



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202208447 A

(43) 公開日：中華民國 111 (2022) 年 03 月 01 日

(21) 申請案號：110120732

(22) 申請日：中華民國 110 (2021) 年 06 月 08 日

(51) Int. Cl. :

*C08F2/38 (2006.01)**C08F8/00 (2006.01)**C08F8/12 (2006.01)**C08F216/06 (2006.01)**C08F218/08 (2006.01)**C08F220/14 (2006.01)**C08F297/00 (2006.01)**C08L53/00 (2006.01)**B01J20/26 (2006.01)**A61F13/53 (2006.01)**A61L15/60 (2006.01)*

(30) 優先權：2020/06/08

日本

2020-099593

(71) 申請人：日商可樂麗股份有限公司 (日本) KURARAY CO., LTD. (JP)

日本

(72) 發明人：高山拓未 TAKAYAMA, TAKUMI (JP)；前川一彥 MAEKAWA, KAZUHIKO

(JP)；三島一俊 MISHIMA, KAZUTOSHI (JP)

(74) 代理人：王彥評；黃政誠

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：18 項 圖式數：0 共 55 頁

(54) 名稱

嵌段共聚物、其製造方法、以及使用其之吸收劑及吸收性物品

(57) 摘要

一種包含乙烯醇系聚合物嵌段(b)、與含有已形成鹽之具有離子基的單體單元及乙烯醇系單體之離子性聚合物嵌段(c)的嵌段共聚物(A)，其中前述離子基為羧酸基、磺酸基或銨基，聚合物嵌段(b)之數量平均分子量(Mn_b)為 15,000 ~ 220,000，離子性聚合物嵌段(c)中的乙烯醇系單體單元相對於全單體單元之含量為 5 ~ 95 莫耳%，嵌段共聚物(A)之數量平均分子量(Mn_A)為 20,000 ~ 440,000，且相對於數量平均分子量(Mn_A)之數量平均分子量(Mn_b)的比值(Mn_b/Mn_A)為 0.1 ~ 0.9。這樣的嵌段共聚物兼具對於水和鹽水等之高吸收性、與凝膠形狀保持性及水溶性。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

嵌段共聚物、其製造方法、以及使用其之吸收劑及吸收性物品

【英文發明名稱】

BLOCK COPOLYMER, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ABSORBING AGENT AND ABSORBENT ARTICLE USING SAME

【中文】

一種包含乙烯醇系聚合物嵌段(b)、與含有已形成鹽之具有離子基的單體單元及乙烯醇系單體之離子性聚合物嵌段(c)的嵌段共聚物(A)，其中前述離子基為羧酸基、磺酸基或銨基，聚合物嵌段(b)之數量平均分子量(Mn_b)為 15,000~220,000，離子性聚合物嵌段(c)中的乙烯醇系單體單元相對於全單體單元之含量為 5~95 莫耳%，嵌段共聚物(A)之數量平均分子量(Mn_A)為 20,000~440,000，且相對於數量平均分子量(Mn_A)之數量平均分子量(Mn_b)的比值(Mn_b/Mn_A)為 0.1~0.9。這樣的嵌段共聚物兼具對於水和鹽水等之高吸收性、與凝膠形狀保持性及水溶性。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

嵌段共聚物、其製造方法、以及使用其之吸收劑及吸收性物品

【英文發明名稱】

BLOCK COPOLYMER, METHOD FOR PRODUCING SAME, AND ABSORBING AGENT AND ABSORBENT ARTICLE USING SAME

【技術領域】

【0001】本發明係關於對於水和鹽水等之吸收性優異的嵌段共聚物及其製造方法。又，本發明係關於使用該嵌段共聚物之吸收劑及吸收性物品。

【先前技術】

【0002】以往，高吸水性樹脂廣泛使用於生理用品、紙尿布等衛生材料和土壤保水劑等。作為這樣的高吸水性樹脂，已知例如：聚丙烯酸鹽交聯物、自交聯型聚丙烯酸鹽、澱粉-丙烯酸鹽接枝共聚物交聯物、丙烯醯胺共聚物交聯物之水解物、交聯異丁烯-馬來酸酐共聚物之中和物、羧基烷基纖維素鹽之交聯物等。

【0003】然而，此等聚合物由於交聯而對於水為不溶性，因此無法流至下水道，產生大量的廢棄物，因此成為問題。又，此等聚合物由於生物分解性亦不充分，因此有成為土壤汙染和海洋汙染等原因之虞，從環境面來看亦有問題。

【0004】專利文獻 1 記載了：使用將丙烯酸及/或丙

烯酸鹽作為主要構成單元之乙烯性不飽和單體的交聯聚合物之高吸水性樹脂。然而，這樣的交聯聚合物不僅是水不溶性，生物分解性亦不充分。專利文獻 2 記載了：一種吸收劑，其係使羧基烷基纖維素鹽等藉由胺基酸等交聯，再使所生成之具有生物分解性的吸水性樹脂以表面交聯劑進一步交聯而成。然而，該吸收劑有不僅不溶於水，生物分解性亦尚不充分之情形。

【0005】 另一方面，聚乙烯醇係結晶性的水溶性高分子材料，利用其優異的水溶性和覆膜特性(強度、耐油性、造膜性、氧氣屏障性等)，廣泛利用於乳化劑、懸浮劑、界面活性劑、纖維加工劑、各種黏合劑、紙加工劑、黏接劑、薄膜等。

【0006】 非專利文獻 1 及非專利文獻 2 記載了：包含聚丙烯酸嵌段與聚乙烯醇嵌段之嵌段共聚物、包含聚丙烯酸鉀嵌段與聚乙烯醇嵌段之嵌段共聚物。然而，此等嵌段共聚物有吸水性不充分之情形、在吸水後難以保持形狀之情形。又，此等文獻並未針對嵌段共聚物之吸水性有任何記載。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0007】

[專利文獻 1]日本特開平 7-033818 號公報

[專利文獻 2]日本特開平 8-196901 號公報

[非專利文獻]

【0008】

[非專利文獻 1]

Highly Stretchable Free-Standing Poly(acrylic acid)-block-poly(vinyl alcohol) Films Obtained from Cobalt-Mediated Radical Polymerization, *Macromolecules*, 2017, vol.50, p6054-6063

[非專利文獻 2]

Synthesis of Novel Well-Defined Poly(vinyl acetate)-b-poly(acrylonitrile) and Derivatized Water-Soluble Poly(vinyl alcohol)-b-poly(acrylic acid) Block Copolymers by Cobalt-Mediated Radical Polymerization, *Macromolecules* 2008, vol41, p2353-2360

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0009】本發明係為了解決上述課題而完成者，其目的為提供：兼具對於水和鹽水等之高吸收性、與凝膠形狀保持性及水溶性之嵌段共聚物。

[用以解決課題之手段]

【0010】上述課題係藉由提供下述而解決：一種嵌段共聚物(A)，其係包含乙烯醇系聚合物嵌段(b)、與含有已形成鹽之具有離子基的單體單元及乙烯醇系單體單元之離子性聚合物嵌段(c)的嵌段共聚物(A)，其中前述離子基為羧酸基、磺酸基或銨基，聚合物嵌段(b)之數量平均分子量(M_{nb})為 15,000~220,000，離子性聚合物嵌段(c)中的乙烯醇系單體單元相對於全單體單元之含量為 5~95 莫耳%，嵌段共聚物(A)之數量平均分子量

(Mn_A)為 20,000 ~ 440,000，且相對於數量平均分子量 (Mn_A)之數量平均分子量 (Mn_b)的比值 (Mn_b/Mn_A)為 0.1 ~ 0.9。

【0011】此時，前述離子基為羧酸基較佳。前述離子基之相對離子為週期表第 1、2、12、13 或 17 族元素之離子亦較佳。嵌段共聚物(A)中的前述已形成鹽之具有離子基的單體單元相對於全單體單元之含量 (J_A)為 2 ~ 90 莫耳%亦較佳。聚合物嵌段(c)中的前述已形成鹽之具有離子基的單體單元相對於全單體單元之含量 (K_c)為 5 ~ 95 莫耳%亦較佳。

【0012】嵌段共聚物(A)之皂化度為 80 ~ 99.99 莫耳%亦較佳。嵌段共聚物(A)之分子量分布 (Mw_A/Mn_A)為 1.05 ~ 1.95 亦較佳。嵌段共聚物(A)為生物分解性亦較佳。

【0013】20°C下的嵌段共聚物(A)每 0.1g 之去離子水之吸收量為 20g 以上較佳。20°C下的嵌段共聚物(A)每 1g 之 0.9 質量%氯化鈉水溶液之吸收量為 20g 以上亦較佳。

【0014】溶解於 95°C之水時的可溶解分量為 95 質量%以上較佳，溶解於 20°C之水時的可溶解分量為 95 質量%以上更佳。

【0015】包含嵌段共聚物(A)之吸收材係本發明之理想的實施態樣。該吸收劑為粒子較佳。具有前述吸收材之吸收性物品係更理想的實施態樣。前述吸收性物品為衛生用、日用品用、建築・土木用、工業用、農業用、

醫療用或食品用較佳。

【0016】上述課題係藉由提供下述而解決：一種嵌段共聚物(A)之製造方法，其具有聚合步驟及皂化步驟作為必要步驟，且具有鹽形成步驟作為任意步驟，該聚合步驟係在自由基聚合起始劑及控制劑之存在下藉由控制自由基聚合而進行乙烯酯單體之聚合、與乙烯酯單體與具有離子基或其衍生物之離子性單體之共聚合，而得到包含乙烯酯聚合物嵌段(b1)、與含有乙烯酯單體單元與離子性單體單元之離子性聚合物嵌段(c1)的乙烯酯系嵌段共聚物，該皂化步驟係藉由將前述聚合步驟所得之乙烯酯系嵌段共聚物中的乙烯酯單體單元皂化，而形成乙烯醇單體單元；該鹽形成步驟係使前述離子性單體單元形成鹽。

