(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2004-10886
(P2004-10886A)
(43)公開日　平成16年1月15日(2004.1.15)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C08L 101/14	C08L 101/14		4F071
C08J 5/00	C08J 5/00	CEP	4J002
C08K 3/00	C08J 5/00	CER	
C08L 1/02	C08K 3/00		
//(C08L 101/14	C08L 1/02		

審査請求 未請求　請求項の数 6　書面　（全 9 頁）　最終頁に続く

(21)出願番号　特願2002-207594(P2002-207594)
(22)出願日　平成14年6月11日(2002.6.11)

(71)出願人　502257878
中村　浩
大阪府高槻市真上町５丁目５０―２６
(72)発明者　中村　浩
高槻市真上町５丁目５０－２６

Fターム(参考)　4F071 AA29 AA32 AA35 AA51 AF10
AH01 AH19 BA07 BB06
4J002 AA001 AB01Y BE02X BG011 BJ001
CH011 GA00 GD02 GT00

(54)【発明の名称】高吸水性樹脂ゲルの成型物とその製造法

(57)【要約】
【課題】高吸水性樹脂とポリビニルアルコールの混合ゲルは吸水能力を高めるため高吸水性樹脂の含有量を高める必要があった。
またゲルの吸水能力の経時的減少があり、原因はポリビニルアルコール含量が多くその経時強度増加が高吸水性樹脂の膨潤度を抑制するため、ポリビニルアルコールの含量を減少せしめる必要があった。従来の混合方式では高吸水性樹脂比率を増せば、瞬時に増粘し混練ができず均一なゲルが得られなかった。
【解決手段】高吸水性樹脂比率を増しても充分な混練りを可能にするため、混合組成中の樹脂分以外の溶液即ち一価もしくは多価アルコールの濃度を３０～６０％に保てば高吸水性樹脂の吸水速度を遅延せしめかつポリビニルアルコーの含量を減少せしめても接着力も保つことが出来、良好なゲルをうる事ができた。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
高吸水性樹脂と、平均重合度５００以上およびケン化度９０モル％以上のポリビニルアルコールからなるゲル体で、高吸水性樹脂とポリビニルアルコールの重量比が９５／５～８０／２０であり、かつ樹脂分含量が３５～６０重量％となる割合で、混練することを特徴とするゲル体の製造方法とそのゲル成型体
【請求項２】
樹脂分含量が４０～５５重量％である請求項１記載のゲル成型体の製造方法
【請求項３】
ゲル中の樹脂分以外の成分は１価または多価アルコールの水溶液でありその溶液濃度が３０～６０％であるゲル組成をもつゲル成型体とその製造法
【請求項４】
高吸水性樹脂とポリビニアルコールとの重量比が９５／５～８０／２０、樹脂分含量が３５～５５重量％となるように１価または多価アルコールに懸濁せしめた高吸水性樹脂にポリビニルアルコール水溶液を添加し、混練を行うことを特徴とする請求項１記載のゲル成型体の製造方法
【請求項５】
かくして得られたゲル成型体に適度（３～７０倍）に水を吸水せしめて膨潤した弾性力あるゲル成型物
【請求項６】
請求項４の混練の際無機顔料および微細繊維、パルプ粉等を混合せしめたゲル成型物
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は高吸水性樹脂とポリビニルアルコールの混合ゲル体の製造方法ならびにそのゲル体を水で膨潤せしめた弾力性あるゲル体の製造方法。
さらに詳しくは、吸湿剤、防露剤、保冷剤、土壌保水剤、緩衝材、芳香保持剤、シップ剤などに適応しうるゲル体の製造方法にかんする。
【０００２】
【従来の技術】
高吸水性樹脂とポリビニルアルコール水溶液との混合ゲルは樹脂濃度が最高３５％でそのゲル体の水吸収量は最高でも２０倍である。しかも経時変化があり半年で１０倍吸収までに低下する。
【０００３】
この混合ゲルはポリビニルアルコールのゲルに高吸水性樹脂の微粒が混在した形で、高吸水性樹脂の濃度を増せばポリビニールアルコールゲルより分離し安定したゲルが得られない。またゲル放置による吸水率の低下の原因は、経時的にポリビニールアルコールゲルのゲル化が進み吸水樹脂の膨潤性を抑制する事によるものである
【０００４】
ポリビニルアルコールゲルの経時による変化を減少せしめるため、ポリビニルアルコールの重合度を１０００以上より１０００未満に変えて吸水率の極端な低下は防ぐことが出来たが、充分ではなく、重合度を下げたことによりゲル本体の強度が低下し、実用価値を低下せしめる恐れがあることが判明した。
【０００５】
【発明が解決しようとする課題】
高吸水性樹脂のゲル中の濃度を上げて、吸水能力を増加し、ゲル強度を上げて放置による経時変化のない高吸水性樹脂とポリビニルアルコールの複合樹脂ゲル体を見出すことである。
【０００６】
【課題を解決するための手段】

