

【公報種別】特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載

【部門区分】第 3 部門第 3 区分

【発行日】平成30年3月15日 (2018.3.15)

【公開番号】特開2017-179328(P2017-179328A)

【公開日】平成29年10月5日 (2017.10.5)

【年通号数】公開・登録公報2017-038

【出願番号】特願2016-177113(P2016-177113)

【国際特許分類】

C 0 8 L 101/14 (2006.01)

C 0 8 L 33/00 (2006.01)

C 0 8 L 1/02 (2006.01)

C 0 8 L 29/04 (2006.01)

C 0 8 K 3/20 (2006.01)

C 0 8 K 3/22 (2006.01)

C 0 8 L 25/00 (2006.01)

C 0 8 L 23/00 (2006.01)

C 0 8 L 39/00 (2006.01)

C 0 8 L 41/00 (2006.01)

C 0 8 F 20/06 (2006.01)

C 0 8 F 20/56 (2006.01)

C 0 8 F 28/02 (2006.01)

C 0 8 F 26/02 (2006.01)

C 0 8 F 12/14 (2006.01)

C 0 8 F 26/06 (2006.01)

C 0 8 F 12/36 (2006.01)

【 F I 】

C 0 8 L 101/14

C 0 8 L 33/00

C 0 8 L 1/02

C 0 8 L 29/04 B

C 0 8 K 3/20

C 0 8 K 3/22

C 0 8 L 25/00

C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 39/00

C 0 8 L 41/00

C 0 8 F 20/06

C 0 8 F 20/56

C 0 8 F 28/02

C 0 8 F 26/02

C 0 8 F 12/14

C 0 8 F 26/06

C 0 8 F 12/36

【手続補正書】

【提出日】平成30年1月26日 (2018.1.26)

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 2

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0032】

セルロースナノファイバーには、1～200nmの平均繊維径を示すものを使用できる。平均繊維径が1nm未満の場合、セルロースナノファイバーの剛性が失われハイドロゲルの機械強度が低下することがある。200nmより大きい場合、表面積が小さくなり、高分子マトリックスとの相互作用が低下し、ハイドロゲルの機械強度が低下することがある。平均繊維径は1～150nmであることがより好ましく、1～100nmであることが更に好ましい。

セルロースナノファイバーには、10～1000m²/gの比表面積を示すものを使用できる。比表面積が10m²/g未満の場合、セルロースナノファイバーと高分子マトリックスとが相互作用する面積が小さくなり、ハイドロゲルの機械強度が低下することがある。比表面積が1000m²/gより大きい場合、セルロースナノファイバーの強度が弱くなり、ハイドロゲルの機械強度が低下することがある。比表面積は30～950m²/gであることがより好ましく、60～900m²/gであることが更に好ましい。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0066

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0066】

<実施例1>

アクリル酸（日本触媒社製）20重量部、N,N'-メチレンビスアクリルアミド（MRCユニテック社製）0.12重量部、グリセリン（日本油脂社製）46.54重量部、部分ケン化型ポリビニルアルコールJP-15（日本酢ビ・ポバール社製、ケン化度88.5mol%、平均重合度1500）5重量部、イオン交換水28.34重量部、重合開始剤としてイルガキュア1173（BASF・ジャパン社製）0.20重量部をいれて混合し、ハイドロゲル前駆体を作製した。次に、剥離性PETフィルム上に4mm厚のシリコン枠を置き、枠内にハイドロゲル前駆体を流し込んだ。この後、ハイドロゲル前駆体上に剥離性PETフィルムを載せることで、シート状のハイドロゲル前駆体を得た。その後、小型UV重合機（JATEC社製、J-cure1500、メタルハライドランプ型名MJ-1500L）にてコンベア速度0.4m/min、ワーク間距離150mmの条件でエネルギー7000mJ/cm²の紫外線を照射する工程を3回行うことで、4mm厚のハイドロゲルシートを作製した。

重合後のハイドロゲルシートを4Mの水酸化カリウム水溶液に室温で24時間浸漬したところ、391重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0067

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0067】

<実施例2>

部分ケン化型ポリビニルアルコールJP-15の使用量を8重量部、グリセリンの使用量を26.67重量部、イオン交換水の使用量を45.21重量部にしたこと以外は実施例1と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを4Mの水酸化カリウム水溶液に室温で24時間浸漬したところ、322重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

< 実施例 3 >

グリセリンを使用せず、イオン交換水の使用量を 71.88 重量部にしたこと以外は実施例 2 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 24 時間浸漬したところ、350 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

