和率７５モル％のアクリル酸ナトリウム（平均分子量８８．５５）を作成する場合、分母に相当する全成分の重量が増加するため、酢酸濃度としては低下する。なお、「濃縮」はその逆を意味する。

[0053] また、「工程後の酢酸濃度」は「含水ゲル状架橋重合体中の酢酸濃度（含水ゲル状架橋重合体の全重量基準）」を意味する。

[0054] 更に、乾燥工程での酢酸除去率を求める場合、「工程前の吸水性樹脂の重量」は「含水ゲル状架橋重合体の重量（含水ゲル状架橋重合体の全重量基準

）」と読み替えて計算する。

[0055] また、複数の工程または吸水性樹脂の製造工程全体での酢酸除去率は、複数の工程または吸水性樹脂の製造工程全体を一つの工程とみなして、同様に求めることができる。

[0056] 本発明にかかる製造方法では、重合工程以降の工程において、酢酸を１０重量％以上除去することが好ましい。つまり、後述する重合工程以降の各工程によって、単量体調製工程に供給されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液中に含有されていた酢酸を、上記式２によって規定される酢酸除去率が合計１０％以上となるように除去することが好ましい。

[0057] つまり、重合工程以降の各工程を経て得られたポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂中の酢酸量は、単量体調製工程に供給されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液中に含有されていた酢酸量を、上記酢酸除去率として１０％以上削減したものであることが好ましい。なお、上記「重合工程以降」には、重合工程も含まれる。

[0058] 本発明にかかる製造方法では、単量体調製工程に供給されるアクリル酸を過度に精製しなくても、重合工程以降の各工程によって効率的に酢酸を除去できるため、トータルの酢酸除去率を上述のように１０％以上とすることができる。

[0059] （１－８）平均球形度

球形度（ＳＰＨＴ）は、下記の式３

[0060] [数4]

$$SPHT = \frac{4\pi A}{U^2} \quad \cdots \text{式 } 3$$

[0061] （式中、Ａは、ポリマー粒子の横断面積であり、かつＵは、ポリマー粒子の横断面周囲長である）

として定義される。この球形度（ＳＰＨＴ）は後述の方法で測定される。また、本明細書において、平均球形度とは、ポリマー粒子（本発明にかかるポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂も当該「ポリマー粒子」に含まれる）の最

小幅を直径とする球の体積で重みづけられた（体積）平均球形度である。

[0062] （１－９）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、重量の単位である「ｔ（トン）」は「Ｍｅｔｒｉｃ　ｔｏｎ（メトリック　トン）」を意味し、「ｐｐｍ」は「重量ｐｐｍ」または「質量ｐｐｍ」を意味する。更に、「重量」と「質量」、「重量部」と「質量部」、「重量％」と「質量％」は同義語として扱う。また、「～酸（塩）」は「～酸および／またはその塩」、「（メタ）アクリル」は「アクリルおよび／またはメタクリル」をそれぞれ意味する。

[0063] ただし、本明細書において、酢酸は、単量体水溶液中や吸水性樹脂中で塩型（酢酸塩）となっていてもよく、特に注釈のない限り、酸型と塩型を合せて単に「酢酸」と称する。

[0064] 〔２〕ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法

本発明に係るポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸（塩）を主成分とする単量体水溶液を調製する単量体調製工程；

上記単量体水溶液を水溶液重合または噴霧液滴重合で重合することによって、含水ゲル状架橋重合体を得る重合工程；

上記含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程；

上記乾燥工程後に得られる吸水性樹脂粉末を表面架橋する表面架橋工程、を順次含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、

上記単量体調製工程に供給されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度が、３００～１００００ｐｐｍ（アクリル酸基準）であり、かつ、上記（１－５）で定義される酢酸濃度低下率が３５％以上である。

[0065] 当該酢酸濃度低下率は、３５％以上であり、好ましくは４０％以上であり、より好ましくは５０％以上である。また、酢酸濃度低下率の上限としては、８０％以下が好ましく、７０％以下がより好ましく、６０％以下が更に好ましい。

[0066] 当該酢酸濃度低下率が３５％未満の場合、吸水性樹脂に残存する酢酸量が

多く、臭気（酸臭）の問題が生じる。一方、酢酸濃度低下率が８０％を超える場合、吸水性樹脂の製造過程での酢酸除去が過度となり、生産性の低下やコストアップ、物性低下を招く虞がある。

[0067] 本発明において、酢酸濃度を低下させる手法を大別すると、酢酸を希釈する方法（希釈法）と酢酸を除去する方法（除去法）とがある。

[0068] （酢酸の希釈；希釈法）

本発明において、「希釈」とは、上述したように濃度計算において分母に相当する全成分の相対的な増加を意味する。即ち、「酢酸の希釈（希釈法）」とは、原料アクリル酸や含水ゲル状架橋重合体に物質を添加することによって最終製品である吸水性樹脂の重量を増加させ、当該吸水性樹脂中の酢酸濃度を低下させる方法をいう。

[0069] （酢酸の除去；除去法）

本発明において、「酢酸の除去（除去法）」とは、吸水性樹脂の製造過程において、酢酸を系外に除去する方法をいう。当該除去法には、洗浄、抽出、加熱による揮発等の操作があり、中でも加熱による重合体からの除去が好ましい。酢酸（沸点１１８℃）は、好ましくは１００℃以上、より好ましくは沸点以上の加熱によって、系外に除去される。

[0070] 更に、加熱による重合体からの除去においては、水の存在によって、酢酸の揮発が促進される。従って、加熱時に水を、酢酸に対して好ましくは過剰量、より好ましくは水／酢酸の重量比で１０倍以上、以下順に、１００倍以上、２００倍以上、５００倍以上、上限は１０００倍で存在させることによって、効率的に酢酸を除去することができる。なお、上記「重合体」とは、重合中または重合後の含水ゲル状架橋重合体、およびその乾燥重合体、乾燥工程以降の製造工程で得られる吸水性樹脂、更には最終製品をも含む概念である。

[0071] （酢酸の低下工程）

本発明では、上述した手法を用いて酢酸濃度を低下させるが、好ましくは重合工程以降の工程、より好ましくは重合工程、乾燥工程、表面架橋工程お

よび再加湿工程の中から１つ以上の工程、更に好ましくは２つ以上の工程、特に好ましくは３つ以上の工程、最も好ましくは４つすべての工程で、酢酸濃度を低下させる。なお、除去法によって系外に除去された酢酸や、その他、必要により水やアクリル酸は、その一部を単量体にリサイクルすることが好ましく、重合工程に供給される単量体水溶液に再使用される。

[0072] （２－１）アクリル酸の精製工程

本発明のポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法において、その前段階として（精製（超高純度）アクリル酸を購入する場合はアクリル酸メーカーにおいて）、アクリル酸の精製工程を有する。

[0073] 当該精製工程は、アクリロニトリルの加水分解、プロピレンまたはアクロレインの酸化（公知の方法）等の方法によって得られるアクリル酸を精製する工程であり、アクリル酸の製造方法やその原料は特に問わない。本発明ではアクリル酸の精製方法として、各種の蒸留法や晶析法が例示され、これらの精製は１回または複数回なされることが好ましい。

[0074] これらの精製手法によって、下記不純物のうち少なくとも１種類の不純物が完全に除去または減少されるため、吸水性樹脂の製造過程での重合不良、吸水性樹脂の着色、人体への影響等が抑えられる。

[0075] なお、通常の精製は不純物濃度をでき得る限り低減させることを目的として実施されるが、一方で、精製装置が巨大となったり、蒸留での加熱や晶析での冷却等、精製に要するエネルギーが過大となったりして、生産性の低下やコストアップ、収率の低下を招く場合もある。

[0076] また、超高純度アクリル酸の使用は、吸水性樹脂の製造において、原料調達や生産に制約を与えることもある。

[0077] したがって、本発明で使用されるアクリル酸の精製工程では、上述した重合、着色、人体への影響が比較的小さい酢酸またはプロピオン酸をアクリル酸中に残留させておき、その他の不純物を優先的に減少させることが好ましい。

[0078] アクリル酸の不純物はその製造方法や原料にも依存するが、例えば、ベン

ズアルデヒド、アクロレイン、フルフラール等のアルデヒド類が挙げられる。中でもアクロレインは、安全性の観点から減少させることが好ましく、複数回精製することで減少するが、還元剤、例えばヒドラジンやヒドラジン誘導体を添加して減少させることがより好ましい。なお、国際公開第２００３／０１４１７２号に開示される内容も本発明に適用される。

[0079] また、アクリル酸よりも高沸点である不純物（例えば、アクリル酸ダイマーやオリゴマー、ハイドロキノン、フルフラール、プロトアネモニン等）の除去は、通常の蒸留または晶析で行うことができるが、単蒸留で行うことが好ましい。

[0080] なお、本発明で使用されるアクリル酸としては、吸水性樹脂の製造プラントに隣接するアクリル酸製造プラントから得られるものでもよく、また、他のアクリル酸製造プラントから輸送されたものでもよく、更には他社から購入したものでもよい。前記アクリル酸の輸送として、タンクローリー、タンカー、パイプライン等が挙げられ、これらの輸送方法が適宜採用される。

[0081] また、本発明では、プロピレンまたはプロパン等の化石原料を由来とするアクリル酸以外に、乳酸や２－ヒドロキシプロピオン酸、グリセリン等の非化石原料（バイオマス）を由来とするアクリル酸を使用することもでき、これらの混合物も使用することができる。

[0082] 上記乳酸や２－ヒドロキシプロピオン酸は天然物の各種発酵法から得られ、脱水反応によりアクリル酸が得られる。また、上記グリセリンは植物油脂の鹸化やエステル化（例えば、バイオディーゼルの副生グリセリン）から得られ、脱水反応で得られるアクロレインを経由してアクリル酸が得られる。

[0083] かような非化石原料（バイオマス）由来のアクリル酸は、原料のサステナビリティーの観点から好ましいものの、発酵や脱水等の工程が必要であり、これらの工程で酢酸が多く含まれる場合があった。つまり、従来のプロピレンやプロパン等の化石原料由来の気相酸化に比べて、酢酸の除去精製に問題を有していた。

[0084] しかしながら、本発明は広い範囲の酢酸含有量を有するアクリル酸を使用

して吸水性樹脂を得ることができるため、化石原料由来のアクリル酸のみならず、非化石原料（バイオマス）由来のアクリル酸も好ましく適用することができる。

[0085] つまり、本発明は広い範囲の酢酸含有量を有するアクリル酸、つまり、酢酸濃度が比較的高いアクリル酸（例えば、酢酸濃度が好ましくは３００～１００００ｐｐｍ、より好ましくは１５００～１００００ｐｐｍであるアクリル酸またはアクリル酸水溶液）を使用しても、酢酸濃度が十分に低減された吸水性樹脂（例えば、酢酸濃度が１００～７０００ｐｐｍである吸水性樹脂）を得ることができるため、非化石原料（バイオマス）由来のアクリル酸も好ましく適用することができる。

[0086] したがって、アクリル酸製造工程において、酢酸除去工程を短縮、削減または簡略化することができる。

[0087] なお、非化石原料（バイオマス）由来のアクリル酸を製造する方法については、例えば、国際公開第２００６／０８０２４号、同第２００７／１１９５２８号、同第２００７／１３２９２６号、および米国特許出願公開第２００７／０１２９５７０号等に開示されている。

[0088] また、バイオマス由来のアクリル酸を原料酸とする吸水性樹脂の製造方法については、国際公開第２００６／０９２２７１号、同第２００６／０９２２７２号、同第２００６／１３６３３６号、同第２００８／０２３０３９号、同第２００８／０２３０４０号、および同第２００７／１０９１２８号等に開示されている。

[0089] （酢酸）

本発明のアクリル酸の精製工程で得られるアクリル酸は、酢酸を３００～１００００ｐｐｍ含有するが、精製効率の観点から、下限値は、４００ｐｐｍ以上、５００ｐｐｍ以上、８００ｐｐｍ以上、１０００ｐｐｍ以上、１３００ｐｐｍ以上、１５００ｐｐｍ以上の順に好ましく、２０００ｐｐｍ以上が特に好ましい。一方、上記アクリル酸中の酢酸濃度の上限値は、吸水性樹脂の臭気や可溶分、吸水性能等の観点から７０００ｐｐｍ以下が好ましく、

５０００ｐｐｍ以下がより好ましく、３０００ｐｐｍ以下が更に好ましい。

[0090] したがって、アクリル酸中の酢酸濃度は上記上下限の範囲で適宜選択することができるが、好ましくは３００～７０００ｐｐｍ、以下順に、３００～５０００ｐｐｍ、４００～５０００ｐｐｍ、５００～５０００ｐｐｍ、８００～３０００ｐｐｍ、１０００～３０００ｐｐｍ、１３００～３０００ｐｐｍ、１５００～３０００ｐｐｍ、２０００～３０００ｐｐｍが好ましい。

[0091] なお、上記アクリル酸中の酢酸含有量（酢酸濃度）を３００ｐｐｍ未満とする場合、上述の改善されたアクリル酸の精製方法を採用することができず、過度の精製を行うことになるため、非効率となる。一方、酢酸含有量（酢酸濃度）が１００００ｐｐｍを超えると、得られる吸水性樹脂の可溶分が増加する。

[0092] （その他の飽和カルボン酸）

本発明のアクリル酸の精製工程で得られるアクリル酸は、酢酸以外の飽和カルボン酸として、例えば、蟻酸、プロピオン酸を含みうる。

[0093] 当該蟻酸は、アクリル酸中に２～７００ｐｐｍ（単量体中では１～７００ｐｐｍ）を含有させることで、得られる吸水性樹脂の着色を防止することができる。一方、含有量が７００ｐｐｍを超えると、吸水性樹脂の可溶分が増加することが、知られている。通常、蟻酸を添加することで上記含有量に調整するが、国際公開第２０１１／０４０５７５号（特許文献２１）に開示された内容を本発明に適用してもよい。

[0094] また、上記プロピオン酸は、臭気低減の観点から、アクリル酸中の含有量として、５００ｐｐｍ以下が好ましく、４００ｐｐｍ以下がより好ましく、３００ｐｐｍ以下が更に好ましい（下限は０ｐｐｍ）。プロピオン酸の沸点はアクリル酸の沸点に近いため、晶析法がより効率的にプロピオン酸を除去することができる。

[0095] なお、上記酢酸濃度の好ましい範囲と、上記プロピオン酸濃度の好ましい範囲はそれぞれ任意の範囲を選択することができるが、酢酸濃度がプロピオン酸濃度の３倍以上となることが好ましく、５倍以上がより好ましい（上限

は２０倍程度）。更に好ましくは、酢酸濃度が１３００～１００００ｐｐｍで、プロピオン酸濃度が４００ｐｐｍ以下の場合である。

[0096] 本発明では、精製後のアクリル酸に含まれる不純物のうち、酢酸のみが多いアクリル酸を使用することで特に効果を発揮する。

[0097] （メトキシフェノール類）

本発明のアクリル酸の精製工程において、アクリル酸の重合防止剤としてメトキシフェノール類を使用する。具体的には、ｏ－，ｍ－，ｐ－メトキシフェノールや、メチル基、ｔ－ブチル基、水酸基等の置換基を１個または２個以上有するメトキシフェノール類が例示される。これらの中でも、ｐ－メトキシフェノールが好ましく使用される。

[0098] 当該メトキシフェノール類のアクリル酸中の含有量は、１～２００ｐｐｍが好ましく、１０～１６０ｐｐｍがより好ましく、５０～１００ｐｐｍが更に好ましく、５０～８０ｐｐｍが特に好ましい。

[0099] （その他の成分）

一般的にアクリル酸中には種々の不純物が含まれている。例えば、上述した酢酸やプロピオン酸、更には蟻酸等の飽和有機酸や、メトキシフェノール類以外に、下記の微量成分を含み得る（以下、微量成分の重量基準はアクリル酸中の酢酸と同じ）。

[0100] 即ち、プロトアネモニン（ＰＡＮ）やアルデヒド分として、具体的にはホルムアルデヒド、アクロレイン、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド等の脂肪族アルデヒドが含まれる。また、不飽和または芳香族のカルボン酸およびそれらの無水物として、具体的には安息香酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水フタル酸等が含まれる。更には、アリルアクリレートやアリルアルコール等も含まれる。

[0101] また、アクリル酸の重合防止剤として、上記範囲のメトキシフェノール類以外に、ハイドロキノンやフェノチアジン、その他の重合防止剤が含まれる場合がある。また、アクリル酸の製造工程のうち、捕集工程や共沸蒸留工程で使用される有機溶媒がアクリル酸中に残存する場合もある。上記以外にも

、不純物として水や、アクリル酸ダイマー、三量体以上のアクリル酸オリゴマーが含まれる場合もある。

[0102] 上述したその他成分の、アクリル酸またはアクリル酸水溶液中の含有量として、アクリル酸ダイマーは好ましくは１０００ｐｐｍ以下、より好ましくは５００ｐｐｍ以下、更に好ましくは２００ｐｐｍ以下、特に好ましくは１００ｐｐｍ以下であり、プロトアネモニン（ＰＡＮ）やアルデヒド分はそれぞれ５ｐｐｍ以下が好ましく、１ｐｐｍ以下或いは検出限界以下（Ｎ．Ｄ）がより好ましい。また、アリルアクリレートおよびアリルアルコールは合計で２０ｐｐｍ以下が好ましく、１０ｐｐｍ以下がより好ましく、５ｐｐｍ以下が更に好ましく、１ｐｐｍ以下或いは検出限界以下（Ｎ．Ｄ）が特に好ましい。また、メトキシフェノール類の含有量は上記範囲である。

[0103] 本発明において、酢酸含有量が３００～１００００ｐｐｍのアクリル酸を用い、更に上記その他の成分（重合禁止剤や不純物）を上記範囲に制御することで、臭気や物性に優れた吸水性樹脂を得ることができる。

[0104] 即ち、本発明は、アクリル酸の反応工程または精製工程における酢酸除去の負荷低減を図ると共に、吸水性樹脂の製造工程において酢酸を除去または低減し、更にその他の不純物（アクリル酸より高沸点物）を上記範囲とすることで、より高物性の吸水性樹脂を低コストで製造することができる。

[0105] （２－２）単量体調製工程

本工程は、アクリル酸（塩）を主成分として含む水溶液（単量体水溶液）を調製する工程である。

[0106] （アクリル酸）

本工程に供給されるアクリル酸としては、上述した精製工程で得られたアクリル酸単独でもよく、他のアクリル酸と混合したものでもよい。また、これらのアクリル酸は水溶液として本工程に供給してもよい。

[0107] アクリル酸の精製工程の簡略化を目的として、上述した精製工程で得られるアクリル酸の使用量は全アクリル酸の少なくとも５０重量％以上が好ましく、８０重量％以上がより好ましく、実質１００重量％が更に好ましい。な

お、上述の精製工程で得られるアクリル酸中の酢酸含有量が多い場合や、酢酸量の変化幅が大きい場合等には、酢酸含有量の少ないアクリル酸と所定量混合することで、上記３００～１００００ｐｐｍの範囲に希釈または安定化（酢酸量の安定化）される。

[0108] また、後述の重合工程において、アクリル酸が多量に蒸発する場合、ロス削減を目的として、蒸発したアクリル酸を、重合工程で発生した水蒸気とともに凝縮させてアクリル酸水溶液としてリサイクルしてもよいし、或いは、塩基性水溶液で捕集すること等して、アクリル酸塩水溶液としてリサイクルしてもよい。即ち、重合工程より前の工程、特に単量体調製工程に回収することが好ましい。

