

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年9月15日(15.09.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/111856 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) C08F 6/00 (2006.01)
B01J 20/26 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/055977
- (22) 国際出願日: 2011年3月14日(14.03.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-055238 2010年3月12日(12.03.2010) JP
特願 2010-055237 2010年3月12日(12.03.2010) JP
特願 2010-055236 2010年3月12日(12.03.2010) 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): 神▲崎▼修二(KANZAKI, Syuji) [JP/JP]; 〒6711292 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の1 株

式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 奥田 純男(OKUDA, Sumio) [JP/JP]; 〒6711292 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]; 〒6711292 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]; 〒6711292 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: 植木 久一, 外(UEKI, Kyuichi et al.); 〒5300003 大阪府大阪市北区堂島2丁目1番16号 フジタ東洋紡ビル9階 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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST,

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING A WATER-ABSORBING RESIN

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂の製造方法

[図1]



AA POLYMERIZATION STEP
 BB GEL PULVERIZATION STEP
 CC DRYING STEP
 DD PULVERIZATION STEP
 EE SORTING STEP
 FF SURFACE CROSS-LINKING STEP
 GG SECOND SORTING STEP
 HH PACKAGING STEP (PRODUCT)
 II EXAMPLE: FINE-POWDER COLLECTION
 JJ TO OPTIONAL FINE-POWDER COLLECTION STEP
 (EXAMPLE: RECYCLE TO POLYMERIZATION-DRYING STEPS)

(57) Abstract: The disclosed method for manufacturing a water-absorbing resin includes: a polymerization step in which an unsaturated monomer in an aqueous solution is polymerized; and a drying step in which a water-containing cross-linked granular polymer gel, obtained in a microgranulation step during or after polymerization, is dried. Said method is characterized in that the drying step is halted, with a drying machine kept hot, and then subsequently restarted.

(57) 要約: 不飽和単量体水溶液の重合工程、重合中または重合後の細粒化工程で得られた粒子状含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程を含む吸水性樹脂の製造方法において、乾燥機を加熱した状態で保持したまま、上記乾燥工程の中断を行い、その後乾燥工程を再開することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法である。



WO 2011/111856 A1



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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,

GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは連結された連続工程からなる巨大スケールの吸水性樹脂の連続製造方法において、重合後の均一な乾燥による高物性の吸水性樹脂を提供する方法に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂（SAP/Super Absorbent Polymer）は水膨潤性水不溶性の高分子ゲル化剤であり、紙オムツ、生理用ナプキン等の吸収物品、さらには、農園芸用保水剤、工業用止水材等として、主に使い捨て用途に多用されている。このような吸水性樹脂としては、原料として多くの単量体や親水性高分子が提案されているが、特に、アクリル酸および/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く用いられている。

[0003] かかる吸水性樹脂は、単量体水溶液を重合して得られた含水ゲル状重合体を重合時または重合後に細粒化し、得られた粒子状含水ゲル状重合体を乾燥して得られる。乾燥後は必要に応じて粉碎工程、さらに分級工程を含み、任意に乾燥前または乾燥後に表面架橋される。また、任意に微粉回収工程、乾燥後の未乾燥物の除去工程、梱包工程、その他の添加剤（微粒子、消臭剤、抗菌剤等）の添加工程等、1種または2種以上の工程をさらに含んでもよい。一般的な重合方法としては、水溶液重合や逆相懸濁重合が使用され、製品形態は10～1000 μ m程度の粉末が一般的である。かかる多くの工程を含む吸水性樹脂の製造方法は、特許文献1～13等に例示される。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2009/113679号パンフレット
特許文献2：国際公開第2009/113678号パンフレット

- 特許文献3：国際公開第2009/113671号パンフレット
特許文献4：国際公開第2009/113672号パンフレット
特許文献5：国際公開第2009/119754号パンフレット
特許文献6：国際公開第2009/123197号パンフレット
特許文献7：米国特許第6716894号明細書
特許文献8：米国特許第6727345号明細書
特許文献9：米国特許第6164455号明細書
特許文献10：米国特許第6817557号明細書
特許文献11：米国特許第6641064号明細書
特許文献12：米国特許第6291635号明細書
特許文献13：欧州特許第1949011号明細書

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 近年、紙オムツ等の需要増のため、吸水性樹脂の生産規模がますます拡大しており、製造装置1ラインあたりのスケールアップや重合濃度アップ（単量体水溶液の高濃度化、例えば、特許文献7に開示）が図られる傾向にある。また、吸水性樹脂は、ユーザーからの多種多様で、かつ高度な要求に答えるべく、多様な製品が開発されている。そのため、乾燥工程以降も粉碎工程、分級工程、表面処理工程（特に表面架橋工程）、輸送工程、造粒工程、添加剤の添加工程、微粉回収工程等、上記特許文献等に例示の多くの工程や添加剤が使用されているのが実情である。

[0006] そのため、ひとつのプラントでも多くの工程を経て多くの品番が製造されているのが実情である。これら各工程は回分式で行われることもあるが、一般には連続工程が主流であり、たとえ一部の工程が回分式であっても各工程が連結されたプロセス全体としては実質的には連続生産される。なお、実質連続とは回分工程であっても繰り返し連続的に行うことを指し、例えば、繰返される回分工程後に含水ゲルやその乾燥物の貯蔵工程を行って連続工程に連続供給することで（一部の回分工程を含んでも）プロセス全体としては連

続工程となる形態を指す。

[0007] 多くの工程が含まれる吸水性樹脂の製造方法において、製造プラントでも定期的なメンテナンスや一時的なトラブル（一部の工程での運転トラブル）時に、吸水性樹脂やその含水ゲルの連続フローが停止することがあった。特許文献9～12は粉碎工程、輸送工程や貯蔵工程でのかかるトラブル（運転停止）を開示する。

[0008] 連結された工程では一部の工程でも停止すると、連結された全プラントを停止する必要があるが、運転再開時には、品質が安定しない、運転再開に過度のエネルギーが必要になる、あるいは、装置に過負荷（例えば、消費電力の増大で確認される）が掛かる等の問題があり、最悪な場合は、運転が停止することもあった。さらに、運転再開時に吸水性樹脂に着色異物（主に吸水性樹脂の変色物）が混入することもあった。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するため、本発明者等は鋭意検討した結果、乾燥工程の停止方法を制御することで上記課題が解決できることを見いだした。

[0010] すなわち、本発明の吸水性樹脂の製造方法（第1の発明）は、不飽和単量体水溶液の重合工程と、重合中または重合後の細粒化工程で得られた粒子状含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程とを含む吸水性樹脂の製造方法であって、乾燥機を加熱した状態で保持したまま、上記乾燥工程の中断を行い、その後乾燥工程を再開することを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法である。ただし、上記乾燥工程の中断とは、粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物が乾燥機内に実質不存在的の状態、あるいは、連続乾燥において乾燥機に投入または排出されない状態をいう。

[0011] また、上記課題を解決するため、本発明の吸水性樹脂の製造方法（第2の発明）は、不飽和単量体水溶液の重合工程と、重合中または重合後の細粒化工程で得られた粒子状含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程とを含む吸水性樹脂の製造方法であって、上記乾燥工程の中断を行い、乾燥機の加熱を停止した後、100時間以内に乾燥機内の清掃を開始し、その後乾燥工程を再開する

ことを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法である。ただし、上記乾燥工程の中断とは、粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物が乾燥機内に実質不存在的状態、あるいは、連続乾燥において乾燥機に投入または排出されない状態をいう。

発明の効果

[0012] 吸水性樹脂の連続生産、特に1 [t/h r] 以上で乾燥される連続乾燥において、着色なく安定的に乾燥することで、吸水性樹脂を安定的に製造できる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1] 図1は、代表的な吸水性樹脂の連続生産のフローを示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本発明に係る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。

[0015] [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。なお、「水膨潤性」とは、ERT 441. 2-02で規定するCRC（無加圧下吸水倍率）が必須に5 [g/g] 以上であることをいい、また、「水不溶性」とは、ERT 470. 2-02で規定するExt（水可溶分）が必須に0~50質量%であることをいう。

[0016] 上記吸水性樹脂は、その用途に応じて適宜設計可能であり、特に限定されるものではないが、カルボキシル基を有する不飽和単量体を架橋重合させた、親水性架橋重合体であることが好ましい。また、全量（100質量%）が

重合体である形態に限定されず、上記性能を維持する範囲内において、添加剤等を含んでいてもよい。すなわち、吸水性樹脂組成物であっても、本発明では吸水性樹脂と総称する。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質量%であり、より好ましくは80～99.7質量%であり、さらに好ましくは90～99.5質量%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。

[0017] (1-2) ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂

本発明における「ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂」とは、主たる繰返し単位として、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）由来の単位を有する吸水性樹脂を意味する。具体的には、重合に用いられる総単量体（架橋剤を除く）のうち、アクリル酸（塩）を必須に50～100モル%を含む重合体をいい、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%を含む吸水性樹脂をいう。重合体としての塩は、必須に水溶性塩を含み、好ましくは一価塩、さらに好ましくはアルカリ金属塩またはアンモニウム塩、特にアルカリ金属塩、さらにはナトリウム塩を含む。

[0018] (1-3) 初期色調および経時着色

本発明における「初期色調」とは、製造直後の吸水性樹脂またはユーザー出荷直後の吸水性樹脂の色調をいい、通常、工場出荷前の色調で管理する。色調の測定方法については、国際公開第2009/005114号に記載される方法（L a b値、Y I値、WB値等）を例示することができる。

[0019] また、「経時着色」とは、未使用状態で長期間の保管、あるいは、流通時に生じる吸水性樹脂の色調変化をいう。経時によって吸水性樹脂が着色するため、紙オムツの商品価値の低下となりうる。経時着色は数ヶ月～数年単位で生じるため、国際公開第2009/005114号に開示される促進試験（高温・高湿下での促進試験）で検証する。

[0020] (1-4) EDANAおよびERT

「EDANA」は、欧州不織布工業会（European Disposables and Nonwovens Associations）の略称であり、「ERT」は、欧州標準（ほぼ世界標準）である吸水性樹脂の測定方法（EDANA Recommended Test Method）の略称である。なお、本発明においては、特に断りのない限り、ERT原本（公知文献：2002年改定）に準拠して、吸水性樹脂等の物性を測定する。

[0021] (a) 「CRC」 (ERT 441. 2-02)

「CRC」は、Centrifuge Retention Capacity（遠心分離機保持容量）の略称であり、無加圧下吸水倍率（以下、「吸水倍率」と称することもある）を意味する。具体的には、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液に対する30分間の自由膨潤後さら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。

[0022] (b) 「AAP」 (ERT 442. 2-02)

「AAP」は、Absorption Against Pressureの略称であり、加圧下吸水倍率を意味する。具体的には、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液に対する1時間、2.06 kPa（0.3 psi、21 $[gf/cm^2]$ ）での荷重下膨潤後の吸水倍率（単位； $[g/g]$ ）である。なお、本発明においては、荷重条件を2.06 kPa（0.3 psi、21 $[gf/cm^2]$ ）、または、4.83 kPa（0.7 psi、50 $[gf/cm^2]$ ）で測定した。

