

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4198265号
(P4198265)

(45) 発行日 平成20年12月17日 (2008.12.17)

(24) 登録日 平成20年10月10日 (2008.10.10)

(51) Int. Cl.	F I
C O 8 F 2/10 (2006.01)	C O 8 F 2/10
B O 1 J 20/26 (2006.01)	B O 1 J 20/26 D
C O 8 F 6/06 (2006.01)	C O 8 F 6/06

請求項の数 8 (全 16 頁)

(21) 出願番号	特願平11-104744	(73) 特許権者	000004628
(22) 出願日	平成11年4月13日 (1999.4.13)		株式会社日本触媒
(65) 公開番号	特開2000-1507 (P2000-1507A)		大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号
(43) 公開日	平成12年1月7日 (2000.1.7)	(74) 代理人	100072349
審査請求日	平成17年12月28日 (2005.12.28)		弁理士 八田 幹雄
(31) 優先権主張番号	特願平10-104813	(74) 代理人	100110995
(32) 優先日	平成10年4月15日 (1998.4.15)		弁理士 奈良 泰男
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	木村 一樹
			兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地 の1 株式会社日本触媒内
		(72) 発明者	池内 博之
			兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地 の1 株式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水性樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

重合装置中で静置水溶液重合を行い、内部架橋剤と、重合により吸水性樹脂となる不飽和単量体成分または不飽和単量体成分の塩とから、架橋構造を有する含水ゲル状重合体を得る過程において、

前記重合装置中の含水ゲル状重合体がピーク温度を示した後、前記含水ゲル状重合体を40～90℃で少なくとも60分保持すること、

前記ピーク温度は80℃以上であること、

少なくとも過硫酸塩を含む重合開始剤を用いること、

前記内部架橋剤は、2個以上の重合性不飽和基あるいは2個以上の反応性基を有すること、ならびに、

前記不飽和単量体成分は、アニオン性不飽和単量体、ノニオン性の親水基含有不飽和単量体、およびカチオン性不飽和単量体からなる群より選択される少なくとも1種であり、前記不飽和単量体成分の塩はアニオン性不飽和単量体の塩であること、

を特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】

重合装置中で静置水溶液重合を行い、内部架橋剤と、重合により吸水性樹脂となる不飽和単量体成分または不飽和単量体成分の塩とから、架橋構造を有する含水ゲル状重合体を得る過程において、

前記重合装置中の含水ゲル状重合体がピーク温度を示した後、前記含水ゲル状重合体を

10

20

少なくとも 60 分保持した後に前記含水ゲル重合体を粉砕すること、
前記ピーク温度は 80 以上であること、
少なくとも過硫酸塩を含む重合開始剤を用いること、
前記内部架橋剤は、2 個以上の重合性不飽和基あるいは 2 個以上の反応性基を有すること、ならびに、
前記不飽和単量体成分は、アニオン性不飽和単量体、ノニオン性の親水基含有不飽和単量体、およびカチオン性不飽和単量体からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、
前記不飽和単量体成分の塩はアニオン性不飽和単量体の塩であること、
を特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 3】

前記含水ゲル重合体は、前記ピーク温度を示した後に、
前記重合装置から熟成用の装置に移されて前記保持されるか、または
前記重合装置から移されずに前記保持されることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 4】

前記静置水溶液重合を開始する際の温度は 0 ~ 30 であり、
前記重合開始剤と還元剤とを併用したレドックス系により、前記静置水溶液重合を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 5】

前記保持の際の相対湿度が、50 % RH 以上であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 6】

前記保持されている含水ゲル状重合体の比表面積が $10 \text{ cm}^2 / \text{g}$ 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 7】

前記アニオン性不飽和単量体としてアクリル酸を含むか、または
前記アニオン性不飽和単量体の塩としてアクリル酸の塩を含み、
前記不飽和単量体成分または前記不飽和単量体成分の塩の含有量は 15 ~ 45 重量%であり、

前記内部架橋剤の含有量は、前記不飽和単量体成分または前記不飽和単量体成分の塩に対して 0.005 ~ 3 モル%であることを特徴とする請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 8】

前記保持した後に前記含水ゲル重合体を粉砕し、さらに乾燥することを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれかに記載の吸水性樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、重合して吸水性樹脂となる単量体成分を、水溶液重合して吸水性樹脂を製造する方法に関する。さらに詳しくは、紙オムツや生理用ナプキン等の衛生材料に好適に用いられる吸水性樹脂の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

近年、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パッド等の衛生材料等の分野では、体液を吸収させることを目的として吸水性樹脂が幅広く利用されている。

【0003】

上記の吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉 - アクリロニトリルグラフト共重合体の加水分解物、澱粉 - アクリル酸グラフト共重合体の中和物、酢酸ビニル - アクリル酸エステル共重合体のケン化物、アクリロニトリル共重合体もしくはアクリルアミド共重合体の加水分解物またはこれらの架橋体、カチオン性モノマーの架

10

20

30

40

50

橋体などが知られている。

【 0 0 0 4 】

これら吸水性樹脂を製造する方法として、アクリル酸またはその塩等を主成分とする親水性単量体を含む水溶液を攪拌しながら水溶液重合を行う方法が一般的に採用されている。

【 0 0 0 5 】

攪拌重合は、重合の進行とともに生成する含水ゲル状重合体を小塊に切断しながら重合できるため、比較的コンパクトな装置で重合熱を除去して重合ピーク温度をある程度コントロールした重合ができるという点で優れているものの、攪拌によるせん断力によって分子鎖が切断されるため、分子量が上がりにくい、架橋構造のネットワークが乱れやすい等の問題がある。これに対し、特開平 3 - 1 7 4 4 1 4 号公報、特開平 4 - 1 7 5 3 1 9 号公報、特開平 9 - 2 0 8 7 1 0 号公報等で提案されている、単量体水溶液を無攪拌で静置重合する方法によると、上記問題なく、吸水性樹脂を得ることができる。

10

【 0 0 0 6 】

具体的には、特開平 3 - 1 7 4 4 1 4 号公報では、比較的低濃度の親水性単量体を含む水溶液を、特定の重合開始剤を用いて断熱重合し、得られた含水ゲル状重合体を細断し、塩基水溶液により中和する方法が開示されている。このような断熱重合を行うためには、その実施例に示されているように単量体水溶液の濃度を 2 0 重量 % 程度とし、かつ 1 ~ 5 時間の重合を行う必要があり、さらに後中和工程を必要とし、これにも相当な時間を要し、生産性が低い。また、粉体で製品を得ようとする場合、乾燥工程が必要となり、単量体水溶液の濃度が低いため、必然的に乾燥に多大なエネルギーが必要となり、生産性が低いばかりでなく、経済的な面からも工業的規模では採用し難い。また、物性的にも、単量体水溶液の濃度が低いため残存モノマーが多く残るといった問題点もある。

