

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3763376号
(P3763376)

(45) 発行日 平成18年4月5日(2006.4.5)

(24) 登録日 平成18年1月27日(2006.1.27)

(51) Int.C1.

F 1

B29B	13/10	(2006.01)	B 2 9 B	13/10
B02C	19/22	(2006.01)	B 0 2 C	19/22
C08F	6/00	(2006.01)	C 0 8 F	6/00

請求項の数 4 (全 22 頁)

(21) 出願番号

特願平9-358455

(22) 出願日

平成9年12月25日(1997.12.25)

(65) 公開番号

特開平11-188727

(43) 公開日

平成11年7月13日(1999.7.13)

審査請求日

平成16年6月25日(2004.6.25)

(73) 特許権者 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(74) 代理人 110000338

特許業務法人原謙三国際特許事務所

(74) 代理人 100080034

弁理士 原 謙三

(72) 発明者 初田 卓己

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 三宅 浩司

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】親水性樹脂の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

含水ゲル状重合体を解碎、乾燥してなる親水性樹脂の製造方法であつて、
上記含水ゲル状重合体を、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剪断することにより解碎するとともに、解碎時における上記含水ゲル状重合体の温度が40～100の範囲内であることを特徴とする親水性樹脂の製造方法。

【請求項2】

上記含水ゲル状重合体が気泡を含有していることを特徴とする請求項1記載の親水性樹脂の製造方法。

【請求項3】

上記含水ゲル状重合体は、水溶性のエチレン性不飽和单量体を原料として用いて得られる含水ゲル状重合体であり、かつ、

上記含水ゲル状重合体の含水率が10～90重量%の範囲内であることを特徴とする請求項1または2記載の親水性樹脂の製造方法。

【請求項4】

上記含水ゲル状重合体は、水溶性のエチレン性不飽和单量体および架橋剤を含む单量体成分を水溶液として重合して得られた、架橋構造を有する含水ゲル状重合体であり、

上記親水性樹脂として吸水性樹脂を製造することを特徴とする請求項1～3の何れか1項に記載の親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、粘着性および弾力性に富む塊状の含水ゲル状重合体を練り潰すことなく解碎することで、例えば、紙オムツや失禁パット等の衛生材料、土壤用保水材、食品鮮度保持材、農園芸用保水材等の各種用途に好適に用いられる親水性樹脂を製造する方法に関するものである。

【0002】**【従来の技術】**

近年、親水性樹脂の一種である吸水性樹脂は、排出された尿や血液等の体液を吸収させて保持することにより、上記体液に起因する衣料等の汚染を防止することを目的として、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の衛生材料の構成材料等に幅広く利用されている。
10

【0003】

さらに、最近では、上記衛生材料の薄型化や高性能化のため、上記衛生材料からパルプ等の纖維基材を減らすと共に、吸水性樹脂の量を増加させる傾向にあり、吸水性樹脂の吸水性能の更なる向上が要求されている。

【0004】

該吸水性樹脂は、例えば、アクリル酸やアクリル酸ナトリウム等の単量体を架橋剤の存在下で水溶液重合した後、得られた塊状の含水ゲル状重合体を適当な粒度に解碎して乾燥させた後、必要によりさらに粉碎することにより得ることができる。
20

【0005】

上記含水ゲル状重合体を解碎する方法としては、従来、例えば、該含水ゲル状重合体を2軸のローラ型カッター間に噛み込ませて解碎する方法が知られている。

【0006】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記含水ゲル状重合体は、半固体状で弾性に富むゲル状物であり、上記従来の方法は、含水ゲル状重合体の解碎を行う際に、上記含水ゲル状重合体を上記ローラ型カッター間に噛み込ませようとしてもその噛み込みが容易ではなく、噛み込まれた含水ゲル状重合体が解碎時に練られてしまうという問題点を有している。このため、上記従来の方法を採用した場合、含水ゲル状重合体に強大な機械的外力が作用し、例えばその架橋重合鎖が切断され、水可溶成分量が増加する場合がある。
30

【0007】

また、上記含水ゲル状重合体が、吸水性樹脂の吸水性能、特に、吸水倍率や吸水速度を改善すべく、上記単量体を、気泡を含有するように架橋剤の存在下で水溶液重合してなる場合には、上記従来の方法では、上記含水ゲル状重合体内部に含有される気泡が押し潰されて減少することになる。従って、このようにして得られた吸水性樹脂では、気泡の減少が表面積の低下を招くため、水性液体が移行するのに必要な導液空間が十分に確保されず、水性液体の通液性や拡散性等が低下する虞れがある。このため、従来の方法で得られる吸水性樹脂は、その製造過程において、水可溶成分量の増加に加えて、吸水倍率等の諸性能が低下するという問題点を有している。これらの問題は、吸水性樹脂に限らず、親水性樹脂全てに共通している。
40

【0008】

本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであって、その目的は、上記種々の問題点を招来しない親水性樹脂の製造方法を提供することにある。

【0009】**【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、含水ゲル状重合体を、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剪断することにより解碎するとともに、解碎時における上記含水ゲル状重合体の温度が40～100の範囲内であることにより、含水ゲル状重合体重合体の解碎時の練り潰しを抑え、水可溶成分
50

量が少なく、吸水倍率等の諸性能に優れた親水性樹脂を容易に製造することができることを見い出して本発明を完成させるに至った。

【0010】

即ち、請求項1記載の発明の親水性樹脂の製造方法は、上記の課題を解決するために、含水ゲル状重合体を解碎、乾燥してなる親水性樹脂の製造方法であって、上記含水ゲル状重合体を、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剪断することにより解碎するとともに、解碎時における上記含水ゲル状重合体の温度が40～100の範囲内であることを特徴としている。また、請求項2記載の発明の親水性樹脂の製造方法は、請求項1記載の親水性樹脂の製造方法において、上記含水ゲル状重合体が気泡を含有していることを特徴としている。請求項3記載の発明の親水性樹脂の製造方法は、請求項1または2記載の親水性樹脂の製造方法において、上記含水ゲル状重合体は、水溶性のエチレン性不飽和単量体を原料として用いて得られる含水ゲル状重合体であり、かつ、上記含水ゲル状重合体の含水率が10～90重量%の範囲内であることを特徴としている。請求項4記載の発明の親水性樹脂の製造方法は、請求項1～3の何れか1項に記載の親水性樹脂の製造方法において、上記含水ゲル状重合体は、水溶性のエチレン性不飽和単量体および架橋剤を含む単量体成分を水溶液として重合して得られた、架橋構造を有する含水ゲル状重合体であり、上記親水性樹脂として吸水性樹脂を製造することを特徴としている。10

【0011】

上記の各構成によれば、上記含水ゲル状重合体は、送り速度の異なる対の螺旋状の回転刃間に入り込み、これら回転刃の送りによって容易に回転刃間に噛み込まれる。また、上記の各構成によれば、回転刃同士の送り速度の違いにより、一方の回転刃と他方の回転刃との間に追い越しが生じ、これら回転刃間に挟まれて剪断される。このため、上記の各構成によれば、上記含水ゲル状重合体を剪断により解碎することができ、含水ゲル状重合体の解碎時の練り潰しを抑えることができる。従って、上記の各構成によれば、水可溶成分量が少なく、吸水倍率等の諸性能に優れた親水性樹脂を得ることができる。20

【0013】

上記含水ゲル状重合体の温度が上記の範囲内にある場合、上記温度範囲を逸脱する場合と比較して上記含水ゲル状重合体の粘着性が低下する。このため、上記含水ゲル状重合体の温度が上記の範囲内にある場合、より剪断が容易になると共に、上記含水ゲル状重合体の回転刃への粘着を抑制することができる。また、上記含水ゲル状重合体の温度が上記の範囲内にある場合、上記含水ゲル状重合体表面からは水蒸気が発生する。このため、この水蒸気が上記回転刃表面に付着し、上記含水ゲル状重合体の回転刃への粘着がより一層抑制される。このため、上記の各構成によれば、含水ゲル状重合体を練り潰すことなく解碎することができあり、上述した諸特性により優れた親水性樹脂を得ることができると共に、含水ゲル状重合体を長時間連続して解碎することが可能になる。30

【0014】

【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、図1～図4を用いて詳しく説明する。

本発明にかかる親水性樹脂の製造方法は、含水ゲル状重合体の解碎時の練り潰しを抑え、水可溶成分量を低減させると共に、吸水倍率等の諸性能に優れた親水性樹脂を製造する方法である。このため、本発明では、上記含水ゲル状重合体を、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剪断することにより解碎している。40

【0015】

本発明において解碎される上記含水ゲル状重合体は、水溶性のエチレン性不飽和単量体を含む単量体成分を、必要により架橋剤の存在下で重合させることによって容易に得ることができる。本発明にかかる上記親水性樹脂としては、具体的には、内部に架橋構造を有し、かつ部分的に中和された水溶性のエチレン性不飽和単量体からなる樹脂、例えば、吸水性樹脂が挙げられる。