[發明之效果]

【0017】本發明之嵌段共聚物(A)兼具對於水和鹽水等之高吸收性、與凝膠形狀保持性及水溶性。因此，嵌段共聚物(A)理想地使用於對於水和鹽水等之吸收劑和吸收性物品。只要藉由本發明之製造方法，則可製造嵌段共聚物(A)。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0018】本發明之嵌段共聚物(A)包含乙烯醇系聚合物嵌段(b)、與含有已形成鹽之具有離子基的單體單元

及乙烯醇系單體單元之離子性聚合物嵌段(c)，其中前述離子基為羧酸基、磺酸基或銨基，聚合物嵌段(b)之數量平均分子量(Mn_b)為 15,000~220,000，離子性聚合物嵌段(c)中的乙烯醇系單體單元相對於全單體單元之含量為 5~95 莫耳%，嵌段共聚物(A)之數量平均分子量(Mn_A)為 20,000~440,000，且相對於數量平均分子量(Mn_A)之數量平均分子量(Mn_b)的比值(Mn_b/Mn_A)為 0.1~0.9。

【0019】本發明之嵌段共聚物(A)兼具對於水和鹽水等之高吸收性、與凝膠形狀保持性及水溶性。茲認為高吸收性係起因於離子性聚合物嵌段(c)，凝膠形狀保持性及水溶性係起因於乙烯醇系聚合物嵌段(b)。

【0020】本發明之嵌段共聚物(A)之理想的製造方法具有聚合步驟及皂化步驟作為必要步驟，該聚合步驟係在自由基聚合起始劑及控制劑之存在下藉由控制自由基聚合而進行乙烯酯單體之聚合、與乙烯酯單體與具有離子基或其衍生物之離子性單體之聚合，而得到包含乙烯酯聚合物嵌段(b1)、與含有乙烯酯單體單元與離子性單體單元之離子性聚合物嵌段(c1)的乙烯酯系嵌段共聚物，該皂化步驟係藉由將前述聚合步驟所得之乙烯酯系嵌段共聚物中的乙烯酯單體單元皂化，而形成乙烯醇單體單元。以下詳細說明該製造方法。

【0021】首先，針對聚合步驟進行說明。聚合步驟係在自由基起始劑及控制劑之存在下藉由控制自由基聚合而進行乙烯酯單體之聚合、與乙烯酯單體與離子性單

體之聚合。藉由聚合乙烯酯而合成乙烯酯聚合物嵌段 (b1)，藉由聚合乙烯酯單體與離子性單體而合成離子性聚合物嵌段 (c1)。在離子性聚合物嵌段 (c1) 之合成步驟中，藉由進行離子性單體與乙烯酯單體之共聚合，而合成包含離子性單體單元與乙烯酯單體單元之共聚物，亦即離子性聚合物嵌段 (c1)，藉此，使所得之嵌段共聚物 (A) 之凝膠形狀保持性提升。

【0022】作為本發明之製造方法所使用之乙烯酯單體，例如可列舉：甲酸乙烯酯、乙酸乙烯酯、三氟乙酸乙烯酯、丙酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、異丁酸乙烯酯、三甲基乙酸乙烯酯、癸酸乙烯酯、月桂乙烯酯、硬脂酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、維沙狄克酸乙烯酯等，但從經濟的觀點來看，理想地使用乙酸乙烯酯。

【0023】本發明之製造方法所使用之離子性單體係具有離子基或其衍生物之單體。前述離子基係羧酸基、磺酸基或銨基。此等可單獨使用，併用 2 種以上亦無妨。作為前述離子基，羧酸基為較佳。前述具有離子基之單體可形成鹽，亦可不形成鹽。

【0024】作為使用為前述離子性單體之具有離子基或其衍生物之單體，可列舉：(甲基)丙烯酸、馬來酸、伊康酸、富馬酸等具有羧酸基之單體或其衍生物；乙烯磺酸、烯丙基磺酸、苯乙烯磺酸、2-(甲基)丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸、2-(甲基)丙烯醯基乙磺酸、2-(甲基)丙烯醯基丙磺酸等具有磺酸基之單體或其衍生物；乙烯氧基乙基三甲基氯化銨、乙烯氧基丁基三甲基氯化銨、N-丙

烯醯胺甲基三甲基氯化銨、3-(甲基丙烯醯胺)丙基三甲基氯化銨、N-丙烯醯胺乙基三甲基氯化銨、烯丙基三甲基氯化銨、甲基烯丙基三甲基氯化銨等具有銨基之單體或其衍生物，其中又以具有羧酸基之單體或其衍生物為較佳，具有羧酸基之單體或其酯為更佳。

【0025】作為前述具有羧酸基之單體或其酯，係以(甲基)丙烯酸酯為較佳。作為前述(甲基)丙烯酸酯，可列舉：(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸異丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸異丁酯、(甲基)丙烯酸三級丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸十二酯、(甲基)丙烯酸十八酯等，(甲基)丙烯酸甲酯為更佳。前述(甲基)丙烯酸酯可為甲基丙烯酸酯亦可為丙烯酸酯，但以丙烯酸酯為更佳。

【0026】作為前述具有磺酸基之單體，係以(甲基)丙烯醯胺系單體為較佳，2-(甲基)丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸為較佳，2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸為更佳。

【0027】作為前述具有銨基之單體，係以(甲基)丙烯醯胺系單體為較佳，3-(甲基丙烯醯胺)丙基三甲基氯化銨為較佳。

【0028】又，本發明之嵌段共聚物(A)在未損及本發明之效果的範圍，亦可包含源自乙烯性不飽和單體(e)之單體單元，該乙烯性不飽和單體(e)係可與乙烯酯單體及前述離子性單體進行共聚合。作為乙烯性不飽和單體(e)，可列舉：乙烯、丙烯、1-丁烯、異丁烯等烯烴；

丙烯醯胺、N-烷基(碳數 1~18)丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺等丙烯醯胺；甲基丙烯醯胺、N-烷基(碳數 1~18)甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基甲基丙烯醯胺等甲基丙烯醯胺；N-乙炔吡咯啉酮、N-乙炔甲醯胺、N-乙炔乙醯胺等N-乙炔醯胺；丙烯腈、甲基丙烯腈等氰乙炔；烷基(碳數 1~18)乙炔醚、羥基烷基乙炔醚、烷氧基烷基乙炔醚等乙炔醚；氯乙炔、偏二氯乙炔、氟乙炔、偏二氟乙炔、溴乙炔等乙炔基鹵化物；三甲氧基乙炔矽烷等乙炔矽烷；乙酸烯丙酯、氯丙烯、烯丙醇、二甲基烯丙醇等烯丙基化合物等。當使用乙炔性不飽和單體(e)時，可在乙炔酯聚合物嵌段(b1)之聚合時進行共聚合，亦可在離子性聚合物嵌段(c1)之聚合時進行共聚合，亦可不在乙炔酯聚合物嵌段(b1)及離子性聚合物嵌段(c1)之聚合時而另外進行聚合。

【0029】 構成嵌段共聚物(A)之乙炔醇系聚合物嵌段(b)與離子性聚合物嵌段(c)中的乙炔性不飽和單體(e)相對於各嵌段中的全單體單元之含量係以分別為 10 莫耳%以下為較佳，3 莫耳%以下為更佳，1 莫耳%以下為進一步較佳，實質上不含有為特佳。又，乙炔性不飽和單體(e)相對於嵌段共聚物(A)之全單體單元之含量係以 10 莫耳%以下為較佳，3 莫耳%以下為更佳，1 莫耳%以下為進一步較佳，實質上不含有為特佳。

【0030】 本發明之製造方法所採用之控制自由基聚合，係在生長自由基末端(活性種)及與控制劑鍵結之共價鍵種(休眠種)的平衡狀態下進行反應之聚合反應。作

為本發明之製造方法所使用之控制劑，可列舉：有機鈷錯合物、有機碘化合物、硫羰基化合物、有機碲化合物、具有氧化還原中心之有機化合物、具有穩定自由基之有機化合物等，其中又以有機鈷錯合物為較佳。

【0031】前述有機鈷錯合物例如可列舉：包含 2 價的鈷原子與有機配位基者。作為理想的有機鈷錯合物，例如可列舉：乙醯丙酮鈷(II)[Co(acac)₂]、卟啉鈷(II)錯合物等。從製造成本的觀點來看，其中又以乙醯丙酮鈷(II)為較佳。

【0032】作為聚合方法，可列舉：塊狀聚合法、溶液聚合法、懸浮聚合法、乳化聚合法等周知的方法。其中通常採用：在無溶劑下進行聚合之塊狀聚合法、或者在各種有機溶劑中進行聚合之溶液聚合法。為了得到分子量分布狹窄的聚合物，係以不使用具有發生鏈轉移等副反應之虞的溶劑和分散介質之塊狀聚合法為較佳。

【0033】另一方面，從反應液之黏度調整、聚合速度之控制等方面來看，亦有溶液聚合為較佳之情形。作為在溶液聚合時使用作為溶劑之有機溶劑，可列舉：乙酸甲酯、乙酸乙酯等酯；苯、甲苯等芳香族烴；甲醇、乙醇等低級醇等。此等之中，為了防止鏈轉移，使用酯或芳香族烴較為理想。當使用溶劑時，溶劑之使用量只要配合目的之嵌段共聚物(A)之數量平均分子量，並考慮反應溶液之黏度而決定即可。例如：質量比(溶劑/單體)只要從 0.01~10 之範圍選擇即可。質量比(溶劑/單體)較佳為 0.1 以上，較佳為 5 以下。

