

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第5855012号
(P5855012)

(45) 発行日 平成28年2月9日 (2016.2.9)

(24) 登録日 平成27年12月18日 (2015.12.18)

(51) Int. Cl. F I
C O 8 F 2/32 (2006.01) C O 8 F 2/32
C O 8 F 20/06 (2006.01) C O 8 F 20/06

請求項の数 4 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2012-544159 (P2012-544159)	(73) 特許権者	000195661
(86) (22) 出願日	平成23年10月14日 (2011.10.14)		住友精化株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2011/073699		兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1
(87) 国際公開番号	W02012/066888	(74) 代理人	110000796
(87) 国際公開日	平成24年5月24日 (2012.5.24)		特許業務法人三枝国際特許事務所
審査請求日	平成26年7月23日 (2014.7.23)	(72) 発明者	鷹取 潤一
(31) 優先権主張番号	特願2010-254363 (P2010-254363)		兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
(32) 優先日	平成22年11月15日 (2010.11.15)		化株式会社内
(33) 優先権主張国	日本国 (JP)	(72) 発明者	半田 昌良
			兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
			化株式会社内
		(72) 発明者	近藤 公彦
			兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精
			化株式会社内

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】

水溶性エチレン性不飽和単量体を、界面活性剤および高分子系分散剤を含む石油系炭化水素分散媒中で逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造する方法であって、該高分子系分散剤が、重量平均分子量 (Mw) が 2000 ~ 15000 であり、且つ分子量分布 (Mw / 数平均分子量 (Mn)) が 3 ~ 50 である高分子保護コロイド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】

高分子保護コロイドが、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸ポリプロピレン、及び無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 3】

界面活性剤が、ショ糖脂肪酸エステル及びポリグリセリン脂肪酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 又は 2 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項 4】

水溶性エチレン性不飽和単量体が、(メタ)アクリル酸、及びその塩からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である請求項 1 ~ 3 いずれか 1 項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸水性樹脂の製造方法に関する。さらに詳しくは、粒子径が小さく、且つ粒度分布が狭い吸水性樹脂の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

吸水性樹脂は、紙オムツや生理用品等の衛生用品、保水剤や土壌改良剤等の農園芸材料、および止水剤や結露防止剤等の工業資材等、種々の分野で広く使用されている。

【0003】

このような吸水性樹脂としては、例えば、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けん化物、アクリル酸部分中和物重合体の架橋物等が知られている。

10

【0004】

吸水性樹脂に求められる性能としては、例えば、吸水量、吸水速度等の吸収性能及び用途に応じた最適な粒子径等が挙げられる。特に、紙おむつ、生理用品等の衛生材料においては、浸透速度、逆戻り量、拡散性等の吸収性能を十分に発揮させるために、粒子径が小さく、且つ粒度分布が狭い吸水性樹脂が求められる。

【0005】

一方、吸水性樹脂の製造方法としては、水溶液重合法、逆相懸濁重合法等による製造方法が知られている。例えば、逆相懸濁重合法においては界面活性剤が必須であり、界面活性剤に注目した技術としては、界面活性剤として、ソルビタン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル等を使用する製造方法が知られている(特許文献1)。しかしながら、この方法は、粒子径の小さな吸水性樹脂を安定的に得るのが困難であったり、製造中に重合機器の壁面への付着が激しかったりするという問題点がある。

20

【0006】

また、特定のショ糖脂肪酸エステルを界面活性剤として使用する製造方法が知られている(特許文献2)。この方法は、製造中における重合機器の壁面への付着が防止され生産性が改良されているものの、得られる吸水性樹脂の粒子径が大きいこと、粒度分布が広いこと等の問題が生じていることから改良の余地がある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開昭56-131608号公報

【特許文献2】特開昭61-087702号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明の主な目的は、逆相懸濁重合法によって吸水性樹脂を製造する方法であって、粒子径が小さく、且つ粒度分布が狭い吸水性樹脂の製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本願発明者は、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の範囲の重量平均分子量、且つ分子量分布を満たす高分子系分散剤の存在下に逆相懸濁重合を行うことによって、粒子径が小さく、且つ粒度分布が狭い吸水性樹脂が得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成されたものであり、下記の態様を広く含むものである。

40

【0010】

項1 水溶性エチレン性不飽和単量体を、界面活性剤および高分子系分散剤を含む石油系炭化水素分散媒中で逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造する方法であって、該高分子系分散剤が、重量平均分子量(M_w)が2000~15000であり、且つ分子量分布(M_w /数平均分子量(M_n))が3~50である高分子保護コロイドであることを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

