

(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 6 月 21 日(21.06.2012)



(10) 国際公開番号

WO 2012/081702 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 20/06 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/079219
- (22) 国際出願日: 2011 年 12 月 16 日(16.12.2011)
- (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 2010-281382 2010 年 12 月 17 日(17.12.2010) 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): 松本 智嗣(MATSUMOTO, Satoshi) [JP/JP]; 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 石▲崎▼ 邦彦(ISHIZAKI, Kunihiro) [JP/JP]; 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 番地の 1 株式会社日本触媒内 Hyogo (JP). 津留 加奈子(TSURU, Kana-ko) [JP/JP]; 〒6711282 兵庫県姫路市網干区興浜字西沖 9 9 2 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 1 1 番地 9 ダイアパレス二番町 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, 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), ユーロシヤ (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))

(54) Title: POLYACRYLIC ACID (SALT) WATER-ABSORBABLE RESIN, AND PROCESS FOR PRODUCTION THEREOF

(54) 発明の名称: ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂及びその製造方法

(57) Abstract: [Problem] To provide a process for producing a polyacrylic acid (salt) water-absorbable resin, in which the amount of a residual monomer can be reduced, and which can produce a water-absorbable resin that can be used for a practically suitable absorber in a simple manner. [Solution] A process for producing a polyacrylic acid (salt) water-absorbable resin, which comprises a polymerization step of polymerizing an aqueous monomer solution containing an acrylic acid (salt) as the main component, a drying step of drying a water-containing-gel-like crosslinked polymer produced in the polymerization step, a surface crosslinking step of crosslinking the surface of a water-absorbable resin that is in the middle of drying or has been dried, and a packaging step of packaging the surface-crosslinked water-absorbable resin, wherein the iron content in the aqueous monomer solution in the polymerization step is 2 ppm (relative to the amount of the monomer) or less, the water content in the water-absorbable resin in the packaging step is 1 wt% or more, and a storage step of storing the packaged water-absorbable resin for three days or longer is additionally involved subsequent to the packaging step.

(57) 要約: 【課題】ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂の製造方法において、残存モノマー量が低減された、実使用で好適な吸収体用の吸水性樹脂の簡便な製造方法を提供することである。【解決手段】アクリル酸(塩)を主成分とする単量体水溶液を重合する重合工程と、当該重合工程で得られた含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程と、乾燥中の又は乾燥された吸水性樹脂を表面架橋する表面架橋工程と、表面架橋された吸水性樹脂を梱包する梱包工程とを含む、ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂の製造方法であって、上記重合工程における単量体水溶液中の鉄分含有量が 2 ppm(対単量体)以下であり、上記梱包工程における吸水性樹脂の含水率が 1 重量%以上であり、上記梱包工程後、梱包された吸水性樹脂を 3 日間以上保管する保管工程を更に含むポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂の製造方法。

WO 2012/081702 A1

明 細 書

発明の名称：

ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂及びその製造方法に関する。更に詳しくは、紙オムツや生理用ナプキン等に用いられる吸収体用の吸水性樹脂及びその製造方法に関するものであり、黄変防止性に優れ、臭気が少なく、かつ、優れた吸収能を発揮する、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂及びその製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、高度の吸水性を有する吸水性樹脂が開発され、紙オムツ、生理用ナプキン等の吸収性物品、更には、農園芸用保水剤、工業用止水材等として、主に使い捨て用途に多用されている。かかる吸水性樹脂としては、多くの親水性高分子やその原料としての単量体が提案されており、中でも、アクリル酸及び／又はその塩を単量体として用いたポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂が、その吸水性能の高さから工業的に最も多く用いられている。かかるポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂は、アクリル酸を中和後に重合する、或いはアクリル酸を重合して得たポリアクリル酸を中和することによりポリアクリル酸塩とされるが、このような中和や重合は特許文献 1～4 や非特許文献 1 に開示されている。

[0003] 又、これらの吸水性樹脂の主用途は、紙オムツや生理用ナプキン等の衛生材料であるため、安全性には特に注意が払われている。特に最近オムツ中の吸水性樹脂の割合が増加しているため、吸水性樹脂中の高反応性の成分、例えば、残存モノマーの少ない吸水性樹脂が好まれる。一方、アクリル酸（塩）等の残存モノマーは酸臭がするため、吸水性樹脂の臭いの観点からも、残存モノマー量が低減された吸水性樹脂が好まれる。このような吸水性樹脂の製造方法として様々な技術が提案されており、例えば、重合体を熱処理する

際に発生する残存モノマー量を低減するために、アクリル酸ダイマーが少ないアクリル酸を用いて重合する方法（特許文献５）、 β -ヒドロキシプロピオン酸の少ない単量体水溶液を用いて重合する方法（特許文献６）等が知られている。又、添加剤により残存モノマー量を低減する方法として、窒素化合物を加える方法（特許文献７、８）、特にアンモニア中和する方法（特許文献６）、過硫酸塩を重合体に添加して加熱する方法（特許文献９）、還元剤を含水ゲルに添加して加熱する方法（特許文献１０）、還元剤と界面活性剤及び／又は水不溶性微粒子を吸水性樹脂に添加して加熱する方法（特許文献１１）、無機還元剤を開始剤、酸化剤、還元剤の何れかを微粉に添加して造粒されたゲルを作成し、加熱する方法（特許文献１２）、光開始剤を添加して日光にさらす方法（特許文献１３）等が知られている。又、特定の乾燥方法を用いることにより、乾燥工程における残存モノマー量の低減を促進する方法も知られている（特許文献１４）。

[0004] しかし、アクリル酸や単量体水溶液の微量成分を制御しても、重合体を熱処理する際に新たに増加する残存モノマーを抑制しているだけで、残存モノマーの低減量には限界があった。又、添加剤を用いた場合、残存モノマーを減らすことができたとしても、コスト面で不利なだけでなく、添加剤自体の安全性の問題があったり、特に加熱したときに着色したり、残存モノマーとは別の異臭がしたりする場合があります。吸水性樹脂として好ましいものではなかった。又、大量の添加剤の使用により、コストアップのみならず、添加剤に由来する吸水性樹脂の着色や臭気の発生、吸水性能の低下といった問題があった。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献１：米国特許第５２１０２９８号明細書

特許文献２：米国特許出願公開第２００８／２４２８１６号明細書

特許文献３：国際公開第２００７／２８７４７号パンフレット

特許文献４：米国特許出願公開第２００８／１９４８６３号明細書

特許文献5：国際公開第1994/015971号パンフレット

特許文献6：米国特許第6388000号明細書

特許文献7：米国特許第6552141号明細書

特許文献8：米国特許第7030199号明細書

特許文献9：米国特許第6914099号明細書

特許文献10：欧州特許公開公報第1992/302328号明細書

特許文献11：米国特許第5229488号明細書

特許文献12：米国特許第5115011号明細書

特許文献13：特開2005-008705号公報

特許文献14：米国特許第620796号明細書

非特許文献

[0006] 非特許文献1：Modern Superabsorbent Polymer Technology p. 39～44等

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の解決しようとする課題は、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂及びその製造方法において、残存モノマー量が低減された、実使用で好適な吸収体用の吸水性樹脂及びその簡便な製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、上記の問題に鑑み、残存モノマー量の低減方法を検討した結果、熱処理や添加剤によらず、残存モノマー量を低減できる条件を見出すことができた。より詳しくは、本発明者らは、吸水性樹脂を梱包してから出荷するまでの保管期間に初めて着目し、保管期間を所定の範囲とすることにより、吸水性樹脂の諸物性を変化させずに残存モノマー量を低減できることを見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、上記課題を解決するための、本発明のポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸（塩）を主成分とする単量体水溶液を重合

する重合工程と、当該重合工程で得られた含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程と、乾燥中の又は乾燥された吸水性樹脂を表面架橋する表面架橋工程と、表面架橋された吸水性樹脂を梱包する梱包工程とを含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、上記重合工程における単量体水溶液中の鉄分含有量が2 ppm（対単量体）以下であり、上記梱包工程における吸水性樹脂の含水率が1重量%以上であり、上記梱包工程後、梱包された吸水性樹脂を3日間以上保管する保管工程を更に含む。

[0010] 更に、上記課題を解決するための、本発明のポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂は、鉄分含有量が2重量ppm以下であり、含水率が1重量%以上であり、p-メトキシフェノール含有量が5～60重量ppmであって、多価金属塩、水不溶性微粒子、及び界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の凝集防止剤、並びに／又は、 α -ヒドロキシカルボン酸化合物、無機還元剤、及びキレート剤からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の着色防止剤を含む。

発明の効果

[0011] 本発明によると、残存モノマー量が低減された、実使用で好適な吸収体用の吸水性樹脂及びその製造方法を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0012] 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、実施され得る。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、請求項に記載された範囲で種々の変更が可能であり、各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。

[0013] 〔1〕用語の定義

（1-1）「吸水性樹脂」

本明細書における「吸水性樹脂」とは、水膨潤性水不溶性の高分子ゲル化

剤を意味し、以下の物性を有するものをいう。即ち、「水膨潤性」として、E R T 4 4 1 . 2 - 0 2 (2 0 0 2) で規定されるC R C (無加圧下吸水倍率)が5 [g / g] 以上であり、「水不溶性」として、E R T 4 7 0 . 2 - 0 2 (2 0 0 2) で規定されるE x t (水可溶分)が0 ~ 5 0 重量%である高分子ゲル化剤をいう。

[0014] 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、特に限定されないが、カルボキシル基を有する不飽和単量体が架橋重合されてなる、親水性架橋重合体であることが好ましい。又、全量 (1 0 0 重量%) が重合体である形態に限定されず、上記性能を維持する範囲内で添加剤等を含んでもよい。更に、本発明の吸水性樹脂は、最終製品に限らず、吸水性樹脂の製造工程における中間体 (例えば、乾燥後や表面架橋前の吸水性樹脂等) を指す場合があり、これら全てを包括して吸水性樹脂と総称する。

[0015] (1 - 2) 「ポリアクリル酸 (塩) 」

本明細書における「ポリアクリル酸 (塩) 」とは、任意にグラフト成分を含み、繰り返し単位として、アクリル酸及び／又はその塩 (以下、アクリル酸 (塩) とも称する) を主成分とする重合体を意味する。

[0016] 即ち、重合に用いられる単量体 (内部架橋剤を除く) 全体に対して、アクリル酸 (塩) の含有量 (使用量) が通常5 0 ~ 1 0 0 モル%、好ましくは7 0 ~ 1 0 0 モル%、より好ましくは9 0 ~ 1 0 0 モル%、特に好ましくは実質1 0 0 モル%である重合体をいう。又、重合体としてのポリアクリル酸は、必須に水溶性塩を含み、好ましくは一価の塩、より好ましくはアルカリ金属塩又はアンモニウム塩である。

[0017] (1 - 3) 「E D A N A」及び「E R T」

「E D A N A」とは、欧州不織布工業会 (European Disposable and Nonwovens Associations) の略称であり、「E R T」とは、欧州標準 (ほぼ世界標準) の吸水性樹脂の測定法 (E D A N A Recommended Test Methods) の略称である。本明細書では、特に断りのない限り、E R T 原本 (2 0 0

2年改定／公知文献）を参照して、吸水性樹脂の物性を測定する。

[0018] (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、不織布中の吸水性樹脂0.200gを0.9重量%塩化ナトリウム水溶液で30分間自由膨潤させた後、遠心分離機（250G）で水切りした後の吸水倍率（単位；[g/g]）である。

[0019] (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、吸水性樹脂0.900gを0.9重量%塩化ナトリウム水溶液に添加し、1時間、2.06 kPa（0.3 psi）の荷重下で膨潤させた後の吸水倍率（単位；[g/g]）である。尚、荷重条件を4.83 kPa（0.7 psi）に変更して測定することもある。

[0020] (c) 「Ext」 (ERT 470. 2-02)

「Ext」は、Extractablesの略称であり、水可溶分を意味する。具体的には、吸水性樹脂1.000gを0.9重量%塩化ナトリウム水溶液200mlに添加し、16時間攪拌した後の溶解ポリマー量（単位；重量%）である。尚、溶解ポリマー量の測定はpH滴定を用いて行う。

[0021] (d) 「RM」 (ERT 410. 2-02)

「RM」は、Residual Monomersの略称であり、吸水性樹脂中に残存する単量体（モノマー）量（以下、「残存モノマー」とも称する）を意味する。具体的には、吸水性樹脂1.0gを0.9重量%塩化ナトリウム水溶液200mlに添加し、500rpmで1時間攪拌した後の溶解したモノマー量（単位；重量ppm）をいう。尚、当該モノマー量の測定はHPLC（高速液体クロマトグラフィー）を用いて行う。

[0022] (e) その他EDANAで規定される物性

- ・「pH」(ERT400.2-02)：吸水性樹脂のpHを意味する。
- ・「PSD」(420.2-02)：吸水性樹脂の篩分級により測定される粒子径分布を意味する。尚、PSDは、Particle Size Distributionの略称である。
- ・「Moisture Content」(ERT430.2-02)：吸水性樹脂の含水率を意味する。本発明での含水率は実施例に記載された方法により測定される。
- ・「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。

[0023] (1-4) 通液性

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

[0024] 「SFC (食塩水流れ誘導性)」は、荷重2.07kPa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いい、米国特許第5669894号に記載されたSFC試験方法に準じて測定される。又、「GBP」は、荷重下又は自由膨張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いい、国際公開第2005/016393号に開示されたGBP試験方法に準じて測定される。

[0025] (1-5) 「初期色調」及び「経時色調」

本明細書における「初期色調」とは、製造直後又はユーザー出荷直後の吸水性樹脂の色調をいい、通常、工場出荷前の色調で管理する。又、「経時色調」とは、未使用状態で長期間保管した後、或いは、流通を経た後の吸水性樹脂の色調をいう。色調は、国際公開第2009/005114号に開示さ

れる方法（L a b 値、Y I 値、W B 値等）に準じて測定される。

[0026] （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「M e t r i c t o n（メトリック トン）」を意味し、特に注釈のない限り、「p p m」は「重量 p p m」又は「質量 p p m」を意味し、「重量」と「質量」、「重量部」と「質量部」、「重量％」と「質量％」は同義語として扱う。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。

[0027] 〔２〕 ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法

本発明に係るポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸（塩）を主成分とする単量体水溶液を重合する重合工程と、当該重合工程で得られた含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程と、乾燥中の又は乾燥後の吸水性樹脂を表面架橋する表面架橋工程と、表面架橋された吸水性樹脂を梱包する梱包工程とを含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法であって、上記重合工程における単量体水溶液中の鉄分含有量が 2 p p m（対単量体）以下であり、上記梱包工程における吸水性樹脂の含水率が 1 重量％以上であり、上記梱包工程後、梱包された吸水性樹脂を 3 日間以上保管する保管工程を更に含むことを特徴とする。

[0028] ここで、課題解決のためには、単量体水溶液中の鉄分含有量を 2 p p m（対単量体）以下及び吸水性樹脂の含水率を 1 重量％以上に制御し、更に梱包後に梱包された状態のまま吸水性樹脂を所定時間以上保管することが必要である。上記含水率が 1 重量％に満たない場合、残存モノマー量の低減効果が見られず、上記鉄分含有量が 2 p p m を超える場合、残存モノマーの増加や吸水性樹脂の着色、劣化が見られるため、好ましくない。更に、吸水性樹脂を梱包後、所定時間保管することで、残存モノマー量が低減し、物性が安定化される。尚、吸水性樹脂を梱包する時点での含水率が 3 ～ 2 0 重量％であることが好ましい。

[0029] 更に、課題解決のためには、重合時の単量体水溶液中の *p*-メトキシフェノール含有量を 5～160 ppm（単量体水溶液；対単量体）、又は梱包時の吸水性樹脂中の *p*-メトキシフェノール含有量を 5～60 ppm（吸水性樹脂）とすることが好ましい。*p*-メトキシフェノール含有量が上記上限値を超えないようにすることにより、残存モノマーの増加や、色調の悪化を防ぐことができる。一方、*p*-メトキシフェノール含有量が上記下限値を下回らないようにすることにより、想定外の重合や（単量体）、耐候性の悪化（吸水性樹脂）を防ぐことができる。

[0030] 更に、課題解決のためには、重合時の単量体水溶液中の酢酸及びプロピオン酸の合計含有量を 1500 ppm（対単量体）以下とすることが好ましい。酢酸及びプロピオン酸の合計含有量を上記上限値以下とすることにより、吸水性樹脂を梱包状態のまま所定期間保管した場合であっても、梱包材（袋、コンテナ等）中において、酢酸及びプロピオン酸に由来する酸臭が発生するのを抑えることができる。

[0031] 更に、課題解決のためには、含水率 1 重量%以上、好ましくは 3～20 重量%の吸水性樹脂を所定期間保管する本発明では、梱包工程・保管工程中又はその後の吸水性樹脂の凝集を防止するため、梱包工程以前に、吸水性樹脂に多価金属塩、水不溶性微粒子、及び界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の凝集防止剤を添加する添加工程を更に含むことが好ましい。

[0032] 更に、課題解決のためには、含水率 1 重量%以上、好ましくは 3～20 重量%の吸水性樹脂を所定期間保管する本発明では、梱包工程・保管工程内又はその後の吸水性樹脂の着色を防止するため、梱包工程以前に、吸水性樹脂に α -ヒドロキシカルボン酸化合物、無機還元剤、及びキレート剤からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の着色防止剤を添加する添加工程を更に含むことが好ましい。

[0033] 更に、課題解決のためには、15 kg～10 t 単位で輸送可能な、より好ましくは梱包工程で使用する梱包容器が 20 kg～10 t 単位で輸送可能な

、プラスチック製容器、又はプラスチック製の内袋を有する容器の何れかであることが好ましい。このような梱包容器を用いることにより、防湿、結露防止の点で有利である。又、吸水性樹脂を梱包後、保管工程において梱包した状態の吸水性樹脂を保管場所等に移動するまでの移動距離が10km以内であることが好ましい。移動距離を上記上限値以下とすることにより、輸送の際のダメージによる微粉の発生や容器内で粒径の違いにより偏析することを抑制できる。