【0034】作為聚合步驟所使用之自由基起始劑，可適當選擇：以往周知的偶氮系起始劑、過氧化物系起始劑、氧化還原系起始劑等。作為偶氮系起始劑，可列舉：2,2'-偶氮雙異丁腈、2,2'-偶氮雙(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)等，作為過氧化物系起始劑，可列舉：過氧二碳酸二異丙酯、過氧二碳酸二-2-乙基己酯、過氧二碳酸二乙氧基乙酯等過氧碳酸酯化合物；過氧新癸酸三級丁酯、過氧新癸酸 α -異丙苯酯、過氧新癸酸三級丁酯等過氧酯化合物；乙醯基環己基砜基過氧化物、二異丁醯基過氧化物；乙酸2,4,4-三甲基戊基-2-過氧苯氧酯等。再者，可對上述起始劑組合過硫酸鉀、過硫酸銨、過氧化氫等而作為起始劑。又，作為氧化還原系起始劑，可列舉：上述的過氧化物與亞硫酸氫鈉、碳酸氫鈉、酒石酸、L-抗壞血酸、吊白塊等還原劑組合而成者。起始劑之使用量因聚合觸媒而異，無法一概決定，可因應聚合速度而任意選擇。

【0035】本發明所使用之控制自由基聚合，首先，因自由基起始劑之分解而產生之自由基會與少數的單體鍵結，其所生成之短鏈的聚合物之生長末端的自由基與控制劑會共價鍵結，而生成休眠種。反應開始後的一定期間，只要短鏈的聚合物一生成就只會被變換為休眠種，實質上不進行高聚合度化。將該期間稱為誘導期。控制劑被消耗完後，會進入進行高聚合度化之生長期，反應系統內之大部分的分子鏈之分子量與聚合時間成正比而同樣地增加。藉此，可得到分子量分布狹窄的乙烯

酯系嵌段共聚物。單體之聚合步驟所需要的時間，誘導期與生長期合計通常係 3~50 小時。

【0036】如上述，本發明之控制自由基聚合，理論上係從添加的控制劑一分子生成一個聚合物鏈。因此，係考慮目的之數量平均分子量與聚合率而決定添加於反應液之控制劑的量。通常，相對於單體 100 莫耳而言，使用 0.001~1 莫耳的控制劑為較佳。

【0037】只要產生之自由基之莫耳數不比控制劑之莫耳數更多，則只會藉由控制劑從休眠種熱解離出來之機制來進行聚合反應，因此聚合速度會因反應溫度而變得極小。從而，若考慮到自由基起始劑會產生 2 個自由基，則使用之自由基起始劑之莫耳數必須為大於控制劑之莫耳數之 1/2 倍的量。通常從起始劑供給之活性自由基量係取決於起始劑效率，因此實際上有未使用於休眠之形成而失活的起始劑。因此，使用之自由基起始劑之莫耳數係以控制劑之莫耳數的 1 倍以上為較佳，1.5 倍以上為更佳。另一方面，若產生之自由基之莫耳數變得比控制劑之莫耳數過多，則未被控制的自由基聚合之比例增加，因此分子量分布會變廣。使用之自由基起始劑之莫耳數係以控制劑之莫耳數的 10 倍以下為較佳，6 倍以下為更佳。

【0038】只要是可生成休眠種而控制聚合物之高聚合度化的方法，則自由基起始劑、控制劑及單體之混合方法並未特別限定。例如可列舉：在混合自由基起始劑及控制劑後，混合所得之混合物與單體之方法；同時混

合自由基起始劑、控制劑及單體之方法；在混合控制劑與單體後，混合所得之混合物與自由基起始劑之方法等。又，自由基起始劑、控制劑、單體亦可分批混合。例如可列舉：藉由混合自由基起始劑及控制劑與單體之一部分，使控制劑生成與短鏈的聚合物末端共價鍵結之休眠種後，將該休眠種與單體之其餘部分混合而進行高聚合度化之方法等。此外，亦可將該休眠種作為大分子起始劑而分離後，與單體之其餘部分混合而進行高聚合度化。

【0039】在前述聚合步驟中，最先進行乙烯酯聚合物嵌段(b1)之合成與離子性聚合物嵌段(c1)之合成之哪一者皆無妨。當最先進行乙烯酯聚合物嵌段(b1)之合成時，藉由利用上述的方法混合乙烯酯單體、因應需要的乙烯性不飽和單體(e)、自由基起始劑及控制劑，而開始乙烯酯單體之聚合。在乙烯酯聚合物嵌段(b1)之合成時係以不使用離子性單體為較佳。

【0040】然後，在乙烯酯聚合物嵌段(b1)之數量平均聚合度到達目的之值後，藉由進行乙烯酯單體與離子性單體之聚合，而進行離子性聚合物嵌段(c1)之合成。此時，亦可在去除殘存的乙烯酯單體後，於反應液中添加離子性單體而開始離子性單體之聚合，但從使凝膠形狀保持性進一步提升的觀點來看，較佳為不去除乙烯酯單體而於反應液中添加離子性單體，開始殘存的乙烯酯單體與離子性單體之共聚合。添加離子性單體之方法並未特別限定，可列舉：一併添加之方法、經時性地投料

之方法等，但從藉由均一導入離子性單體單元而使凝膠形狀保持性進一步提升的觀點來看，後者為較佳。又，亦可因應需要而與離子性單體一同添加追加的乙烯酯單體、乙烯性不飽和單體(e)。聚合物之數量平均聚合度可藉由 GPC(凝膠滲透層析)法而確認，具體而言係採用後述的實施例所記載之方法。

【0041】當最先進行乙烯酯聚合物嵌段(b1)之合成時，得到具有乙烯酯聚合物嵌段(b1)、與包含乙烯酯單體單元與離子性單體單元之聚合物嵌段(c1)各 1 個之二元的乙烯酯系嵌段共聚物之情形，係以在離子性單體之消失時以前停止反應為較佳。另一方面，得到三元以上的多元乙烯酯系嵌段共聚物之情形，係以在離子性單體消失後亦繼續聚合而合成乙烯酯聚合物嵌段(b1)為較佳。只要根據該方法，則可得到嵌段(b1)-嵌段(c1)-嵌段(b1)之三元的乙烯酯系嵌段共聚物。本發明係在反應液中的相對於乙烯酯之離子性單體單元的莫耳比(離子性單體/乙烯酯)為 0.00001 以下的狀態下將聚合乙烯酯所得之部分當作乙烯酯聚合物嵌段(b1)。莫耳比(離子性單體/乙烯酯)到達 0.00001 之時間點係藉由實施例所記載之方法而決定。只要在乙烯酯系嵌段共聚物之數量平均聚合度到達目的之值時停止反應即可。又，得到四元以上的多元乙烯酯系嵌段共聚物之情形，只要在三元的乙烯酯系嵌段共聚物之反應液中再度添加離子性單體而繼續聚合即可。

【0042】在前述聚合步驟中，當最先進行離子性聚

合物嵌段(c1)之合成時，藉由利用上述的方法混合離子性單體、自由基起始劑及有機鈷錯合物，而開始聚合。此時，從使凝膠形狀保持性進一步提升的觀點來看，進一步添加乙烯酯單體為較佳。又，因應需要而進一步添加乙烯性不飽和單體(e)亦無妨。如此地，合成包含乙烯酯單體單元與離子性單體單元之聚合物嵌段(c1)後，依序形成各嵌段。

【0043】合成乙烯酯聚合物嵌段(b1)及離子性聚合物嵌段(c1)時的聚合溫度係以例如 0°C~80°C 為較佳。當聚合溫度小於 0°C 時有聚合速度變得不充分，生產性降低之傾向。從這點來看，聚合溫度係以 10°C 以上為更佳，20°C 以上為進一步較佳。另一方面，若聚合溫度大於 80°C 則有所得之嵌段共聚物(A)之分子量分布變廣之傾向。從這點來看，聚合溫度係以 65°C 以下為更佳，50°C 以下為進一步較佳。

【0044】在前述聚合步驟中，在乙烯酯系嵌段共聚物之數量平均聚合度和聚合率成為目的之值時，以進行停止步驟為較佳，該停止步驟係藉由添加聚合停止劑而停止聚合反應。作為聚合停止劑，可例示：1,1-二苯基乙烯；苯乙烯、 α -甲基苯乙烯及 4-三級丁基苯乙烯等苯乙烯化合物；對甲氧基酚、氫醌、甲酚、三級丁基兒茶酚、對亞硝基酚等羥基芳香族化合物；苯醌、萘醌等醌化合物；黏康酸、山梨酸等共軛羧酸；啡噻吡、硫二丙酸二硬脂酯、硫二丙酸二月桂酯等硫醚；對苯二胺、N-亞硝基二苯基胺等芳香族胺；2,2,6,6-四甲基哌啶 1-氧

自由基、4-羥基-2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧自由基等氮氧自由基；乙酸銅、二硫胺甲酸銅、乙酸錳等過渡金屬鹽等。其中又以1,1-二苯基乙烯、山梨酸及苯醌為較佳，1,1-二苯基乙烯為更佳。

【0045】相對於添加之控制劑1莫耳而言，添加之聚合停止劑之莫耳數係以1~100莫耳為較佳。若前述聚合停止劑之莫耳數過少，則有無法充分捕捉聚合物末端之自由基，所得之嵌段共聚物(A)之色調惡化之虞。另一方面，若前述聚合停止劑之莫耳數過多則有生產成本上升之虞。

【0046】停止步驟中的反應液之溫度，只要是聚合停止劑可與乙烯酯系嵌段共聚物之末端的自由基反應之溫度即可，0~80°C為較佳。停止步驟所需時間通常為10分鐘~5小時。

【0047】當使用鈷錯合物作為前述控制劑時，在皂化步驟之前，以進行萃取步驟為較佳，該萃取步驟係使所得之乙烯酯系嵌段共聚物溶液接觸於包含水溶性配位基之水溶液，從前述乙烯酯系嵌段共聚物溶液萃取而去除鈷錯合物。像這樣，藉由預先去除乙烯酯系嵌段共聚物溶液中所包含之鈷錯合物後進行皂化步驟，可得到色相佳的嵌段共聚物(A)。具體而言，只要將互不溶解的前述水溶液與前述乙烯酯系嵌段共聚物溶液以兩者之界面的面積變大的方式激烈攪拌後靜置，在分離為油層與水層後進行去除水層之操作即可。該操作亦可重複多次。

