

(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
2022年2月3日(03.02.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/024787 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 3/12 (2006.01) *B01J 20/26* (2006.01) ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/026670
- (22) 国際出願日: 2021年7月15日(15.07.2021)
- (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 2020-127419 2020年7月28日(28.07.2020) JP
- (71) 出願人:住友精化株式会社(SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者:西田 萌(NISHIDA Moe); 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人:長谷川 芳樹, 外(HASEGAWA Yoshiki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 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, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WATER-ABSORBING RESIN PARTICLES

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂粒子の製造方法

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing water-absorbing resin particles that contain a cross-linked polymer, said method including a drying step for drying a cross-linked polymer, wherein the moisture content of the cross-linked polymer before the drying step is 70 mass% or less. The drying step is carried out such that the moisture content change rate of the cross-linked polymer, represented by following expression, is 91.0% or more. The moisture content change rate (%) = [(the moisture content before the drying step - the moisture content after the drying step)/the moisture content before the drying step] × 100.

(57) 要約: 架橋重合体を含む吸水性樹脂粒子の製造方法であって、架橋重合体を乾燥する乾燥工程を含み、架橋重合体の乾燥工程前含水率が70質量%以下であり、乾燥工程が、下記式で示される前記架橋重合体の含水率変化率が91.0%以上になるように行われる、方法が開示される。含水率変化率 (%) = [(乾燥工程前含水率 - 乾燥工程後含水率) / 乾燥工程前含水率] × 100

WO 2022/024787 A1

明 細 書

発明の名称： 吸水性樹脂粒子の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、吸水性樹脂粒子の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 吸水性樹脂粒子を構成する架橋重合体を合成する方法には、重合時に水を使用し、塊状の含水ゲルが得られる水溶液重合法等の重合方法がある（例えば、特許文献1）。塊状の含水ゲルは、重合時に用いた水分を多く含むため、乾燥される必要がある。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-30832号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 例えば乾燥装置を用いて含水ゲルを乾燥させる際に、含水ゲルが乾燥装置の金属面に付着し、乾燥終了後にも剥離が困難なことがある。乾燥装置の金属面の剥離性を向上させるためにフッ素樹脂等の樹脂加工がなされた金属が用いられることがある。しかしながら、フッ素樹脂等の樹脂コーティングがなされた金属は、元の金属に比べて伝熱率が落ちる等の問題があるため、樹脂コーティングなどの剥離性向上のための加工がなされていない一般的な金属面においても、乾燥後の架橋重合体の剥離性が高いことが望ましい。

[0005] 本発明は、乾燥後の架橋重合体の金属面からの剥離性に優れた吸水性樹脂粒子の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 本発明は、架橋重合体を含む吸水性樹脂粒子の製造方法であって、架橋重合体を乾燥する乾燥工程を含み、該架橋重合体の乾燥工程前含水率が70質量%以下であり、該乾燥工程が、下記式で示される前記架橋重合体の含水率

変化率が91.0%以上になるように行われる、方法を提供する。

含水率変化率(%) = [(乾燥工程前含水率 - 乾燥工程後含水率) / 乾燥工程前含水率] × 100

[0007] 上記乾燥工程が、上記含水率変化率が91.0%以上100%未満となるように行われることが好ましい。

[0008] 上記乾燥工程が、上記乾燥工程後含水率が10質量%以下となるように行われることが好ましい。

[0009] 上記乾燥工程前に、上記架橋重合体を粗砕することを更に含むことが好ましい。

[0010] 上記乾燥工程後に、上記架橋重合体を粉碎することを更に含んでもよい。

発明の効果

[0011] 本発明により、乾燥後の架橋重合体の金属面からの剥離性に優れた吸水性樹脂粒子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、本発明の実施形態について詳細に説明する。但し、本発明は、以下の実施形態に限定されるものではなく、その要旨の範囲内で種々変形して実施することができる。

[0013] 本明細書において、「アクリル」及び「メタクリル」を合わせて「(メタ)アクリル」と表記する。「アクリレート」及び「メタクリレート」も同様に「(メタ)アクリレート」と表記する。「ポリエチレングリコール」及び「エチレングリコール」を合わせて「(ポリ)エチレングリコール」と表記する。「(ポリ)」を含む他の表現についても同様である。本明細書に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値と任意に組み合わせることができる。本明細書に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。「水溶性」とは、25℃において水に5質量%以上の溶解性を示すことをいう。本明細書に例示する材料は、単独で用いられてもよく、2種以上を組み合わせ

用いられてもよい。組成物中の各成分の含有量は、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。(メタ)アクリル酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の(メタ)アクリル酸化合物に関して、「(メタ)アクリル酸化合物の含有量」とは、アクリル酸、アクリル酸塩、メタクリル酸及びメタクリル酸塩の合計量を意味する。「室温」は、 $25^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ を意味する。

[0014] 本実施形態に係る架橋重合体を含む吸水性樹脂粒子の製造方法は、架橋重合体を乾燥する乾燥工程を含む。

[0015] [重合]

本実施形態に係る製造方法において、架橋重合体は、例えば単量体を重合して得ることができる。単量体の重合は、例えば単量体を含む単量体水溶液を用いて行うことができる。

[0016] 本実施形態に係る製造方法は、重合して得られる架橋重合体が含水ゲル状であり、乾燥する必要がある重合方法、例えば水溶液重合法を用いる場合に適している。以下、水溶液重合法を用いた場合について説明する。

[0017] 単量体は、エチレン性不飽和単量体を含んでよく、水溶性エチレン性不飽和単量体を含んでよい。エチレン性不飽和単量体としては、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸、及び、その塩などのカルボン酸系単量体；(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、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート等の非イオン性単量体；N,N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド等のアミノ基含有不飽和単量体、及び、その第4級化物；ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、及び、それらの塩等のスルホン酸