【0011】

50

項 2 高分子保護コロイドが、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸ポリプロピレン、及び無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である上記項 1 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【 0 0 1 2 】

項 3 界面活性剤が、ショ糖脂肪酸エステル及びポリグリセリン脂肪酸エステルからなる群より選ばれた少なくとも 1 種である上記項 1 又は 2 に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【 0 0 1 3 】

項 4 水溶性エチレン性不飽和単量体が、(メタ)アクリル酸、及びその塩からなる群より選ばれた少なくとも 1 種である項 1 ~ 3 いずれか 1 項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 4 】

本発明にかかる製造方法によれば、逆相懸濁重合法を用いて、粒子径が小さく、且つ粒度分布が狭い吸水性樹脂を容易に製造することができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 5 】

本発明にかかる吸水性樹脂の製造方法は、水溶性エチレン性不飽和単量体を、界面活性剤および高分子系分散剤を含む石油系炭化水素分散媒中で逆相懸濁重合させて吸水性樹脂を製造する方法であって、該高分子系分散剤として、重量平均分子量 (Mw) が 2000 ~ 15000 であり、且つ分子量分布 (Mw / 数平均分子量 (Mn)) が 3 ~ 50 である

20

【 0 0 1 6 】

上記の高分子保護コロイドの重量平均分子量 (Mw) 及び数平均分子量 (Mn) は、高温ゲル浸透クロマトグラフにより測定した値である。

【 0 0 1 7 】

上述の範囲の重量平均分子量 (Mw) を満たす高分子保護コロイドを用いることによって、逆相懸濁重合法における石油系炭化水素分散媒中の水溶性エチレン性不飽和単量体の分散安定性が保たれる。好ましくは、2000 ~ 10000 の範囲を満たす高分子保護コロイドである。

【 0 0 1 8 】

30

また、重量平均分子量を 2000 以上とすることで、得られる吸水性樹脂が微粉粒子化することを防ぎ、15000 以下とすることで、得られる吸水性樹脂の粒子径が大きくなることを防ぐ。

【 0 0 1 9 】

上述の範囲の分子量分布 (Mw / 数平均分子量 (Mn)) を満たす高分子保護コロイドを用いることによって、粒度分布が狭い吸水性樹脂が得られる。好ましくは 5 ~ 45 の範囲を満たす高分子保護コロイドである。

【 0 0 2 0 】

また、分子量分布を 3 以上とすることにより、粒子径の小さな吸水性樹脂が安定的に得られ、分子量分布を 50 以下とすることにより、得られる吸水性樹脂の粒度分布が広くなることを防ぐ。

40

【 0 0 2 1 】

本発明では重量平均分子量及び分子量分布が、共に上述の範囲を満たすことによって、粒子径が小さく、且つ粒度分布の狭い吸水性樹脂を、逆相懸濁重合法によって製造することが可能となるものである。

【 0 0 2 2 】

本発明にかかる製造方法にて使用する、上記の高分子保護コロイドは、特に限定されるものではないが、例えば無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸変性 EPDM (エチレン・プロピレン・ジエン・ターポリマー)、無水マレイン酸変性ポリブタジエ

50

ン、エチレン・無水マレイン酸共重合体、エチレン・プロピレン・無水マレイン酸共重合体、ブタジエン・無水マレイン酸共重合体、酸化型ポリエチレン、エチレン・アクリル酸共重合体、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。これらの高分子保護コロイドは単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】

中でも、水溶性エチレン性不飽和単量体の分散安定性の面から、無水マレイン酸変性ポリエチレン、無水マレイン酸変性ポリプロピレン、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体等を高分子保護コロイドとして用いることが好ましい。

【0024】

上記高分子保護コロイドの使用量は特に限定されないが、石油系炭化水素分散媒において水溶性エチレン性不飽和単量体の分散状態を良好に保ち、且つ使用量に見合う分散効果を得るため、該単量体100質量部に対して通常0.05～5質量部とすればよい。好ましくは0.1～3質量部である。

【0025】

本発明にかかる製造方法において使用する水溶性エチレン性不飽和単量体は、特に限定されるものではないが、例えば(メタ)アクリル酸(本明細書においては「アクリル」および「メタクリル」を合わせて「(メタ)アクリル」と表記する。)、その塩; 2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、その塩; (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、その4級化物等が挙げられる。これらの水溶性エチレン性不飽和単量体は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0026】