[0109] （併用される単量体）

本発明において、アクリル酸（塩）と共に他の単量体を併用することもできる。当該他の単量体としては、水溶性または疎水性の不飽和単量体が挙げられる。より具体的には、メタクリル酸、（無水）マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、ビニルスルホン酸、２－（メタ）アクリルアミド－２－メチルプロパンスルホン酸、（メタ）アクリロキシアルカンスルホン酸およびそのアルカリ金属塩、Ｎ－ビニル－２－ピロリドン、Ｎ－ビニルアセトアミド、（メタ）アクリルアミド、Ｎ－イソプロピル（メタ）アクリルアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチル（メタ）アクリルアミド、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、イソブチレン、ラウリル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0110] なお、本発明に係る吸水性樹脂には、上記水溶性または疎水性の不飽和単量体を共重合成分とするものも含まれる。また、酢酸含有量の少ない単量体を併用することにより、酢酸が希釈される。

[0111] 上記他の単量体を併用する場合、その使用量は主成分として用いるアクリル酸（塩）に対して０～５０モル％が好ましく、０～３０モル％がより好ましく、０～１０モル％が更に好ましい。他の単量体を上記割合で使用するこ

とで、製品として得られる吸水性樹脂の吸水性能が一層向上し、かつ、より安価に製造することができる。

[0112] （塩基性組成物）

本発明で得られる吸水性樹脂は、アクリル酸（塩）を架橋重合したポリアクリル酸（塩）であるが、当該ポリアクリル酸（塩）を得るために、アクリル酸を塩基性組成物で中和する工程（中和工程）を有することが好ましい。

[0113] なお、本発明において「塩基性組成物」とは、塩基性化合物を含有する組成物を意味する。更に本発明では、塩基性化合物に加えて、下記の鉄分、換言すれば鉄を含有する化合物を含むものが好ましい。

[0114] 上記塩基性化合物としては、例えば、アルカリ金属の炭酸（水素）塩、アルカリ金属の水酸化物、アンモニア、有機アミン等の１種以上が挙げられるが、より高物性の吸水性樹脂を得るためには、強アルカリ性物質、即ち、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物が好ましく、水酸化ナトリウムが特に好ましい。

[0115] なお、水酸化ナトリウムには通常０～５重量％の炭酸ナトリウムや塩化ナトリウムが含有されるが、これらの物質を含有した水酸化ナトリウムも本発明において好ましく使用することができる。

[0116] また、上述した鉄分の含有量（Fe_2O_3換算）としては、塩基性組成物の固形分濃度（例えば、水酸化ナトリウム水溶液では、水を除いた水酸化ナトリウムを基準）に対して、０．０１～５．０ｐｐｍが好ましく、０．１～２．０ｐｐｍがより好ましく、０．５～１．０ｐｐｍが更に好ましい。

[0117] なお、塩基性化合物や単量体水溶液、吸水性樹脂に含まれるＦｅ量は、ＩＣＰ（誘導結合プラズマ）発光分光分析等を用いてＦｅとして定量することができる。ＩＣＰ分析では、Ｆｅの塩や酸化状態に関わらず、すべてＦｅとして定量されるが、本発明ではＦｅ量をFe_2O_3に重量換算（即ちFe_2O_3に仮定）して、総Ｆｅ含有量を規定する。

[0118] 上記鉄分（鉄を含有する化合物）としては、例えば、中和に用いる塩基性化合物やその他の原料、更には装置の金属面（ステンレス面）からの鉄分の

溶出等を挙げることができる。

[0119] （中和工程）

本発明の中和工程として、単量体としてのアクリル酸に対する中和、または、アクリル酸を架橋重合して得られる含水ゲル状架橋重合体に対する中和（後中和工程）が含まれる。いずれの場合であっても、中和工程は連続式でもバッチ式でも適用することができるが、好ましくは連続式である。好ましい装置、塩基性組成物、温度条件、滞留時間等の中和条件については、国際公開第２００９／１２３１９７号や米国特許出願公開第２００８／０１９４８６３号に開示された内容が好ましく適用される。

[0120] なお、本発明における中和率は、中和または未中和の全酸基に対して、１０モル％以上９０モル％未満が好ましく、４０モル％以上８０モル％未満がより好ましく、５０モル％以上７４モル％未満が更に好ましく、５０モル％以上７２モル％未満が特に好ましい。

[0121] 上記中和率が１０モル％未満の場合、無加圧下吸水倍率（ＣＲＣ）が著しく低下することがある。一方、中和率が９０モル％以上の場合、加圧下吸水倍率（ＡＡＰ）の高い吸水性樹脂が得られないことがあるため好ましくない。重合後に中和を行う場合の中和率についても同様である。

[0122] また、本発明において、アクリル酸塩は上述した塩、好ましくはナトリウム塩とされるが、他の一価塩を少量（例えば、中和塩全体の０～４０モル％、更には０～５モル％）、併用してもよく、また、多価金属塩として極少量（例えば、０～５モル％程度）、中和してもよい。即ち、本発明の吸水性樹脂およびその製造方法では、上記中和率のポリアクリル酸塩、特にポリアクリル酸ナトリウム塩が好ましく適用される。

[0123] （内部架橋剤）

本発明で使用される内部架橋剤としては、例えば、Ｎ，Ｎ’－メチレンビスアクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリオキシエチレン）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、（ポリオキシエチ

レン）グリセロールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（β－アクリロイルオキシプロピオネート）、トリメチロールプロパントリ（β－アクリロイルオキシプロピオネート）、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ブタンジオール、エリスリトール、キシリトール、ソルビトール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。

[0124] これらのうち、１種または２種以上が用いられる。なお、得られる吸水性樹脂の吸水特性等を考慮して、２個以上の重合性不飽和基を有する化合物、さらには後述の乾燥温度程度で熱分解性をもつ化合物、特に（ポリ）アルキレングリコール構造単位を有する２個以上の重合性不飽和基（好ましくは、アリル基、（メタ）アクリレート基、特にアクリレート基）を有する架橋剤、例えば、（ポリ）アルキレングリコールジ（メタ）アクリレートないしトリ（メタ）アクリレートを重合時に用いることが好ましい。アルキレングリコール単位としてはｎ数が１～１００、さらには６～５０のポリエチレングリコールが好適に例示される。

[0125] 上記内部架橋剤の使用量は、単量体に対して０．００５～２モル％が好ましく、０．０１～１モル％がより好ましく、０．０５～０．５モル％が更に好ましい。内部架橋剤の使用量を上記範囲とすることで、所望する吸水特性が得られる。

[0126] なお、本発明では重合前に、単量体に対して内部架橋剤を添加して架橋する方法以外に、重合中や重合後の含水ゲル状架橋重合体に内部架橋剤を添加して後架橋する方法や、ラジカル重合開始剤を用いてラジカル架橋する方法、電子線等を用いて放射線架橋する方法等を採用することもできるが、予め所定量の内部架橋剤を単量体に添加して重合を行い、重合と同時に架橋反応させる方法がより好ましい。

[0127] （その他単量体に添加する物質）

本発明においては、単量体水溶液を調製する際に、上述した物質以外に下

記の物質を添加することもできる。具体的には、吸水性樹脂の諸物性を改善することを目的として、水溶性樹脂または吸水性樹脂を好ましくは０～５０重量%、より好ましくは０～２０重量%添加したり、各種の発泡剤（例えば、炭酸塩、アゾ化合物、気泡等）、界面活性剤、キレート剤、連鎖移動剤等を好ましくは０～５重量%、より好ましくは０～１重量%を添加したりすることもできる。

[0128] なお、上記水溶性樹脂または吸水性樹脂の使用は、グラフト重合体または吸水性樹脂組成物（例えば、澱粉－アクリル酸重合体、ＰＶＡ－アクリル酸重合体等）を与えるが、これらの重合体、吸水性樹脂組成物も本発明ではポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂と総称する。

[0129] （水）

単量体調製工程において、上述した各物質を混合することで単量体水溶液を調製する。その際、単量体水溶液中の単量体成分の濃度としては特に限定されないが、吸水性樹脂の物性の観点から１０～７０重量%とすることが好ましく、１５～６５重量%がより好ましく、３０～５５重量%が更に好ましい。なお、当該濃度は、水溶液の温度や単量体の組成によって適宜決定され、上記範囲内で飽和濃度以下であることが好ましいが、単量体（例えば、アクリル酸塩）の飽和水溶液濃度を超えた単量体スラリー（例えば、固体のアクリル酸ナトリウムが単量体水溶液に一部分散した状態）で重合することもできる。

[0130] また、重合形態として水溶液重合を採用する場合には、水以外の溶媒を必要に応じて併用することもでき、その場合、使用される溶媒の種類は特に限定されるものではない。また、水以外の溶媒の使用量は、水に対して、好ましくは０～１０重量%、より好ましくは０～５重量%である。

[0131] なお、上記「単量体成分の濃度」とは、（単量体成分の重量）／（単量体水溶液の重量）×１００（重量%）で求められる値であり、単量体水溶液にはグラフト成分や吸水性樹脂は含めない。

[0132] （２－３）重合工程

本工程は、上記単量体調製工程で得られたアクリル酸（塩）系単量体水溶液を重合させて含水ゲル状架橋重合体（以下、「含水ゲル」とも称する）を得る工程である。

[0133] （酢酸の除去）

本発明における重合形態は、水溶液重合、噴霧液滴重合、スラリー重合等、公知の重合方法を適用することができる。

[0134] 中でも、水溶液重合が最も好ましい。当該水溶液重合は、重合温度や重合時間の制御が容易であり、酢酸を蒸発させるのに必要な時間を確保できるため、重合工程において酢酸を最も効果的に除去することができる。更に、連続式、バッチ式も問われない。好ましくは下記の重合の何れか（第１の方法または第２の方法）を行えばよく、重合工程で酢酸の少なくとも一部が除去される。

[0135] 重合工程での酢酸除去率（上記式２で規定）は、５％以上が好ましく、１０％以上がより好ましく、１５％以上がさらに好ましく、２０％以上が特に好ましい。上限としては特に限定されないが、生産性の観点から、７０％以下が好ましく、５０％以下がより好ましい。

[0136] なお、疎水性有機溶媒中に単量体水溶液を分散させて重合する逆相懸濁重合を用いると、得られるポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂に、酸臭以外に、比較的多く疎水性溶媒臭が残留する虞があるため、逆相懸濁重合は、使用可能な重合形態から除外される。また、逆相懸濁重合では重合に分散剤や界面活性剤が必要となり、その結果、得られた吸水性樹脂は接する吸収液（例えば、尿）の表面張力が過度に低下して、吸収体の戻り量（Ｒｅ－Ｗｅｔ）を増加させることもある。

[0137] （第１の方法）

本発明の重合工程における酢酸の除去方法として、第１の方法は、固形分濃度が３０～５５重量％の単量体水溶液について、重合前後の固形分上昇幅（下記式４）で規定される固形分上昇度を好ましくは１～１５重量％、より好ましくは２～１４重量％、更に好ましくは３～１３重量％、特に好ましく

は４～１２重量%、最も好ましくは５～１１重量%とする発泡重合または細粒化重合である。

[0138] 当該重合によって、当該単量体水溶液に含有される酢酸の少なくとも一部が水と共に除去される。上記固形分上昇度を上記範囲とすることによって、吸水性樹脂の物性が向上し、残存する酢酸量が減少する。

[0139] なお、上記固形分上昇度は下記式４により求められる。

[0140] [数5]

(固形分上昇度)(重量%)
=(重合後の含水ゲルの固形分濃度)－(単量体水溶液の固形分濃度)・・・式 4

[0141] 式４中、「単量体水溶液の固形分濃度」とは、単量体水溶液、グラフト成分、吸水性樹脂およびその他の固形物（例えば、水不溶性微粒子粒子等）を含めた重合系内の全成分量に対する、単量体、架橋剤、グラフト成分、吸水性樹脂およびその他の固形物、（例えば、水不溶性微粒子粒子等）の合計量の割合（重量%）を意味する。

[0142] この場合、固形分を上昇させる重合方法として、発泡重合または細粒化重合が好ましい。発泡重合は、上述したように単量体水溶液中に発泡剤（例えば、炭酸塩、アゾ化合物、気泡等）を添加した状態で重合を行う形態であるが、重合時に単量体水溶液を沸騰、特に重合開始直後（好ましくは５分間以内、より好ましくは３分間以内）に単量体水溶液を沸騰させて、気泡を生成させる重合形態であってもよい。また、細粒化重合は、ニーダー重合のように重合とゲル粉砕とを同時に行い、粒子径が好ましくは３ｍｍ以下、より好ましくは１ｍｍ以下の含水ゲルを得る重合形態である。

[0143] より好ましくは、気流下で行う連続ニーダー重合による細粒化重合であり、重合時のニーダーの回転数や時間、内部架橋剤量等を制御して、目的の範囲、好ましくは下記（２－４）に記載の範囲まで細粒化すればよい。これらの重合方法（発泡重合または細粒化重合）を採用することによって、含水ゲルの比表面積（ｃｍ^2／ｇ）が高くなり、重合工程以降でより効率的な酢酸の除去（揮発による除去）が可能となる。

[0144] また、上記の固形分が上昇する際、水、酢酸と共にアクリル酸（沸点１４２℃）も蒸発することもある。その場合、アクリル酸のロス削減という観点から、これらの蒸発成分を凝縮または捕集してアクリル酸（塩）水溶液として、重合工程より前の工程にリサイクルすることが好ましい。

[0145] ただし、上記回収によってアクリル酸またはアクリル酸水溶液の酢酸濃度が増加する虞があるため、上記回収の際には、蒸発成分の少なくとも１重量％をアクリル酸とすることが望まれる。

[0146] （第２の方法）

本発明の重合工程における酢酸の除去方法として、第２の方法は、固形分濃度が３０重量％未満の単量体水溶液、換言すれば、中和率３０モル％以下の未中和または部分中和のアクリル酸を重合することであり、当該重合によって、当該単量体水溶液が含有する酢酸の少なくとも一部が除去される。更に、重合工程以降において、含水ゲルを中和する後中和工程を更に含むことが好ましい。

[0147] なお、中和後のアクリル酸塩を重合する場合、アクリル酸中の酢酸についても同様に中和され酢酸塩（例えば、酢酸ナトリウム）となる。この場合、酢酸の沸点１１８℃に対して、酢酸ナトリウムは３２４℃で分解するため、非揮発性となる。

[0148] そこで、重合工程で酢酸を除去するためには、低中和または未中和のアクリル酸を使用することが好ましい。これによって、重合時に酢酸を揮発させることが容易となる。

[0149] （重合温度および気流）

上記第１の方法や第２の方法以外のその他の重合方法においても、重合時に酢酸を揮発させるためには、重合温度（最高到達温度）を好ましくは９５℃以上、より好ましくは１００℃以上、更に好ましくは１０５℃以上とする。また、得られる吸水性樹脂の物性の観点から、重合温度の上限は好ましくは１４０℃以下、より好ましくは１３０℃以下である。なお、酢酸除去の観点から、重合温度（最高到達温度）にはなるべく短時間で到達することが好

ましく、具体的には２０分以下が好ましく、５分以下がより好ましく、３分以下が更に好ましい。

[0150] また、重合時に上部空間（気体）が存在していることが好ましく、気流がより好ましく、減圧下であることが更に好ましい。気流や減圧によって、酢酸の除去がより容易となるため、好ましい。

[0151] （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またはこれらの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。

[0152] 具体的には、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩；ｔ－ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素等のハイドロパーオキサイド；２，２’－アゾビス（２－アミジノプロパン）二塩酸塩等のアゾ化合物；２－ヒドロキシ－１－フェニルプロパン－１－オン、ベンゾインメチルエーテル等が挙げられる。

[0153] また、上記還元剤としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム等の（重）亜硫酸（塩）；Ｌ－アスコルビン酸（塩）、第一鉄塩等の還元性金属（塩）；アミン類等が挙げられる。

[0154] 上記重合開始剤の使用量は、単量体に対して、０．００１～１モル％が好ましく、０．００１～０．５モル％がより好ましい。また、上記還元剤の使用量は、単量体に対して、０．０００１～０．０２モル％が好ましい。

[0155] また、上記重合開始剤の代わりに放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射して重合反応を実施してもよく、これらの活性エネルギー線と重合開始剤とを併用してもよい。更に、後述するキレート剤を重合時または重合途中の単量体水溶液に添加し重合することによって、本発明の効果をより発揮できるため、好ましい。

[0156] （重合方法）

本発明で適用される重合方法は、特に限定されないが、吸水特性や重合制

御の容易性等の観点から、単量体水溶液を気相中に分散させる噴霧液滴重合、単量体水溶液を直接重合させる水溶液重合が好ましく、水溶液重合がより好ましい。中でも、連続水溶液重合が特に好ましく、連続ベルト重合でも連続ニーダー重合の何れでもよい。なお、単量体水溶液の飽和濃度を超えて単量体が分散状態で重合する形態をスラリー重合という場合もあるが、当該スラリー（水分散液）重合は、本発明の水溶液重合に含まれる概念である。

[0157] 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。

[0158] また、上記連続水溶液重合、特に発泡重合の好ましい一例として、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重合方法をいい、「高濃度重合」とは、単量体濃度を好ましくは３０重量％以上、より好ましくは３５重量％以上、更に好ましくは４０重量％以上、特に好ましくは４５重量％以上（上限は飽和濃度）で重合を行う重合方法をいう。これらの重合方法を併用することもできる。更に、上述した重合温度（最高到達温度）での重合が好ましく適用される。

[0159] 更に、これらの重合方法は空気雰囲気下でも実施できるが、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実施することが好ましい。この場合、例えば、酸素濃度を１容積％以下に制御することが好ましい。

[0160] また、単量体水溶液に気泡（上記不活性ガス等。特に、直径１ｎｍ～１ｍｍの気泡が好ましい。）を分散させて重合する発泡重合とすることもできる。なお、単量体或いは単量体水溶液中の溶存酸素についても、不活性ガスで十分に置換（例えば、溶存酸素１（ｍｇ／ｌ）未満）しておくことが好ましい。

[0161] （２－４）ゲル粉砕工程（解砕工程）

本工程は、上記重合工程で得られた含水ゲルを、例えば、ニーダー、ミートチョッパー、カッターミル等のゲル粉砕機を用いてゲル粉砕し、粒子状の含水ゲル（以下、「粒子状含水ゲル」と称する）を得る工程である。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。

[0162] なお、本明細書では上記「粒子状含水ゲル」も「含水ゲル状架橋重合体」に含まれる。

[0163] 本発明のゲル粉砕工程では、特に限定されないが、国際公開第２０１１／１２６０７９号に開示されたゲル粉砕方法が好ましく適用される。当該ゲル粉砕方法は、樹脂固形分が１０～８０重量％の含水ゲルを、ゲル粉砕エネルギー（ＧＧＥ）１８～６０（Ｊ／ｇ）でまたはゲル粉砕エネルギー（２）（ＧＧＥ（２））９～４０（Ｊ／ｇ）で、ゲル粉砕する方法である。

[0164] なお、ゲル粉砕時（重合終了時から乾燥開始時までの間）の含水ゲルの温度としては、酢酸の除去のしやすさや吸水特性、色調の観点から、好ましくは４０～９５℃、より好ましくは５０～８０℃、更に好ましくは６０～７０℃に制御（保温または加温）される。

[0165] また、ゲル粉砕工程において、酢酸の除去のしやすさや吸水特性、色調の観点から水、多価アルコール、水と多価アルコールとの混合液、多価金属（塩）の水溶液、或いはこれらの蒸気等を添加してもよい。更に、吸水性樹脂微粉や各種添加剤等を添加し、混練してもよい。