系単量体などが挙げられる。エチレン性不飽和単量体は、(メタ)アクリル酸及びその塩からなる群より選ばれる少なくとも一種の(メタ)アクリル酸化合物を含むことができる。エチレン性不飽和単量体は、(メタ)アクリル酸、及び、(メタ)アクリル酸の塩の双方を含んでよい。不飽和カルボン酸((メタ)アクリル酸等)の塩としては、アルカリ金属塩(ナトリウム塩、カリウム塩等)、アンモニウム塩などが挙げられる。

[0018] 酸基を有するエチレン性不飽和単量体(例えば(メタ)アクリル酸)は、酸基が予めアルカリ性中和剤により中和されていてよい。アルカリ性中和剤としては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属塩;アンモニアなどが挙げられる。アルカリ性中和剤は、中和操作を簡便化するために水溶液の状態にして用いてもよい。酸基の中和は、原料であるエチレン性不飽和単量体の重合前に行ってもよく、重合中又は重合後に行ってもよい。

[0019] アルカリ性中和剤によるエチレン性不飽和単量体の中和度は、浸透圧を高めることで、良好な吸水性能が得られやすい観点、安全性を高める観点、及び、余剰のアルカリ性中和剤の存在に起因する不具合を抑制する観点から、10~100モル%、30~90モル%、40~85モル%、又は、50~80モル%が好ましい。「中和度」は、エチレン性不飽和単量体が有する全ての酸基に対する中和度とする。

[0020] 単量体(例えば(メタ)アクリル酸化合物)の含有量は、単量体水溶液の全質量を基準として、10質量%以上、15質量%以上、20質量%以上、25質量%以上、30質量%以上、又は35質量%以上であってよい。単量体の含有量は、60質量%以下、55質量%以下、50質量%以下、50質量%未満、45質量%以下、45質量%未満、又は40質量%以下であってよい。後述の乾燥工程前含水率を適切な範囲に調整しやすくする観点から、単量体水溶液における単量体含有量は、40質量%以下であることが好ましい。

[0021] 重合反応において、自己架橋等の副反応を抑制する観点、後述の粗砕工程

において含水ゲルを粗砕しやすい硬さに調整する観点、及び、後述の乾燥工程において含水ゲル中の固形性分の劣化を抑制する観点から、単量体水溶液の水分率は、60質量%以上であることが好ましい。単量体水溶液の水分率は以下の式により求めることができる。

$$\text{単量体水溶液の水分率 (\%)} = 100 - \text{単量体水溶液の固形分率 (\%)}$$

単量体水溶液の固形分率は、架橋重合体を構成する固形分に転化する化合物の、単量体水溶液全量に対する割合である。単量体水溶液に含まれる単量体以外の成分（例えば架橋剤、重合開始剤）の量は、単量体の量に比べて微小であるため、単量体水溶液中の単量体含有量を、実質的な固形分量としてもよい。単量体水溶液の水分率は、例えば70質量%以下、又は65質量%以下であってもよい。

[0022] (メタ) アクリル酸化合物の含有量は、単量体水溶液に含有される単量体の合計量、及び／又は、単量体水溶液に含有されるエチレン性不飽和単量体の合計量を基準として、50モル%以上、70モル%以上、90モル%以上、95モル%以上、97モル%以上、又は、99モル%以上であってよい。単量体水溶液に含有される単量体は、実質的に(メタ)アクリル酸化合物からなる態様、すなわち単量体水溶液に含有される単量体の100モル%が(メタ)アクリル酸化合物である態様であってもよい。

[0023] 単量体水溶液は、重合開始剤を含有してよい。単量体水溶液に含まれる単量体の重合は、単量体水溶液に重合開始剤を添加し、必要により加熱、照射等を行うことで開始してよい。重合開始剤としては、光重合開始剤、ラジカル重合開始剤等が挙げられ、水溶性ラジカル重合開始剤が好ましい。重合開始剤は、吸水性能を高めやすい観点から、アゾ系化合物及び過酸化物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0024] アゾ系化合物としては、2, 2'-アゾビス [2-(N-フェニルアミノ)プロパン] 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス {2-[N-(4-クロロフェニル)アミノ]プロパン} 二塩酸塩、2, 2'-アゾビス {2-[N-(4-ヒドロキシフェニル)アミノ]プロパン} 二塩酸塩、2, 2'-ア

ゾビス [2 - (N - ベンジルアミジノ) プロパン] 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス [2 - (N - アリルアミジノ) プロパン] 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス {2 - [N - (2 - ヒドロキシエチル) アミジノ] プロパン} 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス [2 - (5 - メチル - 2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス [2 - (4, 5, 6, 7 - テトラヒドロ - 1 H - 1, 3 - ジアゼピン - 2 - イル) プロパン] 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス [2 - (5 - ヒドロキシ - 3, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン - 2 - イル) プロパン] 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス {2 - [1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - イミダゾリン - 2 - イル] プロパン} 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス [2 - (2 - イミダゾリン - 2 - イル) プロパン] 二硫酸塩二水和物、2, 2' - アゾビス [N - (2 - カルボキシエチル) - 2 - メチルプロピオンアミジン] 四水和物、2, 2' - アゾビス [2 - メチル - N - (2 - ヒドロキシエチル) プロピオンアミド] 等が挙げられる。アゾ系化合物は、良好な吸水性能が得られやすい観点から、2, 2' - アゾビス (2 - メチルプロピオンアミド) 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス (2 - アミジノプロパン) 二塩酸塩、2, 2' - アゾビス {2 - [1 - (2 - ヒドロキシエチル) - 2 - イミダゾリン - 2 - イル] プロパン} 二塩酸塩、及び、2, 2' - アゾビス [N - (2 - カルボキシエチル) - 2 - メチルプロピオンアミジン] 四水和物からなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0025] 過酸化物としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類；メチルエチルケトンパーオキシド、メチルイソブチルケトンパーオキシド、ジ - t - ブチルパーオキシド、t - ブチルクミルパーオキシド、t - ブチルパーオキシアセテート、t - ブチルパーオキシイソブチレート、t - ブチルパーオキシピバレート等の有機過酸化物類などが挙げられる。過酸化物は、良好な吸水性能が得られやすい観点、及び、吸水性能樹