[0023] (c) 「Ext」 (ERT 470. 2-02)

「Ext」は、Extractablesの略称であり、水可溶分（水可溶成分量）を意味する。具体的には、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液200gに対して、吸水性樹脂1gを添加し、16時間攪拌した後、溶解したポリマー量をpH滴定で測定した値（単位；質量%）である。

[0024] (d) 「FSC」 (ERT 440. 2-02)

「FSC」は、Free Swell Capacityの略称であり、

自由膨潤倍率を意味する。具体的には、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液に吸水性樹脂0.20gを30分浸漬した後、遠心分離機で水切りを行わないで測定した吸水倍率（単位；[g/g]）である。

[0025] (e) 「Residual Monomers」(ERT410.2-02)

「Residual Monomers」とは、吸水性樹脂中に残存しているモノマー量を意味する。具体的には、0.9質量%塩化ナトリウム水溶液に吸水性樹脂0.5gを投入し2時間攪拌後、該水溶液に溶出したモノマー量を高速液体クロマトグラフィーで測定した値（単位；ppm）である。

[0026] (f) 「PSD」(ERT420.2-02)

「PSD」とは、Particle Size Distribution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、質量平均粒子径(D50)および粒子径分布幅は欧州公告特許第0349240号明細書7頁25~43行に記載された「(1) Average Particle Diameter and Distribution of Particle Diameter」と同様の方法で測定する。

[0027] (g) その他、EDANAで規定される吸水性樹脂の物性

「pH」(ERT400.2-02) : 吸水性樹脂のpHを意味する。

「Moisture Content」(ERT430.2-02) : 吸水性樹脂の含水率を意味する。

「Flow Rate」(ERT450.2-02) : 吸水性樹脂の流下速度を意味する。

「Density」(ERT460.2-02) : 吸水性樹脂の嵩比重を意味する。

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

「Dust」(ERT490.2-02) : 吸水性樹脂中に含まれる

粉塵を意味する。

[0028] (1-5) 通液性

荷重下または無荷重下における膨潤ゲルの粒子間を流れる液の流れを「通液性」という。この「通液性」の代表的な測定方法として、SFC (Saline Flow Conductivity) や、GBP (Gel Bed Permeability) がある。

[0029] 「SFC (生理食塩水流れ誘導性)」は、荷重0.3psiにおける吸水性樹脂0.9gに対する0.69質量%塩化ナトリウム水溶液の通液性をいう。米国特許第5669894号明細書に記載されたSFC試験方法に準じて測定される。

[0030] 「GBP」は、荷重下または自由膨張における吸水性樹脂に対する0.69質量%生理食塩水の通液性をいう。国際公開第2005/016393号パンフレットに記載されたGBP試験方法に準じて測定される。

[0031] (1-6) 装置の加熱状態

本発明における「装置の加熱状態」とは、通電によるヒーター、水蒸気、熱風等の熱源により装置が加熱されている状態をさし、上記熱源が切られた状態で余熱を有する状態は含まない。ただし、一定温度に制御するために熱源が切られた状態は含む。なお、装置とは各工程で用いられる装置をいい、例えば、乾燥工程での乾燥機、表面処理（架橋）工程での熱処理機が含まれる。

[0032] (1-7) 工程の中断

本発明における「工程の中断」とは、粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物や吸水性樹脂粉末が装置内に実質不存在の状態、あるいは、連続工程において装置に投入または排出されない状態をいう。すなわち、上記「実質不存在の状態」とは、装置から取り出せる状態にあった粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物や吸水性樹脂粉末を、装置から取り出した状態（通常、装置滞留量全体の95質量%以上、好ましくは98質量%以上、さらに好ましくは99質量%以上、特に好ましくは実質100質量%）を指

す。装置内に少量の粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物や吸水性樹脂粉末が付着、落下、滞留、飛散していてもかまわない。なお、装置の空運転も本発明の「工程の中断」に含まれるものとする。また、連続工程における「装置に投入または排出されない状態」とは、該装置内で粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物や吸水性樹脂粉末が停止している状態を指し、装置の停止を指す。

[0033] (1-8) 連続重合、連続乾燥等の連続生産

本発明における「連続重合、連続乾燥等の連続生産」とは、各工程における装置に吸水性樹脂が連続的に投入され、連続的に排出される状態をいい、その稼働時間（期間）としては24時間以上が好ましく、240時間（10日間）以上、さらには720時間（30日間）以上の連続生産（乾燥、表面架橋等の各工程）に好ましく適用される。

[0034] (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」であることを意味する。また、質量の単位である「t（トン）」は、「Metric ton（メトリック トン）」であることを意味し、さらに、特に注釈のない限り、「ppm」は「重量ppm」または「質量ppm」を意味する。また、「～酸（塩）」は「～酸および／またはその塩」を意味し、「（メタ）アクリル」は「アクリルおよび／またはメタクリル」を意味する。

[0035] [2] 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）を主成分として含む水溶液を重合して、含水ゲル状架橋重合体を得る工程である。

[0036] (a) 単量体（架橋剤を除く）

本発明で得られる吸水性樹脂は、その原料（単量体）として、アクリル酸（塩）を主成分として含む水溶液を使用し、通常、水溶液状態で重合される。該単量体水溶液中の単量体濃度（固形分濃度）は、通常10～90質量%

であり、好ましくは20～80質量%である。また、高単量体濃度（35質量%以上、さらに好ましくは40質量%以上、特に好ましくは45質量%以上であり、上限は飽和濃度、さらに好ましくは80質量%以下、特に好ましくは70質量%以下である）での重合が最も好ましい一例として例示される。

[0037] さらに、単量体を水溶液で重合するときには、必要に応じて、界面活性剤、ポリアクリル酸（塩）、澱粉、セルロース、ポリビニルアルコール等の高分子化合物、各種キレート剤、各種添加剤を、単量体に対して0～30質量%添加してもよい。

[0038] また、該水溶液の重合により得られる含水ゲルは、吸水性能の観点から、重合体の酸基の少なくとも一部が中和されていることが好ましい。上記中和は、アクリル酸の重合前（単量体）、重合中または重合後（含水ゲル）に行うことができるが、吸水性樹脂の生産性、AAP（加圧下吸水倍率）やSFC（生理食塩水流れ誘導性）の向上等の観点から、アクリル酸の重合前に中和を行うことが好ましい。つまり、中和されたアクリル酸（すなわち、アクリル酸の部分中和塩）を単量体として使用することが好ましい。

[0039] 上記中和の中和率は、特に制限されないが、酸基に対して10～100モル%が好ましく、30～95モル%がより好ましく、50～90モル%がさらに好ましく、60～80モル%が特に好ましい。中和率が10モル%未満の場合、特に、CRC（無加圧下吸水倍率）が著しく低下することがあり好ましくない。

[0040] 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、特に限定されないが、メタクリル酸、（無水）マレイン酸、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лкァンズルホン酸、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、ステアリルアクリレートやそれらの塩等が挙げられる。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、全単量体の質量に対して、50質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。

[0041] (b) 中和の塩

上記単量体としてのアクリル酸または重合後の重合体（含水ゲル）の中和に用いられる塩基性物質としては、特に限定されないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム等のアルカリ金属の水酸化物や炭酸（水素）ナトリウム、炭酸（水素）カリウム等の炭酸（水素）塩等の一価の塩基性物質が好ましく、水酸化ナトリウムが特に好ましい。また、中和時の温度（中和温度）についても、特に制限されず、10～100℃が好ましく、30～90℃がより好ましい。なお、上記以外の中和処理条件等については、国際公開第2006/522181号や米国特許第6388000号に開示されている条件等が、本発明に好ましく適用される。

[0042] (c) 架橋剤（内部架橋剤）

本発明においては、得られる吸水性樹脂の吸水性能の観点から、架橋剤（以下、「内部架橋剤」と称することもある）を使用することが特に好ましい。使用できる内部架橋剤としては、重合性二重結合を1分子あたり2つ以上有する化合物や、カルボキシル基と反応して共有結合を形成することができる官能基を1分子あたり2つ以上有する多官能化合物が挙げられる。例えば、アクリル酸との重合性架橋剤や、カルボキシル基との反応性架橋剤、それらを併せ持った架橋剤の1種以上を例示することができる。具体的には、重合性架橋剤として、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（メタ）アリロキシアルカ

ン等、分子内に重合性二重結合を少なくとも2個有する化合物が例示できる。また、反応性架橋剤として、エチレングリコールジグリシジルエーテル等のポリグリシジルエーテル；プロパンジオール、グリセリン、ソルビトール等の多価アルコール等の共有結合性架橋剤、アルミニウム塩等の多価金属化合物であるイオン結合性架橋剤が例示できる。これらの中でも、吸水性能の観点から、アクリル酸との重合性架橋剤が好ましく、特に、アクリレート系、アリル系、アクリルアミド系の重合性架橋剤が好適に使用される。これらの内部架橋剤は1種のみを単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。上記内部架橋剤の使用量は、物性面から、架橋剤を除く上記単量体に対して、0.001~5モル%が好ましく、0.005~2モル%がより好ましく、0.01~1モル%がさらに好ましく、0.03~0.5モル%が特に好ましい。

[0043] (d) その他の微量成分

本発明では、色調安定性や残存モノマーの観点から、アクリル酸中のプロトアネモニンおよび/またはフルフラールの含有量は0~10ppmが好ましく、0~5ppmがより好ましく、0~1ppmがさらに好ましい。さらに、フルフラール以外のアルデヒド分および/またはマレイン酸についても同様の理由により、アクリル酸中の含有量は0~5ppmが好ましく、0~3ppmがより好ましく、0~1ppmがさらに好ましく、0ppm（検出限界以下）が特に好ましい。なお、フルフラール以外のアルデヒド分としては、ベンズアルデヒド、アクロレイン、アセトアルデヒド等が挙げられる。また、残存モノマーの低減のため、アクリル酸ダイマーの含有量は0~500ppmが好ましく、0~200ppmがより好ましく、0~100ppmがさらに好ましい。

[0044] 本発明では、重合安定性の観点から、不飽和単量体にメトキシフェノール類が含まれることが好ましく、p-メトキシフェノールが含まれることがより好ましい。メトキシフェノール類の含有量は、単量体（アクリル酸）に対して、1~250ppmが好ましく、5~200ppmがより好ましく、1

0～160 ppmがさらに好ましく、20～100 ppmが特に好ましい。

[0045] (e) 単量体水溶液中のその他の成分

本発明で得られる吸水性樹脂の諸物性を改善するために、任意成分として、上記単量体水溶液に、以下の物質を添加することができる。すなわち、澱粉、ポリアクリル酸（塩）、ポリビニルアルコール、ポリエチレンイミン等の水溶性樹脂あるいは吸水性樹脂を、単量体に対して、例えば0～50質量%、好ましくは0～20質量%、より好ましくは0～10質量%、さらに好ましくは0～3質量%添加することができる。さらに、各種の発泡剤（炭酸塩、アゾ化合物、気泡等）、界面活性剤、各種キレート剤、ヒドロキシカルボン酸や還元性無機塩等の添加剤を、単量体に対して、例えば0～5質量%、好ましくは0～1質量%添加することができる。

