

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2012 年 6 月 21 日(21.06.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/081355 A1

- (51) 国際特許分類:
C08F 2/18 (2006.01) *C08F 20/06* (2006.01)
C08F 2/32 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2011/076555
- (22) 国際出願日: 2011 年 11 月 17 日(17.11.2011)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2010-280810 2010 年 12 月 16 日(16.12.2010) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友精化株式会社 (SUMITOMO SEIKA CHEMICALS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒6750145 兵庫県加古郡播磨町宮西 3 4 6 番地の 1 Hyogo (JP).
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 鷹取 潤一 (TAKATORI, Junichi) [JP/JP]; 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 磯川 翔 (ISOKAWA, Sho) [JP/JP]; 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 小野田 裕一 (ONODA, Yuichi) [JP/JP]; 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP). 上田 耕士 (UEDA, Koji) [JP/JP]; 〒6728076 兵庫県姫路市飾磨区入船町 1 番地 住友精化株式会社内 Hyogo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人三枝国際特許事務所 (Sae-gusa & Partners); 〒5410045 大阪府大阪市中央区道修町 1-7-1 北浜 T N K ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーロシヤ (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING WATER-ABSORBING RESIN

(54) 発明の名称: 吸水性樹脂の製造方法

(57) Abstract: The main purpose of the present invention is to provide a method for producing a water-absorbing resin, said water-absorbing resin being slightly colored by a high-temperature treatment, having a small fine powder content and a small coarse powder content, and showing a narrow particle size distribution. The method for producing a water-absorbing resin comprises: (1) step (1) for conducting reversed phase suspension polymerization of a water-soluble ethylenically unsaturated monomer in a petroleum hydrocarbon dispersion medium containing a surfactant dissolved therein to give a slurry in which primary particles are dispersed; and (2) step (2) for cooling the slurry obtained in step (1) to precipitate a portion of the surfactant, and then polymerizing a water-soluble ethylenically unsaturated monomer in said slurry to aggregate the primary particles, thereby giving a water-absorbing resin, wherein said surfactant is a sucrose fatty acid ester comprising 25 mass% or less of a monoester, 10 mass% or more of a tetraester and 30 mass% or less of tetra- and higher esters.

(57) 要約: 本発明の主な目的は、高温処理による着色が少なく、微粉及び粗粉が少なく、さらに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。吸水性樹脂の製造方法であって、(1) 界面活性剤が溶解した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を逆相懸濁重合させ、1 次粒子が分散するスラリーを作製する工程 1、及び (2) 工程 1 にて得られるスラリーを冷却して前記界面活性剤の一部を析出させた後、該スラリー中において水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させて、前記 1 次粒子を凝集させて吸水性樹脂とする工程 2 を含み、前記界面活性剤が、モノエステル体を 25 質量%以下、テトラエステル体を 10 質量%以上、及びテトラ以上のエステル体を 30 質量%以下含むショ糖脂肪酸エステルである吸水性樹脂の製造方法。



WO 2012/081355 A1

明 細 書

発明の名称：吸水性樹脂の製造方法

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、高温処理による着色が少なく、微粉及び粗粉が少なく、さらに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、生理用品等の衛生材料、保水剤、土壌改良剤等の園芸材料、止水材、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、酢酸ビニルー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。

[0004] 衛生材料等の吸収性物品に使用される吸水性樹脂として、吸水性樹脂が白色の解砕パルプと吸収体中で複合化された際に、清潔感を与え、着色による異物感を与えないように、吸水性樹脂が白色であることが求められている。

[0005] 近年、デザイン性、携帯時における利便性、流通時における効率等の観点から、吸収性物品の薄型化、軽量化等に対する要求が高まっている。吸収性物品において一般的に行われている薄型化のための方法としては、例えば、嵩高く吸収能力の低い木材の解砕パルプ等の親水性繊維を減らし、吸収量が多い吸水性樹脂を増加させる方法がある。この吸水性樹脂を高濃度に含有する吸収体中の吸水性樹脂には、吸収倍率が高いことに加えて、液拡散性が優れていることが求められ、さらに吸収体自体には、その肌触りが良好であり、柔軟性があることも求められている。また吸水性樹脂の使用割合が増加するに従い、着色問題はより重要性を増している。

[0006] 前記液拡散性は、一般的に吸水性樹脂中の微粉の割合が大きくなると低下

する傾向にある。すなわち吸水性樹脂中の微粉は、体液等を吸収することによって膨潤すると、前記体液等が拡散するための通り道を塞ぎやすく、いわゆる「ゲルブロッキング」を起こしやすい。ゲルブロッキングを起こした吸収体は液拡散性が悪くなることから、本来の吸収体の性能が十分に発揮されずに液体の逆戻り量も多くなる。

[0007] 一方、薄型化された吸収体は、親水性繊維の含有量が少なく吸水性樹脂の割合が大きいことから、粗粉の割合が大きい吸水性樹脂を使用した場合、吸収体が非常にごつごつしたものとなり、その柔軟性が大きく損なわれる。このような吸収体は、肌触りの感触を重視する紙おむつ等の衛生材料の使用に耐えるものではない。そのため、吸収性能と触感に優れた薄型化吸収体を使用する吸水性樹脂には、微粉及び粗粉が少なく、粒度分布が狭い吸水性樹脂が好ましい。

[0008] 吸水性樹脂を製造する方法としては、水溶液重合や逆相懸濁重合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よる製造方法において、界面活性剤として特定のショ糖脂肪酸エステルを用いて、吸水性樹脂を得る方法（特許文献1参照）、吸水性樹脂を生成した後、冷却し、ショ糖脂肪酸エステル等の界面活性剤を析出させた状態で、第1段目のポリマー粒子が懸濁した重合反応液（スラリー）に、再度、モノマーを添加し、これを重合させることにより、吸水性樹脂を得る方法（特許文献2参照）等が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0009] 特許文献1：特開2006-001976号公報

特許文献2：特開平3-227301号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0010] 特許文献1の吸水性樹脂は、乾燥工程や後架橋工程における高温による処

理のため、逆相懸濁重合に必要な界面活性剤による吸水性樹脂全体への着色が見られ、清潔感が必要とされる衛生材料等の吸収性物品として用いる際に問題が生じていた。また、特許文献2においては、微粉若しくは粗粉が比較的によく、更に粒度分布が広く、吸収性能と触感に優れた薄型化吸収体等を使用する吸水性樹脂として満足し得るものではなかった。

[0011] 本発明の主な目的は、高温処理による着色が少なく、微粉及び粗粉が少なく、さらに粒度分布が狭い吸水性樹脂の製造方法を提供することである。

課題を解決するための手段

[0012] 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、特定のエステル分布を有するショ糖脂肪酸エステルを界面活性剤として用いた逆相懸濁重合を行うことにより、高温処理による着色が少なく、微粉及び粗粉が少なく、さらに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。