本発明者は高吸水性樹脂とポリビニルアルコール樹脂の混合ゲルという考えから、高吸水性樹脂をポリビニルアルコールで固着する方法で高吸水性樹脂の濃度を上げ、ポリビニルアルコールを少なくしてゲルの経時変化をなくすることが出来ると考え、その製造方法を鋭意研究して樹脂濃度６０％吸水率６０倍で経時変化のないゲルが製造できることを見出し本発明を完成した。

【０００７】

高吸水性樹脂，平均重合度５００以上ケン化度９０モル％以上のポリビニルアルコールを主体とするゲル体で、高吸水性樹脂とポリビニルアルコールの重量比が９５／５～８０／１５であり、かつ樹脂分含量が３５～６０重量％で、残りの溶剤成分が一価若しくは多価アルコールの３０～６０％濃度水溶液であるゲル体である。

【０００８】

ゲル中の高吸水性樹脂濃度を高め、できるだけ少ないポリビニルアルコールで均一な安定なゲル体をつくるには、混合時に高吸水性樹脂によるポリビニルアルコール溶液の吸水速度を適当な範囲に調整し、混練を充分に行う必要がある。一価若しくは多価アルコールの７０％以上の溶液では高吸水性樹脂の吸水能力はなくなり、３０％以下では吸水速度が速すぎて、充分混練りすることが出来ない。またポリビニルアルコールは６０％以上の一価若しくは多価アルコール溶液中では接着力がなくなる。

【０００９】

本発明のゲル体は高吸水性樹脂の粉末ないし粒状物を一価若しくは多価アルコールにスラリー状態として８０度以上に保持しつつ、８０度以上に加熱したポリビニルアルコール水溶液を添加して６０度以上で混練りを行うことにより得られるものである。１０数分かけて充分な混練りを行はないと生成したゲル体を水で膨潤した場合高吸水性樹脂の剥離が生じる。混練り温度は常温でも可能だが良質のゲルを得るには６０℃以上が望ましい。

【００１０】

本発明に用いられる高吸水性樹脂としては、通常市販されているものであればいずれのものでも使用しうる。かかる高吸水性樹脂の具体例としては、たとえば架橋型ポリアクリル酸ナトリウムなどの架橋型ポリアクリル酸塩、ポリエチレンオキシド、ポリビニルピロリドン、スルホン化ポリエチレン、デンプン－メタアクリロニトリル共重合体のケン化物、デンプン－アクリル酸重合体、ポリアクリル酸アミド、ビニールエステル－不飽和カルボン酸誘導体共重合体またはそのケン化物、変性ポリビニルアルコール架橋体などがあげられ、これらの高吸水性樹脂は単独または２種以上を混合して用いられる。