[0046] これらの中でも、吸水性樹脂の経時着色の抑制（高温高湿下で長期間保存した際の色調安定性の向上）や耐尿性（ゲル劣化防止）の向上を目的とする場合には、キレート剤、ヒドロキシカルボン酸、還元性無機塩が好ましく使用され、キレート剤が特に好ましく使用される。この場合の使用量は、吸水性樹脂に対して、10～5000 ppmが好ましく、10～1000 ppmがより好ましく、50～1000 ppmがさらに好ましく、100～1000 ppmが特に好ましい。なお、上記キレート剤、ヒドロキシカルボン酸、還元性無機塩については、国際公開第2009/005114号、欧州特許出願公開第2057228号、同第1848758号に開示される化合物が使用される。

[0047] (f) 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。例えば、熱分解型重合開始剤、光分解型重合開始剤、レドックス系重合開始剤等が挙げられる。具体的には、熱分解型重合開始剤としては、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。また、光分解型重合開始剤としては、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。さらに、レドックス系重合開始剤としては、上記過硫酸塩や過酸化物に、L-アスコルビン酸、亜硫酸水素ナトリウム等の還元性化合物を組み合わせた系が挙げられる。上記熱分解型重合開始剤と光分解型重合開始剤とを併用することも、好ましい態様として挙げることができる。これらの重合開始剤の使用量は、上記単量体に対して、0.0001~1モル%が好ましく、0.001~0.5モル%がより好ましい。重合開始剤の使用量が1モル%を超える場合、吸水性樹脂の着色を引き起こすことがあるため好ましくない。また、重合開始剤の使用量が0.0001モル%を下回る場合、残存モノマーを増加させるおそれがあるため好ましくない。

[0048] なお、上記重合開始剤を使用する代わりに、放射線、電子線、紫外線等の活性エネルギー線を照射することにより重合を行ってもよく、これらの活性エネルギー線と重合開始剤とを併用して重合してもよい。

[0049] (g) 重合方法 (架橋重合工程)

本発明においては、上記単量体水溶液を重合するに際して、得られる吸水性樹脂の吸水性能や重合制御の容易性等の観点から、通常、水溶液重合または逆相懸濁重合が採用されるが、好ましくは水溶液重合、より好ましくは連続水溶液重合が採用される。中でも、吸水性樹脂の1ラインあたりの生産量が多い巨大スケールでの製造に好ましく適用される。該生産量としては、0.5 [t/hr] 以上であり、より好ましくは1 [t/hr] 以上、さらに好ましくは5 [t/hr] 以上、特に好ましくは10 [t/hr] 以上である。

[0050] また、上記連続水溶液重合の好ましい形態として、連続ベルト重合 (米国特許第4893999号、同第6241928号、米国特許出願公開第2005/215734号等)、連続ニーダー重合 (米国特許第6987151

号、同第670141号等)が挙げられる。

[0051] 上記連続水溶液重合においては、重合開始温度を30℃以上、好ましくは35℃以上、より好ましくは40℃以上、さらに好ましくは50℃以上、特に好ましくは60℃以上(上限は沸点)とする高温開始重合、あるいは、単量体濃度を35質量%以上、好ましくは40質量%以上、特に好ましくは45質量%以上(上限は飽和濃度)とする高単量体濃度重合が、最も好ましい一例として例示できる。なお、上記重合開始温度は、単量体水溶液の重合機供給直前の液温で規定されるが、米国特許第6906159号および同第7091253号等に開示された条件等を、本発明に好ましく適用することができる。

[0052] さらに、得られる吸水性樹脂の物性向上と乾燥効率との観点から、重合時に水分を蒸発させ、より高固形分濃度の吸水性樹脂を得ることが好ましい。単量体水溶液からの固形分上昇度(重合後の含水ゲルの固形分-重合前の単量体の固形分)は1質量%以上が好ましく、2~40質量%がより好ましく、3~30質量%がさらに好ましい。ただし80質量%以下の固形分を有する含水ゲル状架橋重合体を得られる範囲が好ましい。

[0053] また、これらの重合は、空気雰囲気下でも実施可能であるが、着色防止の観点から窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下(例えば、酸素濃度1容積%以下)で実施することが好ましい。また、単量体または単量体を含む溶液中の溶存酸素を不活性ガスで置換(例えば、溶存酸素濃度; 1mg/L未満)した後に、重合することが好ましい。また、減圧、常圧、加圧のいずれの圧力下でも実施することができる。

[0054] (2-2) 含水ゲル状架橋重合体の細粒化工程(ゲル解砕工程)

本工程は、上記重合工程で得られた含水ゲル状架橋重合体を解砕し、粒子状の含水ゲル状架橋重合体(以下、「粒子状含水ゲル」と称する)を得る工程である。

[0055] 上記重合工程で得られた含水ゲルはそのまま乾燥を行ってもよいが、上記課題の解決のため、好ましくは重合時または重合後、必要により解砕機(二

ーダー、ミートチョッパーパー、カッターミル等)を用いてゲル解砕され粒子状にされる。すなわち、連続ベルト重合または連続ニーダー重合による重合工程と乾燥工程との間に、含水ゲルの細粒化(以下、「ゲル解砕」とも称する)工程をさらに含んでもよい。なお、逆相懸濁重合等、重合時に溶媒中での分散によってゲルが細粒化されている場合も、本発明の細粒化(重合中の細粒化)工程に含むものとするが、好適には解砕機を用いて解砕される。

[0056] ゲル解砕時の含水ゲルの温度は、物性の面から、好ましくは40~95℃、より好ましくは50~80℃に保温または加熱される。ゲル解砕後の粒子状含水ゲルの質量平均粒子径(D50)は、0.5~4mmが好ましく、0.3~3mmがより好ましく、0.5~2mmがさらに好ましい。上記粒子状含水ゲルの質量平均粒子径(D50)が、上記範囲内となることで、乾燥が効率的に行われるため好ましい。また、5mm以上の粒径を有する粒子状含水ゲルの割合は、粒子状含水ゲル全体の0~10質量%が好ましく、0~5質量%がより好ましい。ここで、粒子状含水ゲルの粒子径は、特開2000-63527号公報の段落[0091]に記載の、湿式の分級方法を用いて測定する。

[0057] (2-3) 乾燥工程

本発明に係る吸水性樹脂の製造方法は、不飽和単量体水溶液の重合工程と、重合中または重合後の細粒化工程で得られた粒子状含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程と、および、以下必要により、乾燥後の粉碎工程と、乾燥後の分級工程と、分級工程後の吸水性樹脂粉末の表面処理工程と、表面処理工程後の第2分級工程とを、含む吸水性樹脂の製造方法(例えば図1)であって、乾燥機を加熱した状態で保持したまま、上記乾燥工程の中断を行い、その後乾燥工程を再開することを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法である。ただし、上記乾燥工程の中断とは、粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物が乾燥機内に実質不存在的状態、あるいは、連続乾燥において乾燥機に投入または排出されない状態をいう。

[0058] 吸水性樹脂の製造工程は、重合工程、細粒化工程、乾燥工程等、数多くの

工程の連続稼働によって成り立っているが、本発明では、乾燥工程が中断した場合を想定した。

[0059] すなわち、本発明では、乾燥機の停止方法に着目し、乾燥工程の中断期間中であっても乾燥機を加熱した状態で保持しておくことで、運転再開の際には順調に乾燥機が稼働し、さらに着色物の混入もなく、安定的に連続乾燥が行えることを見出した。なお、「乾燥機を加熱した状態で保持する」とは、熱源の継続的な付与を指し、乾燥機の停止期間中、熱源の付与が行われず、余熱のみの状態は、加熱状態に含まれない。

[0060] 上記熱源としては、通電によるヒーターや、水蒸気、熱風等の各種の加熱気体が例示されるが、加熱気体の継続的な付与が好ましい。特に好ましくは熱源として加熱蒸気（100℃以上）が用いられる。かかる加熱蒸気はリサイクルされ、必要により、熱交換機を通じて再加熱されて、吸水性樹脂の乾燥工程または別の工程で使用される。なお、乾燥機への熱源の継続的な付与は、所望する加熱温度、好ましくは下記範囲を維持する温度範囲となるようにすればよく、連続加熱であっても、断続的加熱（On/Off）であってもよい。また、上記加熱温度は一定でも、変化させてもよい。

[0061] 好ましくは上記熱源により空気を温めて乾燥機内に吹き込む方法や、トレースにより乾燥機を温める方法により、乾燥機と、乾燥機内に残留する粒子状含水ゲル状架橋重合体およびその乾燥物を加熱する。なお、固形分80質量%以下、さらには70質量%以下、特に50質量%以下の粒子状含水ゲル状架橋重合体が乾燥機内に残留している場合は、これらが乾燥機へ付着しやすく、乾燥機中のベルト起動の負荷が高くなり、又ベルトからの剥離ができなくなる場合がある。さらに、これらは、乾燥および粉砕困難な大きな凝集物を形成しやすいので、再稼働時に乾燥機や粉砕機などに負荷がかかり、再度停止する場合がある。よって、粒子状含水ゲル状架橋重合体を上記乾燥工程の中断期間中に、加熱により乾燥させることが好ましい。

[0062] ここで、乾燥工程は連続式、半連続式、回分式のいずれであっても本発明を適用することができるが、中でも連続式乾燥工程に適用することが好まし

い。すなわち、連続式乾燥工程を停止する際に、乾燥機を加熱状態で停止したのちに乾燥を再開する。完全に乾燥機を停止した後に乾燥を再開すると、運転起動時、特にベルト起動に過度のエネルギー（トルク）が必要となったり、着色異物が混入したりすることもある。

[0063] また、上記連続乾燥工程の前後の工程についても、同様に連続工程あるいは実質連続工程であることが好ましく、連続重合工程、連続粉碎工程、連続分級工程であることが好ましい。なお、上記「実質連続工程」とは、回分式工程であっても、繰り返し連続的に行うことを指し、例えば、回分工程後に含水ゲルやその乾燥物の貯蔵工程を設置し連続工程に連続供給することで、一部の回分工程を含んでいてもプロセス全体としては連続工程となりうるものである。

[0064] 本発明における乾燥工程で用いられる乾燥機は、各種の乾燥機を使用することができ、特に制限されないが、通気バンド式連続乾燥機、流動床乾燥機が好ましく使用でき、さらに好ましくは、通気バンド式連続乾燥機が使用できる。通気バンド式連続乾燥機を用いることで、効率的な乾燥が行える上に、本発明の加熱状態で停止で最も効果を示す。なお、通気バンド式乾燥機は、上記の特許文献 1～5 に例示される。