20

【 0 0 0 7 】

特開平 4 - 1 7 5 3 1 9 号公報では、比較的高濃度の親水性単量体を含む水溶液を、無攪拌（静置状態）で、かつ重合温度を 2 0 ~ 7 0 に制御して定温重合する方法が開示されている。このような比較的低温で定温重合を行うためには、その実施例に示されるように単量体水溶液の厚みを 8 mm 以下程度と薄くし、かつ 4 5 分以上の重合時間として重合系の温度を制御する必要があり、生産性が低く工業的規模では採用し難い。

【 0 0 0 8 】

【 発明が解決しようとする課題 】

30

本発明の課題は、上記従来の問題点を解決し、水溶液重合において、高い生産性で、吸収倍率が高く、水可溶成分および残存モノマー量が従来よりも低減されている優れた品質の吸水性樹脂を得ることができるような製造方法を提供することにある。

【 0 0 0 9 】

【 課題を解決するための手段 】

本願発明者等は、上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、重合装置中で静置水溶液重合を行い、内部架橋剤と、重合により吸水性樹脂となる不飽和単量体成分もしくは不飽和単量体成分の塩とから、架橋構造を有する含水ゲル状重合体を得る過程において、前記重合装置中の含水ゲル状重合体がピーク温度を示した後、前記含水ゲル状重合体を 4 0 ~ 9 0 で少なくとも 6 0 分保持すること、前記ピーク温度は 8 0 以上であること、少なくとも過硫酸塩を含む重合開始剤を用いること、前記内部架橋剤は、2 個以上の重合性不飽和基あるいは 2 個以上の反応性基を有すること、ならびに、前記不飽和単量体成分は、アニオン性不飽和単量体、ノニオン性の親水基含有不飽和単量体、およびカチオン性不飽和単量体からなる群より選択される少なくとも 1 種であり、前記不飽和単量体成分の塩はアニオン性不飽和単量体の塩であること、または、重合装置中で静置水溶液重合を行い、内部架橋剤と、重合により吸水性樹脂となる不飽和単量体成分もしくは不飽和単量体成分の塩とから、架橋構造を有する含水ゲル状重合体を得る過程において、前記重合装置中の含水ゲル状重合体がピーク温度を示した後、前記含水ゲル状重合体を少なくとも 6 0 分保持した後に前記含水ゲル重合体を粉砕すること、前記ピーク温度は 8 0 以上であること、少なくとも過硫酸塩を含む重合開始剤を用いること、前記内部架橋剤は、2 個以上の重合

40

50

性不飽和基あるいは2個以上の反応性基を有すること、ならびに、前記不飽和単量体成分は、アニオン性不飽和単量体、ノニオン性の親水基含有不飽和単量体、およびカチオン性不飽和単量体からなる群より選択される少なくとも1種であり、前記不飽和単量体成分の塩はアニオン性不飽和単量体の塩であること、により、吸収倍率が高く、水可溶成分および残存モノマー量が従来よりも低減されている吸水性樹脂を安定して得ることができることを見出した。

【0010】

さらに前記含水ゲル重合体は、前記ピーク温度を示した後に、前記重合装置から熟成用の装置に移されて前記保持されるか、もしくは前記重合装置から移されずに前記保持されることが好ましい、

10

さらに、前記静置水溶液重合を開始する際の温度は0～30であり、前記重合開始剤と還元剤とを併用したレドックス系により、前記静置水溶液重合を行うことが好ましい。

【0011】

また、前記保持の際の相対湿度が、50%RH以上であることが好ましい。

【0012】

また、前記保持されている含水ゲル状重合体の比表面積が $10\text{ cm}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。

【0013】

前記アニオン性不飽和単量体としてアクリル酸を含むか、または前記アニオン性不飽和単量体の塩としてアクリル酸の塩を含み、前記不飽和単量体成分または前記不飽和単量体成分の塩の含有量は15～45重量%であり、前記内部架橋剤の含有量は、前記不飽和単量体成分または前記不飽和単量体成分の塩に対して0.005～3モル%であることが好ましい。

20

【0014】

前記保持した後に前記含水ゲル重合体を粉砕し、さらに乾燥することが好ましい。

【0015】

また、前記において、重合開始剤に過硫酸塩、アゾ系反応開始剤、酸化剤および還元剤、を用いることが好ましい。また、重合して吸水性樹脂となる単量体成分を静置水溶液重合する際に、重合に過硫酸塩を含む重合開始剤を用いて、且つ、少なくとも80のピーク重合温度を示した後、さらに、得られた含水ゲル状重合体を、少なくとも60分保持した後、粉砕することによっても、吸収倍率が高く、水可溶成分および残存モノマー量が従来よりも低減されている吸水性樹脂を安定して得ることができることを見出した。

30

【0016】

【発明の実施の形態】

以下に本発明の実施の一形態について詳しく説明する。

【0017】

本発明で用いられる重合して吸水性樹脂となる単量体成分としては、文字どおり重合により吸水性樹脂となり得るものであれば特に限定されないが、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、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、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸などのアニオン性不飽和単量体およびその塩；アクリルアミド、メタクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-n-プロピル(メタ)アクリルアミド、N-イソプロピル(メタ)アクリルアミド、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ビニルピリジン、N-ビニルピロリドン、N-ビニルアセトアミド、N-アクリロイルピペリジン、N-アクリロイルピロリジンなどのノニオン性の親水基含有不飽和単量体；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリレート、N,N-ジメチルアミノプロピル(メ

40

50

タ) アクリルアミドおよびそれらの四級塩等のカチオン性不飽和単量体などを挙げることができる。これらは1種または2種以上を使用することができる。

【0018】

これらの中でアクリル酸またはその塩(例えば、ナトリウム、リチウム、カリウム、アンモニウム、アミン類等の塩)を主成分として用いることが好ましく、より好ましくはアクリル酸またはそのナトリウム塩である。アクリル酸またはその塩以外の他の単量体の使用量は通常全単量体中の0~50モル%未満とすることが好ましく、より好ましくは0~30モル%である。