[0166] 上述したゲル粉砕工程で得られる粒子状含水ゲルの樹脂固形分は、物性の観点から１０～７０重量％が好ましく、１５～６５重量％がより好ましく、３０～５５重量％が更に好ましい。また、当該粒子状含水ゲルの重量平均粒子径（Ｄ５０）としては３５０～２０００μｍが好ましく、４００～１５００μｍがより好ましく、５００～１０００μｍが更に好ましい。更に、当該粒子状含水ゲルの粒度分布の対数標準偏差（σζ）は０．２～１．５が好ましく、０．２～１．２がより好ましく、０．２～１．０が更に好ましい。

[0167] 上記重量平均粒子径（Ｄ５０）が２０００μｍを超える場合、粒子状含水ゲルが受ける剪断力または圧縮力が不均一や不十分となる場合がある。

[0168] また、乾燥工程において、比表面積の減少に伴って酢酸の除去が困難となったり、乾燥ムラ（粒子状含水ゲルの内部と表層部との乾燥度の差）が生じたりすることによって、粉砕工程で物性の異なる粒子が生成することで物性がバラつくため、結果として、吸水性樹脂全体としての物性が低下する虞がある。

[0169] さらに、上記の発泡重合を行った場合、含水ゲル状架橋重合体中の気泡が粒子状含水ゲル中に残り、所望の平均球形度や後述の内部気泡率を得られない場合がある。また、上記重量平均粒子径（Ｄ５０）が３５０μｍ未満の場合、粒子状含水ゲルの表面積が高くなり極端に乾燥され易くなるため、乾燥工程での酢酸や残存モノマー低減、つまり、酢酸低減および／または残存モノマー低減が不十分となる。その結果として、製品中の酢酸残存量や残存モノマーが増加する虞がある。

[0170] （２－５）乾燥工程

本工程は、上記重合工程および／またはゲル粉砕工程で得られた粒子状含水ゲルを所望する樹脂固形分量となるまで乾燥させることによって、乾燥重合体を得る工程である。なお、当該樹脂固形分は、乾燥減量（粒子状含水ゲル１ｇを１８０℃で３時間加熱した際の重量変化）から求められ、８０重量％以上が好ましく、８５～９９重量％がより好ましく、９０～９８重量％が更に好ましく、９２～９７重量％が特に好ましい。

[0171] （酢酸の除去）

本発明における乾燥形態は特に限定されず、加熱乾燥、例えば、熱風乾燥、減圧乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、高温の水蒸気を用いた高湿乾燥、ドラムドライヤー、パドルドライヤー等、公知の乾燥方法を適用することができるが、中でも、加熱乾燥、熱風乾燥、高温の水蒸気を用いた高湿乾燥がより好ましい。乾燥工程での加熱方法としては、熱風伝熱、輻射伝熱（例えば、赤外線等）、伝導伝熱（例えば、加熱壁面等）、誘電加熱（例えば、

マイクロ波等）等が挙げられる。これら種々の乾燥方法の中でも、後述する熱風乾燥が特に好ましい。

[0172] 上記「熱風乾燥」とは、好ましくは５０℃以上、より好ましくは７０℃以上、更に好ましくは１００℃以上の気体（以下、「熱風」と称する）を風速０．１（ｍ／ｓ）以上で粒子状含水ゲルに吹き付けて乾燥させる方法を意味し、バンド乾燥、流動層乾燥等が含まれる、熱風乾燥での好ましい条件（乾燥温度や風速等の乾燥条件）や熱風の露点等については、後述の（その他好ましい乾燥条件）が参照される。

[0173] 更に、上記各乾燥形態において、下記の乾燥（後述する第１の方法～第５の方法）の何れかを行えばよく、乾燥工程において、含水ゲル状架橋重合体に含有される酢酸の少なくとも一部が除去される。乾燥工程での酢酸除去率（上記式２で規定）は、１０％以上が好ましく、１５％以上がより好ましく、２０％以上が特に好ましい。上限としては特に限定されないが、生産性の観点から、７０％以下が好ましく、５０％以下がより好ましい。

[0174] なお、共沸脱水を行うことによる乾燥は、共沸脱水において用いられる疎水性有機溶媒（例えば、ｎ－ヘプタンやシクロヘキサン）の溶媒臭が、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂に残留する虞があるため、除外される。ここで、「共沸脱水を行うことによる乾燥」とは、共沸蒸留による脱水を行うことにより、含水ゲル状架橋重合体を乾燥することをいう。なお、共沸脱水は、通常、疎水性溶媒を使用するため、比較的低温（１００℃以下）で実施される。したがって、本発明の酢酸除去に適した乾燥温度（例えば、１５０～２５０℃）の観点からも、本発明では後述の乾燥方法が適用される。

[0175] また、本発明における乾燥工程での酢酸除去方法として、下記の何れか１つの方法（第１の方法～第５の方法の何れか１つの方法）を行えばよく、好ましくは下記の何れか２つの方法、より好ましくは下記の何れか３つの方法、更に好ましくは下記の何れか４つの方法、特に好ましくは下記５つの方法を、同時に行うことである。更に上記重合工程における酢酸除去方法の何れかを併せて行われることがより好ましい。

[0176] （第１の方法）

本発明の乾燥工程における酢酸の除去方法として、第１の方法は、乾燥工程に供給される粒子状含水ゲルの重量平均粒子径（Ｄ５０）を３５０～２０００μｍ、かつ、粒度分布の対数標準偏差（σζ）を０．２～１．５とすることであり、当該粒度を有する粒子状含水ゲルを乾燥することによって、粒子状含水ゲルが含有する酢酸の少なくとも一部が除去される。

[0177] 更に好ましくは、粒子状含水ゲルの粒度を（２－４）に記載した範囲とすることで、比表面積が増大または最適化され、乾燥時の酢酸の除去が効率的に行われる。

[0178] （第２の方法）

本発明の乾燥工程における酢酸の除去方法として、第２の方法は、固形分濃度が５０重量％以下の粒子状含水ゲルを熱風乾燥することであり、当該乾燥によって、含有する酢酸の少なくとも一部が除去される。つまり、粒子状含水ゲルが含有する酢酸の少なくとも一部が除去される。粒子状含水ゲルの固形分濃度を下げて乾燥させることで酢酸が揮発しやすくなり、効率的に酢酸を除去することができる。なお、好ましい固形分濃度は２５～４５重量％である。

[0179] （第３の方法）

本発明の乾燥工程における酢酸の除去方法として、第３の方法は、粒子状含水ゲルに乾燥助剤を添加して乾燥することであり、当該乾燥によって、含有する酢酸の少なくとも一部が除去される。つまり、粒子状含水ゲルが含有する酢酸の少なくとも一部が除去される。乾燥助剤を添加することで、乾燥時のゲル粒子間の空隙がより広く保たれるため、効率的に酢酸を除去することができる。

[0180] 上記乾燥助剤としては、水不溶性微粒子が好ましく、無機微粒子または吸水性樹脂微粒子がより好ましく使用される。これらの乾燥助剤は、上記重合工程またはゲル粉砕工程において含水ゲル中に添加される。好ましくは含水ゲルと混合され、更に好ましくは含水ゲルを被覆する。また、乾燥助剤の使

用量は、含水ゲルの固形分に対して３０重量％以下が好ましく、０．１～２５重量％がより好ましく、１～２０重量％が更に好ましい。

[0181] 更に、上記無機微粒子または吸水性樹脂微粒子以外に、ゲル流動化剤、凝集剤または凝集防止剤を乾燥助剤として使用することもできる。これらの化合物は、例えば、特開２００６－１６０７７４号公報、特開２００１－２１３９１４号公報、特開２００７－０７１４１５号公報等に開示されている。

[0182] 具体的には、長鎖脂肪酸エステル、長鎖脂肪酸およびその塩、長鎖脂肪族アルコール、並びに長鎖脂肪族アミド等が挙げられる。これらの化合物は上記範囲（上述した乾燥助剤の使用量）で使用され、乾燥工程での酢酸の除去に好適である。

[0183] （第４、５の方法）

本発明の乾燥工程における酢酸の除去方法として、第４の方法は、乾燥工程において、乾燥温度を１６５～２３０℃として、粒子状含水ゲルを５分間以上乾燥する方法である。第５の方法は、乾燥工程において、乾燥時間の５０％以上で、雰囲気露点を５０～１００℃とすること、または、圧力を大気圧に対して０．１～５％の減圧下とする乾燥方法である。

[0184] 上記「雰囲気露点」とは、乾燥工程を行う雰囲気中に存在する空気の露点をいう。雰囲気露点は、例えば、水蒸気を吹き込んだり、熱風の循環率を制御したりして、５０～１００℃とすることができる。

[0185] これらの乾燥方法によって、含有する酢酸の少なくとも一部が除去される。つまり、粒子状含水ゲルが含有する酢酸の少なくとも一部が除去される。乾燥温度、露点および乾燥時間を上記範囲とすることで効率的に酢酸を除去することができる。なお、より好ましい乾燥条件は後述する。

[0186] （その他好ましい乾燥条件）

本発明の乾燥工程では、特に限定されないが、例えば、加熱乾燥、代表的には熱風乾燥、減圧乾燥、流動層乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムドライヤー乾燥、高温の水蒸気を用いた高湿乾燥等、種々の乾燥方法が適用される。これらの中でも、酢酸の除去のしやすさや吸水性能の観点から、

露点温度が好ましくは４０～１００℃、より好ましくは５０～９０℃の気体を使用する熱風乾燥が特に好ましく、更に下記温度での熱風乾燥が好ましい。

[0187] また、乾燥温度としては、酢酸の除去のしやすさや吸水特性、色調の観点から、好ましくは酢酸の沸点（１１８℃）以上、より好ましくは１５０～２５０℃、更に好ましくは１６５～２３０℃に制御（加熱）される。なお、加熱乾燥、高湿乾燥の場合は熱媒体の温度を乾燥温度とする。また、熱風乾燥の場合、熱風が熱媒体となるため、熱風の温度が乾燥温度となる。赤外線乾燥、マイクロ波乾燥の場合は粒子状含水ゲルの表面温度を乾燥温度とする。更に、乾燥時間としては、２０～６０分間が最も好ましい。

[0188] ここで、乾燥時の好ましい露点は上記範囲であり、上記温度および露点の熱風乾燥が適用される。なお、本発明で好ましい乾燥機としては、熱風を用いた通気バンド乾燥機または流動層乾燥機、若しくは、（必要により熱風を通気して）壁面が加熱された回転攪拌翼または回転攪拌容器を備えた回転攪拌式加熱乾燥機（例えば、回転ドラム式乾燥機）である。

[0189] 上述した乾燥温度や乾燥時間を上記範囲とすることで、粒子状含水ゲル中の酢酸を十分に除去することができ、更に得られる吸水性樹脂の吸水倍率（ＣＲＣ）や水可溶分（Ｅｘｔ）、色調を所望する範囲（下記〔３〕を参照）とすることができる。

[0190] また、熱風乾燥を行う場合、本発明の課題をより解決するため、熱風を含水ゲルに対して垂直（上下）方向に通気すること、更に熱風の風速を０．８～２．５（ｍ／ｓ）とすることが好ましく、１．０～２．０（ｍ／ｓ）とすることがより好ましい。

[0191] 熱風の風速を上記範囲とすることで、得られる乾燥重合体の含水率を所望の範囲に制御することができ、更に、吸水速度を向上させることができる。

[0192] 本発明では、酢酸を除去する際、発生する酢酸を含んだ排ガスをアルカリ性液と接触させて、酢酸をアルカリ性液に吸収させることが好ましい。なお、当該アルカリ性液には、アルカリ金属の水酸化物や炭酸塩等の水溶液が用

いられる。具体的には、０．０１～５０重量％のアルカリ水溶液、特に水酸化ナトリウム水溶液が挙げられる。また、排ガスをアルカリ性液と接触させる操作として、スクラバー（排ガス洗浄装置）等が挙げられる。この操作は酢酸を除去する全ての工程で行ってもよいが、乾燥工程に付属して行われるのが特に有用である。乾燥工程において残存モノマーは十分減少しているため、アクリル酸の蒸発はわずかであり、もはやアクリル酸の再利用は任意である。酢酸をアルカリ性液と接触させて吸収させた液は廃棄されることが好ましい。

[0193] （２－６）粉砕工程、分級工程

本工程は、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体を粉砕し（粉砕工程）、所定範囲の粒度に調整して（分級工程）、吸水性樹脂粉末（表面架橋を施す前の吸水性樹脂を便宜上「吸水性樹脂粉末」と称する）を得る工程である。

[0194] なお、重合工程で得られる含水ゲルの形状が粒子状である場合等、乾燥工程後に粉砕を実施しないこともある。この場合は、乾燥工程によって吸水性樹脂粉末が得られることになる。よって、本明細書において、「乾燥工程後に得られる吸水性樹脂粉末」には、このように乾燥工程によって得られた吸水性樹脂粉末、並びに、乾燥工程で得られた乾燥重合体を粉砕工程および／または分級工程に供した結果得られた吸水性樹脂粉末の双方が含まれる。

[0195] 本発明の粉砕工程で使用される機器としては、特に限定されないが、例えば、ロールミル、ハンマーミル、スクリューミル、ピンミル等の高速回転式粉砕機、振動ミル、ロールグラニュレーター、ナックルタイプ粉砕機、円筒型ミキサー等が挙げられ、これらの１種類または２種類以上が使用される。

[0196] この中でもロールミルが好ましく、後述の粒子径、粒度分布、および平均球形度を制御するために、好ましくは多段のロールミルを用いることにより、粒度分布がシャープになりやすい。つまり、乾燥工程より後の工程である粉砕工程において多段ロールミルを使用することが好ましい。

[0197] ロールミル段数は、２段以上が好ましく、３段以上がより好ましい。なお、上限としては特に限定されないが、１０段程度が好ましい。さらに好まし

くは、後述の分級工程と組み合わせて、所望の粒子径より大きい粒子（目開きが好ましくは３００～２０００μｍ、より好ましくは６００～１２００μｍの篩上、例えば目開きが８５０μｍの篩上に残る粒子）を粉砕工程に戻すことも好ましい。

[0198] また、本発明の分級工程での粒度調整方法としては、特に限定されないが、例えば、ＪＩＳ標準篩（ＪＩＳ　Ｚ８８０１－１（２０００））を用いた篩分級等が挙げられる。なお、吸水性樹脂の粒度調整は、上記粉砕工程、分級工程に限定されず、重合工程（特に噴霧液滴重合）その他の工程（例えば、造粒工程、微粉回収工程）によっても、適宜実施できる。

[0199] 本発明の吸水性樹脂粉末（ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂）の重量平均粒子径（Ｄ５０）は３００～６００μｍであり、３５０～６００μｍが好ましく、４００～６００μｍがより好ましく、４００～５００μｍが更に好ましい。

[0200] また、上記吸水性樹脂粉末に含有される粒子径１５０μｍ未満の粒子の割合は、０～１０重量％が好ましく、０～５重量％がより好ましく、０～１重量％が更に好ましい。上記吸水性樹脂粉末に含有される粒子径８５０μｍ以上の粒子の割合は、０～５重量％が好ましく、０～３重量％がより好ましく、０～１重量％が更に好ましい。

[0201] 更に、上記吸水性樹脂粉末の粒度分布の対数標準偏差（σζ）は０．２０～０．５０が好ましく、０．２５～０．４０がより好ましく、０．２７～０．３５が更に好ましい。

[0202] なお、これら吸水性樹脂粉末の粒度は、国際公開第２００４／６９９１５号やＥＤＡＮＡ　ＥＲＴ４２０．２－０２に開示されている測定方法に準じて、標準篩を用いて測定される。

[0203] なお、標準篩の種類を適宜追加してもよく、本発明では目開きが８５０、７１０、６００、５００、４２５、３００、２１２、１５０、４５μｍの標準篩を使用した。

[0204] また、重量平均粒子径（Ｄ５０）および粒子径分布の対数標準偏差（σζ

）は、米国特許第７６３８５７０号明細書第２７、２８カラムに記載された「（３） Ｍａｓｓ-Ａｖｅｒａｇｅ Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｄｉａｍｅｔｅｒ （Ｄ５０） ａｎｄ Ｌｏｇａｒｉｔｈｍｉｃ Ｓｔａｎｄａｒｄ Ｄｅｖｉａｔｉｏｎ （σζ） ｏｆ Ｐａｒｔｉｃｌｅ Ｄｉａｍｅｔｅｒ Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ」と同様の方法で測定する。

[0205] 上述した吸水性樹脂粉末の粒度（重量平均粒子径（Ｄ５０）、粒子径分布の対数標準偏差（σζ）、粒子径１５０μｍ未満の粒子の割合、粒子径８５０μｍ以上の粒子の割合）は、表面架橋後の吸水性樹脂（表面架橋された吸水性樹脂。以下、便宜上「吸水性樹脂粒子」と称する場合がある）及び、最終製品としての吸水性樹脂（ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂）についても適用される。そのため、吸水性樹脂粒子において、上記範囲の粒度を維持するように、表面架橋処理されることが好ましい。

[0206] （２－７）表面架橋工程

本工程は、上述した工程を経て得られる吸水性樹脂粉末の表面層（吸水性樹脂粉末の表面から数１０μｍの部分）に、更に架橋密度の高い部分を設ける工程であり、吸水性樹脂粉末と表面架橋剤溶液とを混合して混合物を得る混合工程、当該混合物を加熱処理する加熱処理工程、必要により、加熱処理された混合物を冷却する冷却工程から構成される。

[0207] 当該表面架橋工程において、吸水性樹脂粉末表面におけるラジカル架橋、表面重合、表面架橋剤との架橋反応等により表面架橋された吸水性樹脂（吸水性樹脂粒子）が得られる。

[0208] （酢酸の除去）

本発明における表面架橋工程での酢酸除去方法として、下記の何れか１つの方法を行えばよく、好ましくは下記の何れか２つの方法、より好ましくは下記の何れか３つの方法、更に好ましくは下記４つの方法を、同時に行うことによって、酢酸の少なくとも一部が除去される。

[0209] 表面架橋工程での酢酸除去率（上記式２で規定）は、０．５％以上が好ましく、０．７％以上がより好ましく、１％以上が特に好ましい。上限として

は特に限定されないが、生産性の観点から、１０％以下が好ましく、５％以下がより好ましく、３％以下が特に好ましい。したがって、表面架橋工程での酢酸除去率は上記上下限の範囲で適宜選択することができるが、好ましくは０．５～１０％、より好ましくは０．７～５％、更に好ましくは１～３％である。

[0210] 更に好ましくは、上記重合工程および／または乾燥工程での酢酸除去方法の何れかを併せて行われる。なお、乾燥後の吸水性樹脂粉末中に存在する酢酸は拡散することがほとんどない。しかしながら、吸水性樹脂粉末の表面近傍に存在する酢酸は除去されるため、表面架橋工程における酢酸除去率が小さくとも、（特に膨潤させずに臭気を嗅ぐ場合において）臭気の低減効果が大きくなる場合がある。

[0211] （第１の方法）

本発明の表面架橋工程における酢酸の除去方法として、第１の方法は、酸性化合物との共存下で表面架橋を行う方法であり、当該方法によって、含有する酢酸の少なくとも一部が除去される。つまり、第１の方法は、酸性化合物との共存下で吸水性樹脂粉末の表面架橋を行う方法であり、当該方法によって、吸水性樹脂粉末が含有する酢酸の少なくとも一部が除去される。

[0212] 上述したように酢酸塩は非揮発性であるため、酸性化合物を用いて吸水性樹脂表面を酸性とすることで、塩交換が生じ、吸水性樹脂表面に存在する酢酸塩が酢酸に変化する。この状態で下記と同様の加熱処理を行うことにより、効率的に酢酸の除去が行われる。

[0213] なお、当該加熱処理時での水の存在によって、酢酸の除去が促進するため、好ましくは所定量、特に上記範囲の水の存在下で、加熱処理することが好ましい。

[0214] 上記酸性化合物としては、有機酸または無機酸が好ましく、非高分子の有機酸または無機酸がより好ましい。具体的には、硫酸アルミニウム、リン酸等の無機酸、乳酸、クエン酸、シュウ酸等の有機酸が挙げられる。上記酸性化合物の使用量は吸水性樹脂１００重量部に対して、つまり、吸水性樹脂粉

