

(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
2012年10月26日(26.10.2012)

WIPO | PCT



(10) 国際公開番号

WO 2012/144595 A1

(51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) *A61F 13/53* (2006.01)
A61F 13/49 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2012/060713

(22) 国際出願日: 2012年4月20日(20.04.2012)

(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 2011-093829 2011年4月20日(20.04.2011) JP(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社日本触媒(NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.)
[JP/JP]; 〒5410043 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 野木 幸三(NOGI, Kozo) [JP/JP]; 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 神▲崎▼ 修二(KANZAKI, Syuji)

[JP/JP]; 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 石▲崎▼ 邦彦(ISHIZAKI, Kunihiko) [JP/JP]; 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 藤野 真一(FUJINO, Shinichi) [JP/JP]; 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 松本 智嗣(MATSUMOTO, Satoshi) [JP/JP]; 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP).

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

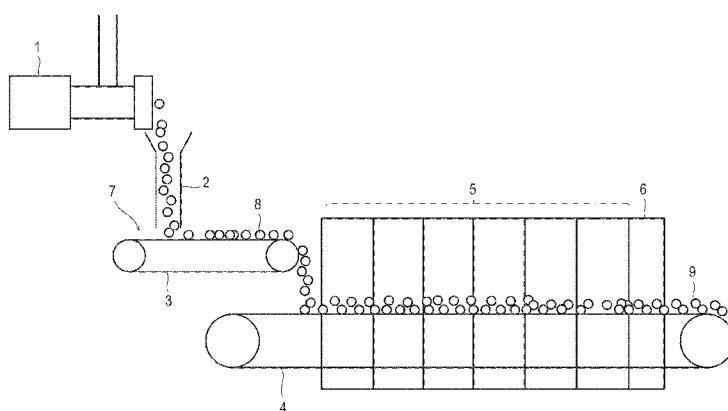
(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX,

[続葉有]

(54) Title: PROCESS AND APPARATUS FOR PRODUCING WATER-ABSORBABLE RESIN OF POLYACRYLIC ACID (SALT) TYPE

(54) 発明の名称: ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂の製造方法および製造装置

[図1]



(57) **Abstract:** The purpose of the present invention is to provide a process for producing a water-absorbable resin, which enables the production of a water-absorbable resin having excellent properties with high efficiency. The present invention relates to a process for producing a water-absorbable resin of a polyacrylic acid (salt) type, which comprises a polymerization step of polymerizing an aqueous monomer solution containing a polymerization inhibitor, acrylic acid (or a salt thereof) and an intra-crosslinking agent to produce a hydrous gel-like crosslinked polymer, a gel pulverization step of performing the gel pulverization of the hydrous gel-like crosslinked polymer simultaneously with or subsequent to the polymerization to produce a particulate hydrous gel-like crosslinked polymer, and a drying step of supplying the particulate hydrous gel-like crosslinked polymer to a circulating-air-belt-type continuous drier by a traverse conveyer to dry the particulate hydrous gel-like crosslinked polymer, and which is characterized in that the belt temperature of the traverse conveyer is 40-120°C and/or the water-soluble component content in the particulate hydrous gel-like crosslinked polymer on the traverse conveyer is 10 wt% or less and the water-soluble component content is increased after the drying step.

(57) 要約:

[続葉有]



MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, 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, MD, RU, TJ, TM), ヨー

ロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

優れた物性を有する吸水性樹脂を効率的に得ることのできる吸水性樹脂の製造方法を提供することを目的とする。本発明は、重合禁止剤とアクリル酸(塩)と内部架橋剤と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、上記重合と同時又は重合後に含水ゲル状架橋重合体をゲル粉碎し、粒子状含水ゲル状架橋重合体を得るゲル粉碎工程、粒子状含水ゲル状架橋重合体をトラバース・コンベアで通気ベルト型連続乾燥機に供給し、かつ、粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程を含む、ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂の製造方法であって、上記トラバース・コンベアのベルト温度が40～120°Cであり、および／または、上記トラバース・コンベア上の上記粒子状含水ゲル状架橋重合体の水可溶分が10重量%以下であり、乾燥工程以降で水可溶分を増加させてな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に関する。

明 細 書

発明の名称 :

ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法および製造装置

技術分野

[0001] 本発明はポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂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に使用される吸収体向けの吸水性樹脂の製造方法に関するものであり、工業的な吸水性樹脂の製造において、製造工程のトラブルや物性低下のない製造方法および製造装置に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂は、一般的に親水性不飽和単量体を重合することにより含水ゲル状架橋重合体（以下、「含水ゲル」と称する）が得られ、次いでこれを乾燥し粉末状態とすることで提供される。上記親水性不飽和単量体として、アクリル酸（塩）、特に部分中和されたアクリル酸ナトリウムが主成分として用いられる。上記単量体を重合した含水ゲルは乾燥され、通常所望の大きさの粒子まで粉碎、分級される。こうして得られた粉末状の吸水性樹脂は、好ましくは表面架橋工程を経て、加圧下吸水倍率（例えば、A A P）や通液性（例えば、S F C）に優れた吸水性樹脂となる。尚、上記表面架橋工程とは、具体的には単量体又は架橋剤を吸水性樹脂に添加し、光や熱を用いて反応させることにより、吸水性樹脂の表面近傍に架橋密度の高い層を形成する工程である。

[0003] 上述した吸水性樹脂の製造工程には、例えば、後述の特許文献1～25や非特許文献1に記載されているように、含水ゲルを得る重合工程、任意のゲル粉碎工程、任意のゲル移送工程、乾燥工程、任意の未乾燥物の除去工程、乾燥重合体の粉碎及び分級工程、表面架橋工程等、数多くの工程が含まれる。これら各工程において、安定的な生産や物性向上を目的として多くの改良技術が提案されている。例えば、アクリル酸等の単量体水溶液を重合して含水ゲルを得る際の改良技術（特許文献1～6）、当該含水ゲルをゲル粉碎す

る際の改良技術（特許文献7～9）、ゲル粉碎された粒子状の含水ゲル（以下、「粒子状含水ゲル」と称する）を乾燥機に供給する際の改良技術（特許文献10～13）、粒子状の含水ゲルを乾燥する際の改良技術（特許文献14～16）、乾燥後に未乾燥物を除去する際の改良技術（特許文献17～19）、乾燥重合体を粉碎、分級する際の改良技術（特許文献20、21）、表面架橋する際の改良技術（特許文献22～25）等が挙げられる。

[0004] これら多くの工程、特に連結された連続工程を含む吸水性樹種の工業的な生産、特に連続生産では、ひとつの工程のトラブル（例えば一時的な停止）や生産性低下が最終製品の物性低下や生産性低下に繋がる。

[0005] これら製造工程の大きな問題のひとつとして、含水ゲルの粘着性や凝集性、低い流動性（反応性）の問題があり、かかる問題の改善手法が各工程、例えば、重合工程（特許文献2）、ゲル粉碎工程（特許文献8、9）、ゲル移送工程（特許文献10、11、13）等で提案されている。かかる含水ゲルの問題は、乾燥工程以前の製造工程初期の問題であるため、その後の各工程（例えば、特許文献20～25等の粉碎、分級、表面架橋）にも大きな影響（物性低下、生産性低下、着色等）を与える。近年、吸水性樹脂の生産量が大きくなるにつれて、ひとつのプラントあたりの生産量や単位時間あたりの生産量も例えば、1 [t/h r] 等と大きくなり、結果、製造工程で含水ゲルの輸送や粉碎、乾燥もより困難になってきている。紙オムツの薄型化のため、嵩高いパルプを減らして、吸水性樹脂の使用量や役割を増加させる傾向があるが、そのために、吸水性樹脂の物性や着色（白色度）はより重要視されている。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：米国特許第6 7 1 0 1 4 1号明細書

特許文献2：米国特許第5 1 2 4 4 1 6号明細書

特許文献3：欧州特許出願公開第0 9 5 5 0 8 6号明細書

特許文献4：米国特許第6 5 6 5 7 6 8号明細書

特許文献5：欧州特許出願公開第1178059号明細書

特許文献6：米国特許第4286082号明細書

特許文献7：欧州特許出願公開第1470905号明細書

特許文献8：特開平11-349687号公報

特許文献9：欧州特許出願公開第497623号明細書

特許文献10：独国特許第19511769号明細書

特許文献11：米国特許出願公開第2010/041549号明細書

特許文献12：米国特許出願公開第2012/048973号明細書

特許文献13：米国特許第5229487号明細書

特許文献14：米国特許出願公開第2008/214749号明細書

特許文献15：国際公開第2010/025012号

特許文献16：国際公開第2010/025013号

特許文献17：欧州特許出願公開第948997号明細書

特許文献18：米国特許第6641064号明細書

特許文献19：米国特許出願公開第2008/287631号明細書

特許文献20：欧州特許出願公開第855232号明細書

特許文献21：米国特許出願公開第2008/202987号明細書

特許文献22：米国特許第4666983号明細書

特許文献23：米国特許第4734478号明細書

特許文献24：米国特許第5409771号明細書

特許文献25：米国特許第6620889号明細書

非特許文献

[0007] 非特許文献1：Modern Superabsorbent Polymer Technology (1998) 第69頁～第117頁

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] 近年、新興国における紙オムツ等の需要増のため、吸水性樹脂の生産規模の拡大が求められている。このため、1ラインあたりスケールアップや重合

濃度アップ（特に特許文献4；水溶液における単量体の高濃度化）が図られる傾向にある。

[0009] しかしながら、生産規模の拡大に伴って、吸水性樹脂の物性低下やスケールアップ時のトラブルも多発している。例えば、上記特許文献1~4等の乾燥方法では、スケールアップ時の未乾燥物の発生や、過度の乾燥に伴う吸水性樹脂の物性低下が見られた。そこで、上記特許文献17~19では未乾燥物の除去が提案されているが、付加的な工程であるため、コストアップや複雑なプラント運転を伴う。又、特許文献10~13では含水ゲルの物理形状や性状等によって、ベルト式乾燥機に効率的な移送ができない場合があった。更に、かかる問題を避ける技術として、特許文献8等の特殊なゲル粉碎方法ではゲル粉碎での生産性の低下が生じ、添加剤（例えば、多量の界面活性剤等）を使用する方法ではコストアップのみならず、添加剤による吸水性樹脂の物性低下（例えば、表面張力の低下、加圧下吸水倍率の低下、着色）を伴うこともあった。これらの問題点は、生産設備がスケールアップするにつれ、特に顕著であった。特許文献11にはトラバース・コンベアのベルト速度を0.4[m/s]以上として含水ゲルの付着を改善する技術が開示されているが、未だその効果は不十分であった。

[0010] そこで、本発明では、優れた物性や低着色（白色度）を有する吸水性樹脂を効率的に得ることのできる吸水性樹脂の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0011] 上記課題を解決するため、本発明者らが銳意検討した結果、含水ゲル状架橋重合体の付着性や凝集性が製造トラブルの一因となっているのみならず、含水ゲル状架橋重合体を乾燥して得られる乾燥重合体の物性、更には最終製品としての吸水性樹脂の物性や着色に影響を及ぼしていることを見出した。

[0012] そこで、重合後の粒子状含水ゲル状架橋重合体の粒子径、通気ベルト型連続乾燥機に粒子状含水ゲル状架橋重合体を供給する際に使用するトラバース・コンベアのベルト温度及びベルト速度の制御によって、上記課題が解決で

きることを見出し、本発明を完成させるに至った。

- [0013] 即ち、本発明のポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法は、重合禁止剤とアクリル酸（塩）と内部架橋剤とを含む单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、上記重合と同時又は重合後に含水ゲル状架橋重合体をゲル粉碎し、粒子状含水ゲル状架橋重合体を得るゲル粉碎工程、粒子状含水ゲル状架橋重合体をトラバース・コンベアで、通気ベルト型連続乾燥機に供給し、かつ、粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程を含むポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、上記トラバース・コンベアのベルト温度が40～120℃である、および／または、上記トラバース・コンベア上の上記粒子状含水ゲル状架橋重合体の水可溶分が10重量%以下であり、乾燥工程以降で水可溶分を増加させてなる、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法を提供する。
- [0014] 即ち、上記本発明を言い換えると、第1の製造方法として、重合禁止剤とアクリル酸（塩）と内部架橋剤とを含む单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、上記重合と同時又は重合後に含水ゲル状架橋重合体をゲル粉碎し、粒子状含水ゲル状架橋重合体を得るゲル粉碎工程、粒子状含水ゲル状架橋重合体をトラバース・コンベアで、通気ベルト型連続乾燥機に供給し、かつ、粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程を含むポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、上記トラバース・コンベアのベルト温度が40～120℃である、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法を提供する。
- [0015] 又、第2の製造方法として、重合禁止剤とアクリル酸（塩）と内部架橋剤とを含む单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、上記重合と同時又は重合後に含水ゲル状架橋重合体をゲル粉碎し、粒子状含水ゲル状架橋重合体を得るゲル粉碎工程、粒子状含水ゲル状架橋重合体をトラバース・コンベアで通気ベルト型連続乾燥機に供給し、かつ、粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程を含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、上記トラバース・コンベア上の上記粒子状含水

ゲル状架橋重合体の水可溶分が10重量%以下であり、乾燥工程以降で水可溶分を増加させてなる、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法を提供する。

[0016] さらに、上記課題を解決するために、本発明は、トラバース・コンベアおよび通気ベルト型連続乾燥機を有する吸水性樹脂の製造装置であって、前記トラバース・コンベアの本体は、実質的に覆われた状態で、通気ベルト型連続乾燥機と連結されている、吸水性樹脂の製造装置を提供する。

発明の効果

[0017] 吸水性樹脂の工業的な製造において、含水ゲル状架橋重合体の付着性や凝集性による製造工程のトラブルが減少し、更に優れた物性を有する吸水性樹脂を効率的に得ることができる。

図面の簡単な説明

[0018] [図1]図1は、ゲル粉碎機～トラバース・コンベア～通気ベルト型連続乾燥機の第一の実施形態の製造装置の概略側面図である。図1中、1は、ゲル粉碎機（ミートチョッパー）を；2は、配管を；3は、トラバース・コンベアを；4は、通気ベルト型連続乾燥機を；5は、乾燥機（乾燥室）を；6は、冷却室を；7は、トラバース・コンベアのベルト表面温度測定位置を；8は、粒子状含水ゲル状架橋重合体（粒子状含水ゲル）を；および9は、乾燥重合体（吸水性樹脂）を、それぞれ、示す。

[図2]図2は、トラバース・コンベアの動きを上方から模式的に示した概略図である。図2中、2は、配管を；3は、トラバース・コンベアを；4は、通気ベルト型連続乾燥機を；および7は、トラバース・コンベアのベルト表面温度測定位置を、それぞれ、示す。

[図3]図3は、図1において、さらに、トラバース・コンベアおよび乾燥機の一部、ならびにミートチョッパー出口に覆いを設けてなる第二の実施形態の製造装置の概略断面図である。図3中、20は、トラバース・コンベアおよび乾燥機の一部の覆いを；21は、ミートチョッパー出口の覆いを、それぞれ、示す。

[図4]図4は、図1において、さらに、トラバース・コンベア、乾燥機の一部およびミートチョッパー出口に覆いを設けてなる第三の実施形態の製造装置の概略断面図である。図4中、22は、トラバースするコンベアベルトの覆いを；23は、乾燥機の一部の覆いを、それぞれ、示す。

発明を実施するための形態

[0019] 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。

[0020] [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する。尚、「水膨潤性」とは、E R T 4 4 1. 2-0 2で規定するC R C（無加圧下吸水倍率）が5 [g/g] 以上であることをいい、「水不溶性」とは、E R T 4 7 0. 2-0 2で規定するE × t（水可溶分）が0～50重量%であることをいう。

[0021] 上記吸水性樹脂は、その用途に応じて適宜設計可能であり、特に限定されるものではないが、カルボキシル基を含有する不飽和单量体を架橋重合させた、親水性架橋重合体であることが好ましい。又、吸水性樹脂は全量（100重量%）が重合体に限定されず、上記性能を維持する範囲内において、添加剤等を含んでもよく、少量の添加剤を含有する吸水性樹脂組成物も本発明では吸水性樹脂と総称する。ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の含有量は、好ましくは全体に対して70～99.9重量%であり、より好ましくは80～99.7重量%であり、更に好ましくは90～99.5重量%である。吸水性樹脂以外のその他の成分としては、吸水速度や粉末（粒子）の耐衝撃

性の観点から水が好ましく、必要により後述の添加剤が含まれる。更に、各製造工程で排出される各形態を包含する。又、表面架橋の有無は問わず、吸水性樹脂の形状についても特に限定されず、シート状、纖維状、粉末状、フィルム状、ゲル状等が挙げられる。中でも粉末状が好ましく、特に後述の粒度や含水率を有する粉末状の吸水性樹脂が好ましい。

[0022] (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、任意にグラフト成分を含み、繰り返し単位として、アクリル酸及び／又はその塩（以下、「アクリル酸（塩）」と称する）を主成分とする重合体を意味する。

[0023] 具体的には、重合に用いられる総単量体（内部架橋剤を除く）のうち、アクリル酸（塩）を50～100モル%、好ましくは70～100モル%、より好ましくは90～100モル%、特に好ましくは実質100モル%を含む重合体をいう。又、重合体としてポリアクリル酸塩を用いる場合は、水溶性塩を含み、中和塩の主成分として一価塩が好ましく、アルカリ金属塩又はアンモニウム塩がより好ましく、アルカリ金属塩が更に好ましく、ナトリウム塩が特に好ましい。

[0024] (1-3) 「EDANA」及び「ERT」

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

[0025] (a) 「CRC」（ERT 441. 2-02）

「CRC」は、Centrifuge Retention Capacity（遠心分離機保持容量）の略称であり、吸水性樹脂の無加圧下吸水倍率（以下、「吸水倍率」と称することもある）を意味する。具体的には、不織布袋中の吸水性樹脂0.200gを大過剰の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、更に遠心分離機で水切りした後の吸水倍率（単位；[g/g]）である。

[0026] (b) 「AAP」(ERT442. 2-02)

「AAP」は、Absorption Against Pressureの略称であり、吸水性樹脂の加圧下吸水倍率を意味する。具体的には、吸水性樹脂0.900gを大過剰の0.9重量%塩化ナトリウム水溶液に対して、2.06kPa(0.3psi, 21[g/cm²])の荷重下で1時間膨潤させた後の吸水倍率（単位；[g/g]）である。尚、ERT442. 2-02では、Absorption Under Pressureと表記されているが、実質的にはAAPと同一内容である。又、荷重条件を4.83kPa(0.7psi, 50[g/cm²])に変更して測定することもある。

[0027] (c) 「Ext」(ERT470. 2-02)