[0034] 更に、課題解決のためには、表面架橋工程においてエポキシ架橋剤以外の架橋剤を必須に用いて表面架橋を行うことが好ましく、更には、脱水反応性表面架橋剤を用いて表面架橋を行うことが好ましく、特に、脱水反応性表面架橋剤とイオン反応性架橋剤とを併用して表面架橋を行うことが好ましい。このような架橋剤を用いることにより、脱水反応を後述の加熱条件により制御することができ、加圧下吸収に優れる吸水性樹脂が容易に得られる。また、この工程で形成された架橋層、及び残存する脱水反応性架橋剤は、吸水性樹脂の保管工程においてほとんど変化或いは反応しないので、物性安定性からも好ましい。

[0035] 更に、課題解決のためには、含水率1重量%以上、好ましくは3～20重量%の吸水性樹脂を長期間保管する本発明では、気温及び湿度の少なくとも一つ以上を制御する装置を備える保管場所で保管工程を行うことが好ましく、上記保管場所の気温が5～60℃、相対湿度が10～70%であることがより好ましい。このような環境下で保管工程を行うことにより、保管工程における凝集物の形成や経時着色を低減することができる。

[0036] 更に上記保管工程の間に少なくとも1回以上、吸水性樹脂の物性測定が行われることが好ましい。保管工程中に物性測定を行うことにより、振れの小さい測定値を得ることができる。尚、当該物性測定とは、例えば、CRC、AAP、含水率、残存モノマー等を測定することなどが挙げられるがこれらに限定されない。当該物性測定を行う際のサンプリングは、密封時の環境を大きく崩すことがないよう、開封は一時的、好ましくは3時間以内、より好

ましくは1時間以内とし、開封の仕方は最小限にとどめるのが好ましい。このような物性測定は保管工程の期間に含まれる。

[0037] 尚、当該物性の測定を行う場合のサンプリング方法については、保管容器中の吸水性樹脂の粉体の表層部（上部）、低層部（下部）或いは内部から、一定量（例えば、数10～数100g）の吸水性樹脂をサンプリングできればよく、特に限定されないが、同仕様の複数の容器に対してサンプリングを行う場合には、データの再現性の観点から、同じ位置（高さ）でサンプリングすることが好ましい。又、サンプリング用の器具としては、スコップ、ひしゃく、カップ、槍型サンブラ等が挙げられるが、吸水性樹脂の粉体層の内部をサンプリングできる、槍型サンブラ（Sampling spear）が好ましい。

[0038] 更に、課題解決のためには、残存モノマー量を低減するため、重合時の上記アクリル酸（塩）を主成分とする単量体水溶液中に、全単量体に対して、アクリル酸アンモニウムを1モル%以上90モル%未満含んでいることが好ましい。更に、より効果的に残存モノマー量を低減するため、梱包時の吸水性樹脂中の残存モノマー量を300ppm以下とし、かつ、梱包後の保管工程において残存モノマー量が10ppm以上低減するまで吸水性樹脂を保管することが好ましい。

[0039] 以下、本製造方法に係る各構成要件について、順次説明する。

[0040] （2-1）アクリル酸（塩）

本発明に用いられるアクリル酸（塩）は、以下に記載した微量成分を含有する、又は必要により添加されてなる。

[0041] 尚、本発明においては、アクリル酸は公知の方法（例えば、プロパンやプロピレンの1段又は2段での気相酸化、捕集、1回又は複数回の蒸留又は晶析からなるアクリル酸の製造工程）で製造されるが、残存モノマー低減の観点から、当該アクリル酸の製造工程と吸水性樹脂の製造工程とが連結していることが好ましく、特にパイプラインで連結していることが好ましい。

[0042] また、上記パイプラインは、アクリル酸の各製造工程と吸水性樹脂の製造

工程（重合工程）とを連結することもできるが、特に、アクリル酸の最終の精製工程（多段精製する場合には、最後の精製工程（特に最後の蒸留又は晶析））のみと連結することが好ましい。精製直後のアクリル酸をパイプラインで吸水性樹脂の重合工程に連続供給することで、残存モノマーがより低減され、残存モノマーやその他の物性もより安定化する。更に、アクリル酸以外に、パイプラインを通じて、アクリル酸製造工程で発生する蒸気を容易に吸水性樹脂の製造工程に供給することもでき、吸水性樹脂の乾燥工程等でのエネルギーとして使用できるため、より残存モノマーが低減される。

[0043] また、アクリル酸の製造工程において、アクリル酸は、水溶液（例えば、80重量%のアクリル酸水溶液）としてではなく、少量の水分を含んだ純度99～100重量%のアクリル酸として得られる。

[0044] 上記パイプラインは、好ましくは18～40℃、より好ましくは20～30℃に保温又は加温される。また、アクリル酸は精製後、必要に応じて貯蔵してもよいが、その期間として、好ましくは精製後30日以内、より好ましくは精製後10日以内、更に好ましくは精製後5日以内、特に好ましくは精製後3日以内、最も好ましくは精製後1日以内である。当該貯蔵期間の経過後、吸水性樹脂の重合工程に供給され消費されることで、残存モノマーがより低減できる。

[0045] 本発明は、後述のように、吸水性樹脂の保管工程を所定期間以上設けることによって、残存モノマーの低減を図っているが、原料アクリル酸については、その貯蔵期間は短いほど好ましく、好ましくは上記期間とされ、特に好ましくはパイプラインで連続供給される。

[0046] （a）鉄分

本発明では課題解決のために、単量体水溶液中の鉄分含有量を2ppm以下（対単量体の固形分）、好ましくは0.01～1ppmに制御する。当該鉄分は、アクリル酸、アクリル酸の中和に使用する塩基性物質、単量体水溶液を作成した後、その貯蔵タンクや配管等から溶出した成分等に由来すると考えられる。特に塩基性物質に由来する場合、その含有量としては、塩基性

物質に対して、 $0.01 \sim 10 \text{ ppm}$ が好ましく、 $0.1 \sim 5 \text{ ppm}$ がより好ましく、 $0.3 \sim 3 \text{ ppm}$ が更に好ましい。

[0047] 上記鉄分含有量が上記範囲より下回ると、単量体水溶液が不安定となり予期せぬ重合が起こりうる。又、上記鉄分含有量が上記範囲を超えて存在すると、重合遅延が生じ、残存モノマーの増加や吸水性樹脂の着色を引き起こすため、好ましくない。特に、本発明における所定時間での保存工程において、鉄分含有量が 2 ppm より多いと吸水性樹脂が着色する問題が発生するおそれがあり、好ましくない。

[0048] 尚、本発明における鉄分としては、Feのカウンターイオンは特に制限されず、Feイオンでもよいが、効果の観点から3価の鉄化合物が好ましく、特に水酸化鉄(III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$)又は酸化鉄(III) ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)が好ましい。

[0049] (b) フェノール系化合物

本発明では課題解決のために、単量体水溶液中又は吸水性樹脂中に所定量のフェノール系化合物を重合禁止剤として含むことが好ましい。当該フェノール系化合物としては、アルキルフェノール類又はアルコキシフェノール類等が挙げられ、好適なこれらに含まれるアルキル基としては、*t*-ブチル基、メチル基又はエチル基等が例示される。これらの中でも特に好ましい重合禁止剤としては、*p*-メトキシフェノールである。

[0050] 単量体水溶液中の上記フェノール系化合物の使用量(含有量)は、アクリル酸(塩)を主成分とする単量体成分に対して、好ましくは $5 \sim 160 \text{ ppm}$ であり、より好ましくは $5 \sim 130 \text{ ppm}$ であり、更に好ましくは $5 \sim 100 \text{ ppm}$ であり、特に好ましくは $5 \sim 60 \text{ ppm}$ であり、最も好ましくは $5 \sim 30 \text{ ppm}$ である。又、吸水性樹脂中の上記フェノール系化合物の使用量(含有量)は、吸水性樹脂に対して、好ましくは $5 \sim 60 \text{ ppm}$ であり、より好ましくは $5 \sim 30 \text{ ppm}$ である。単量体水溶液中の重合禁止剤の使用量(含有量)を上記上限値以下に制御することで、重合工程における反応遅延を防止することができる。又、単量体水溶液中又は吸水性樹脂中の重合禁

止剤の使用量（含有量）を上記範囲内とすることにより得られる吸水性樹脂の着色を抑制することができる。更に、後述する保管工程における、吸水性樹脂の劣化防止を図ることができる。尚、上記重合禁止剤の使用量（含有量）が5 ppm未満の場合、単量体水溶液で予期しない重合が起きることが懸念される。

[0051] ここで、単量体中のフェノール系化合物は、重合や乾燥等の操作によって消費される傾向にある。従って、後述の方法により、重合時のフェノール系化合物を1/5～1/20程度に減少させてもよい。

[0052] （c）飽和カルボン酸

本発明で使用するアクリル酸（塩）は、不純物として、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸等の飽和カルボン酸を含みうる。該飽和カルボン酸を含有するアクリル酸（塩）を重合して吸水性樹脂を製造すると、その製造プロセスにもよるが、飽和カルボン酸の10～100重量%、特に50～100重量%が吸水性樹脂中に残存するため、吸水性樹脂に酸臭等の不快臭が発生する可能性がある。

[0053] そこで、不快臭防止の観点から、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸含有量を、好ましくは特に不快臭が強い酢酸及びプロピオン酸の合計含有量を、アクリル酸（塩）を主成分とする単量体に対して、1500 ppm以下とすることが好ましく、1000 ppm以下とすることがより好ましく、500 ppm以下とすることが更に好ましい。下限値については、特に限定されず、0 ppm以上である（0 ppmであっても特に問題はない）。上記飽和カルボン酸の含有量を上記上限値以下に制御することで、不快臭（特に酸臭）を抑えた吸水性樹脂を得ることができる。

[0054] （d）その他の微量成分

本発明で使用するアクリル酸（塩）には、アクリル酸ダイマー、 β -ヒドロキシプロピオン酸、プロトアネモニン、フルフラール、マレイン酸等の不純物が含まれる。

[0055] アクリル酸（塩）を主成分とする単量体中の上記アクリル酸ダイマーの含

有量は、残存モノマー量の低減という観点から、好ましくは2000ppm以下であり、より好ましくは1000ppm以下であり、更に好ましくは500ppm以下であり、特に好ましくは100ppm以下である。下限については、特に限定されず、0ppm以上である（0ppmであっても特に問題はない）。

[0056] 又、アクリル酸（塩）を主成分とする単量体中の上記β-ヒドロキシプロピオン酸の含有量は、残存モノマー量の低減という観点から、好ましくは1～1000ppmである。尚、β-ヒドロキシプロピオン酸は、酸型又は塩型であってもその効果は同じであるため、β-ヒドロキシプロピオン酸塩もβ-ヒドロキシプロピオン酸として扱う。

[0057] 上記プロトアネモニン、フルフラール等のアルデヒド分やマレイン酸等の不純物についても、得られる吸水性樹脂の物性や吸水特性の向上という観点から、その含有量を制御することが好ましい。具体的には、それぞれ1ppm未満とされるのが好ましい。

[0058] (2-2) 重合工程

本工程は、上記アクリル酸（塩）を主成分として含む単量体水溶液を重合して、含水ゲル状架橋重合体（以下、「含水ゲル」とも称する）を得る工程である。

[0059] (a) 単量体（架橋剤を除く）

本発明で得られる吸水性樹脂は、その原料として、アクリル酸（塩）を主成分として含む単量体を水溶液状態（以下、「単量体水溶液」とも称する）として使用する。単量体水溶液中の単量体濃度は、特に限定されないが、得られる吸水性樹脂の物性の観点から、好ましくは10～70重量%であり、より好ましくは15～65重量%であり、更に好ましくは30～55重量%である。

[0060] 又、上記単量体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、重合前、重合中又は重合後に実施することができるが、吸水性樹

脂の生産性、A A P（加圧下吸水倍率）やS F C（食塩水流れ誘導性）の向上等の観点から、重合前に中和を行うことが好ましい。つまり、中和されたアクリル酸（即ち、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。

[0061] 単量体として上記アクリル酸の部分中和塩を使用する場合、その中和率としては、酸基に対して、10モル%以上90モル%未満が好ましく、40モル%以上80モル%未満がより好ましく、50モル%以上74モル%未満が更に好ましく、50モル%以上72モル%未満が特に好ましい。上記中和率を10モル%以上とすることにより、C R C（無加圧下吸水倍率）の著しい低下を防ぐことができる。一方、中和率を90モル%未満とすることにより、A A P（加圧下吸水倍率）の高い吸水性樹脂を得ることができる。尚、重合中・重合後に中和を行う場合であっても、酸基に対する好ましい中和率は上記と同じである。

[0062] 又、上記アクリル酸塩としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニウム塩、アミン塩等、アクリル酸の1価塩が通常用いられ、好ましくはアルカリ金属塩又はアンモニウム塩、より好ましくはナトリウム塩、カリウム塩又はアンモニウム塩である。即ち、上記アクリル酸塩は、アクリル酸と塩基性物質との中和反応により生成するものであり、塩基性物質としては、得られる吸水性樹脂の性能及びコストの観点から、ナトリウム塩又はアンモニウム塩を生成するものが好ましく、特に水酸化ナトリウム又はアンモニアが好ましい。尚、上記中和反応は、重合前の単量体（アクリル酸）に対して行うことに限定されず、重合中や重合後の重合体に対して行ってもよく、更には単量体の中和と重合体の中和とを併用してもよいが、好ましくは単量体成分としてのアクリル酸で中和反応がなされる。この場合、アクリル酸の好ましい中和率は酸基に対して上記範囲である。更に、水膨潤性を有する範囲内でカルシウム塩、アルミニウム塩等の多価金属塩を併用してもよい。

[0063] 本発明において、アクリル酸アンモニウム塩を用いる場合、アンモニウム

塩のみであれば、好ましい中和率は上記範囲であり、他の塩と併用される場合はアクリル酸アンモニウム塩が全単量体に対して、1モル%以上含まれることが好ましく、5モル%以上含まれることがより好ましい。即ち、アクリル酸アンモニウムはアクリル酸（塩）を主成分とする単量体水溶液中に、全単量体に対して、1モル%以上90モル%未満含まれることが好ましく、5モル%以上90モル%未満含まれることがより好ましい。

[0064] 又、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。尚、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。

[0065] 本発明においては、アクリル酸（塩）以外の単量体を併用してもよい。アクリル酸（塩）以外の併用される単量体としては、特に限定されない。

[0066] （b）内部架橋剤

本発明において、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）を使用することが好ましい。尚、架橋方法としては特に限定されないが、例えば、重合中や重合後に架橋剤を添加して後架橋する方法、ラジカル重合開始剤によりラジカル架橋する方法、電子線等により放射線架橋する方法等が挙げられ、中でも予め所定量の内部架橋剤を単量体に添加して重合を行い、重合と同時に又は重合後に架橋反応させる方法が好ましい。

[0067] 本発明で用いられる内部架橋剤としては、例えば、N，N'－メチレンビスアクリルアミド、（ポリ）エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、（ポリオキシエチレン）トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、（ポリオキシエチレン）グリセロールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（ β －アクリロイルオキシプロピオネート）、トリメチロールプロパントリ（ β －アクリロイルオキシプロピオネート）、ポリ（メタ）アリロキシアルカン、ポリエチレングリ

コールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ブタンジール、エリスリトール、キシリトール、ソルビトール、ポリエチレングリコール等が挙げられ、これら内部架橋剤の１種又は２種以上が用いられる。尚、得られる吸水性樹脂の吸水特性等を考慮して、２個以上の重合性不飽和基を有する化合物を重合時に用いることが好ましい。

[0068] 内部架橋剤の使用量は、上記単量体に対して、０．００５～２モル％であることが好ましく、０．０１～１モル％であることがより好ましく、０．０５～０．２モル％であることが更に好ましい。内部架橋剤の使用量を上記範囲とすることにより、優れた吸水特性を発揮させることが可能となる。

[0069] (c) その他の成分

本発明の吸水性樹脂の物性改善を目的として、上記単量体水溶液に、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又は吸水性樹脂を、単量体に対して０～５０重量％、好ましくは０～２０重量％、より好ましくは０～１０重量％添加することができる。更に、各種発泡剤（炭酸塩、アゾ化合物、気泡等）、界面活性剤、キレート剤、連鎖移動剤等の添加剤を上記単量体に対して０～５重量％、好ましくは０～１重量％添加することで、吸水性樹脂の物性を改善することもできる。尚、上記水溶性樹脂又は吸水性樹脂の使用は、グラフト重合体又は吸水性樹脂組成物を与えるが、本発明では、澱粉－アクリル酸重合体やＰＶＡ－アクリル酸重合体等もポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂と総称する。

[0070] (d) 重合方法

本発明の重合工程においては、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、水溶液重合又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。又、上記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４８９３９９号、同第６２４１９２８号、米国特許出願公開第２００５／２１５７３４号等の開示）、連続又はバッチニーダー重合（米国特許第６９８７１５１号、同第６７１０１４１号等の開示）等が挙げられ、これらの中でも、連続ベ

ルト重合が特に好ましい。上記水溶液重合又は逆相懸濁重合を採用する場合、水以外の溶媒を必要に応じて併用してもよく、併用される溶媒の種類は特に限定されるものではない。

[0071] 尚、上記水溶液重合とは、分散溶媒を用いずに単量体水溶液を重合させる方法であり、例えば、米国特許第4 6 2 5 0 0 1号、同第4 8 7 3 2 9 9号、同第4 2 8 6 0 8 2号、同第4 9 7 3 6 3 2号、同第4 9 8 5 5 1 8号、同第5 1 2 4 4 1 6号、同第5 2 5 0 6 4 0号、同第5 2 6 4 4 9 5号、同第5 1 4 5 9 0 6号、同第5 3 8 0 8 0 8号等の米国特許や、欧州特許第0 8 1 1 6 3 6号、同第0 9 5 5 0 8 6号、同第0 9 2 2 7 1 7号、同第1 1 7 8 0 5 9号、同第1 7 1 1 5 4 1号、同第1 7 9 9 7 2 1号等の欧州特許に開示されている。これらの特許に開示された単量体、架橋剤、重合開始剤及びその他添加剤も本発明に適用することができる。