末１００重量部に対して、０～１０重量部が好ましく、０．０１～５重量部がより好ましく、０．０５～１重量部が更に好ましい。

[0215] （第２の方法）

本発明の表面架橋工程における酢酸の除去方法として、第２の方法は、表面架橋剤の添加後、加熱温度を１６５～２３０℃で５分間以上加熱する方法であり、この方法によって、含有される酢酸の少なくとも一部が除去される。

[0216] 表面架橋剤溶液を添加して吸水性樹脂粉末を再湿潤（水の添加により含水率をアップさせる）した後、１６５℃以上（好ましくは１６５～２３０℃）に加熱することで、効率的に酢酸を除去することができる。さらには余分な揮発性の表面架橋剤を除去できるので表面架橋剤由来の臭いの低減効果もあり好ましい。なお、再湿潤しない場合、および再湿潤しても加熱温度が低い場合には、十分に酢酸を除去できない。なお、上記「表面架橋剤溶液」については後述する。

[0217] （第３の方法）

本発明の表面架橋工程における酢酸の除去方法として、第３の方法は、表面架橋剤の添加後、加熱処理時間の５０％以上で水蒸気を存在させる方法であり、この方法によって、含有する酢酸の少なくとも一部が除去される。つまり、水蒸気を存在させること、特に水蒸気を加熱処理機（反応機）に導入することによって、吸水性樹脂粉末に含有される酢酸の少なくとも一部が除去される。

[0218] 表面架橋剤溶液を添加して吸水性樹脂粉末を再湿潤（水の添加により含水率をアップさせる）した後、水蒸気の存在下、特に高露点で加熱することで、効率的に酢酸を除去することができる。なお、好ましい露点は０～１００℃、更には５～１００℃の範囲である。なお、好ましい加熱温度は１００～２３０℃であり、加熱時間が５分以上である。

[0219] （第４の方法）

本発明の表面架橋工程における酢酸の除去方法として、第４の方法は、表

面架橋剤の添加後、つまり、上記吸水性樹脂粉末に表面架橋剤溶液を添加した後、加熱処理時間の５０％以上で、圧力を大気圧に対して０．１～５％の減圧下とする方法であり、この方法によって、含有する酢酸の少なくとも一部が除去される。つまり、上記吸水性樹脂粉末に含有される酢酸の少なくとも一部が除去される。表面架橋剤溶液を添加して再湿潤（水の添加により含水率をアップさせる）した後、微減圧とすることで、効率的に酢酸を除去することができる。なお、好ましい減圧度は０．５～５％、更には１～３％の範囲である。

[0220] （表面架橋剤）

本発明で使用され得る表面架橋剤としては、特に限定されないが、例えば、種々の有機または無機の表面架橋剤が挙げられる。これらの中でも吸水性樹脂の物性や表面架橋剤の取扱性の観点から、カルボキシル基と反応し得る表面架橋剤が好ましく挙げられる。

[0221] より具体的には、モノ，ジ，トリ，テトラまたはポリエチレングリコール、モノプロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、ジプロピレングリコール、２，３，４－トリメチル－１，３－ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、２－ブテン－１，４－ジオール、１，４－ブタンジオール、１，３－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、１，２－シクロヘキサンジメタノ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、グリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、α－メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物；オキサゾリン化合物；２－オキサゾリジノン等のモノまたは多価オキサゾリジノン化合物；エチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート化合物；オキセタン化合物；２－イミダゾリジノン等の環状

尿素化合物等が挙げられる。

[0222] これらの中でも、オキサゾリジノン化合物、アルキレンカーボネート化合物または多価アルコール化合物が好ましく、アルキレンカーボネート化合物および多価アルコール化合物を併用することがより好ましい。

[0223] 本発明における表面架橋剤の使用量（複数の表面架橋剤を使用する場合はその合計量）は、用いる表面架橋剤やこれらの組み合わせ等にもよるが、表面架橋工程に供される吸水性樹脂粉末１００重量部に対して、０．００１～１０重量部が好ましく、０．０１～５重量部がより好ましい。

[0224] （溶媒）

本発明の実施形態においては、上記表面架橋剤を水に溶解させて得られる表面架橋剤溶液を吸水性樹脂粉末に添加し混合することが好ましい。この場合、水の使用量としては、吸水性樹脂粉末の含水率にもよるが、吸水性樹脂粉末１００重量部に対して、０．５～２０重量部が好ましく、０．５～１０重量部がより好ましい。

[0225] また、水に代えて親水性有機溶媒を用いることもできる。この場合、親水性有機溶媒の使用量としては、吸水性樹脂粉末１００重量部に対して、０～１０重量部が好ましく、０～５重量部がより好ましい。

[0226] 更に、水不溶性微粒子や界面活性剤を、本発明の効果を妨げない範囲で共存させてもよい。この場合の使用量としては、吸水性樹脂粉末１００重量部に対して、０～１０重量部が好ましく、０～５重量部がより好ましく、０～１重量部が更に好ましい。なお、米国特許第７４７３７３９号に開示された内容が好ましく適用される。

[0227] （混合工程）

本発明の表面架橋工程での表面架橋剤溶液の添加・混合方法は、特に限定されないが、溶媒としての水、親水性有機溶媒またはこれらの混合物を予め用意した後、吸水性樹脂粉末に対して、噴霧または滴下して添加し混合することが好ましく、噴霧して添加し混合することがより好ましい。

[0228] また、表面架橋剤溶液と吸水性樹脂粉末との混合に用いられる混合装置と

しては、特に限定されないが、好ましくは高速撹拌型混合機、より好ましくは高速撹拌型連続混合機が挙げられ、より具体的には、タービュライザー（細川ミクロン社製）やレディゲミキサー（レディゲ社製）等が挙げられる。

[0229] （加熱処理工程）

上述した表面架橋剤溶液を添加・混合された吸水性樹脂粉末は加熱処理され、その後、必要に応じて冷却処理される。

[0230] 上記加熱処理時の温度としては、７０～３００℃が好ましく、１２０～２５０℃がより好ましく、１５０～２５０℃が更に好ましい。なお、当該温度は、吸水性樹脂粉末と表面架橋剤との混合物の温度を指し、加熱温度とも称する。

[0231] 上記加熱温度が７０℃未満の場合、吸水性樹脂粉末の表面架橋が不十分であり、加圧下吸水倍率（ＡＡＰ）や生理食塩水流れ誘導性（ＳＦＣ）が低下する。一方、加熱温度が３００℃を超える場合、吸水性樹脂が着色することがあるため、好ましくない。

[0232] また、加熱処理の時間（加熱時間）としては、１分～２時間が好ましく、５分～１．５時間がより好ましい。なお、当該加熱処理は、通常の乾燥機や加熱炉を用いることができる。

[0233] （２－８）再加湿工程

本工程は、上記表面架橋工程で得られた吸水性樹脂粒子に、下記の多価金属塩化合物、ポリカチオン性ポリマー、キレート剤、無機還元剤、ヒドロキシカルボン酸化合物からなる群から選ばれる少なくとも１種の添加剤を添加する工程である。また、上記吸水性樹脂粒子に水を添加する工程も再加湿工程に含まれる。

[0234] 上記の添加剤は、水溶液またはスラリー液で添加することが好ましく、したがって吸水性樹脂を再度水膨潤させることになるため、本工程を「再加湿工程」と称する。なお、当該添加剤は上述した表面架橋剤溶液と同時に添加・混合してもよい。好ましくは、上記吸水性樹脂粒子（表面架橋工程において得られた、表面架橋された吸水性樹脂）の含水率が、後述の含水率、特に

含水率２～９重量％に制御される。

[0235] （酢酸の除去）

本発明における再加湿工程での酢酸除去方法として、下記の何れか１つの方法を行えばよく、好ましくは下記の何れか２つの方法、より好ましくは下記３つの方法を、同時に行うことで、酢酸の少なくとも一部が除去される。

[0236] 再加湿工程での酢酸除去率（上記式２で規定）としては、０．５％以上が好ましく、１％以上がより好ましく、２％以上が特に好ましい。上限としては特に限定されないが、生産性の観点から、１０％以下が好ましく、５％以下がより好ましい。

[0237] 更に好ましくは、上記重合工程、乾燥工程、および／または表面架橋工程での酢酸除去方法の何れかを併せて行われる。なお、乾燥後の吸水性樹脂中に存在する酢酸は拡散することがほとんどない。

[0238] しかしながら、吸水性樹脂の表面近傍に存在する酢酸は除去されるため、再加湿工程における酢酸除去率が小さくとも、（特に膨潤させずに臭気を嗅ぐ場合において）臭気の低減効果が大きくなる場合がある。

[0239] （第１の方法）

本発明の再加湿工程における酢酸の除去方法として、第１の方法は、表面架橋後に得られる吸水性樹脂１００重量部に対して、水を０．５～１５重量部添加した後に加熱処理する方法であり、この方法によって、含有する酢酸の少なくとも一部が除去される。水を添加して再湿潤（水の添加による含水率アップ）した後、加熱処理することで、効率的に酢酸を除去することができる。

[0240] 水を添加して、上記表面架橋された吸水性樹脂を再湿潤（水の添加により含水率をアップさせる）した後、加熱処理することによって、効率的に酢酸を除去することができる。

[0241] なお、再湿潤しない場合や再湿潤しても加熱温度が低い場合には、十分に酢酸を除去できない。また、好ましい水の量は吸水性樹脂粒子１００重量部に対して、好ましくは１～１３重量部、より好ましくは３～１０重量部の範

囲である。また、加熱温度は好ましくは３０～９９℃、より好ましくは後述（第３の方法）する加熱温度である。

[0242] （第２の方法）

本発明の再加湿工程における酢酸の除去方法（酢酸除去率の向上方法）として、第２の方法は、上記再加湿工程において、多価金属イオンを添加する方法、つまり、表面架橋後に得られる吸水性樹脂に多価金属イオンを添加する方法であり、この方法によって、含有する酢酸の少なくとも一部が除去または不溶化される。

[0243] なお、上記「表面架橋後に得られる吸水性樹脂に多価金属イオンを添加する」には、上記吸水性樹脂に多価金属イオンを水溶液として添加すること、及び、上記吸水性樹脂１００重量部に対して、に水を０．５～１５重量部添加して得られた吸水性樹脂に、多価金属塩を添加することが含まれる。

[0244] 多価金属イオンを水溶液で添加して上記吸水性樹脂を再湿潤（水の添加により含水率をアップさせる）した後、加熱処理することによって、効率的に酢酸を除去することができる。これによって、上記吸水性樹脂と水との混合性がさらに向上するため、酢酸をより効率的に除去することができる。

[0245] （第３の方法）

本発明の再加湿工程における酢酸の除去方法として、第３の方法は、再加湿された吸水性樹脂の温度を６５～９９℃の範囲で、５分間以上（上限は２時間程度）保持する方法であり、この方法によって、含有する酢酸の少なくとも一部が除去される。加熱することで、酢酸が蒸発しやすくなるため、より効率的に酢酸を除去することができる。多価金属イオンを用いた場合は、上記吸水性樹脂と水との混合性がさらに向上するため、酢酸をより効率的に除去することができる。

[0246] なお、上記「再加湿された吸水性樹脂」には、表面架橋後に得られる吸水性樹脂１００重量部に対して、水を０．５～１５重量部添加した吸水性樹脂；当該吸水性樹脂に多価金属塩を添加した吸水性樹脂；表面架橋後に得られる吸水性樹脂に多価金属イオンを水溶液として添加した吸水性樹脂、のいず

れもが含まれる。

[0247] （多価金属塩化合物）

本発明で使用できる多価金属塩化合物は、種々の無機または有機の多価金属塩化合物が挙げられ、中でも、アルミニウム、ジルコニウム、鉄、チタン、カルシウム、マグネシウム、亜鉛等の多価金属塩化合物が挙げられる。当該多価金属塩化合物により、上記の多価金属イオンが供給される。

[0248] また、当該多価金属塩化合物は、好ましくは水溶性であり、より好ましくは２５℃の水に対して２重量％以上、更には５重量％以上の水溶性を有する。

[0249] このような水溶性を有する多価金属塩化合物として、具体的には、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ビス硫酸カリウムアルミニウム、ビス硫酸ナトリウムアルミニウム、カリウムミョウバン、アンモニウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、アルミン酸ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム等の無機酸塩、上記多価金属の乳酸塩、酢酸塩等の有機酸塩が挙げられる。

[0250] これらの中でも、アルミニウム化合物が好ましく、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ビス硫酸カリウムアルミニウム、ビス硫酸ナトリウムアルミニウム、カリウムミョウバン、アンモニウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、アルミン酸ナトリウムがより好ましく、硫酸アルミニウムが更に好ましい。

[0251] また、尿や血液等の体液等の被吸収液との溶解性の観点から、結晶水を有するものが好ましく、硫酸アルミニウム１８水塩、硫酸アルミニウム１４～１８水塩等の含水結晶粉末が最も好ましい。これらの多価金属塩化合物を１種のみを使用してもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0252] 上記多価金属塩化合物の使用量は、吸水性樹脂粒子１００重量部に対して、０～５重量部が好ましく、０．００１～３重量部がより好ましく、０．０

１～２重量部が更に好ましい。当該使用量を上記範囲とすることで、吸水倍率の低下や着色を抑えることができる。

[0253] （カチオン性ポリマー）

本発明で使用できるカチオン性ポリマーは、アミノ基を有するカチオン性ポリマーが好ましく、水溶性のカチオン性ポリマーがより好ましく、中でも、２５℃の水に対して２重量％以上、更には５重量％以上の水溶性を有するカチオン性ポリマーが更に好ましい。

[0254] このような水溶性を有するカチオン性ポリマーとして、具体的には、ポリエチレンイミン等のポリアルキレンイミン、ポリエーテルポリアミン、ポリエーテルアミン、ポリビニルアミン、ポリアルキルアミン、ポリアリルアミン、ポリジアリルアミン、ポリ（Ｎ－アルキルアリルアミン）、モノアリルアミン－ジアリルアミン共重合体、Ｎ－アルキルアリルアミン－モノアリルアミン共重合体、モノアリルアミン－ジアルキルジアリルアンモニウム塩共重合体、ジアリルアミン－ジアルキルジアリルアンモニウム塩共重合体、ポリエチレンポリアミン、ポリプロピレンポリアミン、ポリアミジン、およびこれらの塩等が挙げられる。更に国際公開第２００９／０４１７２７号に開示された改質カチオン性ポリマーも好ましい態様として挙げられる。

[0255] また、上記カチオン性ポリマーは、その重量平均分子量として５０００以上が好ましく、１万以上がより好ましく、３万以上が更に好ましい。上限は特に限定されないが、１００万以下が好ましく、５０万以下がより好ましい。当該重量平均分子量を上記範囲とすることで、ポリカチオン性ポリマーの粘度が抑えられるため、取扱性や混合性に優れる。なお、重量平均分子量は、ＧＰＣ、粘度測定、静的光散乱等の公知の測定方法で求めることができる。

[0256] 上記ポリカチオン性ポリマーの使用量は、吸水性樹脂粒子１００重量部に対して、０～５重量部が好ましく、０．００１～３重量部がより好ましく、０．０１～２重量部が更に好ましい。当該使用量を上記範囲とすることで、吸水倍率の低下や着色、臭気を抑えることができる。

[0257] （キレート剤）

本発明において、得られる吸水性樹脂の着色防止や劣化防止の観点から、キレート剤を更に添加することができる。

[0258] 上記キレート剤としては、高分子または非高分子のキレート剤が好ましく、非高分子のキレート剤がより好ましい。中でも、アミノ多価カルボン酸、有機多価リン酸、アミノ多価リン酸から選ばれる化合物が好ましく、非高分子化合物が特に好ましい。

[0259] 更に欧州特許第９４０１４８号に開示されたキレート剤も好ましく適用される。なお、上記「多価」とは１分子中に複数の官能基を有することをいい、好ましくは２～３０個、より好ましくは３～２０個、更に好ましくは４～１０個の官能基を有することをいう。

[0260] また、上記キレート剤は、その重量平均分子量として１００～５０００が好ましく、２００～１０００がより好ましい。

[0261] 上記キレート剤の使用量は、吸水性樹脂粒子１００重量部に対して、０．００１～０．１重量部が好ましく、０．００２～０．０５重量部がより好ましく、０．００３～０．０４重量部が更に好ましく、０．００４～０．０２重量部が特に好ましい。当該使用量を上記範囲とすることで、吸水性樹脂の初期色調や経時色調の悪化を抑えることができる。

[0262] （無機還元剤）

本発明において、得られる吸水性樹脂の着色防止や劣化防止、残存モノマー低減の観点から、無機還元剤を更に添加することができる。

[0263] 上記無機還元剤としては、硫黄原子を含む無機還元剤、リン原子を含む無機還元剤等が挙げられ、当該無機還元剤は酸型でも塩型でもよいが、好ましくは塩型であり、塩としては１価～多価の金属塩が好ましく、１価の金属塩がより好ましい。具体的には、亜硫酸（水素）塩等が挙げられる。更に米国特許出願公開第２００６／０７４１６０号に開示された無機還元剤も好ましく適用される。

[0264] 上記無機還元剤の使用量は、吸水性樹脂粒子１００重量部に対して、０．

０１～１．５重量部が好ましく、０．０５～１．０重量部がより好ましく、０．０５～０．５重量部が更に好ましい。当該使用量を上記範囲とすることで、吸水性樹脂の経時色調の悪化や、臭気の発生、特に尿等の体液等を吸収した後の臭気の発生を抑えることができる。

[0265] （αーヒドロキシカルボン酸化合物）

本発明において、得られる吸水性樹脂の着色防止の観点から、αーヒドロキシカルボン酸化合物を更に添加することができる。なお、「αーヒドロキシカルボン酸化合物」とは、分子内にヒドロキシル基を有するカルボン酸またはその塩のことで、α位にヒドロキシル基を有するヒドロキシカルボン酸である。

[0266] 上記αーヒドロキシカルボン酸化合物としては、非高分子αーヒドロキシカルボン酸化合物が好ましく、取扱性や添加効果の観点から分子量が４０～２０００、更には６０～１０００、特に１００～５００の範囲内であり、水溶性であることがより好ましい。具体的には、グリコール酸、酒石酸、乳酸（塩）、クエン酸（塩）、リンゴ酸（塩）、イソクエン酸（塩）、グリセリン酸（塩）、ポリαーヒドロキシアクリル酸（塩）等が挙げられ、中でも、乳酸（塩）、リンゴ酸（塩）が好ましく、乳酸（塩）がより好ましい。

[0267] 上記αーヒドロキシカルボン酸の使用量は、コスト性の観点から、吸水性樹脂粒子１００重量部に対して、０．０５～１．０重量部が好ましく、０．０５～０．５重量部がより好ましく、０．１～０．５重量部が更に好ましい。当該使用量を上記範囲とすることで、吸水性樹脂の経時色調の悪化を抑えることができる。

[0268] （その他の添加剤）

上述した添加剤以外の添加剤を、吸水性樹脂に種々の機能を付与させるため、添加することができる。かような添加剤として具体的には、界面活性剤、リン原子を有する化合物、酸化剤、有機還元剤、シリカや金属石鹸等の水不溶性の無機または有機粉末、消臭剤、抗菌剤、パルプや熱可塑性繊維等が挙げられる。なお、上記界面活性剤は、国際公開第２００５／０７５０７０

号に開示された界面活性剤が好ましく適用される。

[0269] また、これらの添加剤の使用量としては、その用途に応じて適宜決定され、特に限定されないが、吸水性樹脂粒子１００重量部に対して、好ましくは０～３重量部、より好ましくは０～１重量部である。