「Ext」は、Extractablesの略称であり、吸水性樹脂の水可溶分（水可溶成分量）を意味する。具体的には、吸水性樹脂1.000gを0.9重量%塩化ナトリウム水溶液200mLに添加し、500rpmで16時間攪拌した後の溶解ポリマー量をpH滴定で測定した値（単位；重量%）である。溶解ポリマー量の測定はpH滴定で行う。

[0028] (d) 「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。又、吸水性樹脂の重量平均粒子径(D50)及び粒子径分布幅は欧州特許第0349240号明細書7頁25~43行に記載された「(1) Average Particle Diameter and Distribution of Particle Diameter」と同様の方法で測定する（詳細な測定条件等は、国際公開第2004/069915やERT420. 2-02を適宜参照）。尚、粒子状の含水ゲル状架橋重合体の粒子径を測定する場合には、特開2000-063527号公報に開示された方

法に準じて測定する。

- [0029] (e) 「Moisture Content」 (ERT 430, 2-02)

「Moisture Content」は、吸水性樹脂に含まれる水分又は揮発成分を意味し、含水率と称する。具体的には、吸水性樹脂1gを105°C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。尚、本発明では乾燥温度を180°Cに変更し、1サンプルにつき5回測定しその平均値を採用した。又、含水ゲル状架橋重合体の含水率は、試料を3g、乾燥時間を16時間に変更して測定を行った。又、{100-含水率（重量%）}で算出される値を、本発明では「樹脂固形分」とし、吸水性樹脂及び含水ゲル状架橋重合体の双方に適用する。

- [0030] (1-4) 「通液性」

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

- [0031] 「SFC (生理食塩水流れ誘導性)」は、荷重2.06kPa (0.3psi) における吸水性樹脂0.9gに対する0.69重量%塩化ナトリウム水溶液の通液性を意味し、米国特許第5669894号に開示されたSFC試験方法に準じて測定される。又、「GBP (ゲル床透過性)」は、荷重下又は自由膨張における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意味し、国際公開第2005/016393号に開示されたGBP試験方法に準じて測定される。

- [0032] (1-5) トランバース・コンベア

本明細書において、「トランバース・コンベア」とは、図1～図4を一例とする後述の(2-3)ゲル移送工程で説明する粒子状含水ゲルの運搬機器を指し、回転ベルトが左右に所定角度の回転機能を有するベルトコンベアから

構成される装置である。尚、本明細書では装置全体を指す場合は「トラバース・コンベア」と表記し、ベルトコンベアを指す場合は、単に「ベルト」と表記する。尚、左右に運動するベルトは実質水平であるが、後述する所定の傾斜を有していてもよい。

- [0033] 当該トラバース・コンベアのベルトは左右に所定角度の回転機能を有するものであり、角度は適宜決定されるが、好ましくは粒子状含水ゲルを供給する通気ベルト型連續乾燥機のベルト幅に対して中央部を中心とし、上記乾燥機のベルトの進行方向を0°とした際に、左右に好ましくは120°以内、より好ましくは90°以内、更に好ましくは20°以内、特に好ましくは10°以内の角度で可動（回転または等速若しくは非等速で回転）するものである。
- [0034] 尚、トラバース・コンベアによる粒子状含水ゲルの通気ベルト型連續乾燥機への供給については、非特許文献1のFig. 3. 6や特許文献5のFig. 2及びFig. 3に示され、更に、特許文献1、10～12、14、15でも示されている。
- [0035] 又、振り子式コンベア、首振りコンベア、Sieveコンベア、Slowingコンベア、旋回コンベア等、同一又は類似する仕様を有するコンベアであれば、その名称が異なっていても、本発明のトラバース・コンベアと同義として扱う。

[0036] (1-6) その他

本明細書において、範囲を示す「X～Y」は「X以上Y以下」を意味する。又、重量の単位である「t（トン）」は「Metric ton（メトリックトン）」を意味し、「重量」と「質量」、「重量%」と「質量%」及び「重量部」と「質量部」は同義語として扱う。又、特に注釈のない限り、「ppm」は「重量ppm」又は「質量ppm」を意味する。更に、「～酸（塩）」は「～酸及び／又はその塩」を意味し、「（メタ）アクリル」は「アクリル及び／又はメタクリル」を意味する。さらに、物性等の測定に関しては特に断りがない場合は室温（20～25°C）／相対湿度40～50%で

測定する。

[0037] [2] ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法

(2-1) 重合工程

本工程は、アクリル酸（塩）を主成分とする水溶液を重合して、含水ゲルを得る工程である。

[0038] (単量体)

本発明で得られるポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂は、その原料（単量体）として、アクリル酸（塩）を主成分として使用し、通常、水溶液状態で重合される。また、本発明においてアクリル酸（塩）を主成分として使用する場合、アクリル酸（塩）以外の親水性または疎水性の不飽和単量体（以下、「他の単量体」と称することもある）を使用することもできる。このような他の単量体としては、重合により吸水性樹脂となるものであれば特に限定されないが、メタクリル酸、（無水）マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、ビニルスルホン酸、アリルトルエンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリロイルフォスフェート等のアニオン性不飽和単量体；これらの酸基含有単量体のエステル化物（例えば、(メトキシ)ポリエチレングリコールアクリレート）；メルカプト基含有不飽和単量体；フェノール性水酸基含有不飽和単量体；(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド等のアミド基含有不飽和単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体等が挙げられる。これら他の単量体を使用する場合、その使用量は、得られる吸水性樹脂の吸水特性を損なわない程度であれば、特に限定されないが、全単量体の重量に対して、50重量%以下が好ましく、20重量%以下がより好ましい。なお、必要に応じて

使用する上記他の単量体を使用する場合、その使用量の下限は、その種類や目的、効果に応じて適宜決定され特に制限されない。なお、以下では、アクリル酸（塩）及び他の単量体を一括して、「アクリル酸（塩）系単量体」とも称する。

[0039] 当該単量体水溶液中の単量体（モノマー）濃度としては、20重量%～飽和濃度以下が好ましく、25～80重量%がより好ましく、30～70重量%が更に好ましい。上記単量体（モノマー）濃度が20重量%未満の場合、生産性が低下するため好ましくない。又、スラリー（分散液）状態での重合は、物性の低下が見られるため、飽和濃度以下で重合することが好ましい（参照；特開平01-318021号公報）。又、アクリル酸（塩）系単量体の含有量（使用量）としては、単量体（内部架橋剤を除く）全体に対して、50モル%以上が好ましく、以下順に70モル%以上、80モル%以上、90モル%以上が好ましく、95モル%以上が特に好ましい（上限は100モル%）。

[0040] 本発明において、ポリアクリル酸（塩）は未中和（中和率0モル%）に限定されず、部分中和を含む概念であり、得られる吸水性樹脂の物性や表面架橋剤の反応性等の観点から、アクリル酸（塩）系単量体或いは含水ゲルの酸基の一部が中和（10モル%以上、更には30モル%以上）されていることが好ましい。具体的には、当該中和における中和率（単量体水溶液中の酸基に対する中和率）は、通気ベルト型連続乾燥機への含水ゲルの移送性や均一な乾燥等に伴う物性向上の観点から、60モル%を超えることが好ましく、61～100モル%がより好ましく、65～90モル%が更に好ましく、65～75モル%が特に好ましい。上記中和率が60モル%以下の場合、ゲル移送工程で使用されるトラバース・コンベアでの付着問題や、乾燥工程で使用される通気ベルト型連続乾燥機でのゲル層厚みの制御困難による、乾燥効率の低下問題を招来する虞がある。更に、中和率が低いと吸水倍率や吸水速度の低下や、粉碎工程、分級工程での粒度制御が困難となる虞もある。又、上記中和率が過度に高い場合、残存モノマーや着色の増加や、未中和のカル

ボキシル基（-COOH基）の減少によって吸水性樹脂粉末と表面架橋剤、特に脱水反応性表面架橋剤、更にはエチレンカーボネートとの反応性が低下し、生産性や通液性（SFC）や加圧下吸水倍率（AAP）の低下を招く虞があるため、好ましくない。

[0041] 上記中和は、重合前、重合中又は重合後の何れの形態・状態でも行うことができるが、生産性や物性等の観点から、重合前の单量体の酸基に対して行なうことが好ましい。又、中和における中和塩としては特に限定されないが、アルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩から選ばれる一価塩が好ましく、アルカリ金属塩がより好ましく、ナトリウム塩、リチウム塩、カリウム塩が更に好ましく、コストや取扱い性等の観点から、ナトリウム塩が特に好ましい。更に、中和における中和温度についても特に限定されないが、10～100℃が好ましく、30～90℃がより好ましい。その他の中和条件については、欧洲特許第574260号に開示された条件が、本発明に好ましく適用される。また、中和熱を利用して重合前の单量体を所定温度まで昇温してもよく、溶存酸素を所定量以下まで低減してもよい。

[0042] (重合禁止剤)

本発明で使用される单量体水溶液には、重合禁止剤が含まれている。当該重合禁止剤としては、特に限定されないが、例えば、国際公開第2008/096713号に開示されるN-オキシル化合物、マンガン化合物、置換フェノール化合物等が挙げられる。中でも置換フェノール化合物が好ましく、メトキシフェノール類が特に好ましい。当該メトキシフェノール類として、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、水酸基の1又は2以上の置換基を有するメトキシフェノール類等が挙げられるが、本発明の課題をより解決するためにも、本発明においてはp-メトキシフェノールが特に好ましい。上記重合禁止剤は、単独で使用されてもあるいは2種以上の混合物の形態で使用されてもよい。

[0043] 上記メトキシフェノール類の含有量は、アクリル酸（塩）系单量体に対して、5～200ppmが好ましく、以下順に5～160ppm、10～16

0 ppm、10～100 ppm、10～80 ppmが好ましく、10～70 ppmが最も好ましい。上記含有量が200 ppmを超える場合、得られる吸水性樹脂の色調悪化（黄ばみや黄変）や残存モノマーの増加を招く虞がある。又、当該含有量が5 ppm未満の場合、即ち、アクリル酸（塩）系単量体の蒸留等による精製でp-メトキシフェノールを除去した場合、意図的な重合を開始させる前に想定外の重合を引き起こす危険性が高くなり、更に得られる吸水性樹脂の耐候性や白色度（YI値、L ab値）等が低下する虞があるため、好ましくない。又、メトキシフェノール類の含有量を上記範囲内とすることで、吸水性樹脂の耐候性（耐光性）を向上させることができる。

[0044] (鉄分)

本発明で使用されるアクリル酸（塩）系単量体には、本発明の課題をより解決するためにも、更に鉄分を含み得る。当該鉄分は、単量体水溶液中でイオンの形態で存在するが、その含有量は、アクリル酸（塩）系単量体の総重量（固体分）に対してFe₂O₃換算で0～10 ppmが好ましく、以下順に0～5 ppm、0を超えて5 ppm以下、0.001～5 ppm、0.001～4 ppmが好ましく、0.005～3 ppmが最も好ましい。上記鉄分含有量がFe₂O₃換算で10 ppm以下の場合、得られる吸水性樹脂の着色を防ぐことができ、又、一般的には鉄分含有量が少ない方が好ましいが、ND（検出限界以下）としてもコストに見合った効果が得られなかったり、レドックス重合等で重合速度が遅くなったりする虞がある。

[0045] 上記「Fe₂O₃換算」とは、鉄を含有する化合物（例えば、Fe₂O₃やその鉄塩、水酸化鉄、鉄錯体等）中の鉄分量や鉄単独での鉄分量を、Fe₂O₃（分子量159.7）に代表される鉄化合物の量として表記することを意味し、鉄分量は分子量及び組成式から一義的に算出することができる。例えば、鉄分含有量がFe₂O₃換算で3 ppmの場合、鉄(Fe)分量は3 ppm × 55.85 × 2 / 159.7 = 約2 ppm (Fe₂O₃のFe)となる。

[0046] 尚、鉄分含有量は、国際公開第2006/109842号に開示される手法によって制御される。又、単量体水溶液中の鉄分含有量は、例えば、IC

P発光分光分析（JIS K1200-6（2000年））等で測定でき、測定装置として（株）堀場製作所製ULITIMA等が市販されている。

[0047] (内部架橋剤)

本発明において、単量体水溶液は、内部架橋剤を含む。これにより、得られる吸水性樹脂の吸水性能が向上できる。当該内部架橋剤としては特に限定されないが、例えば、N, N' -メチレンビス（メタ）アクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチルロールプロパントリ（メタ）アクリレート、グリセリントリ（メタ）アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1, 4-ブタンジオール、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ポリエチレンイミン、グリシジル（メタ）アクリレート等の熱分解骨格又は（ポリ）エチレングリコール骨格を有する内部架橋剤を挙げることができる。これらのうち、上記熱分解骨格又は（ポリ）エチレングリコール骨格を有する内部架橋剤が好ましく使用される。これらの内部架橋剤は反応性を考慮して1種又は2種以上を併用することができ、中でも2個以上の重合性不飽和基を有する化合物を使用することが好ましい。尚、内部架橋剤は、反応系に一括添加でも分割添加でもよい。

[0048] 上記内部架橋剤の使用量は、所望する吸水性樹脂の物性により適宜決定できるが、内部架橋剤を除く上記アクリル酸（塩）系単量体に対して、0.01～5モル%が好ましく、0.005～2モル%がより好ましく、0.01～1モル%が更に好ましい。上記使用量は0.001モル%未満の場合、

得られる吸水性樹脂の水可溶分が多くなり加圧下での吸水量を十分に確保できない虞がある。一方、上記使用量が5モル%を超える場合、得られる吸水性樹脂の架橋密度が高くなり吸水量が不十分となる虞がある。

[0049] (界面活性剤)

本発明において、得られる吸水性樹脂の吸水性能（特に吸水速度の向上）の観点から、界面活性剤を使用してもよい。当該界面活性剤としては特に限定されないが、例えば、国際公開第97/017397号、米国特許第6107358号等に開示された界面活性剤を例示することができ、具体的には、ノニオン性界面活性剤、アニオン性界面活性剤、カチオン性界面活性剤、両性界面活性剤等が挙げられる。これらの界面活性剤は、アクリル酸（塩）系単量体や吸水性樹脂と、反応性又は重合性を有するものであってもよい。界面活性剤の使用量は、特に制限されないが、アクリル酸（塩）系単量体に対して、好ましくは0～30重量%、より好ましくは0.001～20重量%程度である。

[0050] (キレート剤)

本発明において、単量体水溶液は、キレート剤を含んでもよい。これにより、吸水性樹脂の、色安定性（ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂を、高温高湿条件下で、長期間保存する場合の色安定性）の向上や耐尿性（ゲル劣化防止）が向上できる。当該キレート剤は、重合後の含水ゲルや乾燥後の吸水性樹脂粉末に添加することができるが、好ましくは単量体水溶液に添加してもよい。なお、特開2012-031292号公報の段落[0090]～[0096]に開示される各種のキレート剤が、本発明にも好ましく適用される。

[0051] また、キレート剤の添加量は、特に制限されないが、アクリル酸（塩）系単量体に対して、好ましくは5～5000 ppm、より好ましくは10～1000 ppm、さらに好ましくは50～1000 ppm、特に好ましくは100～1000 ppm含まれていてもよい。

[0052] (重合開始剤)

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

[0053] 上記光分解型重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン誘導体、ベンジル誘導体、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、アゾ化合物等が挙げられる。又、上記熱分解型重合開始剤としては、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；過酸化水素、t-ブチルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド等の過酸化物；2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド、2,2'-アゾビス[2-(2-イミダゾリン-2-イル)プロパン]ジヒドロクロリド等のアゾ化合物等が挙げられる。又、上記レドックス系重合開始剤としては、例えば、上記過硫酸塩や過酸化物に、L-アスコルビン酸や亜硫酸水素ナトリウム等の還元性化合物を併用した系が挙げられる。更に上記光分解型重合開始剤と熱分解型重合開始剤との併用についても、好ましく態様として挙げられる。

[0054] 上記重合開始剤の使用量は、上記アクリル酸(塩)系単量体に対して、0.0001～1モル%が好ましく、0.0005～0.5モル%がより好ましい。上記重合開始剤の使用量が1モル%を超える場合、吸水性樹脂の色調が悪化する虞がある。又、上記重合開始剤の使用量が0.0001モル%未満の場合、残存モノマーが増加する虞がある。

[0055] (重合方法)

本発明に係る吸水性樹脂の製造方法において、適用される重合方法は、噴霧重合、液滴重合、バルク重合、沈殿重合、水溶液重合又は逆相懸濁重合等を挙げることができるが、本発明の課題解決には、単量体を水溶液とする水溶液重合が好ましい。

[0056] 尚、上記水溶液重合は、分散溶媒を用いずに単量体水溶液を重合する方法であり、例えば、米国特許第4625001号、同第4873299号、同第4286082号、同第4973632号、同第4985518号、同第

5124416号、同第5250640号、同第5264495号、同第5145906号、同第5380808号、欧州特許第0811636号、同第0955086号、同第0922717号等に開示されている。

- [0057] 又、本発明で適用される水溶液重合として、好ましくはニーダー重合又はベルト重合、より好ましくは連続水溶液重合、更に好ましくは高濃度連続水溶液重合、特に好ましくは高濃度・高温開始連続水溶液重合が採用される。ここで、「高濃度」とは、単量体水溶液における単量体濃度が35重量%以上である場合を意味し、好ましくは40重量%以上、より好ましくは45重量%以上（上限は飽和濃度）である。また、「高温開始」とは、重合開始温度が40°C以上である場合を意味し、好ましくは50°C以上、より好ましくは60°C以上、更に好ましくは70°C以上（上限は単量体水溶液の沸点）である。
- [0058] 上記連続水溶液重合として、例えば、米国特許第6987171号、同第6710141号等に記載の連続ニーダー重合や、米国特許第4893999号、同第6241928号、米国特許出願公開第2005/215734号等に記載の連続ベルト重合が挙げられる。これらの水溶液重合によって、高生産性で吸水性樹脂を製造することができる。尚、本重合工程で用いられる重合装置としては、上記各種の重合が行えれば特に限定されないが、例えば、連続ベルト重合であれば好ましくは連続ベルト式反応装置が用いられ、連続ニーダー重合であれば好ましくは連続混練機が用いられる。
- [0059] 本発明における重合工程は、常圧、減圧、加圧の何れでも行うことができるが、好ましくは常圧（又はその近傍、通常、大気圧±10mmHg）で行われる。又、重合を促進し物性を向上させるため、重合時に必要に応じて溶存酸素の脱気工程（例えば、不活性ガスでの置換工程）を設けてもよい。又、重合開始時の温度は、使用する重合開始剤の種類にもよるが、15～130°Cが好ましく、20～120°Cがより好ましい。
- [0060] 本発明の製造方法は巨大スケールの製造において好適に制御できる。この観点から、本発明では、1ラインあたり吸水性樹脂の生産量は1 [t/h]