【0019】

アニオン性不飽和単量体の中和率としては、酸基の40~100モル%が中和されていることが好ましい。中和率が100モル%を超える場合にはアルカリ性が強く人体に害を及ぼすおそれがある。40モル%未満では得られる吸水性樹脂の吸収倍率が低下する。

10

【0020】

重合して吸水性樹脂となるモノマー成分の濃度は15~45重量%とすることが好ましく、より好ましくは25~45重量%であり、さらにより好ましくは30~40重量%である。15重量%未満の場合には、生産性が低くなることがあり、45重量%を超えると、高分子鎖の自己架橋成分の割合が高くなり、得られる吸水性樹脂の吸収倍率が低下することがある。

【0021】

重合に際しては、澱粉・セルロース、澱粉・セルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸(塩)、ポリアクリル酸(塩)架橋体等の親水性高分子や、次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤を添加してもよい。

20

【0022】

本発明において吸水性樹脂は架橋構造を有することが好ましく、架橋剤を使用しない自己架橋型のものや、2個以上の重合性不飽和基あるいは2個以上の反応性基を有する内部架橋剤を共重合または反応させた型のものが例示できる。好ましくは親水性不飽和単量体に内部架橋剤を共重合または反応させた架橋構造を有する吸水性樹脂である。

【0023】

これらの内部架橋剤の具体例としては、例えば、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(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、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタアクリレート、エチレンオキサシ変性トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルホスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、1,4-ブタンジオール、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンジアミン、グリシジル(メタ)アクリレートなどを挙げることができる。またはこれらの内部架橋剤は2種以上使用してもよい。

30

40

【0024】

内部架橋剤の使用量としては前記単量体成分に対して0.005~3モル%が好ましく、より好ましくは0.01~1.5モル%である。内部架橋剤が少なすぎると、水可溶成分が多くなる傾向があり、逆に内部架橋剤が多すぎると、吸収倍率が低下する傾向がある。

【0025】

上記モノマー成分の重合方法としては、水溶液重合であれば、特に限定されるものではなく、単量体や重合体に対して、無攪拌で行う静置重合を行ってもよいし、攪拌重合を行ってもよいし、静置重合と攪拌重合を併用してもよいが、好ましくは、重合の少なくとも一

50

部が静置重合で行われることである。

【0026】

本発明において、重合開始剤としては、過硫酸塩を用いることが必要である。過硫酸塩以外の重合開始剤のみで重合を行った場合、残存モノマーの高いものになる。

【0027】

過硫酸塩を単独で使用してもよいが、過硫酸塩以外のアゾ化合物や過酸化物、のような重合開始剤を併用してもよい。また、還元剤とともにレドックス系で行ってもよい。

【0028】

過硫酸塩としては、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等が例示され、アゾ化合物としては、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミド)ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジハイドロクロライド、2, 2'-アゾビス(N, N'-ジメチレンイソブチルアミド)、4, 4'-アゾビス4-シアノペンタノイックアシッド、アゾビスイソブチロニトリル等が例示され、過酸化物としては、過酸化水素、アルキルハイドロパーオキサイド類、過エステル類、ジアクリル過酸化物が例示され、還元剤としては、アルカリ金属の亜硫酸塩、アルカリ金属の重亜硫酸塩、亜硫酸アンモニウム、重亜硫酸アンモニウム、アスコルビン酸、エリトルビン酸、硫酸鉄のような鉄金属塩、糖類、アルデヒド類等が例示される。

【0029】

これらの重合開始剤の使用量としては、前記単量体成分に対して、0.001モル%~2モル%の範囲が好ましく、0.01~0.5モル%の範囲内がより好ましい。尚、重合開始剤は、水等の溶媒に溶解または分散させればよい。

【0030】

重合開始温度は適宜選択できるが、0~30の範囲が好ましく、より好ましくは15~25である。重合開始温度が0未満では誘導期間、重合時間が長くなり、生産性が低下することがある。一方、開始温度が30を超えると、モノマー濃度にもよるが、重合系の最高到達温度の制御が困難となり、最高到達温度が100を超える場合があり、その結果、得られる吸水性樹脂の水可溶成分が増加する場合がある。

【0031】

重合系の最高到達温度(以後ピーク重合温度)は80以上にすることが必要であり、好ましくは80以上100未満、より好ましくは85~95である。ピーク重合温度が80未満では得られる吸水性樹脂の吸収倍率が小さくなったり、残存モノマーが多くなる。一方、ピーク重合温度が100以上になると得られる吸水性樹脂の水可溶成分が増加する場合がある。

【0032】

重合にともない重合熱が発生するため、本発明では冷却しながら重合を行う。冷却を行わない場合には重合系の温度が100以上に上昇することがある。冷却しながら重合を行うとは、重合が開始してから重合系が重合熱によりピーク重合温度に達するまでの間、実質的に重合系よりも低い温度のもの、例えば接触面や窒素気流で重合系を冷却することである。接触面で冷却を行う場合には、接触面の温度を0~30とすることが好ましい。

【0033】

該温度が0よりも低い場合にはその温度を達成するための特別な手段が必要となるため実用的でない。該温度が30よりも高い場合には重合熱の除去が十分に行えない。

【0034】

重合系の厚み(単量体成分水溶液の液高)は、特に制限はないが、10~50mmの範囲が好ましく、15~30mmの範囲がより好ましい。重合系の厚みが10mm未満の場合には生産性が低くなることがあり、一方重合系の厚みが50mmを超えると重合系の温度の制御が困難となり、ピーク重合温度が高くなり、得られる吸水性樹脂の水可溶成分が増加することがある。

【0035】

本発明は、少なくとも80のピーク重合温度を示した後、得られた含水ゲル状重合体を

10

20

30

40

50

40～90 の温度で少なくとも60分保持する。

【0036】

ピーク重合温度を示した後、得られた含水ゲル状重合体の保持するとき（本発明では以後、“熟成”という）の含水ゲル状重合体の温度（本発明では以後、“熟成ゲル温度”という）は、好ましくは50～80、より好ましくは50～70である。熟成ゲル温度が90を超えると得られる吸水性樹脂の水可溶成分が増加する。逆に40未満では得られる吸水性樹脂の残存モノマーが高くなる。

【0037】

この熟成の方法は特に制限されないが、得られた含水ゲル状重合体が上記温度範囲内になるように、加熱してもよいし、断熱・保温してもよい。また、そのときの熟成工程内の相対湿度は50%RH以上であることが好ましく、70%RH以上であることがより好ましい。熟成時の相対湿度が50%RH未満であると、得られる吸水性樹脂の劣化可溶分が増加する場合がある。