脂粒子に含まれる未反応単量体を低減しやすい観点から、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、及び、過硫酸ナトリウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0026] 重合開始剤の含有量は、吸水性能を高めやすい観点、及び、吸水性樹脂粒子に含まれる未反応の単量体量を低減しやすい観点から、エチレン性不飽和単量体（例えば（メタ）アクリル酸化合物）1モルに対して、0.001ミリモル以上、0.005ミリモル以上、0.01ミリモル以上、0.05ミリモル以上、0.1ミリモル以上、又は0.15ミリモル以上が好ましい。重合開始剤の含有量は、吸水性能を高めやすい観点、及び、急激な重合反応を回避しやすい観点から、5ミリモル以下、4ミリモル以下、2ミリモル以下、1ミリモル以下、0.9ミリモル以下、0.7ミリモル以下、0.5ミリモル以下、0.4ミリモル以下、又は0.3ミリモル以下が好ましい。これらの観点から、重合開始剤の含有量は、0.001～5ミリモルが好ましい。

[0027] 単量体水溶液は、還元剤を含有してよい。還元剤としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第1鉄、L-アスコルビン酸等が挙げられる。重合開始剤と還元剤とを併用してもよい。

[0028] 単量体水溶液は、酸化剤を含有してよい。酸化剤としては、過酸化水素、過ホウ酸ナトリウム、過リン酸及びその塩、過マンガン酸カリウム等が挙げられる。

[0029] 単量体水溶液は、内部架橋剤を含有してよい。内部架橋剤を用いることにより、得られる架橋重合体が、その内部架橋構造として、重合反応による自己架橋構造に加え、内部架橋剤による架橋構造を有することができる。

[0030] 内部架橋剤としては、反応性官能基（例えば重合性不飽和基）を2個以上有する化合物等が挙げられる。内部架橋剤としては、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、トリメチロールプロパン、グリセリンポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、（ポリ）グリセリン等のポリオール、ジ又はトリ（メタ）アクリル酸エステル

類；上記ポリオールと不飽和酸（マレイン酸、フマル酸等）とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンポリグリシジルエーテル、グリシジル（メタ）アクリレート等のグリシジル基含有化合物；N，N′-メチレンビス（メタ）アクリルアミド等のビスアクリルアミド類；ポリエポキシドと（メタ）アクリル酸とを反応させて得られるジ又はトリ（メタ）アクリル酸エステル類；ポリイソシアネート（トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等）と（メタ）アクリル酸ヒドロキシエチルとを反応させて得られるジ（メタ）アクリル酸カルバミルエステル類；アリル化澱粉；アリル化セルロース；ジアリルフタレート；N，N′，N″-トリアリルイソシアヌレート；ジビニルベンゼン；ペンタエリスリトール；エチレンジアミン；ポリエチレンイミンなどが挙げられる。内部架橋剤は、吸水性能を高めやすい観点、及び、反応性に優れる観点から、（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジアクリレート、（ポリ）プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパンリアクリレート、グリセロールリアクリレート、及びトリメチロールプロパンジアクリレートからなる群より選ばれる少なくとも一種を含むことが好ましい。

[0031] 内部架橋剤の含有量は、良好な吸水性能が得られやすい観点から、エチレン性不飽和単量体（例えば（メタ）アクリル酸化合物）1モルに対して、0.001ミリモル以上、0.005ミリモル以上、0.01ミリモル以上、0.05ミリモル以上、0.07ミリモル以上、0.09ミリモル以上、0.1ミリモル以上、0.11ミリモル以上、又は0.13ミリモル以上が好ましい。内部架橋剤の含有量は、良好な吸水性能が得られやすい観点から、5ミリモル以下、4.5ミリモル以下、4ミリモル以下、3.5ミリモル以

下、3ミリモル以下、2.5ミリモル以下、2ミリモル以下、1.5ミリモル以下、1ミリモル以下、0.9ミリモル以下、0.8ミリモル以下、0.7ミリモル以下、0.5ミリモル以下、0.4ミリモル以下、又は0.3ミリモル以下が好ましい。これらの観点から、内部架橋剤の含有量は、0.001～5ミリモルが好ましい。

[0032] 単量体水溶液は、必要に応じて、上述の各成分とは異なる成分として、連鎖移動剤、増粘剤、無機フィラー等の添加剤を含有してよい。連鎖移動剤としては、チオール類、チオール酸類、第2級アルコール類、次亜リン酸、亜リン酸、アクロレイン等が挙げられる。増粘剤としては、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、メチルセルロース、ポリエチレングリコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸中和物、ポリアクリルアミド等が挙げられる。無機フィラーとしては、金属酸化物、セラミック、粘度鉱物等が挙げられる。

[0033] 水溶液重合の重合方式としては、単量体水溶液を攪拌しない状態（例えば、静置状態）で重合する静置重合方式；反応装置内で単量体水溶液を攪拌しながら重合する攪拌重合方式等が挙げられる。静置重合方式では、重合完了時、反応容器中に存在した単量体水溶液と略同じ体積を占める単一のブロック状のゲルが得られる。

[0034] 重合の形態は、回分、半連続、連続等であってよい。例えば、静置重合方式を連続重合にて行う場合、連続重合装置に単量体水溶液を連続的に供給しながら重合反応を行い、連続的にゲルを得ることができる。