[0013] 項1 吸水性樹脂の製造方法であって、

(1) 界面活性剤が溶解した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を逆相懸濁重合させ、1次粒子が分散するスラリーを作製する工程1、及び

(2) 工程1にて得られるスラリーを冷却して前記界面活性剤の一部を析出させた後、該スラリー中において水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させて、前記1次粒子を凝集させて吸水性樹脂とする工程2を含み、前記界面活性剤が、モノエステル体を25質量%以下、テトラエステル体を10質量%以上、及びテトラ以上のエステル体を30質量%以下含むショ糖脂肪酸エステルである吸水性樹脂の製造方法。

[0014] 項2 石油系炭化水素分散媒に、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、酸化型ポリエチレン、及びエチレン・アクリル酸共重合体からなる群より選ばれた少なくとも1種の高分子系分散剤をさらに含む、上記項1

に記載の吸水性樹脂の製造方法。

[0015] 項3 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、上記項1又は2に記載の吸水性樹脂の製造方法。

[0016] 項4 耐熱着色性の黄色度が20以下である上記項1～3のいずれか1項に記載の製造方法により得られる吸水性樹脂。

[0017] 項5 粒度分布において、850 μ mを超える吸水性樹脂が5質量%以下であり、かつ180 μ m以下の吸水性樹脂が10質量%以下である上記項1～3のいずれか1項に記載の製造方法により得られる吸水性樹脂。

発明の効果

[0018] 本発明にかかる吸水性樹脂の製造方法によると、高温処理による着色が少なく、微粉及び粗粉が少なく、さらに粒度分布が狭い吸水性樹脂が提供される。

発明を実施するための形態

[0019] 本発明にかかる吸水性樹脂の製造方法は、下記の工程1及び2を含む方法である。

(1) 界面活性剤が溶解した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を逆相懸濁重合させ、1次粒子が分散するスラリーを作製する工程1。

(2) 工程1にて得られるスラリーを冷却して前記界面活性剤の一部を析出させた後、該スラリー中において水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させて、前記1次粒子を凝集させて吸水性樹脂とする工程2。

[0020] 工程1について

本発明の製造方法にかかる工程1は、界面活性剤が溶解した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を逆相懸濁重合させ、1次粒子が分散するスラリーを作製する工程である。

[0021] 工程1にて用いる界面活性剤は、モノエステル体を25質量%以下、テトラエステル体を10質量%以上、及びテトラ以上のエステル体を30質量%

以下含むショ糖脂肪酸エステルである。

- [0022] 工程 1 において用いる界面活性剤は、ショ糖と脂肪酸がエステル結合して得られるショ糖脂肪酸エステルであり、該ショ糖脂肪酸エステルはモノエステル体、ジエステル体、トリエステル体、テトラエステル体、ペンタエステル体、ヘキサエステル体、ヘプタエステル体、及びオクタエステル体の混合物である。
- [0023] ショ糖脂肪酸エステル中における、上記のモノ、ジ、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ、及びオクタエステル体の含有割合は、一般的なゲル浸透クロマトグラフィー等を用いて算出することができる。
- [0024] なお、「テトラ以上」とは、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ、及びオクタのこと意味し、「テトラ以上のエステル体が 30 質量%」とは、界面活性剤として用いるショ糖脂肪酸エステル中に含まれる各種エステル体のうち、テトラ、ペンタ、ヘキサ、ヘプタ、及びオクタエステル体の総量が、該ショ糖脂肪酸エステルにおいて占める割合を質量%にて表したものである。
- [0025] 本発明にて用いるショ糖脂肪酸エステルは上述のように、ショ糖に対してモノ、ジ、トリ、テトラ、ペンタ、ヘキサ、及びオクタエステルのいずれかの脂肪酸がエステル結合した化合物の混合物である。
- [0026] 上記のエステル体のなかでも、モノエステル体は最も親水性が高いため、本発明にかかる製造方法により得られる吸水性樹脂の表面に存在し易い傾向にあると推測される。
- [0027] また本発明にかかる吸水性樹脂の製造方法には、後述するように必要に応じて後架橋工程や乾燥工程等のような高温条件下での処理が含まれる。吸水性樹脂の表面にショ糖脂肪酸エステルが存在する状態で高温処理を行うと、ショ糖脂肪酸エステルの存在により、吸水性樹脂が着色する傾向となる。
- [0028] 本発明の主な課題は、着色の少ない吸水性樹脂を得るための製造方法を提供するところにある。従って、吸水性樹脂表面にはショ糖脂肪酸エステルのモノエステル体が可能な限り存在しないことが必要である。
- [0029] そこで工程 1 において用いる界面活性剤を、モノエステル体を 25 質量%

以下含むシヨ糖脂肪酸エステルとすれば、上述のような高温処理に伴って生じる着色が少ない吸水性樹脂が得られる。モノエステル体は最も吸水性樹脂表面に存在し易い傾向にあると推測されることから、本発明ではモノエステル体を全く含まないシヨ糖脂肪酸エステルを用いることが好ましいが、入手できるシヨ糖脂肪酸エステルには少なからずモノエステル体が含まれており、通常は0.1質量%以上のモノエステル体が含まれている。

[0030] また、テトラエステル体を10質量%以上、及びテトラ以上のエステル体を30質量%以下含むシヨ糖脂肪酸エステルを界面活性剤として用いることにより、微粉、及び粗粉が少なく、粒度分布が狭い吸水性樹脂が得られる。

[0031] 工程1にて界面活性剤として用いるシヨ糖脂肪酸エステルは、上述のようにシヨ糖が有する水酸基に対して脂肪酸がエステル結合した化合物の混合物である。ここで脂肪酸とは特に限定されるものではないが、例えば炭素数12～22の脂肪酸が挙げられる。

[0032] このような脂肪酸として、具体的には、パルミチン酸、ステアリン酸、オレイン酸等が挙げられる。また、本発明のシヨ糖脂肪酸エステルは、シヨ糖分子中の水酸基に対して同一の脂肪酸がエステル結合していてもよく、異なる脂肪酸がエステル結合していても良い。

[0033] 界面活性剤として用いるシヨ糖脂肪酸エステルの使用量は特に限定されないが、例えば水溶性エチレン性不飽和単量体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。

[0034] 工程1では逆相懸濁重合における分散媒として石油系炭化水素分散媒を用いる。このような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、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、メチルシクロヘキサン等の脂環族炭化水素；ベンゼン、トルエン、及びキシレン等の芳香族炭化水素等を挙げることができる。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。

[0035] なかでも、工業的に入手が容易であり、品質が安定しており、かつ安価で

ある観点から、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、シクロヘキサン等を石油系炭化水素分散媒として用いることが好ましい。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。