【0038】

一般に、吸水性樹脂は、L-アスコルビン酸を含有する尿等を吸収すると、吸水性樹脂の製造工程等において混入したり、尿に含まれている微量の鉄や銅あるいはその他の重金属イオンとL-アスコルビン酸の作用により、主鎖や架橋構造の切断を受け経時的に劣化してしまう。特に吸水性樹脂の表面近傍は劣化を受けやすく、可溶性分の溶出を抑制できなくなる。この時に出てくる可溶性成分を劣化可溶分と呼び、その具体的測定方法は実施例に示す。

【0039】

熟成時間は、好ましくは60～300分、より好ましくは90～180分である。熟成時間が60分未満では得られる吸水性樹脂の吸収倍率が低く、残存モノマーが多いものになる。後熟成時間が300分を超えるのは、生産性の面から実用的ではない。

【0040】

熟成するときの含水ゲル状重合体の比表面積は10cm²/g以下が好ましく、5cm²/g以下がより好ましく、1cm²/g以下がさらにより好ましい。熟成時の含水ゲル状重合体の比表面積が10cm²/gより大きい場合は得られる吸水性樹脂の吸水倍率が低く、残存モノマーが多いものになることがある。

【0041】

本発明で使用される重合装置としては、熟成時のゲルサイズを大きくすることが好ましいため、ベルトコンベアの下部片面から加熱および/または冷却が行えるベルトコンベア型重合装置；プレート面からの片面から加熱および/または冷却が行える熱交換プレート式重合装置；周囲の壁から加熱および/または冷却が行える遠心薄膜型装置または円筒装置のような静置重合装置が好ましい。

【0042】

本発明で使用される後熟成装置としては、上記重合装置をそのまま使用してもよいし、新たに熟成用の装置を設けてもよい。熟成装置の例としては、ベルトコンベア型熟成装置、熱交換プレート型熟成装置、タンク型熟成装置等を挙げることができる。

【0043】

上記重合および熟成により得られた含水ゲル状重合体を乾燥するため適当なサイズに粉砕し、平均粒径が1～10mm程度の含水ゲル状重合体とすることができる。

【0044】

重合、熟成後の含水ゲル状重合体は、先ず粗砕し、これをさらに粉砕し、乾燥に供する。粗砕機としては、互いに対向して設けられた送り速度の異なる対の螺旋状の回転刃で挟んでせん断する粗砕機、縦型切断機（カッティングミルまたはロートブレックス）、ニーダー、ギロチンカッター、スライサー、シュレッダー、ハサミ等の各種粗砕機を用いることができる。また、2次粉砕機としては、ミートチョッパー、ニーダー、押出造粒機等の各種粉砕機を用いることができる。

【0045】

上記含水ゲル状重合体の乾燥には、通常の乾燥機や加熱炉を用いることができる。例えば、薄型攪拌乾燥機、回転乾燥機、円盤乾燥機、流動層乾燥機、気流乾燥機、赤外線乾燥機等である。

【0046】

上記乾燥により得られた吸水性樹脂はそのまま粗粒状として、あるいは粉碎して粉末状として、用いられる。

【0047】

本発明ではさらに粒子状の吸水性樹脂の表面近傍を架橋処理してもよく、これにより荷重下の吸収倍率の大きい吸水性樹脂を得ることができる。表面架橋処理には、吸水性樹脂の有する官能基、例えば酸性基と反応し得る架橋剤を用いればよく、通常該用途に用いられている公知の架橋剤が例示される。

【0048】

表面架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、1,3-プロパンジオール、ジプロピレングリコール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール、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、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,2-シクロヘキサジメタノール、1,2-シクロヘキサノール、トリメチロールプロパン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ポリオキシプロピレン、オキシエチレン-オキシプロピレンブロック共重合体、ペンタエリスリトール、ソルビトール等の多価アルコール化合物；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレンジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ジグリセロ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、プロピ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シジルエーテル、グリシドール等の多価エポキシ化合物；エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物や、それらの無機塩ないし有機塩（例えば、アジチニウム塩）；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多価イソシアネート化合物；1,2-エチレンビスオキサゾリン等の多価オキサゾリン化合物；1,3-ジオキサラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,5-ジメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-エチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキサラン-2-オン、1,3-ジオキサン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキサン-2-オン、4,6-ジメチル-1,3-ジオキサン-2-オン、1,3-ジオキソパン-2-オン等のアルキレンカーボネート化合物；エピクロロヒドリン、エピプロムヒドリン、 α -メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物、および、その多価アミン付加物（例えばハーキュレス製カイメン：登録商標）；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の水酸化物及び塩化物等の多可金属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、多価エポキシ化合物、多価アミン化合物やそれらの塩、アルキレンカーボネート化合物が好ましい。これらの表面架橋剤は単独で用いてもよいし、二種以上併用してもよい。

【0049】

表面架橋剤の量としては、吸水性樹脂100重量部に対して0.001~10重量部用いるのが好ましく、0.01~5重量部用いるのが好ましい。

【0050】

加熱処理には通常の乾燥機や加熱炉を用いることができる。例えば、薄型攪拌乾燥機、回転乾燥機、円盤乾燥機、流動層乾燥機、気流乾燥機、赤外線乾燥機等がある。その場合、加熱処理温度は好ましくは40~250℃、より好ましくは90~230℃、さらに好ましくは120~220℃である。加熱処理時間としては、通常1~120分が好ましく、10~60分がより好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 5 1 】

本発明の製造方法で得られた吸水性樹脂は酸化チタン、酸化ケイ素、活性炭、等の無機微粒子；ポリメタクリル酸メチル等の有機微粒子；パルプなどの親水性繊維；ポリエチレン繊維、ポリプロピレン繊維等の合成繊維；ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンシルビタンモノステアレート等の界面活性剤等をその製造工程の途中であるいは製造後に添加してもよい。

【 0 0 5 2 】

【実施例】

以下に実施例によりさらに詳細に本発明を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【 0 0 5 3 】