【手続補正 4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0068

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0068】

< 実施例 4 >

多官能性モノマーを N, N' - メチレンビスアクリルアミドからジビニルベンゼン（新日鉄住金化学社製）0.30 重量部に変え、部分ケン化型ポリビニルアルコール JP - 15 の使用量を 3 重量部、グリセリンの使用量を 60 重量部、イオン交換水の使用量を 16.70 重量部にしたこと以外は実施例 1 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 24 時間浸漬したところ、360 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

< 実施例 5 >

N, N' - メチレンビスアクリルアミドの使用量を 0.4 重量部、部分ケン化型ポリビニルアルコール JP - 15 の使用量を 8 重量部、グリセリンの使用量を 26.67 重量部、イオン交換水の使用量を 44.93 重量部にしたこと以外は実施例 1 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 24 時間浸漬したところ、267 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

【手続補正 5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0069

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0069】

< 実施例 6 >

単官能性モノマーとして、ビニルスルホン酸（旭化成ファインケム社製）20 重量部を使用し、N, N' - メチレンビスアクリルアミドの使用量を 0.2 重量部、部分ケン化型ポリビニルアルコール JP - 15 の使用量を 8 重量部、グリセリンの使用量を 26.67 重量部、イオン交換水の使用量を 45.13 重量部にしたこと以外は実施例 1 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 24 時間浸漬したところ、321 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

< 実施例 7 >

N, N' - メチレンビスアクリルアミドの使用量を 0.2 重量部、部分ケン化型ポリビニルアルコール JP - 15 の使用量を 12 重量部、イオン交換水の使用量を 67.80 重量部にしたこと以外は実施例 3 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 24 時間浸漬したところ、332 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

【手続補正 6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0070

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0070】

< 実施例 8 >

N, N' - メチレンビスアクリルアミドの使用量を 0.04 重量部、部分ケン化型ポリビニルアルコール JP - 15 の使用量を 8 重量部、グリセリンの使用量を 26.67 重量部、イオン交換水の使用量を 45.29 重量部にしたこと以外は実施例 1 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 24 時間浸漬したところ、413 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

< 実施例 9 >

部分ケン化型ポリビニルアルコールを JP - 15 から GL - 05 (日本合成化学社製、ケン化度 88.5 mol %, 平均重合度 500) 8 重量部に変え、グリセリンの使用量を 26.67 重量部、イオン交換水の使用量を 45.21 重量部にしたこと以外は実施例 1 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 24 時間浸漬したところ、372 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

【手続補正 7】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0071

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0071】

< 実施例 10 >

GL - 05 の使用量を 14 重量部、グリセリンの使用量を 13.50 重量部、イオン交換水の使用量を 52.38 重量部にしたこと以外は実施例 9 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 24 時間浸漬したところ、323 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

< 実施例 11 >

部分ケン化型ポリビニルアルコールを JP - 15 から PVA - 613 (クラレ社製、ケン化度 93.5 mol %, 平均重合度 1300) 4 重量部に変え、グリセリンを使用せず、イオン交換水の使用量を 75.88 重量部にしたこと以外は実施例 1 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 24 時間浸漬したところ、457 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

【手続補正 8】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0072

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0072】

< 実施例 12 >

部分ケン化型ポリビニルアルコールを J P - 1 5 から P V A - C S T (クラレ社製、ケン化度 9 6 m o l %、平均重合度 1 7 0 0) 4 重量部に変え、グリセリンを使用せず、イオン交換水の使用量を 7 5 . 8 8 重量部にしたこと以外は実施例 1 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 2 4 時間浸漬したところ、4 4 3 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

【手続補正 9】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 3

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 7 3】

< 比較例 1 >

多官能性モノマー、ポリビニルアルコールを使用せず、グリセリンの使用量を 6 0 重量部、イオン交換水の使用量を 2 0 重量部にして、実施例 1 と同様にしてハイドロゲル前駆体を得た。

このハイドロゲル前駆体を実施例 1 と同様に紫外線照射すると、ゲル化せず、ハイドロゲルが得られなかった。

< 比較例 2 >

ポリビニルアルコールを使用せず、N , N ' - メチレンビスアクリルアミドの使用量を 0 . 0 4 重量部、グリセリンの使用量を 6 0 重量部、イオン交換水の使用量を 1 9 . 9 6 重量部にしたこと以外は、実施例 1 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 2 4 時間浸漬すると、ハイドロゲルが液状化してしまい、シート形状を保てなかった。