[0072] 又、上記逆相懸濁重合とは、単量体水溶液を疎水性有機溶媒に懸濁させて重合する方法であり、例えば、米国特許第4 0 9 3 7 7 6号、同第4 3 6 7 3 2 3号、同第4 4 4 6 2 6 1号、同第4 6 8 3 2 7 4号、同第5 2 4 4 7 3 5号等の米国特許に開示されている。

[0073] 上記単量体水溶液を水溶液重合又は逆相懸濁重合する場合、空気雰囲気下でも実施できるが、好ましくは窒素やアルゴン等の不活性気体雰囲気下（例えば、酸素濃度が1容積%以下）で実施する。即ち、単量体成分中の溶解酸素を不活性気体で十分に置換（例えば、酸素濃度が1[m g / L]未満）した後に重合を実施することが好ましい。又、これらの重合は、減圧、常圧、加圧の何れの圧力でも実施することができる。

[0074] 又、重合装置の大きさは適宜決定されるが、本発明の効果をより発揮するためには、巨大スケール（実機スケール）での吸水性樹脂の製造に好ましく適用される。その場合、重合装置の大きさは、例えば、重合装置1基当たりの1時間の処理量として、好ましくは100[k g / h r]以上、より好ましくは500[k g / h r]以上、更に好ましくは1000[k g / h r]以上である。更に、乾燥工程及び表面架橋工程を含む連続生産にも適してい

る。尚、１時間当たりの生産量について、その上限は、特に問われないが、得られる吸水性樹脂の物性の観点から、１００[t/h r]程度が好ましく、５００[t/h r]程度がより好ましい。

[0075] (２－３) ゲル細粒化工程

上記重合により得られた含水ゲルは、必要によりゲル解砕機（ニーダー、ミートチョッパー、カッターミル等）を用いて解砕され、粒子状（以下、「粒子状含水ゲル」と称することもある）にされる。即ち、連続ベルト重合又は連続ニーダー重合による重合工程と乾燥工程との間に、含水ゲルの細粒化（以下、「ゲル解砕」とも称する）工程を更に含んでもよい。

[0076] (２－４) 乾燥工程

本発明の乾燥方法は、上記重合工程で得られた含水ゲル又は上記ゲル細粒化工程で得られた粒子状含水ゲルを所望する樹脂固形分まで乾燥することができればよく、その方式については特に限定されないが、例えば、加熱乾燥、熱風乾燥、減圧乾燥、流動床乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムドライヤー乾燥、疎水性有機溶媒との共沸による脱水、高温の水蒸気を用いた高温乾燥等、種々の方法を採用することができる。

[0077] これらの中でも、熱風乾燥が好ましく、露点温度が４０～１００℃の気体による熱風乾燥がより好ましく、露点温度が５０～９０℃の気体による熱風乾燥が更に好ましい。

[0078] 本発明において、適用される乾燥温度としては特に制限されないが、５０～３００℃（１００℃以下の場合は減圧下で乾燥を行うことが好ましい）が好ましく、１００～２５０℃がより好ましく、１５０～２００℃が更に好ましい。又、乾燥時間としては、１０～１２０分が好ましく、２０～９０分がより好ましく、３０～６０分が更に好ましい。乾燥時間を上記下限値以上とすることにより、吸水性樹脂内部のポリマー鎖が変化し、吸水倍率が向上し、更に後述の表面架橋工程を経ることで、加圧下吸水倍率等の十分な改善効果が得られる。一方、乾燥時間を上記上限値以下とすることにより、吸水性樹脂へのダメージを抑制して、水可溶分の上昇を防ぐことができる。これに

より、吸水性樹脂の諸物性を向上させることが可能となる。

[0079] (2-5) 粉砕工程、分級工程

本工程は、上記乾燥工程で得られた乾燥重合体を粉砕、分級して粒子状の吸水性樹脂を得る工程である。

[0080] 重合後の含水ゲルを乾燥することで乾燥重合体を得られ、この乾燥重合体をそのまま乾燥粉末（好ましくは固形分80重量%以上）として使用することもできるが、後述の表面架橋での物性向上のため、好ましくは特定粒度に調整される。吸水性樹脂の粒度調整は、粉砕工程、分級工程に限らず、重合工程、造粒工程、微粉回収工程等の任意の工程で適宜行うことができる。以下、粒度は標準篩（JIS Z8801-1（2000））で規定する。又、表面架橋工程を含む場合、表面架橋工程の前後に同様の分級工程を配置してもよい。尚、この場合、表面架橋工程前（乾燥工程後）の分級工程を第1分級工程と称し、表面架橋工程後の分級工程を第2分級工程と称する。

[0081] 本発明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。即ち、表面架橋前の吸水性樹脂のD50（重量平均粒子径）は、好ましくは200～600 μ mであり、より好ましくは200～550 μ mであり、更に好ましくは250～500 μ mであり、特に好ましくは350～450 μ mである。又、目開き150 μ mの篩（JIS標準篩）を通過する微細な粒子の割合は、吸水性樹脂全体に対して、好ましくは0～5重量%、より好ましくは0～3重量%、更に好ましくは0～1重量%である。又、目開き850 μ mの篩（JIS標準篩）を通過しない巨大な粒子の割合は、吸水性樹脂全体に対して、好ましくは0～5重量%、より好ましくは0～3重量%、更に好ましくは0～1重量%である。又、本発明では好ましくは粒子径が150 μ m以上850 μ m未満の割合、より好ましくは150 μ m以上710 μ m未満の割合が、好ましくは95重量%以上、より好ましくは98重量%以上（上限100重量%）である。又、粒度分布の対数標準偏差（ σ ）は、好ましくは0.25～0.45、より好ましくは0.30～0.40、更に好ましくは0.32～0.38である。これ

らの粒度は、国際公開第2004/69915号やEDANA-ERT420.2-02に開示された方法で測定される。上記表面架橋前の粒度は、表面架橋後、更には最終製品の粒度にも適用される。尚、上記粒度が上記範囲を外れると、本発明に係る保管期間中においても粒子の偏析が生じ、吸水性樹脂の物性低下や振れを招く虞がある。

[0082] (2-6) 微粉リサイクル工程

本工程は、乾燥工程及び必要により粉碎工程、分級工程で発生する微粉（特に粒子径 $150\mu\text{m}$ 以下の粉体を70重量%以上含む微粉）を分離した後、そのままの状態、又は、水和した状態で、重合工程や乾燥工程等にリサイクルする工程である。当該微粉リサイクル工程を行うことにより、粒度制御、吸水速度や通液性の向上が図られる。微粉リサイクル量は、微粉全体に対して、通常0.1～40重量%、好ましくは1～30重量%、更に好ましくは5～25重量%の範囲内で適宜決定される。

[0083] (2-7) 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の表面近傍を、吸水性能向上のために、表面架橋剤を用いて架橋（表面架橋反応）する工程である。該表面架橋によって、より衛生材料向けに好適な吸水性樹脂とすることができる。上記表面架橋は、乾燥と同時に行ってもよいが、好ましくは乾燥工程後、より好ましくは分級工程後に行われる。尚、「表面架橋」とは、吸水性樹脂の表面層（吸水性樹脂表面から通常数 $10\mu\text{m}$ 前後）に更に架橋密度の高い部分を設けることであり、表面でのラジカル架橋や表面重合（モノマーや架橋剤の重合で架橋層を形成）、表面架橋剤との架橋反応等で形成できる。

[0084] 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、種々の有機架橋剤又は無機架橋剤を挙げることができる。中でも、物性や取り扱い性の観点から、カルボキシル基と反応しうる架橋剤が好ましく使用できる。例えば、多価エポキシ化合物や多価アジリジン化合物等の開環反応性架橋剤や、多価アルコール化合物、オキサゾリン化合物、モノ、ジ、又はポ

リオキサゾリジノン化合物、アルキレンカーボネート化合物、オキセタン化合物、環状尿素化合物等の脱水反応性架橋剤（水酸基やアミノ基又はその誘導体を有する表面架橋剤）が好適に使用でき、更には多価金属塩やポリアミン等のイオン反応性架橋剤を併用してもよい。

[0085] 尚、上記脱水反応性架橋剤とは、吸水性樹脂のカルボキシル基と当該架橋剤の官能基（例えば、ヒドロキシル基やアミノ基等）が、脱水エステル化反応又は脱水アミド化反応を仕うる架橋剤をいい、アルキレンカーボネート化合物のように、カルボキシル基と開環反応した後にヒドロキシル基を生成し、脱水エステル化反応又は脱水アミド化反応を仕うる架橋剤も含まれる。

[0086] 上記表面架橋剤としては、特に限定されないが、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できる。例えば、モノ、ジ、トリ、テトラ又はポリエチレングリコール、モノプロピレングリコール、1, 3-ブタンジオール、ジプロピレングリコール、2, 3, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ポリグリセリン、2-ブテン-1, 4-ジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 2-シクロヘキサジメタノール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテルやグリシドール等のエポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンジアミン、ポリアミドポリアミン等の多価アミン化合物；エピクロロヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；上記多価アミン化合物と上記ハロエポキシ化合物との縮合物；2-オキサゾリジノン等の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-イミダゾリジノンのような環状尿素化合物等が挙げられる。これらの中でも、多価アルコール化合物、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の1種又は2種以上を併

用することが好ましい。

[0087] 又、多価金属塩やポリアミンポリマー等のイオン反応性架橋剤（吸水性樹脂のカルボキシル基とイオン反応しうる架橋剤）を併用してもよく、例えば、後述の多価金属塩を上記表面架橋剤（特に脱水反応性架橋剤）と、同時に又は別途に添加して併用してもよい。

[0088] 更に、課題解決のために、上記表面架橋剤のうち、エポキシ表面架橋剤（多価エポキシ化合物）以外の表面架橋剤を用いることが好ましい。エポキシ表面架橋剤を主成分として用いた場合、特にエポキシ表面架橋剤のみを用いた場合、残存による安全性への問題が生じる可能性があるためである。高荷重での加圧下吸収倍率（A A P O. 7 p s i）や荷重下通液性（S F C）の面から、脱水反応性架橋剤を必須に使用することがより好ましい。

[0089] 上記エポキシ表面架橋剤と脱水反応性架橋剤とを併用する場合には、エポキシ表面架橋剤の使用量を脱水反応性架橋剤に対して、好ましくは0～20重量%、より好ましくは0～10重量%の少量とする。こうすることで、残存するエポキシ表面架橋剤を検出限界以下（N D）とすることができる。

[0090] 尚、上述のようにエポキシ表面架橋剤は残存による安全性への問題もあり、特許文献16（米国特許5981070号）ではエポキシ表面架橋剤を使用後、水を添加して室温での放置することによる残存エポキシ表面架橋剤の低減方法（請求項37-39，実施例17）を開示するが、かかる特許文献では残存モノマー量や本願必須のF e量の制御やその他構成を開示しない。

[0091] 表面架橋剤の使用量は、用いる化合物やそれらの組み合わせ等にもよるが、吸水性樹脂100重量部に対して、好ましくは0.001～10重量部、より好ましくは0.01～5重量部である。本発明において、表面架橋剤に合わせて水が使用され得る。この際、水の使用量は、吸水性樹脂100重量部に対して、好ましくは0.5～20重量部、より好ましくは0.5～10重量部である。又、本発明において、水以外の親水性有機溶媒を用いることも可能である。

[0092] この際、親水性有機溶媒の使用量は、吸水性樹脂100重量部に対して、

好ましくは0～10重量部、より好ましくは0～5重量部である。又、吸水性樹脂への表面架橋剤溶液の混合に際し、本発明の効果を妨げない範囲、例えば、0～10重量%以下、好ましくは0～5重量%、より好ましくは0～1重量%で、水不溶性微粒子粉体や界面活性剤を共存させてもよい。用いられる界面活性剤やその使用量は米国特許第7473739号に開示されている。

[0093] 本発明の吸水性樹脂の製造方法における表面処理は、吸水性樹脂表面の架橋密度を高めるための表面架橋反応する工程であり、表面架橋剤が混合された後の吸水性樹脂は、好ましくは加熱処理され、必要によりその後冷却処理される。加熱温度は、通常70～300℃、好ましくは120～250℃、より好ましくは150～250℃である。加熱温度を上記下限値以上とすることにより、吸水性樹脂の表面架橋を十分に進行させ、加圧下吸水倍率や食塩水流れ誘導率を向上させることができる。一方、加熱温度を上記上限値以下とすることにより、吸水性樹脂の着色を防ぐことができる。また、加熱時間は、好ましくは1分～2時間の範囲である。尚、加熱処理は、通常の乾燥機又は加熱炉を用いて行うことができる。

[0094] (2-8) 添加工程

本発明は、後述の梱包工程・保管工程中又は後の吸水性樹脂の凝集及び／又は着色を防止するため、梱包工程以前に、上記吸水性樹脂に多価金属塩、水不溶性微粒子、及び界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の凝集防止剤、及び／又は、 α -ヒドロキシカルボン酸化合物、無機還元剤、及びキレート剤からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の着色防止剤の添加工程を更に含むことが好ましい。

[0095] 上記凝集防止剤及び／又は着色防止剤の添加工程は、重合工程から表面架橋工程の間、又はそれ以降に設けられ、凝集防止剤及び／又は着色防止剤は好ましくは水溶液の形態で添加される。水溶液として添加することで、同時に吸水性樹脂の水分量も所定の範囲に制御することができる。以下、凝集防止剤及び着色防止剤について順次説明する。

[0096] (a) 凝集防止剤

(多価金属塩)

本発明の吸水性樹脂は、凝集防止、通液性（SFC）向上等の観点から、多価金属塩を含むことが好ましい。多価金属塩はその効果の面から吸水性樹脂の表面に存在することが好ましく、よって、その添加工程は表面架橋と同時又はその後であることが好ましい。

[0097] 本発明の多価金属塩としては、多価金属の有機酸塩又は無機酸塩であり、アルミニウム、ジルコニウム、鉄、チタン、カルシウム、マグネシウム、亜鉛等の多価金属塩が好ましい。多価金属塩は水溶性、非水溶性の何れでもよいが、水溶性多価金属塩が好ましく、25℃の水に2重量%以上、更には5重量%以上溶解する水溶性多価金属塩が好適に使用できる。具体的には、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ビス硫酸カリウムアルミニウム、ビス硫酸ナトリウムアルミニウム、カリウムミョウバン、アンモニウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、アルミン酸ナトリウム、塩化カルシウム、硝酸カルシウム、塩化マグネシウム、硫酸マグネシウム、硝酸マグネシウム、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、塩化ジルコニウム、硫酸ジルコニウム、硝酸ジルコニウム等の無機酸塩、それらの多価金属の乳酸塩、酢酸塩等の有機酸塩を挙げることができる。又、尿等の吸収液との溶解性の点からも、結晶水を有する塩を使用するのが好ましい。

[0098] 特に、アルミニウム化合物、中でも、塩化アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、ビス硫酸カリウムアルミニウム、ビス硫酸ナトリウムアルミニウム、カリウムミョウバン、アンモニウムミョウバン、ナトリウムミョウバン、アルミン酸ナトリウムが好ましく、硫酸アルミニウムが特に好ましく、硫酸アルミニウム18水塩、硫酸アルミニウム14～18水塩等の含水結晶の粉末は最も好適に使用することができる。これらは1種を単独で使用してもよいし又は2種以上を併用してもよい。

[0099] 本発明の吸水性樹脂中に含まれる多価金属塩の含有量は、好ましくは0～5重量部、より好ましくは0.001～3重量部、更に好ましくは0.01～2重量部である。多価金属塩を上記上限値以下とすることにより、吸収性能、特に吸水倍率の著しい低下や、着色を防ぐことができる。

[0100] (水不溶性微粒子)

本発明では、吸水性樹脂に水不溶性の無機又は有機微粒子（「水不溶性微粒子」とも称する）を添加することが好ましい。水不溶性の無機又は有機微粒子が、特に吸水性樹脂表面に存在することによって、より物性が向上又は安定化する。水不溶性微粒子は、乾燥工程後の吸水性樹脂、更には表面架橋工程の前後又は途中（同時）の吸水性樹脂に対して添加されることが好ましい。

[0101] 上記水不溶性有機微粒子としては、米国特許第7282262号等に開示された炭素数7以上の多価金属の有機酸塩や金属石鹸等が例示される。又、使用できる水不溶性無機微粒子は、米国特許第7638570号等に例示され、好ましくは体積平均粒子径で10 μ m以下、更には1 μ m以下、特に0.1 μ m以下の微粒子が使用される。具体的には、シリカ（SiO₂）、カオリン、タルク等が使用できるが、特に制限されない。これらの水不溶性微粒子の添加量は、吸水性樹脂100重量部に対して、好ましくは0～1重量部、より好ましくは0.0001～0.5重量部、更に好ましくは0.001～0.1重量部である。水不溶性微粒子の添加量を上記上限値以下とすることにより、コストを抑えるだけでなく、紙オムツでの戻り量が増大するのを防ぐことができる。

[0102] (界面活性剤)

本発明では、吸水性樹脂に界面活性剤を添加することが好ましい。界面活性剤が、吸水性樹脂表面に存在することによって、より物性が向上又は安定化する。界面活性剤は、乾燥工程後の吸水性樹脂、更には表面架橋工程の前後又は途中（同時）の吸水性樹脂に対して、特にカチオン性ポリマーの混合と同時又は混合後に添加されることが好ましい。