[0065] 上記乾燥の稼働時間としては 24 時間以上の連続乾燥が好ましく、120 時間以上がより好ましく、240 時間以上がさらに好ましく、720 時間以上が特に好ましい。また、乾燥の停止から乾燥開始までの時間（本発明でいう乾燥工程の中断期間）は、0.5 時間以上が好ましく、0.5 時間以上 100 日間以内がより好ましく、1 時間以上 50 日間以内がさらに好ましく、5 時間以上 20 日間以内が特に好ましく、10 時間以上 15 日間以内が最も好ましい。乾燥工程の中断期間が 0.5 時間未満の場合、停止前の乾燥温度からの温度低下量が少ないため、加熱状態で停止する効果が小さい。一方、乾燥工程の中断期間が 100 日間を越える場合、乾燥機を長期間に亘って未使用となるため、エネルギー使用が長期間となり、エネルギーコストが不利となる。

[0066] 乾燥工程の中断期間中における乾燥機の温度（乾燥機内の雰囲気温度）については、加熱状態が継続していればよく、特に制限されないが、エネルギーや着色の問題から乾燥温度よりも低い温度が好ましく、具体的には、乾燥温度より10℃以上低下させることが好ましく、以下順に、20℃以上、30℃以上、40℃以上、低下させることが好ましい。また、乾燥工程の中断期間中における乾燥機の温度は、40℃以上であることが好ましく、50℃以上がより好ましく、60℃以上がさらに好ましい。上記乾燥機の温度が40℃未満の場合、ベルトの起動に過度のエネルギーが必要であり、また、乾燥工程を再稼働させたときにかえってベルト付着物に由来する着色異物が混入するおそれがあり好ましくない。さらに粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物が乾燥機内に残留している場合は、ベルトから剥離できなくなり、乾燥や粉碎の困難な凝集体を形成して、再度乾燥工程や粉碎工程が停止する場合があります、好ましくない。また、ベルトに後述のパンチングメタルや金網を用いている場合、目詰まりを起こして乾燥効率が悪化する場合がある。したがって、乾燥工程の中断期間中における乾燥機の温度としては、40℃以上、さらには60℃以上、80～140℃であればよい。

[0067] 上記乾燥工程の中断期間中に、粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物からなる滞留物（またはその粒子）を、乾燥機から除去することが好ましい。滞留物（落下滞留物を含む）を除去することで、着色異物（例えば、黄色、茶色、茶褐色、黒色に焦げた吸水性樹脂）のない吸水性樹脂が得られる。該着色異物は、粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物からなる滞留物が、乾燥機内に長時間滞留することによって生成する。したがって、5日間以上、10日間以上、さらには20日間以上連続稼働する場合には、粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物からなる滞留物を定期的に除去、清掃することが好ましい。上記滞留物の形状は特に問わないが、通常、粒子状であり、それらは乾燥機の通気ベルト上から落下、飛散または付着することで、乾燥機内に滞留する。該滞留物の除去方法としては、バキュームで吸引したり、ブラシで除去したり、（加圧）エアーで吹き飛ばしたりして

除去すればよい。滞留物（の粒子）を乾燥機から除去する際には、乾燥機は加熱状態でもよいが、作業者が乾燥機内部の清掃を行う場合は除去作業の容易性から室温程度まで下げた後、速やかに清掃を行うことが好ましい。すなわち、乾燥機の加熱を停止した後、100時間以内に清掃を開始する。清掃の開始は、48時間以内が好ましく、24時間以内がより好ましく、12時間以内がさらに好ましく、6時間以内が特に好ましい。加熱を停止したまま時間が経過すると、上記の通り滞留物の付着が激しくなり、清掃が困難になる場合がある。

[0068] (a) 乾燥装置

本発明で用いられる乾燥装置としては、通気ベルト式乾燥機（ベルト式乾燥機）が好ましく用いられ、その他、必要により、伝導伝熱型乾燥機、輻射伝熱型乾燥機、熱風伝熱型乾燥機、誘電加熱乾燥機等の1種または2種以上が挙げられ、乾燥の速さから熱風伝熱型乾燥機（以下、熱風乾燥機という。）が好ましい。熱風乾燥機としては、通気ベルト（バンド）式、通気回路式、通気縦型式、並行流ベルト（バンド）式、通気トンネル式、通気溝型攪拌式、流動層式、気流式、噴霧式等の乾燥装置が挙げられ、本発明では物性制御の点で通気ベルト式が好ましい。他の乾燥機を併用してもよいが、好ましくは、通気ベルト式乾燥機（ベルト式乾燥機）のみで乾燥される。

[0069] 乾燥温度は、通常100～250℃、好ましくは100～220℃、より好ましくは120～200℃、特に好ましくは150～190℃の温度範囲（熱風温度）である。乾燥室を通過する熱風の風速は、重合体があまり吹き飛ばされないような範囲で、できるだけ速い方が効率的であり、好ましくは0.1～5 [m/s]、より好ましくは0.5～3 [m/s] である。風速が0.1 [m/s] を下回ると、所定の含水率まで乾燥するのに必要な時間が長くなりすぎて、乾燥機が巨大になる。一方、風速が5 [m/s] を超えると乾燥室から飛び出す重合体が多くなり、安定的な運転が難しくなる。乾燥時間（粒子状含水ゲル状架橋重合体の乾燥機への投入から、同一の粒子状含水ゲル状架橋重合体が乾燥物として乾燥機から排出するまでの時間）は、

重合体の表面積、含水率、および乾燥機の種類、風量に依存し、目的とする含水率になるよう選択される。例えば、乾燥時間は好ましくは0.05～3時間、より好ましくは0.1～2時間、さらに好ましくは0.2～1時間の範囲内で適宜選択される。

[0070] 本発明は、用いられる乾燥機のベルト長さが5～100m、さらには10～70m、特に20～60mの範囲である巨大スケールの連続乾燥に適用される。ベルトの幅も制限されないが、通常0.5～10m、さらには1～5mで適宜決定される。なお、幅方向と長さ方向の比も目的に応じて決めればよいが、幅より長さ方向（進行方向）が長いことが好ましく、通常3～500倍、さらには5～1000倍で適宜決定される。

[0071] 本発明の乾燥は、連続通気ベルト上で行われることが好ましく、通気ベルトとしては、金網（例；目開き1000～45 μ m）やパンチングメタルが例示されるが、好ましくはパンチングメタルが使用される。パンチングメタルの孔の形状は広く適用でき、例えば、丸穴、楕円穴、角穴、六角穴、長丸穴、長角穴、菱穴、十字穴やそれら複数形状の併用が例示でき、それら穴の並びも千鳥状でもよく並列状でもよい。さらに、孔がルーバー（出窓）など立体的に形成されてもよいが、好ましくは平面構造の孔を有する。また、ピッチ方向はベルトの進行方向に縦でもよく、横でもよく、斜めでもよく、それらが併用されてもよい。なお、パンチングメタルの孔の大きさや開孔率は後述する。

[0072] 通気ベルト上での粒子状含水ゲル状架橋重合体の移送速度は、ベルト幅、ベルト長、生産量、乾燥時間により適宜調整すればよいが、ベルト駆動装置の負荷、耐久性等の観点から、好ましくは0.3～5[m/min]、より好ましくは0.5～2.5[m/min]、さらに好ましくは0.5～2[m/min]、特に好ましくは0.7～1.5[m/min]である。

[0073] 本発明を達成するうえで、温度、露点、風量を多段階に変化させることが好ましく、そのために、乾燥機が5室以上、特に6室以上、さらには8室以上の通気ベルト式乾燥機であることが好ましい。上限はスケールなどで適宜

設定されるが、通常、20室程度で十分である。

[0074] (b) 面積占有率

本発明の製造方法において、通気バンド乾燥機を使用する場合、ベルト上の面積占有率は通常85～100%、好ましくは87～100%、より好ましくは87～99%、特に好ましくは90～98%、最も好ましくは93～97%である。面積占有率とは、乾燥工程初期の通気ベルト面積(A)に対する粒子状含水ゲルの積層物が通気ベルト面上を占める面積比(百分率)として規定する。なお、通気ベルト面積(A)には孔の面積も含まれるものとする。該区間における粒子状含水ゲルの積層物の占有面積により、乾燥初期の粒子状含水ゲルの積層物が通気ベルト面上を占める面積(B)が規定される。前記により規定された通気ベルト面積(A)と、粒子状含水ゲルの積層物の占有面積(B)により、面積占有率($B/A \times 100(\%)$)を規定する。上記面積占有率が99%を超える場合、または85%未満の場合、吸水性樹脂の物性が低下することが見いだされ、さらに、落下飛散率、乾燥効率や連続乾燥性が低下する傾向にある。ベルト上での非占有箇所は適宜決定され、中央部、両端部、中間の一定位置に含水ゲルを積層しない部分を設ければよく、好ましくは両端部に含水ゲルを設置しない一定領域が設けられる。

[0075] (c) 開孔率および孔

本発明の製造方法において、通気バンド乾燥機を使用する場合、本発明で好ましいパンチングメタルの開孔率は15～50%、より好ましくは20～45%、特に好ましくは25～40%である。ここで、開孔率は孔、ピッチ(P)などで決定され、一定領域に孔を有しない場合、例えば、パンチングメタルが縁を有する場合、その部分も含んだ面積で規定される。開孔率が上記から外れる場合、吸水性樹脂の物性が低下することが見いだされ、さらに、乾燥効率や連続乾燥性が低下する傾向にある。

[0076] 孔ひとつの面積(複数種類の穴の場合は平均面積で平均開孔面積として規定)は粒子状含水ゲルの一粒の断面積より大きいことが好ましく、2～100倍、さらには4～50倍の範囲である。また、孔の最大開孔距離(例えば

、円形であれば直径、楕円形であれば長径)は粒子状含水ゲルの質量平均粒子径より大きいことが好ましく、2~100倍、さらには4~50倍の範囲である。さらに、孔の平均開孔面積は5~500mm²、好ましくは10~100mm²、特に好ましくは15~50mm²とされる。前記範囲の規定より小さい場合、乾燥効率が低下し、大きい場合は乾燥物の収率が低下するので好ましくない。

[0077] (d) 樹脂固形分

上記したように、本発明の製造方法の重合工程においては、水分を蒸発させながら重合を行う連続ニーダー重合または連続ベルト重合が好ましい。本重合工程において、固形分の上昇度(単量体水溶液の固形分とゲル固形分との差)は1質量%以上、さらには2質量%以上、特に5質量%以上であり、かかる固形分上昇によって、高物性の吸水性樹脂が高生産性でかつ低エネルギーで得られる。さらに乾燥工程においても、同様に、樹脂固形分の上昇がエネルギー削減のみならず、乾燥機への付着低減に好影響を及ぼす。

[0078] なお、乾燥工程での固形分の上昇、乾燥機への含水ゲルの付着防止、製品の粒度制御等の観点から、乾燥前の粒子状含水ゲル状架橋重合体に、分級工程で得られた吸水性樹脂微粒子をリサイクルしてもよい。また、乾燥工程に導入される前の粒子状含水ゲル状架橋重合体の固形分は45質量%以上であることが好ましい。また、粒子状含水ゲル状架橋重合体は1[t/hr]以上の規模で乾燥される。なお、樹脂固形分の制御は、単量体濃度、重合時の水分蒸発、微粉リサイクル等を行うことができ、樹脂固形分を上昇させることで、エネルギー削減のみならず、乾燥機への付着も低減できる。