【0048】萃取步驟所使用之水溶性配位基係以 25°C 下的 pKa 為 0~12 之酸為較佳。當使用 pKa 小於 0 之強酸時，難以有效率地萃取鈷錯合物，pKa 係以 2 以上為較佳。又，當使用 pKa 大於 12 之弱酸時，亦難以有效率地萃取鈷錯合物，pKa 係以 7 以下為較佳。當前述酸為多元的酸時，第一解離常數 (pKa1) 必須為上述範圍。水溶性配位基，係 pKa 為 0~12 之酸以羧酸或磷酸 (pKa1 為 2.1) 為較佳，羧酸為更佳。其中又以乙酸 (pKa 為 4.76) 為特佳。

【0049】包含水溶性配位基之水溶液的 pH 係以 0~5 為較佳。pH 更佳為 1 以上，進一步較佳為 1.5 以上。pH 更佳為 4 以下，進一步較佳為 3 以下。

【0050】皂化步驟係藉由將前述聚合步驟所得之乙烯酯系嵌段共聚物中的乙烯酯聚合物嵌段 (b1) 和離子性聚合物嵌段 (c1) 所包含之乙烯酯單體單元皂化，而形成乙烯醇單體單元。藉由皂化步驟，使乙烯酯聚合物嵌段 (b1) 變換為乙烯醇系聚合物嵌段 (b)。

【0051】皂化步驟中，藉由在溶解於醇之狀態下將依前述的方法所製造之乙烯酯系嵌段共聚物皂化，使乙烯酯系嵌段共聚物中的乙烯酯單體單元變換為乙烯醇單體單元。又，當將使用丙烯酸酯作為離子性單體所得之乙烯酯系嵌段共聚物皂化時，有該共聚物中的丙烯酸酯單體單元會變換為丙烯酸單體單元、經變換之丙烯酸單體單元會形成鹽之情形。甚至，亦有丙烯酸酯單體單元或丙烯酸單體單元會與所鄰接之乙烯醇單體單元形成內

酯環之情形。

【0052】作為皂化反應所使用之醇，可列舉：甲醇、乙醇等低級醇，使用甲醇尤為理想。又，前述醇可為含水醇，亦可為脫水醇。皂化反應所使用之醇亦可含有丙酮、乙酸甲酯和乙酸乙酯等酯、甲苯等溶劑。作為皂化反應所使用之觸媒，例如可列舉：氫氧化鉀、氫氧化鈉等鹼金屬之氫氧化物；甲醇鈉等鹼觸媒；無機酸等酸觸媒。關於皂化反應之溫度，例如 20~70°C 之範圍為適當。當伴隨皂化反應之進行，而析出凝膠狀生成物時，在該時間點將生成物粉碎、洗淨後，進行乾燥。

【0053】本發明之製造方法具有鹽形成步驟作為任意步驟，該鹽形成步驟係使皂化步驟後的嵌段共聚物中的離子性單體單元形成鹽。使離子性單體單元形成鹽之方法並未特別限定，只要因應離子性單體單元之種類而採用適當周知的方法即可。藉由皂化步驟及鹽形成步驟，使離子性聚合物嵌段(c1)變換為含有已形成鹽之具有離子基的單體單元及乙烯醇系單體單元之離子性聚合物嵌段(c)。此外，當皂化步驟後的離子性聚合物嵌段(c1)含有已形成鹽之具有離子基的單體單元時，由於嵌段(c1)即相當於嵌段(c)，因此不經過鹽形成步驟即可得到本發明之嵌段共聚物(A)。

【0054】當使用丙烯酸酯作為前述離子性單體時，係以對於皂化步驟後的嵌段共聚物進行前述鹽形成步驟為較佳。藉此，使丙烯酸酯單元、丙烯酸單元及內酯環變換為已形成鹽之丙烯酸單體單元。作為具體的方法，

可列舉：將皂化步驟後的嵌段共聚物與金屬氫氧化物之水溶液及醇混合之方法等。作為前述金屬氫氧化物，可列舉：氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鈣等。作為前述醇，可列舉：甲醇、乙醇等。鹽形成步驟例如在 20~100°C 之範圍進行為適當。

【0055】離子性聚合物嵌段(c)中的具有離子基的單體單元，係藉由上述的離子性單體而形成。前述離子基係羧酸基、磺酸基或銨基，其中又以羧酸基為較佳。前述具有離子基的單體單元係如上述，但其中又以具有羧酸基之單體單元為較佳，丙烯酸單體單元為更佳。

【0056】離子性聚合物嵌段(c)中的具有離子基的單體單元係已形成鹽。該單體單元之相對離子並未特別限定，但以週期表第 1、2、12、13 或 17 族元素之離子為較佳，其中又以鈉離子、鉀離子、鎂離子、鈣離子、鋅離子、鋁離子等陽離子、氯化物離子等陰離子為較佳。作為前述陽離子，係以鈉離子及鈣離子為更佳，鈉離子為進一步較佳。

【0057】如此所得之本發明之嵌段共聚物(A)包含乙烯醇系聚合物嵌段(b)、與含有已形成鹽之具有離子基的單體單元及乙烯醇系單體單元之離子性聚合物嵌段(c)。嵌段共聚物(A)可為包含 1 個嵌段(b)與 1 個嵌段(c)之二元嵌段共聚物，亦可為包含 1 個嵌段(b)與 2 個嵌段(c)、或 2 個嵌段(b)與 1 個嵌段(c)之三元嵌段共聚物，亦可為包含合計 4 個以上的嵌段(b)及嵌段(c)之多元嵌段共聚物。其中又以嵌段共聚物(A)為二元嵌段共聚物

或三元嵌段共聚物為較佳。嵌段(b)與嵌段(c)之鍵結形式係以直鏈狀為較佳。嵌段共聚物(A)亦可包含嵌段(b)與嵌段(c)以外的嵌段，但其含量係以 10 莫耳%以下為較佳，1 莫耳%以下為更佳。

【0058】本發明之嵌段共聚物(A)之皂化度係以 80~99.99 莫耳%為較佳。在本發明中，皂化度係指：相對於嵌段共聚物(A)中的乙烯酯單體單元及乙烯醇單體單元之合計莫耳數的乙烯醇單體單元之莫耳數所佔之比例(莫耳%)。當皂化度小於 80 莫耳%時，有嵌段共聚物之結晶性過低而凝膠形狀保持性降低且無法得到所欲之吸收性能之虞。皂化度較佳為 85 莫耳%以上，更佳為 90 莫耳%以上，進一步較佳為 95 莫耳%以上。另一方面，若皂化度大於 99.99 莫耳%，則有易於變得難以製造嵌段共聚物(A)之傾向。皂化度較佳為 99.95 莫耳%以下。皂化度可藉由乙烯醇系嵌段共聚物(A)之 $^1\text{H-NMR}$ 測定而求出，具體而言係採用實施例所記載之方法。

【0059】本發明之嵌段共聚物(A)中的源自具有離子基或其衍生物之離子性單體的單元相對於全單體單元之含量(Z_A)係以 2~90 莫耳%為較佳。當使用丙烯酸酯作為離子性單體時，前述源自離子性單體的單元包含：已形成鹽之丙烯酸單體單元、未形成鹽之丙烯酸單體單元、丙烯酸酯單體單元及內酯環，含量(Z_A)係此等單元之合計量。

【0060】藉由含量(Z_A)為 2 莫耳%以上，使嵌段共聚物(A)之吸收性變得更高。含量(Z_A)係以 3 莫耳%以上為

更佳，4 莫耳%以上為進一步較佳，5 莫耳%以上為特佳。另一方面，藉由含量(Z_A)為 90 莫耳%以下，使嵌段共聚物(A)之凝膠形狀保持性進一步提升。含量(Z_A)係以 60 莫耳%以下為更佳，40 莫耳%以下為進一步較佳，20 莫耳%以下為特佳。

【0061】本發明之嵌段共聚物(A)中的前述已形成鹽之具有離子基的單體單元相對於全單體單元之含量(J_A)為 2~90 莫耳%為較佳。藉由含量(J_A)為 2 莫耳%以上，使嵌段共聚物(A)之吸收性變得更高。含量(J_A)係以 3 莫耳%以上為更佳，4 莫耳%以上為進一步較佳，5 莫耳%以上為特佳。另一方面，藉由含量(J_A)為 90 莫耳%以下，使嵌段共聚物(A)之凝膠形狀保持性進一步提升。含量(J_A)係以 60 莫耳%以下為更佳，40 莫耳%以下為進一步較佳，20 莫耳%以下為特佳。

【0062】乙烯醇系聚合物嵌段(b)中的乙烯醇系單體單元相對於全單體單元之含量較佳為 80 莫耳%以上，更佳為 90 莫耳%以上，進一步較佳為 95 莫耳%以上，特佳為 99 莫耳%以上。在本發明中，乙烯醇系單體單元係意指乙烯酯單體單元及乙烯醇單體單元，乙烯醇系單體單元之含量係意指乙烯酯單體單元及乙烯醇單體單元之合計含量。

【0063】前述乙烯醇系聚合物嵌段(b)中的乙烯醇單體單元之相對於全單體單元之含量較佳為 80 莫耳%以上，更佳為 90 莫耳%以上，進一步較佳為 95 莫耳%以上，特佳為 99 莫耳%以上。