しかしゲル体の吸水率を上げるため、樹脂濃度をできるだけ上げるためには吸水性に優れ安定性にすぐれた、たとえば架橋型ポリアクリル酸ナトリウムなどを用いるのが望ましい。

【００１１】

本発明において前記高吸水性樹脂は、粉末ないしは粒状物として用いられる。

かかる高吸水性樹脂の平均径は、３０～２０００μｍ、好ましくは５０～１００μｍであることが望ましい。該平均粒子径が前記範囲未満である場合には、混合時の取り扱い性が悪く、また前記範囲を超える場合にはゲル表面が平滑でなくなる。

【００１２】

本発明においては、前記高吸水性樹脂の粉末ないし粒状物を一価若しくは多価アルコールに投入し加温して充分攪拌してスラリー化しておくことが望ましい。スラリー化するに必要な一価若しくは多価アルコールはできるだけ少ないほうが高吸水性樹脂のゲル中濃度を高める意味で望ましいが、攪拌できる状態でポリビニルアルコール溶液との混合を充分おこない混練りすることが必要である。従来は高吸水性樹脂に一価若しくは多価アルコールを添加して湿潤状態でポリビニルアルコールを添加していてが、この方法では高樹脂分での混練りを行うことは出来ない。

【００１３】

前記一価若しくは多価アルコールの具体例としては、例えばメタノール、エタノール、などの一価アルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなどの多

価アルコールがあげられ、これらは単独でまたは２種以上混合して用いられる。
一価若しくは多価アルコールの量は高吸水性樹脂に対して４０～１００重量％、好ましくは５０～８０％が望ましい。かかる配合量が前記範囲未満である場合はスラリー化が困難で、前記範囲を超える場合には樹脂分濃度が低下する。樹脂分濃度低下を防ぐためにポリビニルアルコール溶液量を少なくすると、混合した時の溶液組成の一価若しくは多価アルコール濃度が高くなり、ポリビニルアルコールのゲル化がおこらない。
【００１４】
一価若しくは多価アルコールの作用はポリビニールアルコール水溶液と混じた時、溶液中の一価若しくは多価アルコール濃度が高いとポリビニールアルコールのゲル化が阻害され、混合時の一価若しくは多価アルコール濃度が低くなると混合時に高吸水性樹脂の溶液吸収速度が速くなりすぎて、混練りを充分行う前にゲル化が進み均一なゲル生成ができない。
かかる点よりポリビニルアルコール溶液と一価若しくは多価アルコールを混じた時の望ましい混合濃度は３０～６０％の一価若しくは多価アルコール濃度に限定される。
したがってスラリー化する一価若しくは多価アルコール量が樹脂濃度とゲル化生成に大いに影響を与えることになる。
【００１５】
高吸水性樹脂を懸濁した一価若しくは多価アルコールの８０℃スラリー液にポリビニールアルコール水溶液が加えられる。
前記ポリビニルアルコールとしては、ケン化度９０モル％以上好ましくは９９％以上であり、平均重合度が５００以上好ましくは１５００～３０００であるものが用いられる。
ケン化度が９０モル％未満である場合はゲル化しなくなる傾向があり、また平均重合度が５００未満では生成ゲルの強度が弱い
【００１６】
ポリビニルアルコールは一種のみならず、ケン化度や重合度の異なるものを２種以上併用することが望ましい。ロール機に最適なように混練り時の粘りをだすために２種混合する品種が選定される。
高吸水性のゲルを作るには高吸水性樹脂の含量を高めポリビニルアルコールの濃度を控える必要があるが、安定なゲル生成にはポリビニルアルコールの一定量は必要になる。
またポリビニルアルコール水溶液の流動性が充分ないと混和時に支障が起こるのでポリビニルアルコール濃度は通常８～２０％好ましくは１０～１５％程度とされる。ケン化度が高く重合度が非常にたかいポリビニルアルコールを用いる場合は濃度を低くしてよく、重合度が低い場合は濃度を高くする必要がある。
従って高吸水性樹脂に対するポリビニルアルコールの割合は９５／５～８０／２０の範囲に設定される。
【００１７】
なお前記ポリビニルアルコールには必要に応じて防腐剤、防黴剤、安定剤などをはじめ、染料、顔料を適宜配合しても良い。
また、前記ポリビニルアルコールは高吸水性樹脂を含む一価若しくは多価アルコールの８０℃スラリーに加えられる際にはその温度は６０℃以上、このましくは８０℃～９０℃が望ましい。
【００１８】
高吸水性樹脂を分散せしめた一価若しくは多価アルコールにポリビニルアルコールを加えて攪拌を続けると、液状からペースト状になり数分後には餅状になり、均一に混合されるように混練りを続けると粘りが生じゲル化が進行する。混練りが不十分だと不安定なゲルが出来て、ゲル表面が凸凹となったり、水で膨潤する際には高吸水性樹脂の分離がおこったりする。
混練り終了時の温度は７０℃～７５℃が望ましい。
【００１９】
前記ゲル化が進行中の含液粘性物は主として高吸水性樹脂、ポリビニルアルコール、一価