[0035] 重合温度は、使用する重合開始剤によって異なるが、重合を迅速に進行させ、重合時間を短くすることにより生産性を高めるとともに、重合熱を除去して円滑に反応を行いやすい観点から、0～130℃又は10～110℃が好ましい。重合時間は、使用する重合開始剤の種類及び量、反応温度等に応じて適宜設定されるが、1～200分又は5～100分が好ましい。

[0036] 重合により含水ゲル（含水ゲル状の架橋重合体）が得られた後、すぐに後述の乾燥工程に供してもよく、又はある程度の時間（例えば10分～1時間

)をおいてから乾燥工程に供してもよい。含水ゲルは、乾燥工程に供されるまでの間、25℃以上乾燥温度未満（例えば75℃以下）の環境下に置いてもよい。

[0037] [粗砕]

架橋重合体は、乾燥工程の前に予め粗砕されることが好ましい。すなわち、本実施形態に係る製造方法は、架橋重合体の乾燥工程の前に、架橋重合体を粗砕する工程を含むことが好ましい。乾燥工程前に架橋重合体を粗砕することで、乾燥をより効率的に行うことができる。粗砕工程では、例えば、重合により得られた塊状の含水ゲルを粗砕することができる。

[0038] 粗砕には、例えば、ニーダー（加圧式ニーダー、双腕型ニーダー等）、ミートチョッパー、カッターミル、ファーマミル等の粗砕機を用いることができる。粗砕工程では、塊状の含水ゲルを予め例えば5cm角程度に裁断しておき、裁断された含水ゲルを粗砕に供してもよい。重合工程が、ニーダー等の装置によって攪拌重合により行われる場合は、重合工程及び粗砕工程が実質的に同時に行われてもよい。

[0039] 粗砕後の架橋重合体（粗砕ゲル、粗砕重合体）は、粒子状であってよく、粒子が連なったような細長い形状であってよい。粗砕ゲルの最小辺のサイズは、例えば、0.1～15mm程度であってよく、1.0～10mm程度であることが好ましい。粗砕ゲルの最大辺のサイズは、0.1～200mm程度であってよく、1.0～150mm程度であることが好ましい。

[0040] [乾燥工程]

本実施形態に係る製造方法では、乾燥工程は、下記式で示される架橋重合体の含水率変化率が91.0%以上になるように行われる。架橋重合体の乾燥工程前含水率は70質量%以下とする。

含水率変化率(%) = [(乾燥工程前含水率 - 乾燥工程後含水率) / 乾燥工程前含水率] × 100

[0041] 本明細書において含水率とは、湿潤基準の水分割合、すなわち水分を含む架橋重合体全量に対する水分量の割合（質量%）である。

- [0042] 本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法によれば、乾燥工程後の架橋重合体（乾燥重合体）の、乾燥装置の金属面等からの剥離性を向上させることができ、例えば外部から架橋重合体に力を与えなくても、自然落下により金属面から架橋重合体を剥離することができる。このような効果が得られる原因は明らかではないが、十分に乾燥させることによって乾燥工程後の架橋重合体の粘着性を低減するとともに、乾燥工程前の含水率も一定以下であることによって、架橋重合体を構成する単量体等の溶出分等に由来する粘性も低減することができるかと推察される。ただし、原因はこれらの内容に限定されない。
- [0043] 本明細書において乾燥とは、架橋重合体を80℃以上の環境に置くことによって、架橋重合体に含まれる水分の少なくとも一部を除去することをいう。
- [0044] 架橋重合体の乾燥は、架橋重合体を金属面上に載せて行われることが好ましい。金属面は、例えば金網、穴を有する金属板等であってよい。フッ素樹脂加工等の樹脂加工がなされた金属は、加工されていない元の金属よりも伝熱率が劣る傾向があるため、効率的な乾燥を行うために、乾燥装置の金属面は樹脂加工されていないことが好ましい。本実施形態に係る製造方法によれば、樹脂加工がなされていない金属を乾燥装置の金属面の少なくとも一部に用いても、乾燥装置からの架橋重合体の剥離性に優れる。
- [0045] 乾燥工程における乾燥温度は、80℃以上であり、90℃以上、100℃以上、120℃以上、140℃以上、160℃以上、170℃以上、175℃以上又は180℃以上であってよい。乾燥温度は、水の沸点以上の温度であってよい。乾燥温度は、200℃以下又は190℃以下であってよい。なお、本明細書において乾燥温度は、乾燥装置の設定温度、又は乾燥工程における含水ゲルの暴露雰囲気温度であってもよい。乾燥工程は、常圧で行ってもよく、減圧して行ってもよい。乾燥工程の間に一時的に環境温度が所定の乾燥温度未満又は80℃未満となることがあってもよい。
- [0046] 本明細書において乾燥工程前含水率とは、架橋重合体を乾燥工程に供する

直前における含水率である。乾燥工程に供する直前とは、例えば乾燥が乾燥装置を用いて行われる場合は、乾燥装置内の所定箇所に架橋重合体を設置する直前である。製造方法が架橋重合体の粗砕工程を含む場合、粗砕直後の架橋重合体の含水率を、乾燥工程前含水率としてもよい。

[0047] 乾燥工程前含水率は、55%以上であることが好ましい。乾燥工程前含水率が55%以上であることによって、乾燥工程前後の含水率変化率を好ましい範囲内に調整しやすくなるとともに、含水ゲルの乾燥工程中の劣化を抑えることができる。乾燥工程前含水率は、68質量%以下、66質量%以下、64質量%以下、62質量%以下、又は60質量%以下であってもよい。