[0103] 上記界面活性剤としては、米国特許第6107358号等を開示されるものが例示される。又、界面活性剤の添加量は、吸水性樹脂100重量部に対して、好ましくは0～1重量部、より好ましくは0.0001～0.5重量部、更に好ましくは0.001～0.1重量部である。界面活性剤の添加量を上記上限値以下とすることにより、コストを抑えるだけでなく、吸水性樹脂の表面張力の低下による紙オムツでの戻り量の増大を防ぐことができる。特に後述の含水率、特に従来よりも高含水率の条件で、所定包装量で粉体の状態を維持するために、好ましくは、吸水性樹脂に多価金属、水不溶性微粒子、及び界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上を添加することが好ましい。

[0104] (b) 着色防止剤

(α -ヒドロキシカルボン酸化合物)

本発明では、更なる着色防止等から、吸水性樹脂に α -ヒドロキシカルボン酸化合物を添加することが好ましい。本発明において α -ヒドロキシカルボン酸化合物とは、カルボキシル基の α 位にヒドロキシル基を有するカルボン酸又はその塩を意味する。 α -ヒドロキシカルボン酸化合物は、その効果の面から吸水性樹脂の内部又は表面に存在することが好ましい。

[0105] 上記 α -ヒドロキシカルボン酸化合物は、非高分子の α -ヒドロキシカルボン酸類であることが好ましい。特に、添加のしやすさ、添加効果の点からその分子量は、好ましくは40～2000、より好ましくは60～1000、更に好ましくは100～500であり、又、水溶性の α -ヒドロキシカルボン酸化合物を用いることが好ましい。当該 α -ヒドロキシカルボン酸化合物としては、例えば、グリコール酸、酒石酸、乳酸（塩）、クエン酸（塩）、リンゴ酸（塩）、イソクエン酸（塩）、グリセリン酸（塩）、ポリ α -ヒドロキシアクリル酸（塩）等が挙げられ、中でも、乳酸（塩）、リンゴ酸（塩）が好ましく、乳酸（塩）がより好ましい。

[0106] これら α -ヒドロキシカルボン酸化合物の添加量は、コストパフォーマンスの観点から、吸水性樹脂に対して、好ましくは0.05～1.0重量%

、より好ましくは0.05～0.5重量%、更に好ましくは0.1～0.5重量%である。

[0107] (無機還元剤)

本発明の製造方法では、更なる着色防止や劣化防止、残存モノマー量低減の観点から、吸水性樹脂に無機還元剤を添加する工程を含んでもよい。

[0108] 本発明の無機還元剤としては、硫黄原子を含む無機還元剤、リン原子を含む無機還元剤が挙げられる。無機還元剤は酸型でもよいが、好ましくは塩型であり、塩としては1価塩又は多価金属塩、より好ましくは1価塩である。好適な無機還元剤は、米国特許出願公開第2006/074160号に例示され、亜硫酸(水素)塩等が好ましく使用される。

[0109] 上記無機還元剤の添加量は、吸水性樹脂に対して、好ましくは0.001～1.5重量%、より好ましくは0.005～1.0重量%、更に好ましくは0.01～0.5重量%である。無機還元剤の添加量を上記下限値以上とすることにより、吸水性樹脂の経時着色を防ぐことができる。一方、無機還元剤の添加量を上記上限値以下とすることにより、吸水性樹脂の臭気を低減し、特に吸水性樹脂が水性液を吸収した後に臭気が強くなるのを防ぐことができる。

[0110] 無機還元剤は、その効果を発現させる観点から、吸水性樹脂の内部又は表面に存在することが好ましい。よって、その添加工程は製造工程中の任意の段階で行われうる。具体的には、添加工程は、重合工程(例えば、重合途中の含水ゲルに添加する)；重合後のゲル細分化工程；表面架橋工程やその後の冷却工程；造粒工程；の前後又は同時に行われうる。中でも本発明では、無機還元剤は、臭気を低減する観点から表面架橋処理工程の後に添加されることが好ましい。無機還元剤を表面架橋処理工程後に添加することにより、得られた吸水性樹脂における異臭、特に得られた吸水性樹脂が水性液を吸収した後に発生する異臭を抑制することができる。かかる臭気は単なる無機還元剤の臭気に限らず、表面架橋工程、特に高SFCや高AAPを目的として行う表面架橋工程で生じる臭気等であると推定される。

[0111] (キレート剤)

本発明の製造方法では、更なる着色防止や劣化防止の観点から、キレート剤の添加工程を含んでもよい。キレート剤は、その効果を発現させる観点から、吸水性樹脂の内部又は表面に存在することが好ましい。よって、その添加工程は、例えば、重合工程（具体的には、重合時の単量体や重合途中の含水ゲルに添加する）；重合後のゲル細分化工程；表面架橋工程やその後の冷却工程；造粒工程；の前後又は同時に行われうる。

[0112] 本発明のキレート剤としては、高分子又は非高分子のキレート剤を制限なく使用することができるが、効果の観点から、中でも非高分子のキレート剤を用いることが好ましく、アミノ多価カルボン酸、有機多価リン酸、アミノ多価リン酸から選ばれる非高分子化合物であることがより好ましい。好適なキレート剤は欧州特許第940148号に例示されている。

[0113] 上記キレート剤の分子量は、効果の観点から、好ましくは100～5000、より好ましくは200～1000である。ここで、多価とは1分子中に複数の該官能基を有し、1分子中の官能基の数は、好ましくは2～30つ、より好ましくは3～20つ、更に好ましくは4～10つである。

[0114] キレート剤の添加量は、吸水性樹脂に対して、好ましくは0.001～0.1重量%、より好ましくは0.002～0.05重量%、更に好ましくは0.003～0.04重量%、特に好ましくは0.004～0.02重量%である。キレート剤の添加量を上記下限値以上とすることにより、吸水性樹脂の経時着色を防ぐことができる。一方、キレート剤の添加量を上記上限値以下とすることにより、吸水性樹脂の初期色調の悪化を防ぐことができる。

[0115] (c) その他の添加剤

本発明では、更に目的に応じて、種々の機能を付与させるため、吸水性樹脂に、リン原子を含む化合物、酸化剤、有機還元剤、金属石鹸等の有機粉末、消臭剤、抗菌剤、パルプや熱可塑性繊維等を、好ましくは0～3重量%、より好ましくは0～1重量%添加してもよい。

[0116] (2-9) 含水率の調整工程

本発明の課題解決のため、梱包時における吸水性樹脂の含水率（水分量）が、必須に１重量％以上、好ましくは３～２０重量％、より好ましくは５～２０重量％、更に好ましくは７～２０重量％、特に好ましくは１０～２０重量％、最も好ましくは１０～１５重量％となるように制御される。

[0117] 吸水性樹脂の含水率の制御方法としては、上記表面架橋工程での反応温度や時間を制御する方法（具体的には、上記所定含水率で表面架橋反応を完結させる方法）等が挙げられるが、他にも好ましい形態として、表面架橋工程後に含水率の調整工程（水の添加；「再加湿」ともいう）を設ける方法などが挙げられる。これら複数の含水率調整を併用してもよい。表面架橋後の含水率の調製工程では、上記含水率となるように水（単独）又は水溶液や水分散液が表面架橋後の吸水性樹脂に添加される。上記水としては、固体（氷）、気体（水蒸気）、液体でもよく、その温度は０～１５０℃、好ましくは２０～６０℃の範囲内で必要により加熱又は冷却される。

[0118] 水の添加は、上述の各種添加剤を水溶液や水分散液で添加すると同時に行われることが好ましく、その際、水の添加によって微粉の造粒を同時に行ってもよく、必要に応じて、添加後に乾燥又は加熱することにより吸水性樹脂の水分量を調整してもよい。水の添加量は、表面架橋後の吸水性樹脂の含水率や水を添加した後の加熱や乾燥の条件により適宜決定されるが、吸水性樹脂１００重量部に対して、０．１～５０重量部が好ましく、０．５～２０重量部がより好ましく、１～１０重量部が更に好ましい。

[0119] （２－１０）フェノール系化合物の制御方法

上記（２－１）で説明したように、本発明では、重合時の単量体水溶液中又は吸水性樹脂中に所定量のフェノール系化合物を含有することが好ましい。

[0120] 従来、国際公開第２００３／０５１９４０号（以下、「特許文献１５」とする）等において、重合時の単量体中にｐ－メトキシフェノールを含有することが開示されている。又、非特許文献１（４１頁、表５．２）には８箇所の製造拠点Ａ～Ｈで製造された吸水性樹脂中の残存ｐ－メトキシフェノール量

が開示されている。しかしながら、これらの文献には鉄分含有量、含水率、及び保管期間の開示はない。更に、単量体中のフェノール系化合物は重合工程や乾燥工程等によって消費されるため、単量体中と吸水性樹脂中ではその含有量が変わるが、特許文献15では得られた吸水性樹脂中のp-メトキシフェノール量は開示されておらず、又、非特許文献1では重合時の単量体中のp-メトキシフェノール量は開示されていない。

[0121] 本発明で得られる吸水性樹脂におけるp-メトキシフェノール含有量の制御方法としては、特に限定されず、具体的には、上記重合工程において、単量体中にアクリル酸（塩）を90～100モル%含む単量体濃度30～55重量%の単量体水溶液を、ラジカル重合開始剤0.001～1モル%によって、最高温度130℃以下、重合時間が0.5分～3時間である条件下で、水溶液重合又は逆相懸濁重合を行う方法；上記中和工程において、鉄分含有量が0～7ppmの塩基性物質を用いて中和する方法；上記乾燥工程において、粒子状含水ゲルを乾燥温度100～250℃で乾燥時間10～120分にて含水率20重量%以下まで乾燥する方法；上記表面架橋工程において、乾燥工程終了後の粒子状吸水性樹脂100重量部に対して、表面架橋剤0.001～10重量部を混合し、70～300℃で1分～2時間加熱処理を行う方法；が挙げられる。これらの方法を単独で或いは適宜組み合わせ、好ましくは全部を組み合わせを行うことにより、得られる吸水性樹脂のp-メトキシフェノール含有量を制御する（好ましくは5～60ppmとする）ことができる。

[0122] [3] ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の梱包及び保管

本発明の製造方法では、上記重合工程、乾燥工程、表面架橋工程等を経て製造された吸水性樹脂を梱包した後、梱包された状態の吸水性樹脂を保管場所にて所定期間保管することを特徴とする。本明細書において、「梱包」とは、本発明で得られる吸水性樹脂を出荷用容器に充填する行為をいい、便宜上、梱包する工程を梱包工程とも称する。又、「保管」とは、出荷用容器に吸水性樹脂を充填した状態で保管することをいい、便宜上、保管する工程を

保管工程とも称する。

[0123] (3-1) 梱包工程

(a) 梱包容器（出荷用容器）

本発明の吸水性樹脂を梱包する容器としては、吸水性樹脂を長時間静置できるものであればよく特に限定されないが、例えば、ペーパーバッグ、段ボール、テトラパック（登録商標）等の紙製容器、フレキシブルコンテナバッグ、コンテナ、ラミネートフィルム、プラダン、プリスターパック、気泡緩衝材等のプラスチック製容器、パイレックス（登録商標）等のガラス製容器、タンク、サイロ等の金属製容器等が挙げられる。これらの中でも、フレキシブルコンテナバッグ、コンテナ、ペーパーバッグ、タンクが好ましく、フレキシブルコンテナバッグがより好ましい。

[0124] 上記フレキシブルコンテナバッグ等は、内袋部と外装部の複層構造を有することが好ましい。該内袋部を構成する材料は、吸水性樹脂の漏洩を防止でき、更に防湿性を有し、且つ静電気が起こり難い材質であり、好ましくは気温変化で結露の起こりにくい材質であればよく、特に限定されないが、例えば、ポリエチレン（PE）、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリ塩化ビニル（PVC）等のプラスチック、アルミラミネート材、アルミ蒸着材等を挙げることができる。又、吸水性樹脂の充填終了時に、外界からの湿気の混入を防止するため、必要により内袋部をヒートシールする。従って、ヒートシール可能な材質であることが好ましい。該外装部を構成する材料については、強度に優れた織布等が好ましく、上記性質を有するものであれば特に限定されないが、例えば、ポリプロピレン等が挙げられる。

[0125] 尚、上述した各工程内及び／又は各工程間に配置するホッパー等の容器は、一時的に吸水性樹脂を貯蔵するものであり、特に連続プロセスでは吸水性樹脂を連続的に供給し排出するため、上記で規定する梱包容器（出荷用容器）には該当しないものとする。

[0126] 上記梱包容器は、外界からの水分や湿気等の混入防止という観点から、密

封又は密封に近い状態を保つ構造を有することを必須とする。又、梱包時及び保管時の静置安定性を保つという観点から、梱包容器は、底面部が平面となる構造を有するものが好ましい。更に、梱包容器には、吸水性樹脂の充填時に発生する静電気をアースに逃がすことのできる部材が具備されていることが好ましい。

[0127] (b) 充填方法及び条件

本発明の吸水性樹脂を上記梱包容器に充填する方法としては、特に限定されないが、例えば、吸水性樹脂に作用する重力、即ち、吸水性樹脂の自然落下を利用する方法や、ベルトコンベア、スクリーンコンベア、振動コンベア、バケットエレベーター、空気輸送等の移送手段を利用する方法等が挙げられる。

[0128] 上記自然落下を利用した充填方法では、一度で充填を完了してしまうと粒子径の偏在が発生する。即ち、粒子径の小さい吸水性樹脂は上方に、粒子径の大きい吸水性樹脂は下方に集中し、偏在層が形成される。そこで、充填回数を複数回とすることで粒子径の偏在を緩和することができる。該充填回数としては特に限定されないが、2～4回が好ましく、2～3回がより好ましく、2回が特に好ましい。

[0129] 又、本発明では出荷用容器内を乾燥空気で置換した後に、吸水性樹脂を充填することが好ましい。本明細書において、「乾燥空気」とは、露点温度が -10°C 以下、好ましくは $-100\sim-10^{\circ}\text{C}$ の気体（空気等）をいう。乾燥空気置換により、吸水性樹脂の吸湿が抑制され、吸水性樹脂の凝集や付着が抑制されるため、下記の振動による効果が向上し得る。尚、該乾燥空気の温度（気温）としては、 $-10\sim100^{\circ}\text{C}$ が好ましく、 $0\sim50^{\circ}\text{C}$ がより好ましく、 $10\sim40^{\circ}\text{C}$ が更に好ましく、 $20\sim30^{\circ}\text{C}$ が特に好ましい。

[0130] 又、吸水性樹脂の充填中又は充填後に、上記出荷用容器を振動させることで、吸水性樹脂の粒子間に存在する空気の量が低減され、粒子径の偏在が抑制されるため、好ましい。

[0131] 本発明の吸水性樹脂を上記出荷用容器に充填する際の充填速度としては、

特に限定されないが、500 [kg/h r] 以上が好ましく、1000 [kg/h r] 以上がより好ましい。又、充填率としては、30～100容積%が好ましく、50～99容積%がより好ましく、70～95容積%が更に好ましい。上記充填率が30容積%未満の場合、充填効率が悪く、更に、充填時に同伴して混入した空気中の湿気によって、吸水性樹脂の凝集物が生成したり流動性が悪化したりするおそれがある。

[0132] 上記出荷用容器は、上記充填率を考慮した上で、充填される吸水性樹脂の重量により規定することができる。つまり、使用する出荷用容器の容積、構造にもよるが、1容器当たり好ましくは15kg以上、より好ましくは100kg以上、更に好ましくは500kg以上、特に好ましくは800kg以上の吸水性樹脂を充填できればよい。尚、上記1容器当たりの充填量が15kg未満であれば出荷時の効率が悪く、又ロット（又は1梱包単位あたり）の物性安定性が低く、ロット又は容器ごとに物性が振れるため、好ましくない。

[0133] 一方、上限については特に限定されないが、1容器当たりの充填量が多すぎると、吸水性樹脂の自重によってダメージを受けるおそれがあるため、100t以下が好ましく、以下順に、50t以下、10t以下、5t以下が好ましく、2t以下が特に好ましい。

[0134] 尚、吸水性樹脂の充填時に、ダメージ低減の観点から必要により滑剤等の添加剤を添加してもよい。尚、本発明では梱包量を所定以上にする際、残存モノマー量低減の観点から含水率を上記所定範囲とすることが好ましく、1tなどの多量に充填する際の容器底面での荷重から凝集を起こしやすく、よって、上記界面活性剤、水不溶性無機又は有機微粉末、多価金属の1種以上、更には2種以上が使用されることが好ましい。

[0135] (3-2) 保管工程

本発明に係るポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法は、アクリル酸（塩）を主成分とする単量体水溶液を重合する重合工程と、当該重合工程で得られた含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程と、乾燥中の又は乾燥

された吸水性樹脂を表面架橋する表面架橋工程と、表面架橋された吸水性樹脂を梱包する梱包工程とを含むが、これらの製造工程は各種の搬送機（例えば、空気輸送機等）で連結され、実質的に同一プラント又は同一敷地内に設置される。また、本発明は、アクリル酸の製造工程（特にアクリル酸の精製工程）をもパイプラインで連結され、実質的に同一プラント又は同一敷地内に設置される。更に梱包工程後、同一又は別の場所で保管する保管工程も実質的に同一プラント又は同一敷地内に設置されることが好ましい。

[0136] 本発明における「保管工程」とは、上記梱包工程において吸水性樹脂を梱包容器に梱包（密封）し、梱包したまま吸水性樹脂をユーザーに出荷するまでの間、吸水性樹脂の製造工場内外の倉庫等にて一定期間保管することをいう。ここで、工場内とは実質同一の敷地内ないし同一の会社（子会社や親会社を含む）での保管を意味し、工場外とは外部装置（吸水性樹脂メーカー以外での、倉庫会社などでの保管）を意味する。ここで、梱包後の輸送に伴うエネルギー消費（CO₂排出）や、輸送中の振動による吸水性樹脂へのダメージ（微粉の発生）、吸水性樹脂の偏析（やその他物性低下）を回避するために、保管工程における吸水性樹脂の移動距離は近いほど好ましく、具体的には移動距離は50km以内、10km以内、5km以内、1km以内、0.5km以内の順に好ましく、特に、吸水性樹脂の製造工場と実質同一の敷地内、又は同一の会社内が好ましい。