] 以上が好ましく、1.5 [t/h r] 以上がより好ましく、2 [t/h r]] 以上が更に好ましく、3 [t/h r] 以上が特に好ましい。上記生産量の上限については、特に限定されず、例えば、10 [t/h r] 等、適宜決定することができる。尚、1ラインとは、上記吸水性樹脂の一連の製造工程を指し、工程が分岐する場合には表面架橋工程（1装置）での処理量で規定する。

[0061] 又、重合機から排出される含水ゲルは、次工程（ゲル粉碎工程、乾燥工程）とは別に、必要により、熟成等を目的として貯蔵してもよい。

[0062] (2-2) ゲル粉碎工程

本工程は、上述した重合中又は重合後（又は重合後の貯蔵後）の含水ゲルを細分化して、粒子状含水ゲルを得る工程である。尚、下記（2-5）粉碎工程、分級工程での「粉碎」と区別して、本工程での操作を「ゲル粉碎」という。

[0063] 本発明では、トラバース・コンベアを用いて乾燥工程に供給される、重合後の含水ゲルは、重合時または重合後に粒子状にゲル粉碎されており、粒子状含水ゲル状架橋重合体（以下、単に「粒子状含水ゲル」とも称する）が得られる。ここで、好ましくは粒子状含水ゲルの重量平均粒子径（D₅₀）を0.1～5 mmにゲル粉碎されてなる。本発明において、上記重合方法として、逆相懸濁重合、噴霧重合、液滴重合等、ゲル粉碎を行わず直接粒子状含水ゲルを得る方法があるが、これらの重合方法では後述の通気ベルト型連続乾燥機からの粒子状含水ゲルのこぼれや吸水速度の低下等が見られるため、本発明ではゲル粉碎が行われる。当該ゲル粉碎によって、不定形ゲルや凝集ゲルが得られるため、通気ベルト型連続乾燥機からのゲルこぼれを低減することができ、ゲル粉碎による表面積アップ（同一粒子径での比較）によって吸水速度も向上する。

[0064] 本発明において、粒子状含水ゲルを下記の粒度に制御できれば、ゲル粉碎の方法については特に限定されないが、例えば、重合工程がニーダー重合の場合は重合時に含水ゲルがゲル粉碎されることが好ましく、重合工程がベル

ト重合の場合は重合後に含水ゲルがゲル粉碎されることが好ましい。尚、重合工程がニーダー重合の場合であっても、別途、重合後にゲル粉碎を行ってもよい。

- [0065] 本発明で使用されるゲル粉碎機は、特に限定されないが、バッチ式又は連続式の双腕型ニーダー等、複数の回転攪拌翼を備えたゲル粉碎機や、ミートチョッパー等の1軸押出機、2軸押出機等が挙げられる。中でも、先端に多孔板を有するスクリュー型押出機が好ましく、例えば、特開2000-063527号公報に開示されたスクリュー型押出機や、国際公開第2009/132958号に開示される粉碎方法が挙げられる。
- [0066] 中でも本発明では、生産効率や搬送性の観点から、ニーダー重合時でのゲル粉碎、または重合後の多孔板を有するスクリュー型押出機（例えば、ミートチョッパー）によるゲル粉碎によって、粒子状含水ゲルを得ることが好ましい。
- [0067] また、ゲル粉碎時に、水や吸水性樹脂粉末、その他の添加剤（キレート剤、還元剤、酸化防止剤等）を適宜添加してもよく、その添加量は、含水ゲルの重量に対して、好ましくは0.1～100重量%である。
- [0068] 本発明のゲル粉碎工程において、ゲル粉碎前の含水ゲルの温度（ゲル温度）は、粒度制御や物性の観点から、60～120℃が好ましく、65～110℃がより好ましい。上記ゲル温度が60℃未満の場合、含水ゲルの特性上、硬度が増し、ゲル粉碎時に粒子形状や粒度分布の制御が困難となる可能性がある。又、上記ゲル温度が120℃を超える場合、含水ゲルの軟度が増し、粒子形状や粒度分布の制御が困難となる可能性がある。尚、ゲル温度は、重合時の温度や重合後の加熱、保温又は冷却等で制御することができる。
- [0069] 本発明におけるゲル粉碎により得られる粒子状含水ゲルの重量平均粒子径(D50)（篩分級で規定）は、0.1～5mmが好ましく、0.3～3mmがより好ましく、0.5～2mmが特に好ましい。また、粒子径が5mm以上の粗大粒子状含水ゲルの割合は、粒子状含水ゲル全体の10重量%以下が好ましく、5重量%以下がより好ましく、1重量%以下が更に好ましい。

粒子状含水ゲルの粒度が上記範囲を外れる場合、トラバース・コンベアへのゲル付着や乾燥工程での乾燥効率の低下等によって、生産性の低下や吸水性樹脂の粒度制御が困難となる虞があるため、好ましくない。

[0070] 本発明において、粒子状含水ゲルを上記粒度に制御する方法の一例として、WO／2011／126079号パンフレット〔国際出願PCT／JP2011／058829号（出願日；2011年4月7日）〕に記載されたゲル粉碎、特に「ゲル粉碎エネルギー（GGE）」を18～60 [J/g] とするゲル粉碎及び／又は「含水ゲルの水可溶分の重量平均分子量」を10,000～500,000 [Da] 増加させるゲル粉碎が好ましく適用される。

[0071] 上記「ゲル粉碎エネルギー（GGE）」及び／又は「含水ゲルの水可溶分の重量平均分子量」の調整は、例えば、先端に多孔板を有するスクリュー押出機を使用し、ゲル粉碎前の含水ゲルの温度を60～120°C、CRC（無加圧下吸水倍率）を10～32 [g/g] とする等、上記国際出願及びその優先権出願（外国出願を含む）に記載された方法を適用することができる。その他、ミートショッパーや1軸又は2軸の押出機を用いる場合、スクリュー回転数、L/D比、ダイス口径、潤滑剤の添加等によって、粒子状含水ゲルの粒度を制御することが可能である。

[0072] (粒子状含水ゲル状架橋重合体(粒子状含水ゲル))

本発明において、ゲル粉碎された粒子状含水ゲルは必要により貯蔵され、トラバース・コンベア（ゲル移送工程）を用いて通気ベルト型連続乾燥機（乾燥工程）に供給されるが、乾燥工程に供給される前の粒子状含水ゲルの温度として、50°C以上が好ましく、50～120°Cがより好ましく、50～100°Cが更に好ましく、60～100°Cが特に好ましい。尚、当該粒子状含水ゲルの温度は以下の方法により制御することができる。なお、ゲル粉碎後の粒子状含水ゲルを貯蔵する場合、重合を促進させるために上記温度範囲に加熱または保温することが好ましく、更に減圧下または不活性ガス気流下で貯蔵することが好ましい。また、当該貯蔵はホッパー等を用いて適宜行わ

れるが、その貯蔵時間としては0.5分～3時間程度で適宜選択されるが、貯蔵を行わずに重合機やゲル粉碎機とトラバース・コンベア（ゲル移送工程）、乾燥工程とを連結してもよい。

- [0073] 方法1；上記ゲル粉碎工程において、粒子状含水ゲルの温度が上記範囲となるようにゲル粉碎機を予め加熱しておき、ゲル粉碎後20分以内、好ましくは10分以内、より好ましくは5分以内に、トラバース・コンベアに積載する方法。
- [0074] 方法2；重合工程での反応熱を放熱させないように、重合機、ゲル粉碎機、ゲル粉碎後の貯蔵槽（ゲル貯蔵槽）、トラバース・コンベアの何れか1つ以上を加熱又は保温する方法。

[0075] 又、上記粒子状含水ゲルの中和率は、上記（2-1）に記載の範囲内、即ち、通気ベルト型連続乾燥機へのゲルの移送性及び均一な乾燥等に伴う物性向上の観点から、60モル%を超えることが好ましく、61～100モル%が好ましく、65～90モル%がより好ましく、65～75モル%が更に好ましい。前述したように、当該中和率が上記範囲を外れると、ゲル移送性、吸水倍率、吸水速度、残存モノマー、着色、表面架橋後の物性や反応性等の性能低下を招く虞があり、好ましくない。上記中和率の制御方法は特に限定されないが、例えば、単量体水溶液を上記範囲に調整した後に重合する方法や、重合後の含水ゲルに対して調整する方法等がある。好ましい制御方法の一例として、米国特許第5210298号、国際公開第00/22017号等に記載された方法が挙げられる。尚、粒子状含水ゲルの中和率は、ポリマ一側鎖の酸基の中和率として定義され、中和率の測定は、国際公開第2008/96713号に記載された方法に準じて行われる。

[0076] (粒子状含水ゲル状架橋重合体(粒子状含水ゲル)の水可溶分及び吸水倍率)

含水ゲルの移送性向上及び乾燥後の物性向上の観点から、粒子状含水ゲルの水可溶分（以下、「ゲルE × t」と称することもある）は10重量%以下であり、以下順に7重量%以下、6重量%以下、5重量%以下、3重量%以

下が好ましく、特に2重量%以下が好ましい。上記含水ゲルの水可溶分が10重量%を超える場合、含水ゲルの粘着性が増大し、移送性の低下等を招くため好ましくない。尚、含水ゲルの水可溶分は、重合時の架橋剂量等で適宜調整することができる。

- [0077] 更に本発明においては、含水ゲルの水可溶分を重合工程では低減させ、乾燥工程以降で増加させることが好ましい。つまり、当該含水ゲルをゲル粉碎して得られる粒子状含水ゲルの水可溶分が10重量%以下、10重量%未満、更には7重量%以下であり、乾燥工程以降で水可溶分を増加させてなることが好ましい。
- [0078] 尚、吸水倍率（CRCやFSC）と水可溶分（E × t）は正の相関を示すため、水可溶分が低下すると吸水倍率も低下する。従って、市販の吸水性樹脂では吸水倍率とのバランスから10～30数重量%の水可溶分を有する。
- [0079] 即ち、重合工程において、含水ゲルの水可溶分を低減させることで含水ゲルの粘着性を低減し、更に乾燥工程以降において、粒子状含水ゲルの水可溶分を増加させることで吸水倍率を向上させることが好ましい。
- [0080] 尚、乾燥工程以降に吸水倍率を向上させる手法としては、特に限定されないが、例えば、熱分解する内部架橋剤の使用やポリマー主鎖切断剤（例えば、酸化剤）の使用等が挙げられる。中でも、熱分解骨格又は（ポリ）アルキレングリコール骨格を有する内部架橋剤の使用が好ましい。当該熱分解骨格を有する内部架橋剤としては、米国特許第5389722号に開示されるダイマーアクリレートやポリビニルアゾ化合物等、国際公開第2006/062609号に開示される3-メチル-1,3-ブタンジオールジアクリレート等の非対称ポリビニル架橋剤等が挙げられる。又、（ポリ）アルキレングリコール骨格、更には（ポリ）エチレングリコール骨格を有する内部架橋剤としては、（ポリ）エチレングリコール系多官能アクリレートや（ポリ）エチレングリコール系多官能ポリグリシジル化合物等が挙げられる。中でも、多官能の（ポリ）エチレングリコール化合物が好ましく、多官能ポリエチレングリコール化合物がより好ましく、多官能ポリエチレングリコール（メ

タ) アクリレートが更に好ましく、多官能ポリエチレングリコールアクリレートが特に好ましい。ここで、(ポリ)エチレングリコールのEOユニットの平均n数は1以上が好ましく、4～200がより好ましく、8～100が更に好ましく、8～25が特に好ましい。当該平均n数が小さい場合、又、非アクリレートでは加熱による吸水倍率の上昇が小さく、又、平均n数が過度に高い場合、コスト的に不利である。

- [0081] 又、含水ゲルの水可溶分の増加幅(乾燥後の水可溶分－含水ゲルの水可溶分)は0.1重量%を超えること(上限は20重量%以下)が好ましく、1～10重量%がより好ましく、1～15重量%がさらにより好ましく、2～10重量%が更に好ましく、3～8重量%が特に好ましい。当該水可溶分の増加幅が小さいと、得られた吸水性樹脂の吸水倍率が低くなる虞がある。又、水可溶分の増加幅が大きすぎると、得られた吸水性樹脂のゲル強度や耐久性(耐尿性、耐光性)が低くなる虞がある。
- [0082] 本発明においては、粒子状含水ゲルの吸水倍率(以下、「ゲルCRC」と称する)は、特に制限されないが、30[g/g]未満が好ましく、水可溶分増加後のゲルCRCは後述の範囲、特に表面架橋前において30～50[g/g]が好ましく、32～45[g/g]がより好ましい。
- [0083] また、本発明においては、粒子状含水ゲルの含水率は、特に制限されないが、20～80重量%であることが好ましく、20～75重量%であることがより好ましく、30～70重量%であることが特に好ましい。
- [0084] 即ち、第1の方法に対して、トラバース・コンベアのベルト温度を40～120℃に制御しなくともよい方法として、本発明のポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂の製造方法(第2の方法)は、重合禁止剤とアクリル酸(塩)と内部架橋剤とを含む单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、上記重合と同時又は重合後に含水ゲル状架橋重合体をゲル粉碎し、粒子状含水ゲル状架橋重合体を得るゲル粉碎工程、粒子状含水ゲル状架橋重合体をトラバース・コンベアで通気ベルト型連続乾燥機に供給し、かつ、粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程を含む、ポリアクリル酸

(塩) 系吸水性樹脂の製造方法であって、上記粒子状含水ゲル状架橋重合体の水可溶分が 10 重量%以下であり、乾燥工程以降で水可溶分を増加させてなる、ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂の製造方法を提供する。

[0085] 水可溶分の増加方法として、上述したように、上記内部架橋剤を使用しその後の乾燥工程以降で後述の範囲内で加熱する。水可溶分の増加方法は、特に限定されない。好ましくは、水可溶分の増加が下記乾燥工程での加熱によって行われる。更に、水可溶分の増加が、乾燥工程に加えて、表面架橋工程でも加熱することで達成されてもよいが、その他、UV や酸化剤等で吸水性樹脂の主鎖を切断するといった方法等も挙げられる。従って、かかる第 2 の製造方法においても、ベルト表面温度を 40 ~ 120 °C とすることが好ましく、即ち、第 1 の製造方法が適用される。

[0086] (2 - 3) ゲル移送工程

本工程は、上記ゲル粉碎工程（ゲル粉碎後の任意の貯蔵工程を含む）で得られた粒子状含水ゲル状架橋重合体（粒子状含水ゲル）を、次工程の乾燥工程で用いる通気ベルト型連続乾燥機に供給するために、粒子状含水ゲルを移送する工程である。

[0087] (覆い(カバー))

本発明において、トラバース・コンベアのベルト温度を所定範囲内に制御するが、かような温度制御や異物混入の防止、作業環境の改善、吸水性樹脂の着色や物性等の観点から、トラバース・コンベア本体が実質的に覆われた状態で乾燥機（好ましくは通気ベルト型連続乾燥機）と連結されてなることが好ましい。すなわち、本発明は、トラバース・コンベアおよび通気ベルト型連続乾燥機を有する吸水性樹脂の製造装置であって、前記トラバース・コンベアの本体は、実質的に覆われた状態で、通気ベルト型連続乾燥機と連結されている、吸水性樹脂の製造装置をも提供する。また、トラバース・コンベア本体の粒子状含水ゲルの投入口（入口側）が重合機やゲル粉碎機と配管等で連結され、更に、覆い(カバー)で覆われて非開放系（含水ゲルにとってクローズド・システム）であることが好ましい。より好ましくは、吸水性

樹脂の重合機またはゲル粉碎機が、貯蔵槽を介して、トラバース・コンベア本体と非開放系で連結されてなる。

- [0088] 又、トラバース・コンベア本体が30°C以上の雰囲気下にあることがより好ましい。当該雰囲気温度は好ましくは30～120°C、より好ましくは30～90°Cであり、更に好ましくは35～88°Cであり、特に好ましくは40～85°Cである。なお、雰囲気露点は20～100°Cが好ましく、30～80°Cがより好ましく、40～70°Cが更に好ましい。このため、必要であれば、トラバース・コンベア本体の雰囲気温度を上記範囲に調節するためには、トラバース・コンベアのベルト接触面または上部空間を加熱または保温する手段がさらに設けられる。
- [0089] 更に、トラバース・コンベア周辺の雰囲気圧力は、特に限定されず、加圧でも、常圧でも、または減圧でもよい。また、不活性ガス雰囲気下でもよいが、コストや運転容易性の観点から、実質常圧（大気圧±10mmHg）が好ましく、また、空気雰囲気下が好ましい。
- [0090] ここで、上記特許文献7のFig. 2及びFig. 3や、非特許文献1のFig. 3. 6には通気ベルト型連続乾燥機に連結されたトラバース・コンベアが開示されているが、これらの図面に示されたトラバース・コンベア本体には覆いもなくオープン（開放系）で使用されている。この様な状態では外気の影響を受け、ベルト温度の制御が困難となる虞があり好ましくない。
- [0091] 尚、「トラバース・コンベア本体が実質的に覆われた状態」とは、トラバース・コンベア本体が屋内にあることは別に、屋内又は屋外、特に屋内においてトラバース・コンベアが箱内、小部屋内又は覆い（カバー）内に収納されている状態を指す。当該収納体積はトラバース・コンベアの四方で規定される体積の1～100倍が好ましく、1.5～10倍の箱内、小部屋内又は覆い（カバー）内に収納すればよい。ただし、トラバース・コンベア本体が通気ベルト型連続乾燥機の一部とともに箱内、小部屋内又は覆い（カバー）内に収納されている場合、当該収納体積は、トラバース・コンベアの四方で規定される体積の10～10000倍が好ましく、200～5000倍の

箱内、小部屋内又は覆い（カバー）内に収納すればよい。

[0092] なお、「トラバース・コンベア本体が実質的に覆われた状態」の典型的な例として、図3や図4に示される状態などが挙げられるが、この形態に限定されるものではない。すなはち、例えば、図3に示されるように、トラバース・コンベアおよび乾燥機の一部が覆い（カバー）20で、ならびにミートチョッパー出口が覆い（カバー）21で覆われる形態がある。また、図4に示されるより好ましい形態として、トラバース・コンベアが覆い（カバー）22で、乾燥機の一部が覆い（カバー）23で、覆われ、かつトラバース・コンベア本体と通気ベルト型連続乾燥機（熱風乾燥機）とが連結され、更に、トラバース・コンベア本体の粒子状含水ゲルの投入口（入口側）と重合機やゲル粉碎機の排出口（出口側）とが非開放系で連結される。このように、非開放系でトラバース・コンベアと通気ベルト型連続乾燥機とゲル粉碎機が連結されることが好ましい。