[0079] (e) 中断期間中の他の工程

連続乾燥において、乾燥工程の中断は、粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物が乾燥機に投入または排出されない状態であり、同義語として、連続乾燥機内で粒子状含水ゲル状架橋重合体または乾燥物が停止している状態であり、例えば、乾燥機のベルトや熱処理機のパドル(攪拌排出)が停止している状態である。上記現象の要因として、乾燥工程以降の工程でのト

ラブル（装置の故障または未乾燥物の付着や閉塞）等による停止、あるいは乾燥機そのものの停止によって、乾燥機内に粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物が投入または排出されないことが挙げられる。このような場合、製品の安定性から、乾燥工程の中断期間中、乾燥工程以降で運転可能な工程、例えば、分級工程、貯蔵工程、搬送工程、表面処理（架橋）工程等の少なくとも一部をそのまま稼働させることが好ましい。

[0080] また、乾燥工程の中断期間中、乾燥工程以降の工程では加熱状態で停止し、その後各工程が再開される。ここで、加熱状態とは吸水性樹脂の存在の有無に関わらず、各装置を加熱しておくことであり、例えば、分級工程、貯蔵工程、搬送工程、表面架橋工程等が加熱状態で停止される。加熱温度は適宜決定されるが、50℃以上が好ましく、60℃以上がより好ましく、80～140℃がさらに好ましい。

[0081] （f）乾燥工程以降の好ましい工程

加熱状態で乾燥を停止する本発明は、乾燥工程以降に複数の連結された工程、好ましくは4つ以上の工程、さらには6つ以上の工程、具体的には、粉碎工程、表面架橋前の分級工程、表面架橋工程、表面架橋後の第2分級工程、分級工程後の微粉回収工程、未乾燥物の除去工程、梱包工程、さらにはこれらを連結する輸送工程（例えば空気輸送工程）を含む。これらの工程は、上記特許文献1～13等に例示される。

[0082] 従来、乾燥工程以降に複数の連結された工程を含む場合、工程の一ヶ所でもフローが停止すると全プラントを停止する必要があるが、運転再開時には、品質が安定しない、運転再開に過度のエネルギーが必要になる等の問題があり、最悪な場合は、運転が停止することもあった。さらに運転再開時に着色異物が混入することもあった。しかし、本発明では、加熱状態で乾燥を停止することで、かかる従来の問題を解決した。

[0083] （g）乾燥空気

本発明における乾燥工程の中断の際には、吸水性樹脂の物性維持および閉塞現象を抑制するという観点から、乾燥された空気を乾燥工程の中断期間中

の乾燥機内に注入することが好ましい。該空気の露点としては、 0°C 以下（マイナス露点）がよく、 $-100\sim-5^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $-95\sim-30^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $-90\sim-35^{\circ}\text{C}$ がさらに好ましく、 $-85\sim-40^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。該空気の露点を制御する方法としては、特に制限されないが、適宜乾燥すればよく、メンブレンドライヤー、冷却吸着式ドライヤー、ダイヤフラムドライヤー等の機器を単独でまたは併用して乾燥すればよい。上記冷却吸着式ドライヤーを使用する場合、加熱再生式でもよく、非加熱再生式でもよく、非再生式でもよい。

[0084] (h) 従来の乾燥方法

従来、吸水性樹脂の乾燥方法としては下記特許文献14～37等が提案されているが、いずれも本発明の課題や乾燥工程の停止方法を開示しない。

[0085] すなわち、吸水性樹脂の乾燥方法として、ベルト式乾燥機を用いる方法（特許文献14～18）、ドラムドライヤー等で薄膜乾燥する方法（特許文献19）、有機溶媒中で共沸脱水する方法（特許文献20）、流動層で乾燥する方法（特許文献21）、振動流動乾燥する方法（特許文献22）、ローターで攪拌乾燥する方法（特許文献23）等が知られている。また、吸水性樹脂の乾燥条件として、物性向上（例えば、残存モノマー低減、吸水倍率向上、水可溶成分低減）のために、露点や温度を制御する方法（特許文献24、25）、乾燥途中に粗砕して攪拌乾燥する方法（特許文献26）等が提案されている。さらに、吸水性樹脂の乾燥で、未乾燥物が発生することがあり、粉碎に過度の負荷がかかるため、かかる未乾燥物を除去する方法（上記特許文献11～13）も知られている。また、未乾燥物を発生させないため、重合ゲルの流動性を規定する方法（特許文献27）、乾燥機でゲルのならし装置を用いる方法（特許文献28、29）、乾燥機への特定のゲル定量供給装置を用い乾燥方法（特許文献30）、熱風に加えて赤外線等を併用する方法（特許文献31）が知られている。さらに、乾燥効率の向上のために、含水ゲルに界面活性剤や無機微粒子を添加する方法（特許文献32～36）も知られている。また、低中和含水ゲルのための乾燥方法（特許文献37）も提

案されている。

- [0086] (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2008/087114号パンフレット
(特許文献16) 国際公開第2008/037676号パンフレット
(特許文献17) 特開平8-073518号公報
(特許文献18) 特開平7-270070号公報
(特許文献19) 特開昭54-053165号公報
(特許文献20) 特開昭64-060683号公報
(特許文献21) 米国特許第6906159号明細書
(特許文献22) 特開2001-018222号公報
(特許文献23) 米国特許第5005771号明細書
(特許文献24) 米国特許第4920202号明細書
(特許文献25) 米国特許第6207796号明細書
(特許文献26) 米国特許第6187902号明細書
(特許文献27) 米国特許出願公開第2008/0021150号明細書
(特許文献28) 特開平10-059534号公報
(特許文献29) 米国特許第5229487号明細書
(特許文献30) 特開2003-012812号公報
(特許文献31) 特開2007-224224号公報
(特許文献32) 特開2000-143720号公報
(特許文献33) 特開2002-226599号公報
(特許文献34) 米国特許出願公開第2007/123624号明細書
(特許文献35) 特開2006-160774号公報
(特許文献36) 米国特許第5945495号明細書
(特許文献37) 国際公開第2008/034786号公報パンフレット

- [0087] (2-4) 粉碎工程、分級工程（乾燥後の粒度調整）

本工程は、上記乾燥工程で得られた乾燥物を、粉碎、分級して、吸水性樹脂粉末を得る工程である。なお、吸水性樹脂粉末は下記の表面架橋を施す前

の吸水性樹脂をさす。上記乾燥工程で得られた乾燥物をそのまま乾燥粉末として使用することもできるが、乾燥時に粒子状含水ゲルが凝集しブロック状の塊状物となることもある。この現象は特にバンド乾燥機で見られ、粉碎または粗砕（凝集を解す操作）が必要となる。さらに、後述する表面架橋工程での物性向上のため、特定の粒度に制御することが好ましい。なお、粒度制御は、本粉碎工程、分級工程に限らず、重合工程（特に逆相懸濁重合）、微粉回収工程、造粒工程等で適宜実施することができる。以下、粒度は標準篩（JIS Z 8801-1（2000））で規定する。

- [0088] 本粉碎工程で使用できる粉碎機は、特に限定されず、従来から知られている粉碎機を使用することができる。具体的には、ロールミル、ハンマーミル、ロールグラニューレーター、ジョークラッシャー、ジャイレクトリークラッシャー、コーンクラッシャー、ロールクラッシャー、カッターミル等を挙げることができる。これらの中でも、粒度制御の観点から、多段のロールミルまたはロールグラニューレーターを使用することが好ましい。また、分級工程においては、ふるい分級や気流分級等、各種の分級機を使用することができる。
- [0089] 本発明の分級工程は、表面架橋前および／または表面架橋後に必須に行われ、好ましくは表面架橋前、さらに好ましくは表面架橋前および表面架橋後の合計2回行われる。
- [0090] 本工程で得られる吸水性樹脂の物性向上の観点から、以下の粒度となるように制御することが好ましい。すなわち、吸水性樹脂粉末（表面架橋前）の質量平均粒子径（D50）は、200～600 μm が好ましく、200～550 μm がより好ましく、250～500 μm がさらに好ましく、350～450 μm が特に好ましい。また、目開き150 μm の篩（JIS標準篩）を通過する微細な粒子の割合は、吸水性樹脂粉末全体に対して、0～5質量%が好ましく、0～3質量%がより好ましく、0～1質量%がさらに好ましい。また、目開き850 μm の篩（JIS標準篩）を通過しない巨大な粒子の割合は、吸水性樹脂粉末全体に対して、0～5質量%が好ましく、0～3

質量%がより好ましく、0～1質量%がさらに好ましい。これらの粒度は、国際公開第2004/69915号やEDANA-ERT420. 2. -02 (Particle Size Distribution) に開示された方法で測定される。

[0091] (2-5) 表面処理工程

本発明において、上記所定粒度の吸水性樹脂粉末に対して、粒子表面近傍を改質する工程を表面処理工程という。ここで、「表面処理」には、表面架橋やその他、粒子表面への各種添加剤やポリマーの添加が例示されるが、好ましくは加熱反応による表面架橋が必須に行われる。表面架橋以外の表面処理としては、水溶性または水不溶性ポリマー、滑剤、キレート剤、消臭剤、抗菌剤、水、界面活性剤、水不溶性微粒子、酸化防止剤、還元剤等の添加が例示できる。これらの剤は、吸水性樹脂粉末や表面架橋後の吸水性樹脂粒子に対して、好ましくは0～30質量%、より好ましくは0.01～10質量%で添加混合されうる。これらの剤は、下記表面架橋剤に代わって、上記の上限で混合され加熱処理される。以下、表面架橋工程を代表して説明するが、下記の混合、加熱および停止の各操作は上位概念である表面処理工程にも適宜適用することができる。

[0092] (a) 混合工程 (表面架橋工程)

本発明では、吸水性能向上を目的として、好ましくは表面架橋工程をさらに含む。本発明では、表面架橋処理によって、着色が少なく、より白色の吸水性樹脂が得られる。以下の各工程は、吸水性樹脂の表面架橋、特に高温表面架橋に、好適に適用できる。

[0093] 本発明における表面架橋工程は、吸水性樹脂粉末と表面架橋剤との混合工程、該混合物の加熱処理工程、必要により行われる冷却工程からなる。

[0094] (共有結合性表面架橋剤)

本発明で用いることができる表面架橋剤としては、特に限定されないが、種々の有機または無機架橋剤を挙げることができる。中でも有機表面架橋剤単独か、有機表面架橋剤とイオン結合性表面架橋剤との併用が好ましい。有