[0137] 更に換言すれば、上記保管工程は、吸水性樹脂の製造プラント（重合工程～梱包工程に至るまでの実質連結された全製造工程）に隣接して設置されることが好ましく、更に残存モノマー低減の観点から、アクリル酸の製造工程も隣接させることが好ましい。

[0138] なお、アクリル酸の製造工程と吸水性樹脂の製造工程とを連結する場合、アクリル酸の全製造工程（気相酸化、捕集、蒸留又は晶析の精製）と連結させてもよいが、好ましくは最終のアクリル酸精製工程と連結させる。また、アクリル酸の製造プラントと吸水性樹脂の製造プラントは、近接させて設置することが好ましい。

[0139] 上記アクリル酸の製造工程と吸水性樹脂の製造工程とを連結、特にパイプラインで連結する場合、好ましくは10km以内、より好ましくは5km以内、更に好ましくは1km以内、特に好ましくは0.5km以内とする。更に吸水性樹脂の保管工程も、吸水性樹脂の製造工程と上記の距離の範囲内で設置されることが好ましい。この場合、ベルトコンベア等で連結してもよく、また、ホークリフトやトラック等で短距離輸送してもよい。

[0140] 従来、梱包工程より前にホッパー等の貯蔵工程をもつことや、梱包後輸送があることは知られていた。本発明では梱包工程から出荷までの間に保管工程をもつことにより、残存モノマー量が低減された。又、上記アクリル酸アンモニウム塩を単量体とすることや、上記無機還元剤の使用、或いは上記含水率とすることで残存モノマー量の低減が促進された。更に上記のメトキシフェノール類、キレート剤、界面活性剤、水不溶性微粒子の使用や下記保管条件によって、その他の物性を安定させることができる。

[0141] 該保管期間としては、3日間以上を必須とし、好ましくは3～100日間であり、より好ましくは4～70日間、更に好ましくは5～50日間、特に好ましくは8～40日間、最も好ましくは10～35日間である。保管期間が上記範囲内であれば、残存モノマーが梱包時に比べ減少した状態で安定し、その他の物性も安定するため、好ましい。上記保管期間が3日間未満の場合、残存モノマーは減少途中であり値が安定せず、更に残存モノマー濃度の絶対量も多いままであるため好ましくない。又、100日間以内であれば、吸水性樹脂の着色や凝集が生じる可能性が低くなる。尚、上記保管期間は、吸水性樹脂の充填が完了し出荷用容器の封を閉じた時点を起点として定義する。

[0142] 本発明では、上述したように吸水性樹脂を所定期間以上保管する保管工程を設けることで、残存モノマーの低減を図っている。一方、原料アクリル酸については、貯蔵時間を上述した範囲のように短くすることで、残存モノマーの低減が図られる。

[0143] 尚、本発明において、所定期間の保管工程を設けることにより残存モノマ

一量が低減されるメカニズムは定かではないが、本発明者らは、吸水性樹脂のポリマー鎖に存在するカルボキシル基 ($-\text{COOH}$) 等と、残存モノマーであるアクリル酸 ($\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$) とがマイケル付加反応し、残存モノマーが吸水性樹脂の一部として取り込まれることにより、残存モノマー量が低減すると推測している。

[0144] 上記保管工程を経た吸水性樹脂の残存モノマー量の値は、梱包時の残存モノマー量に対して、好ましくは0.5%以上、より好ましくは1%以上、更に好ましくは2%以上、特に好ましくは5%以上減少する。上限については、特に限定はないが、30%以下が好ましく、20%以下がより好ましい。この残存モノマーの減少は、保管期間の初期に見られ、保管期間が3日間以上であれば、残存モノマーが梱包時に比べ減少した状態で安定する。

[0145] 又、保管する前、保管期間中又は保管後に測定される吸水性樹脂の含水率は1重量%以上であり、好ましくは3~20重量%、より好ましくは5~20重量%、更に好ましくは7~20重量%、特に好ましくは10~20重量%、最も好ましくは10~15重量である。含水率が高くなると、一般的に無加圧下吸水倍率 (CRC) や加圧下吸水倍率 (AAP) が低下することが知られている。そこで、これらの吸水倍率を向上させる種々の手法が検討されてきているが、含水率が20重量%を超えると、吸水倍率を向上させるかような手法を適用したとしても、高吸水倍率の吸水性樹脂が得られにくい。又、保管期間中の含水率変化、特に含水率の上昇は、好ましくは2重量%以内、より好ましくは1重量%以内である。2重量%を超えて含水率が変化する場合、上記好ましい含水率範囲から外れる可能性があるとともに、着色が起こったり、凝集物ができたり、吸水物性の変化をもたらす場合がある。尚、含水率変化による吸水物性の変化は、吸水性樹脂の含水率が変化的により、水を吸収する重合体成分の含有率が変化することによると考えられる。含水率が大きく変化しないように保管していれば、通常吸水物性に変化は起こらない。

[0146] 含水率が上記範囲内を維持し、更に含水率変化を抑えるために、以下に示

す保管方法を採用することが好ましい。

[0147] (温度／湿度)

本保管工程において、吸水性樹脂で充填された出荷用容器は、温度が0～60℃、好ましくは0～50℃、より好ましくは0～40℃、更に好ましくは0～35℃、又、相対湿度が10～90%、好ましくは15～85%の雰囲気下で保管することが好ましい。出荷用容器の密封性が高い場合、一時的に上記の温度及び相対湿度の範囲から外れてもよいが、出荷用容器の密封性が低い構造の場合に、吸水性樹脂の含水率変化を抑えるため、上記の温度及び相対湿度の範囲を維持することは重要である。更に、上記温度が60℃を超える場合、吸水性樹脂の着色や凝集が促進され、商品価値の低下を引き起こすおそれがある。従って、温度及び／又は湿度を制御できる空調設備や送風設備、換気設備を有する屋内で保管することが好ましい。

[0148] (保管場所)

上記梱包工程により出荷用容器に充填された吸水性樹脂は、屋内に保管することが好ましく、風雨、直射日光等の気象条件に左右されないため、より効果を発揮する。又、更に空調設備を有する倉庫内に保管することがより好ましい。更に、振動による吸水性樹脂のダメージの観点から、振動の少ない場所に静置されることが好ましい。又、振動による吸水性樹脂のダメージの観点から、吸水性樹脂の製造工場内の回転機器（特に振動設備を指し、具体的には充填機や分級機をいう。）から一定の距離を離して保管することが好ましく、具体的には10m以上、より好ましくは20m以上、更に好ましくは30m以上離して保管する。更に、移動による吸水性樹脂のダメージやコストの観点から、吸水性樹脂の製造工場内又は隣接部（例えば、1km以内、更には500m以内）の倉庫などを保管場所とすることが好ましい。

[0149] (保管量)

本発明における保管工程での保管量（絶対量）は、吸水性樹脂の製造プラントの生産量及び保管期間から適宜決定すればよいが、好ましくは上記生産量（100[kg/h]以上）が好ましく、500[kg/h]以上がよ

り好ましい)に保管日数を掛け合わせた量を保管すればよい。

[0150] (物性測定)

本発明において、保管工程の前後又は保管工程中に、好ましくは保管工程中に、吸水性樹脂を各出荷用容器から必要量抜き出して物性測定を行ってもよい。又、上述した抜き出しは、時刻及び／又は位置を変更して複数回行ってもよい。

[0151] この際、吸水性樹脂の含水率は上述した通りである。又、吸水性樹脂中の残存モノマー量を経時的に測定することで残存モノマーの減少を確認することができる。更に、下記の各物性を測定してもよい。尚、上記の保管条件を維持することで、着色やポリマー劣化を低減することができる。

[0152] [4] ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂の物性

本発明で得られるポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂は、好ましくは上記の方法によって製造される。即ち、本発明のポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂は、鉄分含有量が2 ppm以下、含水率が1重量%以上、p-メトキシフェノール含有量が5～60 ppmの吸水性樹脂であり、多価金属塩、水不溶性微粒子及び界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の凝集剤、及び／又は、 α -ヒドロキシカルボン酸化合物、無機還元剤及びキレート剤からなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の着色防止剤を含む、吸水性樹脂である。かような吸水性樹脂は、残存モノマーが少なく、低着色であり、以下のCRCやAAP等において高物性を示すものである。

[0153] 又、本発明の吸水性樹脂の含水率は1重量%以上であり、好ましくは3～20重量%である。更に、当該吸水性樹脂は、好ましくは、CRC(無加圧下吸水倍率)が25 [g/g]以上であり、更には(4-3)の範囲である。また、AAP(加圧下吸水倍率)が20 [g/g]以上であり、更には下記(4-1)の範囲である。本発明の吸水性樹脂は更に好ましくはSFC(食塩水流れ誘導性)が50 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$]であり、又、好ましくは、凝集防止剤及び／又は着色防止剤、更には凝集防止剤及び着色防止剤を上記範囲で含有する。

[0154] 更に、本発明の吸水性樹脂には、中和に用いた塩基性物質を主な由来として、鉄分が含まれる。鉄分含有量は、 Fe イオンとして 2 ppm (Fe_2O_3 換算で約 2.8 ppm)以下であり、好ましくは 1.5 ppm 以下、より好ましくは 1 ppm 以下、更に好ましくは 0.5 ppm 以下である。又、鉄分含有量の下限值としては、好ましくは 0.001 ppm 以上であり、より好ましくは 0.01 ppm 以上である。尚、 Fe_2O_3 としての鉄分含有量が 10 ppm である NaOH を用いて中和する場合、中和率 75 モル%のアクリル酸ナトリウム中の鉄分含有量は、約 3 ppm となる。かかる所定量の鉄分は、使用後に廃棄する際の吸水性樹脂の分解を促進するが、過剰の鉄分は、本発明で必須の所定時間の保管工程又はその後の使用時において、吸水性樹脂の劣化や着色の原因となるため好ましくない。

[0155] 当該鉄分含有量の制御は、中和に用いる塩基性物質（特に苛性ソーダ）の制御によって主に行われ、その他、原料（アクリル酸、架橋剤、水等）の微量鉄分の制御、更には使用する重合装置やモノマー配管等の各種吸水性樹脂の装置や配管の樹脂コート、ガラスコート、ステンレスの制御により行われる。尚、塩基性物質中や吸水性樹脂中の鉄分含有量は、例えば、 JIS K1200-6 に記載の ICP 発光分光分析方法で定量でき、定量方法の参考文献として、国際公開第 $2008/090961$ 号を参照することができる。

[0156] 衛生材料、特に紙オムツを目的とする場合、上記重合や表面架橋をもって、下記（ $4-1$ ）～（ $4-10$ ）の物性のうちの少なくとも1つ、更には AAP を含めた2つ以上、特に3つ以上が所定の範囲内に制御されることが好ましい。下記の物性を満たさない場合、後述の高濃度オムツでは十分な性能を発揮しないことがある。

[0157] 本発明の製造方法は下記の吸水性樹脂の製造方法に好適に適用できる。尚、下記及び実施例の物性は断りのない限り EDNA 法で規定される。

[0158] （ $4-1$ ）加圧下吸水倍率（ AAP ）

本発明に係る吸水性樹脂の AAP は、 $20 [\text{g/g}]$ 以上であり、好まし

くは22 [g/g] 以上であり、より好ましくは23 [g/g] 以上であり、更に好ましくは24 [g/g] 以上であり、最も好ましくは25 [g/g] 以上である。AAPの上限値は特に限定されないが、好ましくは30 [g/g] 以下である。AAPが20 [g/g] 未満の場合、吸水性樹脂が吸水体に使用された場合、吸水体に圧力が加わった際の液の戻り（通称リウエット：Re-wetといわれる）が少ない吸水性樹脂を得ることができなくなるおそれがある。AAPは上記の表面架橋や粒度等により制御されうる。

[0159] (4-2) 通液性 (SFC)

本発明に係る吸水性樹脂のSFCは、好ましくは30 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以上であり、より好ましくは50 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以上であり、更に好ましくは70 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以上であり、特に好ましくは80 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以上である。

[0160] SFCが30 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 未満の場合、液透過性が向上せず、吸水性樹脂が吸水体に使用された場合に、吸水体への液の取り込み速度に優れる吸水性樹脂を得ることができなくなるおそれがある。SFCの上限は特に指定されないが、好ましくは3000 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以下であり、より好ましくは2000 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] 以下である。SFCが3000 [$\times 10^{-7} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{s} \cdot \text{g}^{-1}$] よりも大きい場合、吸水体での液漏れが発生する場合がある。SFCは上記の表面架橋や粒度、上記(2-8)(a)多価金属塩等により制御されうる。

[0161] (4-3) 無加圧下吸水倍率 (CRC)

本発明に係る吸水性樹脂の無加圧下吸水倍率 (CRC) は、好ましくは25 [g/g] 以上であり、より好ましくは27 [g/g] 以上であり、更に好ましくは30 [g/g] 以上である。CRCの上限値は、特に限定されないが、好ましくは70 [g/g] 以下であり、より好ましくは50 [g/g] 以下であり、更に好ましくは40 [g/g] 以下である。

[0162] CRCを25 [g/g] 以上とすることで、吸水性樹脂を紙オムツ等の吸水体に用いた場合、複数回分の液（特に尿）を吸収することができる。又、

CRCを70 [g/g] 以下とすることで、吸水性樹脂が紙オムツ等の吸水体に使用された場合、吸水体への液の取り込み速度に優れる吸水性樹脂を得ることができる。CRCは上記の内部架橋剤や表面架橋剤等により制御される。

[0163] (4-4) 水可溶分 (Ext)

本発明に係る吸水性樹脂の水可溶分 (Ext) は、好ましくは35重量%以下であり、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%以下である。

[0164] 水可溶分が35重量%を超える場合、ゲル強度が弱く、液透過性に劣ったものとなることがある。又、吸水性樹脂が吸水体に使用された場合、吸水体に圧力が加わった際の液の戻り（通称リウエット：Re-Wet）が少ない吸水性樹脂を得ることができなくなるおそれがある。水可溶分は上記の内部架橋剤等により制御される。

[0165] (4-5) 残存モノマー (RM)

本発明に係る吸水性樹脂は、安全性の観点より、残存モノマーは少ない方が好ましく、通常500 ppm以下、好ましくは400 ppm以下、より好ましくは300 ppm以下に制御される。本発明では、梱包工程の段階における吸水性樹脂の残存モノマー含有量が上記範囲であってもよいが、保管工程を経ることにより残存モノマーが減少して上記範囲となってもよい。又、梱包後の保管工程中に残存モノマー量が10 ppm以上低減するまで保管することが好ましい。

[0166] (4-6) 吸水速度 (FSR)

本発明に係る吸水性樹脂の、20gの生理食塩水に対する吸水性樹脂1gでの吸水速度 (FSR) は、好ましくは0.1 [g/g/sec] 以上であり、より好ましくは0.15 [g/g/sec] 以上であり、更に好ましくは0.20 [g/g/sec] 以上であり、特に好ましくは0.25 [g/g/sec] 以上である。FSRの上限値は特に指定されないが、好ましくは5.0 [g/g/sec] 以下であり、より好ましくは3.0 [g/g/sec]

s e c] 以下である。かかる F S R は、国際公開第 2 0 0 9 / 0 1 6 0 5 5 号に記載された測定法により規定される。

[0167] F S R が 0 . 0 5 [g / g / s e c] 未満の場合、例えば、吸水性樹脂が吸水体に使用された場合、液が十分に吸収されずに液漏れを生じてしまうおそれがある。F S R は上記の粒度や発泡重合等により制御されうる。

[0168] (4 - 7) 粒度

本発明に係る吸水性樹脂の粒度は、上記 (2 - 5) 粉碎工程・分級工程に記載した範囲であることが好ましい。当該粒度が上記範囲を外れると、本発明に係る保管期間中においても粒子の偏析が生じ、吸水性樹脂の物性低下や振れを招く虞がある。

[0169] (4 - 8) 含水率

本発明に係る吸水性樹脂の含水率は、1 重量%以上であり、好ましくは 3 ~ 2 0 重量%であり、より好ましくは 5 ~ 2 0 質量%であり、更に好ましくは 7 ~ 2 0 質量%であり、特に好ましくは 1 0 ~ 1 5 質量%である。含水率が 1 重量%未満であると、本発明の効果が得られないだけでなく、粉体特性（流動性、搬送性、耐ダメージ）の劣った吸水性樹脂となる。かかる含水率、特に従来よりも高含水率の条件で、所定包装量で粉体の状態を維持するために、吸水性樹脂が多価金属塩、水不溶性微粒子、及び界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の凝集防止剤を含むことが好ましい。

[0170] (4 - 9) 初期色調

本発明に係る吸水性樹脂は、紙オムツ等の衛生材料向けに好適に使用できるものであり、白色粉末であることが好ましい。本発明に係る吸水性樹脂は、吸水性樹脂製造後の分光式色差計によるハンター L a b 表色系測定において、L 値 (L i g h t n e s s) が少なくとも 8 8 以上、好ましくは 8 9 以上、より好ましくは 9 0 以上を示すことが望まれる。尚、L 値の上限は通常 1 0 0 であるが、8 8 であれば衛生材料等の製品において色調による問題が発生しない。又、b 値は 0 ~ 1 2 、好ましくは 0 ~ 1 0 、より好ましくは 0 ~ 9 、a 値は - 3 ~ 3 、好ましくは - 2 ~ 2 、より好ましくは - 1 ~ 1 とさ

れる。

[0171] 尚、初期色調とは、吸水性樹脂製造後の色調であるが、一般的には工場出荷前測定される色調とされる。又、例えば、30℃以下、相対湿度50%RHの雰囲気下での保存であれば製造後、1年間以内に測定される値である。

[0172] (4-10) 経時色調

本発明に係る吸水性樹脂は、紙オムツ等の衛生材料向けに好適に使用できるものであり、その際、高い湿度や温度条件下での長期貯蔵状態においても著しく清浄な白い状態を維持することが好ましい。