【0064】 乙烯醇系聚合物嵌段(b)中的源自前述離子性單體的單元相對於全單體單元之含量通常小於 0.1 莫耳%。

【0065】 離子性聚合物嵌段(c)中的源自前述離子性單體的單元相對於全單體單元之含量(R_c)為 5~95 莫耳%為較佳。藉由含量(R_c)為 5 莫耳%以上，使嵌段共聚物(A)之吸收性變得更高。含量(R_c)係以 6 莫耳%以上為更佳，8 莫耳%以上為進一步較佳，10 莫耳%以上為特佳。另一方面，從使嵌段共聚物(A)之凝膠形狀保持性進一步提升的觀點來看，含量(R_c)係以 80 莫耳%以下為更佳，40 莫耳%以下為進一步較佳，25 莫耳%以下為特佳。

【0066】 離子性聚合物嵌段(c)中的前述已形成鹽之具有離子基的單體單元相對於全單體單元之含量(K_c)為 5~95 莫耳%為較佳。藉由含量(K_c)為 5 莫耳%以上，使嵌段共聚物(A)之吸收性變得更高。含量(K_c)係以 6 莫耳%以上為更佳，8 莫耳%以上為進一步較佳，10 莫耳%以上為特佳。另一方面，從使嵌段共聚物(A)之凝膠形狀保持性進一步提升的觀點來看，含量(K_c)係以 80 莫耳%以下為更佳，40 莫耳%以下為進一步較佳，25 莫耳%以下為特佳。

【0067】 離子性聚合物嵌段(c)含有乙烯醇系單體單元。藉此，使嵌段共聚物(A)之凝膠形狀保持性及吸收性提升。離子性聚合物嵌段(c)中的乙烯醇系單體單元相對於全單體單元之含量(乙烯醇單元及乙烯酯單元之

合計含量)為 5~95 莫耳%。當該含量小於 5 莫耳時，無法得到嵌段共聚物(A)之凝膠形狀保持性和吸收性之提升效果。前述含量係以 20 莫耳%以上為較佳，60 莫耳%以上為更佳，75 莫耳%以上為進一步較佳。另一方面，當前述乙烯醇系單體單元之含量大於 95 莫耳%時，嵌段共聚物(A)之吸收性降低。前述含量係以 94 莫耳%以下為較佳，92 莫耳%以下為更佳，90 莫耳%以下為進一步較佳。

【0068】本發明之嵌段共聚物(A)之數量平均分子量(Mn_A)為 20,000~440,000。藉由使用控制聚合，可得到分子量分布狹窄且數量平均分子量(Mn_A)高的嵌段共聚物(A)。藉由 Mn_A 為 20,000 以上，使嵌段共聚物(A)之吸收性提升。 Mn_A 較佳為 30,000 以上，更佳為 40,000 以上，進一步較佳為 50,000 以上，特佳為 60,000 以上。另一方面，藉由 Mn_A 為 440,000 以下，使凝膠形狀保持性提升。 Mn_A 係以 300,000 以下為較佳，250,000 以下為更佳，200,000 以下為進一步較佳。數量平均分子量(Mn_A)及分子量分布(Mw_A/Mn_A)係藉由 GPC 法，標準物質使用聚甲基丙烯酸甲酯，利用四氫呋喃(THF)系管柱測定嵌段共聚物(A)之值。測定方法係如實施例所記載。

【0069】乙烯醇系聚合物嵌段(b)之數量平均分子量(Mn_b)為 15,000~220,000。當嵌段共聚物(A)中包含多個乙烯醇系聚合物嵌段(b)時，將各乙烯醇系聚合物嵌段(b)之數量平均分子量的合計設為數量平均分子量

(Mn_b)。藉由 Mn_b 為 15,000 以上，在維持吸收性的同時，使凝膠形狀保持性提升。 Mn_b 係以 20,000 以上為較佳，30,000 以上為更佳，35,000 以上為進一步較佳，40,000 以上為特佳。另一方面，若 Mn_b 大於 220,000 則吸收性降低。 Mn_b 係以 180,000 以下為較佳，150,000 以下為更佳，120,000 以下為進一步較佳。 Mn_b 係進行從聚合中的反應液取樣之聚合物的 GPC 測定、因應需要的 ^1H-NMR 測定後，從所得之聚合物之數量平均分子量及各單體單元之含量算出，具體而言係採用後述的實施例所記載之方法。

【0070】相對於嵌段共聚物(A)之數量平均分子量(Mn_A)的乙烯醇系聚合物嵌段(b)之數量平均分子量(Mn_b)的比值(Mn_b/Mn_A)為 0.1 ~ 0.9。藉由比值(Mn_b/Mn_A)為 0.1 以上，使嵌段共聚物(A)之凝膠形狀保持性及水溶性提升。比值(Mn_b/Mn_A)係以 0.2 以上為較佳，0.3 以上為更佳。另一方面，藉由比值(Mn_b/Mn_A)為 0.9 以下，使嵌段共聚物(A)之吸收性提升。比值(Mn_b/Mn_A)係以 0.8 以下為較佳，0.7 以下為更佳。

【0071】本發明之嵌段共聚物(A)之分子量分布(Mw_A/Mn_A)係以 1.05 ~ 1.95 為較佳。利用藉由控制自由基聚合而聚合，可得到分子量分布狹窄的嵌段共聚物(A)。分子量分布(Mw_A/Mn_A)較佳為 1.80 以下，更佳為 1.65 以下，進一步較佳為 1.55 以下。若分子量分布(Mw_A/Mn_A)為上述範圍，則嵌段(b)與嵌段(c)會形成緻密的相分離結構且吸收性與形狀保持性會提升。

【0072】在前述聚合步驟中，可進行包含乙烯酯單體之單體之聚合、與包含離子性單體與乙烯酯單體之單體之聚合，而得到包含乙烯酯聚合物嵌段(b1)、與離子性聚合物嵌段(c1)之乙烯酯系嵌段共聚物。藉由對於乙烯酯系嵌段共聚物進行前述皂化步驟及任意的鹽形成步驟，則較佳的態樣，可得到包含乙烯醇系聚合物嵌段(b)、與含有已形成鹽之具有離子基的單體單元及乙烯醇系單體單元之離子性聚合物嵌段(c)的嵌段共聚物(A)。

【0073】當使用(甲基)丙烯酸或(甲基)丙烯酸酯作為離子性單體時，在酸性水溶液中加熱處理該嵌段共聚物(A)後使其乾燥而得之聚合物中的相對於丙烯酸單體單元及內酯環之合計的內酯環之莫耳比(V_A)[內酯環/丙烯酸單體單元及內酯環之合計]係以0.75以上為較佳。

【0074】藉由在酸性水溶液中加熱處理前述嵌段共聚物(A)，鄰接於乙烯醇單體單元且可與該乙烯醇單體單元形成內酯環的丙烯酸單體單元會變換為內酯環。另一方面，當丙烯酸單體單元連續時，即使進行前述處理亦不會形成內酯環而作為丙烯酸單體單元殘存。因此，當乙烯醇單體單元與丙烯酸單體單元交互排列之部分的比例多時，亦即當丙烯酸酯單體單元及丙烯酸單體單元連續之部分的比例少時，莫耳比(V_A)[內酯環/丙烯酸單體單元及內酯環之合計]會變高。亦即，莫耳比(V_A)[內酯環/丙烯酸單體單元及內酯環之合計]係成為包含形成乙烯醇系單體單元及鹽之丙烯酸單體單元的離子性聚合

物嵌段(c)的無規性之指標。藉由莫耳比(V_A)[內酯環/丙烯酸單體單元及內酯環之合計]為 0.75 以上，使嵌段共聚物(A)之凝膠形狀保持性進一步提升。莫耳比(V_A)[內酯環/丙烯酸單體單元及內酯環之合計]係以 0.80 以上為更佳，0.85 以上為進一步較佳，0.90 以上為特佳。嵌段共聚物(A)之加熱處理及乾燥之條件係採用實施例所記載之條件。

【0075】將嵌段共聚物(A)進一步皂化為皂化度 99 莫耳%以上之聚合物的結晶熔解溫度(Q_A)[$^{\circ}\text{C}$]係以 210°C 以上為較佳。像這樣，藉由嵌段共聚物(A)具有較高的結晶熔解溫度(Q_A)，使凝膠形狀保持性進一步提升。 Q_A 係以 215°C 以上為更佳， 220°C 以上為進一步較佳。 Q_A 可利用實施例所記載之方法而測定。

【0076】 20°C 下的嵌段共聚物(A)每 0.1g 之去離子水之吸收量為 20g 以上為較佳。並無特別的上限，但通常小於 100g。 20°C 下的嵌段共聚物(A)每 1g 之 0.9 質量%氯化鈉水溶液之吸收量為 20g 以上亦較佳。並無特別的上限，但通常小於 100g。去離子水和氯化鈉水溶液之吸收量係藉由實施例所記載之方法而測定。像這樣去離子水和食鹽水之吸收性高的嵌段共聚物(A)係理想地使用於各種用途。

【0077】使嵌段共聚物(A)1g 溶解於 95°C 的 1000ml 之水時的可溶解分量為 95 質量%以上為較佳，使其溶解於 20°C 的 1000ml 之水時的可溶解分量為 95 質量%以上為更佳。像這樣，對於水之溶解性亦高的嵌段共聚

物(A)從環境面來看為優異。又，由於可在使嵌段共聚物(A)吸收水和鹽水等後排出至下水道，因此可減少廢棄物。再者，茲認為亦可利用這樣的嵌段共聚物(A)之性能而開發新的用途。可溶解分量係藉由實施例所記載之方法而算出。

【0078】嵌段共聚物(A)係以生物分解率高為較佳。藉由生物分解率高，從環境面來看為優異。又，藉由上述的使其溶解於水時的可溶解分量與生物分解率兩者高，可進一步減少嵌段共聚物(A)之廢棄物。生物分解率較佳為20%以上，更佳為40%以上。生物分解率可利用實施例所記載之方法而求出。