[0048] 乾燥工程前含水率は、例えば、架橋重合体の重合に用いる単量体水溶液の水分率を調整することにより調整することができる。単量体水溶液の水分率は、重合して得られる塊状の含水ゲルの含水率、及び粗砕後の架橋重合体の含水率に影響するからである。また、重合工程を窒素気流下で実施すること、重合工程中の反応熱でゲルが高温となり発生する蒸気を留去させること、及び／又は、重合して得られた塊状の含水ゲルを窒素気流下で粗砕工程に供することにより、乾燥工程前含水率を低減させてもよい。また、塊状の含水ゲル又は粗砕後の架橋重合体に、必要に応じて水分を添加することにより乾燥工程前含水率を増加させてもよい。

[0049] 架橋重合体を乾燥するための乾燥装置は、予め80℃以上、好ましくは所定の乾燥温度に設定しておき、架橋重合体を乾燥装置内に設置すると同時に乾燥を開始することが好ましい。

[0050] 乾燥工程の時間は、乾燥温度等の条件に応じて、乾燥後の含水率が適切な範囲となるよう設定すればよい。乾燥工程の時間は累計で、例えば15分以上、20分以上、25分以上、又は30分以上であってよく、120分以下、90分以下、又は60分以下であってよい。

[0051] 架橋重合体の乾燥は、例えば熱風乾燥機、減圧乾燥機、通気ベルト式乾燥機、通気バンド型乾燥機、回転型通気乾燥機、攪拌乾燥機、流動層乾燥機、振動流動乾燥機、減圧乾燥機等の乾燥装置を用いて行うことができる。

[0052] 本明細書において乾燥工程後含水率とは、架橋重合体の乾燥工程を終了した直後における含水率である。乾燥工程を終了した直後とは、例えば乾燥装置を用いて乾燥を行う場合には、架橋重合体を乾燥装置から取り出した直後である。例えば複数の乾燥装置を用いる場合は、最後に用いられる乾燥装置から取り出した直後である。乾燥工程後に架橋重合体の粉碎を行う場合は、例えば、粉碎直前の架橋重合体の含水率を乾燥工程後含水率としてもよい。ただし乾燥工程後であって粉碎工程前に、架橋重合体に添加剤水溶液を加えるなどにより架橋重合体に水分を加える場合は、水分を加える前の架橋重合体の含水率を、乾燥工程後含水率とする。

[0053] 乾燥工程後含水率は、乾燥工程後の架橋重合体の粉碎をより効率的に行う観点、及び得られる吸水性樹脂粒子の性能のバランスを向上させる観点から、10質量%以下であることが好ましい。乾燥工程後含水率は、8質量%以下、又は6質量%以下であってもよく、0.5質量%以上、1質量%以上、1.5質量%以上又は2質量%以上であってもよい。乾燥工程後含水率は、例えば、乾燥温度を高める、乾燥時間を延ばすこと等により、低減することができる。

[0054] 乾燥工程前後の含水率変化率は、91.0%以上である。含水率変化率は、100%未満であることが好ましい。乾燥工程前後の含水率変化率が100%である場合とは、乾燥工程後に完全に水分が除去され、乾燥工程後の含水率が0質量%である場合である。乾燥工程後の含水率変化率は、99.0%以下、98.0%以下、97.0%以下、96.0%以下、又は95.0%以下であってもよい。

[0055] 乾燥工程前後の含水率変化率を91.0%以上に調整するために、例えば、単量体水溶液の水分率、単量体水溶液の固形分量、乾燥温度、乾燥時間等を調整することができる。

[0056] [剥離]

乾燥工程後、乾燥された架橋重合体を乾燥装置から取り出すことができる。乾燥工程の間に架橋重合体が金属面に載置されている場合、架橋重合体は

該金属面から剥離される。本実施形態に係る製造方法によれば、外部から力を加えなくても、例えば自然落下により架橋重合体を乾燥装置の金属面から剥離することができる。

[0057] [粉碎]

粗砕及び乾燥工程後の架橋重合体（粗砕乾燥重合体）は、更に粉碎されることが好ましい。すなわち本実施形態に係る製造方法は、乾燥工程後に架橋重合体の粉碎工程を含むことが好ましい。粉碎によって、更に小さい粒子径を有する粒子状の架橋重合体（重合体粒子）を得ることができる。

[0058] 粉碎には、例えば、ローラーミル（ロールミル）、スタンプミル、ジェットミル、高速回転粉碎機（ハンマーミル、ピンミル、ロータビータミル等）、容器駆動型ミル（回転ミル、振動ミル、遊星ミル等）等の粉碎機を使用することができる。好ましくは、高速回転粉碎機が使用される。粉碎機は、出口側に多孔板やスクリーン、グリッド等の、粉碎粒子の最大粒子径を制御する開口部を有していてもよい。開口部の形状は多角形、円形等であってよく、開口部の最大径は0.1～5 mm、0.3～3.0 mm、又は0.5～1.5 mmであってよい。

[0059] [分級、粒度調整]

粉碎して得られた粒子状の架橋重合体を更に分級してもよい。本実施形態に係る製造方法は、粉碎後の架橋重合体を分級する工程を含んでもよい。分級とは、ある粒子群を、粒径に応じて、2つ又はそれ以上の数の、粒度分布の異なる粒子群に分ける操作のことをいう。また、分級後の粒子を再度粉碎して、粉碎工程と分級工程とを繰り返すなど、複数の分級工程を行ってもよく、後述する表面架橋工程後に分級工程を行ってもよい。粒子の分級は、例えば、スクリーン分級、風力分級等の方法によって行うことができる。粒子は、必要に応じて造粒が行われてもよい。分級により得られた各粒度の架橋重合体を、必要に応じて再度混合することによって、所望の粒度分布を有するように粒度調整を行ってもよい。

[0060] [表面架橋]