【手続補正 1 0】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 7 4

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0 0 7 4】

< 比較例 3 >

粒径約 2 0 ~ 5 0 μ m の微粉末からなる架橋型ポリアクリル酸粒子 (東亜合成社製、ジユンロン P W - 1 2 0) 2 0 重量部、部分ケン化型ポリビニルアルコール J P - 1 5 を 8 重量部、イオン交換水 6 0 0 重量部とを加えて、7 2 時間攪拌することで、架橋型ポリアクリル酸粒子・ポリビニルアルコール混合希薄水溶液を調製した。この水溶液をシリコン枠に流し込み、イオン交換水が 7 2 重量部になるまで自然乾燥し、プレス機で 4 m m 厚になるように圧延することでハイドロゲルシートを得た。

アルカリ浸漬工程は実施例 1 と同様にして行ったところ、4 3 5 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

< 比較例 4 >

N , N ' - メチレンビスアクリルアミドの使用量を 0 . 4 重量部、部分ケン化型ポリビニルアルコール J P - 1 5 の使用量を 1 重量部、グリセリンの使用量を 6 0 重量部、イオン交換水の使用量を 1 8 . 6 0 重量部にしたこと以外は実施例 1 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 2 4 時間浸漬したところ、6 0 2 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

【手続補正 1 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】 0 0 7 9

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 7 9 】

< 実施例 1 3 >

多官能性モノマーをN, N'-メチレンビスアクリルアミドからジビニルベンゼンスルホン酸ナトリウム(東ソー有機化学社製)0.30重量部に変え、グリセリンを使用せず、イオン交換水の使用量を74.70重量部にしたこと以外は実施例1と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを4Mの水酸化カリウム水溶液に室温で24時間浸漬したところ、405重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

< 実施例 1 4 >

ゲル強度向上剤を部分ケン化型ポリビニルアルコールから2.0重量%セルロールナノファイバー水分散体であるレオクリスタI-2SP(第一工業製薬社製、平均繊維径11.5nm、重合度550、比表面積(BET法)650m²/g)25重量部に変え、イオン交換水の使用量を54.7重量部にしたこと以外は実施例13と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを4Mの水酸化カリウム水溶液に室温で24時間浸漬したところ、490重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

【手続補正12】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 8 0

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 8 0 】

< 実施例 1 5 >

更に、部分ケン化型ポリビニルアルコールJP-15を5重量部加え、イオン交換水の使用量を49.7重量部にしたこと以外は実施例14と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを4Mの水酸化カリウム水溶液に室温で24時間浸漬したところ、382重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

< 実施例 1 6 >

2.0重量%セルロールナノファイバー水分散体をレオクリスタI-2SPからBinfis I Ma-100(スギノマシン社製、平均繊維径28.7nm、重合度800、比表面積(BET法)120m²/g)に変えたこと以外は実施例14と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを4Mの水酸化カリウム水溶液に室温で24時間浸漬したところ、432重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

【手続補正13】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 8 1

【補正方法】 変更

【補正の内容】

【 0 0 8 1 】

< 実施例 1 7 >

更に、部分ケン化型ポリビニルアルコールJP-15を5重量部加え、イオン交換水の

使用量を 49.7 重量部にしたこと以外は実施例 16 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 24 時間浸漬したところ、298 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

< 実施例 18 >

2.0 重量%セルロースナノファイバー水分散体をレオクリスタ I - 2SP から Binfis A Ma - 100 (スギノマシン社製、平均繊維径 21.2 nm、重合度 200、比表面積 (BET 法) 150 m²/g) に変えたこと以外は実施例 14 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 24 時間浸漬したところ、463 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

< 実施例 19 >

更に、部分ケン化型ポリビニルアルコール JP - 15 を 5 重量部加え、イオン交換水の使用量を 49.7 重量部にしたこと以外は実施例 18 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 24 時間浸漬したところ、336 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

【手続補正 14】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0082

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0082】

< 比較例 6 >

ゲル強度向上剤を使用せず、イオン交換水の使用量を 79.7 重量部にしたこと以外は実施例 13 と同様にしてハイドロゲルシートを得た。

重合後のハイドロゲルシートを 4 M の水酸化カリウム水溶液に室温で 24 時間浸漬したところ、929 重量部の水酸化カリウム水溶液を吸収した、アルカリ成分を含有したハイドロゲルシートを得た。

上記実施例及び比較例の原料の構成量及び結果をまとめて表 3 に示す。