[0173] 前記長期貯蔵状態は、長期貯蔵色安定性促進試験として、吸水性樹脂を温度70±1℃、相対湿度65±1%RHの雰囲気に7日間曝露した後の吸水性樹脂の分光式色差計によるハンターLab表色系のL値(Lightness)を測定することで調べることができる。

[0174] 本発明に係る吸水性樹脂は、前記長期貯蔵色安定性促進試験後の吸水性樹脂の分光式色差計によるハンターLab表色系測定において、L値(Lightness)が少なくとも80以上、好ましくは81以上、より好ましくは82以上、更に好ましくは83以上を示すことが望ましい。尚、L値の上限は通常100であるが、促進試験後のL値が80以上であれば、高い湿度や温度条件下での長期貯蔵状態においても実質的に問題が発生しないレベルである。又、b値は0～15、好ましくは0～12、より好ましくは0～10、a値は-3～3、好ましくは-2～2、より好ましくは-1～1とされる。

[0175] [5] ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂の梱包物

本発明においては、ポリアクリル酸(塩)系吸水性樹脂であって、吸水性樹脂中の鉄分含有量が2ppm以下であり、含水率が1重量%以上であり、p-メトキシフェノール含有量が5～160ppmであり、吸水性樹脂に、多価金属、水不溶性微粒子、界面活性剤から選ばれる少なくとも一つ以上の凝集防止剤、及び、ヒドロキシカルボン酸、無機又は有機還元剤、キレート剤から選ばれる少なくとも一つ以上の着色防止剤を含むポリアクリル酸(塩)

）系吸水性樹脂を、20kg～10t単位で輸送可能なコンテナ、コンテナバッグ、ペーパーバッグ、サイロ等に梱包した、梱包物をも提供する。

[0176] 〔6〕ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の用途

本発明の吸水性樹脂の用途は特に限定されないが、好ましくは、紙オムツ、生理ナプキン、失禁パッド等の吸収性物品に使用され得る。特に、従来、原料由来の臭気、着色等が問題になっていた高濃度オムツ（1枚のオムツに多量の吸水性樹脂を使用したもの）に使用されることが好ましく、前記吸収性物品中の吸収体上層部に使用された場合に、特に優れた性能が発揮される。

[0177] この吸収性物品中に他の吸収性材料（パルプ繊維等）を含む場合の、当該吸収性物品における吸水性樹脂の含有量（コア濃度）は、30～100重量％、好ましくは40～100重量％、より好ましくは50～100重量％、更に好ましくは60～100重量％、特に好ましくは70～100重量％、最も好ましくは75～95重量％であり、当該含有量とすることにより本発明の効果が発揮される。

[0178] 〔実施例〕

以下、実施例及び比較例に従い本発明をより具体的に説明するが、本発明はこれらに限定され解釈されるものではなく、異なる実施例に開示されたそれぞれの技術的手段を適宜組み合わせ得られる実施形態についても、本発明の範囲に含まれるものとする。又、便宜上、「リットル」を「L」、「重量％」を「wt％」と記すことがある。

[0179] 尚、実施例、比較例で使用する電気機器は、特に断り書きのない限り、200V又は100Vの電源を使用した。更に本発明の吸水性樹脂の諸物性は、特に記載のない限り、室温（20～25℃）、湿度50RH％の条件下で測定した。また、「サンプリング後速やかに、・・・測定した。」とあるのは、吸水性樹脂をサンプリング後1～3時間以内、特に1時間以内に測定作業を開始したことを意味する。

[0180] 〔物性の測定方法〕

（a）CRC（無加圧下吸水倍率）

E R T 4 4 1. 2-02 に準じて測定した。

[0181] 吸水性樹脂 0.2 g (重量 W_0 [g] とする) を秤量し、不織布製の袋 (60×60 mm) に均一に入れヒートシールした後、 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ に調温した 0.9 重量% 塩化ナトリウム水溶液 500 mL 中に浸漬した。60 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、250 G、3 分間の条件で水切りを行った。その後、袋の重量 W_1 [g] を測定した。

[0182] 又、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 W_2 [g] を測定した。得られた W_0 [g]、 W_1 [g]、 W_2 [g] から次式にしたがって、CRC (無加圧下吸水倍率) を算出した。

[0183] [数1]

$$\text{CRC} [\text{g/g}] = \{ (W_1 - W_2) / W_0 \} - 1$$

[0184] (b) AAP (加圧下吸水倍率)

E R T 4 4 2. 2-02 に規定する測定方法にしたがって AAP を測定したが、荷重のみ、4.83 kPa (0.7 psi) に変更した。

[0185] (c) Ext (水可溶分)

E R T 4 7 0. 2-02 に従い、0.9 重量% 塩化ナトリウム水溶液 200 mL に、吸水性樹脂 1.000 g を添加し、16 時間攪拌した後の溶解ポリマー量 (単位 ; 重量%) を pH 滴定で測定した。

[0186] (d) RM (残存モノマー量)

E R T 4 1 0. 2-02 に従い、0.9 重量% 塩化ナトリウム水溶液 200 mL に対して、吸水性樹脂 1.0 を添加し、500 rpm で 1 時間攪拌した後の溶解したモノマー量 (単位 ; ppm) を HPLC (高速液体クロマトグラフィー) を用いて測定した。

[0187] (e) PSD (粒子径分布) 及び D50 (重量平均粒子径)

PSD (粒子径分布) 及び D50 (重量平均粒子径) は、試料を標準篩で分級することで測定した。

[0188] 即ち、吸水性樹脂 10.0 g を、室温 ($20 \sim 25^\circ\text{C}$)、湿度 50 RH%

の条件下で、目開き $2000\mu\text{m}$ 、 $1400\mu\text{m}$ 、 $1000\mu\text{m}$ 、 $850\mu\text{m}$ 、 $710\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $500\mu\text{m}$ 、 $425\mu\text{m}$ 、 $300\mu\text{m}$ 、 $212\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $45\mu\text{m}$ のJIS標準篩（The IIDA TESTING SIEVE：内径 80mm ）に仕込み、ロータップ型ふるい振盪機（株式会社飯田製作所製；ES-65型ふるい振盪機；SER. No. 0501）で5分間分級を行うことにより、PSD（粒子径分布）を測定した。

[0189] 又、D50（重量平均粒子径）とは、米国特許第5051259号等に表示されている通り、粒子全体の50重量%に対応する標準篩の粒子径のことをいう。即ち、上記PSD（粒子径分布）測定で得られた粒子径分布を用いて、各粒子径の残留百分率（R）を対数確率紙にプロットし、このグラフから $R=50$ 重量%に相当する粒子径をD50（重量平均粒子径）として読み取った。

[0190] （f）SFC（食塩水流れ誘導性）

SFCは、米国特許第5849405号明細書に開示された方法に従って測定した。

[0191] （g）初期色調及び経時色調

本発明において、吸水性樹脂の色調はハンターLab表色系で実施した。尚、測定装置（分光式色差計）に日本電色工業株式会社製の分光式色差計SZ-Σ80を使用し、測定条件として反射測定を選択した。又、粉末・ペースト試料用容器（内径 30mm 、高さ 12mm ）、粉末・ペースト用標準丸白板No. 2及び 30ϕ 投光パイプを用いた。

[0192] 吸水性樹脂約 5g を上記粉末・ペースト試料用容器に充填し、室温（ $20\sim 25^{\circ}\text{C}$ ）、相対湿度 $50\text{RH}\%$ の雰囲気下で、吸水性樹脂表面のL値、a値、b値を測定した。

[0193] 本発明においては、製造直後の吸水性樹脂、或いは、気温 30°C 以下、相対湿度 $50\text{RH}\%$ 以下の雰囲気下での保存期間が製造後1年以内である吸水性樹脂の色調を「初期色調」とし、この際に測定されたL値を「曝露前の明

度指数」という。

[0194] 又、「着色促進試験」として、以下の操作を行い、「曝露後の明度指数」を測定した。

[0195] 上記着色促進試験は、温度 $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 、相対湿度 $65 \pm 1\text{RH}\%$ の雰囲気中に調整した恒温恒湿機（エスベック株式会社製小型環境試験器；形式 S H - 6 4 1）中に、吸水性樹脂約 5 g を充填した粉末・ペースト試料用容器を入れ、高温高湿度雰囲気に 7 日間曝露することで実施した。

[0196] 上記曝露後の吸水性樹脂についての色調を「経時色調」とし、この際に測定された L 値を「曝露後の明度指数」という。

[0197] なお、上記 L 値は 100 に近づくほど白色度が増し、a 値、b 値は 0（ゼロ）に近いほど、低着色でより白色となる。

[0198] （h）含水率

底面の直径が約 50 mm のアルミカップに、吸水性樹脂 1.00 g を量り取り、試料（吸水性樹脂及びアルミカップ）の総重量 W_8 [g] を測定した。

[0199] 次に、雰囲気温度 180°C のオープン中に上記試料を静置し、吸水性樹脂を乾燥させた。3 時間経過後オープンから該試料を取り出し、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（吸水性樹脂及びアルミカップ）の総重量 W_9 [g] を測定し、次式にしたがって含水率（単位；[重量%]）を算出した。

[0200] [数2]

$$\text{含水率 [重量\%]} = (W_8 - W_9) / (\text{吸水性樹脂の重量}) \times 100$$

[0201] 尚、ポリアクリル酸アンモニウム塩を含む吸水性樹脂の場合、高温になるとアンモニアが脱離するため、雰囲気温度 180°C を 105°C にした真空乾燥に変更して測定を行う。

[0202] （i）吸水性樹脂に含まれる p-メトキシフェノール量

本発明の吸水性樹脂に含まれる p-メトキシフェノール量は、上記（c）Ext（水可溶分）の測定方法における攪拌時間を 16 時間から 1 時間に变

更した以外は、同様の操作を行って得た濾液を分析することで求められる。
具体的には、該操作で得られた濾液を、高速液体クロマトグラフィーで分析することで、吸水性樹脂中の *p*-メトキシフェノールの含有量を求めることができる。尚、*p*-メトキシフェノールの含有量は、*ppm*（対吸水性樹脂）で表す。

[0203] (j) 吸水性樹脂に含まれる還元剤（亜硫酸水素ナトリウム）量

200 ml のビーカーに純水 50 g と吸水性樹脂 0.5 g を入れ 1 時間放置した。次に、メタノール 50 g を加えた後、マラカイトグリーン 2 mmol を後述の溶離液に溶解した溶液 2.5 g を添加した。この溶液を約 30 分間攪拌した後、濾過し、濾液を高速液体クロマトグラフィーで分析することによって吸水性樹脂に含まれる還元剤の量を求めた。尚、溶離液はメタノール 400 ml、*n*-ヘキサン 6 ml、0.01 mol/l 2-N-morpholino-ethanesulfonic acid, sodium salt 100 ml の比で調整される。又、検量線は還元剤を含まない吸水性樹脂に還元剤をスパイクしたものを分析することで作成した。

[0204] (k) 単量体水溶液中の鉄分量

単量体水溶液を超純水で約 100 倍に希釈し、誘導結合プラズマ（ICP）発光分析法にて鉄分を測定した。超純水についても誘導結合プラズマ（ICP）発光分析法にて鉄分を定量し、ブランク値とした。

[0205] (l) 吸水性樹脂中の鉄分量

白金るつぼに吸水性樹脂 1.000 g を量り取り、電気炉（ヤマト科学（株）製；Muffle Furnace FO300）を用いて、当該吸水性樹脂を灰化させた。次に、電気炉から取り出した白金るつぼに硝酸水溶液（和光純薬工業（株）製；特級硝酸、及び超純水を 1：1 で混合した水溶液）を 5 ml 添加して、上記灰化物を溶解した。続いて、超純水 15 ml を加えて、灰化物の水溶液を得た。又、吸水性樹脂を入れないで上記と同様の操作を行い、ブランク水溶液を得た。上記操作で得られた水溶液について、JIS K1200-6 に記載の誘導結合プラズマ（ICP）発光分析法で測

定を行い、吸水性樹脂中の鉄分量を求めた。

[0206] 以下、実施例及び比較例において、特に注釈のない限り、水分含有量が900ppm、不純物として酢酸含有量が770ppm、プロピオン酸含有量が130ppmのアクリル酸を用いた。また、アクリル酸の最終の精製工程で得られたアクリル酸を、数時間以内（実質貯蔵時間なし）で使用した。

[0207] [比較例1]

48.5重量%水酸化ナトリウム水溶液（鉄分を水酸化ナトリウムに対して0.7ppm含有）29.97重量部、アクリル酸（重合禁止剤としてp-メトキシフェノールを70ppm含有）35.87重量部、内部架橋剤として30重量%ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量523）水溶液0.78重量部、キレート剤として1重量%ジエチレントリアミン5酢酸3ナトリウム水溶液0.88重量部、及び脱イオン水32.50重量部をミキサーに供給し、単量体水溶液を作成した。このとき、単量体水溶液の温度は95℃であった。尚、単量体水溶液中の酢酸は単量体に対して630ppm、プロピオン酸は単量体に対して110ppm、鉄分は単量体に対して0.25ppmであった。p-メトキシフェノールは、単量体に対して57ppmであった。

[0208] 次に、当該単量体水溶液に、重合開始剤として3.0重量%過硫酸ナトリウム水溶液1.99重量部を添加して重合し、シート状の含水ゲル状架橋重合体（以下、「含水ゲル」とも称する）を得た。

[0209] 得られたシート状の含水ゲルを直径7.5mmのスクリーンを有するミートチョッパー（平賀工作所製）を用いて連続的に解砕し、粒子状の含水ゲルを得た。このとき粒子状含水ゲルの含水率は50重量%であった。

[0210] 次いで、得られた粒子状含水ゲルを、熱風循環型乾燥機を用いて、170℃で20分間乾燥し、乾燥重合体を得た。得られた乾燥重合体はロールミルで粉碎し、更に目開きが850μmと150μmの篩を用いて分級し、粒子径が150μm以上850μm未満の粒子状吸水性樹脂を得た。この粒子状吸水性樹脂の含水率は5.8重量%、無加圧下吸水倍率（CRC）は31〔

g / g] であった。

[0211] 次いで、当該粒子状吸水性樹脂 100 重量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名：デナコール 810）0.1 重量部及び脱イオン水 5 重量部からなる表面架橋剤水溶液を添加、混合し、120℃で30 分間加熱処理した後、1 時間静置冷却して、吸水性樹脂（a1）を得た。吸水性樹脂（a1）について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂（a1）の無加圧下吸水倍率（CRC）は 27 [g / g]、加圧下吸水倍率（AAP0.7 psi）は 24 [g / g] であった。更に鉄分含有量は 0.25 ppm、p-メトキシフェノール含有量は 15 ppm であった。

[0212] [実施例 1]

比較例 1 で得られた吸水性樹脂（a1）について、ペーパーバッグ 1 袋当たり 25 kg を梱包し、工場敷地内の倉庫（梱包場所からの移動距離が 50 m）で 38 日間保管した。梱包に使用した容器は、ビニール製の内袋と紙製の外袋とからなるペーパーバッグであり、内袋の先端部を縛って密封することができる。又、保管時の倉庫内環境が気温 20～30℃、相対湿度 30～70%となるようエアコンで制御した。

[0213] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂（A1）について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂（A1）の無加圧下吸水倍率（CRC）は 27 [g / g]、加圧下吸水倍率（AAP0.7 psi）は 24 [g / g] であった。更に鉄分含有量は 0.25 ppm、p-メトキシフェノール含有量は 15 ppm であった。

[0214] [比較例 2]

比較例 1 において、乾燥温度を 170℃から 160℃に変更した以外は、比較例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂（a2）を得た。吸水性樹脂（a2）について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂（a2）の無加圧下吸水倍率（CRC）は 26 [g / g]、加圧下吸水倍率（AAP0.7 psi）は 22 [g /

g]であった。

[0215] 尚、表面架橋前の粒子状吸水性樹脂の含水率は6.8重量%、無加圧下吸水倍率(CRC)は28[g/g]であった。

[0216] [実施例2]

比較例2で得られた吸水性樹脂(a2)について、実施例1と同様に、ペーパーバッグ1袋当たり25kgを梱包し、工場敷地内の倉庫(梱包場所からの移動距離が50m)で38日間保管した。尚、保管時の倉庫内環境についても実施例1と同様である。

[0217] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂(A2)について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂(A2)の無加圧下吸水倍率(CRC)は26[g/g]、加圧下吸水倍率(AAP0.7psi)は22[g/g]であった。

[0218] [比較例3]

48.5重量%水酸化ナトリウム水溶液(鉄分を水酸化ナトリウムに対して0.7ppm含有)29.97重量部、アクリル酸(重合禁止剤としてp-メトキシフェノールを70ppm含有)35.87重量部、内部架橋剤として30重量%ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量523)水溶液0.78重量部、キレート剤として1重量%ジエチレントリアミン5酢酸3ナトリウム水溶液0.88重量部、及び脱イオン水32.50重量部をミキサーに供給し、単量体水溶液を作成した。このとき、単量体水溶液の温度は一旦95℃まで上昇し、その後85℃まで下げた。尚、単量体水溶液中の酢酸は単量体に対して630ppm、プロピオン酸は単量体に対して110ppm、鉄分は単量体に対して0.25ppmであった。

[0219] 次に、当該単量体水溶液に、重合開始剤として3.0重量%過硫酸ナトリウム水溶液1.99重量部を添加して重合し、シート状の含水ゲルを得た。

[0220] 得られたシート状の含水ゲルを直径7.5mmのスクリーンを有するミートチョッパー(平賀工作所製)を用いて連続的に解砕し、粒子状の含水ゲルを得た。このとき粒子状含水ゲルの含水率は50重量%であった。

[0221] 次いで、得られた粒子状含水ゲルを、熱風循環型乾燥機を用いて、180℃で40分間乾燥し、乾燥重合体を得た。得られた乾燥重合体はロールミルで粉碎し、更に目開きが850 μ mと150 μ mの篩を用いて分級し、粒子径が150 μ m以上850 μ m未満の粒子状吸水性樹脂を得た。この粒子状吸水性樹脂の含水率は5.0重量%、無加圧下吸水倍率(CRC)は34[g/g]であった。