[0036] 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、且つ逆相懸濁重合の反応温度を制御しやすい観点から、水溶性エチレン性不飽和単量体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。

[0037] 本発明にかかる吸水性樹脂の製造方法では、上記の石油系炭化水素分散媒100質量部に対して、10～200質量部となる量の水を用いればよい。水の使用量は、工業的な生産を良好にし、経済的に好ましい観点から、10質量部以上が好ましく、水溶性不飽和単量体の分散状態を良好にし、粗粉の割合が少ない吸水性樹脂を得る観点から、200質量部以下が好ましい。

[0038] 工程1にて用い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」及び「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。

[0039] なかでも、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が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。

[0040] なお、上述の水溶性エチレン性不飽和単量体は、逆相懸濁重合する際に、石油系炭化水素分散媒中での分散効率を上昇させる観点から水溶液にして用いてもよい。このような水溶液中における上記の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。

[0041] 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、必要に応じてその酸基が予めアルカリ性中和剤により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が挙げられる。特にこれらのアルカリ性中和剤は、中和操作を簡便にする観点から水溶液の状態にして用いてもよい。上述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。

[0042] アルカリ性中和剤による水溶性エチレン性不飽和単量体が有す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。

[0043] 工程1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前記単量体の重合により形成される前記1次粒子中のポリマー鎖を架橋してもよい。このような架橋剤（以下、内部架橋剤とする）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が用いられる。具体的には、（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、（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。

[0044] 内部架橋剤としては、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ることができる。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、（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。これらの内部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。

[0045] なかでも、低温での反応性に優れている観点から、（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、及び（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内部架橋剤として用いることが好ましい。

[0046] 内部架橋剤は分散媒に添加して用いてもよいが、内部架橋剤による効果をより効率的に発揮させる観点から、上述の単量体に添加して用いることが好ましい。

- [0047] 内部架橋剤の使用量は、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工程 1 にて用いる単量体の総量に対して、0～1 モル%とすることが好ましく、0.0001～0.5 モル%とすることがより好ましい。
- [0048] 工程 1 では、上述したショ糖脂肪酸エステルと共に、高分子系分散剤を用いてもよい。このような高分子系分散剤は、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。これらの高分子系分散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。
- [0049] なかでも、上述の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、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、酸化型ポリエチレン、エチレン・アクリル酸共重合体等を高分子系分散剤として用いることが好ましい。
- [0050] 高分子系分散剤の使用量は、上述の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状態を良好に保ち、かつ使用量に見合う分散効果を得る観点から、工程 1 にて用いる単量体 100 質量部に対して、通常は 0.1～5 質量部とすればよい。好ましくは 0.2～3 質量部である。
- [0051] 工程 1 において逆相懸濁重合により水溶性エチレン性不飽和単量体を重合する際には、通常ラジカル重合開始剤を用いる。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、及び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、過酸化水素等の過酸化物類；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）等のアゾ化合物等を挙げることができる。これらの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よい。

[0052] ラジカル重合開始剤の使用量は、通常は工程1にて用いる単量体の総量に対して0.005～1モル％である。重合反応に多大な時間を要することを防止する観点から、0.005モル％以上が好ましく、急激な重合反応を防止する観点から、1モル％以下が好ましい。

[0053] なお、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、レドックス重合開始剤として用いてもよい。

[0054] 工程1では、本発明にかかる製造方法により得られる吸水性樹脂の吸収性能を制御する観点から連鎖移動剤を用いてもよい。このような連鎖移動剤としては、次亜りん酸塩類、チオール類、チオール酸類、第2級アルコール類、アミン類等を例示することができる。

[0055] 工程1の逆相懸濁重合法における重合反応温度は、用いるラジカル重合開始剤により異なるが、通常20～110℃とすればよく、好ましくは40～90℃である。重合速度が遅く、重合時間が長くなるのを防ぐ観点から、20℃以上が好ましく、重合熱を除去し、円滑な重合反応を行う観点から、110℃以下が好ましい。

[0056] 工程1の逆相懸濁重合法において、重合反応の終了は、重合反応温度が最

高点に達しその温度が下降し始める現象を基準に確認することができる。具体的には、0.1～4時間の反応時間とすればよい。

[0057] 工程2について

本発明の製造方法にかかる工程2は、工程1にて得られるスラリーを冷却して前記界面活性剤の一部を析出させた後、該スラリー中において水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させて、前記1次粒子を凝集させて吸水性樹脂とする工程である。

[0058] 工程2では、工程1にて得られるスラリーに添加する水溶性エチレン性不飽和単量体が、該スラリーに分散する1次粒子に吸収され、該単量体の重合に伴って、該1次粒子が凝集して吸水性樹脂となる。また本工程では、工程1にて得られたスラリーを冷却することにより、該スラリー中に溶解した界面活性剤の一部を析出させる工程も含まれる。

[0059] 上述の工程2において反応系内の界面活性剤の一部を析出させる方法としては、特に限定されるものではないが、例えば

(i) 水溶性エチレン性不飽和単量体を添加する前に、前記工程1において得られる1次粒子が分散したスラリーを冷却して界面活性剤の一部を析出させる方法、

(ii) 予め冷却した水溶性エチレン性不飽和単量体を、前記工程1において得られる1次粒子が分散したスラリーに添加し、工程2における反応系内を冷却しながら界面活性剤の一部を析出させる方法、又は

(iii) 工程1にて得られる界面活性剤が溶解するスラリーに、水溶性エチレン性不飽和単量体を添加した後、反応系内を冷却して界面活性剤の一部を析出させる方法、

等が挙げられる。

[0060] すなわち上記工程2では、水溶性エチレン性不飽和単量体の添加時期を問わず、工程1にて得られたスラリーを冷却して界面活性剤の一部を析出させた後に該単量体の重合反応を行い、該1次粒子を凝集させて吸水性樹脂を製造すればよい。

[0061] なお、上述の方法による界面活性剤の析出の程度は特に限定されず、濁度、目視等により確認することができる。

[0062] 例えば、界面活性剤の一部を析出させる方法が上記 (i) の態様である場合、本発明の製造方法にかかる工程 2 は、

(工程 2 - A) 工程 1 にて得られるスラリーを冷却して前記界面活性剤の一部を析出させた後に、該スラリーに水溶性エチレン性不飽和単量体を添加し、その後、該スラリー中において該水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させ、前記 1 次粒子を凝集させて吸水性樹脂とする工程となる。

[0063] また、界面活性剤の一部を析出させる方法が上記 (ii) の態様である場合、本発明の製造方法にかかる工程 2 は、

(工程 2 - B) 工程 1 にて得られるスラリーに予め冷却した水溶性エチレン性不飽和単量体を添加して前記界面活性剤の一部を析出させた後に、該スラリー中において該水溶性エチレン性単量体を重合させ前記 1 次粒子を凝集させて吸水性樹脂とする工程となる。