実施例中で「部」とは特にことわりがない限り「重量部」を表すものとする。

【 0 0 5 4 】

〔吸収倍率〕

吸水性樹脂 A (g) (約 0.2 g) を不織布製の袋 (60 mm × 60 mm) に均一に入れ、人工尿 (硫酸ナトリウム 0.200 %、塩化カリウム 0.200 %、塩化マグネシウム 6 水和物 0.050 %、塩化カルシウム 2 水和物 0.025 %、リン酸 2 水素アンモニウム 0.085 %、リン酸水素 2 アンモニウム 0.015 %、脱イオン水 99.425 %) 中に浸漬した。60 分後に袋を引き上げ、遠心分離機を用いて 250 G にて 3 分間水切りを行った後、袋の重量 W (g) を測定した。同様の操作を吸水性樹脂を用いずに行い、そのときの袋の重量 B (g) を測定した。そして、得られた重量から次式にしたがって、吸水性樹脂の吸収倍率を算出した。

【 0 0 5 5 】

吸収倍率 (g / g) = (W (g) - B (g) - A (g)) / A (g)

〔水可溶成分〕

吸水性樹脂 C (g) (約 0.5 g) を 1000 g の脱イオン交換水中に分散し、16 時間攪拌した後、濾紙で濾過した。次に、得られた濾液 50 g を 100 ml ビーカーにとり、該濾液に 0.1 N - 水酸化ナトリウム水溶液 1 ml、N / 200 - メチルグリコールキトサン水溶液 10 ml、および 0.1 % トルイジンブルー水溶液 4 滴を加えた。次いで、上記ビーカーの溶液を、N / 400 ポリビニル硫酸カリウム水溶液を用いてコロイド滴定し、溶液の色が青色から赤紫色に変化した時点を滴定の終点として滴定量 D (ml) を求めた。

【 0 0 5 6 】

また、濾液 50 g に代えて脱イオン水 50 g を用いて同様の操作を行い、ブランクとして滴定量 E (ml) を求めた。そして、これら滴定量と吸水性樹脂を構成するモノマーの平均分子量 F とから、次式にしたがって水可溶成分 (重量 %) 量を算出した。

【 0 0 5 7 】

水可溶成分 (重量 %) = (E (ml) - D (ml)) × 0.005 / C (g) × F

〔劣化可溶分〕

人工尿 (人工尿組成：尿素 95 g、塩化ナトリウム 40 g、硫酸マグネシウム 5 g、塩化カルシウム 5 g、L - アスコルビン酸 0.25 g、脱イオン水 4855 g) を用いて、1000 ml の蓋付プラスチック容器中で、吸水性樹脂 1 g を 25 倍に膨潤させ、温度 37 で 16 時間放置した。16 時間後、上記膨潤ゲルを 975 g の脱イオン水中に分散し、1 時間攪拌した後、濾紙で 1 分間濾過した。次に、得られた濾液 50 g を 100 ml ビーカーにとり、該濾液に 0.1 N - 水酸化ナトリウム水溶液 1 ml、N / 200 - メチルグリコールキトサン水溶液 10 ml、および、0.1 % トルイジンブルー水溶液 4 滴を加えた。次いで、上記ビーカーの溶液を、N / 400 - ポリビニル硫酸カリウム水溶液を用いてコロイド滴定し、溶液の色が青色から赤紫色に変化した時点を終点として滴定量 G (ml) を求めた。また、吸水性樹脂を用いないで同様の操作を行い、ブランクとして滴定量 H (ml) を求めた。そして、これら滴定量と吸水性樹脂を構成するモノマーの平均分子量

10

20

30

40

50

I とから、次式に従って劣化可溶分（重量％）を算出した。

【 0 0 5 8 】

劣化可溶分（重量％）＝（H - G）× 0.005 × I

〔 残存モノマー 〕

脱イオン水 1 0 0 0 g に吸水性樹脂 0 . 5 g を加え、攪拌下で 2 時間抽出した後、膨潤ゲル化した吸水性樹脂を濾紙を用いて濾別し、濾液中の残存モノマー量を液体クロマトグラフィーで分析した。一方、既知濃度のモノマー標準溶液を同様に分析して得た検量線を外部標準とし、濾液の希釈倍率を考慮して、吸水性樹脂中の残存モノマー量を求めた。

【 0 0 5 9 】

〔 ゲルの比表面積 〕

代表ゲルを選び、これの 3 軸径を測定し、それから表面積を求め、その時のゲルの重量から次式に従って、ゲルの比表面積を算出した。ゲルサイズにばらつきがある場合には 1 5 ～ 2 0 個のゲルを測定し平均値を出した。

【 0 0 6 0 】

ゲルの比表面積（ cm^2/g ）＝ゲルの表面積（ cm^2 ）／ゲルの重量（g）

実施例 1

アクリル酸 1 0 . 7 0 部、3 7 重量％アクリル酸ナトリウム水溶液 7 0 . 0 7 部、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量 4 7 8 ） 0 . 0 8 部、および脱イオン水 1 9 . 1 5 部からなる水溶液を調整し、窒素ガスを導入し脱気した。上記水溶液 6 6 1 g / 分と窒素ガスを導入し脱気した 0 . 9 8 2 % V - 5 0 （和光純薬工業製アゾ系開始剤）水溶液 5 . 7 g / 分、0 . 9 8 2 % 過硫酸ナトリウム水溶液 5 . 7 g / 分、および 0 . 0 8 8 % L - アスコルビン酸水溶液 5 . 7 g / 分をラインミキシングした後、更に窒素ガスを導入し脱気した 0 . 0 7 0 7 % 過酸化水素水を 5 . 7 g / 分でラインミキシングし、窒素気流雰囲気下の可動式ベルト重合機に供給した。単量体濃度は 3 5 重量％、水溶液の厚みは 2 5 mm であった。可動式ベルトは 8 0 mm / 分で駆動させた。ベルトに供給後 1 分後に重合が開始し、反応系温度は 2 2 ° であった。重合系は攪拌されることなく、ベルト面の温度を 1 0 ° にして冷却された。9 分後に重合系は最高到達温度の 8 6 ° を示した。この後、1 2 分後にベルト面の温度を 6 0 ° にして 2 1 分間、含水ゲル状重合体をベルト上で保持した。この含水ゲル状重合体の幅は 3 0 0 mm、厚さは 2 3 mm、温度は 6 6 ° であった。この含水ゲル状重合体を 4 0 0 mm で切断し（ゲル重量 2 7 4 3 g、比表面積 0 . 9 9 cm^2/g ）、その板状の含水ゲル状重合体をビニール袋に入れ、8 0 ° に調温した加熱装置にさらに 6 0 分間保持した。ビニール袋内の相対湿度は 9 0 % R H であった。保持後のゲル温度は 7 8 ° であった。（ピーク後の合計熟成時間は 9 3 分、熟成ゲル温度は 8 6 ° 6 6 ° 7 8 ° であった。）