[0222] 次いで、当該粒子状吸水性樹脂100重量部に対して、1,4-ブタンジオール0.3重量部、脱イオン水3重量部、及び界面活性剤としてポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート0.01重量部からなる表面架橋剤水溶液を添加、混合し、200℃で30分間加熱処理した後、1時間静置冷却して、吸水性樹脂(a3)を得た。吸水性樹脂(a3)について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂(a3)の無加圧下吸水倍率(CRC)は28[g/g]、加圧下吸水倍率(AAP0.7psi)は24[g/g]であった。更に鉄分含有量は0.25ppm、p-メトキシフェノール含有量は12ppmであった。

[0223] [比較例4]

比較例3で得られた吸水性樹脂(a3)を、容量30Lの硬質ポリエチレン容器(20kg入り)1つ当たり20kg梱包し、実施例1と同じ工場敷地内の倉庫で90日間保管した。梱包に使用した容器は、硬質のポリエチレン容器であり、蓋で密封することができる。又、保管時の倉庫内環境は気温20~30℃、相対湿度30~60%となるように制御した。

[0224] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂(a4)について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂(a4)の無加圧下吸水倍率(CRC)は28[g/g]、加圧下吸水倍率(AAP0.7psi)は24[g/g]であった。更に鉄分含有量は0.25ppmであった。

[0225] [比較例5]

比較例3で得られた吸水性樹脂(a3)を攪拌しながら、無機微粒子として二酸化ケイ素(商品名:アエロジル200)0.1重量部を添加し、更に脱イオン水10重量部及び混合助剤としてプロピレングリコール1重量部からなる水性液を添加することで含水率を調整し、1時間静置させて吸水性樹脂(a5)を得た。吸水性樹脂(a5)について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂(a5)の無加圧下吸水倍率(CRC)は26[g/g]、加圧下吸水倍率(AAP0.7psi)は23[g/g]であった。更に鉄分含有量は0.23ppmであった。

[0226] [比較例6]

比較例5で得られた吸水性樹脂(a5)を、比較例4で使用した硬質ポリエチレン容器1つ当たり20kgに梱包し、実施例1と同じ工場敷地内の倉庫で1日間保管した。梱包に使用した容器は、硬質のポリエチレン容器であり、蓋で密封することができる。又、保管時の倉庫内環境は気温20~30℃、相対湿度30~60%となるように制御した。

[0227] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂(a6)について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂(a6)の無加圧下吸水倍率(CRC)は26[g/g]、加圧下吸水倍率(AAP0.7psi)は23[g/g]であった。更に鉄分含有量は0.23ppmであった。

[0228] [実施例3~6]

比較例6において、倉庫に保管する期間を3日間(実施例3)、9日間(実施例4)、13日間(実施例5)、85日間(実施例6)に変更した以外は、比較例6と同様の操作を行い、吸水性樹脂(A3~A6)を得た。

[0229] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂(A3~A6)について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂(A3~A6)の無加圧下吸水倍率(CRC)は何れも26[g/g]であった。尚、吸水性樹脂(A3~A6)のp-メトキシフェノール含

有量は10ppmであった。

[0230] [比較例7]

比較例6において、倉庫に保管する期間を125日間に変更した以外は、比較例6と同様の操作を行い、吸水性樹脂(a7)を得た。

[0231] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂(a7)について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂(a7)は、一部が凝集し流動性の悪化が確認された。更に吸水性樹脂(A3～A6)に対して黄変していた。

[0232] [比較例8]

比較例5において、脱イオン水及びプロピレングリコールからなる水性液に、更に還元剤として亜硫酸水素ナトリウム0.02重量部を添加した以外は、比較例5と同様の操作を行い、吸水性樹脂(a8)を得た。吸水性樹脂(a8)について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。

[0233] [比較例9]

比較例8で得られた吸水性樹脂(a8)を、比較例4で使用した硬質ポリエチレン容器1つ当たり20kgに梱包し、実施例1と同じ工場敷地内の倉庫で1日間保管した。梱包に使用した容器は、硬質のポリエチレン容器であり、蓋で密封することができる。又、保管時の倉庫内環境は気温20～30℃、相対湿度30～60%となるように制御した。

[0234] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂(a9)について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂(a9)のp-メトキシフェノール含有量は7ppmであった。

[0235] [実施例7～9]

比較例8において、倉庫に保管する期間を3日間(実施例7)、6日間(実施例8)、13日間(実施例9)に変更した以外は、比較例8と同様の操作を行い、吸水性樹脂(A7～A9)を得た。

[0236] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂(A7～A9)について、サンプリング

後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。

[0237] [比較例 10]

28重量%アンモニア水（鉄分0.1ppm含有）46重量部、48.5重量%水酸化ナトリウム水溶液（鉄分を水酸化ナトリウムに対して0.7ppm含有）49重量部、アクリル酸（重合禁止剤としてp-メトキシフェノールを70ppm含有）144重量部、内部架橋剤として10重量%ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量523）水溶液1.0重量部、キレート剤として1重量%ジエチレントリアミン5酢酸3ナトリウム水溶液3.4重量部、及び脱イオン水32重量部をミキサーに供給し、単量体水溶液を作成した。このとき、単量体水溶液の温度は95℃であった。尚、単量体水溶液中の鉄分は単量体に対して0.15ppm、酢酸は単量体に対して650ppm、プロピオン酸は単量体に対して110ppmであった。

[0238] 次に、当該単量体水溶液に重合開始剤として1.0重量%2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩水溶液6重量部を添加して重合しシート状の含水ゲルを得た。

[0239] 得られたシート状の含水ゲルを直径7.5mmのスクリーンを有するミートチョッパー（平賀工作所製）を用いて連続的に解砕し、粒子状の含水ゲルを得た。このとき粒子状含水ゲルの含水率は32重量%であった。

[0240] 次いで、得られた粒子状含水ゲルを、熱風循環型乾燥機を用い、170℃で20分間乾燥し、乾燥重合体を得た。得られた乾燥重合体はロールミルで粉碎し、更に目開きが850μmと150μmの篩を用いて分級し、粒子径が150μm以上850μm未満の粒子状吸水性樹脂を得た。この粒子状吸水性樹脂の含水率は6.2重量%、無加圧下吸水倍率（CRC）は40[g/g]であった。

[0241] 次いで、当該粒子状吸水性樹脂100重量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名：デナコールEX810）0.1重量部及び脱イオン水5重量部からなる表面架橋剤水溶液を添加、混合し、120℃で30分間加熱処理した後、1時間静置冷却して、吸水性樹脂（a10）を

得た。吸水性樹脂（a 1 0）について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂（a 1 0）の鉄分含有量は0. 1 5 p p m、p-メトキシフェノール含有量は1 5 p p mであった。

[0242] [実施例 1 0]

比較例 1 0 で得られた吸水性樹脂（a 1 0）を、比較例 4 で使用した硬質ポリエチレン容器 1 つ当たり 2 0 k g に梱包し、実施例 1 と同じ工場敷地内の倉庫で 3 5 日間保管した。梱包に使用した容器は、硬質のポリエチレン容器であり、蓋で密封することができる。又、保管時の倉庫内環境は気温 2 0 ~ 3 0 °C、相対湿度 3 0 ~ 6 0 % となるように制御した。

[0243] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂（A 1 0）について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。

[0244] [比較例 1 1]

2 8 重量%アンモニア水（鉄分 0. 1 p p m 含有）1 0 0 重量部、アクリル酸（重合禁止剤として p-メトキシフェノールを 7 0 p p m 含有）2 1 6 重量部、内部架橋剤として 1 0 重量%ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量 5 2 3）水溶液 1. 5 7 重量部、キレート剤として 1 重量%ジエチレントリアミン 5 酢酸 3 ナトリウム水溶液 4. 9 3 重量部、及び脱イオン水 7 9 重量部をミキサーに供給し、単量体水溶液を作成した。このとき、単量体水溶液の温度は 9 5 °C であった。尚、単量体水溶液中の鉄分は単量体に対して 0. 0 5 p p m、酢酸は単量体に対して 6 8 0 p p m、プロピオン酸は単量体に対して 1 2 0 p p m であった。

[0245] 次に、当該単量体水溶液に、重合開始剤として 1. 0 重量% 2, 2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩水溶液 9 重量部を添加して重合し、シート状の含水ゲルを得た。

[0246] 得られたシート状の含水ゲルを直径 7. 5 m m のスクリーンを有するミートチョッパー（平賀工作所製）を用いて連続的に解砕し、粒子状の含水ゲルを得た。このとき粒子状含水ゲルの含水率は 3 0 重量% であった。

[0247] 次いで、得られた粒子状含水ゲルを、熱風循環型乾燥機を用い、 170°C で20分間乾燥し、乾燥重合体を得た。得られた乾燥重合体はロールミルで粉碎し、更に目開きが $850\mu\text{m}$ と $150\mu\text{m}$ の篩を用いて分級し、粒子径が $150\mu\text{m}$ 以上 $850\mu\text{m}$ 未満の粒子状吸水性樹脂を得た。この粒子状吸水性樹脂の含水率は6.0重量%、無加圧下吸水倍率(CRC)は $32[\text{g}/\text{g}]$ であった。

[0248] 次いで、当該粒子状吸水性樹脂100重量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名:デナコールEX810)0.1重量部及び脱イオン水5重量部からなる表面架橋剤水溶液を添加、混合し、 120°C で30分間加熱処理した後、1時間静置冷却して、吸水性樹脂(a11)を得た。吸水性樹脂(a11)について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂(a11)の鉄分含有量は0.05ppm、p-メトキシフェノール含有量は17ppmであった。

[0249] [比較例12]

比較例11で得られた吸水性樹脂(a11)を、比較例4で使用した硬質ポリエチレン容器1つ当たり20kgに梱包し、実施例1と同じ工場敷地内の倉庫で1日間保管した。梱包に使用した容器は、硬質のポリエチレン容器であり、蓋で密封することができる。又、保管時の倉庫内環境は気温 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$ 、相対湿度 $30\sim 60\%$ となるように制御した。

[0250] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂(a12)について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。

[0251] [実施例11～14]

比較例12において、倉庫に保管する期間を3日間(実施例11)、7日間(実施例12)、14日間(実施例13)、79日間(実施例14)に変更した以外は、比較例12と同様の操作を行い、吸水性樹脂(A11～A14)を得た。

[0252] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂(A11～A14)について、サンプリ

ング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。

[0253] [比較例 1 3]

比較例 1 2 において、倉庫に保管する期間を 1 2 0 日間に変更した以外は、比較例 1 2 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 (a 1 3) を得た。

[0254] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂 (a 1 3) について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂 (a 1 3) は、一部が凝集し流動性の悪化が確認された。

[0255] [実施例 1 5]

実施例 1 4 において、倉庫に保管する期間を 1 日延長し 8 0 日間とした以外は、実施例 1 4 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 (A 1 5) を得た。この際、延長保管期間中に倉庫内の温度が一時的に 4 0 °C まで上昇していた。

[0256] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂 (A 1 5) について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂 (A 1 5) は、一部が凝集し流動性の悪化が確認された。

[0257] [実施例 1 6]

実施例 1 5 において、表面架橋工程後に、無機微粒子として二酸化ケイ素 (商品名 : アエロジル 2 0 0) 0. 1 重量部を添加し、混合した以外は実施例 1 5 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 (A 1 6) を得た。

[0258] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂 (A 1 6) について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、上記保管期間中に倉庫内の温度が一時的に 4 0 °C となっていたが、吸水性樹脂 (A 1 6) に凝集は見られなかった。

[0259] [比較例 1 4]

実施例 5 において、鉄分が 0. 7 p p m (対水酸化ナトリウム) の水酸化ナトリウム水溶液に代えて、8 p p m の水酸化ナトリウム水溶液に変更した以外は、実施例 5 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 (a 1 4) を得た。尚、単量体水溶液中の鉄分は単量体に対して 2. 3 p p m であった。

[0260] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂 (a 1 4) について、サンプリング後速

やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂（a 1 4）は、吸水性樹脂（A 5）と比較して目視で黄変が認められた。

[0261] [実施例 1 7]

実施例 1 において、原料であるアクリル酸に、酢酸及びプロピオン酸をそれぞれ 1 0 0 0 p p m となるように添加した以外は実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂（A 1 7）を得た。尚、上記酢酸及びプロピオン酸の添加は、精製方法が異なるアクリル酸を想定したものである。

[0262] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂（A 1 7）について、サンプリング時に梱包容器を開封したところ、異臭（酸臭）がした。又、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。

[0263] [比較例 1 5]

比較例 1 において、p-メトキシフェノール含有量が 7 0 p p m のアクリル酸に代えて、2 0 0 p p m のアクリル酸に変更した以外は、比較例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂（a 1 5）を得た。尚、単量体水溶液中の p-メトキシフェノールは単量体に対して 1 6 4 p p m であり、重合工程で若干重合時間が遅延したものの、問題なく重合した。

[0264] 吸水性樹脂（a 1 5）について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂（a 1 5）は、うす茶色に着色しており、白色度が劣るものであった。また、吸水性樹脂（a 1 5）の鉄分含有量は 0. 2 5 p p m、p-メトキシフェノール含有量は 6 5 p p m であった。

[0265] [実施例 1 8]

比較例 1 5 で得られた吸水性樹脂（a 1 5）について、実施例 1 と同様に、ペーパーバッグ 1 袋当たり 2 5 k g を梱包し、工場敷地内の倉庫（梱包場所からの移動距離が 5 0 m）で 3 8 日間保管した。尚、保管時の倉庫内環境についても実施例 1 と同様である。

[0266] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂（A 1 8）について、サンプリング後速

やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。

[0267] [実施例 19]

実施例 1 において、ビニール製の内袋を有しないペーパーバッグを梱包用容器として使用した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、工場敷地内の倉庫（梱包場所からの移動距離が 50 m）で 38 日間保管した。尚、保管時の倉庫内環境については実施例 1 と同様である。

[0268] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂（A 19）について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、当該吸水性樹脂（A 19）は流動性の悪化傾向が確認された。

[0269] [実施例 20]

実施例 1 において、吸水性樹脂の保管場所を、梱包場所からの移動距離が 100 km の倉庫に変更（トラックで輸送）した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、当該倉庫にて 38 日間保管した。尚、保管時の倉庫内環境については実施例 1 と同様である。

[0270] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂（A 20）について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、当該吸水性樹脂（A 20）は偏析が激しく、梱包容器の底面付近で微粉状の吸水性樹脂が凝集していることが確認された。

[0271] [比較例 16]

48. 5 重量%水酸化ナトリウム水溶液（鉄分を水酸化ナトリウムに対して 0.7 ppm 含有）27.24 重量部、アクリル酸（重合禁止剤として p-メトキシフェノールを 70 ppm 含有）31.74 重量部、内部架橋剤として 10 重量%ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量 523）水溶液 1.61 重量部、及び脱イオン水 38.54 重量部をミキサーに供給して単量体水溶液を作成し、冷却した。このとき、単量体水溶液の温度は 30℃であった。尚、単量体水溶液中の酢酸は単量体に対して 630 ppm、プロピオン酸は単量体に対して 110 ppm、鉄分は単量体に対して 0.25 ppm であった。p-メトキシフェノールは計算により、単量体に対して

57 ppmであった。

[0272] 2本のシグマ型ブレードを備えたニーダーに、上記単量体水溶液を投入し、単量体水溶液に窒素ガスを吹き込み、単量体水溶液中の溶存酸素を低減させるとともにニーダー内全体を窒素置換した。次いで、ニーダーのブレードを回転させながら、ジャケットに10℃の冷水を循環させ、単量体水溶液の温度を20℃にした。

[0273] 引き続き、当該単量体水溶液に、重合開始剤として、3重量%の過硫酸ナトリウム水溶液0.734重量部及び1重量%のL-アスコルビン酸0.132重量部を添加して重合を開始し、更に30分間攪拌して熟成を行い、重合物として重量平均粒子径(D50)が約2.0mmの含水ゲル状重合体を得た。

[0274] 次いで、得られた含水ゲル状重合体を、熱風循環型乾燥機を用いて、170℃で20分間乾燥し、乾燥重合体を得た。得られた乾燥重合体はロールミルで粉碎し、更に目開きが850μmと180μmの篩を用いて分級し、粒子径が180μm以上850μm未満の粒子状吸水性樹脂を得た。この粒子状吸水性樹脂の含水率は5.1重量%、無加圧下吸水倍率(CRC)は33[g/g]であった。

[0275] 次いで、当該粒子状吸水性樹脂100重量部に対して、エチレングリコールジグリシジルエーテル(商品名:デナコール810)0.1重量部及び脱イオン水5重量部からなる表面架橋剤水溶液を添加、混合し、120℃で30分間加熱処理した後、1時間静置冷却して、吸水性樹脂(a16)を得た。吸水性樹脂(a16)について、サンプリング後速やかに残存モノマー量等を測定した。その結果を下記表に示す。尚、吸水性樹脂(a16)の無加圧下吸水倍率(CRC)は28[g/g]、加圧下吸水倍率(AAP0.7psi)は23[g/g]であった。更に鉄分含有量は0.25ppm、p-メトキシフェノール含有量は13ppmであった。

[0276] [実施例21]

比較例16で得られた吸水性樹脂(a16)について、実施例6と同様に

、硬質ポリエチレン容器1つ当たり20kgを梱包し、工場敷地内の倉庫（梱包場所からの移動距離が50m）で85日間保管した。尚、保管時の倉庫内環境についても実施例6と同様である。

[0277] 上記保管期間経過後の吸水性樹脂（A21）について、サンプリング後速やかに残存モノマー量を測定した。その結果を下記表に示す。尚、当該吸水性樹脂（A21）は保管期間中に黄変することが確認された。

[0278] [実施例22～24]

実施例1において、吸水性樹脂の原料酸として、アクリル酸の最終の精製工程で得られたアクリル酸を、30日間（実施例22）、10日間（実施例23）、1日間（実施例24）貯蔵した後に使用して、吸水性樹脂（A22）～（A24）を得た。