[0270] （２－９）その他の工程

上述した工程以外に、蒸発モノマーのリサイクル工程、造粒工程、微粉除去工程等を必要に応じて設けることができる。また、輸送工程、貯蔵工程、梱包工程、保管工程等の１種または２種以上の工程を更に含んでもよい。

[0271] 〔３〕ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の物性

本発明に係る吸水性樹脂は、酢酸含有量（酢酸濃度）が１００～７０００ｐｐｍで、プロピオン酸含有量（プロピオン酸濃度）が３００ｐｐｍ未満、残存モノマー（残存モノマー濃度）が５００ｐｐｍ未満、重量平均粒子径（Ｄ５０）が３００～６００μｍ、粒子径の対数標準偏差、つまり粒度分布の対数標準偏差（σζ）が０．２０～０．５０、球形度が０．６５以上であることを特徴とする。また、本発明の吸水性樹脂は、Ｃ２～Ｃ３の有機カルボン酸量および粒度を制御することによって、実使用時の酸臭が少なく、優れた吸水特性を有するようになる。更に、臭気や実使用時の物性の観点から、当該吸水性樹脂を衛生用品、特に紙オムツに使用する場合には、上述した中和率や塩を満たした上で、上記の物性以外に、下記の（３－１）～（３－１３）の少なくとも１つ以上、好ましくは加圧下吸水倍率（ＡＡＰ）を含めた２つ以上、より好ましくは３つ以上の物性を、所望する範囲に制御することが望まれる。

[0272] これらの物性が下記の範囲をより多く満たすことにより、本発明にかかるポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂が高濃度紙オムツにおいて十分な性能を発揮することができるようになる。

[0273] また、本発明に係る製造方法で得られる吸水性樹脂は、その形状について特に限定されないが、粒子状が特に好ましい。本項では、好ましい態様である粒子状の吸水性樹脂についてその物性を説明する。なお、下記の物性は、

特に断りのない限り、ＥＡＤＡＮＡ法に準拠して規定する。

[0274] （３－１）無加圧下吸水倍率（ＣＲＣ）

本発明の吸水性樹脂の無加圧下吸水倍率（ＣＲＣ）は、５（ｇ／ｇ）以上が好ましく、１５（ｇ／ｇ）以上がより好ましく、２５（ｇ／ｇ）以上が更に好ましい。上限値は特に限定されないが、７０（ｇ／ｇ）以下が好ましく、５０（ｇ／ｇ）以下がより好ましく、４０（ｇ／ｇ）以下が更に好ましい。

[0275] 上記ＣＲＣが５（ｇ／ｇ）未満の場合、吸収量が少なく、紙オムツ等の衛生用品の吸収体として適さない。また、上記ＣＲＣが７０（ｇ／ｇ）を超える場合、尿や血液等の体液等を取り込む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で制御することができる。

[0276] （３－２）加圧下吸水倍率（ＡＡＰ）

本発明の吸水性樹脂の加圧下吸水倍率（ＡＡＰ）は、２０（ｇ／ｇ）以上が好ましく、２２（ｇ／ｇ）以上がより好ましく、２３（ｇ／ｇ）以上が更に好ましく、２４（ｇ／ｇ）以上が特に好ましく、２５（ｇ／ｇ）以上が最も好ましい。上限値は特に限定されないが、３０（ｇ／ｇ）以下が好ましい。

[0277] 上記ＡＡＰが２０（ｇ／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）」と通常、称する）が多くなり、紙オムツ等の衛生用品の吸収体として適さない。なお、ＡＡＰは、粒度や表面架橋剤等で制御することができる。

[0278] （３－３）生理食塩水流れ誘導性（ＳＦＣ）

本発明の吸水性樹脂の生理食塩水流れ誘導性（ＳＦＣ）は、５０（×10^{-7}・ｓ・cm^3・g^{-1}）以上が好ましく、６０（×10^{-7}・ｓ・cm^3・g^{-1}）以上がより好ましく、７０（×10^{-7}・ｓ・cm^3・g^{-1}）以上がより好ましく、８０（×10^{-7}・ｓ・cm^3・g^{-1}）以上が更に好ましい。上限値は特に限定されないが、３０００（×10^{-7}・ｓ・cm^3・g^{-1}）以下が好ましく

、２０００（×１０$^{-7}$・ｓ・ｃｍ^{3}・ｇ$^{-1}$）以下がより好ましい。

[0279] 上記ＳＦＣが５０（×１０$^{-7}$・ｓ・ｃｍ^{3}・ｇ$^{-1}$）未満の場合、尿や血液等の体液等の液透過性が低いため、吸収体中の吸水性樹脂使用量が多いタイプの紙オムツ等への使用に適さない。また、上記ＳＦＣが３０００（×１０$^{-7}$・ｓ・ｃｍ^{3}・ｇ$^{-1}$）を超える場合、尿や血液等の体液等が十分に吸収されずに液漏れが発生する場合があり、紙オムツ等への使用に適さない。なお、ＳＦＣは、粒度や表面架橋剤、多価金属塩、カチオン性ポリマー等で制御することができる。

[0280] （３－４）含水率

本発明の吸水性樹脂の含水率は、０重量％を超えて１５重量％以下が好ましく、１～１３重量％がより好ましく、２～１０重量％が更に好ましく、２～９重量％が特に好ましい。上記含水率を上記範囲に制御することで、粉体特性（例えば、流動性、搬送性、耐ダメージ性等）に優れた吸水性樹脂を得ることができる。

[0281] なお、上記「含水率」とは、吸水性樹脂（添加剤等、他の成分を必要により含む）の重量と水の重量の合計を１００重量％としたときの、水の割合（重量％）をいう。

[0282] （３－５）残存モノマー

本発明の吸水性樹脂の残存モノマー（残存モノマー濃度）は、安全性の観点から、０～５００ｐｐｍが好ましく、０～４００ｐｐｍがより好ましく、０～３００ｐｐｍが更に好ましい。上記残存モノマーを上記範囲に制御することで、皮膚等への刺激が軽減される吸水性樹脂を得ることができる。さらに残存モノマーを原因とする臭いも低減できる。

[0283] （３－６）酢酸含有量（酢酸濃度）およびプロピオン酸含有量（プロピオン酸濃度）

本発明の吸水性樹脂の酢酸含有量（酢酸濃度）は、１００～７０００ｐｐｍであり、１００～５０００ｐｐｍ、１００～２０００ｐｐｍ、１５０～１５００ｐｐｍ、２００～１０００ｐｍの順に好ましく、特に好ましくは４０

０～１０００ｐｐｍである。

[0284] 上記酢酸含有量を上記範囲に制御することで、臭気を抑え、かつ、水可溶分や吸水性能に優れた吸水性樹脂を得ることができる。また、尿中のアンモニア臭を抑える働きもある。

[0285] 本発明の吸水性樹脂のプロピオン酸含有量（プロピオン酸濃度）は、５００ｐｐｍ以下が好ましく、４５０ｐｐｍ以下が好ましく、３００ｐｐｍ以下がより好ましい。（下限は０ｐｐｍ）

本発明の吸水性樹脂の酢酸含有量（ｐｐｍ）とプロピオン酸含有量（ｐｐｍ）の比は、当該酢酸含有量が当該プロピオン酸含有量の３倍以上であることが好ましく、４倍以上がより好ましく、５倍以上がさらに好ましく、６倍以上が特に好ましい。プロピオン酸臭は独特の不快臭があり、酸解離定数（ＰＫａ）が酢酸＜プロピオン酸であるからプロピオン酸は酢酸よりも十分少ない方がよい。

[0286] （３－７）水可溶分（Ｅｘｔ）

本発明の吸水性樹脂の水可溶分（Ｅｘｔ）は、３５重量％以下が好ましく、２５重量％以下がより好ましく、１５重量％以下が更に好ましい。また、下限値としては０重量％であるが、他の物性（例えば、ＣＲＣ）とのバランスを考慮して、３重量％以上、更には５重量％以上でもよい。

[0287] 上記水可溶分が３５重量％を超える場合、ゲル強度が弱く、液透過性の劣った吸水性樹脂となる虞がある。更に、Ｒｅ－Ｗｅｔが多くなるため、紙オムツ等への使用に適さない。なお、水可溶分は、内部架橋剤等で制御することができる。

[0288] また、原料アクリル酸中の酢酸が１００００ｐｐｍを超える場合、得られる吸水性樹脂の水可溶分が増加する傾向にある。

[0289] （３－８）吸水速度（ＦＳＲ）

本発明の吸水性樹脂の吸水速度（ＦＳＲ）は、０．１０（ｇ／ｇ／ｓ）以上が好ましく、０．１５（ｇ／ｇ／ｓ）以上がより好ましく、０．２０（ｇ／ｇ／ｓ）以上が更に好ましく、０．２５（ｇ／ｇ／ｓ）以上が特に好まし

い。上限値は通液性とのバランスや、酸臭を抑えるために吸水性樹脂の表面積を小さくする観点から、１．０（ｇ／ｇ／ｓ）以下が好ましく、０．５（ｇ／ｇ／ｓ）以下がより好ましく、０．４（ｇ／ｇ／ｓ）以下がさらに好ましく、０．３５（ｇ／ｇ／ｓ）以下が特に好ましい。

[0290] 上記吸水速度（ＦＳＲ）が０．１０（ｇ／ｇ／ｓ）未満の場合、尿や血液等の体液等が十分に吸収されず液漏れが発生することがあるため、紙オムツ等への使用に適さない。一方吸水速度（ＦＳＲ）が高過ぎると通液性が悪化する場合がある。また、ＦＳＲを向上させるために過度に吸水性樹脂の表面積を大きくすると、酸臭が発生しやすくなる。なお、ＦＳＲは発泡重合や粒度等で制御することができる。

[0291] （３－９）粒度

本発明の吸水性樹脂の重量平均粒子径（Ｄ５０）は３００～６００μｍであり、３５０～６００μｍが好ましく、４００～６００μｍがより好ましく、４００～５００μｍが更に好ましい。

[0292] また、粒子径１５０μｍ未満の粒子の割合は０～１０重量％が好ましく、０～５重量％がより好ましく、０～１重量％が更に好ましく、粒子径８５０μｍ以上の粒子の割合は０～５重量％が好ましく、０～３重量％がより好ましく、０～１重量％が更に好ましい。

[0293] 更に、本発明の吸水性樹脂の粒度分布の対数標準偏差（σζ）は０．２０～０．５０であり、０．２５～０．４０が好ましく、０．２７～０．３５がより好ましい。

[0294] 本発明の範囲より重量平均粒子径が小さいと、吸水性樹脂の表面積が大きくて酸臭が臭いやすい。また、粒度分布の対数標準偏差（σζ）が大きいと酸臭が臭いやすく、吸水物性も劣ったものになる。

[0295] （３－１０）初期色調

本発明の吸水性樹脂の初期色調は、ハンターＬａｂ表色系において、Ｌ値が８８以上が好ましく、８９以上がより好ましく、９０以上が更に好ましい。上限値は１００であるが、少なくとも８８を示せば色調による問題は発生

しない。また、ａ値は－３～３が好ましく、－２～２がより好ましく、－１～１が更に好ましい。更に、ｂ値は０～１２が好ましく、０～１０がより好ましく、０～９が更に好ましい。なお、上記Ｌ値は１００に近づくほど白色度が増し、ａ値およびｂ値は０に近づくほど低着色で実質的に白色となる。

[0296] （３－１１）経時色調

本発明の吸水性樹脂の経時色調は、ハンターＬａｂ表色系において、Ｌ値が８０以上が好ましく、８１以上がより好ましく、８２以上が更に好ましく、８３以上が特に好ましい。上限値は１００であるが、少なくとも８０を示せば色調による問題は発生しない。また、ａ値は－３～３が好ましく、－２～２がより好ましく、－１～１が更に好ましい。更に、ｂ値は０～１５が好ましく、０～１２がより好ましく、０～１０が更に好ましい。なお、上記Ｌ値は１００に近づくほど白色度が増し、ａ値およびｂ値は０に近づくほど低着色で実質的に白色となる。

[0297] （３－１２）平均球形度

本発明の吸水性樹脂の平均球形度は、０．６５以上であり、０．６８～０．８２が好ましく、０．７０～０．８０がより好ましい。平均球形度が０．６５未満の場合、過度に表面積が大きくなり酸臭が臭いやすくなる。一方平均球形度が０．８２を超えると取扱いがしにくくなる虞がある。

[0298] （３－１３）内部気泡率

本発明の吸水性樹脂の内部気泡率は、ゲル粉砕等により制御されて０．１～３．０とすることが好ましく、０．３～２．５とすることがより好ましく、０．５～２．０とすることが特に好ましい。上記内部気泡率に制御することで、衝撃等の機械的ダメージによる微粉発生が少なくなり、物性や臭気低減の観点から好ましい。なお、内部気泡率を過度に小さくすると、本発明の製造方法（発泡重合や熱風乾燥等）が使用できず、他の物性とのバランスが悪化するため、また、吸水速度（例えばＦＳＲ）が低下するため、好ましくない。

[0299] （３－１４）疎水性溶媒含有量

本発明の吸水性樹脂中の疎水性溶媒含有量は１０ｐｐｍ未満が好ましく、５ｐｐｍ未満がより好ましく、１ｐｐｍ未満が更に好ましい。なお、疎水性溶媒含有量の測定にはヘッドスペースガスクロマトグラフ質量分析法や検知管（炭化水素用）等が用いられる。

[0300] 〔４〕ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の用途

本発明の吸水性樹脂の用途としては特に限定されないが、好ましくは紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パッド等の衛生用品の吸収体に使用され得る。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（紙オムツ１枚あたりの吸水性樹脂の使用量が多いもの）の吸収体として使用することができる。更に、上記吸収体の上層部に使用される場合に、顕著な効果が期待できる。

[0301] また、上記吸収体として、吸水性樹脂以外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、吸収体中の吸水性樹脂の含有量（コア濃度）としては、３０～１００重量％が好ましく、４０～１００重量％がより好ましく、５０～１００重量％が更に好ましく、６０～１００重量％が更により好ましく、７０～１００重量％が特に好ましく、７５～９５重量％が最も好ましい。

[0302] 上記コア濃度を上記範囲とすることで、当該吸収体を吸収性物品の上層部に使用した場合、吸収性物品が清浄感のある白色状態を保つことができる。更に、尿や血液等の体液等の拡散性に優れるため、効率的な液分配によって吸収量の向上が見込める。

[0303] なお、本発明には下記の発明も含まれる。

（１）アクリル酸（塩）を主成分とする単量体水溶液を調製する単量体調整工程、上記単量体水溶液を重合する重合工程、上記重合工程で得られる含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程、上記乾燥工程後に得られる吸水性樹脂粉末を表面架橋する表面架橋工程を順次含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、上記単量体調製工程に供給されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸含有量が３００～１００００ｐｐｍであり

、かつ、下記式で定義される酢酸濃度低下率が３０％以上であることを特徴とする、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法。

（酢酸濃度低下率）（％）＝｛１－（吸水性樹脂中の酢酸濃度）／（アクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度）｝×１００

ただし、式中、（吸水性樹脂中の酢酸濃度）は製品として得られる吸水性樹脂中の酢酸濃度であり、また、（アクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度）は上記単量体調製工程に供給されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度である。

[0304] （２）上記重合工程が、固形分濃度が３０～５５重量％の単量体水溶液について、固形分上昇度が１～１５重量％である発泡重合または細粒化重合であり、かつ、当該単量体水溶液に含有する酢酸の少なくとも一部を当該重合工程で除去する、上記（１）に記載の製造方法。

[0305] （３）上記重合工程が、固形分濃度が３０重量％未満の単量体水溶液についての重合であり、かつ、当該重合工程以降において含水ゲル状架橋重合体を中和する後中和工程を更に含む、上記（１）に記載の製造方法。

[0306] （４）上記の乾燥工程に供される粒子状含水ゲル状架橋重合体の重量平均粒子径（Ｄ５０）が３５０～２０００μｍであり、かつ、粒度分布の対数標準偏差（σζ）が０．２～１．５である、上記（１）から（３）のいずれかに記載の製造方法。

[0307] （５）上記乾燥工程において、固形分濃度が５０重量％以下の粒子状含水ゲル状架橋重合体を熱風乾燥して酢酸の少なくとも一部を除去する、上記（１）～（４）の何れかに記載の製造方法。

[0308] （６）上記乾燥工程において、粒子状含水ゲル状架橋重合体に乾燥助剤を添加して酢酸の少なくとも一部を除去する上記（１）～（５）の何れかに記載の製造方法。

[0309] （７）上記乾燥工程において、粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥温度１６５～２３０℃で５分間以上乾燥して酢酸の少なくとも一部を除去する、上記（１）～（６）の何れかに記載の製造方法。

[0310] （８）上記乾燥工程において、乾燥時間の５０％以上で、雰囲気露点を５０～１００℃または大気圧に対して０．１～５％の減圧下として、酢酸の少なくとも一部を除去する、上記（１）～（７）の何れかに記載の製造方法。

[0311] （９）上記表面架橋工程において、酸性化合物との共存下で表面架橋を行って、酢酸の少なくとも一部を除去する、上記（１）～（８）の何れかに記載の製造方法。

[0312] （１０）上記表面架橋工程において、表面架橋剤溶液を添加した後、加熱処理時間の５０％以上で、大気圧に対して０．１～５％の減圧下として、酢酸の少なくとも一部を除去する、上記（１）～（９）の何れかに記載の製造方法。

[0313] （１１）上記表面架橋工程において、得られる吸水性樹脂に水０．５～１５重量％を添加後、加熱処理を行う再加湿工程を更に含む、上記（１）～（１０）の何れかに記載の製造方法。

[0314] （１２）上記再加湿工程において、多価金属イオンを添加する、上記（１１）に記載の製造方法。

[0315] （１３）上記再加湿工程において、加熱処理時の温度を６５℃以上とし、かつ、加熱処理時間を５分間以上として、酢酸の少なくとも一部を除去する、上記（１１）または（１２）に記載の製造方法。

[0316] （１４）上記再加湿工程において、吸水性樹脂の含水率を２～９重量％に制御する、上記（１１）～（１３）の何れかに記載の製造方法。

[0317] （１５）ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂中の酢酸含有量を１００～２０００ｐｐｍとする、上記（１）～（１４）の何れかに記載の製造方法。

[0318] （１６）上記重合工程以後の工程において、酢酸を１０重量％以上除去する、上記（１）～（１５）の何れかに記載の製造方法。

[0319] （１７）酢酸含有量の異なるアクリル酸またはアクリル酸水溶液を２以上混合して使用する、上記（１）～（１６）の何れかに記載の製造方法。

[0320] （１８）生理食塩水流れ誘導性（ＳＦＣ）が５０［$\times 10^{-7}$・ｓ・ｃｍ^3・ｇ$^{-1}$］以上であり、かつ、酢酸含有量が１００～２０００ｐｐｍである、ポ

リアクリル酸（塩）系吸水性樹脂。

実施例

[0321] 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。

[0322] また、便宜上、「リットル」を「ｌ」または「Ｌ」、「重量％」を「ｗｔ％」と記すことがある。更に、微量成分の測定において、検出限界以下をＮ．Ｄ（Ｎｏｎ　Ｄｅｔｅｃｔｅｄ）を表記する。

[0323] なお、製造例、実施例および比較例で使用する電気機器（含む；吸水性樹脂の物性測定）は、特に注釈のない限り、２００Ｖまたは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の条件下で測定した。