[0093] （ベルト速度及び乾燥機ベルトとの速度比）

本発明のトラバース・コンベアのベルト速度は、特に制限されないが、0.1～10.0 [m/s] が好ましく、0.1～5.0 [m/s] がより好ましく、0.1～2.0 [m/s] が更に好ましく、0.1～1.5 [m/s] が特に好ましく、0.1～1.0 [m/s] が最も好ましい。上記ベルト速度が10.0 [m/s] を超える場合、粒子状含水ゲルの飛散による乾燥効率の低下を招く虞があり、又、上記ベルト速度が0.1 [m/s] 未満の場合、乾燥工程において、粒子状含水ゲルの熱劣化や吸水性樹脂の性能低下を招く虞があるため、好ましくない。

[0094] 又、ゲル移送工程の次工程である乾燥工程への安定的な供給の観点から、乾燥機にベルトコンベアを使用する場合、特に通気ベルト型連続乾燥機（別称；通気バンド乾燥機）を使用する場合、トラバース・コンベアのベルト速度は、乾燥機のベルト速度より高速度が好ましく、具体的には1.01～500倍が好ましく、1.1～200倍がより好ましく、3～100倍が更に好ましく、5～50倍が特に好ましい。当該ベルト速度比が1.01倍未満

ではゲル移送が均一に行われず、一方、500倍を超える場合、粒子状含水ゲルのベルトコンベアからの剥離が不十分となる可能性がある。

[0095] また、トラバース・コンベアから通気ベルト型連続乾燥機に粒子状含水ゲルを散布する場合、当該乾燥機のベルト末端部分（ベルト全体の長さに対して末端1/5以下の部分、更には末端1/10以下の部分）に粒子状含水ゲルを散布すればよい。この場合、散布される部分に熱風を通気してもよく、好ましくはダウンフロー（上部から下部への通気）、更に好ましくは無通気状態で散布することで、より均一に粒子状含水ゲルと散布することができる。

[0096] （ベルト傾斜角）

本発明のトラバース・コンベアのベルト傾斜角は、特に制限されないが、水平方向を0°として、±10°未満が好ましく、±5°未満がより好ましく、±1°未満が更に好ましい。尚、ベルト傾斜角の下限値としては0°（実質水平）である。トラバース・コンベアのベルト傾斜角を上記範囲内とすることで、生産性及び乾燥効率が高くなる。

[0097] （最大トラバース角）

本発明のトラバース・コンベアにおける最大トラバース角は、トラバース・コンベアの有効長と乾燥機（好ましくは、通気ベルト型連続乾燥機）ベルトの有効幅によって決定されるが、制御容易性の観点から、10～60°が好ましく、15～45°がより好ましい。当該最大トラバース角が10°未満の場合、乾燥ベルトの両端付近に粒子状含水ゲルを散布するには、トラバース・コンベアが長くなる場合があり好ましくない。一方、最大トラバース角が60°を超える場合、乾燥ベルトの両端に散布されるゲル層の高さが高くなる場合があり好ましくない。なお、最大トラバース角が10°とは、乾燥機ベルトの進行方向に対するトラバース・コンベアの向きが-10～+10°の範囲内で周回運動することをいう。

[0098] （ベルト幅、ベルト厚み及び形状等）

本発明のトラバース・コンベアのベルト幅は、重合機の性能（生産能力）

に依存するが、含水ゲルの生産量、ベルトの蛇行防止、吸水性樹脂の性能等の観点から、0.1～1mが好ましく、0.1～0.8mがより好ましく、0.1～0.7mがさらにより好ましく、0.1～0.5mが特に好ましい。また、ベルト厚みとしては、上述した観点から、好ましくは0.1～1.0mm、より好ましくは0.5～5mmの範囲内で適宜設計することができる。また、ベルト表面には、必要に応じて、突起やパターン（例えば、十字や菱型等）も有してもよく、更に形状として平面ベルトでもよく、湾曲したトラフ（特に断面の両端が上向きに湾曲）を有してもよく、両端に堰を有してもよいが、好ましくは平面ベルトが使用される。なお、ベルト表面の色については、特に限定されず、白色、青色、黒色等、適宜選択できる。

[0099] (ベルト材質)

本発明のトラバース・コンベアのベルト材質（表面材質）は、特に制限されないが、水に対する接触角が60°以上であり、かつ、熱変形温度が20°C以上であることが好ましく、上記性質を有していれば、当該ベルトは単体であっても複合体であってもよい。例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリイソブチレン、ハロゲン化ポリオレフィン、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリアセタール、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂、天然又は合成ゴム等の樹脂等から選ばれる1種であればよい。中でも、トラバース・コンベアのベルト表面材質が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリアセタール、フッ素樹脂、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂及びシリコン樹脂が好ましく、シリコン樹脂やハロゲン化ポリオレフィン樹脂がより好ましく、シリコン樹脂やフッ素化ポリオレフィン等のフッ素化樹脂が特に好ましい。

[0100] また、トラバース・コンベアのベルトは上記材質で構成されてもよいが、アラミド帆布、ポリエステル帆布、ポリエステルシート等の芯材に一層または多層に複合化されてもよく、ポリエステルシートにポリ塩化ビニルをコーティングしたベルト等、上記に挙げられた樹脂で樹脂コーティングされてい

ることが好ましい。これらの樹脂等でコーティングされたステンレス鋼製ベルト、ガラスクロスや樹脂纖維クロスに上記樹脂を含浸させた複合ベルト等がより好ましく用いられる。

[0101] (ベルト表面粗さ)

本発明のトラバース・コンベアのベルト表面粗さ (R_z) (JIS B 0601-2001) は、特に制限されないが、800 nm以下が好ましく、以下順に、500 nm以下、300 nm以下、200 nm以下、185 nm以下が好ましく、170 nm以下が最も好ましい。尚、表面粗さ (R_z) の下限値は特に限定されないが、10 nm以上、更には20 nm以上である。又、ベルト表面粗さ (R_a) (JIS B 0601-2001) は250 nm以下が好ましく、200 nm以下がより好ましい。これらの表面粗さは、触針式表面粗さ測定器を用いてJIS B 0651-2001に準拠して測定することができる。表面粗さを制御する手段として、例えば、ステンレス鋼をバフ研磨、電解研磨等を利用することができる。当該トラバース・コンベアのベルトは、種々の材料から構成されるが、良好な引っ張り強度や可撓性、反復曲げ応力下での良好な疲れ強さが求められ、ステンレス鋼が好ましい。

[0102] (温度制御)

本発明において、トラバース・コンベアは、粒子状含水ゲルと同じ温度又は低い温度で制御される。粒子状含水ゲルよりも高い温度の場合、トラバース・コンベアのベルトへのゲル付着が増加する場合がある。

[0103] 当該トラバース・コンベアのベルト温度（表面温度）は、特に制限されないが、40～120°Cであり、50～120°Cが好ましく、50～100°Cがより好ましく、60～100°Cが更に好ましく、60～95°Cが特に好ましい。更に、トラバース・コンベアのベルト温度と当該ベルト上の粒子状含水ゲルとの温度差は0～30°Cが好ましく、0～10°Cがより好ましく、0～5°Cが更に好ましい。上記ベルト温度が40°C未満の場合、粒子状含水ゲルがベルト等、トラバース・コンベアに付着するため、好ましくない。又、

ベルト温度が120°Cを超える場合、粒子状含水ゲルが部分的に乾燥し乾燥重合体に付着が生じたり、乾燥工程で問題を生じたりする。更に120°Cを超える加熱は、設備や運転、コストの観点から不利である。尚、トラバース・コンベアのベルト温度は粒子状含水ゲルの供給位置の直前で測定される。使用される温度計は、ベルトの表面温度が測定できればよく、特に限定されないが、市販の接触式又は非接触式温度計が用いられる。

- [0104] 上記特許文献2には、吸水性樹脂の重合時における含水ゲルの付着防止として、重合機内面を冷却（特に30°C以下）する技術が開示（請求項1、14、15及び実施例1～6）されているが、本発明ではゲル移送工程におけるトラバース・コンベアのベルト温度を40～120°Cに加熱又は保持することで、重合後のゲル移送性を向上させた。
- [0105] 又、ゲル移送工程におけるより好ましい温度制御としては、上記ベルト温度及び粒子状含水ゲルとベルトとの温度差を上記範囲に制御した上で、粒子状含水ゲルの温度を好ましくは50°C以上、より好ましくは50～120°C、更に好ましくは60～100°C、特に好ましくは60～95°Cに制御する。ゲル移送工程において、上記範囲に温度制御を行うことで、トラバース・コンベアへの粒子状含水ゲルの付着等が防止できる。尚、トラバース・コンベアのベルト温度を上記温度範囲とする方法としては、装置を直接加熱する方法（例えば、ゲル剥離後のベルト裏面から、熱風、赤外線、ジャケット、温水等で加熱）や重合後の含水ゲルの伝熱、又は、トラバース・コンベアを上記覆いをする方法、特に雰囲気温度30°C以上で覆いをする方法が挙げられる。
- [0106] なお、雰囲気温度を制御する手段としては、トラバース・コンベアに覆い（カバー）を設置した上で適宜加熱または保温すればよい。また、トラバース・コンベア上部の空間の加熱手段としては、図3に示すように、トラバース・コンベアと乾燥機（好ましくは、通気ベルト型連続乾燥機；以下、同様）と同一の覆い（カバー）で覆うことによって、乾燥機で用いられる熱風の熱の一部を利用することが挙げられる。

[0107] (粒子状含水ゲルのゲル層高)

本発明において、トラバース・コンベアのベルト上に積載される粒子状含水ゲルのゲル層高は、ベルトの進行方向の断面平均高さ（ゲル層高）として、好ましくは3～30cm、より好ましくは5～30cm、更に好ましくは5～20cm、特に好ましくは6～15cm、最も好ましくは7～12cmに制御される。ここで断面平均高さはゲル層高の最大高さ（通常は中央付近）を含んで、ゲル層断面の両端間（通常は高さ0cm）の断面高さを平均して規定できる。

[0108] 又、課題をより解決するために、トラバース・コンベア上での粒子状含水ゲルのベルト進行方向の断面平均高さは、乾燥ベルト上のゲル厚みと同等又は薄いことが好ましく、具体的には、乾燥ベルト上のゲル厚みの0.05～1.5倍が好ましく、0.1～1.0倍がより好ましく、0.5～0.9倍が更に好ましく、0.6～0.8倍が特に好ましい。尚、上記値は分数で表記してもよく、例えば、0.1～1.0倍は1/10～1/1の厚みとなる。

[0109] 当該ゲル層高の制御方法は、特に限定されないが、例えば、重合機の排出口とトラバース・コンベアとの位置関係や、トラバース・コンベアのベルト速度を上記範囲に適宜調整しながら、粒子状含水ゲルをトラバース・コンベアのベルト上に散布する方法が挙げられる。尚、特許文献10のように、散布後のゲルをローラー等で平滑化させると制御が困難となる。

[0110] (粒子状含水ゲルの面積占有率)

本発明の課題を解決するために、トラバース・コンベアのベルト上における粒子状含水ゲルの幅方向の面積占有率は、ベルト幅に対して10～96%が好ましく、10～95%がより好ましく、10～90%がさらにより好ましく、50～90%が特に好ましい。上記面積占有率が96%を超える場合、トラバース・コンベアから粒子状含水ゲルのこぼれが生じ、一方、10%未満の場合、トラバース・コンベア本体が無駄に大きくなるため、好ましくない。なお、本明細書において、「トラバース・コンベアのベルト上における

る粒子状含水ゲルの幅方向の面積占有率」は、下記方法によって測定される値を意味する。

[0111] (トラバース・コンベアのベルト上における粒子状含水ゲルの幅方向の面積占有率の測定)

トラバース・コンベアのベルト上における粒子状含水ゲルの面積占有率は、ベルト上に含水ゲルの積載が完了した地点から乾燥機に粒子状含水ゲルを投入するまでの面積を含水ゲルの占有面積として、この占有面積を含水ゲルを積載したベルトの全面積で除した割合(%)である。すなわち、当該ベルトの面積(含水ゲルを積載したベルトの全面積)を(A)、この面積に積載される含水ゲルの占有面積を(B)とした場合、式： $(B/A) \times 100\text{ (}\%$)で表される値を面積占有率という。

[0112] (粒子状含水ゲルの嵩比重)

本発明において、トラバース・コンベアのベルト上に積載される粒子状含水ゲルの嵩比重は、0.8 [g/cm³]未満が好ましく、下限値としては0.4 [g/cm³]以上である。当該嵩比重は、上記ベルト上に積載された粒子状含水ゲルの重量と、レーザー式距離計やレーザー式変位センサー、超音波式距離計等の走査による粒子状含水ゲルのゲル層高、ベルト幅から算出される体積から求められる。

[0113] (従来の粒子状含水ゲル移送方法との比較)

トラバース・コンベアを用いて粒子状含水ゲルを乾燥機に供給することについては、非特許文献1のFig. 3. 6や特許文献5のFig. 2及びFig. 3に示され、更に、特許文献1、10~12、14、15でも示されている。中でも特許文献11では、ベルト速度を0.4 [m/s]とするゲル付着防止技術を開示する。

[0114] しかし、上述した特許文献や非特許文献では、トラバース・コンベア及びベルト速度の記載はあるものの、粒子状含水ゲルの粒度制御やトラバース・コンベアのベルト温度については開示も示唆もない。更に、当該トラバース・コンベアの運転条件が、吸水性樹脂の物性に影響を及ぼすことについても

何ら開示も示唆もない。また、上記特許文献や非特許文献は、トラバース・コンベア全体が覆い（カバー）で覆われた実施形態を開示しておらず、更に、実質的に非開放系で重合機またはゲル粉碎機（入口側）や乾燥機（出口側）と連結されたトラバース・コンベアについても開示していない。かようなトラバース・コンベアを用いることで、トラバース・コンベアのベルト表面温度の制御が容易となるだけでなく、粒子状含水ゲルへの異物等の混入が低減され、かつ、作業環境にも優れる。

[0115] (大気との接触時間)

乾燥後の吸水性樹脂の着色防止や残存モノマー低減の観点から、ゲル粉碎後、乾燥機に供給されるまでの大気との接触時間は短い方が好ましい。即ち、ゲル粉碎工程から乾燥工程に供給されるまでの大気との接触時間は180秒以内が好ましく、120秒以内がより好ましく、60秒以内が更に好ましく、30秒以内が特に好ましい。又、下限についてはトラバース・コンベアの回転速度 [m/s] や長さ [m] で決定されるが、1秒以上が好ましく、5秒以上がより好ましく、7秒以上が更に好ましい。当該接触時間が長いと、乾燥後に着色が見られる虞があるため、好ましくない。

[0116] 更に、特許文献13やそのFig. 1及びFig. 2に開示されているように、粒子状含水ゲルを乾燥機に移送する前に貯蔵する方法もあるが、貯蔵によって大気との接触時間が長くなるため、好ましくない。この場合、貯蔵槽を不活性ガスでシールしたり、貯蔵槽を減圧にしたりすればよい。

[0117] (2-4) 乾燥工程

本工程は、上記ゲル粉碎工程で得られた粒子状含水ゲルを、上述したゲル移送工程を経て乾燥し、乾燥重合体を得る工程である。ここで、乾燥される粒子状含水ゲルの含水率は（粒子状含水ゲル状架橋重合体の含水率が乾燥前で）、ゲル粉碎工程で記載した範囲であり、実質的に含水率は変化しない。

[0118] 以下に、当該乾燥工程を詳細に説明するが、通気ベルト型連続乾燥機の内部が複数の室に分割される場合には、下記条件は、それぞれ同じであってもあるいは異なるものであってもよい。

[0119] 当該乾燥工程で用いられる乾燥装置としては、特に限定されず、例えば、伝熱伝導型乾燥機、輻射伝熱型乾燥機、熱風伝熱型乾燥機、誘電加熱型乾燥機等の1種又は2種以上が使用される。中でも、乾燥速度の観点から熱風伝熱型乾燥機（以下、「熱風乾燥機」という）が特に好ましい。当該熱風乾燥機として、通気ベルト（バンド）式、通気回路式、通気縦型式、平行流ベルト式、通気トンネル式、通気溝型式、流動層式、気流式、噴霧式等の熱風乾燥機が挙げられる。本発明では、得られる吸水性樹脂の物性制御の観点から、通気ベルト型熱風乾燥機が好ましく、連続式の通気ベルト型熱風乾燥機（以下、「通気ベルト型連続乾燥機」と称する）が特に好ましい。

[0120] 尚、上記通気ベルト型連続乾燥機のベルト速度、ベルト幅、材質、表面粗さ等の諸条件や乾燥方法については、国際公開第2010/025012号、同第2010/025013号、米国特許出願公開第2008/214749号等に開示された内容が好ましく適用される。具体的には、通気ベルト型連続乾燥機のベルト速度は、トラバース・コンベアのベルト速度との速度比が上記範囲となるような速度であることが好ましく、0.001～9.9 [m/s] であることがより好ましく、0.005～5.0 [m/s] であることがさらにより好ましく、0.01～1.0 [m/s] であることが特に好ましい。

[0121] (乾燥温度)

本発明の乾燥工程において、上記通気ベルト型連続乾燥機での乾燥（熱風）温度は110～230°Cが好ましく、150～230°Cがより好ましく、160°C～200°Cが更に好ましく、165～195°Cが特に好ましい。当該乾燥（熱風）温度を110～230°Cとすることで、乾燥時間の短縮が図れ、吸水性樹脂の着色を低減することができるため、好ましい。なお、上記乾燥温度は、上記範囲内で一定温度であってもよいし、乾燥状況に応じて適宜変化させてもよい。

[0122] 又、本発明の課題解決のため、上述した第2の方法、より好ましくは第1の方法においても、乾燥工程以降に加熱することで、水可溶分（E × t）を

増加させ吸水倍率（C R C）を向上させることができる。水可溶分の増加方法の一例として、好ましくは上記内部架橋剤を使用して低水可溶分、低吸水倍率の含水ゲルを合成し、その後、乾燥工程において高温、好ましくは150～230℃、より好ましくは160～200℃で下記の時間、加熱、乾燥することが好ましい。

[0123] (熱風の露点)

本発明の乾燥工程において、上記通気ベルト型連続乾燥機で用いられる熱風は、少なくとも水蒸気を含有し、かつ露点が好ましくは30～100℃、より好ましくは30～80℃であることが好ましい。熱風の露点を上記範囲に制御することで残存モノマーを低減することができ、更に、乾燥重合体の嵩比重の低下を防止することができる。尚、上記露点は、粒子状含水ゲルの含水率が少なくとも10重量%以上、好ましくは20重量%以上の時点での値とする。

[0124] 更に、本発明の乾燥工程において、残存モノマー、吸水性能及び着色等の観点から、乾燥機出口付近の露点より乾燥機入口付近の露点が高いことが好ましい。具体的には、露点が好ましくは10～50℃、より好ましくは15～40℃高い熱風を粒子状含水ゲルに接触させることができ。露点を上記範囲に制御することで、乾燥重合体の嵩比重の低下を防止することができる。

[0125] (風速及び風向)