この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで粉碎し、1 6 0 ° 、6 5 分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉碎し、吸水性樹脂（1）を得た。

【 0 0 6 1 】

吸水性樹脂（1）は、吸収倍率 6 2 倍、可溶成分 1 0 %、劣化可溶分 1 9 % および残存モノマー 2 1 0 p p m であった。

【 0 0 6 2 】

比較例 1

アクリル酸 1 0 . 7 0 部、3 7 重量％アクリル酸ナトリウム水溶液 7 0 . 0 7 部、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量 4 7 8 ） 0 . 0 8 部、および脱イオン水 1 9 . 1 5 部からなる水溶液を調整し、窒素ガスを導入し脱気した。上記水溶液 6 6 1 g / 分と窒素ガスを導入し脱気した 0 . 9 8 2 % V - 5 0 （和光純薬工業製アゾ系開始剤）水溶液 5 . 7 g / 分、0 . 9 8 2 % 過硫酸ナトリウム水溶液 5 . 7 g / 分、および 0 . 0 8 8 % L - アスコルビン酸水溶液 5 . 7 g / 分をラインミキシングした後、更に窒素ガスを導入し脱気した 0 . 0 7 0 7 % 過酸化水素水を 5 . 7 g / 分でラインミキシングし、窒素気流雰囲気下の可動式ベルト重合機に供給した。単量体濃度は 3 5 重量％、水溶液の厚みは 2 5 mm であった。可動式ベルトは 8 0 mm / 分で駆動させた。ベルトに供給後 1 分後

10

20

30

40

50

に重合が開始し、反応系温度は21であった。重合系は攪拌されることなく、ベルト面の温度を10にして冷却された。10分後に重合系は最高到達温度の87を示した。この後、11分後にベルト面の温度を60にして21分間、含水ゲル状重合体をベルト上で保持した。この含水ゲル状重合体の幅は300mm、厚さは23mm、温度67であった。(ピーク後の合計熟成時間は32分、熟成ゲル温度は87 67であった。)

この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで粉砕し、160、65分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉砕し、比較用吸水性樹脂(1)を得た。

【0063】

比較用吸水性樹脂(1)は、吸収倍率61倍、可溶成分11%、劣化可溶分25%および残存モノマー520ppmであった。

【0064】

実施例2

アクリル酸10.70部、37重量%アクリル酸ナトリウム水溶液70.07部、ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量478)0.08部、および脱イオン水19.15部からなる水溶液を調整し、窒素ガスを導入し脱気した。上記水溶液1156g/分と窒素ガスを導入し脱気した0.982%V-50(和光純薬工業製アゾ系開始剤)水溶液10g/分、0.982%過硫酸ナトリウム水溶液10g/分、および0.088%L-アスコルビン酸水溶液10g/分をラインミキシングした後、更に窒素ガスを導入し脱気した0.0707%過酸化水素水を10g/分でラインミキシングし、窒素気流雰囲気下の可動式ベルト重合機に供給した。単量体濃度は35重量%、水溶液の厚みは25mmであった。可動式ベルトは140mm/分で駆動させた。ベルトに供給後1分後に重合が開始し、反応系温度は22であった。重合系は攪拌されることなく、ベルト面の温度を10にして冷却された。8分後に重合系は最高到達温度の87を示した。この後、4分後にベルト面の温度を90にして12分間、含水ゲル状重合体をベルト上で保持した。この含水ゲル状重合体の幅は300mm、厚さは23mm、温度は76、比表面積は0.94cm²/gであった。この帯状の含水ゲル状重合体を密閉された可動式ベルト熟成装置に連続的に投入し、滞留時間が100分間になるようにベルトスピードをコントロールした。密閉された可動式ベルト熟成装置内の相対湿度は70%RHであった。熟成装置出口でのゲル温度は74であった。(ピーク後の合計熟成時間は116分、熟成ゲル温度87 76 78であった。)

この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで粉砕し、160、65分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉砕し、吸水性樹脂(2)を得た。

【0065】

吸水性樹脂(2)は、吸収倍率67倍、可溶成分13%、劣化可溶分20%および残存モノマー290ppmであった。

【0066】

比較例2

アクリル酸10.70部、37重量%アクリル酸ナトリウム水溶液70.07部、ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量478)0.08部、および脱イオン水19.15部からなる水溶液を調整し、窒素ガスを導入し脱気した。上記水溶液1156g/分と窒素ガスを導入し脱気した0.982%V-50(和光純薬工業製アゾ系開始剤)水溶液10g/分、0.982%過硫酸ナトリウム水溶液10g/分、および0.088%L-アスコルビン酸水溶液10g/分をラインミキシングした後、更に窒素ガスを導入し脱気した0.0707%過酸化水素水を10g/分でラインミキシングし、窒素気流雰囲気下の可動式ベルト重合機に供給した。単量体濃度は35重量%、水溶液の厚みは25mmであった。可動式ベルトは140mm/分で駆動させた。ベルトに供給後1分後に重合が開始し、反応系温度は22であった。重合系は攪拌されることなく、ベルト面の温度を10にして冷却された。8分後に重合系は最高到達温度の87を示した。この後、4分後にベルト面の温度を90にして12分間、含水ゲル状重合体をベルト上で保持

10

20

30

40

50

した。この含水ゲル状重合体の幅は300mm、厚さは23mm、温度は78であった。
(ピーク後の合計熟成時間は16分、熟成ゲル温度は87 78であった。)
この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで粉砕し、160、65分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉砕し、比較用吸水性樹脂(2)を得た。

【0067】

比較用吸水性樹脂(2)は、吸収倍率66倍、可溶成分14%、劣化可溶分33%および残存モノマー580ppmであった。

【0068】

実施例3

アクリル酸10.70部、37重量%アクリル酸ナトリウム水溶液70.07部、ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量478)0.10部、および脱イオン水19.13部からなる水溶液を調整し、窒素ガスを導入し脱気した。上記水溶液1156g/分と窒素ガスを導入し脱気した0.982%V-50(和光純薬工業製アゾ系開始剤)水溶液10g/分、0.982%過硫酸ナトリウム水溶液10g/分、および0.088%L-アスコルビン酸水溶液10g/分をラインミキシングした後、更に窒素ガスを導入し脱気した0.0707%過酸化水素水を10g/分でラインミキシングし、窒素気流雰囲気下の可動式ベルト重合機に供給した。単量体濃度は35重量%、水溶液の厚みは25mmであった。可動式ベルトは140mm/分で駆動させた。ベルトに供給後1分後に重合が開始し、反応系温度は20であった。重合系は攪拌されることなく、ベルト面の温度を15にして冷却された。6分後に重合系は最高到達温度の87を示した。この後、6分後にベルト面の温度を80にして12分間、含水ゲル状重合体をベルト上で保持した。この含水ゲル状重合体の幅は300mm、厚さは23mm、温度は73であった。この含水ゲル状重合体を長さ200mmで切断し(ゲル重量1372g、比表面積1.04cm²/g)、発泡スチロール製の箱に入れ、断熱状態で120分間保持した。断熱状態での相対湿度は100%RHであった。保持後のゲル温度は65であった。(ピーク後の合計熟成時間は138分、熟成温度は87 73 65であった。)
この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで粉砕し、160、65分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉砕し、吸水性樹脂(3)を得た。