[0324] ［吸水性樹脂の物性測定］

（ａ）無加圧下吸水倍率（ＣＲＣ）

本発明の吸水性樹脂の無加圧下吸水倍率（ＣＲＣ）は、ＥＲＴ４４１．１－０２に従って測定した。

[0325] （ｂ）加圧下吸水倍率（ＡＡＰ）

本発明の吸水性樹脂の加圧下吸水倍率（ＡＡＰ）は、荷重条件を４．８３ｋＰａ（０．７ｐｓｉ）に変更した以外、ＥＲＴ４４２．２－０２に従って測定した。

[0326] （ｃ）生理食塩水流れ誘導性（ＳＦＣ）

本発明の吸水性樹脂の生理食塩水流れ誘導性（ＳＦＣ）は、米国特許第５６６９８９４号明細書に開示された測定方法に従って測定した。

[0327] （ｄ）含水率、固形分濃度

本発明の吸水性樹脂および含水ゲル状架橋重合体の含水率は、吸水性樹脂を４．０ｇから１．０ｇ、乾燥温度を１０５℃から１８０℃にそれぞれ変更した以外は、ＥＲＴ４３０．２－０２に従って測定した。なお、上記含水ゲ

ル状架橋重合体は粒子状態に解砕されたものを使用する。

[0328] なお、固形分濃度（重量%）は、（１００－含水率）（重量%）で規定する。

[0329] （ｅ）残存モノマー（微量成分の定量）

本発明の吸水性樹脂の残存モノマーは、ＥＲＴ４１０．２－０２に従って測定した。なお、残存モノマー以外の微量成分（例えば、酢酸等）についても、ＥＲＴ４１０．２－０２に準拠して測定した。

[0330] また、含水ゲル状架橋重合体中の微量成分（例えば、酢酸等）については、試料の重量を２ｇ、撹拌時間を２４時間に変更して測定した。

[0331] （ｆ）水可溶分

本発明の吸水性樹脂の水可溶分は、ＥＲＴ４７０．２－０２に従って測定した。

[0332] （ｇ）吸水速度（ＦＳＲ）

本発明の吸水性樹脂の吸水速度（ＦＳＲ）は、以下の手法により測定した。

[0333] 即ち、容量２５ｍｌのガラス製ビーカー（直径３２～３４ｍｍ、高さ５０ｍｍ）に吸水性樹脂１．００ｇを入れ、当該吸水性樹脂の上面が水平となるようにした。なお、この際、ビーカーの底を叩く等の操作を行ってもよい。

[0334] 次に、２３±０．２℃に調温した０．９０重量%の塩化ナトリウム水溶液２０ｇを、容量５０ｍｌのガラス製ビーカーに量り取り、当該ビーカーと塩化ナトリウム水溶液との合計重量（Ｗ１）（ｇ）を計量した。続いて、上記塩化ナトリウム水溶液を吸水性樹脂が入ったビーカーに素早く丁寧に注ぎ、吸水性樹脂が塩化ナトリウム水溶液全量を吸収する時間を測定した。

[0335] なお、上記時間測定は、起点を塩化ナトリウム水溶液が吸水性樹脂に接触した時点とし、終点を当初塩化ナトリウム水溶液であった上面が塩化ナトリウム水溶液全量を吸収した吸水性樹脂に置き換わった時点として、行った。このときの時間をｔｓ（秒）とした。また、上面の置き換わりの確認は、鉛直方向に対して２０°の角度から目視で行った。

[0336] 最後に、空になった容量５０ｍｌのガラス製ビーカー重量（Ｗ２）（ｇ）を計量し、次式５に従って吸水速度（ＦＳＲ）を求めた。

[0337] [数6]

$$FSR\ [g/g/s] = (W1-W2) / (\text{吸水性樹脂の重量}) / ts \quad \cdots \text{式 } 5$$

[0338] （ｈ）粒度

本発明の吸水性樹脂の粒度は、国際公開第２００４／６９９１５号やＥＤＡＮＡ　ＥＲＴ４２０．２－０２に開示されている測定方法に準じて、標準篩を用いて測定される。なお、標準篩の種類を適宜追加してもよく、本発明では目開きが８５０、７１０、６００、５００、４２５、３００、２１２、１５０、４５μｍの標準篩を使用した。

[0339] また、重量平均粒子径（Ｄ５０）および粒子径分布幅は米国特許第７６３８５７０号明細書第２７、２８カラムに記載された「（３）　Ｍａｓｓ-Ａｖｅｒａｇｅ　Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｄｉａｍｅｔｅｒ　（Ｄ５０）　ａｎｄ　Ｌｏｇａｒｉｔｈｍｉｃ　Ｓｔａｎｄａｒｄ　Ｄｅｖｉａｔｉｏｎ　（σζ）　ｏｆ　Ｐａｒｔｉｃｌｅ　Ｄｉａｍｅｔｅｒ　Ｄｉｓｔｒｉｂｕｔｉｏｎ」と同様の方法で測定する。

[0340] （ｉ）官能試験１（生理食塩水によって膨潤させた吸水性樹脂の臭気評価）

本発明の吸水性樹脂の官能試験１（臭気評価）は、以下の手法により測定した。

[0341] 即ち、容量１２０ｍｌの蓋付きポリプロピレン製容器（商品名：パックエース／（株）テラオカ製；大きさ：口径５０ｍｍ×下径５４ｍｍ×高さ７４ｍｍ）に、０．９重量％の塩化ナトリウム水溶液５０ｍｌを入れた。

[0342] 次に、吸水性樹脂２．０ｇを上記塩化ナトリウム水溶液が入ったポリプロピレン製容器に添加して、塩化ナトリウム水溶液を当該吸水性樹脂に吸収させた。その後、当該容器に蓋をして、３７℃に保った状態で６時間保持した。

[0343] 上記保持時間（６時間）の経過後、容器の蓋をあけ、容器の開口部から上方に３ｃｍの位置から臭いを嗅ぎ、以下の基準に基づいて当該吸水性樹脂の

臭気を評価した。

[0344] 吸水性樹脂の臭気評価は、任意に抽出した成人１０名で行い、各人が「１：無臭」、「２：ほとんど気にならない臭い」、「３：感知できるが許容できる臭い」、「４：強い臭い」、「５：強烈な臭い」の５段階評価を行い、その平均値で評価した。

[0345] （ｊ）官能試験２（人工尿膨潤させた吸水性樹脂の臭気評価）

本発明の吸水性樹脂の官能試験２は（ｊ）官能試験１において吸水性樹脂に吸収させる液を生理食塩水から人工尿に変更した。なお人工尿はいわゆるＪａｙｃｏ人工尿（米国；販売Ｊａｙｃｏ社）〔組成；塩化カリウム２．０ｇ、硫酸ナトリウム２．０ｇ、燐酸２水素アンモニウム０．８５ｇ、燐酸１水素アンモニウム０．１５ｇ、塩化カルシウム０．１９ｇ、塩化マグネシウム０．２３ｇを無水塩として蒸留水との全量が１０００ｇ〕を用いた。

[0346] （ｋ）アクリル酸中の微量成分の定量

本発明の吸水性樹脂の原料として用いるアクリル酸に含まれる微量成分の定量は、ガスクロマトグラフィーを用いて行った。検出器には、水素炎イオン検出器（ＦＩＤ）を用いた。なお、当該測定方法によって、酢酸やプロピオン酸を定量することができ、その検出限界は１ｐｐｍである。

[0347] また、上記測定で得られるクロマトグラフから、アクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸をアクリル酸基準で定量することができる。他の微量成分についても同様である。

[0348] （ｌ）見かけ密度

本発明の吸水性樹脂の見かけ密度は、米国特許公開２０１２／０２５８８５１号公報の２６ページの「Ａｐｐａｒｅｎｔ　Ｄｅｎｓｉｔｙ」（対応日本語特許文献：国際特許公開２０１１／７８２９８号パンフレット）に従い見かけ密度を測定した。

[0349] （ｍ）真密度

本発明の吸水性樹脂の真密度は、米国特許公開２０１２／０２５８８５１号公報の２６ページの「Ｒｅａｌ　Ｄｅｎｓｉｔｙ」（対応日本語特許文献

：国際特許公開２０１１／７８２９８号パンフレット）に従い真密度を測定した。

[0350] （ｎ）内部気泡率

本発明の吸水性樹脂の内部気泡率は上記［見かけ密度］に記載した方法で測定した見かけ密度（これをρ１［ｇ／ｃｍ^3］とする）、及び上記［真密度］に記載した方法で測定した真密度（これをρ２［ｇ／ｃｍ^3］とする）を用いて、吸水性樹脂の内部気泡率を下記式に従って算出した。

[0351] （内部気泡率）［％］＝｛（真密度）－（見かけ密度）｝／（真密度）×１００

（ｐ）平均球形度

球形度（ＳＰＨＴ）は、吸水性樹脂を顕微鏡（倍率１０倍）で撮影して吸水性樹脂の画像を取得し、画像解析ソフト（ＷｉｎＲＯＯＦ　Ｖｅｒ．６．１．１）を用いて粒子ごとに円形度と球体積を求めた。本明細書において、平均球形度とは、上述のようにポリマー粒子の最小幅を直径とする球体積で重みづけられた（体積）平均球形度である。

[0352] 具体的には、少量用のスパチュラ（ミクロ（マイクロ）スパチュラ（スパーテル））で偏析のない吸水性樹脂を採取し、底面が平坦で黒色の皿上に散布した。このとき、吸水性樹脂の粒子同士が接している場合には、皿をタップして吸水性樹脂の粒子が接しないように分散させた。

[0353] 続いて、倍率１０倍の顕微鏡で当該皿上の吸水性樹脂を撮影し、１ｍｍ^{2}あたり１０万～１００万画素の画像を取得した。当該画像を、上記画像解析ソフトを用いて、吸水性樹脂の粒子毎の円形度および球体積のデータを取得した。ここで円形度は本明細書の球形度と同義である。粒子数が１００粒未満の場合は顕微鏡で再度吸水性樹脂を撮影し、上記画像解析ソフトで解析したデータを加え、１００粒以上の吸水性樹脂について円形度と球体積を求めた。これらのデータから球体積で重みづけられた（体積）平均球形度を計算した。

[0354] ［製造例１］

プロピレンを接触気相酸化して得られたガス状のアクリル酸を水で捕集し、７０重量％のアクリル酸水溶液を連続的に得た。続いて、無堰多孔板５０段を有する蒸留塔（共沸脱水塔）の塔頂からトルエン、当該蒸留塔の中段から当該アクリル酸水溶液を供給して共沸脱水蒸留を行い、塔底から粗製アクリル酸を得た。

[0355] 次いで、当該粗製アクリル酸を、無堰多孔板５０段を有する蒸留塔（高沸点不純物分離塔）の塔底に連続的に供給して、還流比を１として蒸留した。その後、再蒸留を行って精製した後、重合禁止剤のｐ－メトキシフェノールを添加して、純度９９重量％以上のアクリル酸組成物（ａ１）を得た。

[0356] なお、当該アクリル酸組成物（ａ１）中の不純物としては、酢酸が３００ｐｐｍ、プロピオン酸が１００ｐｐｍ、アクリル酸ダイマーが１００ｐｐｍであり、プロトアネモニン（ＰＡＮ）およびアルデヒド分がＮ．Ｄ（検出限界以下／１ｐｐｍ以下）であった。また、ｐ－メトキシフェノールの含有量は７０ｐｐｍであった。

[0357] ［製造例２］

上記製造例１において、共沸脱水塔の無堰多孔板の段数を５０段から４５段に変更した以外は、製造例１と同様の操作を行い、純度９９重量％以上のアクリル酸組成物（ａ２）を得た。

[0358] 当該アクリル酸組成物（ａ２）中の不純物としては、酢酸が１８００ｐｐｍ、プロピオン酸が４００ｐｐｍ、アクリル酸ダイマーが１１０ｐｐｍであり、プロトアネモニン（ＰＡＮ）およびアルデヒド分がＮ．Ｄ（検出限界以下／１ｐｐｍ以下）であった。また、ｐ－メトキシフェノールの含有量は７０ｐｐｍであった。

[0359] ［製造例３］

上記製造例１で得られたアクリル酸組成物（ａ１）と上記製造例２で得られたアクリル酸組成物（ａ２）とを重量比２：３の割合で同一タンクに供給して混合し、平均滞留時間４時間でタンクから抜き出して、アクリル酸組成物（ａ３）を得た。

[0360] 当該アクリル酸組成物（ａ３）中の不純物としては、酢酸が１２００ｐｐｍ、プロピオン酸が２８０ｐｐｍ、アクリル酸ダイマーが１２０ｐｐｍであり、プロトアネモニン（ＰＡＮ）およびアルデヒド分がＮ．Ｄ（検出限界以下／１ｐｐｍ以下）であった。また、ｐ－メトキシフェノールの含有量は７０ｐｐｍであった。

[0361] ［製造例４］

製造例１で得られる７０重量％のアクリル酸水溶液を晶析することにより、アクリル酸組成物（ａ４）を得た。当該アクリル酸組成物（ａ４）中の不純物としては、酢酸が１４７０ｐｐｍ、プロピオン酸が２７０ｐｐｍ、アクリル酸ダイマーが９０ｐｐｍ、プロトアネモニン（ＰＡＮ）およびアルデヒド分がＮ．Ｄ（検出限界以下／１ｐｐｍ以下）であった。また、ｐ－メトキシフェノールを添加して、その含有量を７０ｐｐｍに調整した。

[0362] ［比較例１］

上記製造例３で得られたアクリル酸組成物（ａ３）に、市販のプロピオン酸（東京化成工業（株）／製品コード；Ｐ０５００）を添加して、プロピオン酸の含有量を特許文献１２（米国特許出願公開第２００８／２１４７５０号）の例３と同じ、３００ｐｐｍとした（酢酸濃度は１２００ｐｐｍ）。なお、得られたアクリル酸組成物をアクリル酸組成物（ａ３＋ＰｒｏＡ）と表記する。

[0363] 当該アクリル酸組成物（ａ３＋ＰｒｏＡ）を用いて、特許文献１２の例３に従って、中和率７５モル％の単量体水溶液を作成し、比較吸水性樹脂（ｃ１）を得た。

[0364] 即ち、内容積１０Ｌのジャケットつきニーダーを用いて特許文献１２の例３の操作に従って重合し、粒子状の比較含水ゲル状架橋重合体（ｃ１）を得た。得られた粒子状の比較含水ゲル状架橋重合体（ｃ１）は、固形分濃度が３７重量％であった。

[0365] さらに特許文献１２には具体的に記載されていないが、粒子状の比較含水ゲル状架橋重合体（ｃ１）を乾燥網に約１ｇ／ｃｍ^2（層高約２ｃｍ）の積載

量で散布して、公知の通気式静置乾燥機（佐竹化学機械工業（株）製「形式７１－Ｓ６」）を用いて乾燥し、比較乾燥重合体（ｃ１）を得た。

[0366] 引き続き比較乾燥重合体（ｃ１）をロールクリアランス０．４ｍｍに設定されたロールミルで粉砕し、目開きが８５０μｍと１００μｍのＪＩＳ標準篩で分級し、粒径が１００～８５０μｍの比較吸水性樹脂粉末（ｃ１）を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末（ｃ１）は、含水率が３．９重量%、ＣＲＣが３８ｇ／ｇ、水可溶分が１０重量%であった。

[0367] さらに特許文献１２の例３の方法で表面架橋することにより比較吸水性樹脂（ｃ１）を得た。

[0368] 得られた比較吸水性樹脂（ｃ１）の諸物性を表１、２に示す。

[0369] なお、各工程での酢酸除去率は、重合工程でほぼ０%（含水率６４重量%→６３重量%；酢酸濃度３５０ｐｐｍで変化なし）、乾燥工程で７%（含水率６３重量%→４．０重量%；酢酸濃度３５０ｐｐｍ→８７０ｐｐｍ）、表面架橋工程でほぼ０%（含水率４．０重量%→５．１重量%；酢酸濃度８７０ｐｐｍ→８６０ｐｐｍ）であり、その他の工程（粉砕、分級等）は実質０%で、吸水性樹脂の製造工程全体で７%であった。また、比較吸水性樹脂（ｃ１）中の酢酸濃度は８６０ｐｐｍであり、重合に用いた酢酸１２００ｐｐｍの当該アクリル酸組成物（ａ３＋ＰｒｏＡ）からの酢酸濃度低下率は、２８．３%（＝（１－８６０／１２００）×１００）であった。

[0370] ［実施例１］

上記製造例２で得られたアクリル酸組成物（ａ２／酢酸濃度１８００ｐｐｍ）２１６重量部、４８．５重量%の水酸化ナトリウム水溶液１８６重量部、純水１８６重量部、１０重量%のポリエチレングリコールジアクリレート（ｎ＝９）水溶液１２．５重量部および１重量%のエチレンジアミンテトラメチレンリン酸水溶液５．３重量部を連続的にミキサーに供給して混合し、中和率７５モル%で濃度４３重量%の単量体水溶液（１）を得た。なお、上記水酸化ナトリウム水溶液中には、鉄分が３ｐｐｍ（Fe_2O_3換算／測定値）含有していた。なお、ここで、アクリル酸（分子量７２）に対して単量体

の平均分子量は８８．５であり、ここで、酢酸含有量は希釈される。

[0371] 続いて、上記単量体水溶液（１）をヒーターで加熱して、液温が９５℃となった時点で３重量％の過硫酸ナトリウム水溶液１２重量部を添加した。その後、当該液をテフロン（登録商標）コートしたトラフ板に注ぎ入れた。その後直ちに重合が開始し、トラフ板の上で激しく沸騰させながら重合した。

[0372] 以上の操作によってシート状（厚さ；約１～５ｍｍ）の含水ゲル状架橋重合体（１）を得た。得られたシート状の含水ゲル状架橋重合体（１）の固形分濃度を測定したところ、５３重量％であった。なお、過硫酸ナトリウム水溶液を添加した後の単量体水溶液の固形分濃度は４３重量％であり、固形分上昇度としては１０重量％であった。

[0373] 次に、孔径６ｍｍの多孔板を備えたミートチョッパー（平賀工作所製）に、水を添加しながら上記シート状の含水ゲル状架橋重合体（１）を供給してゲル粉砕を行い、粒子状の含水ゲル状架橋重合体（１）を得た。得られた粒子状の含水ゲル状架橋重合体（１）は、固形分濃度が５０重量％、重量平均粒子径（Ｄ５０）が９７６μｍ、粒度分布の対数標準偏差（σζ）が０．９６であった。

[0374] 続いて、粒子状の含水ゲル状架橋重合体（１）を乾燥網に約１ｇ／ｃｍ^2（層高約２ｃｍ）の積載量で散布し、通気式静置乾燥機（（株）佐竹化学機械工業製／通気流回分式乾燥機７１－Ｓ６型）に、上記粒子状の含水ゲル状架橋重合体（１）を供給して乾燥を行い、乾燥重合体（１）を得た。なお、当該乾燥条件は、乾燥温度１８０℃で乾燥時間５０分間とし、水蒸気を吹き込んで乾燥機内の雰囲気露点を７０℃に制御した。

[0375] その後、上記乾燥重合体（１）をロールミル（ロールクリアランス１ｍｍ／０．７ｍｍ／０．４５ｍｍ）で粉砕し、更に目開きが８５０μｍと１５０μｍのＪＩＳ標準篩で分級して、吸水性樹脂粉末（１）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（１）は、含水率が３．６重量％、ＣＲＣが３６ｇ／ｇ、水可溶分が９．２重量％であった。

[0376] 次に、内容量５Ｌのプロシェアミキサー（Ｌｏｅｄｉｇｅ社製）に、上記

吸水性樹脂粉末（１）５００ｇを供給して攪拌状態とし、そこに水２０ｇ、プロピレングリコール４ｇおよびエチレングリコールジグリシジルエーテル１ｇからなる表面架橋剤溶液を噴霧して混合し、湿潤した混合物（１）を得た。