[0064] さらに、界面活性剤の一部を析出させる方法が上記 (iii) の態様である場合、本発明の製造方法にかかる工程 2 は、

(工程 2 - C) 工程 1 に水溶性エチレン性不飽和単量体を添加した後に、冷却して前記界面活性剤の一部を析出させ、その後スラリー中において該水溶性エチレン性単量体を重合させ、前記 1 次粒子を凝集させて吸水性樹脂とする工程となる。

[0065] 工程 2 において、界面活性剤の一部を析出させる際の温度は、5 ~ 40℃が好ましく、より好ましくは 10 ~ 30℃である。このような範囲の温度にして界面活性剤を析出させることにより、微粉が少なく、さらに粒度分布が狭い吸水性樹脂を製造できる。

[0066] 工程 1 にて得られるスラリー中の 1 次粒子の分散安定性を保ち、粗粉が少なく、粒度分布が狭い吸水性樹脂を得る観点から、5℃以上の温度が好ましく、工程 2 において添加する水溶性エチレン性不飽和単量体が前記スラリー中にて過剰に拡散されることを防止し、微粉が少ない吸水性樹脂を得る観点

から、40℃以下が好ましい。

[0067] 工程2において、上記冷却後のスラリーに添加する水溶性エチレン性不飽和単量体は、具体的な単量体の種類、必要に応じて施す中和処理、水溶液にして用いる場合の単量体の濃度等において、工程1にて詳述したものと同様のものを用いればよい。

[0068] 工程2における水溶性エチレン性不飽和単量体の使用量は、適度に凝集した吸水性樹脂を得る観点から、工程1にて用いる水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、50～300質量部とすればよい。好ましくは100～200質量部であり、120～160質量部とすることがさらに好ましい。

[0069] 工程2における重合反応も、工程1と同様に通常はラジカル重合開始剤を用いて行い、具体的なラジカル重合開始剤は、上述した工程1にて例示したものから適宜選択し、上述の工程1と同様に工程2にて用いる単量体の量に応じて使用すればよい。

[0070] 工程2において、必要に応じて内部架橋剤、連鎖移動剤、還元剤等を用いてもよく、具体的には上記工程1にて例示したものから適宜選択し、工程1と同様に工程2にて用いる単量体の量に応じて使用すればよい。

[0071] 工程2における重合反応の反応温度については、使用するラジカル重合開始剤により異なるが、通常20～110℃とすればよい。好ましくは40～90℃である。

[0072] 工程2における重合反応の終了も、重合反応温度が最高点に達してその温度が下降し始める現象を基準に確認することができる。具体的には0.1～4時間の反応時間とすればよい。

[0073] 上記工程2により得られる吸水性樹脂とする1次粒子の凝集体もスラリーの状態で得られる。そこで、生産性の向上を目的として、工程2により得られるスラリーに対して、さらに水溶性エチレン性不飽和単量体を加え、上記工程2にて示す逆相懸濁重合と同様に第3段目以降の重合反応を繰り返す行い、多段の逆相懸濁重合を行って得られたものを吸水性樹脂としてもよい。

[0074] 上述のように、本発明の吸水性樹脂となる１次粒子の凝集体は、水を含むゲル状態であり、石油系炭化水素分散媒中に分散したスラリーの状態にて得られる。そこで、本発明の吸水性樹脂を単離して得るためには、前記スラリーから水及び石油系炭化水素分散媒を除去すればよい。具体的には、前記スラリーに対して加熱、若しくは減圧環境下において分散媒等を蒸発させて除去する方法、デカンテーションを用いて分散媒等を除去する方法、フィルターを用いて分散媒等を除去する方法、蒸留して分散媒等を除去する方法等が挙げられる。中でも、吸水性樹脂となる１次粒子の凝集体を含むスラリーを蒸留して、水及び石油系炭化水素分散媒を除去し、本発明の吸水性樹脂を得ることが好ましい。

[0075] また、必要に応じて、表面架橋密度を高め、加圧下吸収能、吸収速度、ゲル強度等の諸性能を高めた衛生材料用途に好適な吸水性樹脂を得る目的で、１次粒子の凝集体または吸水性樹脂に対して、後架橋剤を用いた後架橋工程を行ってもよい。

[0076] 後架橋工程に用いる後架橋剤としては、反応性官能基を２個以上有する化合物を挙げることができる。その例としては、（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、（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等のジ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）グリセリン等のポリオール類、３－メチル－３－オキセタンメタノール、３－メチル－３－オキセタンエタノール、３－エチル－３－オキセタンエタノール等のオキセタン化合物；ペンタエリスリトール；エチレンジアミン；ポリエチレンジイミン等が挙げられる。これらの後架橋剤は、単独で使用してもよいし、２種類以上を組み合わせ用いてもよい。

[0077] なかでも、（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等が後架橋剤として好適に用いられる。

- [0078] 後架橋剤の使用量は、得られる吸水性樹脂の吸収能を低下させず、かつ表面近傍の架橋密度を強めて、諸性能を高める観点から、工程 1 及び工程 2 にて用いた単量体の総量に対して、通常は 0.005～1 モル%の範囲とすればよく、0.01～0.5 モル%の範囲とすることが好ましい。
- [0079] 後架橋剤を用いた後架橋工程は、工程 2 における重合反応の終了後に行えばよく、特に限定されないが、例えば工程 2 にて得られる吸水性樹脂とする 1 次粒子の凝集体中の水分量が、水溶性エチレン性不飽和単量体の総量 100 質量部に対し、通常 1～400 質量部の範囲であるときに上記後架橋剤を添加すればよく、好ましくは 5～200 質量部である。更に好ましくは、10～100 質量部である。
- [0080] このように、後架橋剤を用いた後架橋工程は、吸水性樹脂とする 1 次粒子の凝集体に含まれる水分量に応じて行うことにより、より好適に吸水性樹脂の表面近傍に架橋を施すことが可能となり、結果として優れた吸収性能を有する吸水性樹脂が得られる。吸水性樹脂とする 1 次粒子の凝集体に含まれる水分量を調整する方法は、特に限定はされないが、例えば上述のように、工程 2 により得られる吸水性樹脂となる 1 次粒子の凝集体を含むスラリーから、水を除去する方法等があげられる。
- [0081] なお、後架橋工程にて用いる後架橋剤は、そのまま添加しても水溶液として添加してもよいが、必要に応じて親水性有機溶媒に溶解させて添加してもよい。このような親水性有機溶媒は、特に限定されるものではないが、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、及びイソプロピルアルコール等の低級アルコール類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類；ジエチルエーテル、ジオキサン、及びテトラヒドロフラン等のエーテル類；N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類等が挙げられる。これら親水性有機溶媒は、単独で使用してもよいし、2 種類以上を組み合わせ用いてもよい。あるいは水との混合溶媒として使用してもよい。
- [0082] 後架橋工程における反応温度は通常は 60℃以上とすればよく、70～2