【0016】

上記含水ゲル状重合体の原料として用いられるエチレン性不飽和单量体は、水溶性を有する单量体であり、具体的には、(メタ)アクリル酸、-アクリロイルオキシプロピオン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、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、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、ビニルホスホン酸、2-(メタ)アクリロイルオキシエチルリン酸、(メタ)アクリロキシアルカンスルホン酸等の酸基含有单量体、およびこれらのアルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、アルキルアミン塩；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(メタ)アクリルアミド等のジアルキルアミノアルキル(メタ)アクリレート類およびこれらの四級化物(例えば、アルキルハイドライドとの反応物、ジアルキル硫酸との反応物等)；ジアルキルアミノヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート類およびこれらの四級化物；N-アルキルビニルピリジニウムハライド；ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、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)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；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)アクリレート等のアルコ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；ビニルビリジン、N-ビニルビリジン、N-ビニルピロリドン、N-アクリロイルビペリジン；N-ビニルアセトアミド；等が挙げられる。これらエチレン性不飽和单量体は、一種類のみを用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。
10
20

【0017】

上記例示のエチレン性不飽和单量体のうち、アクリル酸塩系单量体を主成分として含む单量体が、得られる含水ゲル状重合体の吸水特性や安全性がより一層向上するので好ましい。ここで、アクリル酸塩系单量体とは、アクリル酸、および／またはアクリル酸の水溶性塩類を示す。また、アクリル酸の水溶性塩類とは、中和率が30モル%～100モル%の範囲内、好ましくは50モル%～99モル%の範囲内であるアクリル酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、ヒドロキシアンモニウム塩、アミン塩、アルキルアミン塩であり、そのなかでも、ナトリウム塩およびカリウム塩が特に好ましい。これらアクリル酸塩系单量体は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。尚、親水性樹脂の平均分子量(重合度)は、特に限定されるものではない。
30

【0018】

また、上記の单量体成分は、得られる含水ゲル状重合体の親水性を実質的に阻害しない程度に、エチレン性不飽和单量体と共に重合可能な他の单量体(共重合性モノマー)とを含んでいてもよい。上記の共重合性モノマーとしては、具体的には、例えば、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、ブチル(メタ)アクリレート等の(メタ)アクリル酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等の疎水性单量体；等が挙げられる。これら共重合性モノマーは、単独で用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。
40

【0019】

また、上記单量体成分を重合させる際に必要に応じて用いられる架橋剤としては、例えば、分子内にビニル基を複数有する化合物；分子内にカルボキシル基やスルホン酸基と反応することのできる官能基を複数有する化合物；等が挙げられる。

【0020】

分子内にビニル基を複数有する化合物としては、具体的には、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(50

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クリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)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、N,N-ジアリルアクリルアミド、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、ジアリルオキシ酢酸、N-メチル-N-ビニルアクリルアミド、ビス(N-ビニルカルボン酸アミド)、テトラアリロキシエタン等のポリ(メタ)アリロキシアルカン等が挙げられる。

【0021】

また、分子内にカルボキシル基やスルホン酸基と反応することができる官能基を複数有する化合物としては、(ポリ)エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、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-ペンタンジオール、ポリプロピレングリコール、(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-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、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；(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)プロピレングリコールジグリシジルエーテル、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、テトラエチレンペニタミン、ペンタエチレンヘキサンミン、ポリアミドポリアミン、ポリエチレンイミン等の多価アミン化合物、並びに、それら多価アミンとハロエポキシ化合物との縮合物；2,4-トリエ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；-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-アミノプロピルトリメトキシシラン等のシランカップリング剤；1,3-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-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、エピブロムヒドリン、-メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニウム等の多価金属の水酸化物あるいは塩化物等が挙げられる。

【0022】

上記の架橋剤の使用量としては、特に限定されるものではないが、上記単量体成分に対して、0.0001モル%～10モル%の範囲内であることが好ましく、0.001モル%～1モル%の範囲内であることがより好ましい。

【0023】

本発明において、上記の単量体成分を重合する重合方法は、特に限定されるものではなく、バルク重合、沈澱重合、水溶液重合または逆相懸濁重合等の従来公知の種々の重合方法を採用することができる。そのなかでも、得られる親水性樹脂の吸水特性を向上させると共に、重合の制御の容易さから、上記の単量体成分を水溶液とした、水溶液重合または逆相懸濁重合が好ましい。また、上記重合方法として水溶液重合を採用する場合には、上記単量体成分を含む水溶液(以下、単量体水溶液と記す)を攪拌しながら重合したり、静置したまま重合することができる。さらに、上記単量体水溶液を攪拌しながら重合する場合には、重合開始時から終了時まで攪拌し続けたり、重合の途中で攪拌を停止することができる。一方、上記単量体水溶液を静置したまま重合する場合には、重合容器中でバッチ重

10

20

30

40

50

合したり、駆動しているベルト上で連続重合することができる。その中でも、駆動しているベルト上に上記単量体水溶液を供給し、静置状態で連続重合することが好ましい。

【0024】

上記重合反応における重合開始時には、例えば重合開始剤、あるいは、放射線や電子線、紫外線、電磁線等の活性化エネルギー線等を用いることができる。上記の重合開始剤としては、具体的には、例えば、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム、過酸化水素等の無機過酸化物；¹⁰ t - プチルハイドロパーーオキサイド、過酸化ベンゾイル、クメンハイドロパーーオキサイド等の有機過酸化物；2 , 2 ' - アゾビス(N , N ' - ジメチレンイソブチルアミジン)またはその塩、2 , 2 ' - アゾビス(2 - メチルプロピオンアミジン)またはその塩、2 , 2 ' - アゾビス(2 - アミジノプロパン)またはその塩、4 , 4 ' - アゾビス - 4 - シアノ吉草酸等のアゾ化合物；等のラジカル重合開始剤が挙げられる。これら重合開始剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。また、重合開始剤として過酸化物を用いる場合には、例えば、亜硫酸塩、重亜硫酸塩、L - アスコルビン酸等の還元剤を併用して酸化還元(レドックス)重合を行ってもよい。

【0025】

本発明において上記単量体成分を重合して得られる含水ゲル状重合体が吸水性樹脂である場合、上記含水ゲル状重合体は、その内部に気泡を含有していることが、吸水特性を向上させる上で好ましい。上記気泡を含有する含水ゲル状重合体の重合方法としては、具体的には、例えば、アゾ系開始剤の存在下で重合する方法；発泡剤として炭酸塩(特開平5 - 237378号公報、特開平7 - 185331号公報)を用いて重合する方法；ペンタンやトリフルオロエタン等の水に不溶な発泡剤をモノマー中に分散させて重合する方法(米国特許第5328935号公報、米国特許第5338766号公報)；固体微粒子状発泡剤を用いて重合する方法(国際公開WO96 / 17884号公報)；界面活性剤存在下に不活性気体を分散させながら重合する方法；等、従来公知の種々の方法を採用することができる。²⁰

【0026】

上記単量体成分を架橋剤の存在下で重合させる際には、得られる親水性樹脂の吸水特性を向上させると共に、発泡剤による発泡を効率的に行うために、上述した重合方法のなかでも、水溶液重合を行うことが特に好ましい。この場合、単量体水溶液中の単量体成分の濃度は、20重量%～60重量%の範囲内がより好ましい。単量体成分の濃度が20重量%未満の場合には、得られる親水性樹脂の水可溶性成分量が増加するおそれがあると共に、発泡剤による発泡が不充分となり吸水速度を向上させることができなくなるおそれがある。³⁰ 一方、単量体成分の濃度が60重量%を越える場合には、反応温度、並びに、発泡剤による発泡を制御することが困難となるおそれがある。

【0027】

また、単量体水溶液の溶媒としては、水と、水に可溶な有機溶媒とを併用することもできる。該有機溶媒としては、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、アセトン、ジメチルスルホキシド、エチレングリコールモノメチルエーテル、グリセリン、(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、アルキレンカーボネート等が挙げられる。これら有機溶媒は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を併用してもよい。⁴⁰