[0377] 続いて、モルタルミキサー（（株）西日本試験機製）に、上記混合物（１）を供給して加熱処理（加熱（油浴）温度；１２０℃、加熱時間；３０分間）を行った。その後、シリカ（日本アエロジル社製／アエロジル２００）１ｇを添加、混合することで吸水性樹脂（Ｓ１）を得た。得られた吸水性樹脂（Ｓ１）の諸物性を表１、２に示す。

[0378] なお、各工程での酢酸除去率は、重合工程で１２％（含水率５７重量％→４７重量％；酢酸濃度６３０ｐｐｍ→６８０ｐｐｍ）、乾燥工程で７％（含水率４７重量％→３．６重量％；酢酸濃度６８０ｐｐｍ→１１５０ｐｐｍ）、表面架橋工程でほぼ０％（含水率３．６重量％→５．３重量％；酢酸濃度１１５０ｐｐｍ→１１３０ｐｐｍ）であり、その他の工程は実質０％（以下、実施例２以降も同じ）で、吸水性樹脂の製造工程全体で１８％であった。また、重合に使用した酢酸１８００ｐｐｍのアクリル酸に対して、得られた吸水性樹脂（Ｓ１）中の酢酸濃度は１１３０ｐｐｍであり、酢酸濃度低下率は３７．２％（＝（１－１１３０／１８００）×１００）であった。

[0379] ［実施例２］

実施例１において、アクリル酸組成物（ａ２）の代わりに、酢酸１２００ｐｐｍを含む製造例３で得られたアクリル酸組成物（ａ３）を使用した以外は実施例１と同様の操作を行って、吸水性樹脂粉末（２）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（２）は、含水率が３．８重量％、ＣＲＣが３４ｇ／ｇ、水可溶分が８．３重量％であった。

[0380] 続いて、実施例１と同様の表面架橋剤溶液およびシリカを添加、混合することで吸水性樹脂（Ｓ２）を得た。得られた吸水性樹脂（Ｓ２）の諸物性を表１、２に示す。

[0381] なお、各工程での酢酸除去率は、実施例１と同様、重合工程で１２％（含

水率５７重量%→４７重量%；酢酸濃度４２０ｐｐｍ→４６０ｐｐｍ）、乾燥工程で７%（含水率４７重量%→３．８重量%；酢酸濃度４６０ｐｐｍ→７７０ｐｐｍ）、表面架橋工程でほぼ０%（含水率３．８重量%→５．２重量%；酢酸濃度７７０ｐｐｍ→７６０ｐｐｍ）であり、吸水性樹脂の製造工程全体で１８%であった。また、重合に使用した酢酸１２００ｐｐｍのアクリル酸に対して、得られた吸水性樹脂（Ｓ２）中の酢酸濃度は７６０ｐｐｍであり、酢酸濃度低下率は３６．７%（＝（１－７６０／１２００）×１００）であった。

[0382] ［実施例３］

実施例１において、表面架橋剤溶液を水１５ｇ、プロピレングリコール３．５ｇおよび１，４－ブタンジオール１．５ｇに変更し、更に加熱処理条件を加熱温度；２００℃、加熱時間；４０分間、大気圧に対して０．２%の微減圧とし、また更に、シリカを２７重量%の硫酸アルミニウム水溶液５ｇ、混合温度を８０℃に変更した以外は、実施例１と同様の操作を行って吸水性樹脂（Ｓ３）を得た。得られた吸水性樹脂（Ｓ３）の諸物性を表１、２に示す。

[0383] なお、各工程での酢酸除去率は、重合工程で１２%（含水率５７重量%→４７重量%；酢酸濃度６３０ｐｐｍ→６８０ｐｐｍ）、乾燥工程で７%（含水率４７重量%→３．６重量%；酢酸濃度６８０ｐｐｍ→１１５０ｐｐｍ）、表面架橋工程で１%（含水率３．６重量%→１．５重量%；酢酸濃度１１５０ｐｐｍ→１１７０ｐｐｍ）であり、その他の工程は実質０%で、吸水性樹脂の製造工程全体で１９%であった。また、重合に使用した酢酸１８００ｐｐｍのアクリル酸に対して、得られた吸水性樹脂（Ｓ３）中の酢酸濃度は１１５０ｐｐｍであり、酢酸濃度低下率は３６．１%（＝（１－１１５０／１８００）×１００）であった。

[0384] ［実施例４］

実施例３において、４８．５重量%の水酸化ナトリウム水溶液を１７１重量部、純水を１９１重量部に変更（中和率は６９モル%）した以外は実施例

３と同様の操作を行って、吸水性樹脂粉末（４）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（４）は、含水率が４．６重量％、ＣＲＣが３２ｇ／ｇ、水可溶分が７．６重量％であった。

[0385] 続いて、実施例３と同様の表面架橋および硫酸アルミニウム水溶液を添加、混合することで吸水性樹脂（Ｓ４）を得た。得られた吸水性樹脂（Ｓ４）の諸物性を表１、２に示す。

[0386] なお、各工程での酢酸除去率は、重合工程で１１％（含水率５７重量％→４７重量％；酢酸濃度６４０ｐｐｍ→７００ｐｐｍ）、乾燥工程で１０％（含水率４７重量％→４．６重量％；酢酸濃度７００ｐｐｍ→１１３０ｐｐｍ）、表面架橋工程で１％（含水率４．６重量％→１．４重量％；酢酸濃度１１３０ｐｐｍ→１１６０ｐｐｍ）であり、その他の工程は実質０％で、吸水性樹脂の製造工程全体で２１％であった。また、重合に使用した酢酸１８００ｐｐｍのアクリル酸に対して、得られた吸水性樹脂（Ｓ４）中の酢酸濃度は１１５０ｐｐｍであり、酢酸濃度低下率３６．１％（＝（１－１１３０／１８００）×１００）であった。

[0387] ［実施例５］

実施例１において、加熱処理時に水蒸気を使用した以外は実施例１と同様の操作を行って吸水性樹脂（Ｓ５）を得た。得られた吸水性樹脂（Ｓ５）の諸物性を表１、２に示す。

[0388] なお、各工程での酢酸除去率は、実施例１と同様、重合工程で１２％、乾燥工程で７％、表面架橋工程で１％（含水率３．６重量％→７．４重量％；酢酸濃度１１５０ｐｐｍ→１１００ｐｐｍ）であり、その他の工程は実質０％で、吸水性樹脂の製造工程全体で１９％であった。また、重合に使用した酢酸１８００ｐｐｍのアクリル酸に対して、得られた吸水性樹脂（Ｓ５）中の酢酸濃度は１１００ｐｐｍであり、酢酸濃度低下率は３８．９％（＝（１－１１００／１８００）×１００）であった。

[0389] ［実施例６］

製造例２で得られたアクリル酸組成物（ａ２）に、市販の酢酸（和光純薬

（株）製／試薬特級；販売元コード０１７－００２５６）を添加して、酢酸含有量（酢酸濃度）が７０００ｐｐｍのアクリル酸組成物（ａ２＋ＡｃＯＨ）を得た。

[0390] 当該アクリル酸組成物（ａ２＋ＡｃＯＨ）を用いて実施例１と同様の操作を行い、吸水性樹脂粉末（６）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（６）は、含水率が４．１重量％、ＣＲＣが３５ｇ／ｇ、水可溶分が８．５重量％であった。

[0391] 続いて、実施例１と同様の表面架橋剤溶液およびシリカを添加、混合することで吸水性樹脂（Ｓ６）を得た。得られた吸水性樹脂（Ｓ６）の諸物性を表１、２に示す。

[0392] なお、各工程での酢酸除去率は、実施例１と同様、重合工程で１２％（含水率５７重量％→４７重量％；酢酸濃度２４５０ｐｐｍ→２６６０ｐｐｍ）、乾燥工程で７％（含水率４７重量％→４．１重量％；酢酸濃度２６６０ｐｐｍ→４４７０ｐｐｍ）、表面架橋工程でほぼ０％（含水率４．１重量％→５．３重量％；酢酸濃度４４７０ｐｐｍ→４４２０ｐｐｍ）であり、その他の工程は実質０％で、吸水性樹脂の製造工程全体で１８％であった。また、重合に使用した酢酸７０００ｐｐｍのアクリル酸に対して、得られた吸水性樹脂（Ｓ６）中の酢酸濃度は４４２０ｐｐｍであり、酢酸濃度低下率は３６．９％（＝（１－４４２０／７０００）×１００）であった。

[0393] ［比較例２］

上記製造例２で得られたアクリル酸組成物（ａ２）に、市販の酢酸（和光純薬（株）／試薬特級；販売元コード０１７－００２５６）を添加して、酢酸含有量（酢酸濃度）が１２０００ｐｐｍのアクリル酸組成物（ｃ２）を得た。

[0394] 当該アクリル酸組成物（ｃ２）を用いて実施例１と同様の操作を行い、吸水性樹脂粉末（ｃ２）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（ｃ２）は、含水率が４．４重量％、ＣＲＣが３５ｇ／ｇ、水可溶分が１１．５重量％であった。

[0395] 続いて、実施例１と同様の表面架橋およびシリカを添加、混合することで吸水性樹脂（ｃ２）を得た。得られた吸水性樹脂（ｃ２）の諸物性を表１、２に示す。

[0396] なお、各工程での酢酸除去率は、重合工程で１２％（含水率５７重量％→４７重量％；酢酸濃度４２００ｐｐｍ→４５５０ｐｐｍ）、乾燥工程で７％（含水率４７重量％→４．４重量％；酢酸濃度４５５０ｐｐｍ→７６６０ｐｐｍ）、表面架橋工程でほぼ０％（含水率４．４重量％→５．２重量％；酢酸濃度７６６０ｐｐｍ→７５９０ｐｐｍ）であり、吸水性樹脂の製造工程全体で１７％であった。また、重合に使用した酢酸１２０００ｐｐｍのアクリル酸に対して、得られた吸水性樹脂（ｃ２）中の酢酸は７５９０ｐｐｍであり、酢酸濃度低下率は３６．８％（＝（１－７５９０／１２０００）×１００）であった。

[0397] ［比較例３］

上記製造例２で得られたアクリル酸組成物（ａ２）に、市販の酢酸（和光純薬（株）／試薬特級；販売元コード０１７－００２５６）を添加して、酢酸含有量（酢酸濃度）が１８０００ｐｐｍのアクリル酸組成物（ｃ３）を得た。

[0398] 当該アクリル酸組成物（ｃ３）を用いて実施例１と同様の操作を行い、吸水性樹脂粉末（ｃ３）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（ｃ３）は、含水率が４．０重量％、ＣＲＣが３５ｇ／ｇ、水可溶分が１３．０５重量％であった。

[0399] 続いて、実施例１と同様の表面架橋剤溶液およびシリカを添加、混合することで吸水性樹脂（ｃ３）を得た。得られた吸水性樹脂（ｃ３）の諸物性を表１、２に示す。

[0400] なお、各工程での酢酸除去率は、重合工程で１２％（含水率５７重量％→４７重量％；酢酸濃度６３００ｐｐｍ→６８３０ｐｐｍ）、乾燥工程で７％（含水率４７重量％→４．０重量％；酢酸濃度６８３０ｐｐｍ→１１５３０ｐｐｍ）、表面架橋工程でほぼ０％（含水率４．０重量％→５．３重量％；

酢酸濃度１１５３０ｐｐｍ→１１３５０ｐｐｍ）であり、吸水性樹脂の製造工程全体で１７％であった。また、重合に使用した酢酸１８０００ｐｐｍのアクリル酸に対して、得られた吸水性樹脂（ｃ３）中の酢酸は１１３５０ｐｐｍであり、酢酸濃度低下率は３６．９％（＝（１－１１３５０／１８０００）×１００）であった。

[0401] ［比較例４］

特許文献１１（特開２０１２－３１２９２）の実施例１に従って逆相重合、共沸脱水、ろ過、乾燥を行い、比較吸水性樹脂（ｃ４）を得た。なお、酢酸除去率は吸水性樹脂の製造工程全体で３２％であった。比較吸水性樹脂（ｃ４）の含水率が１０重量％、ＣＲＣが３１［ｇ／ｇ］、水可溶分が４重量％であり、また、重合に使用したプロピオン酸１２０００ｐｐｍおよび酢酸５００ｐｐｍのアクリル酸に対して、得られた比較吸水性樹脂（ｃ４）中のプロピオン酸濃度は０．２５重量％、酢酸濃度は２５０ｐｐｍであり、酢酸濃度低下率は５０％であった。

[0402] ［比較例５］

酢酸を多く含むアクリル酸を用いて公知の発泡重合を行ったときに酢酸がどの程度除去されるか確認するために特許文献１１（特開２０１２－３１２９２）の比較例４に従って実験を行い、比較吸水性樹脂（ｃ５）を得た。

[0403] 即ち、プロピオン酸含有量（プロピオン酸濃度）が１．２重量％、酢酸含有量（酢酸濃度）が５００ｐｐｍのアクリル酸を用いて、特許文献１１の例４の操作に従って沸騰水溶液重合し、得られた含水ゲル状架橋重合体をミートチョッパーで細分化し、粒子状の比較含水ゲル状架橋重合体（ｃ５）を得た。得られた粒子状の比較含水ゲル状架橋重合体（ｃ５）は、固形分濃度が５５重量％であった。また、重量平均粒子径（Ｄ５０）は１１５０μｍ、粒度分布の対数標準偏差（σζ）は１．６３であった。

[0404] さらに特許文献１１に具体的に記載されていないが粒子状の比較含水ゲル状架橋重合体（ｃ５）を乾燥網に約１ｇ／ｃｍ^2（層高約２ｃｍ）の積載量で散布して、公知の通気式静置乾燥機（佐竹化学機械工業（株）製「形式７１

－Ｓ６」）を用いて２００℃４０分乾燥し、比較乾燥重合体（ｃ５）を得た。

[0405] 引き続き比較乾燥重合体（ｃ５）をロールクリアランス０．４ｍｍに設定されたロールミルで粉砕し、目開きが８５０μｍと１５０μｍのＪＩＳ標準篩で分級し、粒径が１５０～８５０μｍの比較吸水性樹脂粉末（ｃ５）を得た。

[0406] 得られた比較吸水性樹脂粉末（ｃ５）は、含水率が２．４重量%、ＣＲＣが３５．８ｇ／ｇ、水可溶分が９．２重量%であった。この比較吸水性樹脂粉末（ｃ５）をそのまま比較吸水性樹脂（ｃ５）とし、諸物性を表１、２に示す。

[0407] なお、各工程での酢酸除去率は、重合工程で１２%（含水率５５重量%→４５重量%；酢酸濃度１９０ｐｐｍ→２００ｐｐｍ）、乾燥工程で５%（含水率４５重量%→２．４重量%；酢酸濃度２００ｐｐｍ→３４０ｐｐｍ）であり、吸水性樹脂の製造工程全体で１６%であった。また、重合に使用した酢酸５００ｐｐｍおよびプロピオン酸１．２%のアクリル酸に対して、得られた比較吸水性樹脂（ｃ５）中の酢酸濃度は３４０ｐｐｍであり、酢酸濃度低下率は３３%であった。なお、酢酸除去率の算出において、酢酸をプロピオン酸に置き換えて、プロピオン酸の除去率を計算したところ、重合工程で３５%、乾燥工程で１５%除去され、吸水性樹脂の製造工程全体で４５%除去されていた。従って、酢酸／プロピオン酸の合計の除去率は４４%であった。これはプロピオン酸（除去率４５%）に比べ酢酸（除去率１６%）が除去しにくいことを示している。

[0408] ［実施例７］

実施例１において、乾燥工程を下記の通り変更した以外は実施例１に従って操作し、吸水性樹脂粉末（７）、および吸水性樹脂（Ｓ７）を得た。

[0409] このときの乾燥条件は、まず粒子状の含水ゲル状架橋重合体（ｃ１）をヘルシオ（シャープ製　型式　ＡＸ－ＧＸ２）のウォーターオーブンモード（余熱あり）で、１２０℃の過熱水蒸気を１０分間吹き付け、引き続き通気式

静置乾燥機（（株）佐竹化学機械工業製／通気流回分式乾燥機７１－Ｓ６型）を用いて１８０℃で３０分間乾燥した。なお、過熱水蒸気を当てた後の粒子状の含水ゲル状架橋重合体は約８０℃になっていた。

[0410] 得られた吸水性樹脂粉末（７）は、含水率が４．１重量%、ＣＲＣが３７ｇ／ｇ、水可溶分が９．７重量%であった。

[0411] なお、各工程での酢酸除去率は、重合工程で１２%（含水率５７重量%→４７重量%；酢酸濃度６３０ｐｐｍ→６８０ｐｐｍ）、乾燥工程で３１%（含水率４７重量%→４．１重量%；酢酸濃度６８０ｐｐｍ→８６０ｐｐｍ）、表面架橋工程でほぼ０%（含水率４．１重量%→５．３重量%；酢酸濃度８５０ｐｐｍ→８４０ｐｐｍ）であり、吸水性樹脂の製造工程全体で３９%であった。また、重合に使用した酢酸１８００ｐｐｍのアクリル酸に対して、得られた吸水性樹脂（Ｓ７）中の酢酸濃度は８４０ｐｐｍであり、酢酸濃度低下率は５３．３%（＝（１－８４０／１８００）×１００）であった。

[0412] ［実施例８］

実施例７において、過熱水蒸気を吹き付ける時間を２０分に変更した以外は実施例１に従って操作し、吸水性樹脂粉末（８）、および吸水性樹脂（Ｓ８）を得た。

[0413] なお、過熱水蒸気を当てた後の粒子状の含水ゲル状架橋重合体は約８０℃になっていた。得られた吸水性樹脂粉末（８）は、含水率が４．１重量%、ＣＲＣが３７ｇ／ｇ、水可溶分が９．７重量%であった。

[0414] なお、各工程での酢酸除去率は、重合工程で１２%（含水率５７重量%→４７重量%；酢酸濃度６３０ｐｐｍ→６８０ｐｐｍ）、乾燥工程で４０%（含水率４７重量%→４．１重量%；酢酸濃度６８０ｐｐｍ→７４０ｐｐｍ）、表面架橋工程でほぼ０%（含水率４．１重量%→５．３重量%；酢酸濃度７４０ｐｐｍ→７３０ｐｐｍ）であり、吸水性樹脂の製造工程全体で４７%であった。また、吸水性樹脂（Ｓ８）中の酢酸濃度は７３０ｐｐｍであり、酢酸濃度低下率は５９．４%（＝（１－７３０／１８００）×１００）であった。

[0415] ［実施例９］

実施例３において、使用するアクリル酸を製造例４で得られたアクリル酸組成物（ａ４）に変更した以外は実施例３に従って操作し、吸水性樹脂（Ｓ９）を得た。

[0416] なお、各工程での酢酸除去率は、実施例３と同様であり、吸水性樹脂の製造工程全体で１９％であった。また、アクリル酸組成物（ａ４）中の酢酸濃度１４７０ｐｐｍに対して、吸水性樹脂（Ｓ９）中の酢酸濃度は９４０ｐｐｍであり、酢酸濃度低下率は３６．１％（＝（１－９４０／１４７０）×１００）であった。

[0417] ［実施例１０］

実施例８において、使用するアクリル酸を製造例４で得られたアクリル酸組成物（ａ４）に変更した以外は実施例８に従って操作し、吸水性樹脂（Ｓ１０）を得た。

[0418] なお、各工程での酢酸除去率は、実施例８と同様であり、吸水性樹脂の製造工程全体で４７％であった。また、アクリル酸組成物（ａ４）中の酢酸濃度１４７０ｐｐｍに対して、吸水性樹脂（Ｓ１０）中の酢酸濃度は６００ｐｐｍであり、酢酸濃度低下率は５９．２％（＝（１－６００／１４７０）×１００）であった。