中でも、工業的に入手が容易である観点からアクリル酸、アクリル酸塩、メタクリル酸、メタクリル酸塩、アクリルアミド、メタクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等を水溶性エチレン性不飽和単量体として用いることが好ましい。より好ましくは、アクリル酸、アクリル酸塩、メタクリル酸、メタクリル酸塩等である。

【0027】

なお、上述の水溶性エチレン性不飽和単量体は、逆相懸濁重合法において、石油系炭化水素分散媒中にてより効率よく分散させるために、水溶液にして用いてもよい。このような水溶液における単量体の濃度は特に限定はされないが、通常20質量%以上飽和濃度以下とすればよく、25～70質量%が好ましい。更に好ましくは30～55質量%である。

【0028】

水溶性エチレン性不飽和単量体が(メタ)アクリル酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等のように酸基を有する場合、その酸基が予めアルカリ性中和剤によって中和されたものを用いてもよい。このようなアルカリ性中和剤は、特に限定されるものではないが、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属塩、アンモニア等の水溶液を挙げられる。これらのアルカリ性中和剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0029】

上述のアルカリ性中和剤による、全ての酸基に対する中和度は、特に限定されないが、得られる吸水性樹脂の浸透圧を高めることで吸収能力を高め、且つ余剰のアルカリ性中和剤の存在に起因する安全性等に問題が生じないようにする観点から、通常10～100モル%の範囲とすればよく、30～80モル%の範囲がより好ましい。

【0030】

本発明にかかる製造方法において使用する界面活性剤は、特に限定されるものではないが、例えばショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンヒマシ油、ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、アルキルアリルホルムアルデヒド縮合ポリオキシエチレンエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ポリオキシエチレンポリオキシプロピルアルキルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、アルキルグルコシド、N-アルキルグルコンアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルアリルエーテルのリン酸エステル等の非イオン性界面活性剤が挙げられる。これらの界面活性剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

10

【0031】

中でも、石油系炭化水素分散媒中における水溶性エチレン性不飽和単量体の分散安定性の面から、ショ糖脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル等を界面活性剤として用いることが好ましい。

【0032】

上述の界面活性剤の使用量は特に限定されないが、石油系炭化水素分散媒中において水溶性エチレン性不飽和単量体の分散状態を良好に保ち、且つその使用量に見合う分散効果を得るため、上記単量体100質量部に対して、通常0.05～5質量部とすればよく、0.1～3質量部が好ましい。

20

【0033】

本発明にかかる製造方法において分散媒として使用する石油系炭化水素分散媒は、特に限定されるものではないが、例えばn-ヘキサン、n-ヘプタン、n-オクタンおよびリグロイン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、およびメチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素、並びに、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素等が挙げられる。これら石油系炭化水素分散媒は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0034】

中でも、工業的に入手が容易であること、品質が安定していること、且つ安価であることから、n-ヘキサン、n-ヘプタン、シクロヘキサン等が石油系炭化水素分散媒として好適に用いられる。また、同観点から、上記石油系炭化水素分散媒の混合物の例として、市販されているエクソールヘプタン（エクソンモービル社製：ヘプタンおよび異性体の炭化水素75～85%含有）が好適に用いられる。

30

【0035】

上述の石油系炭化水素分散媒の使用量は特に限定されないが、重合熱を除去し、且つ逆相懸濁重合法の反応温度を制御しやすい観点から、上記単量体100質量部に対して通常50～600質量部とすればよく、100～550質量部がより好ましい。

【0036】

本発明にかかる製造方法においては、上記の石油系炭化水素分散媒100質量部に対して、通常10～200質量部となる量の水を用いればよい。10質量部未満の場合、工業的な生産における効率が悪く、経済的に好ましくなく、200質量部を超える場合、水溶性エチレン性不飽和単量体の分散状態が悪くなり、得られる吸水性樹脂の粒子径が大きくなるおそれがある。

40

【0037】

本発明の製造方法において水溶性エチレン性不飽和単量体を逆相懸濁重合する際に、必要に応じて架橋剤を用いてもよい。このような架橋剤は、特に限定されるものではないが、重合性不飽和基を2個以上有する化合物を用いればよく、例えば（ポリ）エチレングリコール[本明細書において、例えば、「ポリエチレングリコール」と「エチレングリコー

50

ル」を合わせて「(ポリ)エチレングリコール」と表記する。]、(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、および(ポリ)グリセリン等のポリオール類のジ又はトリ(メタ)アクリル酸エステル類；前記のポリオールとマレイン酸、フマル酸等の不飽和酸類とを反応させて得られる不飽和ポリエステル類；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；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ポリイソシアネートと(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；ジビニルベンゼン等が挙げられる。