本発明の乾燥工程において、上記通気ベルト型連続乾燥機での熱風の風速は、0.8～3.0 [m/s] が好ましく、0.8～2.5 [m/s] がより好ましく、1.0～2.0 [m/s] が更に好ましい。上記風速を上記範囲内とすることで、得られる乾燥重合体の含水率を所望する範囲に制御でき、その結果として得られる吸水性樹脂の吸水速度が向上する。なお、上記熱風の風速は、上記範囲内で一定であってもよいし、乾燥状況に応じて適宜変化させててもよい。

[0126] 又、熱風の風向は、通気ベルト面に対して垂直方向とすることが好ましく

、上向き及び下向きの熱風を併用することがより好ましい。特に、乾燥機の前半が上向き（U p – F l o w）、後半が下向き（D o w n – F l o w）とすることで、より均一な乾燥が行える。

[0127] （乾燥時間）

本発明の乾燥工程において、上記通気ベルト型連続乾燥機での乾燥時間は、粒子状含水ゲルの表面積及び乾燥機の仕様等に依存し、所望する含水率となるように適宜設定すればよいが、好ましくは10～120分間、より好ましくは20～60分間である。

[0128] 又、本発明の課題解決のため、上述した第2の方法、より好ましくは第1の方法においても、乾燥工程において粒子状含水ゲルを好ましくは150～230°C、より好ましくは160～200°Cで上記の時間、加熱を行い、水可溶分と吸水倍率を向上させることが好ましい。更に上記温度の熱風を使用することが好ましい。なお、本乾燥工程後、乾燥重合体に、所定温度（好ましくは、40～80°C）の温風をあてて、乾燥重合体を冷却してもよい。

[0129] （粒子状含水ゲルの嵩比重）

上記ゲル粉碎工程で得られた粒子状含水ゲルの嵩比重は、その後のゲル移送工程で若干変化し、当該乾燥工程で通気ベルトに積載される未乾燥状態の粒子状含水ゲルの嵩比重は、好ましくは0.7 [g/cm³] 未満、より好ましくは0.6 [g/cm³] 未満、更に好ましくは0.55 [g/cm³] 未満であり、下限値として好ましくは0.35 [g/cm³] 以上である。

[0130] 乾燥工程における粒子状含水ゲルの嵩比重の制御方法としては、粒子状含水ゲルを所定の高さから供給し通気ベルトに積載させる方法が挙げられる。この場合、嵩比重は、通気ベルト上に積載された粒子状含水ゲルの重量と、レーザー式距離計やレーザー式変位センサーの走査による粒子状含水ゲルの積載物の体積から、算出される。

[0131] （2－5）粉碎工程、分級工程

本工程は、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体（含水ゲル等の乾燥物）を必要により粉碎（粉碎工程）し、更に分級（分級工程）によって粒度を制御

し、吸水性樹脂粉末を得る工程である。

- [0132] 又、本発明の製造方法で得られる吸水性樹脂の物性での差異をより発揮するため、乾燥工程以降に、粉碎工程、分級工程及び表面架橋工程の一つ以上の工程、特に全ての工程を含むことが好ましい。
- [0133] 上記粉碎は、乾燥工程で得られた乾燥重合体を粉碎することができれば、その方法について特に限定されないが、例えば、ロールミル、ハンマーミル、ロールグラニュレーター、ジョーククラッシャー、ジャイレクトリークラッシャー、コーンクラッシャー、ロールクラッシャー、カッターミル等、従来から知られている粉碎機を使用することができる。これらの中でも、粒度制御の観点から、ロールミル又はロールグラニュレーターを多段で使用することが特に好ましい。
- [0134] 又、上記分級は、例えば、米国特許第6164455号、国際公開第2006/074816号、同第2008/037672号、同第2008/037673号、同第2008/037675号、米国特許出願公開第2010/032694号等に開示された篩分級や風力分級等が適用される。当該分級によって、目的粒度外の粒子が除去され、これらは必要により再粉碎又は微粉回収される。
- [0135] 上記吸水性樹脂粉末（表面架橋前）の粒度として、その重量平均粒子径（D₅₀）は、200～600μmが好ましく、200～550μmがより好ましく、250～500μmが更に好ましく、350～450μmが特に好ましい。又、粒子径が150μm未満の微粒子は少ない程よく、その割合は通常0～5重量%、好ましくは0～3重量%、より好ましくは0～1重量%である。又、粒子径が850μm以上の粗大粒子も少ない程よく、その割合は通常0～5重量%、好ましくは0～3重量%、より好ましくは0～1重量%である。更に、粒子径が150μm以上850μm未満の粒子の割合は、95重量%以上が好ましく、98重量%以上がより好ましい（上限が100重量%）。又、粒度分布の対数標準偏差（σ_d）は、0.25～0.45が好ましく、0.30～0.40がより好ましい。上記粒度は、国際公開第2

004／069915号やERT420.2-02に開示されている測定方法に準じて、標準篩（JIS Z8801-1（2000））を用いて測定されるが、特定粒度（重量平均粒子径（D50）や粒度分布等）への制御は分級工程に限らず、粉碎工程、造粒工程、微粉回収工程等で適宜調整することもできる。尚、上記粒度は、表面架橋後の吸水性樹脂、更には最終製品にも好ましく適用される。

[0136] 又、本発明で得られる吸水性樹脂の物性の観点から、上記分級工程は、表面架橋工程の前又は後に行われることが好ましく、篩分級することが特に好ましい。表面架橋工程前の分級（通常、第1分級工程）は、最終製品の粒度を所望する範囲内に制御できるため好ましく、又、表面架橋工程後の分級（通常、第2分級工程）は、表面架橋剤の混合時や加熱処理時に発生する粗大な凝集粒子や物理的、機械的破壊により発生する微細な粒子の除去によって、優れた性能を有する吸水性樹脂が製造できるため好ましい。

[0137] (2-6) 表面架橋工程

本工程は、上記粉碎工程、分級工程で得られた吸水性樹脂粉末を表面架橋し、得られる吸水性樹脂の通液性（SFC）や加圧下吸水倍率（AAP）を向上させる工程である。上記「表面架橋」とは、吸水性樹脂粉末の表面又は表面近傍を架橋することをいい、又、「表面又は表面近傍」とは、通常、厚さが数十 μm 以下の表層部分又は全体の厚さの1/10以下の表層部分を意味するが、これらの厚さは目的に応じて適宜決定される。

[0138] 当該表面架橋の方法としては、特に限定されないが、例えば、表面架橋剤を用いて吸水性樹脂粉末の表面を架橋する方法（日本国特許第2530668号公報）、吸水性樹脂粉末の表面に架橋性单量体を添加して表面架橋重合する方法や、ラジカル重合開始剤を使用するラジカル表面架橋する方法等が挙げられる。特に高温加熱する表面架橋が好ましく適用される。

[0139] (表面架橋剤)

本発明で使用される共有結合性表面架橋剤としては、特に限定されず、種々の有機又は無機の表面架橋剤を例示することができるが、中でも有機表面

架橋剤が好ましい。当該有機表面架橋剤としては、例えば、モノ、ジ、トリ又はテトラープロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、グリセリン、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；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；多価アミン化合物又はそのハロエポキシ化合物との縮合物、オキサゾリン化合物；（モノ、ジ又はポリ）オキサゾリジノン化合物；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。中でも高温での反応が必要な、多価アルコール化合物、アルキレンカーボネート化合物、オキサゾリジノン化合物からなる脱水エステル化反応性表面架橋剤が特に好ましい。これらの有機表面架橋剤は、1種又は2種以上を併用してもよい。更に、複数の多価アルコール化合物、または多価アルコールと他の脱水反応性表面架橋剤の併用が好ましく、特に1：9～9：1、更には2：8～8：2の重量比で併用されることにより、より高物性の吸水性樹脂が得られる。

[0140] なお、PCT/JP2012/052043号や、PCT/JP2012/052044号（2012年1月30日出願）に記載された表面架橋剤についても、本発明では好ましく適用される。

[0141] 又、上記有機表面架橋剤（共有結合性表面架橋剤）に加えて、上記PCT出願に記載されている多価金属塩やポリアミンポリマー等のイオン結合性表面架橋剤を使用して通液性等を向上させてもよい。使用される多価金属塩としては、2価以上、好ましくは3価或いは4価の多価金属の塩（有機塩又は無機塩）又は水酸化物を例示することができる。上記多価金属としてはアルミニウム、ジルコニウム等が挙げられ、多価金属の塩としては乳酸アルミニウム、硫酸アルミニウム等が挙げられる。尚、多価金属による表面架橋については、国際公開第2007/121037号、同第2008/09843号、同第2008/09842号、米国特許第7157141号、同第6605673号、同第6620889号、米国特許出願公開第2005/02

88182号、同第2005/0070671号、同第2007/0106013号、同第2006/0073969号等に開示されている。

- [0142] 又、使用されるポリアミンポリマーとして、重量平均分子量が5000～100万程度のポリアミンポリマーが挙げられる。尚、ポリアミンポリマーによる表面架橋については、国際公開第2006/082188号、同第2006/082189号、同第2006/082197号、同第2006/111402号、同第2006/111403号、同第2006/111404号、米国特許第7098284号等に開示されている。
- [0143] 本発明においては、得られる吸水性樹脂の通液性向上を目的として、上記有機表面架橋剤に加えて、多価金属塩やポリアミンポリマー等のイオン結合性表面架橋剤を使用したり、上記有機表面架橋剤以外に、無機表面架橋剤を使用したりすることができる。これら各種の表面架橋剤を併用する場合、同時に（1回）又は別々に（複数回）吸水性樹脂に添加することができる。尚、上述した表面架橋剤の使用量、添加方法、表面架橋剤と共に使用される溶媒等については、表面架橋に関する上記の特許文献22～25に開示されている技術内容が適宜適用される。

[0144] (使用量と加熱温度)

本発明において、表面架橋剤の使用量は特に限定されないが、吸水性樹脂粉末100重量部に対して0.001～10重量部が好ましく、0.01～5重量部がより好ましい。尚、表面架橋剤を2種以上使用する場合には、上記表面架橋剤の使用量は合計量を意味する。共有結合性表面架橋剤とイオン結合性表面架橋剤を併用する場合でも、吸水性樹脂粉末100重量部に対して、それぞれ好ましくは0.001～10重量部、より好ましくは0.01～5重量部で併用される。又、表面架橋剤に合わせて好ましくは水が使用される。このときの水の使用量は、吸水性樹脂粉末100重量部に対して、0.5～20重量部が好ましく、0.5～10重量部がより好ましい。さらに、親水性有機溶媒を使用してもよく、その使用量は、吸水性樹脂粉末100重量部に対して、0～10重量部が好ましく、0～5重量部がより好ましい。

[0145] 本発明の吸水性樹脂粉末に、上記表面架橋剤溶液を添加し混合すると、表面架橋剤溶液中の水等により吸水性樹脂粉末が膨潤する。そこで、膨潤した吸水性樹脂粉末は、加熱により乾燥される。このときの加熱温度としては、70～300°Cが好ましく、80～220°Cがより好ましく、150～210°Cが更に好ましく、170～200°Cが特に好ましい。又、加熱時間は、1分～120分が好ましく、10～120分がより好ましい。

[0146] 又、上記した第2の方法、より好ましくは第1の方法においても、特に乾燥工程以降で更に加熱（乾燥工程に次ぐ第2の加熱処置）を行って、水可溶分を向上させることもできる。表面架橋工程での吸水倍率（CRC）の低下幅を1～10 [g/g]、更には2～8 [g/g]に押さえることも好ましい。

[0147] (2-7) 微粉回収工程

吸水性樹脂の物性向上のために、微粉除去工程、更に好ましくは分級工程で除去された微粉を乾燥工程より前の工程への微粉回収工程を含む。微粉の除去によって、通液性（例えばSFC）や加圧下吸水倍率（例えばAAP）が向上し、更に、微粉を回収することで収率アップや吸水速度（例えばFSR）も向上する。

[0148] 又、微粉、更には乾燥微粉を含水ゲル、特に粒子状含水ゲルに添加することで、当該微粉（特に乾燥微粉、更には含水ゲルにリサイクルした乾燥微粉を指す）が粒子状含水ゲルのスペーサー的な働きをし、含水ゲルの剥離性や定量供給性も向上するため好ましい。即ち、本発明の課題をより解決するために、トラバース・コンベアで供給される粒子状含水ゲルに微粉が含まれることが好ましく、トラバース・コンベアで乾燥機に供給される粒子状含水ゲルに、上記微粉が含まれることがより好ましい。

[0149] 具体的には、本工程は、分級工程等で除去された微粉（例えば、粒子径が150 μm未満の微粒子を主成分として、特に70重量%以上含む微粉）またはその水和物（これらを合せて「回収微粉」と称する）を、吸水性樹脂の製造工程に回収する工程である。つまり、本工程は、回収微粉を分級工程よ

り前の工程、特に乾燥工程より前の工程にリサイクルするものであり、好ましくは上述した（2－1）重合工程、（2－3）ゲル粉碎工程、（2－4）乾燥工程の何れか1つ以上の工程にリサイクルするものである。例えば、下記実施例7、8で行われているように、分級工程において、目開き $150\mu m$ のJIS標準篩を通過した通過物が使用されうる。なお、重合工程へのリサイクルは、単量体水溶液または含水ゲル（特にニーダー重合等でゲル粉碎された粒子状含水ゲル）に対して行われるが、含水ゲルの剥離性や定量供給性が向上するため、特に好ましい。

- [0150] 当該工程での微粉回収量は、目的物性や粒度に応じて適宜決定されるが、全乾燥物の、0.1～50重量%が好ましく、1～40重量%がより好ましく、5～30重量%が更に好ましく、10～25重量%が特に好ましい。また、回収された微粉量の、好ましくは50～100重量%、より好ましくは70～100重量%、更に好ましくは90～100重量%が、表面架橋前の分級工程から得られたものであるが、必要に応じて、表面架橋工程後の分級工程や集塵装置（特にバグフィルター）からの微粉も回収される。
- [0151] 更に、本発明においては、当該工程は回収微粉（微粉またはその水和物）として行われるが、必要に応じて、水、アクリル酸、モノマー水溶液、重合開始剤、着色防止剤、無機微粒子等と混合してリサイクルしてもよい。なお、この場合、回収微粉100重量部に対して、例えば、水0～300重量部、その他の添加剤0～10重量部の範囲内で適宜決定される。
- [0152] 微粉回収を行うことで、より高性能な（例えば、高AAP、高通液性、高吸水速度、狭い粒度、Anti-caking等の）吸水性樹脂を製造することができるが、好ましくは、上記ゲル移送工程より前の工程、特に重合工程及び／又はゲル粉碎工程において微粉を回収（添加）することにより、より安定的にゲル移送を行うことができる。尚、好適な微粉回収については、米国特許第6133193号、同第6288930号、同第5455284号、同第5342899号、同第7786211号、同第8080620号、米国特許出願公開第2008/0306209号、同第2010/0273

942号、2011/0001087号、2011/0118430号、欧洲特許第0785224号等に開示され、本発明にも適宜適用される。

[0153] (2-8) その他の工程

本発明の製造方法においては、上述した工程以外に、重合時に蒸発したモノマーの回収工程、造粒工程、微粉除去工程等を必要に応じて設置することができる。また、経時色調の安定性向上やゲル劣化防止等を目的として、添加剤を单量体又は含水ゲルに添加してもよい。

[0154] 又、本発明において、その効果を妨げない範囲で水不溶性の微粒子粉体や界面活性剤を共存させてもよい。用いられる水不溶性の微粒子粉体や界面活性剤の種類やその使用量は、特に限定され、国際公開第2005/075070号に開示されている内容を適用することができる。

[0155] [3] ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂の物性

本発明の製造方法では、特に吸水性樹脂の3つ以上の物性が制御される場合に好ましく適用される。各物性の制御は、好ましくは4つ以上、5つ以上、6つ以上、という多機能化及び高物性化された吸水性樹脂の製造方法で好適にその効果が発揮される。制御される物性としては、下記に記載した、(a) 加圧下吸水倍率(AAP)、(b) 通液性(SFC)、(c) 無加圧下吸水倍率(CRC)、(d) 水可溶分(E_xt)、(e) 残存モノマー、(f) 初期着色、(g) 含水率の他に、自由膨潤倍率(FSC)、粒子径、pH、流下速度、嵩比重、呼吸域粉塵、粉塵等があり、これらを高度に制御する製造方法に好ましく適用される。制御される物性やその測定方法は適宜決定されるが、上記EDA测定方法等は、下記の吸水性樹脂の物性測定に適用できる。

[0156] 本発明の吸水性樹脂を、衛生材料、特に紙オムツへの使用を目的とする場合、特に下記(a)～(g)の少なくとも1つ、更にはAAPを含めた2つ以上、特に3つ以上の物性が所望の範囲に制御されることが好ましい。下記を満たさない場合、本発明の効果が十分に得られなかったり、後述の高濃度オムツでは十分な性能を発揮しなかったりすることがある。

[0157] (a) 加圧下吸水倍率 (A A P)

本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂は、紙オムツでのモレを防止するため、2. 06 kPa (0. 3 psi) の加圧下での0. 9重量%の塩化ナトリウム水溶液に対する吸水倍率 (A A P) が、好ましくは20 [g/g] 以上、より好ましくは22 [g/g] 以上、更に好ましくは23 [g/g] 以上に制御される。加圧下吸水倍率 (A A P) の上限値は、特に限定されず高いほど好ましいが、他の物性やコストとのバランスから40 [g/g] 以下が好ましい。同様に、4. 83 kPa (0. 7 psi) での加圧下での0. 9重量%の塩化ナトリウム水溶液に対する吸水倍率 (A A P) は、好ましくは20 [g/g] 以上、より好ましくは22 [g/g] 以上、更に好ましくは23 [g/g] 以上（上限は30 [g/g] 以下）に制御される。本明細書において、特に記載のない場合、A A PはERT442. 2-02に記載の測定方法において、荷重条件を2. 06 kPaから4. 83 kPaに変更した値を示す。

[0158] (b) 通液性 (S F C)

本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂は、紙オムツでのモレを防止するため、加圧下での液の通液特性である0. 69%生理食塩水流れ誘導性 (S F C) は好ましくは $1 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、より好ましくは $10 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、更に好ましくは $50 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上、特に好ましくは $100 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以上に制御される。又、好ましくは $1000 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以下、より好ましくは $500 [\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}]$ 以下である。当該S F Cは、上記粒度制御後の表面架橋で適宜制御される。

[0159] (c) 無加圧下吸水倍率 (C R C)

本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂は、無加圧下吸水倍率 (C R C) は好ましくは10 [g/g] 以上であり、より好ましくは20 [g/g] 以上、更に好ましくは25 [g/g] 以上、特に好ましくは27 [g/g] 以上に制御される。C R Cは高いほど好ましく上限値は特に限定されない