本実施形態に係る吸水性樹脂粒子の製造方法は、重合体粒子の表面架橋を行う工程を含んでもよい。表面架橋は、例えば、表面架橋を行うための架橋剤（表面架橋剤）を重合体粒子に対して添加して反応させることにより行うことができる。

[0061] 表面架橋剤は、例えば、エチレン性不飽和単量体由来の官能基との反応性を有する官能基（反応性官能基）を2個以上含有するものであってよい。表面架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン、グリセリン、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、ポリグリセリン等のポリオール類；（ポリ）エチレングリコールジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリンジグリシジルエーテル、（ポリ）グリセリントリグリシジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、（ポリ）グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物；エピクロルヒドリン、エピブロムヒドリン、 α -メチルエピクロルヒドリン等のハロエポキシ化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート等のイソシアネート化合物等の反応性官能基を2個以上有する化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-3-オキセタンメタノール、3-メチル-3-オキセタンエタノール、3-エチル-3-オキセタンエタノール、3-ブチル-3-オキセタンエタノール等のオキセタン化合物；1,2-エチレンビスオキサゾリン等のオキサゾリン化合物；エチレンカーボネート等のカーボネート化合物；ビス[N,N-ジ(β -ヒドロキシエチル)]アジプアミド等のヒドロキシアルキルアミド化合物等が挙げられる。

[0062] [吸水性樹脂粒子]

本実施形態に係る製造方法により得られる吸水性樹脂粒子は、上述の粒子状の架橋重合体（重合体粒子）を含む。吸水性樹脂粒子は、重合体粒子のみからなるものであってもよく、例えば、ゲル安定剤、金属キレート剤（エチレンジアミン4酢酸及びその塩、ジエレントリアミン5酢酸及びその塩、

例えばジエチレントリアミン5酢酸5ナトリウム等)、流動性向上剤(滑剤)等の追加成分を更に含んでもよい。追加成分は、重合体粒子の内部、表面上又はこれらの両方に配置され得る。

[0063] 吸水性樹脂粒子は、重合体粒子の表面上に配置された複数の無機粒子を含んでいてもよい。本実施形態に係る製造方法は、重合体粒子の表面に無機粒子を付着させる工程を更に含んでもよい。

[0064] 本実施形態に係る製造方法により得られる吸水性樹脂粒子の形状は、例えば、破碎状、又は破碎状粒子が凝集して形成された形状であってよい。吸水性樹脂粒子の中位粒子径は、130~800 μ m、200~850 μ m、250~700 μ m、300~600 μ m又は300~450 μ mであってよい。

[0065] 本実施形態に係る製造方法により得られる吸水性樹脂粒子は、吸水性に優れ、例えば、紙おむつ、生理用品等の衛生材料、保水剤、土壌改良剤等の農園芸材料、止水剤、結露防止剤等の工業資材などの分野において用いることができる。

実施例

[0066] 以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

[0067] <製造例1>

[単量体水溶液の調製]

2Lのセパラブルフラスコに339.39g(4.71モル)のアクリル酸を入れた。セパラブルフラスコ内のアクリル酸に、攪拌しながらイオン交換水292.30gを加えた。次いで、約3℃の氷水浴下で297.45gの48質量%水酸化ナトリウム水溶液を滴下することにより、単量体濃度45.0質量%のアクリル酸の部分中和液(中和率75.8モル%)を調製した。

[0068] [粗碎ゲルの作製]

(重合工程)

上記アクリル酸部分中和液 889.28 g、イオン交換水 143.40 g、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 ($n \div 9$) 0.412 g (日油株式会社、ブレンマー ADE-400A)、及び濃度 2 質量%の過硫酸カリウム水溶液 16.14 g を、フッ素樹脂コーティングされた 18-8 ステンレスバット (外寸: 297 mm × 232 mm × 高さ 50 mm) 内に入れ、2 個の攪拌子 (直径 8 mm、長さ 45 mm) で攪拌することにより、ステンレスバット内に均一な混合物を形成させた。その後、ステンレスバットの上部をポリエチレンフィルムでカバーした。ステンレスバット内の混合物の温度を 25°C に調整後、内径 3 mm のフッ素樹脂製の窒素導入管 (流量 200 ml / 分) を差し込み、バット内の混合物を窒素置換することにより、溶存酸素量を 0.1 ppm 以下に調整した。次いで、混合物を 300 rpm で攪拌しながら、注射器 (テルモ株式会社製 10 mL 容ディスポンジ、テルモ株式会社製注射針) を用いて 0.5 質量%の L-アスコルビン酸水溶液 3.39 g を滴下した。

[0069] L-アスコルビン酸水溶液を滴下後、1 分後に重合反応が開始した。重合反応の進行に伴って反応液の粘度が増加していった後、反応液がゲル化した。L-アスコルビン酸水溶液を滴下終了後 12 分の時点で、設置した温度計は 88.3°C を示し、その後温度が低下し始めた。

[0070] 反応液のゲル化によって形成された含水ゲル (含水ゲル状の架橋重合体) が入ったステンレスバットを 75°C の水浴に浸し、その状態で含水ゲルを 20 分間加温して重合反応を充分完了させた。

[0071] (粗砕工程)

重合工程後の含水ゲルの全量を容器から取り出し、長辺を 5 cm 間隔に切れ目を入れて裁断した。裁断した含水ゲルを喜連ローヤル株式会社製のミートチョッパー 12VR-750SDX に順次投入して粗砕 (細分化) し、粗砕ゲルを得た。ミートチョッパーの出口に位置するプレートの穴の径は 6.4 mm であった。この時の粗砕ゲルの含水率 (乾燥工程前含水率 A) は 58.2% であった。