[0279] 得られた吸水性樹脂（A22）～（A24）中の残存モノマーを測定したところ、アクリル酸の貯蔵期間1日当たり、約20ppmの残存モノマーが増加することが確認された。

[0280] [実施例25～27]

実施例22～24において、アクリル酸（100重量%）に代えて、80重量%のアクリル酸水溶液に変更した以外は実施例22～24と同様の操作を行って、吸水性樹脂（A25）～（A27）を得た。なお、80重量%のアクリル酸水溶液の状態では貯蔵を行った。

[0281] 得られた吸水性樹脂（A25）～（A27）中の残存モノマーを測定したところ、アクリル酸水溶液の貯蔵期間1日当たり、約50ppmの残存モノマーが増加することが確認された。

[0282] [実施例28]

実施例5において、脱イオン水10重量部及び混合助剤としてプロピレングリコール1重量部とからなる水性液を、脱イオン水18重量部及び混合助剤としてプロピレングリコール1重量部とからなる水性液に変更した以外は、実施例5と同様の操作を行って、吸水性樹脂（A28）を得た。得られた吸水性樹脂（A28）の無加圧下吸水倍率（CRC）は24[g/g]、加

圧下吸水倍率（A A P O . 7 p s i ）は21 [g / g]であった。更に残存モノマーは268 p p mであり、含水率は21重量%であった。

[0283]

[表1]

	吸水性樹脂	1時間静置後			保管工程 保管期間 [day(s)]	保管時間経過後			含水率変化 (2)－(1)	残存モノマー変化		
		含水率(1) [wt%]	残存モノマー①			含水率(2) [wt%]	残存モノマー②			②－① [ppm]	測定値 (1－②／①)×100	
			測定値 [ppm]	固形分 補正值 [ppm]			測定値 [ppm]	固形分 補正值 [ppm]				
												測定値 [ppm]
比較例1	a1	6.1	704	750	0	—	—	—	—	—	—	
実施例1	A1	↑	↑	↑	38	7.7	680	737	1.6	24.0	3.4 1.7	
比較例2	a2	7.3	541	584	0	—	—	—	—	—	—	
実施例2	A2	↑	↑	↑	38	8.6	529	579	1.3	12.0	2.2 0.8	
比較例3	a3	0.8	341	344	0	—	—	—	—	—	—	
比較例4	a4	↑	↑	↑	90	1.3	339	343	0.5	2.0	0.6 0.1	
比較例5	a5	12.8	307	352	0	—	—	352	—	—	—	
比較例6	a6	↑	↑	↑	1	12.8	305	350	0	2.0	0.7 0.7	
実施例3	A3	↑	↑	↑	3	12.8	303	347	0	4.0	1.3 1.3	
実施例4	A4	↑	↑	↑	9	12.9	302	347	0.1	5.0	1.6 1.5	
実施例5	A5	↑	↑	↑	13	13.2	300	346	0.4	7.0	2.3 1.8	
実施例6	A6	↑	↑	↑	85	14.1	298	347	1.3	9.0	2.9 1.5	
比較例7	a7	↑	↑	↑	125	15.0	294	346	2.2	13.0	4.2 1.8	
比較例8	a8	13.2	201	232	0	—	—	232	—	—	—	
比較例9	a9	↑	↑	↑	1	13.2	194	224	0	7.0	3.5 3.5	
実施例7	A7	↑	↑	↑	3	13.3	185	213	0.1	16.0	8.0 7.9	
実施例8	A8	↑	↑	↑	6	13.3	183	211	0.1	18.0	9.0 8.9	
実施例9	A9	↑	↑	↑	13	13.4	183	211	0.2	18.0	9.0 8.7	

[表2]

	吸水性樹脂	1時間静置後			保管工程 保管期間	保管時間經過後			含水率変化 (2)－(1)	残存モノマー変化		
		含水率(1) [wt%]	残存モノマー①			含水率(2) [wt%]	残存モノマー②			②－①	測定値	固形分補正值
			測定値 [ppm]	固形分補正值 [ppm]			測定値 [ppm]	固形分補正值 [ppm]				
比較例10	a10	4.3	106	111	0	－	－	－	－	－	－	－
実施例10	A10	↑	↑	↑	35	5.5	89	94	1.2	17.0	16.0	15.0
比較例11	a11	5.1	165	174	0	－	165	－	－	－	－	－
比較例12	a12	↑	↑	↑	1	－	161	－	－	4.0	2.4	－
実施例11	A11	↑	↑	↑	3	－	152	－	－	13.0	7.9	－
実施例12	A12	↑	↑	↑	7	5.5	151	160	0.4	14.0	8.5	8.1
実施例13	A13	↑	↑	↑	14	6.2	151	161	1.1	14.0	8.5	7.4
実施例14	A14	↑	↑	↑	79	6.5	149	159	1.4	16.0	9.7	8.3
比較例13	a13	↑	↑	↑	120	6.7	149	160	1.6	16.0	9.7	8.1

[表3]

	吸水性樹脂	1時間静置後			保管工程 保管期間	保管時間経過後			含水率変化		残存モノマー変化		
		含水率(1) [wt%]	残存モノマー①			含水率(2) [wt%]	残存モノマー②		(2)－(1) [wt%]	②－① [ppm]	測定値 (1－②／①)×100	測定値 [%]	固形分補正值 [ppm]
			測定値 [ppm]	固形分補正值 [ppm]			測定値 [ppm]	固形分補正值 [ppm]					
実施例15	A15	5.1	165	174	80	6.5	137	147	1.4	28.0	17.0	15.7	
実施例16	A16	5.1	165	174	80	6.4	139	149	1.3	26.0	15.8	14.6	
比較例14	a14	13.5	431	498	13	15.1	411	484	1.6	20.0	4.6	2.8	
実施例17	A17	6.4	623	666	38	7.7	601	651	1.3	22.0	3.5	2.2	
比較例15	a15	6.3	857	915	0	—	—	—	—	—	—	—	
実施例18	A18	↑	↑	↑	38	8.0	827	899	1.7	30.0	3.5	1.7	
実施例19	A19	6.1	704	750	38	8.3	654	713	2.2	50.0	7.1	4.9	
実施例20	A20	6.1	704	750	38	7.8	666	722	1.7	38.0	5.4	3.7	
比較例16	a16	6.8	599	643	0	—	—	—	—	—	—	—	
実施例21	A21	↑	↑	↑	85	8.2	580	632	1.4	19.0	3.2	1.7	

[0286]

(まとめ)

実施例 1 及び実施例 2 では含水率がそれぞれ 1.6 重量% (実施例 1)、1.3 重量% (実施例 2) 増加しているが、固形分あたりの残存モノマー量を計算することにより含水率増加の影響を排除してもなお、残存モノマーは減少していた。

[0287] 実施例 1 及び実施例 2 において、含水率はそれぞれ 1.6 重量% (実施例 1)、1.3 重量% (実施例 2) 増加し、残存モノマー量はそれぞれ 24 ppm (実施例 1)、12 ppm (実施例 2) 減少している。残存モノマーについて、含水率増加の影響を排除した固形分補正值でも減少している。つまり、38 日間保管することによって残存モノマーが減少したことが確認される。

[0288] 実施例 3～6 及び比較例 5～7 において、含水率 12.8 重量%の吸水性樹脂を 0～125 日間保管したが、0～3 日未満の保管では、残存モノマーは減少傾向にあり値が安定しなかったが、3 日以降は低減された状態で安定化した。しかしながら、比較例 7 の 125 日間の保管では、含水率の増加幅が 2 重量%以上となり、吸水性樹脂の一部で凝集が発生し、更に着色も確認された。

[0289] 実施例 7～9 及び比較例 8～9 において、含水率 13.2 重量%の吸水性樹脂に亜硫酸水素ナトリウムを添加して 0～13 日間保管したが、0～3 日未満の保管では残存モノマーは減少傾向にあり値が安定しなかったが、3 日以降は低減された状態で安定化した。更に、亜硫酸水素ナトリウムを添加していない比較例 5～6 及び実施例 3～5 に対して、残存モノマーの絶対量及びその減少幅は大きくなっていた。

[0290] 実施例 10～14 及び比較例 10～13 において、アクリル酸アンモニウムを全単量体に対して 40 モル%又は 55 モル%使用したことにより、0～3 日未満の保管では残存モノマーは減少傾向にあり値が安定しなかったが、3 日以降は低減された状態で安定化した。更に、重合工程以外同様の操作を行った比較例 5～6 及び実施例 3～5 に対して、残存モノマーの絶対量及びその減少幅は大きくなっていた。

- [0291] 実施例 15 及び実施例 16 の結果から、無機微粒子の添加によって凝集を防止することができることが確認された。
- [0292] 比較例 14 においては、鉄分が多く、保管中に吸水性樹脂の色調が悪化した。
- [0293] 実施例 17 においては、酢酸、プロピオン酸の合計含有量が 2000 ppm（対単量体）と多く、そのため、保管中にこれらの臭気が容器内に充満し、開封した際、異臭がした。
- [0294] 比較例 15 及び実施例 18 の結果から、p-メトキシフェノールの量が多いと、吸水性樹脂の色調が悪化することが確認された。
- [0295] 実施例 19 において、ビニール製の内袋がないペーパーバッグを使用したため、長期間保管では大気中の湿気を吸収してしまい、吸水性樹脂の流動性が悪化したと考えられる。
- [0296] 実施例 20 において、トラックで長距離を輸送することで、ペーパーバッグ中の吸水性樹脂が偏析したと考えられる。また、偏析した微粉は長期間保管している間に、凝集物を生成しやすい傾向であった。
- [0297] 比較例 16 及び実施例 21 は、着色防止剤として、 α -ヒドロキシカルボン酸、還元剤、キレート剤を使用していない例である。これらの実施例、比較例で得られた吸水性樹脂の物性は、実施例 6 とほぼ同等であるが、長期間保管により色調が悪化することが確認された。
- [0298] 実施例 22～24 及び 25～27 から、アクリル酸又はアクリル酸水溶液の貯蔵期間を短くすることでより残存モノマーの低減が図れることが分かる。即ち、アクリル酸の製造工程（特に最終の蒸留又は晶析からなる精製工程）と吸水性樹脂の製造工程とを連結（パイプラインで連結、特に上述した距離で連結）することが好ましい。また、アクリル酸の製造工程から水溶液状態ではなく、100%アクリル酸として吸水性樹脂の製造工程と連結することが好ましいことが分かる。
- [0299] 実施例 28 は、含水率が高いためにCRCとAAPが低下しており、また凝集の危険性があることを示している。

[0300] 以上にことから、本発明の保管工程で残存モノマーが減少したことが確認された。また、保管工程において起こりうる流動性や色調の悪化に対して、所定の保管条件とすること、凝集防止剤や着色防止剤を用いることが好ましい。

産業上の利用可能性

[0301] 本発明に係る製造方法で得られた吸水性樹脂は、紙オムツ、生理用ナプキン、失禁パッド等の衛生材料に適している。

請求の範囲

- [請求項1] アクリル酸（塩）を主成分とする単量体水溶液を重合する重合工程と、
 当該重合工程で得られた含水ゲル状架橋重合体を乾燥する乾燥工程と、
 乾燥中の又は乾燥された吸水性樹脂を表面架橋する表面架橋工程と、
 、
 表面架橋された吸水性樹脂を梱包する梱包工程と
 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、
 上記重合工程における単量体水溶液中の鉄分含有量が2 ppm（対単量体）以下であり、
 上記梱包工程における吸水性樹脂の含水率が1重量%以上であり、
 上記梱包工程後、梱包された吸水性樹脂を3日間以上保管する保管工程を更に含むポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項2] 上記保管工程が100日間以下である、請求項1に記載の製造方法。
- [請求項3] 上記重合工程における単量体水溶液中のp-メトキシフェノール含有量が5～160重量ppm（対単量体）であり、かつ、上記梱包工程における吸水性樹脂中のp-メトキシフェノール含有量が5～60重量ppmである、請求項1又は2に記載の製造方法。
- [請求項4] 上記重合工程における単量体水溶液中の酢酸及びプロピオン酸の合計含有量が1500重量ppm（対単量体）以下である、請求項1～3の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項5] 上記梱包工程における吸水性樹脂の含水率が3～20重量%である、請求項1～4の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項6] 上記梱包工程以前に、多価金属塩、水不溶性微粒子、及び界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の凝集防止剤を吸水性樹脂に添加する工程を更に含む、請求項1～5の何れか1項に記載の

製造方法。

- [請求項7] 上記梱包工程以前に、 α -ヒドロキシカルボン酸化合物、無機還元剤、及びキレート剤からなる群から選ばれる少なくとも一つ以上の着色防止剤を添加する工程を更に含む、請求項1～6の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項8] 上記梱包工程で使用する梱包容器が、15kg～10t単位で輸送可能な、プラスチック製容器、又はプラスチック製の内袋を有する容器の何れかである、請求項1～7の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項9] 上記保管工程における、吸水性樹脂の移動距離が10km以内である、請求項1～8の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項10] 上記表面架橋工程において、エポキシ系架橋剤以外の架橋剤を用いて表面架橋を行う、請求項1～9の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項11] 上記表面架橋工程において、脱水反応性表面架橋剤を用いて表面架橋を行う、請求項1～10の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項12] 気温及び湿度の少なくとも一つ以上を制御する装置を備える保管場所にて保管工程を行う、請求項1～11の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項13] 上記保管工程における、梱包された吸水性樹脂の保管場所の気温が0～35℃であり、相対湿度が10～90%である、請求項1～12の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項14] 上記保管工程の間に少なくとも1回以上、吸水性樹脂の物性を測定する、請求項1～13の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項15] 上記重合工程における単量体水溶液が、全単量体に対して、アクリル酸アンモニウムを1モル%以上90モル%未満含む、請求項1～14の何れか1項に記載の製造方法。
- [請求項16] 上記保管工程において残存モノマー量が10ppm以上低減するまで吸水性樹脂を保管し、かつ、保管工程後の吸水性樹脂中の残存モノマー量を500ppm以下とする、請求項1～15の何れか1項に記載

載の製造方法。

[請求項17]

アクリル酸製造工程を更に含み、

当該アクリル酸製造工程と、上記重合工程から梱包工程まで実質連結された吸水性樹脂の製造工程とがパイプラインで連結され、

アクリル酸製造工程で得られるアクリル酸及び／又はアクリル酸製造工程で発生する蒸気を上記パイプラインを用いて、吸水性樹脂の製造工程に供給し、

更に上記梱包工程と保管工程とが隣接される、請求項1～16の何れか1項に記載の製造方法。

[請求項18]

上記吸水性樹脂の製造工程と連結されるアクリル酸の製造工程が、アクリル酸の蒸留及び／又は晶析である、請求項17に記載の製造方法。

[請求項19]

上記アクリル酸の製造工程で得られるアクリル酸が、製造後30日以内に、吸水性樹脂の重合工程に供給される、請求項17又は18に記載の製造方法。

[請求項20]

ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂であって、

鉄分含有量が2ppm以下であり、含水率が1重量%以上であり、
p-メトキシフェノール含有量が5～60ppmであり、

多価金属塩、水不溶性微粒子及び界面活性剤からなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の凝集防止剤、及び／又は、 α -ヒドロキシカルボン酸化合物、無機還元剤及びキレート剤からなる群から選ばれる少なくとも1つ以上の着色防止剤を含む、ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂。

[請求項21]

ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の梱包物であって、

20kg～10t単位で輸送可能なコンテナ、コンテナバッグ、ペーパーバッグ、サイロ中に、請求項20に記載の吸水性樹脂を含む、
ポリアクリル酸（塩）系吸水性樹脂の梱包物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079219

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F20/06 (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)

C08F20/06

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 Y	WO 2010/90324 A1 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 12 August 2010 (12.08.2010), claims; paragraphs [0022], [0034], [0040] to [0059], [0141] to [0145], [0162], [0173], [0174]; examples (Family: none)	1-5, 7, 9-20 6, 8, 21
Y	JP 2005-530906 A (Dow Global Technologies Inc.), 13 October 2005 (13.10.2005), claims; paragraphs [0063], [0070] & US 2005/0154146 A1 & EP 1519966 A1 & WO 2004/003036 A1	6

☒ 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
06 January, 2012 (06.01.12)Date of mailing of the international search report
17 January, 2012 (17.01.12)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/079219

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2009-545635 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 24 December 2009 (24.12.2009), claims & US 2009/0321682 A1 & EP 2046871 A1 & WO 2008/015946 A1 & CN 101490139 A	8, 21
A	JP 6-56931 A (Nippon Shokubai Co., Ltd.), 01 March 1994 (01.03.1994), entire text & US 2005/0113542 A1 & EP 574260 A1 & DE 69333752 T & KR 10-0165136 B	1-21

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08F20/06 (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 (I P C))

Int.Cl. C08F20/06

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 Y	WO 2010/90324 A1 (株式会社日本触媒) 2010.08.12, 請求の範囲, [0 0 2 2], [0 0 3 4], [0 0 4 0] ~ [0 0 5 9], [0 1 4 1] ~ [0 1 4 5], [0 1 6 2], [0 1 7 3], [0 1 7 4], 実施例 (ファミリーなし)	1-5, 7, 9-20 6, 8, 21
Y	JP 2005-530906 A (ダウ グローバル テクノロジーズ インコーポレイティド) 2005.10.13, 特許請求の範囲, 【0 0 6 3】, 【0 0 7 0】 & US 2005/0154146 A1 & EP 1519966 A1 & WO 2004/003036 A1	6

☒ 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

0 6 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 7 . 0 1 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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)

藤井 勲

4 J

9 1 2 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2009-545635 A (株式会社日本触媒) 2009.12.24, 特許請求の範囲 & US 2009/0321682 A1 & EP 2046871 A1 & WO 2008/015946 A1 & CN 101490139 A	8, 21
A	JP 6-56931 A (株式会社日本触媒) 1994.03.01, 全文 & US 2005/0113542 A1 & EP 574260 A1 & DE 69333752 T & KR 10-0165136 B	1-21