が、他の物性のバランスから、好ましくは 50 [g/g] 以下、より好ましくは 45 [g/g] 以下、更に好ましくは 40 [g/g] 以下である。当該 CRC は、重合時の架橋剤の種類や量で適宜調整することができるが、本発明で好ましくは上述したように、乾燥工程以降で水可溶分を増加させて、CRC を上記範囲に調整することが好ましい。

[0160] (d) 水可溶分 ($E \times t$)

本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂は、水可溶分 ($E \times t$) が好ましくは 35 重量% 以下、より好ましくは 25 重量% 以下であり、更に好ましくは 15 重量% 以下、特に好ましくは 10 重量% 以下である。当該水可溶分は少ない程好ましいが、生産性等の観点から通常 1 重量% 以上とされる。当該水可溶分 ($E \times t$) は、重合時の架橋剤の種類や量で適宜調整することができるが、本発明で好ましくは上述したように、CRC を上記範囲となるように、乾燥工程以降で水可溶分を増加させることが好ましい。

[0161] (e) 残存モノマー

本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂は、残存モノマー（残存单量体）量が好ましくは 0~700 ppm、より好ましくは 0~600 ppm、特に好ましくは 0~500 ppm である。

[0162] (f) 初期色調

本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂は、初期色調に優れ、例えば、ハンター L a b 表面色系（国際公開第 2008/096713 に開示される測定方法が本発明にも適用される。）において、L 値 (lightness) が好ましくは 85 以上、より好ましくは 87 以上、更に好ましくは 89 以上であり、b 値が好ましくは -5~10、より好ましくは -5~5、更に好ましくは -4~4 であり、a 値が好ましくは -2~2、より好ましくは -1~1、更に好ましくは -0.5~1、最も好ましくは 0~1 である。YI (黄色度) は、好ましくは 10 以下、更に好ましくは 8 以下、特に好ましくは 6 以下であり、WB (ホワイトバランス) は、好ましくは 70 以上、更に好ましくは 75 以上、特に好ましくは 77 以上である。更に、かかる吸水性

樹脂は、経時色調にも優れ、長期保存の促進試験（モデル）である高温高湿でも十分な白色度を示す。当該初期色調は、上記重合禁止剤や空気との接触時間又は乾燥温度で決定できる。

[0163] (g) 含水率

本発明の製造方法により得られる吸水性樹脂の含水率は、吸水速度や耐衝撃性の観点から、好ましくは0.1～10重量%、より好ましくは1～5重量%に調整される。

[0164] [4] ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の用途

本発明にかかる製造方法により得られる吸水性樹脂の用途は、特に限定されず、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パット等の衛生用品、農園芸用保水剤、廃液固化剤や、工業用止水材等、吸収性物品に使用することができる。

[0165] 本発明で得られる吸水性樹脂は、吸水性樹脂を高濃度に使用する吸収性物品で、特に優れた性能が発揮される。即ち、該吸収性物品中の吸収体における吸水性樹脂の含有量（コア濃度）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。該コア濃度を上記範囲内とすることで、本発明の効果をより発揮することができるため、好ましい。特に、本発明で得られる吸水性樹脂を上記コア濃度の範囲内で吸収体上層部分に使用する場合、高通液性（加圧下通液性）のため、尿等の吸収液の拡散性に優れ、効率的な液分配によって、紙オムツ等、吸収性物品全体の吸収量が向上するため、好ましい。更に、衛生感のある白色状態が保たれた吸収性物品を提供することができるため、好ましい。

[0166] [実施例]

以下、実施例に従って発明を説明するが、本発明は実施例に限定され解釈せるものではない。尚、特に断りのない限り、各実施例での各工程は実質常圧（大気圧の±5%、更に好ましくは1%以内）で行なわれ、同一工程では意図的な加圧又は減圧による圧力変化は加えずに実施した。物性等の測定

に関しては、特に断りのない限り、常圧下、室温（20～25℃）、相対湿度40～50%RH下で行った。

[0167] [樹脂固体分（固体分）]

底面の直径が約5cmのアルミカップ（重量W1[g]）に、吸水性樹脂約1gを量り取り（重量W2[g]）、180℃の無風乾燥機中において3時間静置し、乾燥させた。乾燥後のアルミカップと吸水性樹脂粉末との合計重量（W3[g]）を測定し、次式により含水率（重量%）を求めた。

[0168] [数1]

$$\text{含水率} [\text{重量\%}] = 100 - \{ (W3 - W1) / W2 \times 100 \}$$

[0169] 尚、粒子状含水ゲルポリマーの樹脂固体分を測定する際には、粒子状含水ゲルポリマーの採取量を2～4g、乾燥時間を24時間に変更して行った。

[0170] [粒子状含水ゲルの重量平均粒子径（D50）]

本発明において粒子状含水ゲルの重量平均粒子径（D50）は、特開2000-63527号公報段落「0091」～「0093」に記載の方法に準拠して測定した。

[0171] 即ち、樹脂固体分 α 重量%の吸水性樹脂30gを20重量%塩化ナトリウム水溶液1000gに添加し、長さ5cm、外径8mmのスターラーチップを用いて300rpmで120分攪拌し、膨潤させた。攪拌終了後、目開きが9.5mm、2.0mm、0.85mm、0.6mm、0.3mm、0.07mmの篩に上記膨潤後の吸水性樹脂を投入し、更に20重量%の塩化ナトリウム水溶液6000gを投入して分級した。分級後、十分に水切りをしてから各篩上の吸水性樹脂の重量を秤量した。

[0172] 分級・水切り後の吸水性樹脂の重量をW、篩の目開きをrとして、次式に基づいて粒子状含水ゲルの粒度分布を対数確率紙にプロットした。

[0173] [数2]

$$R(\alpha) [mm] = (20 / w)^{1/3} \times r$$

[0174] 上記数式のR=50%に相当する粒子径を重量平均粒子径（D50）とした。

[0175] [中和率]

250mL容量のビーカーに0.9%塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）200gを秤取り、その水溶液中に吸水性樹脂1.00gを加えて蓋をし、16時間攪拌することにより樹脂中の可溶分を抽出した。この抽出液を、濾紙を用いて濾過することにより得られた濾液約50.0gを秤取り、これを測定溶液とした。

[0176] はじめに生理食塩水だけを、まず、0.1NのNaOH水溶液でpH10まで滴定を行い、その後、0.1NのHCl水溶液でpH2.7まで滴定して空滴定量（W_{b_NaOH} [mL]、W_{b_HCl} [mL]）を求めた。同様の滴定操作を測定溶液についても行うことにより滴定量（W_{NaOH} [mL]、W_{HCl} [mL]）を求めた。中和率を次式により求めた。

[0177] [数3]

$$\text{中和率} [\text{モル\%}] = \{1 - (W_{NaOH} - W_{b_{NaOH}}) / (W_{HCl} - W_{b_{HCl}})\} \times 100$$

[0178] 尚、粒子状含水ゲルポリマーの中和率を測定する際には、粒子状含水ゲルポリマーの採取量を2～4gに変更して行った。

[0179] [水可溶分（E × t）及びゲル水可溶分（ゲルE × t）]

本発明において、吸水性樹脂の水可溶分（E × t）及び粒子状含水ゲルのゲル水可溶分（ゲルE × t）は、ERT470.2-02に準じて測定した。

[0180] 即ち、吸水性樹脂の水可溶分（E × t）については、容量250mLの蓋付きプラスチック容器に、吸水性樹脂1.0gと0.90重量%塩化ナトリウム水溶液200mLとを入れ、長さ3.5cm×直径6mmの円筒型スターラーで400rpm、16時間攪拌を行い、吸水性樹脂中の水可溶分を抽出した。この抽出液を濾紙（ADVANTEC東洋株式会社；品名 JIS P 3801、No. 2、厚さ0.26mm、保留粒子径5μm）1枚を用いて濾過し、得られた濾液50.0gを測定液とした。

[0181] 次いで、上記測定液がpH10となるまで0.1N-NaOH水溶液で滴定した後、pH2.7となるまで0.1N-HCl水溶液で滴定した。この

ときの滴定量（[NaOH] ml、[HCl] ml）を求めた。又、同様の操作を、0.90重量%塩化ナトリウム水溶液のみに対して行い、空滴定量（[b NaOH] ml、[b HCl] ml）を求めた。

[0182] 上記操作により得られた滴定量及び吸水性樹脂の原料モノマーの平均分子量から次式に従って、吸水性樹脂の水可溶分（E × t）を求めた。

[0183] [数4]

$$E \times t \text{ [重量%]} = 0.1 \times M_w \times 200 \times 100 \times ([HCl] - [bHCl]) \\ / 1000 / (\text{吸水性樹脂の重量 [g]}) / 50.0$$

[0184] 一方、粒子状含水ゲルのゲル水可溶分（ゲルE × t）については、試料として粒子状含水ゲル5.0gを用い、攪拌（抽出）時間を24時間とした以外は、上記吸水性樹脂の水可溶分（E × t）と同様の操作を行った。更に、粒子状含水ゲルの樹脂固形分から、粒子状含水ゲル中の吸水性樹脂重量を求め、次式に従って、粒子状含水ゲルのゲル水可溶分（ゲルE × t）を求めた。

[0185] [数5]

$$\text{ゲル} E \times t \text{ [重量%]} = \{ (V_{HCl,s} - V_{HCl,b}) \times C_{HCl} \times M_w \times F_{dil} \\ \times 100 \} / (m_s \times (W_n / 100) \times 1000)$$

[0186] 尚、ここで、

$V_{HCl,s}$ ；溶解したポリマーを含む濾液をpH10からpH2.7にするのに必要とするHCl量 [ml]

$V_{HCl,b}$ ；Blank (0.9重量%塩化ナトリウム水溶液) をpH10からpH2.7にするのに必要とするHCl量 [ml]

C_{HCl} ；HCl溶液の濃度 [モル/l]

M_w ；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 [g/mol]

（例えば、中和率73モル%の場合、 M_w は88.1 [g/mol]）

F_{dil} ；溶解したポリマーを含む濾液の希釈度

m_s ；測定前の粒子状含水ゲルの重量 [g]

W_n ；粒子状含水ゲルの樹脂固形分 [重量%]

である。

[0187] [CRC及びゲルCRC]

本発明において、吸水性樹脂のCRC及び粒子状含水ゲルのゲルCRCは、ERT441. 2-02に準じて測定した。

[0188] 即ち、吸水性樹脂のCRCについては、吸水性樹脂0.20gを秤量し、不織布製の袋(60×60mm)に均一に入れヒートシールした後、25±3℃に調温した0.9重量%塩化ナトリウム水溶液1000ml中に浸漬した。30分経過後、袋を引き上げ、遠心分離機(株式会社コクサン社製遠心機、形式;H-122)を用いて、250G、3分間の条件で水切りを行った。その後、袋の重量W4[g]を測定した。同様の操作を、吸水性樹脂を入れずに行い、そのときの袋の重量W5[g]を測定した。次式にしたがって、吸水性樹脂のCRCを算出した。

[0189] [数6]

$$\text{CRC} [\text{g/g}] = \{ (W_4 - W_5) / (\text{吸水性樹脂の重量} [\text{g}]) \} - 1$$

[0190] 一方、含水ゲルのゲルCRCについては、含水ゲル0.4gを用い、自由膨潤時間を24時間とした以外は上記と同様の操作を行った。更に、別途、含水ゲルの樹脂固形分を測定し、上記0.4gの含水ゲル中の吸水性樹脂重量を求め、次式に従ってゲルCRCを算出した。尚、1サンプルにつき5回測定し、その平均値を採用した。

[0191] [数7]

$$\text{ゲルCRC} [\text{g/g}] = \{ (m_{wi} - m_b) - m_{si} \times (W_n / 100) \} / \{ m_{si} \times (W_n / 100) \}$$

[0192] 尚、ここで、

m_{si} ; 測定前の含水ゲルの重量 [g]

m_b ; 自由膨潤して水切り後のBlank(不織布製の袋のみ)の重量 [g]

m_{wi} ; 自由膨潤して水切り後の含水ゲルの重量 [g]

W_n ; 含水ゲルの樹脂固形分 [重量%]

である。

[0193] [SFC (生理食塩水流れ誘導性)]

本発明で得られる吸水性樹脂のSFC (生理食塩水流れ誘導性) は、米国特許第5 6 6 9 8 9 4号明細書の記載に従って測定した。

[0194] [その他の物性]

吸水性樹脂の粒度分布、残存モノマー量等の物性については、上述したEDANAのERT又は米国特許出願公開第2006/204755号明細書に準じて測定した。

[0195] [製造例1]

アクリル酸（重合禁止剤としてp-メトキシフェノール70 ppm（アクリル酸に対して）含有）、48.5重量%水酸化ナトリウム水溶液（不純物として鉄分0.7 ppm（Fe₂O₃換算で1 ppm（アクリル酸に対して））含有）、イオン交換水、内部架橋剤としてポリエチレングリコールジアクリレート（エチレンオキシド単位数；平均9）、及びキレート剤としてジエチレントリアミン5酢酸・3ナトリウムを含む单量体水溶液（a）を作製した。当該单量体水溶液（a）の单量体濃度は40重量%、中和率75モル%であり、不純物として鉄分（Fe₂O₃換算）0.3 ppm（対单量体）、更に重合禁止剤57 ppm（対单量体）を含んでいた。又、上記内部架橋剤の使用量は0.09モル%（対单量体）、上記キレート剤の使用量は100 ppm（対单量体）であった。

[0196] 次いで、上記单量体水溶液（a）の液温を90℃に昇温した後、重合開始剤として過硫酸ナトリウム0.05モル%（対单量体）を添加・混合しながら、連續的に連続ベルト式重合機に供給した。供給後、約30秒間で重合が開始し、シート状の含水ゲル（a）を形成した。

[0197] 上記含水ゲル（a）を、重合機から排出された後1分以内にミートショッパー（多孔板を有するスクリュー型押出機）に投入し、ゲル粉碎した。尚、ミートショッパーに投入されるシート状の含水ゲルの温度（赤外線温度で測定）は80℃であった。得られた粒子状含水ゲル（a）の含水率は49.3

重量%、中和率は75.3モル%、ゲルCRCは27.5 [g/g]、水可溶分（ゲルE×t）は3.4重量%、粉温（乾燥工程に供給される前の粒子状含水ゲル（a）の温度）は85°C、重量平均粒子径（D50）は1.5mm、粒子径5mm以上の粗大な粒子は全体の0.3重量%であった。

[0198] [比較例1]

上記製造例1で得られた粒子状含水ゲル（a）を、ゲル粉碎後5分以内に、図1に示すトラバース・コンベアのベルト（以下、「コンベアベルト」と称する）上に4.5 [t/hr] で連続的に供給し、その後更に通気ベルト型連続乾燥機の通気ベルト上にゲル層の幅が1.8mとなるように供給して、比較乾燥重合体（1）を得た。尚、当該トラバース・コンベアはミートチョッパーの排出口から2m下方に、又、通気ベルト型連続乾燥機はトラバース・コンベアから0.5m下方に、それぞれ配置した。

[0199] 上記コンベアベルトは、その進行方向の長さが3m、幅が0.8m、ベルト両端部は半径が10cmのロールで保持されており、ベルト表面の材質はSUS304の基材にシリコン樹脂シート（水の接触角：95°、耐熱温度：200°C以上）でコーティングされたものである。又、コンベアベルトは、粒子状含水ゲルが供給される面が水平方向に対して1°の下り傾斜を有していた。

[0200] 上記コンベアベルトを有するトラバース・コンベアを以下の条件で運転した。尚、コンベアベルトの表面温度は、ミートチョッパーから排出された粒子状含水ゲルがコンベアベルト上に供給される位置の近傍（図1及び図2の「7」参照）で測定した。

[0201] コンベアベルトの速度；0.2 [m/s]

コンベアベルト上の粒子状含水ゲルのゲル層高；5cm

粒子状含水ゲルを保持している部分の大きさ；2.2×0.3m

コンベアベルトの表面温度（連続稼働時）；33°C（周辺の雰囲気温度25°C）

コンベアベルトのトラバース角；-20～+20°（進行方向を0°とし

て)

コンベアベルトのトラバース周期（1往復する時間）；10秒間

尚、粒子状含水ゲル（a）をミートチョッパーからトラバース・コンベアへの移送（落下）に要する時間及びトラバース・コンベアから通気ベルト型連続乾燥機のベルト上への移送（落下）に要する時間は無視できる程度であり、従って、トラバース・コンベアでの滞留時間としては、粒子状含水ゲル（a）を保持している部分の長さ2.2m及びコンベアベルトの速度0.2[m/s]とから11秒間と算出される。即ち、ゲル粉碎工程から乾燥工程に供給されるまでの大気との接触時間としては11秒間であった。

[0202] 次に、上記通気ベルト型連続乾燥機は、その内部が7室に分割され上流側から第1室、第2室とし、最終を第7室とした。当該通気ベルト型連続乾燥機での乾燥条件（熱風の風向や線速等）は各室で制御できるように設計されているが、比較例1では、180°Cの熱風（露点：72°Cを第1～2室は上向きで1.5[m/s]、第3～6室は下向きで1.2[m/s]に設定することで粒子状含水ゲル（a）を乾燥した。続いて、第7室では60°Cの温風を下向きで1.5[m/s]に設定することで比較乾燥重合体（1）を強制冷却した。尚、各室での滞留時間は5分間であり、第1～6室での合計滞留時間（30分間）を乾燥時間とした。なお、本乾燥工程において、通気ベルト型連続乾燥機のベルトは、第1～6室すべてにおいて、0.02[m/s]の速度で移送した。また、乾燥機のベルト上のゲル厚みは、7.1cmであった。

[0203] 上記乾燥により得られた比較乾燥重合体（1）を乾燥機出口で連続的に凝集を解した後、ロールミルで連続的に粉碎し、更に目開きが850μm及び150μmのJIS標準篩を用いて連続的に分級して、比較吸水性樹脂粉末（1）を得た。

[0204] 続いて、上記比較吸水性樹脂粉末（1）100重量部に対して、1,4-ブタンジオール0.3重量部、プロピレングリコール0.6重量部、イオン交換水2.5重量部、27.5重量%硫酸アルミニウム水溶液1重量部を含

む表面架橋剤水溶液を混合し、パドル型乾燥機で200°C、40分間加熱処理をした。その後、目開きが850μmのJIS標準篩で更に分級し、篩非通過物は再度粉碎し篩通過物と混合することにより、比較吸水性樹脂(1)を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末(1)の物性を表1に、比較吸水性樹脂(1)の物性を表2に示す。

[0205] 尚、上記トラバース・コンベアを用いて、粒子状含水ゲル(a)を上記通気ベルト型連続乾燥機に供給する際、コンベアベルトの末端において粒子状含水ゲル(a)の剥離不良が生じ、通気ベルト型連続乾燥機のベルト上の落下位置が安定しなかった。そのため、当該乾燥機ベルトの進行方向に対して、粒子状含水ゲル(a)のゲル層高にムラが見られた。又、上記操作を1週間継続したところ、コンベアベルトに粒子状含水ゲル(a)が付着し、茶褐色に変色していた。