[0072] <製造例 2>

製造例 1 と同様の重合工程を行った。L-アスコルビン酸水溶液を滴下後、1 分後に重合反応が開始した。重合反応の進行に伴って反応液の粘度が増加していった後、反応液がゲル化した。L-アスコルビン酸水溶液を滴下終了後 1 2 分の時点で、設置した温度計は 85.9℃を示し、その後温度が低下し始めた。

[0073] その後、工程中にポリエチレンフィルムでシールされたステンレスバット内に内径 3 mm のフッ素樹脂製の窒素導入管 (500 ml / 分) を用いて窒素を通気したこと以外は、製造例 1 と同様に重合工程及び粗砕工程を実施した。粗砕工程後に得られた粗砕ゲルの含水率 (乾燥工程前含水率 A) は 57.9%であった。

[0074] <製造例 3>

製造例 1 と同様の重合工程を行った。L-アスコルビン酸水溶液を滴下後、1 分後に重合反応が開始した。重合反応の進行に伴って反応液の粘度が増加していった後、反応液がゲル化した。L-アスコルビン酸水溶液を滴下終了後 1 5 分の時点で、設置した温度計は 80.9℃を示し、その後温度が低下し始めた。

[0075] その後、工程中にステンレスバットの上部にシールされたポリエチレンフィルムを外したこと以外は製造例 1 と同様に、重合工程及び粗砕工程を実施した。粗砕工程後に得られた粗砕ゲルの含水率 (乾燥工程前含水率 A) は 57.2%であった。

[0076] <製造例 4>

製造例 1 と同様の重合工程を行った。L-アスコルビン酸水溶液を滴下後、1 分後に重合反応が開始した。重合反応の進行に伴って反応液の粘度が増加していった後、反応液がゲル化した。L-アスコルビン酸水溶液を滴下終了後 1 4 分の時点で、設置した温度計は 81.9℃を示し、その後温度が低下し始めた。

[0077] 粗砕工程後、攪拌翼としてピーターと呼ばれる攪拌翼を備えたミキサー (

ケンミックスアイコーシェフPRO、型式：KPL9000S、株式会社愛工舎製作所）に、粗砕ゲル160gを投入し、速度ダイヤルを1の目盛りで攪拌しているところへイオン交換水75gを添加して5分間混合したこと以外は製造例1と同様に、重合工程及び粗砕工程を実施した。イオン交換水混合後の粗砕ゲルの含水率（乾燥工程前含水率A）は72.2%であった。

[0078] <実施例1>

（乾燥工程）

目開き1.7mmのJIS篩（直径20cm）の中央から15cmφの範囲内に、製造例1で得られた粗砕ゲル60gを均一になるように置いた。その後、粗砕ゲル上に、直径15cmの金属シャーレ（167g）を置き、更にシャーレ上に250gの重りを置き、粗砕ゲル上の全面へ均一な荷重をかけることにより、粗砕ゲルをJIS篩へ10秒間押し付けた。その後、金属シャーレ及び重りを外し、予め180℃に設定した熱風乾燥機（ADVANTEC社製、FV-320）内に、上記の粗砕ゲルを載せたJIS篩を入れ、28分間乾燥工程を行うことにより、粗砕乾燥重合体を得た。乾燥工程後に乾燥機から粗砕乾燥重合体を載せたJIS篩を取り出した後、速やかに後述の剥離率試験を実施した。

[0079] 表1に示す製造例番号により得られた粗砕ゲルを用い、乾燥時間及び乾燥温度を表1に示すとおりに変更したこと以外は実施例1と同様にして、実施例2～5及び比較例1～10の製造方法を行った。

[0080] [含水率測定]

測定試料の乾燥工程前含水率A及び乾燥工程後含水率Bを以下の方法で測定した。なお、乾燥工程前含水率Aの測定には、粗砕工程で得られた粗砕ゲル（製造例4ではイオン交換水混合後の粗砕ゲル）20.0gをサンプリングしたものを測定試料として用いた。また、乾燥工程後含水率Bの測定には、乾燥工程（180℃、所定時間）の直後に得られた粗砕乾燥重合体20.0gをサンプリングしたものを測定試料として用いた。

[0081] 予め恒量（W1（g））としたフッ素樹脂コーティングされたステンレス

バット（外寸：185mm×140mm×高さ30mm）に上記測定試料をとり、ステンレスバット及び測定試料の合計質量W2（g）を精秤した。精秤された測定試料を、上述のステンレスバットに載せたまま内温を200℃に設定した熱風乾燥機（ADVANTEC社製、型式：FV-320）で2時間乾燥させた。乾燥後の測定試料をデシケーター中で放冷した後、ステンレスバット及び測定試料の合計質量W3（g）を精秤した。以下の式から、測定試料の含水率を算出した。

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

[0082] 乾燥工程前含水率A及び乾燥工程後含水率Bを用いて、以下の式により乾燥工程前後の含水率変化量（質量％）を算出した。

$$\text{乾燥工程前後の含水率変化量（質量％）} = \text{乾燥工程前含水率A} - \text{乾燥工程後含水率B}$$

[0083] さらに、乾燥工程前後の含水率変化量から、以下の式により乾燥工程前後の含水率変化率（％）を算出した。

$$\text{乾燥工程前後の含水率変化率（％）} = (\text{乾燥工程前後の含水率変化量} / \text{乾燥工程前含水率A}) \times 100$$

[0084] [剥離率試験]

乾燥工程後、粗砕乾燥重合体が載ったJIS篩を、JIS篩の網面が地面に対して平行であるように保ちながら振動を与えないように、熱風乾燥機内から取り出した。取り出し終わってから5秒以内（その間、JIS篩へ振動を与えないように、かつJIS篩の網面が地面に対して平行であるように保ちながら）に、JIS篩を3秒かけて180°上下反対に返し、その時にJIS篩から落下した粗砕乾燥重合体をバット内に回収した。落下した粗砕乾燥重合体の重量W4（g）、及びJIS篩上に付着したまま残った粗砕乾燥重合体の重量W5（g）を測定した。剥離率は以下の式により算出した。結果を表1に示す。

$$\text{剥離率（質量％）} = [W4 / (W4 + W5)] \times 100$$

[0085] [表1]