【0079】本發明之嵌段共聚物(A)之吸收性與水溶性可因嵌段共聚物(A)之設計而適當變更。例如，在將每0.1g的去離子水之吸收量設為 $X_{DIW}[g]$ ，將使嵌段共聚物(A)1g溶解於95°C的1000ml之水時的可溶解分量設為 $Y_{95}[質量\%]$ ，將使嵌段共聚物(A)1g溶解於20°C的1000ml之水時的可溶解分量設為 $Y_{20}[質量\%]$ 時，可製作如下述般的嵌段共聚物(A)： X_{DIW} 為20以上、 Y_{95} 為95以上、 Y_{20} 為95以上的共聚物； X_{DIW} 為20以上、 Y_{95} 為95以上、 Y_{20} 為0以上95以下的共聚物； X_{DIW} 為40以上、 Y_{95} 為95以上、 Y_{20} 為95以上的共聚物； X_{DIW} 為40以上、 Y_{95} 為95以上、 Y_{20} 為0以上95以下的共聚物。又，亦可因應用途而調整對於在上述的95°C與20°C以外的溫度範圍之水的可溶解分量。

【0080】包含嵌段共聚物(A)之吸收材為本發明之理

想的實施態樣。該吸收材之形態並未特別限定，但例如可列舉：粒子、薄片、帶、凝膠、膏體、薄膜、纖維等，其中又以粒子為較佳。前述吸收材中的嵌段共聚物(A)之含量並未特別限定，但以 1 質量%以上為較佳，5 質量%以上為更佳，10 質量%以上為進一步較佳。

【0081】作為前述吸收材中的嵌段共聚物(A)以外的成分，適當使用防止嵌段共聚物(A)之脫落且不妨礙液體之穿透的素材，例如可列舉：衛生紙等紙和紙漿、各種不織布(紡黏不織布、熔噴不織布、熱熔黏合不織布、針軋不織布、水針不織布、無塵紙不織布等)等。此等亦可因應需要而施加水溶化處理和水解性處理、親水化處理、開孔處理。作為此等之構成成分，亦可單獨或複合使用：聚乙烯醇、聚丙烯酸、聚丙烯醯胺、聚胺基甲酸酯、聚乳酸、澱粉、纖維素、聚氧化烯、聚乙烯、聚丙烯、聚對苯二甲酸乙二酯等高分子。

【0082】具有該吸收材之吸收性物品為更理想的實施態樣。該吸收性物品理想地使用於衛生用、日用品用、建築・土木用、工業用、農業用、醫療用或食品用等用途。具體而言，該吸收性物品係理想地使用作為：紙尿布、尿墊、生理用衛生棉、母乳墊、失禁墊、止汗帶、水溶性衛生材料等衛生用吸收性物品；凝膠芳香劑、暖暖包材、貓砂、寵物尿布墊、除臭劑、攜帶式廁所等日用品用；滴液吸收劑、止漏工法材、水泥養護用材、防漏泥漿材、防漏水材、密封材、沙漠綠化資材等建築・土木用吸收性物品；貨櫃用防結露劑片、滅火

器、通訊電纜用止水材、鹼電池材、水膨潤性塗料、可濕塗料、人工雪摻合劑、油中水分之去除劑等其它工業用吸收性物品；土壤保水劑、育苗盤、種子披衣、肥料之持續釋放劑、農藥・肥料之崩解助劑等農業用吸收性物品；保溼劑、創傷保護用敷料材、廢血液固化劑、醫療用看護墊、泥敷劑、體液吸收劑等醫療用吸收性物品；保冷劑、鮮度保持劑等食品用吸收性物品等。具有以水溶性及水解性成分所構成之吸收材的吸收性物品，例如在吸收體液後易於將吸收性物品本身或從吸收性物品脫落之吸收材部分廢棄至水中。因此，該吸收性物品可理想地使用作為不進行粉碎等前處理而流至水之衛生材。藉由使用生物分解性優異的嵌段共聚物，能夠利用活性汙泥進行分解，且能夠廢棄至下水道。又，關於使吸液並保持住洗劑或農藥、肥料等成分之吸收劑，能夠以水量作為觸發點進行釋放管理。

[實施例]

【0083】以下使用實施例而進一步具體說明本發明。

【0084】

[實施例所使用之材料]

- 乙醯丙酮鈷(II)(Co(acac)₂)
- 四菜卞啉鈷(II)(Co(TMP))
- [2,2'-偶氮雙(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)](V-70)
- 偶氮雙異丁腈(AIBN)
- 乙酸乙烯酯(VAc)

- 丙烯酸甲酯 (MA)
- 2-丙烯醯胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS)
- 3-(甲基丙烯醯胺)丙基三甲基氯化銨 (MAPTAC)
- 1,1-二苯基乙烯 (1,1-DPEt)

【 0085 】

[數量平均分子量 (M_{nA})、數量平均分子量 (M_{nb})及分子量分布 (M_{wA}/M_{nA})]

使用島津製作所股份有限公司製凝膠滲透層析裝置，測定聚合物之數量平均分子量 (M_n)及分子量分布 (M_w/M_n)。測定條件如下。

管柱：昭和電工股份有限公司製四氫呋喃系管柱「KF-806M」2根串聯

標準試料：聚甲基丙烯酸甲酯

溶劑及移動相：四氫呋喃 (THF)

流量：1.0 mL/min

溫度：40°C

試料溶液濃度：0.2 質量% (利用開口徑 0.45 μm 濾紙過濾)

注入量：100 μL

檢測器：RI

【 0086 】

[乙烯酯系嵌段共聚物中的離子性單體單元之含量 (U)]

乙烯酯系嵌段共聚物中的丙烯酸酯單體單元 (離子性單體單元) 之含量 (U) (莫耳%) 係利用以下的方法求出。進行乙烯酯系嵌段共聚物之 $^1\text{H-NMR}$ 測定。將源自

乙酸乙烯酯單體單元之次甲基質子 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$) 的波峰之積分值 (4.8ppm) 設為 T，將源自丙烯酸甲酯單體單元之側鏈質子 ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)-$) 的波峰之積分值 (3.6ppm) 設為 S，藉由下式而算出乙烯酯系嵌段共聚物中的丙烯酸酯單體單元之含量 (U) (莫耳%)。

$$(U)(\text{莫耳}\%) = (S/3)/(S/3 + T) \times 100$$

【0087】當使用 MAPTAC 作為離子性單體時，將源自 N-甲基質子 ($-\text{N}(\text{CH}_3)_3$) 的波峰之積分值 (在 3.1 ~ 3.3ppm 之範圍檢測之波峰) 設為 S'，藉由下式而算出乙烯酯系嵌段共聚物中的 MAPTAC 單體單元之含量 (U) (莫耳%)。

$$(U)(\text{莫耳}\%) = (S'/9)/(S'/9 + T) \times 100$$

【0088】當使用 AMPS 來取代丙烯酸酯單體時，將源自側鏈亞甲基質子 ($-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$) 的波峰之積分值 (在 2.9 ~ 3.2ppm 之範圍檢測之波峰) 設為 S''，藉由下式而算出乙烯酯系嵌段共聚物中的 AMPS 單體單元之含量 (U) (莫耳%)。

$$(U)(\text{莫耳}\%) = (S''/2)/(S''/2 + T) \times 100$$

【0089】

[嵌段共聚物 (A) 之數量平均聚合度 DP_A 及聚合物嵌段 (b) 之數量平均聚合度 DP_b]

如下述般求出共聚物 (A) 中的聚合物嵌段 (b) 之數量平均聚合度 DP_b 。

【0090】聚合物嵌段 (b) 係藉由乙烯酯系嵌段共聚物中的乙烯酯聚合物嵌段 (b1) 經皂化而形成。聚合物之數

量平均聚合度 DP_b 由於在皂化前後未實質變化，因此將從皂化前的聚合物之 GPC 測定的結果求出之數量平均聚合度設為聚合物嵌段 (b) 之數量平均聚合度 DP_b 。同樣地，將聚合停止後，從皂化前的聚合物之 GPC 測定的結果求出之數量平均聚合度，設為共聚物 (A) 之數量平均聚合度 DP_A 。

【0091】在此乙烯酯聚合物嵌段 (b1) 係指：在丙烯酸酯等離子性單體之非共存下聚合乙烯酯所得之嵌段 (b1)；及聚合初期或聚合中在離子性單體共存下聚合乙烯酯而得到包含乙烯酯單體單元及離子性單體單元之共聚物嵌段 (c1) 後，在離子性單體比乙烯酯更早被消耗而使反應液中的相對於乙烯酯之離子性單體之莫耳比 (離子性單體 / 乙烯酯) 為 0.00001 以下的狀態下聚合乙烯酯系單體所得之嵌段 (b1)。

【0092】「乙烯酯聚合物嵌段 (b1)」與「包含乙烯酯系單體單元及離子性單體單元之共聚物嵌段 (c1)」之分界係如下述般決定。在聚合中實施適當取樣，利用 GPC 及 $^1\text{H-NMR}$ 測定各取樣時間點下的聚合物之數量平均聚合度 (DP) 及離子性單體單元之含量 (U) (莫耳%)，藉由使用共聚合理論式的 Mayo-Lewis 式與反應性比之值 ($r_{VAc}=0.01$ 、 $r_{MA}=30$) 的模擬，而求出莫耳比 (離子性單體 / 乙烯酯) 到達 0.00001 之時間點。此時，在莫耳比 (離子性單體 / 乙烯酯) 為 0.0001 以下的狀態下形成之乙烯酯聚合物嵌段 (b1) 所包含之離子性單體單元之含量小於 0.1 莫耳%。