10

【0038】

上述のような重合性不飽和基を2個以上有する化合物のほかに、その他の反応性官能基を2個以上有する化合物を用いてもよく、例えば(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、および(ポリ)グリセリンジグリシジルエーテル等のグリシジル基含有化合物；(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)グリセリン、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、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。これら架橋剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

【0039】

中でも、低温での反応性に優れているという観点から、(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)グリセリンジグリシジルエーテル、N, N' - メチレンビスアクリルアミド等を架橋剤として用いることが好ましい。

【0040】

前記架橋剤は、架橋剤による効果をより効率的に発揮させるために、上述の水溶性エチレン性不飽和単量体に添加して用いることが好ましい。

【0041】

上述の架橋剤の使用量は、特に限定されないが、得られる吸水性樹脂の吸収性能を十分に高める観点から、上記単量体の総使用量に対して通常0~1モル%とすればよく、0.0001~0.5モル%とすることが好ましい。

30

【0042】

なお、架橋剤の添加が任意であるのは、上記単量体の重合後から乾燥までのいずれかの工程において、吸水性樹脂の表面近傍に架橋を施すことによっても、吸水性樹脂の吸収量を制御することが可能なためである。

【0043】

本発明にかかる製造方法において、通常はラジカル重合開始剤を使用して逆相懸濁重合法による反応を行う。このようなラジカル重合開始剤は、特に限定されるものではないが、例えば過硫酸カリウム、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、過酸化水素等の過氧化物類；2, 2' - アゾビス(2-アミジノプロパン)2塩酸塩、2, 2' - アゾビス[2-(N-フェニルアミジノ)プロパン]2塩酸塩、2, 2' - アゾビス[2-(N-アリルアミジノ)プロパン]2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}2塩酸塩、2, 2' - アゾビス{2-メチル-N-[1, 1-ビス(ヒドロキシメチル)-2-ヒドロキシエチル]プロピオンアミド}、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]、4, 4' - アゾビス(4-シアノ吉草酸)等のアゾ化合物等が挙げられる。これらラジカル重合開始剤は、単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いても

40

50

よい。

【 0 0 4 4 】

上述のラジカル重合開始剤の使用量は、特に限定されないが、上記単量体の総使用量に対して通常 0 . 0 0 5 ~ 1 モル % とすればよい。使用量が 0 . 0 0 5 モル % より少ない場合、重合反応に多大な時間を要するので好ましくない。使用量が 1 モル % を超える場合、急激な重合反応が起こるので好ましくない。

【 0 0 4 5 】

なお、上記ラジカル重合開始剤は、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L - アスコルビン酸等の還元剤と併用して、レドックス重合開始剤として用いてもよい。

10

【 0 0 4 6 】

本発明にかかる製造方法における逆相懸濁重合法の反応温度は、使用するラジカル重合開始剤によって異なるが、通常 2 0 ~ 1 1 0 とすればよく、好ましくは 4 0 ~ 9 0 である。反応温度が 2 0 より低い場合、重合速度が遅く、重合時間が長くなるので、経済的に好ましくない。反応温度が 1 1 0 より高い場合、重合熱を除去することが難しくなるので、円滑に反応を行なうことが困難となる。反応時間は、通常 0 . 1 ~ 4 時間とすればよい。

【 0 0 4 7 】

上述の方法によって重合反応が終了した後に、水分や分散媒を除去し、得られる吸水性樹脂の含水量を乾燥等の工程に供して適宜調整し、さらに目的に応じて、滑剤、消臭剤、

20

【 0 0 4 8 】

抗菌剤等の添加剤を添加してもよい。

上述した本発明にかかる製造方法によって得られる吸水性樹脂の粒子径分布の均一度は、通常 1 . 0 ~ 2 . 3 となり、好ましくは 1 . 0 ~ 2 . 1 である。吸水性樹脂を例えば吸収体として使用する場合、大きな粒子が多ければ、吸収体を圧縮した際に、部分的に硬くなるため好ましくない。さらに、微小な粒子が多ければ、吸収体中で粒子が移動しやすく、吸収体中の吸水性樹脂の分散均一性が損なわれるため好ましくない。従って吸収体に用いる吸水性樹脂は、狭い粒度分布を持つもの、言い換えると粒子径分布の均一度が小さいほうが好ましい。なお、上述の均一度とは、下記の実施例に示す方法によって測定できる。