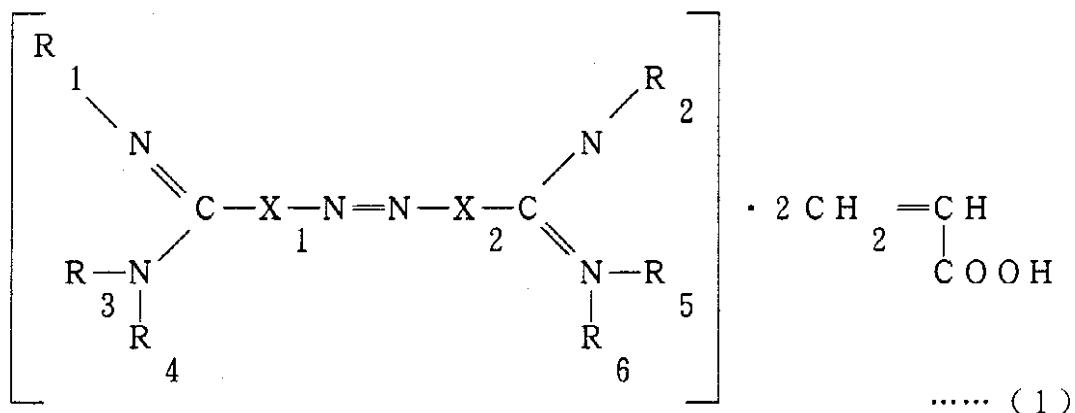
【0028】

上記の発泡剤としては、上記単量体水溶液に分散あるいは溶解するものを使用することができる。該発泡剤としては、具体的には、例えば、n - ペンタン、2 - メチルブタン、2 , 2 - ジメチルプロパン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、置換されたベンゼン、クロロメタン、クロロエタン、クロロフルオロメタン、1 , 1 , 2 - トリクロロトリフルオロエタン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、アセトン、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、バリウムアゾジカルボキシレート、ジニトロソペンタメチレンテトラミン、4 , 4 ' - オキシビス(ベンゼンスルホニルヒドラジッド)、パラトルエンスルホニルヒドラジッド、ジアゾアミノベンゼン、N , N ' - ジメチル - N , N ' -⁵⁰

ジニトロソテレタルアミド、ニトロウレア、アセトン - p - トルエンスルホニルヒドラゾン、p - トルエンスルホニルアジド、2 , 4 - トルエンジスルホニルヒドラジド、p - メチルウレタンベンゼンスルホニルヒドラジド、トリニトロソトリメチレントリアミン、p - トルエンスルホニルセミカルバジド、オキザリルヒドラジド、ニトログアニジン、ヒドラゾジカルボンアミド、トリヒドラジノトリアミン、アゾビスフォルムアミド、ベンゼンスルフォニルヒドラジド、ベンゼン - 1 , 3 - ジスルフォニルヒドラジド、ジフェニルスルフォン - 3 , 3' - ジスルフォニルヒドラジド、4 , 4' - オキシビス(ベンゼンスルフォニルヒドラジド)、スルフォンヒドラジド、マロン酸およびその塩、カルバミン酸およびその塩等の、揮発性の有機化合物；重炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム、重炭酸アンモニウム、亜硝酸アンモニウム、塩基性炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム等の炭酸塩；一般式(1)

【0029】

【化1】

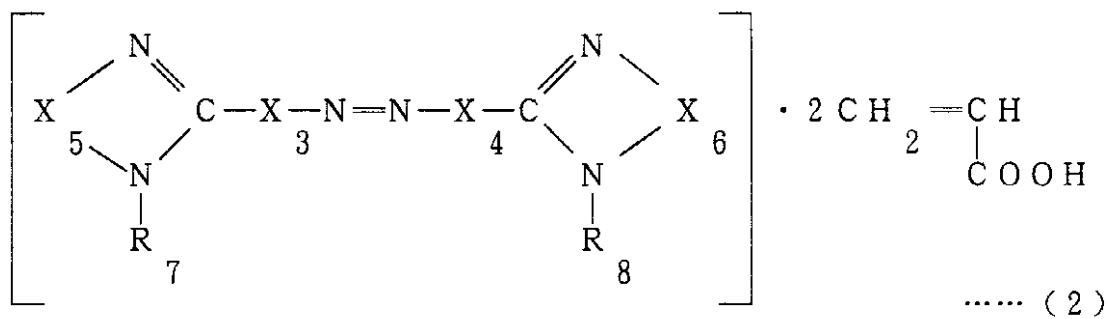


【0030】

(式中、 X_1 、 X_2 は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキレン基を表し、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 は、それぞれ独立して、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、アリール基、アリル基、またはベンジル基を表す)または一般式(2)

【0031】

【化2】



【0032】

(式中、 X_3 、 X_4 は、それぞれ独立して、炭素数1～4のアルキレン基を表し、 X_5 、 X_6 は、それぞれ独立して、炭素数2～4のアルキレン基を表し、 R_7 、 R_8 は、それぞれ独立して、水素原子または炭素数1～4のアルキル基を表す)

で表されるアミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩；ドライアイス；等が挙げられる。また、上記発砲剤として炭酸ナトリウム等の炭酸塩を用いる場合には、界面活性剤や分散剤を併用することが好ましい。界面活性剤や分散剤を用いることで、得られる含水ゲル状重合体の気泡の平均気泡径が大きくなり過ぎて、吸収速度が遅くなることを防ぐことができる。

10

20

30

40

50

【0033】

これら発泡剤は、単独で用いてもよく、二種類以上を併用してもよい。上記例示の発泡剤のなかでも、アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩が好ましい。上記アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩は、アクリル酸塩系单量体に対する分散性に特に優れていると共に、発泡剤としての機能と、ラジカル重合開始剤としての機能とを備え、界面活性剤や水溶性高分子等の分散安定剤を用いなくても、或いは、单量体水溶液を攪拌しなくとも、その平均粒子径を所定の値に維持したまま、該单量体水溶液中に静置状態で均一に分散させることができ、沈降や浮遊、分離を引き起こすことはない。従って、上記アミノ基含有アゾ化合物のアクリル酸塩の存在下に单量体を重合させることにより、水可溶性成分量および残存单量体量がより一層低減された親水性樹脂（吸水性樹脂）を得ることができる。

10

【0034】

本発明において、上記発泡剤は、单量体水溶液を重合する前に单量体水溶液に添加してもよいし、重合途中に单量体水溶液に添加してもよいし、单量体水溶液の重合後、得られた含水ゲル状重合体に添加してもよい。また、上記の発泡剤は、予め調製したものを单量体水溶液に添加して使用してもよく、発泡剤前駆体を单量体水溶液に溶解した後、必要に応じて、該单量体水溶液に炭酸ガスやアクリル酸塩を添加することにより、单量体水溶液中で調製することもできる。つまり、発泡剤前駆体と、炭酸ガスやアクリル酸塩とを单量体水溶液中で反応させることにより、発泡剤を析出させることもできる。

【0035】

本発明において、前記单量体成分に対する発泡剤の使用量は、单量体成分と発泡剤との組み合わせ等に応じて設定すればよく、特に限定されるものではないが、单量体100重量部に対して0.001重量部～10重量部の範囲内がより好ましい。発泡剤の使用量が上記の範囲外である場合には、得られる親水性樹脂（吸水性樹脂）の吸水特性が不充分となる虞れがある。

20

【0036】

上記のようにして得られた含水ゲル状重合体の含水率は、一般に10～90重量%の範囲であり、好ましくは20～80重量%の範囲である。含水率が10重量%未満では、含水ゲル状重合体の切断、解碎が困難となったり、気泡を含有する含水ゲル状重合体の場合、気泡が潰れる虞れがある。一方、上記含水ゲル状重合体の含水率が90重量%よりも高くなると、解碎後の乾燥に時間を要しそうなので不経済である。

30

【0037】

本発明において、親水性樹脂は、上記重合後の塊状の含水ゲル状重合体を解碎、乾燥することによって得ることができる。本発明にかかる親水性樹脂の製造方法では、上記含水ゲル状重合体の解碎には、送り速度の異なる対の螺旋状の回転刃（送り刃）を備えた解碎機が用いられる。

【0038】

上記の解碎機は、例えば、図1に示すように、回転軸3・4の周りに各々螺旋状に形成された回転刃6・7を備えている。上記回転軸3・4は、上部にホッパ（投入口）1が設けられた解碎室2内に所定の間隔を有して互いに平行に設けられ、駆動モータ9・10により各々別々に回転駆動されるようになっている。そして、上記回転刃6と回転刃7とは、互いに、その対向面が、一定の間隔を有して実質的に平行となっている。

40

【0039】

また、上記回転刃6は、回転軸3の長さ方向の中心部を境にして、同じ螺旋ピッチP₁を有し、逆向きの螺旋構造を有する2種類の回転刃6a・6bから構成されている。また、上記回転刃7は、回転軸4の長さ方向の中心部を境にして、同じ螺旋ピッチP₂を有し、逆向きの螺旋構造を有する2種類の回転刃7a・7bから構成されている。さらに、上記回転刃6・7における互いに対向する回転刃6a・7a、および回転刃6b・7bは互いに逆向きの螺旋構造を有している。

【0040】

このため、上記回転刃6a・6bおよび回転刃7a・7bは、上記回転軸3・4を各々逆

50

回転させることにより、各々、回転軸3・4の長さ方向の中心部（即ち、各々の回転刃6・7において、螺旋構造の切り替わる部分）に向かって送り作用を有し、上記ホッパ1から投入された含水ゲル状重合体を、上記回転軸3・4の長さ方向の中心部に寄せ集めるようになっている。このように、上記回転刃6・7は、スクリューによる送り方向が各々同一であり、かつ、各々、回転軸3・4の左右の端部から中心部に向かう方向に送り作用を有するように、螺旋の向きおよび回転方向が設定されている。