機表面架橋剤としては共有結合性表面架橋剤が好ましく、具体的には、多価アルコール化合物、エポキシ化合物、多価アミン化合物また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、またはポリ）オキサゾリジノン化合物、アルキレンカーボネート化合物であり、特に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等の脱水反応性架橋剤が好ましく使用できる。より具体的には、米国特許第6228930号、同第6071976号、同第6254990号等に例示されている化合物を挙げることが出来る。例えば、モノ、ジ、トリ、テトラまたは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やグリシドール等のエポキシ化合物；エチレンカーボネート等のアルキレンカーボネート化合物；オキセタン化合物；2-イミダゾリジノンのような環状尿素化合物等の脱水エステル反応性架橋剤が挙げられる。これらの共有結合性表面架橋剤（特に脱水反応性表面架橋剤）は1種または2種以上を併用することができる。上記表面架橋剤の使用量は、吸水性樹脂粉末100質量部に対して、好ましくは0.001~10質量部、より好ましくは0.01~5質量部の範囲内で適宜決定される。

[0095] （イオン結合性表面架橋剤）

本発明においては、通液性等の物性向上を目的に、上記有機表面架橋剤以外に無機表面架橋剤を使用することができる。使用される無機表面架橋剤としては、特に限定されないが、2価以上、好ましくは3価または4価の多価金属塩（有機塩または無機塩）若しくは水酸化物を例示することができる。具体的には、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、乳酸アルミニウム、硫酸アルミニウムが好ましく使用される。これらの無機表面架橋剤は、有機表面架橋剤と同時または別途に使用される。なお、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2008/09642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2005/0288182号、同第2005/0070671号、同第2007/0106013号、同第2006/0073969号等に示されている。上記イオン結合性表面架橋剤は1種または2種以上を併用することができ、その使用量は、吸水性樹脂粉末100質量部に対して、好ましくは0.001~10質量部、より好ましくは0.01~5質量部の範囲内で適宜決定される。

[0096] また、本発明においては、通液性等の物性向上を目的に、上記有機表面架橋剤以外にポリアミンポリマーを同時にまたは別途に使用してもよい。該ポリアミンポリマーは、質量平均分子量が5000~100万程度を有するものが特に好ましく、例えば、米国特許第7098284号、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号等に例示されている。

[0097] 本発明では、従来着色が激しかった高温加熱や空気（熱風）での乾燥でも、高度に白色の吸水性樹脂を提供する。特に衛生材料（特に紙おむつ）を目的とする場合、表面架橋処理によって、後述の加圧下吸水倍率（AAP）を後述の範囲、好ましくは20g/g以上に高めれば良い。

[0098] 上記表面架橋剤を混合する際、溶媒として水を用いることが好ましい。上記水の使用量は、吸水性樹脂粉末100質量部に対して、好ましくは0.5~20質量部、より好ましくは0.5~10質量部の範囲内で適宜決定される。さらに、上記水以外に、必要に応じて、親水性有機溶媒を併用してもよく、その使用量は、吸水性樹脂粉末100質量部に対して、好ましくは0~10質量部、より好ましくは0~5質量部の範囲内で適宜決定される。

[0099] さらに、表面架橋剤溶液の混合に際し、水不溶性の微粒子粉体や界面活性剤を本発明の効果を妨げない程度に共存させてもよい。該微粒子粉体や界面活性剤の種類や使用量等については、米国特許第7473739号等に例示

されているが、該使用量としては、吸水性樹脂粉末100質量部に対して、好ましくは0～10質量部、より好ましくは0～5質量部、さらに好ましくは0～1質量部の範囲内で適宜決定される。

[0100] (b) 加熱処理工程

表面架橋工程では、吸水性樹脂粉末と表面架橋剤とを混合した後、好ましくは加熱処理され、その後必要により冷却処理される。加熱処理には公知の乾燥機が使用され、上記本発明の停止方法も好ましく適用される。上記加熱処理時の加熱温度（熱媒温度または材料温度、特に材料温度を指す）は、使用する表面架橋剤の種類・量等によって適宜決定されるが70～300℃が好ましく、120～250℃がより好ましく、150～250℃がさらに好ましく、170～230℃が特に好ましい。なお、脱水反応性の表面架橋剤を使用する場合の加熱温度は、150～250℃が好ましく、170～230℃がより好ましい。上記処理温度が70℃未満の場合、加熱処理時間が延び生産性の低下を招来する上に、均一な表面架橋層を形成することができないため好ましくない。また、上記処理温度が300℃を超える場合、吸水性樹脂粉末が劣化するため好ましくない。また、上記加熱処理時の加熱時間は、1分～2時間の範囲が好ましい。上記加熱処理は、通常の乾燥機または加熱炉で行うことができる。なお、欧州特許第0349240号、同第0605150号、同第0450923号、同第0812873号、同第0450924号、同第0668080号、日本国特開平7-242709号、同平7-224304号、米国特許第5409771号、同第5597873号、同第5385983号、同第5610220号、同第5633316号、同第5674633号、同第5462972号、国際公開第99/42494号、同第99/43720号、同第99/42496号等の開示された表面架橋方法についても、本発明に好ましく適用することができる。

[0101] (熱処理装置)

本発明で用いられる熱処理装置としては、流動床熱処理機、ベルト型熱処理機、パドル型熱処理機、ディスク型熱処理機、熱風熱処理機、赤外線熱処

理機等、各種の加熱処理機を使用することができるが、これらの中でも、パドル型加熱処理機が好ましく、ディスク型加熱処理機が殊に好ましい。具体的には、B e p e x - 加熱処理機、N a r a - 加熱処理機が挙げられる。なお、本明細書では「加熱処理機」と便宜上表現しているが、これらは乾燥機と同一のものである。加熱処理は、加熱処理機自体中で、ジャケットの加熱または熱風の吹き込みによって行うことができる。後接続された乾燥機、例えば、箱型乾燥機、回転管炉または加熱可能なスクリューは、同様に適当である。

[0102] (c) 冷却工程

本工程は、加熱処理工程の後、任意に実施される工程であり、好ましくは上記加熱処理工程において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反応性架橋剤を使用する場合に、冷却工程が設けられる。

[0103] 本冷却工程において用いられる冷却装置としては、特に制限されないが、上記加熱処理工程で用いられる装置と同一仕様の装置を用いることができる。すなわち、上記横型連続攪拌装置でもよいし、米国特許第7378453号等に例示されている装置でもよい。例えば、内壁その他の伝熱面の内部に、冷却水が通水されている2軸攪拌装置等が用いられる。また、上記冷却水の温度としては、表面処理工程における加熱処理温度未満とされ、好ましくは25℃以上70℃未満の範囲内で適宜決定される。

[0104] (2-6) 微粉リサイクル工程

本発明における微粉リサイクル工程とは、乾燥および必要により粉碎・分級で得られた微粉（特に150 μ m以下を主成分、特に70質量%以上含む微粉）を分離後、そのまま、あるいは水和して、重合工程や乾燥工程にリサイクルする工程であり、例えば、米国特許出願公開第2006/247351号、米国特許第6228930号等に記載の方法が適用できる。

[0105] リサイクルした微粉を含むことで、粒度が制御できるとともに、吸水性樹脂粉末の添加によって本発明で必須の高固形分が容易に達成され、さらに微粉の添加で乾燥ベルトからの乾燥後の吸水性樹脂の剥離が容易になるので好

ましい。

[0106] 従来の製造方法では、微粉リサイクル工程を含む製造方法により得られた吸水性樹脂は、微粉添加に伴う不均一乾燥、残存モノマーの増加、吸水倍率の低下等のため、高物性の吸水性樹脂を得ることが困難であったが、本発明の製造方法では、特に吸水性樹脂の製造工程において微粉リサイクル工程を含む場合に、吸収物性低下の抑止や着色防止の効果に優れる。すなわち、重合工程での水分蒸発または吸水性樹脂微粉の添加で、含水ゲルの固形分が45質量%以上、50質量%以上、55質量%以上、60質量%以上に高められてなることが好ましい。単量体からの固形分上昇（重合後の含水ゲルの固形分－重合前の単量体の質量%）は1質量%以上、さらには2～40質量%、特に3～30質量%の範囲が好ましい。また、乾燥後の吸水性樹脂微粉末またはその水添加物を重合工程または乾燥工程にリサイクルする工程を含むことが好ましい。

[0107] （2-7）その他の工程（およびその加熱停止）

上記各連続工程以外に、必要により、多価金属塩の表面処理工程、蒸発モノマーのリサイクル工程、造粒工程、微粉除去工程等を設けてもよい。さらに、経時色安定性効果やゲル劣化防止等のために、上記各工程の一部または全部に上記添加剤を、必要により使用してもよい。さらに、本発明の製造方法においては、好ましくは微粉リサイクル工程を含む。

[0108] また、重合中または重合後に、水溶性または水不溶性ポリマー、滑剤、キレート剤、消臭剤、抗菌剤、水、界面活性剤、水不溶性微粒子、酸化防止剤、還元剤等が吸水性樹脂粒子に対して、0～30質量%、さらには0.01～10質量%程度で添加混合されうる。これら添加剤は表面処理剤としても使用できる。

[0109] また、好ましくは、輸送工程、貯蔵工程、梱包工程、その他の添加剤（微粒子、消臭剤、抗菌剤等）の添加工程等の1種または2種以上の工程をさらに含む。これらの工程は特許文献1～10等に例示されるが、乾燥工程以降の停止も加熱状態、好ましくは特に50℃以上、さらには60℃以上の加熱

で停止される。加熱温度の上限はコスト面や着色面から140℃以下、さらには120℃以下、特に100℃以下である。上記マイナス露点も好ましく適用される。これら工程の停止は、装置の未使用状態、すなわち、吸水性樹脂が実質不存在で、各工程の装置に吸水性樹脂が供給も排出もされない状態を指す。

[0110] すなわち、本発明では乾燥工程が加熱状態で停止され、好ましくは乾燥工程および表面処理工程（特に表面架橋工程）が加熱状態で停止され、さらに好ましくは、乾燥工程および表面処理工程（特に表面架橋工程）に加えて、乾燥工程以降のその他の工程（特に全工程）も加熱状態で停止される。かかる加熱状態で停止することで、運転再開時にトラブルもなく、安定的な運転が可能となる。

[0111] 〔3〕吸水性樹脂の物性

本発明の吸水性樹脂は、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂を主成分とし、衛生用品、特に紙オムツへの使用を目的とする場合、上述した重合方法や表面架橋方法等によって得られる。さらに得られる吸水性樹脂は、下記（3-1）～（3-6）に挙げられた各物性のうち、少なくとも1以上の物性を制御することが好ましく、さらにはAAPを含めた2以上、特に3以上の物性を制御することが好ましい。吸水性樹脂が下記の各物性を満たさない場合、吸水性樹脂濃度が40質量%以上の高濃度オムツでは十分な性能を発揮しないおそれがある。

[0112] （3-1）CRC（無加圧下吸水倍率）

本発明で得られる吸水性樹脂のCRC（無加圧下吸水倍率）は、10 [g/g] 以上が好ましく、20 [g/g] 以上がより好ましく、25 [g/g] 以上がさらに好ましく、30 [g/g] 以上が特に好ましい。CRCの上限値は、特に限定されないが、50 [g/g] 以下が好ましく、45 [g/g] 以下がより好ましく、40 [g/g] 以下がさらに好ましい。上記CRCが10 [g/g] 未満の場合、吸水性樹脂の吸水量が低く、紙オムツ等、衛生用品中の吸収体への使用に適さないおそれがある。また、上記CRCが