若しくは多価アルコール、と水の４成分よりなるが、高吸水性樹脂とポリビニルアルコールの合計樹脂分含量は３５～６０重量％、好ましくは４０～５５重量％となるように調製される。
使用目的により例えば生成ゲルに水を沢山吸はしめたい場合は樹脂分含量を多くし、安定した弾力性ゲルが必要の場合は生成ゲルに少量の水を吸収せしめて用いるのがよく、この場合は樹脂分を適当にして用途に適する濃度とする。
【００２０】
前記含液粘性物を冷却することによりゲル体が得られるが押し出し方法で色々な形状ができる。
含液粘性物を１軸または２軸押し出し機を用いて多孔板より押出し、冷風で急冷後巻取りによって糸状にするかまたはカッターで切断してペレット状にするか、ローラーで板状もしくはフイルム状にする方法などがあげられる。
また含液粘性物を特定のブロック状に加工する際にチタンホワイト、クレイ、タルクなどの含量と混じて成型も可能である。
放冷による場合、１日程度で殆どゲル化が進み加工や細工が可能となる。
また前記ゲル体の形状はとくに限定はなく、かかる形状としては、たとえばシート状、板状、ペレット状、糸状、ブロック状、チップ状などがあげられる。前記ゲル体を水に浸漬するか、袋の中に該ゲル体をいれ、注水することによって吸水が行われ、含水ゲル体がえられる。
前記ゲル体の吸水に要する時間は、その形状や大きさによって異なるため一概には決めることは出来ないが、通常数十分から数十時間である。
薄いシートは数分、ブロックのピンポン玉は内部の膨潤まで数日かかる。
【００２１】
かくして得られる含水ゲル体は、通常該ゲル体の重量の３０～６０倍程度の膨潤倍率を有する上、経時的に吸水倍率が低下することがない。
また、本発明のゲル体は吸水後に強い弾力性を有し、また使用中に乾燥した場合でも再び水で膨潤させて使用することが出来るものである。
保冷剤として用いる場合には、ナイロン／ポリエチレンなどの袋にゲルと水を封入して保冷用ゲル包装体として製品化される。
【００２２】
【発明の実施の形態】
本発明において、高吸水性樹脂をプロピレングリコールのスラリーとしポリビニルアルコール溶液と高温で混合混練りし、ロールでシート状にしてゲル化後、チップに切断し水による膨潤度と強度を調べる。
【００２３】
【実施例】
以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。
尚、実施例中、部とあるのは重量部を意味する。
実施例１
架橋型ポリアクリル酸ナトリウム粉末（平均粒子径：１００μｍ）１１７部をプロピレングリコール６８部に投入し、９０℃に加温したスラリー中にポリビニルアルコール（ケン化度：９９．４平均重合度：２６００の品種とケン化度９９．０平均重合度１４００の品種の等量混合）の１２．５％水溶液に防黴剤と安定剤を少量加えたもの１２０部を９０℃に保ちつつ、ニーダー中で混合攪拌し、約１０分混練りを行う。液状からペースト状にさらに搗きあがりの餅状に含液粘性物は変化する。７０℃近くの粘性物を２軸ローラーに通して厚さ７ｍｍの板状に押し出し１日放置し板状のゲル体を得た。
かかるゲル体の樹脂分含量は４４．３％また高吸水性樹脂／ポリビニルアルコール（樹脂分の重量比）は８８．６／１１．４であった。
【００２４】
得られたゲル体を３７ｍｍ×５２ｍｍに切断して１５ｇのチップを得、多量の水中に浸漬