【0041】

また、上記回転刃6と回転刃7とは、送り方向は同一ではあるが、その送り速度が異なるように設定されている。つまり、上記解碎機は、一方の回転刃6の送り速度が他方の回転刃7の送り速度よりも大きくなるように設定されている。

10

【0042】

このように上記回転刃6が回転刃7を追送する構成とするための方法としては、例えば、
 1 両回転刃6・7の螺旋ピッチ P_1 ・ P_2 を同一とし、回転軸3の回転数を他方の回転軸4の回転数よりも大きくする方法、
 2 一方の回転刃6の螺旋ピッチ P_1 を他方の回転刃7の螺旋ピッチ P_2 よりも大きくし、回転軸3・4を同一速度で回転させる方法、
 3 一方の回転刃6の螺旋ピッチ P_1 を他方の回転刃7の螺旋ピッチ P_2 よりも大きくし、かつ、上記回転軸3の回転数を他方の回転軸4の回転数よりも大きくする方法等が挙げられる。

【0043】

また、上記回転刃6と回転刃7との送り方向は、必ずしも同一方向である必要はなく、剪断力を高めるべく、上記回転刃7の送り方向を上記回転刃6の送り方向とは逆向きになるように上記回転軸3・4を回転させると共に、一方の回転刃6の押し出し推力を他方の回転刃7の押し出し推力よりも大きくなるように設定し、全体として、上記含水ゲル状重合体が上記回転軸3・4の長さ方向の中心部に向かって搬送される構成としてもよい。

20

【0044】

以下、本実施の形態においては、上記 2 の方法を採用するものとするが、必ずしもこれに限定されるものではない。上記 2 の方法を採用する場合、上記回転刃6・7の螺旋ピッチ P_1 ・ P_2 は、解碎効率の点から、例えば、一方の回転刃6の螺旋ピッチ P_1 が、他方の回転刃7の螺旋ピッチ P_2 の1倍を越えて10倍以内に設定されていることが好ましく、1.1倍～5倍の範囲内に設定されていることがさらに好ましい。より具体的には、上記回転刃6の螺旋ピッチ P_1 は、解碎後の含水ゲル状重合体の粒子径および解碎効率の点から、5mm～300mm/1回転の範囲内であることが好ましく、10mm～250mm/1回転の範囲内であることがより好ましく、20mm～200mm/1回転の範囲内であることが特に好ましい。一方、上記回転刃7の螺旋ピッチ P_2 は、例えば、3mm～250mm/1回転の範囲内であることが好ましく、5mm～200mm/1回転の範囲内であることがより好ましく、10mm～150mm/1回転の範囲内であることが特に好ましい。上記螺旋ピッチ P_1 および螺旋ピッチ P_2 は、解碎機の大きさによって適宜設定すればよいが、上述した範囲を下回る場合には、解碎後の含水ゲル状重合体が各々の回転刃間、即ち、螺旋ピッチ間に挟まれて解碎されないので好ましくない。

30

【0045】

また、上記回転軸3・4の回転数は、0.05rpm～100rpmの範囲内であることが好ましく、0.1rpm～50rpmの範囲内であることがより好ましい。

【0046】

本発明によれば、上記回転刃6・7は、その送り速度の差から、上記含水ゲル状重合体を上記回転軸3・4の長さ方向の中心部に寄せ集める際に、上記回転刃6a・6bが、各々対向する回転刃7a・7bと交差し、さらには上記回転刃6a・6bが上記回転刃7a・7bを追い越すことにより、上記含水ゲル状重合体を回転刃6・7間に噛み込み、剪断する。

【0047】

40

50

また、上記の解碎機には、図1および図3・4に示すように、上記解碎室2内における回転刃6・7の対向部下方、即ち、上記回転刃6・7と、上記解碎室2下端に設けられた排出口12との間に、回転軸5の周りに、螺旋の向きが異なる回転刃を組み合わせてなる枠目状の回転刃8が設けられていることが好ましい。つまり、上記解碎機は、3軸構造を有していることが好ましい。上記回転刃8の螺旋ピッチ、即ち、枠目の一辺の大きさは、5mm～200mmであることが好ましい。上記回転刃8は、上記回転刃6・7と、各々所定の間隔を有して対向して設けられ、駆動モータ11により、上記回転刃6・7とは別々に回転駆動されるようになっている。そして、上記回転刃8と回転刃6・7とは、互いに、その対向面が、一定の間隔を有して実質的に平行となっている。これにより、上記回転刃6・7間を通過した含水ゲル状重合体は、上記回転刃8により上記回転軸5の長さ方向の中心部に向かって搬送される過程において、上記回転刃6あるいは回転刃7と上記回転刃8との間に挟まれ、その交差部においてさらに細かく剪断される。

10

【0048】

本発明において、上記回転刃6と、該回転刃6と対向する回転刃7あるいは回転刃8との間の間隙（即ち、上記回転刃6と回転刃7あるいは回転刃8との交差部における間隙）D₁・D₂、並びに、上記回転刃7と回転刃8との交差部における間隙D₃は、各々、0.01mm～2mmの範囲内に設定されていることが好ましく、0.05mm～0.5mmの範囲内に設定されていることがさらに好ましい。また、上記解碎室2の内壁と上記各回転刃6・7との間の間隙D₄・D₅、および、上記解碎室2の内壁と上記回転刃8との間の間隙D₆・D₇は、各々、0.1mm～50mmの範囲内に設定されていることが好ましく、1mm～20mmの範囲内に設定されていることがさらに好ましい。解碎後の含水ゲル状重合体の大きさは、上記間隙D₁・D₂・D₃の大きさによって決定される。従つて、上記間隙D₁・D₂・D₃が広すぎると、含水ゲル状重合体を細かく解碎することができなくなる。一方、上記間隙D₁・D₂・D₃が0.01mm未満であれば、解碎後の含水ゲル状重合体が細かくなりすぎる虞れがあると共に、解碎時間が長くなりすぎる。このため、上記間隙D₁・D₂・D₃は、上記の範囲内に設定することが好ましい。また、上記間隙D₄・D₅・D₆・D₇は、上記回転刃6・7・8によって解碎された含水ゲル状重合体のみが、上記解碎室2下部に設けられた排出口12から排出されるように設定される。また、解碎室2の内壁と上記回転刃8との間の間隙D₆・D₇のうち、含水ゲル状重合体を回転刃8と回転刃6・7との間で再度解碎すべく上記含水ゲル状重合体を押し上げる向きに回転刃8が回転する側の間隙D₇は、上記含水ゲル状重合体を排出する向きに回転刃8が回転する側の間隙D₆よりも小さく設定されていることが、解碎、排出をスムーズに行う上で好ましい。

20

【0049】

また、上記の各回転刃6・7・8の大きさは、解碎効率の点から、上記各回転刃6・7・8の刃厚（即ち、回転刃同士の対向面6aの幅）W₁・W₂・W₃が1mm～50mmの範囲内に設定されていることが好ましく、2mm～30mmの範囲内に設定されていることがさらに好ましい。さらに、上記各回転刃6・7・8の突出幅（即ち、上記各回転刃6・7・8の外径と各回転軸3・4・5の外径との差）S₁・S₂・S₃は、2mm～100mmの範囲内に設定されていることが好ましく、5mm～50mmの範囲内に設定されていることがさらに好ましい。

30

【0050】

また、上記回転刃8の配設領域近傍には、図5に示すように、スクレーパー13および/または固定刃14・15がさらに設けられていることが好ましい。上記回転刃8の配設領域近傍に上記スクレーパー13を配設することで、解碎物を上記解碎機から効率良く排出することができる。また、上記回転刃8の配設領域近傍に固定刃14・15を配設することで、上記各回転刃6・7・8によって解碎された解碎物は、排出されるまでに、上記回転刃8と固定刃14・15との剪断によってさらに解碎される。従つて、上記回転刃8の配設領域近傍に固定刃14・15を配設することで、含水ゲル状重合体をより一層細かく解碎することができる。上記スクレーパー13および/または固定刃14・15を上記回

40

50

転刃 8 の配設領域近傍に配設する場合、解碎後の含水ゲル状重合体の大きさは、上記間隙 $D_1 \cdot D_2 \cdot D_3$ の大きさに加えて、上記回転刃 8 とスクレーパー 13との間の間隙 D_8 、上記回転刃 8 と固定刃 14との間の間隙 D_9 、および上記回転刃 8 と固定刃 15との間の間隙 D_{10} の大きさによって決定される。従って、上記間隙 $D_8 \cdot D_9 \cdot D_{10}$ は、各々、0.01 mm ~ 2 mm の範囲内に設定されていることが好ましく、0.05 mm ~ 0.5 mm の範囲内に設定されていることがさらに好ましい。