00℃が好ましい。更に好ましくは80～150℃である。反応温度を60℃以上とすることで、後架橋反応が進みやすくなり、反応にかかる時間を短くする傾向となる。また、反応温度が200℃以下とすることで、得られる吸水性樹脂の分解や、吸水性樹脂の着色の発生を防ぐ傾向となる。

[0083] 前記後架橋の反応時間は、反応温度、後架橋剤の種類並びにその使用量等によって異なるので一概には決定することができないが、通常、1～300分間とすればよく、好ましくは5～200分間である。

[0084] 後架橋工程を行った後、又は後架橋工程を採用しない場合は上述の水及び石油系炭化水素分散媒除去して吸水性樹脂を単離した後に、乾燥工程に供してもよい。

[0085] 乾燥工程での方法は、特に限定されないが、例えば、加熱乾燥、減圧乾燥等を採用すればよい。

[0086] 例えば、熱を加えて乾燥する加熱乾燥では、上述した後架橋工程の際の反応温度を加熱乾燥の際の温度として採用すればよい。また、乾燥にかかる時間は、特に限定はされず、通常は1～300分間とすればよい。好ましくは5～200分間である。

[0087] 上述の方法を用いて製造される吸水性樹脂は、吸水性樹脂の製造過程に含まれる後架橋工程、乾燥工程、乾燥機のような製造装置への付着等により、吸水性樹脂が高温処理された場合に着色する場合がある。このような着色の度合いを本発明では「耐熱着色性の黄色度」と規定する。耐熱着色性の黄色度は、下記の実施例にて示す方法により測定できる。

[0088] 上記の耐熱着色性の黄色度が20を超える場合は、目視においても明らかに着色していると認識され、耐熱着色性が悪いと評価されるので、このような数値範囲の吸水性樹脂は、衛生材料等の吸収体に用いた場合に美観を大きく損ない、商品としての価値が著しく低下する。本発明にかかる製造方法により得られる吸水性樹脂の耐熱着色性の黄色度は20以下、好ましくは15以下であるので、衛生材料等の吸収体として好適に用いることが可能となる。

- [0089] 本発明にかかる製造方法により得られる吸水性樹脂の粒度分布は、 $850\mu\text{m}$ を超える吸水性樹脂が5質量%以下であり、かつ $180\mu\text{m}$ 以下の吸水性樹脂が10質量%以下である。また、 $250\mu\text{m}$ を超え $500\mu\text{m}$ 以下の吸水性樹脂が、60質量%以上であることが好ましい。このような数値範囲を満たす吸水性樹脂は、特に薄型化された吸収体等の衛生材料に用いた場合に、ゲルブロッキングを抑え、液拡散性に優れ、吸収体自体の肌触りを良好にし、さらに柔軟性を与えることが可能となり優れた効果を示す。このような吸水性樹脂の粒度分布は、下記の実施例にて示す方法により測定できる。
- [0090] 吸収体やそれを用いた吸収性物品に好適な吸水性樹脂の中位粒子径としては、 $200\sim 500\mu\text{m}$ が好ましく、 $250\sim 450\mu\text{m}$ がより好ましい。本発明にかかる製造方法により得られる吸水性樹脂は上述の数値範囲を満たすものであり、吸水性物品に好適に用いられる。このような吸水性樹脂の中位粒子径は、下記の実施例にて示す方法により測定できる。
- [0091] 上述した本発明にかかる製造方法により、高温処理による着色が少なく、微粉及び粗粉が少なく、さらに粒度分布が狭いという、優れた吸水性樹脂が得られる理由は詳らかではないが、以下の理由に基づくものと推測される。
- [0092] 界面活性剤としてショ糖脂肪酸エステルを用いた製造方法により得られる吸水性樹脂は、その表面にショ糖脂肪酸エステルが付着した状態となる。この状態で後架橋工程や乾燥工程において高温で処理を行うと、ショ糖脂肪酸エステルが着色し、吸水性樹脂全体が着色する傾向にある。
- [0093] 本発明の製造方法にかかる工程1にて界面活性剤として用いるショ糖脂肪酸エステルは、上述のようにショ糖が有する8個の水酸基に、ステアリン酸等の脂肪酸がエステル結合したものである。着色性においては、モノエステル体の影響が大きく、ジ、トリ、テトラ、ペンタとエステル置換度が大きくなるに従い影響は小さくなる。このため、モノエステル体のエステル分布が25質量%を超えると、吸水性樹脂は高温処理により着色しやすく、耐熱着色性の黄色度が20を超える傾向になると推測される。
- [0094] また、本発明の製造方法にかかる工程2にて、工程1にて得られる1次粒

子が分散するスラリー中において界面活性剤が析出している場合、界面活性剤による界面活性作用がほとんどないことから、前記１次粒子の粒子径が大きくなる。一方、界面活性剤が析出せずに溶解している場合、工程２にて用いる水溶性エチレン性不飽和単量体が前記スラリー中にて均一に分散されることから、前記１次粒子に対して均一に吸収される。

[0095] 界面活性剤であるショ糖脂肪酸エステルは、脂肪酸のエステル置換数により親水性及び親油性が変化する。本発明にかかる製造方法により得られる吸水性樹脂の粒度分布を調整する方法として、上述のように工程２において工程１にて得られる１次粒子が分散するスラリーの温度を低下させて界面活性剤の一部を析出させると、まず親油性の小さいモノ、ジ等のエステル体が析出してくる。これとは逆にペンタ、ヘキサ等の親油性の高いエステル体は析出しにくい、その一方で親水性が低いことから界面活性剤としての影響が小さい。

[0096] 従って、工程１にて得られる１次粒子が分散するスラリーの分散安定性を適度に保つ観点から、親油性と親水性のバランスが取れているテトラエステル体の存在が重要になる。テトラエステル体のエステル分布が１０質量％未満の場合では、モノ、ジ等のエステル分布が大きくなり、工程２において前記スラリー中の多くの界面活性剤が析出することで分散効果が減少し、前記１次粒子の粒子径が大きくなる。さらに工程２にて用いる水溶性エチレン性不飽和単量体が、前記１次粒子に不均一に吸収され、結果として得られる吸水性樹脂は、粗粉を多く含む傾向になる。