【0069】

吸水性樹脂(3)は、吸収倍率59倍、可溶成分8%、劣化可溶分18%および残存モノマー330ppmであった。

【0070】

比較例3

アクリル酸10.70部、37重量%アクリル酸ナトリウム水溶液70.07部、ポリエチレングリコールジアクリレート(平均分子量478)0.10部、および脱イオン水19.13部からなる水溶液を調整し、窒素ガスを導入し脱気した。上記水溶液1156g/分と窒素ガスを導入し脱気した0.982%V-50(和光純薬工業製アゾ系開始剤)水溶液10g/分、0.982%過硫酸ナトリウム水溶液10g/分、および0.088%L-アスコルビン酸水溶液10g/分をラインミキシングした後、更に窒素ガスを導入し脱気した0.0707%過酸化水素水を10g/分でラインミキシングし、窒素気流雰囲気下の可動式ベルト重合機に供給した。単量体濃度は35重量%、水溶液の厚みは25mmであった。可動式ベルトは140mm/分で駆動させた。ベルトに供給後1分後に重合が開始し、反応系温度は20であった。重合系は攪拌されることなく、ベルト面の温度を15にして冷却された。6分後に重合系は最高到達温度の87を示した。この後、6分後にベルト面の温度を80にして12分間、含水ゲル状重合体をベルト上で保持した。この含水ゲル状重合体の幅は300mm、厚さは23mm、温度は74であった。(ピーク後の合計熟成時間は18分、熟成ゲル温度は87 74であった。)
この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで粉砕し、160、65分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉砕し、比較用吸水性樹脂(3)を得た。

【0071】

比較用吸水性樹脂（３）は、吸収倍率５６倍、可溶成分１０％、劣化可溶分２４％および残存モノマー９４０ppmであった。

【００７２】

比較例４

アクリル酸１０．７０部、３７重量％アクリル酸ナトリウム水溶液７０．０７部、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量４７８）０．１０部、および脱イオン水１９．１３部からなる水溶液を調整し、窒素ガスを導入し脱気した。上記水溶液１１５６ｇ／分と窒素ガスを導入し脱気した０．９８２％Ｖ－５０（和光純薬工業製アゾ系開始剤）水溶液１０ｇ／分、０．９８２％過硫酸ナトリウム水溶液１０ｇ／分、および０．０８８％Ｌ－アスコルビン酸水溶液１０ｇ／分をラインミキシングした後、更に窒素ガスを導入し脱気した０．０７０７％過酸化水素水を１０ｇ／分でラインミキシングし、窒素気流雰囲気下の可動式ベルト重合機に供給した。単量体濃度は３５重量％、水溶液の厚みは２５mmであった。可動式ベルトは１４０mm／分で駆動させた。ベルトに供給後１分後に重合が開始し、反応系温度は１７℃であった。重合系は攪拌されることなく、ベルト面の温度を１５℃にして冷却された。１０分後に重合系は最高到達温度の７２℃を示した。この後、２分後にベルト面の温度を６０℃にして１２分間、含水ゲル状重合体をベルト上で保持した。この含水ゲル状重合体の幅は３００mm、厚さは２３mm、温度は５１℃であった。この含水ゲル状重合体を４００mmで切断し（ゲル重量２７４１ｇ、比表面積０．９９cm²/g）、その板状の含水ゲル状重合体をビニール袋に入れ、８０℃に調温した加熱装置に６０分間保持した。保持後のゲル温度は６３℃であった。（ピーク後の合計熟成時間は７４分、熟成ゲル温度は７２℃、５１℃、６３℃であった。）この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで粉砕し、１６０℃、６５分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉砕し、比較用吸水性樹脂（４）を得た。

【００７３】

比較用吸水性樹脂（４）は、吸収倍率５５倍、可溶成分９％劣化可溶分２５％および残存モノマー８９０ppmであった。

【００７４】

比較例５

アクリル酸１０．７０部、３７重量％アクリル酸ナトリウム水溶液７０．０７部、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均分子量４７８）０．０８部、および脱イオン水１９．１５部からなる水溶液を調整し、窒素ガスを導入し脱気した。上記水溶液６６１ｇ／分と窒素ガスを導入し脱気した０．９８２％Ｖ－５０（和光純薬工業製アゾ系開始剤）水溶液５．７ｇ／分、０．９８２％過硫酸ナトリウム水溶液５．７ｇ／分、および０．０８８％Ｌ－アスコルビン酸水溶液５．７ｇ／分をラインミキシングした後、更に窒素ガスを導入し脱気した０．０７０７％過酸化水素水を５．７ｇ／分でラインミキシングし、窒素気流雰囲気下の可動式ベルト重合機に供給した。単量体濃度は３５重量％、水溶液の厚みは２５mmであった。可動式ベルトは８０mm／分で駆動させた。ベルトに供給後１分後に重合が開始し、反応系温度は２２℃であった。重合系は攪拌されることなく、ベルト面の温度を１０℃にして冷却された。９分後に重合系は最高到達温度の８６℃を示した。この後、１２分後にベルト面の温度を６０℃にして２１分間、含水ゲル状重合体をベルト上で保持した。この含水ゲル状重合体の幅は３００mm、厚さは２３mm、温度は６５℃であった。この含水ゲル状重合体を４００mmで切断し（ゲル重量２７４２ｇ、比表面積０．９９cm²/g）、その板状の含水ゲル状重合体をすぐに３０℃まで冷却し、室温で６０分間保持した。保持後のゲル温度は２４℃であった。（ピーク後の合計熟成時間は７５分、熟成ゲル温度は８６℃、６５℃、３０℃、２４℃であった。）この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで粉砕し、１６０℃、６５分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉砕し、比較用吸水性樹脂（５）を得た。