【0051】

本発明において、解碎時における上記含水ゲル状重合体の温度は、好ましくは 40 ~ 100 の範囲内、より好ましくは 50 ~ 80 の範囲内である。

【0052】

上記含水ゲル状重合体は、40 ~ 100 において、その粘着性が低下する。このため、上述した温度範囲内の含水ゲル状重合体を解碎すれば、回転刃 6 · 7 · 8 への上記含水ゲル状重合体の付着が著しく低減されるため、含水ゲル状重合体の剪断時の変形を押さえ、含水ゲル状重合体を練り潰すことがなく、また、該含水ゲル状重合体が含有する気泡を従来よりも多く保持したまま含水ゲル状重合体を解碎することができる。

【0053】

また、上記含水ゲル状重合体の温度が上述した範囲内にある場合、該含水ゲル状重合体表面からは水蒸気が発生する。このため、この水蒸気が上記回転刃 6 · 7 · 8 表面に付着し、この水蒸気によっても、上記含水ゲル状重合体の回転刃 6 · 7 · 8 への粘着が抑制される。

【0054】

従って、上述した温度範囲内の含水ゲル状重合体を、上記回転刃 6 および回転刃 7 、或いは、上記回転刃 6 · 7 の何れか一方と回転刃 8 とで挟んで剪断すれば、含水ゲル状重合体の練り潰しを著しく低減することができ、吸水倍率等の吸水性能により一層優れた親水性樹脂（吸水性樹脂）を提供することができる。また、上記の方法によれば、上記回転刃 6 · 7 · 8 への含水ゲル状重合体の付着を抑制することができるので、上記含水ゲル重合体を効率よく、しかも、長時間連続して解碎することができる、また、回転刃 6 · 7 · 8 の劣化を抑えることができる。

【0055】

このため、本発明において、上記含水ゲル状重合体は、重合後、その温度を低下させることなく速やかに解碎することが好ましい。また、上記含水ゲル状重合体の温度が 40 未満になることを防止するためには、重合後の含水ゲル状重合体を、断熱材等で囲まれた保温室や 40 以上に保たれた部屋や容器中で保持してもよい。上記含水ゲル状重合体の温度を上述した範囲内に保つ方法としては、特に限定されるものではない。

【0056】

また、本発明において、解碎機投入前の含水ゲル状重合体の温度が 40 よりも低い場合（40 以下に低下した場合等）には、上記含水ゲル状重合体を昇温することにより上記含水ゲル状重合体の温度を調整してから解碎を行うことが好ましい。上記含水ゲル状重合体の昇温方法としては、特に限定されるものではなく、例えば、(1) 予め、加熱装置等により上記含水ゲル状重合体を昇温した後、該昇温された含水ゲル状重合体を上記解碎機内に投入し、解碎する方法、(2) 上記回転刃 6 · 7 · 8 をヒータ等の加熱装置等により加熱し、搬送しながら昇温させる方法等が挙げられるが、回転刃 6 · 7 · 8 表面への水蒸気の付着や含水ゲル状重合体の均一的な昇温が容易であること等から上記(1) の方法が好ましい。

【0057】

上記含水ゲル状重合体を予め加熱する場合に用いられる加熱装置としては、常用の乾燥機または加熱炉を用いることができる。該乾燥機としては、具体的には、例えば、溝型混合乾燥機、ロータリー乾燥機、デスク乾燥機、流動層乾燥機、気流型乾燥機、および赤外線乾燥機等が挙げられるが、特に限定されるものではない。

【0058】

10

20

30

40

50

このように、本発明では、含水ゲル状重合体の温度を40～100に調整、制御して解碎する。このため、上記の各回転刃6・7・8は、含水ゲル状重合体の粘着を抑制すると共に、熱による変形を防止するために、例えば、炭素鋼、スウェーデン鋼、軸受鋼、セラミックス、バネ鋼、粉末ハイス、合金工具鋼、超硬合金、高速度鋼、ステンライト、ステンレス鋼、フェロチック等の素材で形成されていることが好ましい。また、上記の各回転刃6・7・8の表面には、含水ゲル状重合体の粘着を抑制するために、表面処理が施されていることがより好ましい。

【0059】

上記各回転刃6・7・8の表面処理方法としては、例えば、浸炭、窒化、ダイクロン処理、アトムロイ処理、ニダックス処理、テフロンコーティング、テフロック、タングステン溶射、硬質クロームメッキ、セラミック溶射などの方法を挙げることができるが、特に限定されるものではない。10

【0060】

さらに、上記解碎室2の内壁（内面）には、含水ゲル状重合体の粘着を抑制すると共に、熱による変形を防止するために、上記含水ゲル状重合体の解碎時の温度よりも高い熱変形温度を有する基材が設けられていることが好ましい。

【0061】

このような解碎室2の内面の基材を例示すれば、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリアミド、フッ素樹脂、ポリ塩化ビニル、エポキシ樹脂及びシリコーン樹脂等の合成樹脂、或いはガラス、グラファイト、ブロンズ及びモリブデンジサルファイド等の無機充填剤、又はポリイミド等の有機充填剤で複合体を作り増強した前記合成樹脂が挙げられる。20

【0062】

また、上記物質の中でも、ポリエチレンテトラフルオライド、ポリエチレントリフルオライド、ポリエチレントリフルオロクロライド、エチレンテトラフルオライド-エチレンコポリマー、エチレントリフルオロクロライド-エチレンコポリマー、プロピレンペンタフルオライド-エチレンテトラフルオライドコポリマー、パーカルオロアルキルビニルエーテル-エチレンテトラフルオライドコポリマー及びポリフッ化ビニル等のフッ素樹脂が、特に望ましいものである。

【0063】

また、本発明において、上記回転刃6・7・8への含水ゲル状重合体の付着をさらに抑制するためには、上記含水ゲル状重合体から発生する水蒸気以外に、上記回転刃6・7・8に水を別途付着させてもよい。30

【0064】

上記回転刃6・7・8に水を付着させる方法としては、例えば、上記回転刃6・7・8の上部あるいは側部から、例えば噴霧装置等を用いて、上記回転刃6・7・8に水を噴霧あるいは噴射する方法等、種々の方法を採用することができる。上記水の噴霧は、連続して行われてもよく、また、一定時間毎に行われてもよい。

【0065】

次に、上記解碎機を用いた上記含水ゲル状重合体の解碎動作について図2を用いて以下に説明する。先ず、上記ホッパ1から解碎室2内に含水ゲル状重合体21が投入されると、上記含水ゲル状重合体21は、図2(a)に示すように、例えば、回転刃6aの回転に伴って上記回転軸3の長さ方向の中心部に向かって搬送される。上記回転刃6aは、上記回転刃7aとの送り速度の差から、上記回転刃7aを追送するようになっている。このため、上記含水ゲル状重合体21の搬送過程において、上記回転刃6aと該回転刃6aの進行方向前方に位置する回転刃7aとの距離は次第に縮まり、図2(b)に示すように、上記含水ゲル状重合体21は、上記回転刃6aと回転刃7aとで挟持される。そして、図2(c)に示すように、上記回転刃6aと回転刃7aとが交差し、さらには、図2(d)に示すように、上記回転刃6aが上記回転刃7aを追い越すことにより、上記含水ゲル状重合体21が2つに剪断される。そして、上記含水ゲル状重合体21を剪断してなる例えは含40

水ゲル状重合体解碎物 21a・21b は、その搬送時の向きによって、上記回転刃 6a と回転刃 7a との間の間隙部から上記解碎室 2 下端に設けられた排出口 12 に向かって排出（落下）されるか、或いは、上記含水ゲル状重合体解碎物 21a・21b 後方の回転刃 6a が、前方の回転刃 7a を追い越す際に、再度、剪断された後、上記回転刃 6a と回転刃 7a との間の間隙部から上記排出口 12 に向かって排出（落下）される。

【0066】

そして、このようにして上記回転刃 6 と回転刃 7 との間の間隙部から落下した含水ゲル状重合体は、上記回転刃 6・7 と排出口 12 との間に設けられた回転刃 8 とでさらに細かく剪断されて排出口 12 から排出される。このように、上記の方法を採用すれば、上記含水ゲル状重合体を、排出するまでに複数回剪断することができる、効率良く解碎することができる。しかも、このように、上記含水ゲル状重合体を予め切斷することにより所望の大きさに解碎することで、含水ゲル状重合体の乾燥を容易化、迅速化することができる。
10