【0093】取樣之聚合物之數量平均聚合度(DP)係使用利用 GPC 及 $^1\text{H-NMR}$ 所得之該聚合物之數量平均分子量 M_n 、丙烯酸系單體單元之含量(U)(莫耳%)、以及丙烯酸酯單體單元及乙烯酯單體單元之分子量(MA: 86、VAc: 86), 藉由下式而求出。

$$(\text{DP}) = M_n / \{ (U/100) \times 86 + [(100-U)/100] \times 86 \}$$

【0094】共聚物(A)之數量平均聚合度 DP_A 係使用聚合停止後的乙烯酯系嵌段共聚物之利用 GPC 及 $^1\text{H-NMR}$ 所得之值而藉由上式而求出。當在聚合當初得到乙烯酯系聚合物嵌段時, 測定即將添加離子性單體之前取樣之聚合物, 求出聚合物嵌段(b)之數量平均聚合度 DP_b 。當在進行丙烯酸酯與乙烯酯之共聚合後得到乙烯酯系聚合物嵌段時, 從測定在作為嵌段之分界的時間點取樣之聚合物、與聚合停止後的乙烯酯系嵌段共聚物所得之數量平均聚合度的差, 求出聚合物嵌段(b)之數量平均聚合度 DP_b 。

【0095】

[嵌段共聚物(A)中的源自離子性單體的單元之含量(Z_A)(莫耳%)]

當使用丙烯酸酯作為離子性單體時, 將所得之共聚物(A)在 pH2 的鹽酸水溶液中在 100°C 下攪拌 1 小時後, 藉由在 120°C 下進行乾燥固化, 使該共聚物中的丙烯酸系單體單元(丙烯酸單元、丙烯酸酯單元、丙烯酸鹽單元)全部變換為丙烯酸單體單元或內酯環結構(內酯環係藉由丙烯酸單體單元或丙烯酸酯單體單元與鄰接於此等

之乙烯醇單體單元反應而形成)。將該共聚物利用甲醇洗淨並去除鹽後，在 90°C 下減壓乾燥 2 天。如此進行而得到在酸性水溶液中進行加熱處理後經乾燥之聚合物。使用日本電子股份有限公司製核磁共振裝置「LAMBDA 500」，在 40°C 及 95°C 下進行該共聚物(在酸性水溶液中進行加熱處理後經乾燥之聚合物)之 $^1\text{H-NMR}$ 測定。使用 DMSO-d6 作為溶劑。相對於共聚物(A)之全單體單元的丙烯酸系單體單元之含量(Z_A)(莫耳%)係如下述般算出。

【0096】藉由下式而算出相對於共聚物(A)之全單體單元的丙烯酸系單體單元之含量(Z_A)(莫耳%)。

$$(Z_A)(\text{莫耳}\%) = (X + Y) / (W + 2X + Y + (P/3)) \times 100$$

式中的各記號之意義如下。

Y：源自丙烯酸之側鏈質子(-CH₂CH(COOH)-)的波峰之積分值(在 11.0~13.0ppm 之範圍檢測之寬波峰)

X：源自內酯環中的丙烯酸之主鏈之次甲基質子(-CH₂CH(R₁)CH₂CH(R₂)-)的波峰(在此 R₁-R₂ 互相形成鏈結，-R₁-R₂-係意指 -CO-O-結構)之全積分值(2.6ppm~3.0ppm 之雙波峰)

W：源自乙烯醇之次甲基質子(-CH₂CH(OH)-)的波峰之全積分值(3.6ppm~4.0ppm 之波峰)

P：源自乙酸乙烯酯之側鏈質子(-CH₂CH(OCOCH₃)-)的波峰之積分值(1.9ppm~2.0ppm)

【0097】當使用 MAPTAC 來取代丙烯酸酯單體時，將源自 N-甲基質子(-N(CH₃)₃)的波峰之積分值(在 3.1~

3.3ppm 之範圍檢測之波峰)設為 F2，藉由使用上述 P 與 W 之下式，算出共聚物(A)中的 MAPTAC 單體單元之含量(Z_A)(莫耳%)。當使用 AMPS 來取代丙烯酸酯單體時，將源自側鏈亞甲基質子(-CH₂SO₃H)的波峰之積分值(在 2.9~3.2ppm 之範圍檢測之波峰)設為 F3，使用上述 P 與 W 而藉由下式，算出共聚物(A)中的 AMPS 單體單元之含量(Z_A)(莫耳%)。

$$(Z_A)(\text{莫耳}\%) = (F2/9) / ((F2/9) + W + (P/3)) \times 100$$

$$(Z_A)(\text{莫耳}\%) = (F3/2) / ((F3/2) + W + (P/3)) \times 100$$

【 0098 】

[內酯環之莫耳比(V_A)[內酯環/丙烯酸單體單元及內酯環之合計]]

使用上述 X 與 Y 而藉由下式算出聚合物(在酸性水溶液中進行加熱處理後經乾燥之聚合物)中的相對於丙烯酸單體單元及內酯環之合計的內酯環之莫耳比(V_A)[內酯環/丙烯酸單體單元及內酯環之合計]。

$$(V_A) = X / (X + Y)$$

【 0099 】

[聚合物嵌段(c)中的源自離子性單體的單元之含量(R_c)]

使用共聚物(A)之數量平均聚合度 DP_A 、聚合物嵌段(b)之數量平均聚合度 DP_b 而藉由下式算出共聚物(A)中的包含乙烯醇系單體單元及丙烯酸系單體單元之聚合物嵌段(c)中的丙烯酸系單體單元相對於全單體單元之含量(R_c)(莫耳%)。

$$(R_c)(\text{莫耳}\%) = (Z_A) \times DP_A / (DP_A - DP_b)$$

【 0100 】

[聚合物嵌段(c)中的源自乙烯醇系單體的單元之含量(H_c)]

共聚物(A)中的包含乙烯醇系單體單元及丙烯酸系單體單元之聚合物嵌段(c)中的乙烯醇系單體單元相對於全單體單元之含量(H_c)(莫耳%)係藉由下式而算出。

$$(H_c)(\text{莫耳}\%) = 100 - (R_c)$$

【 0101 】

[皂化度]

使用上述 P 與 W 而藉由下式算出共聚物(A)之皂化度(莫耳%)。

$$\text{皂化度(莫耳}\%) = 1 - (P/3) / (W + (P/3)) \times 100$$

【 0102 】

[嵌段共聚物(A)中的已形成鹽之具有離子基的單體單元之含量(J_A)]

共聚物(A)中的已形成鹽之具有離子基的單體單元相對於全單體單元之含量(J_A)係例如使用共聚物(A)之¹H-NMR 測定所檢測之 W、X、Y、P、源自丙烯酸鹽之次甲基質子(-CH₂CH(COOM)-)的波峰之積分值(在 2.4~2.7ppm 之範圍檢測之波峰)F1 而藉由下式算出。在此 M 表示丙烯酸鹽之相對陽離子。

$$(J_A)(\text{莫耳}\%) = F1 / (F1 + W + 2X + Y + (P/3)) \times 100$$

【 0103 】 當使用 AMPS 或 AMPS 來取代丙烯酸酯單體時，使用上述的 W、P、F2、F3 而藉由下式算出。

$$(J_A)(\text{莫耳}\%) = (F2/9) / ((F2/9) + W + (P/3)) \times 100$$

$$(J_A)(\text{莫耳}\%) = (F3/2) / ((F3/2) + W + (P/3)) \times 100$$

【 0104 】

[離子性聚合物嵌段(c)中的已形成鹽之具有離子基的單體單元之含量(K_c)]

聚合物嵌段(c)中的形成鹽之離子性單體單元之含量(K_c)係藉由下式而算出。

$$(K_c)(\text{莫耳}\%) = (J_A) \times DP_A / (DP_A - DP_b)$$

【 0105 】

[結晶溶解溫度(Q_A)]

於共聚物(A)100 質量份添加甲醇 1860 質量份與氫氧化鈉 50 質量份，在 40°C下加熱 2 小時，將殘存乙酯基完全皂化(皂化度 ≥ 99.9 莫耳%)。當皂化不充分時，追加添加氫氧化鈉而繼續反應直到殘存乙酯基完全皂化。其次添加酚酞液，於洗液(甲醇)以甲醇洗淨直到無法確認到鹼性反應，去除氫氧化鈉及乙鈉。藉由將洗淨後的聚合物在 120°C下進行乾燥固化直到甲醇消失，得到結晶溶解溫度測定用之聚合物。

【 0106 】 使用 TA Instruments 股份有限公司製示差掃描熱量計裝置「DSC25」，測定氮氣環境下的前述聚合物之結晶溶解溫度(Q_A)。將在 90°C下進行 2 天減壓乾燥之前述聚合物 3mg 封入鋁容器並設置示差掃描熱量計裝置，從 40°C以每分 10°C的速度升溫至 250°C後，保持 1 分鐘，以每分 10°C的速度降溫至負 80°C後，保持 1 分鐘。此後，將在以每分 10°C的速度升溫至 250°C時在 150°C ~ 250°C之間觀察之吸熱波峰的極大點之溫度設為

$(Q_A)(^{\circ}\text{C})$ 。

【 0107 】

[嵌段共聚物(A)之去離子水(DIW)吸收性評價]

於 100mL 之燒杯投入共聚物(A)0.1g，在 20°C環境下將去離子水 10、20、30、40、50 或 60g 安靜地添加至燒杯，靜置 10 分鐘。此後立刻將燒杯之內容物移動至網目尺寸 74 μm 的篩網之上，藉由在 1 分鐘以內水滴未從篩網滴下之情形判斷為全量吸收，決定可全量吸收的最大去離子水量[去離子水(g)/共聚物(A)(g)]，將該值評價為「吸收性」。

【 0108 】

[嵌段共聚物(A)之鹽水(saline)吸收性及保持性評價]