50 [g/g] を超える場合、かような吸水性樹脂を吸収体に使用すると、液の取り込み速度に優れる衛生用品を得ることができないおそれがあるため、好ましくない。なお、CRCは、上述した内部架橋剤や表面架橋剤等で適宜制御することができる。

[0113] (3-2) AAP (加圧下吸水倍率)

本発明で得られる吸水性樹脂のAAP (加圧下吸水倍率) は、紙オムツでのモレを防止するため、上記乾燥を達成手段として、4.83 kPa (0.7 psi) の加圧下におけるAAPとして、20 [g/g] 以上が好ましく、22 [g/g] 以上がより好ましく、24 [g/g] 以上がさらに好ましい。AAPの上限値は、特に限定されないが、他の物性とのバランスから40 [g/g] 以下が好ましい。上記AAPが20 [g/g] 未満の場合、かような吸水性樹脂を吸収体に使用すると、吸収体に圧力が加わった際の液の戻り (通常、「リウエット (Re-Wet) 」とも称される) が少ない衛生用品を得ることができないおそれがあるため、好ましくない。なお、AAPは、上述した表面架橋剤や粒度等で適宜制御することができる。

[0114] (3-3) 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、紙オムツでのモレを防止するため、上記乾燥を達成手段として、加圧下での液の通液特性であるSFCとして、1 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以上が好ましく、10 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以上がより好ましく、50 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以上がさらに好ましく、70 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以上が特に好ましく、100 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以上が最も好ましい。SFCの上限値は、特に限定されないが、他の物性とのバランスから3000 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以下が好ましく、2000 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以下がより好ましい。上記SFCが3000 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] を超える場合、かような吸水性樹脂を吸収体に使用すると、吸収体で液漏れが発生するおそれがあるため、好ましくない。なお、SFCは、上述した乾燥方法等で適宜制御することができる。

[0115] (3-4) E x t (水可溶分)

本発明で得られる吸水性樹脂の E x t (水可溶分) は、35質量%以下が好ましく、25質量%以下がより好ましく、15質量%以下がさらに好ましく、10質量%以下が特に好ましい。上記 E x t が35質量%を超える場合、得られる吸水性樹脂のゲル強度が弱く、液透過性に劣ったものとなるおそれがある。また、かような吸水性樹脂を吸収体に使用すると、吸収体に圧力が加わった際の液の戻り (リウエット) が少ない吸水性樹脂を得ることができないおそれがあるため、好ましくない。なお、E x t は、上述した内部架橋剤等で適宜制御することができる。

[0116] (3-5) R e s i d u a l M o n o m e r s (残存モノマー)

本発明で得られる吸水性樹脂の R e s i d u a l M o n o m e r s (残存モノマー) は、安全性の観点から、好ましくは0~400ppm、より好ましくは0~300ppm、さらに好ましくは0~200ppmに制御される。なお、R e s i d u a l M o n o m e r s は、上述した重合方法等で適宜制御することができる。

[0117] (3-6) 初期色調

本発明で得られる吸水性樹脂は、初期色調に優れている。すなわち、本発明で得られる、製造直後の吸水性樹脂の色調 (初期色調) が、以下の数値を示す。なお、初期色調は、製造直後の色調をいうが、一般的には工場出荷前に測定される色調とされる。また、例えば、30℃以下、相対湿度50%RH以下の雰囲気下での保存であれば製造後1年以内に測定される値である。具体的には、ハンターL a b表色系において、L値 (L i g h t n e s s) が好ましくは85以上、より好ましくは87以上、さらに好ましくは89以上である。また、b値は-5~10が好ましく、-5~9がより好ましく、-4~8がさらに好ましく、-1~7が特に好ましい。さらに、a値は-2~2が好ましく、-1~1が好ましく、より好ましくは-0.5~1、特に好ましくは0~1である。また、別の色度として、Y I (Y e l l o w I n d e x) 値は、10以下が好ましく、8以下がより好ましく、6以下が特

に好ましい。さらに、別の色度として、WB (White Balance) 値は、70以上が好ましく、75以上がより好ましく、77以上が特に好ましい。さらに、本発明で得られる吸水性樹脂は経時着色にも優れ、高温多湿下で行う促進試験においても十分な白色度を示す。

[0118] [4] 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。

実施例

[0119] 以下、実施例および比較例に従って本発明を説明するが、本発明はこれらに限定され解釈されるものではない。また、便宜上、「リットル」を「L」、「質量%」を「wt%」と記すことがある。なお、本発明で得られる吸水性樹脂の、特許請求の範囲や実施例に記載した諸物性は、特に記載のない限り、室温(20~25℃)、湿度50RH%の条件下で、EDANA法および以下の測定例に従って求めた。

[0120] 1. 初期色調および経時着色

国際公開第2009/005114号パンフレットに開示する測定方法により、本発明の吸水性樹脂の初期色調および経時着色を測定した。

[0121] 2. 樹脂固形分(固形分)

底面の直径が約50mmのアルミカップに、吸水性樹脂1.00gを量り取り、試料(吸水性樹脂およびアルミカップ)の総重量 W_1 [g]を正確に秤量した。

次に、雰囲気温度180℃のオーブン中に上記試料を静置し、吸水性樹脂を乾燥させた。3時間経過後オーブンから該試料をアルミカップごと取り出し、デシケーター中で室温まで冷却した。その後、乾燥後の試料(吸水性樹脂およびアルミカップ)の総重量 W_2 [g]を秤量し、次式にしたがって固形分(単位:[重量%])を算出した。

[0122]

[数1]

$$\text{固形分 [重量\%]} = 100 - \{ (W1 - W2) / (\text{吸水性樹脂の重量 [g]}) \times 100 \}$$

なお、粒子状含水ゲル状架橋重合体（粒子状含水ゲル）の樹脂固形分を測定する際には、粒子状含水ゲルの採取量を2～4 g、乾燥時間を24時間に変更して行った。

[0123] 3. 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5669894号明細書の記載に従って測定した。

[0124] 4. その他の物性

本発明で得られる吸水性樹脂のCRC（無加圧下吸水倍率）、粒度分布、pH可溶分、残存アクリル酸量等の物性については、上述したEDANAのERT、または米国特許出願公開第2006/204755号明細書に準じて測定した。

[0125] [比較例1]

連続重合工程、バンド乾燥機による乾燥工程、粉碎工程、分級工程が連結された吸水性樹脂の連続生産を行った。

すなわち、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（平均分子量478）を0.03モル%（対単量体）を含む70モル%が中和されたアクリル酸部分ナトリウム塩水溶液（単量体濃度53質量%）に、過硫酸ナトリウム0.04g（単量体1molに対して）およびジエチレントリアミン5酢酸・五ナトリウム100ppmをラインミキシングで連続混合し、ベルト重合機に供給して、水溶液重合を行った。こうして得られた含水ゲルを縦型粉碎機（オリエント粉碎機（株）社製 スクリーン12mm）で粉碎して、固形分70質量%の流動性のある粒子状の含水ゲル状重合体（1）を得た。

[0126] 粒子状の含水ゲル状重合体（1）を、連続通気ベルト式乾燥機にトラバースフィーダーを用い、トラバースフィーダーのシーケンスを制御することで、連続稼働している連続通気ベルトのパunchingメタル上に連続的に積層し

、通気ベルト上で35分間連続乾燥した。乾燥物の排出量（処理量）は1.7 [t/h r]であった。乾燥機および乾燥条件は下記（a）～（c）とする。

[0127] （a）ベルト式乾燥機

合計6室の互いに独立して熱風温度を調整できる、同じ大きさの乾燥室を通気ベルトが通過する連続式通気乾燥機を使用した。6つの各乾燥室は各々約5.8分（＝ベルト上で35分/6室）で通過する。

（b）熱風温度と線速

乾燥室の熱風温度は、熱交換器の蒸気流量を調整することによって180℃に制御し、熱風の線速は1.6 m/秒に設定した。なお、第一室の風向きは底面から上向き、第二室から第六室の風向きは乾燥機上部から底面への下向きとした。

（c）通気ベルト

材質がSUS304製のステンレス鋼製ベルト（バンド）であり、孔の幅が1.2 mm、長さが15 mmの長丸孔千鳥配列型で、開孔率が27%である通気ベルトを使用した。上記粒子状の含水ゲル状重合体は乾燥後にブロック状に凝集していた。凝集乾燥物を数mmにほぐした後、全量をロールミル（ロールギャップが上から1.0 mm/0.55 mm/0.42 mm）に連続供給することで粉碎した後、目開き850 μmの金属篩網を有する篩い分け装置で分級し、比較吸水性樹脂（1）を得た。

[0128] 上記連続重合および連続乾燥、さらには粉碎分級を60日間連続で行ったのち、内部架橋剤0.1モル%への製品変更のため、乾燥機の加熱（180℃の熱風）を含めすべての装置の運転を48時間停止した。48時間後に乾燥機内の雰囲気温度を室温（25℃）から180℃まで昇温させてから連続運転を再開し、内部架橋剤0.1モル%の吸水性樹脂の連続生産を行ったところ、運転開始当初に着色異物（吸水性樹脂の着色物）が一部混入し、さらに乾燥ベルトに運転再開時に過負荷（消費電力の増大）が見られ、ステンレス鋼製バンド乾燥機の回転時に異音がした。

[0129] [実施例 1]

比較例 1 において、乾燥機の停止期間中の雰囲気温度を 120°C で行った。すなわち、連続生産の停止時に、蒸気流量を調整することで乾燥機の温度（乾燥室の雰囲気温度）を 180°C から 120°C に制御し、さらに工程の停止から 48 時間経過後に、乾燥機内の雰囲気温度を 120°C から 180°C まで昇温させてから連続運転を再開した以外は比較例 1 と同様の操作を行った。内部架橋剤 0.1 モル% の吸水性樹脂の連続生産を行ったところ、運転開始当初に異物の混入もなく、さらに乾燥ベルトの運転時に過負荷（消費電力の増大）も見られなかった。

[0130] [比較例 2]

比較例 1 の連続生産中に、粉砕機のトラブルのため、重合および乾燥を停止した。後半の粉砕工程が停止しているため、それ以前の工程も停止した。重合の停止はモノマー供給を停止し、乾燥の停止は含水ゲルが載ったベルト（バンド）の回転および加熱を停止した。

[0131] 粉砕機のトラブルを解消後、24 時間後に乾燥機内の雰囲気温度を室温（25°C）から 180°C まで昇温させてから連続運転を再開したが、乾燥ベルトに運転再開時に過負荷がかかり、バンド乾燥機から異音が出た。さらに、乾燥機から乾燥物（粒子状乾燥物凝集物）が剥離しなかった。

[0132] [実施例 2]