【0067】

また、上記含水ゲル状重合体の温度が 40 ~ 100 である場合、その粘着性が低下していると共に、回転刃 6・7・8 には水蒸気が付着している。このため、上記の方法によれば、柔軟性が高く、解碎困難な含水ゲル状重合体を、練り潰すことなく解碎することができるので、水可溶性成分の増加を抑えることができると共に、透明な解碎物を得ることができる。そして、上記含水ゲル状重合体が架橋構造を有している場合、硬度や粘度が高いことから、より一層、解碎室 2 内や、回転刃 6・7・8 表面への含水ゲル状重合体の付着を防止することができるので、より容易に解碎が可能である。しかも、本発明によれば、上記の含水ゲル状重合体が内部に気泡を含有する場合であっても、上記の気泡が練り潰されることはなく、気泡の保持率が高く、吸水特性に優れた吸水性樹脂を、本発明にかかる親水性樹脂として得ることができる。
20

【0068】

本発明において、解碎後の含水ゲル状重合体（解碎物）をさらに粉碎することなく乾燥する場合、該解碎物の粒子径の大きさは、その内部まで乾燥工程によって十分に乾燥できる程度であればよく、好ましくは 0.1 mm ~ 30 mm の範囲内、より好ましくは 1 mm ~ 15 mm の範囲内、特に好ましくは、全解碎物の 90 % 以上が 1 mm ~ 5 mm の範囲内であることである。解碎後の含水ゲル状重合体の粒子径の大きさが 0.1 mm よりも小さい場合、乾燥中に目詰まりが起こりやすく、乾燥効率が低下し、また、内部の気泡が潰れてしまうので好ましくない。一方、解碎後の含水ゲル状重合体の粒子径の大きさが 30 mm よりも大きい場合、親水性樹脂を内部まで十分に乾燥させることが困難となる。尚、水溶液重合法により得られる含水ゲル状重合体が塊状である場合には、該含水ゲル状重合体を所定の粒子径を有する粒子状に解碎することが好ましい。
30

【0069】

また、上記解碎物をさらに粉碎した後、乾燥する場合には、解碎物の粒子径は粉碎機に投入できる大きさであればよく、特に限定されるものではないが、例えば、0.1 mm ~ 50 mm の範囲内である。上記解碎物をさらに粉碎する方法としては、例えば、ミートチヨッパー（株式会社平賀工作所製）やドームグラン（不二パウダル株式会社製）等のスクリュー型押出機や、ロートプレックス（ホソカワミクロン株式会社製）等の堅型粉碎機等を用いることができる。粉碎後の解碎物の粒径は、一般に 0.1 mm ~ 30 mm の範囲内であり、好ましくは 1 mm ~ 15 mm の範囲内であり、特に好ましくは、全解碎物の 90 % 以上が 1 mm ~ 5 mm の範囲内であることである。
40

【0070】

本発明において、上記解碎工程にて得られた含水ゲル状重合体の解碎物は、乾燥工程並びに必要によりさらに粉碎工程を経て、粒子状の親水性樹脂とすることができます。

【0071】

上記含水ゲル状重合体の乾燥方法としては、例えば、熱風乾燥、赤外線乾燥、マイクロ波乾燥、ドラムドライヤ乾燥、疎水性有機溶媒中での共沸脱水等の公知の乾燥方法を用いる
50

ことができ、特に限定されるものではない。また、乾燥条件は、親水性樹脂の固形分が所望の範囲内、好ましくは含水率が10重量%以下となるように、適宜設定すればよい。

【0072】

また、本発明にかかる親水性樹脂は、上記含水ゲル状重合体を乾燥後、該乾燥物をさらに粉碎したり造粒を行うことによって、その粒度を調節することもできる。該親水性樹脂の平均粒子径は、特に限定されないが、好ましくは $10\text{ }\mu\text{m} \sim 2000\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $100\text{ }\mu\text{m} \sim 1000\text{ }\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $300\text{ }\mu\text{m} \sim 600\text{ }\mu\text{m}$ である。また、親水性樹脂の粒度分布は、狭い方が好ましい。親水性樹脂の粒度を、上記範囲に調節することにより、吸収性能等の諸特性をさらに向上させることができる。尚、親水性樹脂は、球状、鱗片状、不定形破碎状、顆粒状等の種々の形状であってもよい。

10

【0073】

さらに、上記の方法により得られた親水性樹脂の粒子は、その表面をさらに表面架橋剤によって二次架橋することで、親水性樹脂粒子の表面近傍の架橋密度を高めることができ。本発明の方法で得られた親水性樹脂は、表面架橋剤を用いて処理されることにより、通液性、吸水速度、加圧下の吸水倍率、及び通液性等が向上する。

【0074】

上記の表面架橋剤としては、複数の反応性基を有し、親水性樹脂が有するカルボキシル基等の官能基と反応する化合物であればよく、一般に該用途に用いられる公知の表面架橋剤を採用することができる。上記の表面架橋剤としては、具体的には、例えば、(ポリ)エチレングリコール、ジエチレングリコール、(ポリ)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、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-ペンタンジオール、(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-ヘキサンジオール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、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、ペニタエリスリトール、ソルビトール、ポリビニルアルコール、グルコース、マンニット、ショ糖、ブドウ糖等の多価アルコール；エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコール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、(ポリ)プロピレングリコールジグリシジルエーテ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、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペニタミン、ペニ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；2,4-トリエ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-ジオキソラン-2-オン、4-メチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,5-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-エチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4,4-ジメチル-1,3-ジオキソラン-2-オン、4-ヒドロキシメチル-1,3-ジオキソラン-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、エピブロムヒドリン、-メチルエピクロロヒドリン等のハロエポキシ化合物；亜鉛、カルシウム、マグネシウム、アルミニウム、鉄、ジルコニア等の多価金属の水酸化物や塩化物等の多価金属化合物；等が挙げられるが、特に限定されるものではない。これら表面架橋剤は、単独で用いてもよく、また、二種類以上を適宜混合して用いてもよい。

20

30

40

【0075】

このように、表面架橋剤を用いて親水性樹脂に二次架橋を導入することにより、加圧下における吸水倍率がより一層向上する。また、水性液体に接触したときに該水性液体に溶出する成分、即ち、いわゆる水可溶性成分の量を低減することができる。尚、表面架橋剤の使用量、処理温度、および処理時間は、親水性樹脂、および用いる表面架橋剤の種類や組

50

み合わせ、所望する表面架橋の度合い等に応じて適宜設定すればよく、特に限定されるものではない。

【0076】

以上のように、本発明の親水性樹脂の製造方法は、含水ゲル状重合体を解碎、乾燥してなる親水性樹脂の製造方法であって、上記含水ゲル状重合体を、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剪断することにより解碎する方法である。本発明では、上記含水ゲル状重合体の温度は40～100の範囲内であることが好ましい。上記の方法によれば、上記含水ゲル状重合体は、送り速度の異なる対の螺旋状の回転刃間に入り込み、これら回転刃の送りによって容易に回転刃間に噛み込まれる。また、上記の方法によれば、回転刃同士の送り速度の違いにより、一方の回転刃と他方の回転刃との間に追い越しが生じ、これら回転刃間に挟まれて剪断される。このため、上記の構成によれば、上記含水ゲル状重合体を剪断により解碎することができ、含水ゲル状重合体の解碎時の練り潰しを抑えることができる。従って、上記の構成によれば、水可溶成分量が少なく、吸水倍率等の諸性能に優れた親水性樹脂を容易に得ることができる。また、上記含水ゲル状重合体の温度が上記の範囲内にある場合、上記温度範囲を逸脱する場合と比較して上記含水ゲル状重合体の粘着性が低下すると共に、上記含水ゲル状重合体表面から水蒸気が発生する。このため、上記含水ゲル状重合体の温度を上記の範囲内に調整、制御すれば、上記含水ゲル状重合体の変形を押さえ、該含水ゲル状重合体の3次元網目構造を破壊することなく解碎することができるので、吸水倍率、吸水速度および加圧下における吸水倍率等の吸水特性に優れると共に、水可溶性成分量や残存単量体量が低減された粒状の親水性樹脂を得ることができ。 10 20

【0077】

また、特に、上記含水ゲル状重合体が、その内部に気泡を含有する場合、上記含水ゲル状重合体の内部全体にわたって多数形成された気泡（孔）は、その破壊が抑制され、気泡が含水ゲル状重合体内部において保持されるので、乾燥工程、必要により粉碎工程を経て、多孔質の親水性樹脂を得ることができる。従って、本発明の方法では、気泡の含有率が大きく、より大きな表面積を有する親水性樹脂を得ることができるので、より高い吸水倍率やより速い吸水速度を達成することができる。

【0078】

本発明の製造方法により得られた親水性樹脂は、優れた吸水性能によって、例えば、紙オムツや生理用ナプキン、失禁パッド、創傷保護材、創傷治癒材等の衛生材料（体液吸収物品）；ペット用の尿等の吸収物品；建材や土壤用保水材、止水材、パッキング材、ゲル水囊等の土木建築用資材；ドリップ吸収材や鮮度保持材、保冷材等の食品用物品；油水分離材、結露防止材、凝固材等の各種産業用物品；植物や土壤等の保水材等の農園芸用物品等、種々の用途に好適に用いることができる。 30