[0419] ［参考例１］

２０１０年１２月に米国で入手したＳＣＡ社製オムツ（ＴＥＮＡ　Ｈｅａｖｙ　Ｐｒｏｔｅｃｔｉｏｎ　Ｕｎｄｅｒｗｅａｒ）から、使用されている吸水性樹脂を取り出し、臭気官能試験の基準（３点）とした。

[0420]

[表1]

	アクリル酸組成物			吸水性樹脂						酢酸濃度低下率
	種類	酢酸 [ppm]	プロピオン酸 [ppm]	種類	臭気官能試験1 [-]	臭気官能試験2 [-]	残存モノマー [ppm]	プロピオン酸 [ppm]	酢酸 [ppm]	[%]
比較例1	a3 + ProA	1200	300	c1	3.3	2.7	530	180	860	28.3
実施例1	a2	1800	400	S1	3.4	2.7	450	200	1130	37.2
実施例2	a3	1200	280	S2	3.0	2.7	450	140	760	36.7
実施例3	a2	1800	400	S3	3.3	3.0	470	200	1150	36.1
実施例4	a2	1800	400	S4	3.3	2.9	470	190	1150	36.1
実施例5	a2	1800	400	S5	3.1	2.8	440	180	1100	38.9
実施例6	a2 + AcOH	7000	400	S6	3.5	2.6	440	190	4420	36.9
比較例2	c2	12000	400	c2	4.3	2.6	440	200	7590	36.8
比較例3	c3	18000	400	c3	4.8	2.8	440	200	11350	36.9
比較例4	a4	500	12000	c4	3.4	3.3	190	2500	250	50.0
比較例5	a4	500	12000	c5	4.5	3.5	520	5500	340	32.0
実施例7	a2	1800	400	S7	3.1	2.9	330	140	840	53.3
実施例8	a2	1800	400	S8	3.1	2.9	290	130	730	59.4
実施例9	a4	1470	270	S9	3.2	2.7	460	140	940	36.1
実施例10	a4	1470	270	S10	3	2.8	290	90	600	59.2
参考例1	-	-		-	3.0	3.0	310	ND	ND	-

[0421]

[表2]

	吸水性樹脂								
	種類	重量平均粒度 (D50) [μm]	対数標準偏差 (σζ) [-]	CRC [g/g]	AAP [g/g]	SFC [(1)]	FSR [g/g/s]	含水率 [重量%]	内部気泡率 [-]
比較例1	c1	410	0.43	30	22	41	0.23	5.1	0.3
実施例1	S1	430	0.33	28	22	96	0.24	5.3	1.3
実施例2	S2	430	0.33	27	22	97	0.24	5.2	1.3
実施例3	S3	430	0.33	27	23	121	0.24	2.3	1.3
実施例4	S4	430	0.33	26	23	125	0.24	2.1	1.3
実施例5	S5	430	0.34	26	23	92	0.24	7.4	1.3
実施例6	S6	430	0.34	27	22	94	0.24	5.3	1.4
比較例2	c2	430	0.34	27	19	86	0.24	5.2	1.4
比較例3	c3	430	0.34	27	18	83	0.24	5.3	1.5
比較例4	c4	490	0.31	31	-	-	-	10.0	0.1
比較例5	c5	420	0.43	36	-	-	-	5.2	2.3
実施例7	S7	430	0.34	28	22	94	0.24	5.3	1.5
実施例8	S8	430	0.34	28	22	94	0.25	5.3	1.6
実施例9	S9	430	0.33	27	23	120	0.24	2.3	1.3
実施例10	S10	430	0.34	28	22	94	0.25	5.3	1.6
参考例1	-	380	0.39	32	22	16	0.27	5.1	0.1

(1): × 10^{-7}・cm^3・s・g^{-1}

[0422] （まとめ）

比較例１では、特許文献１２（米国特許第７３０７１３２号）の例３に従って実験を行ったが、重合中の固形分上昇が不十分（０％）であり、乾燥温度も１６０℃とやや低かったため、酢酸濃度低下率は低い値（２８．３％）となった。

[0423] 比較例４において、得られた比較吸水性樹脂粉末（４）に水はじきが見られた。この現象は、当該比較吸水性樹脂粉末（４）の表面に界面活性剤が残存していることを示している。更に、比較吸水性樹脂粉末（４）は、大きな球状粒子であり、比表面積が過度に小さく、吸水速度（ＦＳＲ）が低い値となった。

[0424] 比較例５では、アクリル酸中のプロピオン酸濃度が高く、得られた比較吸

水性樹脂粉末から臭気がした。また、含水ゲル状架橋重合体の粒度分布の対数標準偏差（σζ）が制御できず、乾燥工程での露点が低かったため、酢酸の除去が十分にできなかった。

[0425] 一方、実施例１～６は、重合中の固形分上昇が１０％と大きく、また、含水ゲル状架橋重合体の粒度や、乾燥温度、露点を制御したことにより、酢酸濃度低下率は比較例１や比較例６より高い値を示し、３５％以上となっていた。また、粒度を制御することによって、微粉量の低減を図り、比表面積を適度に小さくした。こうして実施例１～６で得られた吸水性樹脂は、通常用いられるアクリル酸よりも高濃度の酢酸を含むアクリル酸を用いたが、臭気官能試験では臭いの悪化はほとんどなく、吸水物性は、薄型のオムツ等に好適な高通液性を具備していた。

[0426] 製造例３及び実施例２は、酢酸含有量（酢酸濃度）の異なるアクリル酸を混ぜて使用する方法を示している。本発明の酢酸濃度を下げる方法と組み合わせることにより、高濃度の酢酸を含むアクリル酸を用いる場合でも、吸水性樹脂中の酢酸濃度を十分低減できる。更に、酢酸濃度の異なるアクリル酸ごとに吸水性樹脂を製造するより、スケールメリットがあり、更に品質の振れの平準化が可能である。

[0427] 実施例３及び４では、表面架橋工程において、加熱処理に加え微減圧（０．２％）とすることで、表面架橋工程でも酢酸を除去できるようになった。

[0428] 実施例４（中和率６９モル％）では実施例３（中和率７５モル％））に比べ中和率を下げることにより、酢酸濃度低下率が３６．１％から３７．２％へやや上昇した。中和率を下げることにより酢酸が酢酸塩になるのを抑えられ、蒸発しやすくなっているためと考えられる。

[0429] 比較例２及び３では酢酸濃度低下率は３７％程度であったが、アクリル酸中の酢酸の濃度が１００００ｐｐｍを超えてしまい、得られた吸水性樹脂は、臭いの問題だけでなく、吸水物性（ＡＡＰ、ＳＦＣ）の悪化も見られた。

[0430] 実施例６において、臭気官能試験１及び臭気官能試験２を同時に実施したところ、臭気官能試験２の方が臭気の程度が低いと判定された。これは、臭

気官能試験２でアンモニウム塩が含まれる吸収液を用いるため、アンモニア臭がわずかにするが、実施例６の吸水性樹脂粉末（６）には酢酸濃度が４４２０ｐｐｍ含有しており、当該酢酸臭と打ち消しあったものと考えられる。

[0431] 実施例７、８では水蒸気を含水ゲルに当てて、実施例１～６よりさらに高湿とすることで、酢酸が効率的に除去され、酢酸濃度低下率が向上した。

[0432] 実施例９、１０では晶析により酢酸濃度がプロピオン酸濃度の５倍以上であるアクリル酸を用いたので、プロピオン酸濃度はもともと低くなった。酢酸除去率、酢酸濃度低下率、得られた吸水性樹脂の吸水物性は蒸留により得たアクリル酸を用いた場合と変化は見られなかった。

[0433] 平均球形度は、比較例１の比較吸水性樹脂（ｃ１）が０．６７、比較例４の比較吸水性樹脂（ｃ４）が０．６６、比較例５の比較吸水性樹脂（ｃ５）が０．９５、実施例１～８の吸水性樹脂が０．７０～０．７２であった。

[0434] 本発明は上述した各実施形態に限定されるものではなく、請求項に示した範囲で種々の変更が可能であり、異なる実施形態にそれぞれ開示された技術的手段を適宜組み合わせて得られる実施形態についても本発明の技術的範囲に含まれる。

産業上の利用可能性

[0435] 本発明に係るポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法は、吸水性樹脂の生産、特に大量生産に適用することができる。また、本発明によって得られるポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂は、紙オムツ等の衛生用品の吸収体用途に適している。

請求の範囲

[請求項1] アクリル酸（塩）を主成分とする単量体水溶液を調製する単量体調製工程；

上記単量体水溶液を水溶液重合または噴霧液滴重合で重合することによって、含水ゲル状架橋重合体を得る重合工程；

上記含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程；

上記乾燥工程後に得られる吸水性樹脂粉末を表面架橋する表面架橋工程、

を順次含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、

上記単量体調製工程に供給されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度が、３００～１００００ｐｐｍ（アクリル酸基準）であり、かつ、

下記式１で定義される酢酸濃度低下率が３５％以上であることを特徴とする、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法：

[数1]

（酢酸濃度低下率）（％）
＝｛1－（吸水性樹脂中の酢酸濃度（ppm））／
（アクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度（アクリル酸基準）（ppm））｝ × 100
・・・ 式 1

ただし、式１中、（吸水性樹脂中の酢酸濃度（ｐｐｍ））は、上記ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂中の酢酸濃度であり、また、（アクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度（アクリル酸基準）（ｐｐｍ））は、上記単量体調製工程に供給されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液中の酢酸濃度（アクリル酸基準）（ｐｐｍ）である。

[請求項2] 上記重合が、固形分濃度が３０～５５重量％である上記単量体水溶液の固形分上昇度が１～１５重量％である発泡重合または細粒化重合であり、かつ、上記単量体水溶液に含有される酢酸の少なくとも一部を上記重合工程において除去することを特徴とする、請求項１に記載

の製造方法。

[請求項3] 上記重合が、固形分濃度が３０重量％未満である上記単量体水溶液の重合であり、かつ、上記重合工程以降において、上記含水ゲル状架橋重合体を中和する工程である後中和工程を更に含むことを特徴とする、請求項１に記載の製造方法。

[請求項4] 上記乾燥工程に供される上記含水ゲル状架橋重合体の重量平均粒子径（Ｄ５０）が３５０～２０００μｍであり、かつ、粒度分布の対数標準偏差（σζ）が０．２～１．５であることを特徴とする、請求項１～３のいずれか１項に記載の製造方法。

[請求項5] 上記乾燥工程において、固形分濃度が５０重量％以下である上記含水ゲル状架橋重合体を熱風乾燥することによって、上記含水ゲル状架橋重合体に含有される酢酸の少なくとも一部を除去することを特徴とする、請求項１～４の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項6] 上記乾燥工程において、上記含水ゲル状架橋重合体に乾燥助剤を添加することによって、上記含水ゲル状架橋重合体に含有される酢酸の少なくとも一部を除去することを特徴とする、請求項１～５の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項7] 上記乾燥工程において、上記含水ゲル状架橋重合体を乾燥温度１６５～２３０℃で５分間以上乾燥することによって、上記含水ゲル状架橋重合体に含有される酢酸の少なくとも一部を除去することを特徴とする、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、乾燥時間の５０％以上で、雰囲気露点を５０～１００℃とすること、または、圧力を大気圧に対して０．１～５％の減圧下とすることによって、上記含水ゲル状架橋重合体に含有される酢酸の少なくとも一部を除去することを特徴とする、請求項１～７の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項9] 上記乾燥工程より後の工程である粉砕工程において多段ロールミルを使用することを特徴とする、請求項１～８の何れか１項に記載の製

造方法。

[請求項10] 上記表面架橋工程において、上記吸水性樹脂粉末と、酸性化合物との共存下で、上記吸水性樹脂粉末の表面架橋を行うことによって、上記吸水性樹脂粉末に含有される酢酸の少なくとも一部を除去することを特徴とする、請求項１～９の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項11] 上記表面架橋工程において、表面架橋剤溶液を添加した後、加熱処理時間の５０％以上において、圧力を大気圧に対して０．１～５％の減圧下とすることによって、上記吸水性樹脂粉末に含有される酢酸の少なくとも一部を除去することを特徴とする、請求項１～１０の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項12] 上記表面架橋後に得られる吸水性樹脂１００重量部に対して、水を０．５～１５重量部添加した後に加熱処理を行う再加湿工程を更に含むことを特徴とする、請求項１～１１の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項13] 上記再加湿工程において、多価金属イオンを添加することを特徴とする、請求項１２に記載の製造方法。

[請求項14] 上記再加湿工程において、再加湿された吸水性樹脂の温度を６５～９９℃の範囲で、５分間以上保持することによって、酢酸の少なくとも一部を除去することを特徴とする、請求項１２または１３に記載の製造方法。

[請求項15] 上記再加湿工程において、上記吸水性樹脂の含水率を２～９重量％に制御することを特徴とする、請求項１２～１４の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項16] 上記ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂中の酢酸濃度が１００～７０００ｐｐｍであることを特徴とする、請求項１～１５の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項17] 上記重合工程以降の各工程によって、上記単量体調製工程に供給されるアクリル酸またはアクリル酸水溶液中に含有されていた酢酸を、

下記式２によって規定される酢酸除去率が合計１０％以上となるように除去することを特徴とする、請求項１～１６の何れか１項に記載の製造方法。

[数2]

$$(\text{酢酸除去率})\,(\%) = \{1-(\text{工程後の酢酸濃度})\,(\text{ppm}) \times (\text{工程後の吸水性樹脂の重量})\,(\text{g}) \,/\, (\text{工程前の酢酸濃度})\,(\text{ppm}) \times (\text{工程前の吸水性樹脂の重量})\,(\text{g})\} \times 100 \quad \cdots \text{式 } 2$$

[請求項18] 上記アクリル酸またはアクリル酸水溶液において、酢酸濃度が、プロピオン酸濃度の３倍以上であることを特徴とする、請求項１～１７の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項19] 上記アクリル酸またはアクリル酸水溶液における酢酸濃度が１３００～１００００ｐｐｍであり、プロピオン酸濃度が４００ｐｐｍ以下であることを特徴とする、請求項１～１８の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項20] 酢酸を除去する際、発生する酢酸を含んだ排ガスをアルカリ性液と接触させることによって、酢酸をアルカリ性液に吸収させることを特徴とする、請求項１～１９の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項21] 上記アクリル酸またはアクリル酸水溶液は、酢酸濃度の異なるアクリル酸またはアクリル酸水溶液を２以上混合したものであることを特徴とする、請求項１～２０の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項22] 上記アクリル酸またはアクリル酸水溶液において、メトキシフェノール類が１０～１６０ｐｐｍ、アクリル酸ダイマーが１０００ｐｐｍ以下、プロトアネモニン（ＰＡＮ）およびアルデヒド分がそれぞれ５ｐｐｍ以下、アリルアクリレートおよびアリルアルコールが合計２０ｐｐｍ以下であることを特徴とする、請求項１～２１の何れか１項に記載の製造方法。

[請求項23] 酢酸濃度が１００～７０００ｐｐｍ、プロピオン酸濃度が３００ｐｐｍ未満、残存モノマー濃度が５００ｐｐｍ未満、重量平均粒子径（Ｄ５０）が３００～６００μｍ、粒度分布の対数標準偏差（σζ）が

０．２０～０．５０であることを特徴とするポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂。

[請求項24] 酢酸濃度（ｐｐｍ）がプロピオン酸濃度（ｐｐｍ）の３倍以上であることを特徴とする、請求項２３に記載のポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂。

[請求項25] 内部気泡率が０．１～３．０％、吸水速度（ＦＳＲ）が０．１０～０．４０（ｇ／ｇ／ｓ）であることを特徴とする、請求項２３または２４に記載のポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂。

[請求項26] 生理食塩水流れ誘導性（ＳＦＣ）が５０［$\times 10^{-7}$・ｓ・cm^3・g^{-1}］以上であることを特徴とする、請求項２３～２５の何れか１項に記載のポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂。

[請求項27] 球形度が０．６５以上であることを特徴とする、請求項２３～２６の何れか１項に記載のポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂。

[請求項28] 上記ポリアクリル酸（塩）が、中和率が１０モル％以上９０モル％未満のポリアクリル酸ナトリウム塩であることを特徴とする、請求項２３～２７の何れか１項に記載のポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053823

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08J3/24(2006.01)i, *C08F6/00*(2006.01)i, *C08F20/06*(2006.01)i, *C08J3/12*(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J3/00-28, C08F

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2013
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2013	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2013

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 A	WO 2010/090324 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 12 August 2010 (12.08.2010), claims; paragraphs [0049] to [0055], [0060], [0072], [0073], [0101], [0112], [0121], [0123] to [0131], [0138], [0139], [0141], [0144], [0146], [0148], [0149], [0155], [0156], [0167], [0170], [0173]; examples & US 2011/0306732 A1 & US 2012/0010372 A1 & EP 2395029 A1 & WO 2010/090322 A1 & CN 102300884 A	1,3,5,7-10, 12-17,20-23, 25-28 2,4,6,11,18, 19,24
X A	JP 2008-535640 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims; paragraphs [0021], [0036]; examples & US 2009/0318885 A1 & EP 1869119 A1 & WO 2006/109882 A1 & CN 101160355 A	23,25-28 1-22,24

☒ 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
07 May, 2013 (07.05.13)	21 May, 2013 (21.05.13)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/053823

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 2006-116535 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 May 2006 (11.05.2006), claims; paragraphs [0024], [0042], [0092], [0093], [0115]; examples & US 2008/0075937 A1 & EP 1791894 A1 & WO 2006/033477 A1 & KR 10-2007-0083761 A & CN 101031608 A & AU 2005285763 A & MX 2007003509 A	1-28
A	JP 2012-31292 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 16 February 2012 (16.02.2012), entire text (Family: none)	1-28
A	JP 2011-231188 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 17 November 2011 (17.11.2011), entire text (Family: none)	1-28

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１３／０５３８２３

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J3/24(2006.01)i, C08F6/00(2006.01)i, C08F20/06(2006.01)i, C08J3/12(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08J3/00－28, C08F

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　１９７１－２０１３年
日本国実用新案登録公報　１９９６－２０１３年
日本国登録実用新案公報　１９９４－２０１３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 A	WO 2010/090324 A1 (株式会社日本触媒) 2010.08.12, 請求の範囲, [0049]～[0055], [0060], [0072], [0073], [0101], [0112], [0121], [0123]～[0131], [0138], [0139], [0141], [0144], [0146], [0148], [0149], [0155], [0156], [0167], [0170], [0173], 実施例 & US 2011/0306732 A1 & US 2012/0010372 A1 & EP 2395029 A1 & WO 2010/090322 A1 & CN 102300884 A	1,3,5,7-10, 12-17,20-23, 25-28 2,4,6,11,18, 19,24
X A	JP 2008-535640 A (株式会社日本触媒) 2008.09.04, 特許請求の範囲, 【0021】, 【0036】, 実施例	23,25-28 1-22,24

☑　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
０７．０５．２０１３	２１．０５．２０１３

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）　４Ｓ　９１６１
芦原　ゆりか
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４７４

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
	& US 2009/0318885 A1 & EP 1869119 A1 & WO 2006/109882 A1 & CN 101160355 A	
A	JP 2006-116535 A (株式会社日本触媒) 2006.05.11, 特許請求の範囲, 【0024】, 【0042】, 【0092】, 【0093】, 【0115】, 実施例 & US 2008/0075937 A1 & EP 1791894 A1 & WO 2006/033477 A1 & KR 10-2007-0083761 A & CN 101031608 A & AU 2005285763 A & MX 2007003509 A	1-28
A	JP 2012-31292 A (株式会社日本触媒) 2012.02.16, 全文 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 2011-231188 A (株式会社日本触媒) 2011.11.17, 全文 (ファミリーなし)	1-28