[0097] さらに、ペンタ、ヘキサ等の親油性の高いエステル体は、分散安定性としての影響はモノ、ジ等のエステルと比較すれば小さいが、少なくとも界面活性剤としての作用を有していることから、テトラ以上のエステル体が３０質量％を超えて存在した場合に、工程２において用いる水溶性エチレン性不飽和単量体が、工程１にて得られる１次粒子が分散するスラリー中にて過剰に懸濁される。そしてテトラ以上のエステル体は親油性が高く、工程１にて得られる１次粒子に吸収されにくくなるので、結果として得られる吸水性樹脂

は、微粉を多く含む傾向になると推測される。

実施例

[0098] 以下に、本発明を合成例、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。

[0099] 各実施例及び比較例で得られた吸水性樹脂の、耐熱着色性の黄色度、中位粒子径及び粒度分布は、以下に示す方法により評価した。

[0100] <耐熱着色性の黄色度>

吸水性樹脂 5 g を、内径 5 c m、深さ 1. 4 c m のガラスシャーレに均一の厚みになるように入れ、内温を 1 4 0 °C に設定した熱風乾燥機（A D V A N T E C 社製）中で 4 時間加熱した。サンプルをデシケータ中で放冷した後、内径 3. 1 c m 深さ 1. 3 c m のガラス製測定容器に入れ、測色色差計 Z E - 2 0 0 0（日本電色工業株式会社製）を用いて、三刺激値 X、Y、Z を測定し、以下の式から、黄色度を算出した。

[0101] 黄色度 = $100 \times (1.28X - 1.06Z) / Y$

[0102] <中位粒子径及び粒度分布>

別に規定のない限り、吸水性樹脂の粒子径を中位粒子径として規定し、次のようにして測定した。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）、S i p e r n a t 2 0 0）を混合した。

[0103] J I S 標準篩を上から、目開き 8 5 0 μ m の篩、目開き 5 0 0 μ m の篩、目開き 4 0 0 μ m の篩、目開き 3 0 0 μ m の篩、目開き 2 5 0 μ m の篩、目開き 1 8 0 μ m の篩、及び受け皿の順に組み合わせた。

[0104] 組み合わせた最上の篩に、前記吸水性樹脂を入れ、ロータップ式振とう器を用いて 2 0 分間振とうさせて分級した。

[0105] 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、その値から粒度分布を求めた。また、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。

[0106] [合成例] (ショ糖脂肪酸エステル A の合成)

攪拌機、温度計、減圧装置及び還流装置を備えた 2 L フラスコに、ジメチルスルホキシド(以下、DMSO と表記) 500 mL を仕込み、90℃まで攪拌しながら加熱した。その中にショ糖 154.0 g (0.45 モル) を添加して溶解させ、系内を 70 mmHg まで減圧にし、30 分間脱水した。

[0107] 常圧に戻して炭酸カリウムを 2.0 g (0.014 モル) 添加し、再び系内を 70 mmHg まで減圧にし、10 分間脱水した。

[0108] 常圧に戻して、ステアリン酸メチル 134.3 g (0.45 モル) を加えた後、系内を 15 mmHg まで減圧し、3.5 時間エステル化反応を行った。反応中、温度は 85℃であり、DMSO は沸騰しながら還流された状態であった。

[0109] 反応終了後、乳酸の 50 質量%水溶液 4 g を加え、次いで DMSO の一部を留去して反応性生物 450 g を得た。これイソブタノール 400 g、0.3 質量%乳酸カリウム水溶液 800 g を加えて 60℃の温度で攪拌後、分液ロートにて、イソブタノール相を抽出した。さらにイソブタノール相に 0.3 質量%乳酸カリウム水溶液 800 g を加え、60℃で攪拌、抽出を 2 回行った。得られたイソブタノール相を蒸留することで、目的のショ糖脂肪酸エステル A を 109.6 g 得た。ショ糖脂肪酸エステル A のエステル分布を、ゲル浸透クロマトグラフィーにて分析を行った。結果を、表 1 に示した。

[0110] 実施例及び比較例に用いた、ショ糖脂肪酸エステル A のエステル分布を表 1 に示す。各ショ糖脂肪酸エステル A のエステル分布は、ゲル浸透クロマトグラフィーを用いて下記の分析条件にて、分析を行った。

[0111] <分析条件>

装置：HLC-8120GPC (東ソー (株) 製)

カラム：TSK gel SuperH2500 (6.0 mm ID × 15 cm) × 4 本 (東ソー (株) 製)

検出器：R I 検出器

溶離液：テトロヒドロフラン

流速：0.6 ml/min

カラム温度：40℃

試料濃度：5 mg/min

試料注入量：10 μL

[0112] [表1]

	エステル分布(質量%)						
	モノ	ジ	トリ	テトラ	ペンタ	ヘキサ以上	テトラ以上の合計
ショ糖脂肪酸エステルA	19	32	28	16	5	—	21
ショ糖脂肪酸エステルB	22	35	28	11	4	—	15
ショ糖脂肪酸エステルC	21	30	19	10	8	12	30
ショ糖脂肪酸エステルD	24	37	25	12	2	—	14
ショ糖脂肪酸エステルE	30	31	23	12	4	—	16
ショ糖脂肪酸エステルF	23	37	29	8	3	—	11
ショ糖脂肪酸エステルG	21	32	25	8	6	8	22
ショ糖脂肪酸エステルH	16	24	22	15	10	13	38
ショ糖脂肪酸エステルI	28	22	13	6	2	29	37

[0113] [実施例1]

攪拌機、2段パドル翼、還流冷却器、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えた2 L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340 g をとり、ショ糖ステアリン酸エステルA（合成例）0.92 g、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学(株)、ハイワックス1105A）0.92 g を添加し、攪拌しつつ80℃まで昇温して界面活性剤を溶解した後、50℃まで冷却した。

[0114] 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）、内部架橋剤として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、工程1に用いられる単量体水溶液を調製した。

[0115] 前記の工程1に用いられる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、系内を窒素で十分に置換した後、フラスコを70℃の水浴に

浸漬して昇温し、工程 1 の重合を 30 分間行い、工程 1 のスラリーを得た。

[0116] 一方、別の 500 mL 容の三角フラスコに 80 質量%のアクリル酸水溶液 128.8 g (1.43 モル) をとり、外部より冷却しつつ、27 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 159.0 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 0.16 g (0.59 ミリモル)、内部架橋剤として N, N' -メチレンビスアクリルアミド 12.9 mg (0.08 ミリモル) を加えて溶解して、工程 2 に用いられる単量体水溶液を調製した。

[0117] 前記工程 1 のスラリーを 22℃に冷却し、同温度の前記工程 2 に用いられる単量体水溶液を系内に添加し、30 分間吸収させると同時に系内を窒素で十分に置換した後、再度、フラスコを 70℃の水浴に浸漬して昇温し、工程 2 の重合を 30 分間行った。