し、重量の変化を調べた。その結果を膨潤倍率として表１に示す。
更に該ゲル体を、６ヶ月放置した後、水中に浸漬し、膨潤倍率を測定した結果を表２，に示す。尚膨潤したゲルの圧縮強度測定した結果を表３に示す。
【００２５】
【表１】
製造直後のゲル　（重量15ｇ）

重量の変化			
浸漬日数	１日後	３日後	１０日後
重量　（ｇ）	520	750	920
膨潤倍率　（倍）	35	50	61

【表２】
製造後６ヶ月放置のゲル　（15ｇ）

重量の変化			
浸漬日数	1日後	3日後	10日後
重量　（ｇ）	530	705	875
膨潤倍率　（倍）	35	47	58

【表３】
ゲルの圧縮強度
膨潤したゲルを20×20（厚さ10ｍｍ）のサイズにカットし、そのチップを15ｃｍの正三角形の頂点におき荷重をかけて、ゲルがつぶれた荷重Ｋｇを表示す

	膨潤度10倍	膨潤度35倍	膨潤度50倍
製造直後のゲル	15	9	6
6ヵ月後のゲル	26	12	9

【００２６】
実施例２
高吸水性樹脂の濃度を出来るだけ高めるため、数種の高吸水性樹脂の中から最も少量のプロピレングリコールでスラリー化が可能な品種を選定し、ポリビニルアルコールの中から最もゲル化力の強い試作ポリビニルアルコール（ケン化度９９．９モル％、平均重合度５０００）を用いて実施例１に準じてゲル体を生成した。
架橋型ポリアクリル酸ナトリウムの球形粉末１００部をプロピレングリコール４５部で９０℃の濃厚スラリーを作り、１０％濃度の試作ポリビニルアルコール溶液６０部を９０℃で添加し混練り後、実施例１と同様操作でチップを作成した。得られたゲル体の樹脂分含量は５１．７％また高吸水性樹脂／ポリビニルアルコール（樹脂分の重量比）は９４／６であった。
【００２７】
作成チップの水中での膨潤倍率を表４に示す。（３７ｍｍ×５２ｍｍ×７ｍｍ＝１５ｇ）
【表４】