比較例 2 において、乾燥の停止について、含水ゲルが載ったベルト（バンド）の回転を停止し、且つ蒸気流量を調整することで乾燥機の温度を 80°C に制御した。粉砕機のトラブルを解消後、24 時間後に乾燥機内の雰囲気温度を 80°C から 180°C まで昇温させてから連続運転を再開したが、乾燥ベルトの運転再開時に負荷はなく、バンド乾燥機から異音もなかった。さらに、乾燥機から乾燥物（粒子状乾燥物凝集物）も十分に剥離した。

[0133] [実施例 3]

比較例 2 において、乾燥機の温度を 180°C にしたまま、乾燥機を停止した。粉砕機のトラブルを解消後、24 時間後に乾燥機内の雰囲気温度が 18

0°Cに加熱された状態から連続運転を再開したが、乾燥ベルトの運転再開時に負荷はなく、バンド乾燥機から異音もなかった。さらに、乾燥機から乾燥物（粒子状乾燥物凝集物）も十分に剥離した。ただし、得られた吸水性樹脂には一部黄変が見られ、さらに吸水倍率が若干低下していた。なお、水蒸気によって加熱された熱風は乾燥機から排出後に、再加熱し再使用した。

[0134] [実施例 4]

比較例 1 において、乾燥機の停止を、蒸気流量を調整することで 120°C に加熱した状態で 10 日間行い、その間に分級工程、粉碎工程の定期修理を行った。その後、乾燥機の加熱を停止し、24 時間後に乾燥室内が室温（25°C）になっていることを確認して乾燥機内またはその下部に滞留する吸水性樹脂の掃除を開始した。乾燥機の吸水性樹脂は容易に除去でき、その後に運転を再開した。なお、水蒸気によって加熱された熱風は乾燥機から排出後に、再加熱し再使用した。

[0135] [比較例 3]

実施例 4 において、乾燥機を完全に停止した。乾燥機は室温（昼夜の寒暖差で 10~35°C）で 10 日間停止する間、分級工程、粉碎工程の定期修理を行った。その後、乾燥機内またはその下部に滞留する吸水性樹脂を掃除した。乾燥機の吸水性樹脂は乾燥機内の壁やベルトに付着し、除去が困難であった。

[0136]

[表1]

	停止装置	停止温度 [°C]	停止時間 [hr]	再開時の 過負荷	異音	異物
比較例 1	通気バンド 乾燥機	室温	48	あり	あり	あり
実施例 1	↑	120	↑	なし	なし	なし
比較例 2	↑	室温	24	あり	あり	あり
実施例 2	↑	80	↑	なし	なし	なし
実施例 3	↑	180	↑	なし	あり	一部黄変
実施例 4	↑	120	240	なし	なし	なし
比較例 3	↑	室温	↑	あり	あり	あり

[0137] 表 1 に示すように、乾燥機を加熱状態で停止したのち運転を再開することで、巨大スケール（好ましくは 1 [t/hr] 以上）の吸水性樹脂の連続製造（好ましくは 10 日間以上）が可能となる。特許文献 1～13 に記載の従来の製造方法や特許文献 14～37 に記載の乾燥方法は、なんら本発明の停止方法やその効果について示唆しない。

産業上の利用可能性

[0138] 巨大スケールの連続生産（特に 1 [t/hr] 以上）によって、着色や異物のない吸水性樹脂を安価に安定的に製造できるため、本発明の吸水性樹脂は紙おむつや生理用ナプキンをはじめ各種衛生材料やその他、各種吸水性樹脂の用途に使用できる。

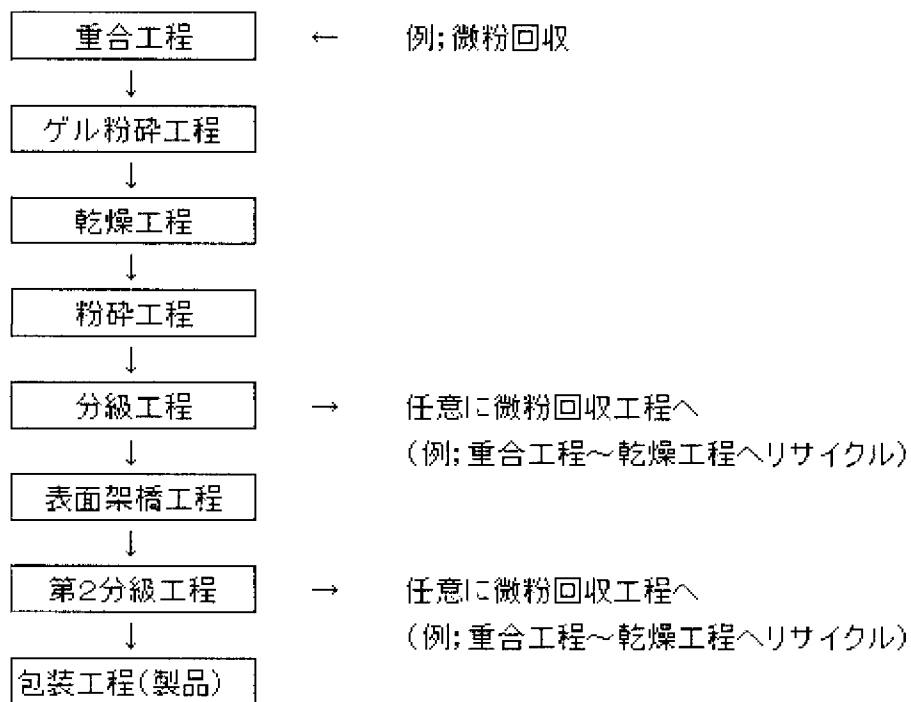
請求の範囲

- [請求項1] 不飽和単量体水溶液の重合工程と、重合中または重合後の細粒化工程で得られた粒子状含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程とを含む吸水性樹脂の製造方法であって、
- 乾燥機を加熱した状態で保持したまま、上記乾燥工程の中断を行い、その後乾燥工程を再開することを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。
- ただし、上記乾燥工程の中断とは、粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物が乾燥機内に実質不存在的の状態、あるいは、連続乾燥において乾燥機に投入または排出されない状態をいう。
- [請求項2] 上記乾燥工程が連続乾燥である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 上記乾燥工程を通気バンド式連続乾燥機で行う、請求項1または2に記載の製造方法。
- [請求項4] 上記乾燥工程の中断期間が0.5時間以上100日間以内である、請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 上記乾燥工程の中断期間中における乾燥機の温度が乾燥温度より10℃以上低い、請求項1～4のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項6] 上記乾燥工程の中断期間中における乾燥機の温度が80～140℃である、請求項1～5のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項7] 上記乾燥工程の中断期間中に、-100～-5℃の露点を有する気体を乾燥機に注入する、請求項1～6のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項8] 上記乾燥工程が24時間以上の連続乾燥である、請求項1～7のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項9] 上記乾燥前の粒子状含水ゲル状架橋重合体の固形分が45質量%以上である、請求項1～8のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項10] 上記乾燥工程において、粒子状含水ゲル状架橋重合体を1[t/hr]以上で乾燥する、請求項1～9のいずれか1項に記載の製造方法

- 。
- [請求項11] 上記乾燥工程の中断期間中における乾燥機の加熱を加熱蒸気または熱風で行う、請求項1～10のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項12] 上記加熱蒸気がリサイクルされてなる、請求項11に記載の製造方法。
- [請求項13] 上記乾燥工程以降に、必要により、粉碎工程、表面架橋前の分級工程、表面架橋工程、表面架橋後の第2分級工程、および分級工程後の微粉回収工程とを含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項14] 上記乾燥工程の中断期間中に乾燥工程以降の少なくとも一部の工程を稼働させてなる、請求項1～13のいずれか1項に記載の製造方法。
- 。
- [請求項15] 上記乾燥工程以降の各工程で用いられる装置を加熱した状態で保持したまま、該各工程の中断を行い、その後各工程を再開させる、請求項1～14のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項16] 上記重合工程が水分を蒸発してなる連続ニーダー重合または連続ベルト重合である、請求項1～15のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項17] 上記乾燥前の粒子状含水ゲル状架橋重合体に、上記分級工程で得られる吸水性樹脂微粒子をリサイクルする、請求項1～16のいずれか1項に記載の製造方法。
- [請求項18] 不飽和単量体水溶液の重合工程と、重合中または重合後の細粒化工程で得られた粒子状含水ゲル状架橋重合体の乾燥工程とを含む吸水性樹脂の製造方法であって、
- 上記乾燥工程の中断を行い、乾燥機の加熱を停止した後、100時間以内に乾燥機内の清掃を開始し、その後乾燥工程を再開することを特徴とする、吸水性樹脂の製造方法。
- ただし、上記乾燥工程の中断とは、粒子状含水ゲル状架橋重合体またはその乾燥物が乾燥機内に実質不存在の状態、あるいは、連続乾燥

において乾燥機に投入または排出されない状態をいう。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055977

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J3/12(2006.01) i, B01J20/26(2006.01) i, C08F6/00(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, B01J20/26, C08F6/00

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2010-53296 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 11 March 2010 (11.03.2010), paragraphs [0010] to [0015] (Family: none)	1, 4-7, 9-17 2, 3, 8
X	JP 2009-545635 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 December 2009 (24.12.2009), claim 1; paragraph [0010] & US 2001/0321682 A1 & EP 2046871 A1 & WO 2008/015946 A1	18

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
18 May, 2011 (18.05.11)

Date of mailing of the international search report
31 May, 2011 (31.05.11)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/055977

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 in claim 1 pertains to method for production of a water-absorbable resin wherein a drying process is interrupted while maintaining a dryer in a heated state, and thereafter, the drying process is started again.

The invention in claim 18 pertains to method for production of a water absorbable resin wherein a drying process is interrupted, cleaning in a dryer is started within 100 hours after heating of the dryer is stopped, and thereafter, the drying process is started again.

- 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.

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, B01J20/26(2006.01)i, C08F6/00(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, B01J20/26, C08F6/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2011年
 日本国実用新案登録公報 1996-2011年
 日本国登録実用新案公報 1994-2011年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 2010-53296 A (株式会社日本触媒) 2010.03.11, [0010]-[0015] (ファミリーなし)	1, 4-7, 9-17 2, 3, 8
X	JP 2009-545635 A (株式会社日本触媒) 2009.12.24, 請求項1、[0010] & US 2001/0321682 A1 & EP 2046871 A1 & WO 2008/015946 A1	18

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願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
 18.05.2011

国際調査報告の発送日
 31.05.2011

国際調査機関の名称及びあて先
 日本国特許庁 (ISA/J P)
 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)
 繁田 えい子
 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

4 J 9 3 4 2

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 発明の単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ろの国際調査機関は認めた。

請求項1は、吸水性樹脂の製造方法であって、乾燥機を加熱した状態で保持したまま、乾燥の工程の中断を行い、その後乾燥工程を再開する、吸水性樹脂の製造方法に係る発明である。

請求項18に係る発明は、吸水性樹脂の製造方法であって、乾燥工程の中断を行い、乾燥機の加熱を停止した後、100時間以内に乾燥機内の清掃を開始し、その後乾燥工程を再開する、吸水性樹脂の製造方法に係る発明である。

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ため、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ため、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。