	乾燥時間 [min]	含水率 [%]		乾燥前後の 含水率変化量 (A-B)	乾燥前後の 含水率変化率 [(A-B)/A]*100	粗砕乾燥重合体の重量 [g]		剥離率 [%]
		乾燥前A	乾燥後B			落下	乾燥後全量	
比較例1	15	58.2	19.5	38.7	66.5	0.0	29.8	0
比較例2	20		10.9	47.3	81.3	0.0	27.8	0
比較例3	25		6.4	51.8	89.0	0.0	27.3	0
実施例1	28	57.9	5.2	53.0	91.1	26.7	26.7	100
実施例2	30		5.1	53.1	91.2	26.5	26.5	100
実施例3	60		2.9	55.3	95.0	25.9	25.9	100
比較例4	15	72.2	18.6	39.3	67.9	0.0	29.0	0
比較例5	30		5.3	52.6	90.8	0.0	26.9	0
実施例4	60		2.6	55.3	95.4	0.0	25.8	100
比較例6	15	57.2	19.2	38.0	66.4	0.0	29.8	0
比較例7	30		5.2	52.0	90.9	0.0	26.9	0
実施例5	60		2.4	54.8	95.8	25.8	25.8	100
比較例8	35	72.2	6.6	65.6	90.9	0.0	15.5	0
比較例9	40		5.6	66.6	92.2	0.0	15.4	0
比較例10	45		4.0	68.2	94.5	0.0	15.1	0

[0086] 実施例の製造方法では、乾燥工程後の粗砕乾燥重合体の全量がJIS篩から自然落下により剥離した。一方、乾燥工程後含水率が十分に低い乾燥工程前後の含水率変化率が91.0%未満である比較例7では、剥離性が悪かった。また、乾燥工程前含水率が70質量%を超える比較例9、10では、乾燥工程前後の含水率変化率が91.0%を超えていても剥離性が悪かった。

請求の範囲

- [請求項1] 架橋重合体を含む吸水性樹脂粒子の製造方法であって、
架橋重合体を乾燥する乾燥工程を含み、
前記架橋重合体の乾燥工程前含水率が70質量%以下であり、
前記乾燥工程が、下記式で示される前記架橋重合体の含水率変化率が91.0%以上になるように行われる、方法。
$$\text{含水率変化率 (\%)} = [(\text{乾燥工程前含水率} - \text{乾燥工程後含水率}) / \text{乾燥工程前含水率}] \times 100$$
- [請求項2] 前記乾燥工程が、前記含水率変化率が91.0%以上100%未満となるように行われる、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記乾燥工程が、前記乾燥工程後含水率が10質量%以下となるように行われる、請求項1又は2に記載の方法。
- [請求項4] 前記乾燥工程前に、前記架橋重合体を粗砕することを更に含む、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項5] 前記乾燥工程後に、前記架橋重合体を粉碎することを更に含む、請求項1～4のいずれか一項に記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2021/026670

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER <i>C08J 3/12</i> (2006.01)i; <i>B01J 20/26</i> (2006.01)i FI: C08J3/12 A CEY; B01J20/26 D 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		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2019/221154 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 21 November 2019 (2019-11-21) paragraphs [0079], [0095], [0211]-[0217]	1-5
X	WO 2018/174175 A1 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) 27 September 2018 (2018-09-27) paragraphs [0036], [0043], examples (paragraphs [0064], [0065])	1-5
X	WO 2017/221911 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 28 December 2017 (2017-12-28) examples	1-5
A	WO 2019/221235 A1 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) 21 November 2019 (2019-11-21) examples	1-5
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 22 September 2021		Date of mailing of the international search report 05 October 2021
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2021/026670

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO 2019/221154 A1	21 November 2019	(Family: none)	
WO 2018/174175 A1	27 September 2018	CN 110402267 A	
WO 2017/221911 A1	28 December 2017	US 2019/0201868 A1 examples EP 3473664 A1 CN 109563273 A KR 10-2019-0031483 A	
WO 2019/221235 A1	21 November 2019	US 2021/0147637 A1 examples US 2021/0115198 A1 WO 2019/221236 A1	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 3/12(2006.01)i; B01J 20/26(2006.01)i FI: C08J3/12 A CEY; B01J20/26 D		
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）） C08J3/12; B01J20/26 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2019/221154 A1 (株式会社日本触媒) 21.11.2019 (2019-11-21) [0079]、[0095]、[0211]-[0217]	1-5
X	WO 2018/174175 A1 (住友精化株式会社) 27.09.2018 (2018-09-27) [0036]、[0043]、実施例([0064]、[0065])	1-5
X	WO 2017/221911 A1 (株式会社日本触媒) 28.12.2017 (2017-12-28) 実施例	1-5
A	WO 2019/221235 A1 (株式会社日本触媒) 21.11.2019 (2019-11-21) 実施例	1-5
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵触するものではなく、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 22.09.2021	国際調査報告の発送日 05.10.2021	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 岩田 行剛 4F 2931 電話番号 03-3581-1101 内線 3430	

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2021/026670

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO 2019/221154 A1	21.11.2019	(ファミリーなし)	
WO 2018/174175 A1	27.09.2018	CN 110402267 A	
WO 2017/221911 A1	28.12.2017	US 2019/0201868 A1 Examples EP 3473664 A1 CN 109563273 A KR 10-2019-0031483 A	
WO 2019/221235 A1	21.11.2019	US 2021/0147637 A1 Examples US 2021/0115198 A1 WO 2019/221236 A1	