[0118] 工程 2 の重合後、120℃の油浴で重合反応液を昇温し、水及び n -ヘプタンを蒸留で除去した後、30 分間乾燥することにより、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 229.2 g を得た。各性能の測定結果を表 2 に示す。

[0119] [実施例 2]

攪拌機、2 段パドル翼、還流冷却器、滴下ロート及び窒素ガス導入管を備えた 2 L 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 340 g をとり、ショ糖ステアリン酸エステル B (合成例のショ糖脂肪酸エステル A と杭州瑞霖化工有限公司製、SE-370 を質量比率 50 : 50 で混合したもの) 0.92 g、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体 (三井化学(株)、ハイワックス 1105 A) 0.92 g を添加し、攪拌しつつ 80℃まで昇温して界面活性剤を溶解した後、50℃まで冷却した。

[0120] 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)、内部

架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド9.2mg(0.06ミリモル)を加えて溶解し、工程1に用いられる単量体水溶液を調製した。

[0121] 前記の工程1に用いられる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、系内を窒素で十分に置換した後、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、工程1の重合を30分間行い、工程1のスラリーを得た。

[0122] 一方、別の500mL容の三角フラスコに80質量%のアクリル酸水溶液128.8g(1.43モル)をとり、外部より冷却しつつ、27質量%の水酸化ナトリウム水溶液159.0g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0.16g(0.59ミリモル)、内部架橋剤としてN, N'-メチレンビスアクリルアミド12.9mg(0.08ミリモル)を加えて溶解して、工程2に用いられる単量体水溶液を調製した。

[0123] 前記工程1のスラリーを、界面活性剤が溶解している状態を保持するため、スラリーの温度が40℃以下にならないように、前記工程2に用いられる単量体水溶液を系内に添加し、次いで反応系内を24℃に冷却し、界面活性剤の一部を析出させ、その状態で30分間攪拌を行うと同時に系内を窒素で十分に置換した後、再度、フラスコを70℃の水浴に浸漬して昇温し、工程2の重合を30分間行った。

[0124] 工程2の重合後、120℃の油浴で重合反応液を昇温し、水及びn-ヘプタンを蒸留で除去した後、30分間乾燥することにより、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂232.3gを得た。各性能の測定結果を表2に示す。

[0125] [実施例3]

攪拌機、2段パドル翼、還流冷却器、滴下ロート及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340gをとり、ショ糖ステアリン酸エステルC(三菱化学フーズ(株)製、リョートーシュガーエステルS-270と、浙江迪耳化工有限公司製、S-30を質量比率50:50で混合したもの)0.92g、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体(三井化学(株)、ハイワックス

1105A) 0.92 g を添加し、攪拌しつつ 80℃ まで昇温して界面活性剤を溶解した後、50℃ まで冷却した。

[0126] 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)、内部架橋剤として 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、工程 1 に用いられる単量体水溶液を調製した。

[0127] 前記の工程 1 に用いられる単量体水溶液の全量を、前記セパブルフラスコに添加して、系内を窒素で十分に置換した後、フラスコを 70℃ の水浴に浸漬して昇温し、工程 1 の重合を 30 分間行い、工程 1 のスラリーを得た。

[0128] 一方、別の 500 mL 容の三角フラスコに 80 質量%のアクリル酸水溶液 128.8 g (1.43 モル) をとり、外部より冷却しつつ、27 質量%の水酸化ナトリウム水溶液 159.0 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 0.16 g (0.59 ミリモル)、内部架橋剤として N, N' -メチレンビスアクリルアミド 12.9 mg (0.08 ミリモル) を加えて溶解して、工程 2 に用いられる単量体水溶液を調製した。

[0129] 前記工程 1 のスラリーを 35℃ まで冷却し、これに冷却した前記工程 2 に用いられる単量体水溶液を系内に添加し、反応系内が最終的に 18℃ になるように調整し、界面活性剤の一部を析出させ、その状態で 30 分間攪拌を行うと同時に系内を窒素で十分に置換した後、再度、フラスコを 70℃ の水浴に浸漬して昇温し、工程 2 の重合を 30 分間行った。

[0130] 工程 2 の重合後、120℃ の油浴で重合反応液を昇温し、n-ヘプタンと水との共沸蒸留により n-ヘプタンを還流しながら 220 g の水を系外へ抜き出した後、エチレングリコールジグリシジルエーテルの 2 質量%水溶液 8.17 g (0.94 ミリモル) を添加し、80℃ で 2 時間、後架橋反応を行った。その後、120℃ の油浴で重合反応液を昇温し、n-ヘプタンを蒸発さ

せた後、30分間乾燥することにより、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂228.7gを得た。各性能の測定結果を表2に示す。

[0131] [実施例4]

実施例3において、使用するシヨ糖脂肪酸エステルCを、シヨ糖脂肪酸エステルD（合成例のシヨ糖脂肪酸エステルAと、浙江迪耳化工有限公司製、S-30を質量比率50:50で混合したもの）に変更し、界面活性剤を析出させる反応系内の温度を25℃に調節した以外は、実施例3と同様の操作を行い、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂231.8を得た。各性能の測定結果を表2に示す。

[0132] [比較例1]

実施例1において、使用するシヨ糖脂肪酸エステルAを、シヨ糖脂肪酸エステルE（合成例のシヨ糖脂肪酸エステルAと、第一工業製薬（株）製、DKエステルF-50を質量比率50:50で混合したもの）に変更し、工程1のスラリーを23℃に冷却した以外は、実施例1と同様の操作を行い、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂229.6gを得た。各性能の測定結果を表2に示す。

[0133] [比較例2]

実施例2において、使用するシヨ糖脂肪酸エステルBを、シヨ糖脂肪酸エステルF（合成例のシヨ糖脂肪酸エステルAと、杭州瑞霖化工有限公司製、SE-370を質量比率20:80で混合したもの）に変更し、界面活性剤を析出させる反応系内の温度を27℃に調節した以外は、実施例2と同様の操作を行い、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂227.1gを得た。各性能の測定結果を表2に示す。

[0134] [比較例3]

実施例3において、使用するシヨ糖脂肪酸エステルCを、シヨ糖脂肪酸エステルG（杭州瑞霖化工有限公司製、SE-370と、三菱化学フーズ（株）製、リョートーシュガーエステルS-270を質量比率70:30で混合したもの）に変更し、界面活性剤を析出させる反応系内の温度を25℃に調節

した以外は、実施例 3 と同様の操作を行い、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 219.7 g を得た。各性能の測定結果を表 2 に示す。

[0135] [比較例 4]

実施例 3 において、使用するシヨ糖脂肪酸エステル C を、シヨ糖脂肪酸エステル H（合成例のシヨ糖脂肪酸エステル A と、三菱化学フーズ(株)製、リョートーシュガーエステル S-270 を質量比率 50 : 50 で混合したもの）に変更し、界面活性剤を析出させる反応系内の温度を 16℃ に調節した以外は、実施例 3 と同様の操作を行い、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 230.9 g を得た。各性能の測定結果を表 2 に示す。