膨潤量の変化				
	浸漬日数	１日後	３日後	１０日後
製造10日後のチップ	重量（ｇ）	750	975	1020
	倍率（倍）	50	65	68

【００２８】
実施例３
実施例２に準じポリビニルアルコールをケン化度９９％平均重合度７００の品種を用い濃度２０％とした。樹脂分含量５４％また高吸水性樹脂／ポリビニルアルコール（樹脂分の重量比）は８９／１２であった。
水に３日浸漬して膨潤倍率を測定した結果５５倍を示したがゲルが柔らかい。
【００２９】
実施例４
数種の高吸水性樹脂の中から無定形の架橋型ポリアクリル酸ナトリウム粉末を用いて実施例１に準じて行った。
高吸水性樹脂１００部をスラリー化するに必要なプロピレングリコール８０部を加え９０℃に保ちつつ、１２％のポリビニルアルコール（ケン化度９９％平均重合度１８００）溶液１００部を９０℃にして混合した。
生成したチップの樹脂分含量４０％また高吸水性樹脂／ポリビニルアルコール（樹脂分の重量比）は８９／１１であった。ゲルは粘着性が強くロールでの押し出しができない状態であった。
水に３日浸漬して膨潤倍率を測定した結果３５倍を示したが、混練りが充分でなくゲルの均一に欠けるようであった。
【００３０】
実施例５
ゲル体の樹脂濃度をどこまで高められるか、また高吸水性樹脂とポリビニルアルコールの比率をどこまで高められるかを混練り状況で判断した結果は次の表のごとくであった。
なお高吸水性樹脂とポリビニルアルコール品種は実施例１と同じでそれぞれの量と濃度はケースに応じて変化せしめた。
ケース　１　高吸水性樹脂（ＳＡＰ）１００部とし、プロピレングリコール（ＰＧ）とポリビニルアルコール溶液（ＰＶＡ溶液）の量をできるだけ少なくした限界の条件、しかしＰＧ不足でＳＡＰがスラリー化せず。
ケース　２，３，４、はＰＧとＰＶＡ溶液量を漸増して安定なゲルをつくる。
ケース　５　　ケース２のＰＧ量でＰＶＡ溶液を少なくする。
表５にケース１～５の組成とゲル生成状況を記す.
【００３１】
【表５】

	1	2	3	4	5
SAP (g)	100	100	100	100	100
PVA (net (g)	6.25	7.5	8.75	10	5
PVA 溶液 (g)	50	60	70	80	40
PG (g)	30	40	50	60	40
樹脂濃度(%)	59	53.7	49.3	45.8	58.3
SAP/PVA	94/6	93/7	92/8	91/9	95/5
生成ゲル	粉状でゲル化せず	ゲル化に最小限必要なPG量は40	混練り固め加工に難６０℃以上で混練り要	混練り良好加工に余裕	粘着性なしゲルにひび
組成の可否	×	△	○	◎	×

ケース１の場合ＳＡＰ１００に対しＰＧ３０ではこの場合ゲル生成困難だが樹脂の種類と条件及び混練り機を、より広範囲に検討すれば可能性がある。
従って樹脂濃度６０％は期待できる。
ケース５の場合ＰＶＡ溶液を少なくして樹脂濃度を上げることはＰＧとの関係で難しい。
ＳＡＰ／ＰＶＡは高重合度ＰＶＡを使用すれば９５／５は充分可能である。

【００３２】
高吸水性樹脂のプロピレングリコール水溶液中における吸水速度を調べた結果を表６に記す

SAP の PG 水溶液中での膨潤速度　（常温）　（SAP1g/100gPG 溶液）

PG 濃度	３０％	４０％	５０％	６０％	７０％
膨潤完了時間	１分	数分	10 分	１時間	膨潤せず

【００３３】
ＰＶＡ溶液とプロピレングリコールの混合時のＰＶＡの作用を調べるためプロピレングリコール水中でのＰＶＡの接着力につき調べた結果を表７に記す。

PVA の PG 水溶液中での接着性　（10%PVA 溶液に PG を混合）

PG 濃度	３０％	４０％	５０％	６０％	７０％
接着力	あり	弱い	わずか	殆どなし	全くなし

【００３４】
【発明の効果】
本発明の製造法によれば経時変化の無い高含度高吸水性樹脂のゲル体を製造することができ、しかも吸水後の膨潤ゲルは弾力性と強度に優れたものである。また本発明のゲル体は、所望の形状に適宜成型しうるものであるので、例えば保水剤、防露剤、吸湿剤、緩衝材、などに使用しうるものである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI		テーマコード（参考）
ＣＯ８Ｌ 29:04)	ＣＯ８Ｌ 101/14		
	ＣＯ８Ｌ 29:04	Ｂ	