【0079】

【実施例】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、本発明にかかる親水性樹脂としての吸水性樹脂の諸性能は、以下の方法で測定した。 40

(a) 吸水倍率

吸水性樹脂約0.2gを正確に秤量し、5cm四方の不織布のティーバッグの中に入れ、ヒートシールにより封入した。このティーバッグを、人工尿中に室温で浸漬した。1時間後にティーバッグを引き上げ、遠心分離機を用いて1300rpm(250Gに相当)で3分間液切りを行った後、上記ティーバッグの重量W₁(g)を測定した。別途、同様の操作をティーバッグに吸水性樹脂を封入しないで行い、そのときのティーバッグの重量W₀(g)をブランクとして求めた。吸水倍率は次式に基づいて算出した。

【0080】

【数1】

$$\text{吸水倍率 (g/g)} = \frac{(W_1(g) - W_0(g))}{\text{吸水性樹脂の重量 (g)}}$$

【0081】

上記の人工尿の組成およびそれらの配合量は、以下の通りである。

【0082】

人工尿の組成	各組成の配合量	
硫酸ナトリウム	0.200%	10
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	0.035%	
リン酸水素 2 アンモニウム	0.015%	
脱イオン水	99.475%	

(b) 水可溶成分量

吸水性樹脂 0.5 g を 1,000 ml の脱イオン水中に分散させ、16 時間攪拌した後、濾紙で濾過した。そして、得られた濾液を陽イオンコロイド試薬を用いてコロイド滴定し、濾液中に分散している吸水性樹脂のコロイド量を測定することによって、水可溶性成分量(%)を求めた。 20

【0083】

〔実施例1〕

55 の 75% 部分中和架橋アクリル酸ナトリウムからなる含水率 39 重量% の含水ゲル状重合体を、図 4 に示す解碎機内に投入し、連続的に解碎した。

【0084】

上記含水ゲル状重合体を 24 時間連続的に解碎したが、回転刃 6・7・8 への含水ゲル状重合体の付着はほとんど見られず、また、解碎された含水ゲル状重合体は練られることなく解碎されていた。

【0085】

この解碎後の含水ゲル状重合体を循環式熱風乾燥機を用いて、160 で 1 時間乾燥した。次いで、この含水ゲル状重合体の乾燥物を所定の方法により粉碎し、本発明の親水性樹脂として、所定の粒子径を有する吸水性樹脂を得た。上記吸水性樹脂の吸水倍率および水可溶成分量を測定したところ、その吸水倍率は 4.2 (g/g) であり、水可溶成分量は 12.5 重量% であった。 30

【0086】

〔実施例2〕

37 重量% アクリル酸ナトリウム 134 部、アクリル酸 20 部、ポリエチレングリコールジアクリレート(平均エチレンオキサイド(EO)付加モル数 8) 0.2 部および水 44 部を混合することにより、単量体水溶液を調整した。次に、この単量体水溶液中に窒素ガスを吹き込むことにより、該単量体水溶液中の溶存酸素を除去した。その後、上記単量体水溶液を、窒素気流雰囲気下で、ベルト面の加熱、冷却が可能な駆動式スチールベルト重合機に、上記ベルト上に供給された単量体水溶液の厚みが 2.5 mm となるように連続的に供給した。このときの上記単量体水溶液の温度は 18 であった。続いて、この単量体水溶液に、重合開始剤として、5 重量% 2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオンアミジン)二塩酸塩水溶液、0.1 重量% L-アスコルビン酸水溶液、および 0.07 重量% 過酸化水素水溶液を、各々、その添加量が 2.0 g / 分、1.8 g / 分、2.0 g / 分となるように添加し、ラインミキシングにより混合した。 40

【0087】

上記ベルト上に供給した単量体水溶液は、重合開始剤添加後、直ちに重合を開始し、粘稠 50

なゲル状物を形成した。そこで、重合温度が最高温度に到達するまでに搬送される領域のベルト面を冷却した。重合最高温度は 87 度であった。その後、引き続き、上記ゲル状物を 80 度の加熱ゾーンで熟成し、透明な含水ゲル状重合体を得た。

【0088】

次に、上記含水ゲル状重合体を図 4 に示す解碎機に連続的に投入することにより、上記含水ゲル状重合体を連続的に解碎した。解碎機投入前の含水ゲル状重合体の温度は 60 度であった。

【0089】

この結果、解碎時における回転刃 6・7・8 への含水ゲル状重合体の付着はほとんど見られず、また、含水ゲル状重合体は練られることなく解碎された。解碎後の含水ゲル状重合体の粒子径は 1mm ~ 100mm の範囲内であり、その 70% 以上が 50mm ~ 100mm の範囲内であった。

10

【0090】

次いで、上記解碎後の含水ゲル状重合体を、押出孔の孔径が 9.5mm のミートチョッパーで粉碎し、160 度 65 分間、熱風乾燥機で乾燥した。ミートチョッパーで粉碎した含水ゲル状重合体の平均粒子径は 2.5mm であった。

【0091】

その後、得られた乾燥物を所定の方法によりさらに粉碎し、本発明の親水性樹脂として、所定の粒子径を有する吸水性樹脂を得た。上記吸水性樹脂の吸水倍率および水可溶成分量を測定したところ、その吸水倍率は 60 (g/g) であり、水可溶成分量は 10 重量 % であった。

20

【0092】

〔実施例 3〕

実施例 2 において、重合後の含水ゲル状重合体の温度、即ち、解碎機投入前の含水ゲル状重合体の温度を 20 度とした以外は、実施例 2 と同様の操作を行って、上記含水ゲル状重合体を連続的に解碎した。

【0093】

この結果、解碎を開始してから 2 時間後に含水ゲル状重合体が回転刃 6・7・8 に付着し、解碎室 2 内に滞留し始めた。この滞留物はその一部が餅状に練られていた。

【0094】

30

排出口 12 から排出された含水ゲル状重合体、即ち、上記の方法により解碎された含水ゲル状重合体を、実施例 1 と同様の方法により乾燥、粉碎し、得られた吸水性樹脂の吸水倍率および水可溶成分量を測定したところ、その吸水倍率は 59 (g/g) であり、水可溶成分量は 10 重量 % であった。

【0095】

上記の結果から、含水ゲル状重合体の温度が低い場合には、短時間であれば、安定して解碎を行うことができると共に、得られた吸水性樹脂は、水可溶成分量が少なく、吸水倍率に優れるものであることが判った。

【0096】

〔実施例 4〕

40

温度計、窒素ガス導入管等を備えた反応容器に、37 重量 % アクリル酸ナトリウム 228.6 g、アクリル酸 216 g、ポリエチレングリコールジアクリレート（平均エチレンオキサイド (EO) 付加モル数 8）5.8 g および水 1038 g を仕込んで混合することにより、単量体水溶液を調整した。次に、この単量体水溶液中に窒素ガスを吹き込むことにより、該単量体水溶液中の溶存酸素を除去した。次いで、この単量体水溶液中にフッソ系界面活性剤フルオラード FC-135（住友スリーエム株式会社製）0.5 g を添加し、ホモディスパーにて高速攪拌し、気泡の分散した単量体水溶液を得た。気泡の分散した単量体水溶液の体積は、気泡の分散していない単量体水溶液の 1.5 倍であった。続いて、この気泡の分散した単量体水溶液に、重合開始剤として、10 重量 % 過硫酸ナトリウムおよび 10 重量 % 亜硫酸水素ナトリウムを各々 14 g づつ添加した。

50

【0097】

上記単量体水溶液は、重合開始剤添加後、直ちに重合を開始し、15分後に重合温度は90に達した。その後、上記の反応容器を60の湯浴に20分間浸漬し、内部に気泡の分散した含水ゲル状重合体を得た。

【0098】

次に、上記含水ゲル状重合体を直ちに、図5に示す解碎機内に投入して上記含水ゲル状重合体を解碎した。解碎機投入前の含水ゲル状重合体の温度を測定したところ、該含水ゲル状重合体の温度は約70であった。

【0099】

この結果、解碎時における回転刃6・7・8への含水ゲル状重合体の付着はほとんど見られず、また、含水ゲル状重合体は練られることなく解碎された。解碎後の含水ゲル状重合体の粒子径は1mm～25mmの範囲内であった。10

【0100】

次いで、上記解碎後の含水ゲル状重合体を、熱風乾燥機を用いて160で1時間乾燥した。その後、得られた乾燥物を所定の方法によりさらに粉碎し、本発明の親水性樹脂として、所定の粒子径を有する吸水性樹脂を得た。上記吸水性樹脂の吸水倍率および水可溶成分量を測定したところ、その吸水倍率は50(g/g)であり、水可溶成分量は12重量%であった。

【0101】

[比較例1]20
実施例1の含水ゲル状重合体を2軸ローラ型カッターを用いて解碎した。上記含水ゲル状重合体は上記ローラ間に殆ど噛み込まれず、解碎することは殆どできなかった。また、噛み込みには時間を要した。この結果、上記の方法により得られた含水ゲル状重合体は全体的に餅状に練られていた。