[0136] [比較例 5]

実施例 3 において、使用するシヨ糖脂肪酸エステル C を、シヨ糖脂肪酸エステル I（第一工業製薬（株）製、DK エステル F-50 と、プロクター・アンド・ギャンブル(株)製、SEFOSE-1618H を質量比率 70 : 30 で混合したもの）に変更し、界面活性剤を析出させる反応系内の温度を 14℃ に調節した以外は、実施例 3 と同様の操作を行い、球状粒子が凝集した形態の吸水性樹脂 229.5 g を得た。各性能の測定結果を表 2 に示す。

[0137] [表 2]

	中位粒子径 [μm]	850 μm を超える	500 μm を超え、 850 μm 以下	400 μm を超え、 500 μm 以下	300 μm を超え、 400 μm 以下	250 μm を超え、 300 μm 以下	180 μm を超え、 250 μm 以下	180 μm 以下	250 μm を超え、 500 μm 以下	耐熱着色性 の黄色度
実施例 1	357	2.0	9.9	23.0	38.5	16.6	7.7	2.3	78.1	10
実施例 2	413	3.0	18.6	33.1	32.3	8.4	4.0	0.6	73.8	12
実施例 3	278	0.3	1.3	9.2	29.0	23.9	29.8	6.5	62.1	11
実施例 4	400	2.2	17.5	30.3	27.6	8.1	5.2	9.1	66.0	15
比較例 1	391	4.7	16.2	26.7	31.7	11.5	6.1	3.1	69.9	32
比較例 2	529	11.9	42.5	29.9	12.9	1.5	1.1	0.2	44.3	14
比較例 3	452	5.4	29.6	33.0	20.8	5.1	3.4	2.7	58.9	11
比較例 4	240	3.8	7.4	8.4	12.9	14.2	26.4	26.9	35.5	10
比較例 5	184	4.0	8.7	8.7	9.4	6.1	13.9	49.2	24.2	28

[0138] 表 2 から明らかなように、実施例 1～4 の吸水性樹脂は、高温処理による着色が少なく、かつ微粉及び粗粉が少なく、粒度分布が狭い吸水性樹脂であることがわかる。

[0139] 一方、比較例においては、使用するシヨ糖脂肪酸エステルのエステル分布においてモノエステル体が多いもの（比較例 1、5）は、耐熱着色性の黄色

度が高かった。使用するショ糖脂肪酸エステルのエステル分布においてテトラエステル体が少ないもの（比較例 2、3）は、粗粉が多く、また粒度分布が広い吸水性樹脂であった。逆にテトラ以上のエステル体が多いもの（比較例 4、5）では、微粉が多く、また粒度分布が広い吸水性樹脂であった。

産業上の利用可能性

[0140] 本発明にかかる製造方法で得られた吸水性樹脂は、高温処理による着色が少なく、かつ微粉及び粗粉が少なく、粒度分布が狭いので、特に薄型化された生理用品や紙おむつ等の衛生材料に好適に使用することができる。

請求の範囲

- [請求項1] 吸水性樹脂の製造方法であって、
- (1) 界面活性剤が溶解した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を逆相懸濁重合させ、1次粒子が分散するスラリーを作製する工程1、及び
- (2) 工程1にて得られるスラリーを冷却して前記界面活性剤の一部を析出させた後、該スラリー中において水溶性エチレン性不飽和単量体を重合させて、前記1次粒子を凝集させて吸水性樹脂とする工程2を含み、
- 前記界面活性剤が、モノエステル体を25質量%以下、テトラエステル体を10質量%以上、及びテトラ以上のエステル体を30質量%以下含むシヨ糖脂肪酸エステルである吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項2] 石油系炭化水素分散媒に、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、酸化型ポリエチレン、及びエチレン・アクリル酸共重合体からなる群より選ばれた少なくとも1種の高分子系分散剤をさらに含む、請求項1に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項3] 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又は2に記載の吸水性樹脂の製造方法。
- [請求項4] 耐熱着色性の黄色度が20以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法により得られる吸水性樹脂。
- [請求項5] 粒度分布において、 $850\mu\text{m}$ を超える吸水性樹脂が5質量%以下であり、かつ $180\mu\text{m}$ 以下の吸水性樹脂が10質量%以下である請求項1～3のいずれか1項に記載の製造方法により得られる吸水性樹脂。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076555

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08F2/18(2006.01) i, C08F2/32(2006.01) i, C08F20/06(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08F2/18, C08F2/32, C08F20/06

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2011

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2011 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2011

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 61-087702 A (Seitetsu Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 06 May 1986 (06.05.1986), claims; examples & US 4683274 A & EP 176664 A1 & ES 543475 A1 & CA 1235847 A & DK 241485 A & MX 166523 B & KR 10-1989-0002561 B1 & CN 85107374 B	1-5
A	JP 7-070245 A (The Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd.), 14 March 1995 (14.03.1995), claims (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 November, 2011 (29.11.11)Date of mailing of the international search report
13 December, 2011 (13.12.11)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2011/076555

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2007/126003 A1 (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 08 November 2007 (08.11.2007), claims; examples & US 2009/0182092 A1 & EP 2014683 A1 & KR 10-2009-0017543 A & CN 101479297 A	1-5
A	WO 2007/123188 A1 (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 01 November 2007 (01.11.2007), claims; examples & US 2009/0281247 A1 & EP 2011803 A1 & CN 101466740 A	1-5

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/18(2006.01)i, C08F2/32(2006.01)i, C08F20/06(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08F2/18, C08F2/32, C08F20/06

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 1 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 1 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 1 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 61-087702 A（製鉄化学工業株式会社）1986.05.06, 特許請求の範囲, 実施例 & US 4683274 A & EP 176664 A1 & ES 543475 A1 & CA 1235847 A & DK 241485 A & MX 166523 B & KR 10-1989-0002561 B1 & CN 85107374 B	1-5
A	JP 7-070245 A（日本合成化学工業株式会社）1995.03.14, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 9 . 1 1 . 2 0 1 1

国際調査報告の発送日

1 3 . 1 2 . 2 0 1 1

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松元 洋

4 J

4 1 6 6

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	WO 2007/126003 A1 (住友精化株式会社) 2007. 11. 08, 請求の範囲, 実施例 & US 2009/0182092 A1 & EP 2014683 A1 & KR 10-2009-0017543 A & CN 101479297 A	1-5
A	WO 2007/123188 A1 (住友精化株式会社) 2007. 11. 01, 請求の範囲, 実施例 & US 2009/0281247 A1 & EP 2011803 A1 & CN 101466740 A	1-5