30

【実施例】

【 0 0 4 9 】

以下に、本発明を実施例及び比較例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

【 0 0 5 0 】

各実施例及び比較例で得られた吸水性樹脂の生理食塩水吸水能、中位粒子径、及び粒子径分布の均一度は、以下に示す方法により評価した。

【 0 0 5 1 】

< 生理食塩水吸水能 >

5 0 0 m L 容のビーカーに、0 . 9 質量 % 塩化ナトリウム水溶液（生理食塩水）5 0 0 g を量り取り、吸水性樹脂 2 . 0 g を、ママコが発生しないように分散させた。攪拌させた状態で 6 0 分間放置し、吸水性樹脂を十分に膨潤させた。その後、あらかじめ目開き 7 5 μ m J I S 標準篩の重量 W a (g) を測定しておき、これを用いて、前記ビーカーの内容物をろ過し、篩いを水平に対して約 3 0 度の傾斜角となるように傾けた状態で、3 0 分間放置することにより余剰の水分をろ別した。吸水ゲルの入った篩いの質量 W b (g) を測定し、以下の式により、生理食塩水吸水能を求めた。

40

生理食塩水吸水能 (g / g) = [W b - W a] (g) / 吸水性樹脂の質量 (g)

【 0 0 5 2 】

< 中位粒子径 >

吸水性樹脂 5 0 g に、滑剤として、0 . 2 5 g の非晶質シリカ（デグサジャパン（株）

50

、Sipernat 200)を混合し測定用吸水性樹脂とした。JIS標準篩いを上から、目開き500 μ m、250 μ m、180 μ m、150 μ m、106 μ m、75 μ m、38 μ m、受け皿の順に組み合わせて、前記測定用吸水性樹脂を最上の篩いに入れ、ロータリ式振とう機を用いて、20分間振とうさせた。

【0053】

振とう分級後、各篩上に残った吸水性樹脂の質量を、全量に対する質量百分率として計算し、粒子径の大きい方から順に積算することにより、篩の目開きと篩上に残った吸水性樹脂の質量百分率の積算値との関係に対数確率紙にプロットした。確率紙上のプロットを直線で結ぶことにより、積算質量百分率50質量%に相当する粒子径を中位粒子径とした。

10

【0054】

<粒子径分布の均一度>

前記中位粒子径測定において、積算質量百分率が15.9質量%に相当する粒子径(X1)および84.1質量%の相当する粒子径(X2)を求め、下記式により均一度を求めた。

$$\text{均一度} = X1 / X2$$

すなわち、粒子径分布が狭い場合、均一度は1に近づき、粒子径分布が広くなれば、均一度が1より大きくなる。

【0055】

<重量平均分子量、数平均分子量、分子量分布>

20

実施例及び比較例に用いた、高分子保護コロイドの重量平均分子量(Mw)、数平均分子量(Mn)を測定し、分子量分布(Mw/Mn)を算出した。なお、測定には、高温ゲル浸透クロマトグラフを用いて、以下の条件で測定した。結果を表1に示す。

- ・装置：HLC-8121GPC/HT(検出器：RI)
- ・カラム：TSKgel GMHHR-H(20)HT+G2000HHR(20)HT×2本(7.8mmID×30cm、東ソー(株)製)
- ・溶離液：HPLC級1,2,4,-トリクロロベンゼン(和光純薬工業(株)製)に、安定剤としてジブチルヒドロキシトルエン(1,2,4,-トリクロロベンゼン100質量部に対して0.05質量部)を添加したもの。
- ・流量：1.0mL/min
- ・検出条件：polarity(-)
- ・注入量：0.3mL
- ・カラム温度：140
- ・システム温度：40

30

【0056】

【表1】

	成分	重量平均分子量 Mw	数平均分子量 Mn	分子量分布 Mw/Mn
高分子保護コロイドA	無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体	5619	561	10.0
高分子保護コロイドB	無水マレイン酸変性ポリエチレン	8274	668	12.4
高分子保護コロイドC	無水マレイン酸変性ポリエチレン	4036	92	43.9
高分子保護コロイドD	低分子ポリエチレン	1783	645	2.8
高分子保護コロイドE	極性ポリエチレンワックス	3106	57	54.5
高分子保護コロイドF	無水マレイン酸変性ポリエチレン	18168	1211	15.0

40

【0057】

[実施例1]