【0102】

得られた上記の含水ゲル状重合体を、実施例1と同様の方法により乾燥、粉碎し、比較用の親水性樹脂として、所定の粒子径を有する比較用の吸水性樹脂を得た。上記比較用の吸水性樹脂の吸水倍率および水可溶成分量を測定したところ、その吸水倍率は40(g/g)であり、水可溶成分量は18.5重量%であった。

【0103】

[発明の効果]30
本発明の請求項1記載の親水性樹脂の製造方法は、以上のように、含水ゲル状重合体を解碎、乾燥してなる親水性樹脂の製造方法であって、上記含水ゲル状重合体を、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剪断することにより解碎するとともに、解碎時における上記含水ゲル状重合体の温度が40～100の範囲内である方法である。また、本発明の請求項2記載の親水性樹脂の製造方法は、請求項1記載の親水性樹脂の製造方法において、上記含水ゲル状重合体が気泡を含有している方法である。本発明の請求項3記載の親水性樹脂の製造方法は、請求項1または2記載の親水性樹脂の製造方法において、上記含水ゲル状重合体は、水溶性のエチレン性不飽和単量体を原料として用いて得られる含水ゲル状重合体であり、かつ、上記含水ゲル状重合体の含水率が10～90重量%の範囲内である方法である。本発明の請求項4記載の親水性樹脂の製造方法は、請求項1～3の何れか1項に記載の親水性樹脂の製造方法において、上記含水ゲル状重合体は、水溶性のエチレン性不飽和単量体および架橋剤を含む単量体成分を水溶液として重合して得られた、架橋構造を有する含水ゲル状重合体であり、上記親水性樹脂として吸水性樹脂を製造する方法である。40

【0104】

上記の各構成によれば、上記含水ゲル状重合体は、送り速度の異なる対の螺旋状の回転刃の剪断により解碎される。従って、上記の各構成によれば、上記含水ゲル状重合体の解碎時の練り潰しを抑制することができるので、水可溶成分量が少なく、吸水倍率等の吸水性能に優れた吸水性樹脂等の親水性樹脂を提供することができるという効果を奏する。50

【0106】

上記含水ゲル状重合体の温度が上記の範囲内にある場合、上記含水ゲル状重合体の粘着性が低下する。このため、剪断が容易になり、該含水ゲル状重合体を練り潰すことなく解碎することができる。

【0107】

また、上記含水ゲル状重合体の温度が上記の範囲内にある場合、上記含水ゲル状重合体表面からは水蒸気が発生する。このため、この水蒸気が上記回転刃表面に付着し、上記含水ゲル状重合体の回転刃への粘着が抑制される。このため、上記の各構成によれば、上記含水ゲル状重合体を長時間連続して解碎することが可能であり、上記親水性樹脂をより容易に得ることができるという効果を奏する。

10

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の一形態にかかる親水性樹脂の製造方法に用いられる解碎機の概略平面図である。

【図2】(a)～(d)は、上記解碎機を用いた含水ゲル状重合体の解碎動作を示す説明図である。

【図3】図1に示す解碎機の底面図である。

【図4】図1に示す解碎機のA-A'線矢視断面図である。

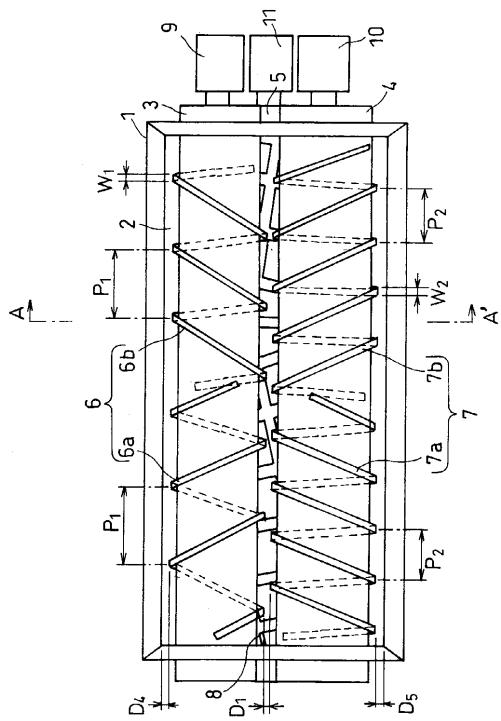
【図5】図4に示す解碎機に固定刃およびスクレーパーを配設した例を示す断面図である。

【符号の説明】

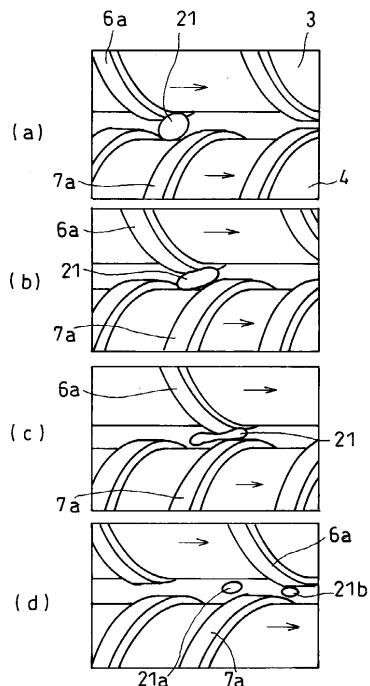
20

- | | |
|------|-------------|
| 1 | ホッパ |
| 2 | 解碎室 |
| 3～5 | 回転軸 |
| 6～8 | 回転刃 |
| 9～11 | 駆動モータ |
| 12 | 排出口 |
| 21 | 含水ゲル状重合体 |
| 21a | 含水ゲル状重合体解碎物 |
| 21b | 含水ゲル状重合体解碎物 |

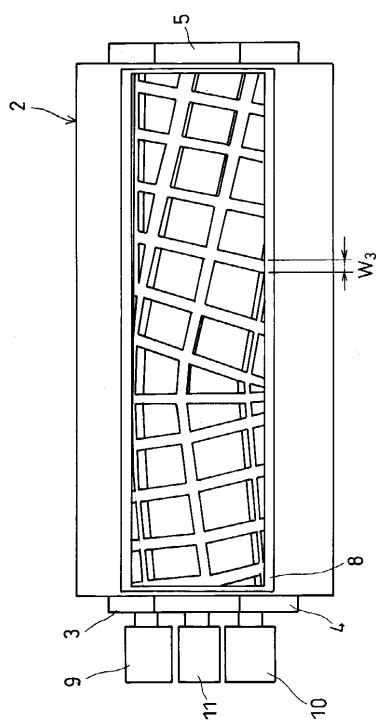
【図1】



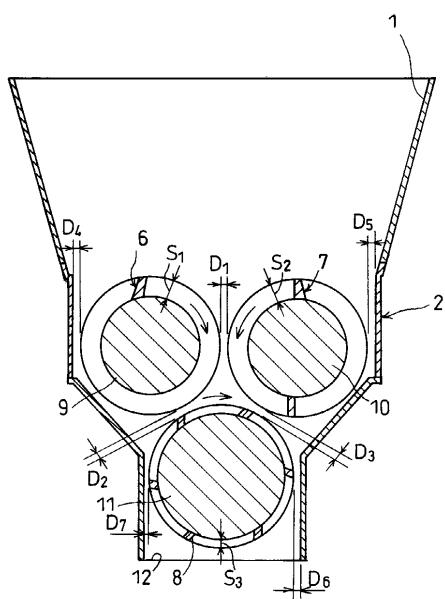
【図2】



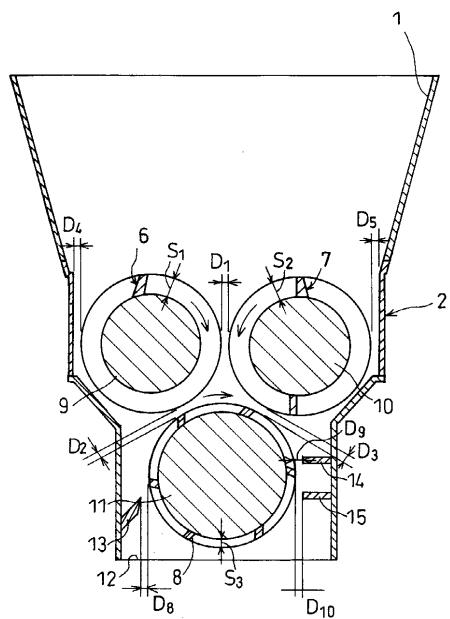
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 矢野 昭人
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

審査官 有田 恭子

(56)参考文献 特開昭61-110510(JP,A)
特開平05-064752(JP,A)
特開昭63-256149(JP,A)
特開平04-004053(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B29B 13/10
B02C 1/00-11/08,
15/00-17/24,
19/00-25/00