【００７５】

比較用吸水性樹脂（５）は、吸収倍率６２倍、可溶成分１０％劣化可溶分２１％および残存モノマー７５０ppmであった。

【 0 0 7 6 】

比較例 6

アクリル酸 1 0 . 7 0 部、3 7 重量 % アクリル酸ナトリウム水溶液 7 0 . 0 7 部、ポリエチレングリコールジアクリレート (平均分子量 4 7 8) 0 . 0 8 部、および脱イオン水 1 9 . 1 5 部からなる水溶液を調整し、窒素ガスを導入し脱気した。上記水溶液 6 6 1 g / 分と窒素ガスを導入し脱気した 0 . 9 8 2 % V - 5 0 (和光純薬工業製アゾ系開始剤) 水溶液 5 . 7 g / 分、0 . 9 8 2 % 過硫酸ナトリウム水溶液 5 . 7 g / 分、および 0 . 0 8 8 % L - アスコルビン酸水溶液 5 . 7 g / 分をラインミキシングした後、更に窒素ガスを導入し脱気した 0 . 0 7 0 7 % 過酸化水素水を 5 . 7 g / 分でラインミキシングし、窒素気流雰囲気下の可動式ベルト重合機に供給した。単量体濃度は 3 5 重量 %、水溶液の厚みは 2 5 mm であった。可動式ベルトは 8 0 mm / 分で駆動させた。ベルトに供給後 1 分後に重合が開始し、反応系温度は 2 2 であつた。重合系は攪拌されることなく、ベルト面の温度を 1 0 にして冷却された。9 分後に重合系は最高到達温度の 8 6 を示した。この後、すぐにベルト面の温度を 9 0 にして 3 3 分間、含水ゲル状重合体をベルト上で保持した。この含水ゲル状重合体の幅は 3 0 0 mm、厚さは 2 3 mm、温度は 9 2 であつた。この含水ゲル状重合体を 4 0 0 mm で切断し (ゲル重量 2 7 4 3 g、比表面積 0 . 9 9 cm²/g)、その板状の含水ゲル状重合体をビニール袋に入れ、1 0 0 に調温した加熱装置に 6 0 分間保持した。

10

【 0 0 7 7 】

保持後のゲル温度は 9 8 であつた。(ピーク後の合計熟成時間は 9 3 分、熟成ゲル温度は 8 6 9 2 9 8 であつた。)

20

この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで粉砕し、1 6 0 、6 5 分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉砕し、比較用吸水性樹脂 (6) を得た。

【 0 0 7 8 】

比較用吸水性樹脂 (6) は、吸収倍率 6 2 倍、可溶成分 1 6 %、劣化可溶分 3 6 % および残存モノマー 2 1 0 p p m であつた。

【 0 0 7 9 】

比較例 7

アクリル酸 1 0 . 7 0 部、3 7 重量 % アクリル酸ナトリウム水溶液 7 0 . 0 7 部、ポリエチレングリコールジアクリレート (平均分子量 4 7 8) 0 . 0 8 部、および脱イオン水 1 9 . 1 5 部からなる水溶液を調整し、窒素ガスを導入し脱気した。上記水溶液 6 6 1 g / 分と窒素ガスを導入し脱気した 0 . 9 8 2 % V - 5 0 (和光純薬工業製アゾ系開始剤) 水溶液 5 . 7 g / 分、および 0 . 0 8 8 % L - アスコルビン酸水溶液 5 . 7 g / 分をラインミキシングした後、更に窒素ガスを導入し脱気した 0 . 0 7 0 7 % 過酸化水素水を 5 . 7 g / 分でラインミキシングし、窒素気流雰囲気下の可動式ベルト重合機に供給した。単量体濃度は 3 5 重量 %、水溶液の厚みは 2 5 mm であった。可動式ベルトは 8 0 mm / 分で駆動させた。ベルトに供給後 1 分後に重合が開始し、反応系温度は 2 1 であつた。重合系は攪拌されることなく、ベルト面の温度を 1 0 にして冷却された。9 分後に重合系は最高到達温度の 8 1 を示した。この後、1 2 分後にベルト面の温度を 6 0 にして 2 1 分間、含水ゲル状重合体をベルト上で保持した。この含水ゲル状重合体の幅は 3 0 0 mm、厚さは 2 3 mm、温度は 6 3 であつた。この含水ゲル状重合体を 4 0 0 mm で切断し (ゲル重量 2 7 3 2 g、比表面積 1 . 0 0 cm²/g)、その板状の含水ゲル状重合体をビニール袋に入れ、8 0 に調温した加熱装置に 6 0 分間保持した。保持後のゲル温度は 7 5 であつた。(ピーク後の合計熟成時間は 9 3 分、熟成ゲル温度は 8 1 6 3 7 5 であつた。)

30

40

この含水ゲル状重合体をミートチョッパーで粉砕し、1 6 0 、6 5 分間熱風乾燥機で乾燥した。得られた乾燥物を粉砕し、比較用吸水性樹脂 (7) を得た。

【 0 0 8 0 】

比較用吸水性樹脂 (7) は、吸収倍率 6 2 倍、可溶成分 1 3 %、劣化可溶分 2 3 % および残存モノマー 1 5 0 0 p p m であつた。

50

【 0 0 8 1 】

【 発明の効果 】

本発明によると、吸収倍率が高く、水可溶成分および残存モノマーの少ない吸水性樹脂を高い生産性で得ることができる。

【 0 0 8 2 】

上記効果を奏することから、本発明により得られた吸水性樹脂は、衛生材料（子供用および大人用オムツ、生理用ナプキン、失禁用パッドなど）などの人体に接する用途；油中の水の分離材；その他の脱水または乾燥剤；植物や土壌などの保水材；ヘドロなどの凝固剤；電線あるいは光ファイバー用止水材；土木建築用止水材など、吸水、保水、湿潤、ゲル化を必要とする各種産業用途に有用である。

フロントページの続き

- (72)発明者 梶川 勝弘
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
- (72)発明者 初田 卓巳
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

審査官 吉 澤 英一

- (56)参考文献 特表昭 6 2 - 5 0 1 3 6 7 (J P , A)
特開平 0 7 - 2 0 6 9 5 2 (J P , A)
特開平 0 9 - 0 3 1 1 0 7 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 4 6 1 3 3 (J P , A)
特開平 1 0 - 0 6 7 8 0 5 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
- C08F 2/00-2/60
C08F 6/00-6/28