[0206] [実施例1]

比較例1において、トラバース・コンベア及び通気ベルト型連続乾燥機の上流側を閉空間となるように覆いを設け、乾燥機からの熱を当該覆い内に取り入れた以外は、比較例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂粉末(1)及び吸水性樹脂(1)を得た。得られた吸水性樹脂粉末(1)の物性を表1に、吸水性樹脂(1)の物性を表2に示す。

[0207] 実施例1において、上記覆い内の温度(雰囲気温度)は42°C、コンベアベルトの表面温度は56°Cであり、ゲル粉碎工程から乾燥工程に供給されるまでの大気との接触時間としては11秒間であった。この際、コンベアベルトの末端において粒子状含水ゲルの剥離不良は発生せず、乾燥機ベルトの進行方向に対して、粒子状含水ゲルのゲル層高は均一であった。更に、上記操作を1週間継続したが、コンベアベルトに粒子状含水ゲルの付着は見られなかった。また、トラバース・コンベアに覆い(カバー)を設けたことにより、不純物の混入がなくなり、臭気が外部に出ないので作業環境も良くなった。

[0208] [実施例2]

比較例 1において、コンベアベルトの裏面からヒーターで、コンベアベルトの表面温度を 80°C に加温した以外は、比較例 1と同様の操作を行い、吸水性樹脂粉末（2）及び吸水性樹脂（2）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（2）の物性を表 1に、吸水性樹脂（2）の物性を表 2に示す。

[0209] 実施例 2において、ゲル粉碎工程から乾燥工程に供給されるまでの大気との接触時間としては 11 秒間であった。又、コンベアベルトの末端において粒子状含水ゲルの剥離不良は発生せず、乾燥機ベルトの進行方向に対して、粒子状含水ゲルのゲル層高は均一であった。更に、上記操作を 1 週間継続したが、コンベアベルトに粒子状含水ゲルの付着は見られなかった。

[0210] [実施例 3]

実施例 1において、コンベアベルトの速度を 7 [m/s] とした以外は、実施例 1と同様の操作を行い、吸水性樹脂粉末（3）及び吸水性樹脂（3）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（3）の物性を表 1に、吸水性樹脂（3）の物性を表 2に示す。

[0211] 実施例 3において、ゲル粉碎工程から乾燥工程に供給されるまでの大気との接触時間としては 1 秒間であった。又、コンベアベルトの末端において粒子状含水ゲルの剥離不良は発生せず、乾燥機ベルトの進行方向に対して、粒子状含水ゲルのゲル層高は均一であった。更に、上記操作を 1 週間継続したが、コンベアベルトに粒子状含水ゲルの付着は見られなかった。

[0212] [比較例 2]

比較例 1において、コンベアベルトの表面材質をフッ素樹脂（水の接触角 105°）とした以外は、比較例 1と同様の操作を行い、比較吸水性樹脂粉末（2）及び比較吸水性樹脂（2）を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末（2）の物性を表 1に、比較吸水性樹脂（2）の物性を表 2に示す。

[0213] 比較例 2において、コンベアベルトの末端において粒子状含水ゲルの剥離不良はほとんど発生しなかったが、粒子状含水ゲル同士がコンベアベルト上で若干凝集し、乾燥機ベルト上に大きな凝集体として落下した。又、上記操作を 1 週間継続したが、コンベアベルトに粒子状含水ゲルの付着は見られな

かった。

[0214] [実施例4]

実施例1において、コンベアベルトの表面材質をフッ素樹脂（水の接触角105°、耐熱温度：200°C以上）とした以外は、実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂粉末（4）及び吸水性樹脂（4）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（4）の物性を表1に、吸水性樹脂（4）の物性を表2に示す。

[0215] 実施例4において、ゲル粉碎工程から乾燥工程に供給されるまでの大気との接触時間としては11秒間であった。又、コンベアベルトの末端において粒子状含水ゲルの剥離不良は発生せず、乾燥機ベルトの進行方向に対して、粒子状含水ゲルのゲル層の厚みは均一であった。又、上記操作を1週間継続したが、コンベアベルトに粒子状含水ゲルの付着は見られなかった。

[0216] [比較例3]

実施例2において、コンベアベルトの表面温度を130°Cとした以外は、実施例2と同様の操作を行い、比較吸水性樹脂粉末（3）及び比較吸水性樹脂（3）を得た。得られた比較吸水性樹脂粉末（3）の物性を表1に、比較吸水性樹脂（3）の物性を表2に示す。

[0217] 比較例3において、ゲル粉碎工程から乾燥工程に供給されるまでの大気との接触時間としては11秒間であった。又、コンベアベルトの末端において粒子状含水ゲルの剥離不良が発生し、乾燥機ベルト上の落下位置が安定しなかった。又、上記操作を1週間継続したところ、コンベアベルトに粒子状含水ゲルが付着していた。尚、該付着物は変色していなかった。

[0218] [製造例2]

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の使用量を0.05モル%（対单量体）とした以外は、製造例1と同様の操作を行い粒子状含水ゲル（b）を得た。得られた粒子状含水ゲル（b）の含水率は49.4重量%、中和率は75.2モル%、ゲルCRCは32.5[g/g]、水可溶分（ゲルE×t）は6.4重量%、粉温（乾燥工程に供給される前の粒子状含水ゲル（b）の温度）は86°C、重量平均粒子径（D50）は1.6

mm、粒子径5mm以上の粗大な粒子は全体の0.7重量%であった。

[0219] [実施例5]

実施例1において、粒子状含水ゲル(a)に代えて粒子状含水ゲル(b)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂粉末(5)及び吸水性樹脂(5)を得た。得られた吸水性樹脂粉末(5)の物性を表1に、吸水性樹脂(5)の物性を表2に示す。

[0220] 実施例5において、ゲル粉碎工程から乾燥工程に供給されるまでの大気との接触時間としては11秒間であった。又、コンベアベルトの末端において粒子状含水ゲルの剥離不良は発生せず、乾燥機ベルトの進行方向に対して、粒子状含水ゲルのゲル層高は均一であった。更に、上記操作を1週間継続したが、コンベアベルトに粒子状含水ゲルの付着は見られなかった。

[0221] [製造例3]

製造例1において、内部架橋剤をN,N'-メチレンビスアクリルアミドに変更しその使用量を0.026モル%（対単量体）とした以外は、製造例1と同様の操作を行い粒子状含水ゲル(c)を得た。得られた粒子状含水ゲル(c)の含水率は49.2重量%、中和率は75.1モル%、ゲルCRCは38.5[g/g]、水可溶分(ゲルE×t)は10.9重量%、粉温(乾燥工程に供給される前の粒子状含水ゲル(c)の温度)は88°C、重量平均粒子径(D50)は1.7mm、粒子径5mm以上の粗大な粒子は全体の2.1重量%であった。

[0222] [実施例6]

実施例1において、粒子状含水ゲル(a)に代えて粒子状含水ゲル(c)を用いた以外は実施例1と同様の操作を行い、吸水性樹脂粉末(6)及び吸水性樹脂(6)を得た。得られた吸水性樹脂粉末(6)の物性を表1に、吸水性樹脂(6)の物性を表2に示す。

[0223] 実施例6において、ゲル粉碎工程から乾燥工程に供給されるまでの大気との接触時間としては11秒間であった。又、コンベアベルトの末端において粒子状含水ゲルの剥離不良が若干発生した。更に、上記操作を1週間継続し

たところ、コンベアベルトに粒子状含水ゲルの付着が見られ、茶褐色に変色していた。

[0224] [実施例 7]

実施例 5において、分級工程で発生する微粉（目開き $150\mu\text{m}$ のJIS標準篩通過物）を連続的に回収し、含水ゲル（b）と共にミートチョッパー（多孔板を有するスクリュー型押出機）に連続的に投入した以外は実施例 5と同様の操作を行い、吸水性樹脂粉末（7）及び吸水性樹脂（7）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（7）の物性を表 1 に、吸水性樹脂（7）の物性を表 2 に示す。

[0225] なお、上記微粉のミートチョッパーへの投入は、回収後 3 時間以内に行い、更に微粉回収量と微粉投入量とがバランスするようにした。また、バランスした時の微粉回収量は、生産量の 11 重量%であった。

[0226] 実施例 7 では、コンベアベルトの末端において粒子状含水ゲルの剥離不良は発生せず、乾燥機ベルトの進行方向に対して、積層された粒子状含水ゲルのゲル層高は均一であった。更に、上記操作を 1 週間継続して実施したが、コンベアベルトへの粒子状含水ゲルの付着は見られなかった。

[0227] [実施例 8]

実施例 6において、分級工程で発生する微粉（目開き $150\mu\text{m}$ のJIS標準篩通過物）を連続的に回収し、含水ゲル（c）と共にミートチョッパー（多孔板を有するスクリュー型押出機）に連続的に投入した以外は実施例 6と同様の操作を行い、吸水性樹脂粉末（8）及び吸水性樹脂（8）を得た。得られた吸水性樹脂粉末（8）の物性を表 1 に、吸水性樹脂（8）の物性を表 2 に示す。

[0228] なお、上記微粉のミートチョッパーへの投入は、回収後 3 時間以内に行い、更に微粉回収量と微粉投入量とがバランスするようにした。また、バランスした時の微粉回収量は、生産量の 11 重量%であった。

[0229] 実施例 8 では、コンベアベルトの末端において粒子状含水ゲルの剥離不良は発生せず、乾燥機ベルトの進行方向に対して、積層された粒子状含水ゲル

のゲル層高は均一であった。更に、上記操作を1週間継続して実施したが、コンベアベルトへの粒子状含水ゲルの付着は見られなかった。

[0230] [表1]

表1: 吸水性樹脂粉末(表面架橋前(乾燥・粉碎後)の吸水性樹脂)の物性

		樹脂固形分 [wt%]	CRC [g/g]	水可溶分 [wt%]	残存モノマー [ppm]
比較例 1	比較吸水性樹脂粉末(1)	95.4	33.4	8.3	416
実施例 1	吸水性樹脂粉末(1)	95.6	33.1	7.8	415
実施例 2	吸水性樹脂粉末(2)	95.6	33.1	7.7	408
実施例 3	吸水性樹脂粉末(3)	95.8	33.1	7.8	410
比較例 2	比較吸水性樹脂粉末(2)	95.3	33.3	8.2	412
実施例 4	吸水性樹脂粉末(4)	95.5	33.1	7.7	407
比較例 3	比較吸水性樹脂粉末(3)	95.5	33.1	7.7	434
実施例 5	吸水性樹脂粉末(5)	95.3	40.3	11.8	401
実施例 6	吸水性樹脂粉末(6)	95.1	40.5	11.5	403
実施例 7	吸水性樹脂粉末(7)	96.2	39.6	11.6	411
実施例 8	吸水性樹脂粉末(8)	96.1	40.1	11.4	410

[0231] [表2]

表2: 吸水性樹脂(表面架橋後の吸水性樹脂)の物性

		CRC [g/g]	AAP [g/g]	SFC [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]
比較例1	比較吸水性樹脂(1)	27.1	22.9	113
実施例1	吸水性樹脂(1)	27.0	23.1	118
実施例2	吸水性樹脂(2)	27.0	23.2	120
実施例3	吸水性樹脂(3)	27.0	23.1	118
比較例2	比較吸水性樹脂(2)	27.1	22.9	114
実施例4	吸水性樹脂(4)	27.0	23.1	119
比較例3	比較吸水性樹脂(3)	27.0	23.1	116
実施例5	吸水性樹脂(5)	30.1	24.7	48
実施例6	吸水性樹脂(6)	30.3	24.3	45
実施例7	吸水性樹脂(7)	29.5	24.5	44
実施例8	吸水性樹脂(8)	30.1	24.3	42

[0232] (まとめ)

実施例1～4及び比較例1～3により、コンベアベルトの表面温度を40～120°Cに制御することが安定運転及び／又は物性に重要であることが分かる。なお、上記表2において、吸水性樹脂(1)～(8)及び比較吸水性樹脂(1)～(3)の各含水率は何れも1重量%前後(固形分99重量%)であった。また、残存モノマーは、対応する吸水性樹脂粉末(表面架橋前)とほぼ同程度であった。

[0233] 又、実施例5及び実施例6において、得られる吸水性樹脂粉末のCRC、水可溶分が同程度であり、更に吸水性樹脂のCRCが同程度であることが表1及び表2に示されているが、粒子状含水ゲルのゲルE×tが実施例5では6.4重量%(製造例2)、実施例6では10.9重量%(製造例3)と差異があり、その影響で粒子状含水ゲルの付着性にも差異が見られる。従って、粒子状含水ゲルのゲルE×tを10重量%以下に制御し、乾燥操作によって水可溶分(及びCRC)を上昇させる方が、粒子状含水ゲルの付着性及び物性の観点から好ましいことが分かる。

[0234] 又、実施例7、8では、微粉リサイクルが歩留りを向上させるのみならず、粒子状含水ゲルに微粉が含有することによって、コンベアベルトに対する付着性が改善することが分かる。

産業上の利用可能性

[0235] 優れた物性を有する吸水性樹脂をトラブルなく製造できるため、本発明の吸水性樹脂は紙オムツや生理用ナプキンをはじめとする各種の衛生材料や、その他の各種の用途に使用することができる。

[0236] さらに、本出願は、2011年4月20日に出願された日本特許出願番号2011-093829号に基づいており、その開示内容は、参照され、全体として、組み入れられている。

符号の説明

[0237] 1 ゲル粉碎機(ミートチョッパー)、
2 配管、

- 3 ト ラバース・コンベア、
- 4 通気ベルト型連続乾燥機、
- 5 乾燥機（乾燥室）、
- 6 冷却室、
- 7 ト ラバース・コンベアのベルト表面温度装置位置、
- 8 粒子状含水ゲル状架橋重合体（粒子状含水ゲル）、
- 9 乾燥重合体（吸水性樹脂）。

請求の範囲

[請求項1] 重合禁止剤とアクリル酸（塩）と内部架橋剤とを含む单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、上記重合と同時又は重合後に含水ゲル状架橋重合体をゲル粉碎し、粒子状含水ゲル状架橋重合体を得るゲル粉碎工程、粒子状含水ゲル状架橋重合体をトラバース・コンベアで通気ベルト型連続乾燥機に供給し、かつ、粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程を含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、

上記トラバース・コンベアのベルト温度が40～120℃である、および／または、

上記トラバース・コンベア上の上記粒子状含水ゲル状架橋重合体の水可溶分が10重量%以下であり、乾燥工程以降で水可溶分を増加させてなることを特徴とする、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法。

[請求項2] 重合禁止剤とアクリル酸（塩）と内部架橋剤とを含む单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、上記重合と同時又は重合後に含水ゲル状架橋重合体をゲル粉碎し、粒子状含水ゲル状架橋重合体を得るゲル粉碎工程、粒子状含水ゲル状架橋重合体をトラバース・コンベアで通気ベルト型連続乾燥機に供給し、かつ、粒子状含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程を含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、

上記トラバース・コンベアのベルト温度が40～120℃であることを特徴とする、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法。

[請求項3] 重合禁止剤とアクリル酸（塩）と内部架橋剤とを含む单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、上記重合と同時又は重合後に含水ゲル状架橋重合体をゲル粉碎し、粒子状含水ゲル状架橋重合体を得るゲル粉碎工程、粒子状含水ゲル状架橋重合体をトラバース・コンベアで通気ベルト型連続乾燥機に供給し、かつ、粒子状

含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程を含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、

上記トラバース・コンベア上の上記粒子状含水ゲル状架橋重合体の水可溶分が10重量%以下であり、乾燥工程以降で水可溶分を増加させてなることを特徴とする、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法。

[請求項4] 上記粒子状含水ゲル状架橋重合体の水可溶分が10重量%以下であり、乾燥工程以降で水可溶分を増加させてなる、請求項2に記載の製造方法。

[請求項5] 上記内部架橋剤が熱分解骨格又は（ポリ）エチレングリコール骨格を有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項6] 上記水可溶分の増加幅が1～10重量%である、請求項3～5のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項7] 上記水可溶分の増加が乾燥工程での加熱によって行われる、請求項3～6のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項8] 上記粒子状含水ゲル状架橋重合体の無加圧下吸水倍率（C R C）が30[g/g]未満である、請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項9] 上記トラバース・コンベア本体が実質的に覆われた状態で乾燥機と連結されている、請求項1～8のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項10] 上記トラバース・コンベア本体が30°C以上の雰囲気下にある、請求項9に記載の製造方法。

[請求項11] 上記ゲル粉碎工程で得ら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0.1～5mmである、請求項1～10のいずれか1項に記載の製造方法。