攪拌機、2段パドル翼、還流冷却器、滴下ロートおよび窒素ガス導入管を備えた2L容の丸底円筒型セパラブルフラスコを準備した。このフラスコにn-ヘプタン286gをとり、HLB3のショ糖ステアリン酸エステル(三菱化学フーズ(株)、リョートーシュガーエ

50

ステル S - 370) 0 . 92 g、高分子保護コロイド A (三井化学製、ハイワックス 2203A) を 0 . 092 g 添加し、撹拌しつつ 80 まで昇温して界面活性剤及び高分子保護コロイド A を溶解した後、50 まで冷却した。

【0058】

一方、500 mL 容の三角フラスコに 80 質量%のアクリル酸水溶液 92 g (1 . 02 モル) をとり、外部より冷却しつつ、21 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 146 . 0 g を滴下して 75 モル%の中和を行った後、ラジカル重合開始剤として過硫酸カリウム 0 . 11 g (0 . 41 ミリモル)、架橋剤として N , N ' - メチレンビスアクリルアミド 9 . 2 mg (0 . 06 ミリモル) を加えて溶解し、単量体水溶液を調製した。

【0059】

前記の単量体水溶液の全量を、前記セパラブルフラスコに添加して、35 に保ち撹拌下で懸濁した。その後、系内を窒素で十分に置換した後、フラスコを 65 の水浴に浸漬して昇温し、逆相懸濁重合を 30 分間行った。重合反応終了後、120 の油浴を用いて、水と n - ヘプタンを共沸し、水のみを系外へ抜き出した後、n - ヘプタンを蒸発させて乾燥することで、吸水性樹脂 95 . 4 g を得た。各性能の測定結果を表 2 に示す。

【0060】

[実施例 2]

実施例 1 において、高分子保護コロイド A を高分子保護コロイド B (Honeywell 製、A - C575A) に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 95 . 6 g を得た。各性能の測定結果を表 2 に示す。

【0061】

[実施例 3]

実施例 1 において、高分子保護コロイド A を高分子保護コロイド C (三洋化成製、サンワックス E310) に、高分子保護コロイドの使用量を 0 . 28 g に変更した以外は、実施例 1 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 95 . 2 g を得た。各性能の測定結果を表 2 に示す。

【0062】

[比較例 1]

実施例 3 において、高分子保護コロイド C を高分子保護コロイド D (三井化学製、ハイワックス 110P) に変更した以外は、実施例 3 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 96 . 0 g を得た。各性能の測定結果を表 2 に示す。

【0063】

[比較例 2] 実施例 3 において、高分子保護コロイド C を高分子保護コロイド E (Clariant 製、Licowax PED522) に変更した以外は、実施例 3 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 95 . 5 g を得た。各性能の測定結果を表 2 に示す。

【0064】

[比較例 3]

実施例 3 において、高分子保護コロイド C を高分子保護コロイド F (三洋化成製、ユーメックス 2000) に変更した以外は、実施例 3 と同様の操作を行い、吸水性樹脂 95 . 7 g を得た。各性能の測定結果を表 2 に示す。

【0065】

10

20

30

40

【表 2】

	生理食塩水吸水能 [g/g]	中位粒子径 [μm]	均一度		
			X1 [μm]	X2 [μm]	X1/X2
実施例 1	60	165	198	127	1.56
実施例 2	63	154	205	113	1.81
実施例 3	59	160	211	112	1.88
比較例 1	63	57*	87	31	2.81
比較例 2	66	198	278	84	3.31
比較例 3	60	279	335	139	2.41

*：塊状物が存在。

【0066】

表 2 より、実施例 1～3 の吸水性樹脂は、適度に小さい中位粒子径を有し、且つ粒度分布が狭いことがわかる。

【0067】

一方、比較例においては、高分子保護コロイドの重量平均分子量が 2000 未満であり、高分子保護コロイドの分子量分布が 3 未満のもの（比較例 1）は、中位粒子径が小さく、粒度分布も広く、また逆相懸濁重合が安定しないために塊状物が一部存在した。高分子保護コロイドの分子量分布が 50 を超えるもの（比較例 2）は、粒度分布が広く、高分子保護コロイドの重量平均分子量が 15000 を超えるもの（比較例 3）は、中位粒子径が

10

20

フロントページの続き

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 国際公開第2007/126003(WO,A1)
国際公開第2009/025235(WO,A1)
特開昭57-021405(JP,A)
特開平01-168703(JP,A)
特開平05-059107(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl.,DB名)
C08F 2/00 - 2/60
C08F 20/00 - 20/70
CA/REGISTRY(STN)