[請求項12] 上記トラバース・コンベアのベルト速度が0.1～10.0[m/s]である、請求項1～11のいずれか1項に記載の製造方法。

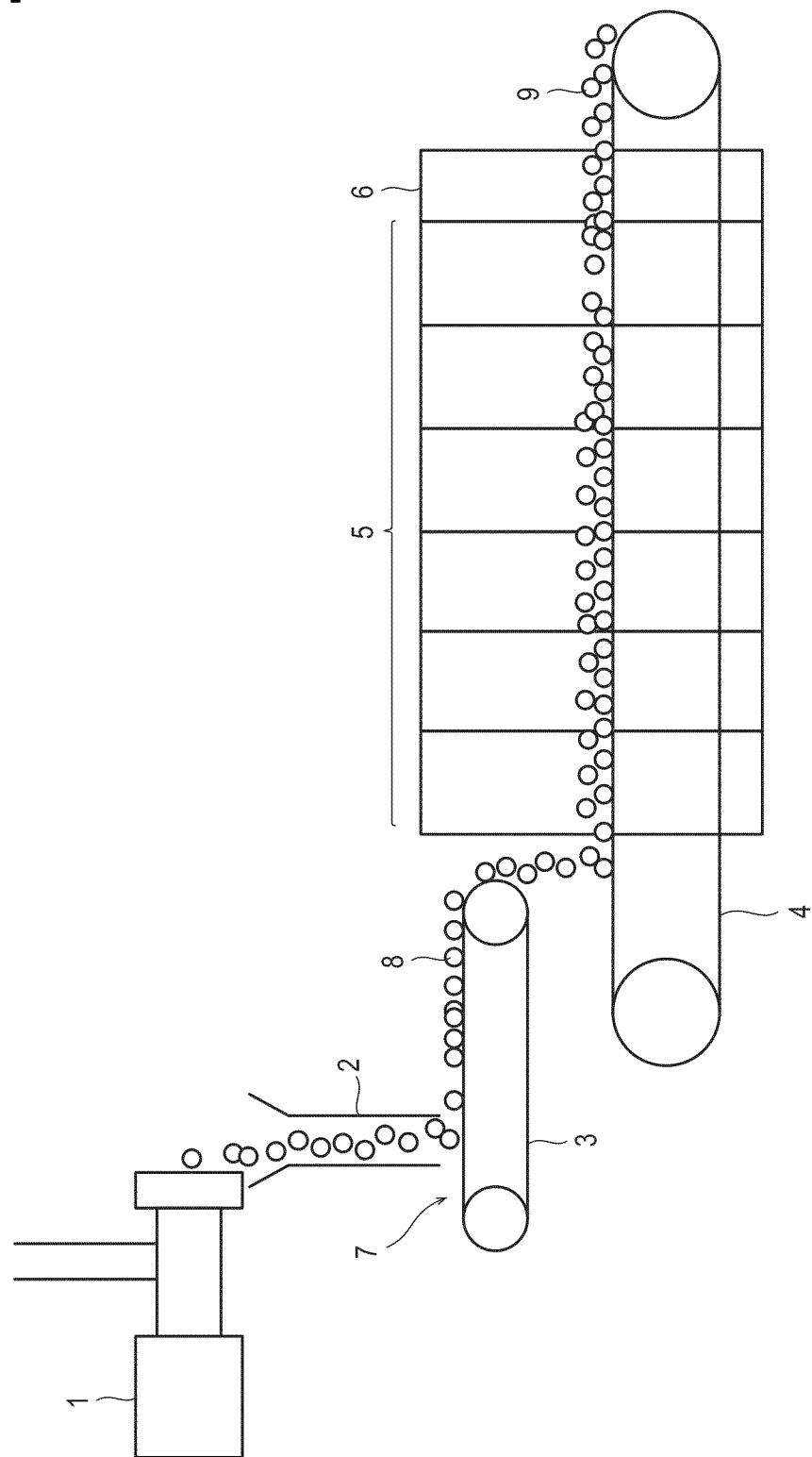
[請求項13] 上記粒子状含水ゲル状架橋重合体の温度が50°C以上である、請求

項1～12のいずれか1項に記載の製造方法。

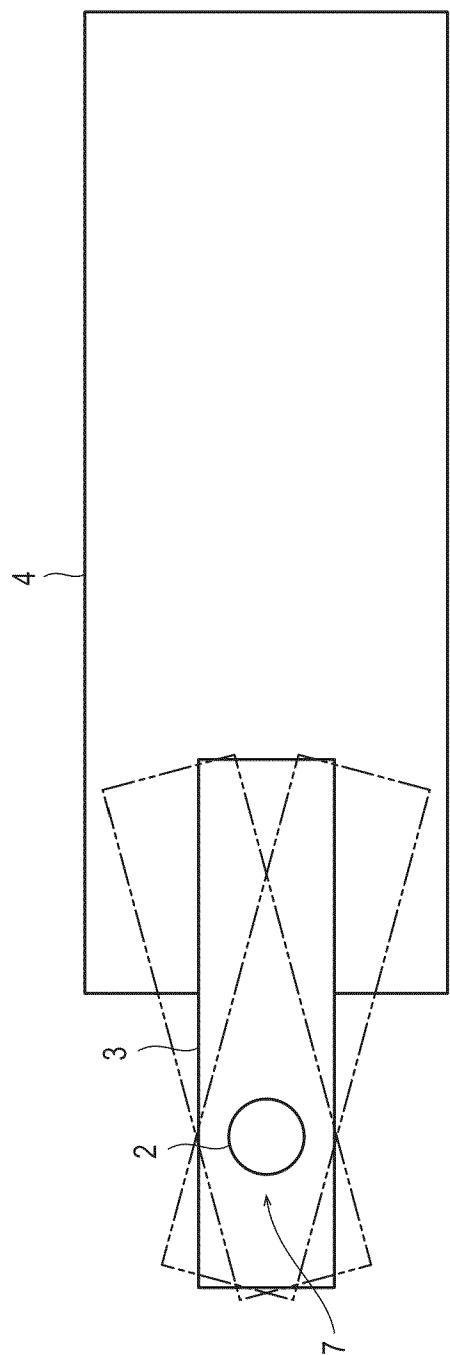
- [請求項14] 上記単量体水溶液中のアクリル酸の中和率が60モル%を超えてなる、請求項1～13のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項15] 上記乾燥工程以降に、粉碎工程、分級工程及び表面架橋工程を更に含む、請求項1～14のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項16] 上記分級工程で得られた微粉を、乾燥工程以前の工程に回収する微粉回収工程を更に含む、請求項15に記載の製造方法。
- [請求項17] 上記トラバース・コンベアで乾燥機に供給される粒子状含水ゲル状架橋重合体に、上記微粉が含まれる、請求項16に記載の製造方法。
- [請求項18] 上記トラバース・コンベアのベルト温度と粒子状含水ゲル状架橋重合体との温度差が0～30°Cである、請求項1～17のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項19] 上記ゲル粉碎工程で得られる粒子状含水ゲル状架橋重合体が上記通気ベルト型連続乾燥機に供給されるまでの大気との接触時間が180秒以内である、請求項1～18のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項20] 上記トラバース・コンベアのベルト幅が0.1～1mであり、その幅方向の粒子状含水ゲル状架橋重合体の面積占有率が10～90%である、請求項1～19のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項21] 上記トラバース・コンベアのベルト上に積層される粒子状含水ゲル状架橋重合体のゲル層高が3～30cmであり、乾燥機のゲル層高より低い、請求項1～20のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項22] 上記粒子状含水ゲル状架橋重合体の含水率が乾燥前で30～70重量%である、請求項1～21のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項23] 上記トラバース・コンベアのベルト傾斜角が水平方向を0°として±10°未満である、請求項1～22のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項24] 上記トラバース・コンベアのベルト表面粗さ(Rz)が800nm以下である、請求項1～23のいずれか1項に記載の製造方法。

- [請求項25] 上記トラバース・コンベアのベルト表面材質が、水に対する接触角が60°以上であり、かつ、熱変形温度が20°C以上である、請求項1～24のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項26] 上記トラバース・コンベアのベルト表面が樹脂コーティングされている、請求項1～25のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項27] 上記トラバース・コンベアのベルト表面材質が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレタン、ポリアセタール、フッ素樹脂、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂及びシリコン樹脂から選ばれる1種である、請求項26に記載の製造方法。
- [請求項28] 上記重合工程で用いられる重合反応装置が連続ベルト式反応装置である、請求項1～27のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項29] 上記重合工程で用いられる重合反応装置が連続混練機である、請求項1～27のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項30] 粒子状含水ゲル状架橋重合体が、ニーダー重合時のゲル粉碎、または重合後の多孔板を有するスクリュー型押出機によるゲル粉碎によって得られる、請求項1～29のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項31] トラバース・コンベアおよび通気ベルト型連続乾燥機を有する吸水性樹脂の製造装置であって、前記トラバース・コンベアの本体は、実質的に覆われた状態で、通気ベルト型連続乾燥機と連結されている、吸水性樹脂の製造装置。
- [請求項32] 吸水性樹脂の重合機またはゲル粉碎機が、貯蔵槽を介して、トラバース・コンベア本体と非開放系で連結されてなる、請求項31に記載の製造装置。
- [請求項33] トラバース・コンベアのベルト接触面または上部空間を加熱または保温する手段をさらに有する、請求項31または32に記載の製造装置。

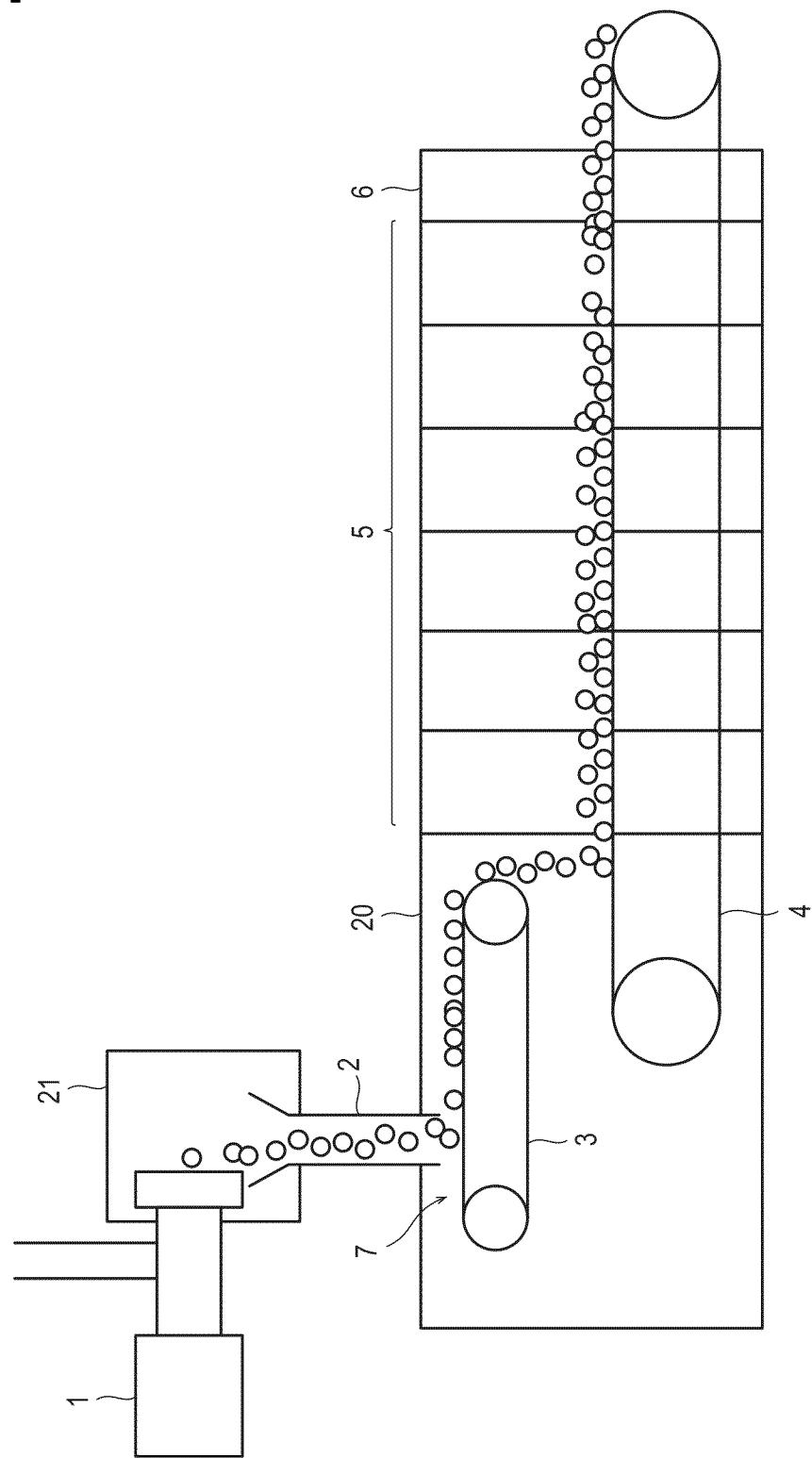
[図1]



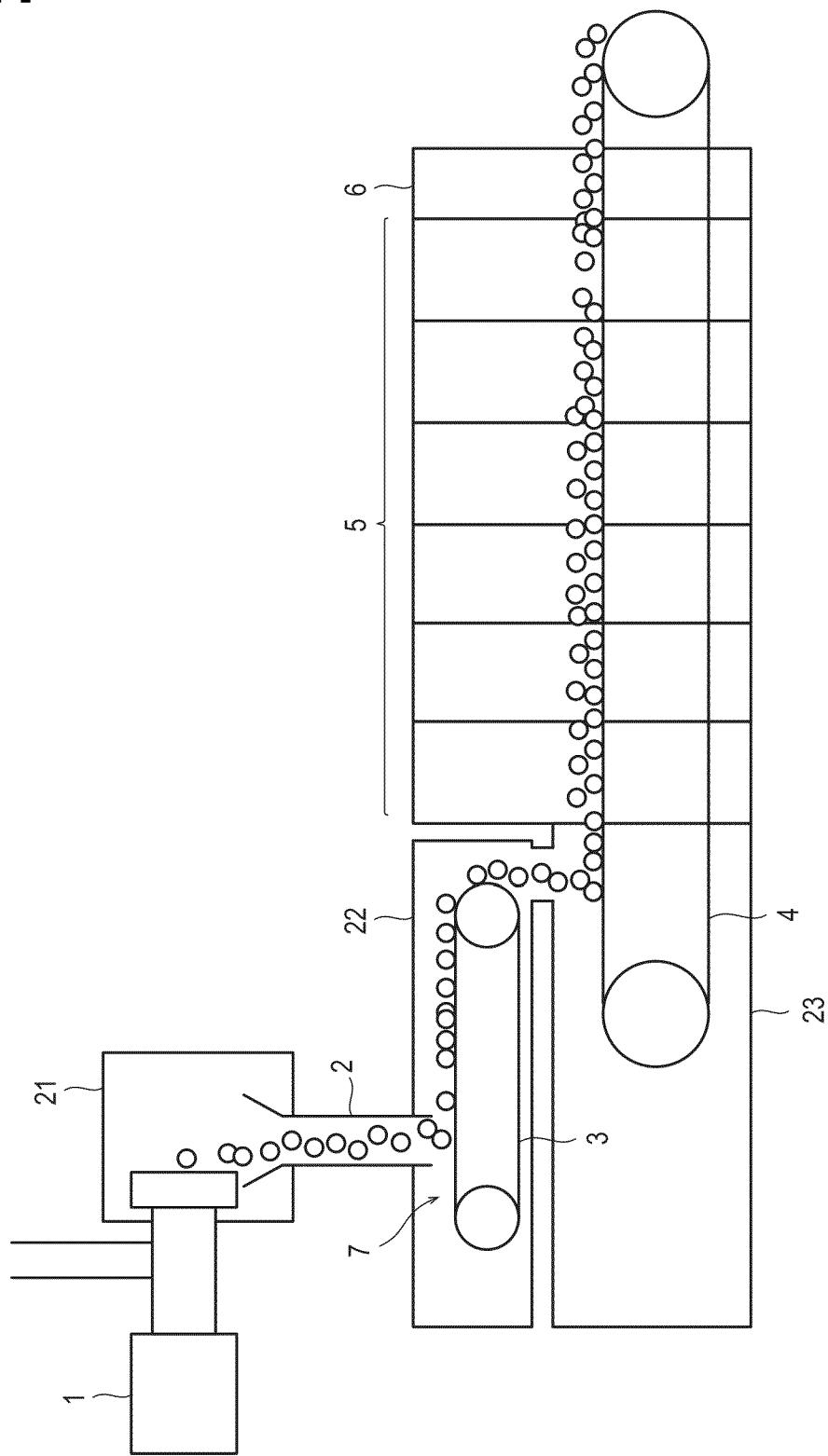
[図2]



[図3]



[図4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060713

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/12(2006.01)i, A61F13/49(2006.01)i, A61F13/53(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J3/12, A61F13/49, A61F13/53

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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	WO 2011/25013 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims; paragraphs [0051], [0053], [0076], [0110] to [0116], [0154]; examples 1 to 2 (Family: none)	1, 3-8, 11, 12, 14-17, 19-24, 28-30
X	WO 2011/25012 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), claims; paragraphs [0049], [0109] to [0115], [0153]; examples 1 to 2 (Family: none)	1, 3-8, 11, 12, 14-17, 19-24, 28-30

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
26 June, 2012 (26.06.12)

Date of mailing of the international search report
03 July, 2012 (03.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060713

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 90/04557 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 03 May 1990 (03.05.1990), claims & JP 7-51289 B & US 5229487 A & EP 397882 A & DE 68920310 D & RU 2052466 C & CA 2001590 A & KR 10-1997-0011929 B & CN 1042880 A	1-33
A	JP 2007-224224 A (San-Dia Polymers, Inc.), 06 September 2007 (06.09.2007), claims (Family: none)	1-33
A	JP 8-73518 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.), 19 March 1996 (19.03.1996), claims (Family: none)	1-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060713

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention described in claim 1 and the invention described in claim 31 share such a common technical feature that "a traverse conveyer and a breathing-belt-type continuous dryer" are used in the production of a water-absorbable resin.

However, the above-said technical feature cannot be considered to be a special technical feature, since the technical feature does not make a contribution over the prior art in the light of the contents disclosed in the WO 2011/25013 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), WO 2011/25012 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.) and US 2010/0041549 A1 (BASF SE).
(Continued to extra sheet)

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/060713

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet(2)

Further, there is no other same or corresponding special technical feature between these inventions.

Consequently, it is obvious that the inventions of claims 1-33 do not comply with the requirement of unity of invention.

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C08J3/12(2006.01)i, A61F13/49(2006.01)i, A61F13/53(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int.Cl. C08J3/12, A61F13/49, A61F13/53

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	1971-2012年
日本国実用新案登録公報	1996-2012年
日本国登録実用新案公報	1994-2012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	WO 2011/25013 A1 (株式会社日本触媒) 2011.03.03, 特許請求の範囲, [0051], [0053], [0076], [0110]-[0116], [0154], 実施例 1-2 (ファミリーなし)	1, 3-8, 11, 12, 14-17, 19-24, 28-30
X	WO 2011/25012 A1 (株式会社日本触媒) 2011.03.03, 特許請求の範囲, [0049], [0109]-[0115], [0153], 実施例 1-2 (ファミリーなし)	1, 3-8, 11, 12, 14-17, 19-24, 28-30

 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 26. 06. 2012	国際調査報告の発送日 03. 07. 2012
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	特許序審査官(権限のある職員) ▲吉▼澤 英一 電話番号 03-3581-1101 内線 3474 4S 9543

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	WO 90/04557 A1 (株式会社日本触媒) 1990.05.03, 特許請求の範囲 & JP 7-51289 B & US 5229487 A & EP 397882 A & DE 68920310 D & RU 2052466 C & CA 2001590 A & KR 10-1997-0011929 B & CN 1042880 A	1-33
A	JP 2007-224224 A (サンダイヤポリマー株式会社) 2007.09.06, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-33
A	JP 8-73518 A (三洋化成工業株式会社) 1996.03.19, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-33

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、

2. 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の单一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求項1に係る発明と請求項31に係る発明は、吸水性樹脂を製造する際に、「トラバース・コンベアおよび通気ベルト型連続乾燥機」を用いるという共通の技術的特徴を有している。

しかしながら、当該技術的特徴はWO 2011/25013 A1（株式会社日本触媒）、WO 2011/25012 A1（株式会社日本触媒）及びUS 2010/0041549 A1（BASF SE）の開示内容に照らして、先行技術に対する貢献をもたらすものではないから、当該技術的特徴は、特別な技術的特徴であるとはいえない。また、これらの発明の間には、ほかに同一の又は対応する特別な技術的特徴は存在しない。

よって、請求項1-33に係る発明は、発明の单一性の要件を満たしていないことが明らかである。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。