於 100mL 之燒杯投入共聚物(A)1g，在 20°C環境下將濃度 0.9 質量%氯化鈉水溶液 10、20、30、40、50 或 60g 安靜地添加至燒杯，靜置 10 分鐘。此後立刻將燒杯之內容物移動至網目尺寸 74 μm 的篩網之上，藉由在 1 分鐘以內水滴未從篩網滴下之情形判斷為全量吸收，決定可全量吸收的最大水溶液量[水溶液(g)/共聚物(A)(g)]，將該值評價為「吸收性」。又，將在上述靜置 10 分鐘後，將燒杯橫倒靜置時的內容物未漏出至燒杯外之最大水溶液量[水溶液(g)/共聚物(A)(g)]評價為「保持性」。

【 0109 】

[嵌段共聚物(A)之對於去離子水(DIW)之可溶解分量評價]

於去離子水 1000mL 中添加共聚物(A)1g，在 20℃或 95℃環境下攪拌 60 分鐘後利用 200 網目的金屬篩過濾。將篩上的殘渣在 120℃下進行加熱乾燥 4 小時後的質量設為 D(g)。利用下式算出成為水溶性之指標的可溶解成分量 E(對於水之溶解率)。

$$E(\text{質量}\%)=(1-D)\times 100$$

【 0110】

[嵌段共聚物(A)之生物分解率評價]

根據 JIS K 6951，在相對於蒸餾水 1000ml 而言溶解無水磷酸二氫鉀 8.5g、無水磷酸氫二鉀 21.75g、磷酸氫二鈉 33.4g、氯化銨 0.5g 之標準試驗培養液 200ml 添加共聚物(A)20mg，其次以標準活性汙泥成為 20ppm 的方式添加。一邊攪拌該培養液，一邊在 22℃下培養 28 天。定期測定在前述期間中產生之二氧化碳的量，求出產生之二氧化碳的總量 F(mg)。又，同樣地求出從未添加共聚物(A)之培養液產生之二氧化碳的總量 G(mg)。再者，從在共聚物(A)完全分解時產生之二氧化碳的量之計算值 H(mg)，藉由下式而求出生物分解率(%)。

$$\text{生物分解率}(\%)=\{(F-G)/H\}\times 100$$

【 0111】

[實施例 1]

<聚合步驟>

[嵌段 b 之合成]

在具備攪拌機、迴流冷卻管、起始劑之添加口的反應器，添加 0.19 質量份的 $\text{Co}(\text{acac})_2$ 、0.67 質量份的作

為起始劑之 V-70，將反應器內抽成真空後進行 3 次導入氮氣之惰性氣體取代。此後在添加經單餾精製之 500 質量份的 VAc 後，將反應器浸漬於水浴，以內溫成為 30°C 的方式加熱並攪拌。

【 0112】

[嵌段 c 之合成]

一邊攪拌一邊進行適當取樣，從其固體成分濃度確認聚合之進行，在 VAc 之轉化率到達 19 質量%時添加 7.8 質量份的 MA(相當於表 1 中的追加單體之一併添加)。轉化率 19 質量%下的聚合物之數量平均分子量(Mn)為 129,000。繼續進行適當取樣，從其固體成分濃度確認聚合之進行，在 VAc 與 MA 之合計轉化率到達 26 質量%時，藉由 ¹H-NMR 而確認 MA 完全消耗[莫耳比(丙烯酸酯/乙烯酯)小於 0.00001]，添加 0.66 質量份的 1,1-DPEt 作為聚合抑制劑。此時的數量平均分子量(Mn)為 182,600。

【 0113】得到嵌段 b 時的聚合之誘導期為 6 小時，從高聚合度化之開始至添加聚合抑制劑為止之成長期為 4 小時。

【 0114】

[嵌段共聚物之精製]

在添加聚合抑制劑後，將內溫升溫為 60°C 並加熱攪拌 1 小時，於其添加濃度 25 質量%的乙酸水溶液(pH2.0)500 質量份，攪拌 5 分鐘後，靜置 30 分鐘並分離為二層，去除水層。接續真空管線，在 30°C 下減壓餾

去未反應單體後，添加甲醇以溶解乙烯酯系嵌段共聚物，將該溶液滴至去離子水以使乙烯酯系嵌段共聚物析出。利用過濾操作而回收乙烯酯系嵌段共聚物，利用 40°C 的真空乾燥機乾燥 24 小時，得到乙烯酯系嵌段共聚物。將以上的聚合步驟之詳細示於表 1。

【 0115 】

<皂化步驟>

其次，在與上述同樣的反應器，添加所得之乙烯酯系嵌段共聚物 100 質量份與脫水甲醇 1833.6 質量份並溶解後，將水浴加熱而加熱攪拌至內溫成為 40°C。於其添加氫氧化鈉之甲醇溶液(濃度 14 質量%、以氫氧化鈉而言為 9.3 質量份)66.4 質量份。在如此製備之濃度 5 質量%的乙烯酯系嵌段共聚物溶液在 65°C 下進行皂化反應 1 小時。

【 0116 】

<鹽形成步驟>

於除液所得之皂化物添加氫氧化鈉 46.5 質量份、脫水甲醇 2000 質量份與離子交換水 210 質量份，在 65°C 下進一步繼續加熱 1 小時。除液後，於洗液(甲醇)添加酚酞液，以甲醇洗淨直到無法確認到鹼性反應，去除氫氧化鈉及乙酸鈉。利用真空乾燥機使離心脫水所得之固體在 40°C 下乾燥 24 小時，得到目的之共聚物(A)(嵌段 b-嵌段 c 之 2 元嵌段共聚物)。

【 0117 】

<嵌段共聚物(A)之物性>

測定所得之共聚物(A)之各種物性，評價性能。共聚物(A)之數量平均分子量(M_{nA})為 99,800，共聚物(A)中的聚合物嵌段(b)之數量平均分子量(M_{nb})為 66,100，比值(M_{nb}/M_{nA})為 0.66，分子量分布(M_{wA}/M_{nA})為 1.30，皂化度為 99.9 莫耳%。將以上的結果統整並示於表 2。

【 0118 】

[實施例 2]

除了將實施例 1 中的〈聚合步驟〉之[嵌段 c 之合成]如表 1 般變更以外，與實施例 1 同樣地得到共聚物(A)(嵌段 b-嵌段 c 之 2 元嵌段共聚物)。將所得之共聚物(A)之評價結果示於表 2。

【 0119 】

[實施例 3]

〈聚合步驟〉

[嵌段 b 之合成]

在具備攪拌機、迴流冷卻管、起始劑之添加口、投料泵之反應器，添加 0.19 質量份的 $Co(acac)_2$ 、0.67 質量份的作為起始劑之 V-70，將反應器內抽成真空後進行 3 次導入氮氣之惰性氣體取代。此後在添加經單餾精製之 500 質量份的 VAc 後，將反應器浸漬於水浴，以內溫成為 30°C 的方式加熱並攪拌。

【 0120 】

[嵌段 c 之合成]

一邊攪拌一邊進行適當取樣，從其固體成分濃度確認聚合之進行，在 VAc 之轉化率到達 13 質量%時添加

1.3 質量份的 MA(相當於表 1 中的追加單體之一併添加)。轉化率 13 質量%下的聚合物之數量平均分子量(Mn)為 86,000。此後立刻一邊經時性地投料 25 質量份的 Vac 與 6.2 質量份的 MA 之混合物一邊實施聚合。在從其固體成分濃度確認聚合之進行的同時，進行取樣之聚合物之 GPC 測定及 $^1\text{H-NMR}$ 測定，在 Vac 與 MA 之合計轉化率到達 18 質量%時結束投料(相當於表 1 中的投料)。

【0121】此後，藉由 $^1\text{H-NMR}$ 而確認在 Vac 及 MA 之合計轉化率為 22%之時間點 MA 完全消耗[莫耳比(丙烯酸酯/乙烯酯)小於 0.00001]。此時的數量平均分子量(Mn)為 161,700。在 Vac 與 MA 之合計轉化率到達 22 質量%時，添加 0.66 質量份的 1,1-DPEt 作為聚合抑制劑。

【0122】得到嵌段 b 時的聚合之誘導期為 6 小時，從高聚合度化之開始至添加抑制劑為止之成長期為 3 小時。

【0123】

[嵌段共聚物之精製]

此後，利用與實施例 1 同樣的方法進行精製，得到乙烯酯系嵌段共聚物。將以上的聚合步驟之詳細示於表 1。

【0124】

<皂化步驟及鹽形成步驟>

往後利用與實施例 1 同樣的方法進行皂化步驟及鹽形成步驟，得到目的之共聚物(A)(嵌段 b-嵌段 c 之 2 元

嵌段共聚物)。將所得之共聚物(A)之測定及評價之結果統整並示於表 2。

【 0125】

[實施例 4]

除了將實施例 3 中的〈聚合步驟〉之[嵌段 c 之合成]如表 1 般變更以外，與實施例 3 同樣地得到共聚物(A)(嵌段 b-嵌段 c 之 2 元嵌段共聚物)。將所得之共聚物(A)之評價結果示於表 2。

【 0126】

[實施例 5]

除了將實施例 3 中的〈聚合步驟〉之[嵌段 c 之合成]如表 1 所記載般變更以外，與實施例 3 同樣地得到目的之共聚物(A)(嵌段 b-嵌段 c 之 2 元嵌段共聚物)。將所得之共聚物(A)之評價結果示於表 2。

【 0127】

[實施例 6]

除了在實施例 3 中的〈聚合步驟〉之[嵌段 b 之合成]及[嵌段 c 之合成]中，如表 1 所記載般變更以外，與實施例 3 同樣地得到目的之共聚物。將所得之共聚物之評價結果示於表 2。

【 0128】此外，在實施例 6 相當於[嵌段 c 之合成]之步驟中，共聚單體之 MA 完全消耗後亦繼續實施聚合，此後添加聚合停止劑。因此，最終得到之共聚物成為嵌段 b-嵌段 c-嵌段 b 之三嵌段。

【 0129】

[實施例 7]

除了在實施例 1 中的〈皂化步驟〉中，如表 1 所記載般使用氫氧化鈣 46.5 質量份來取代氫氧化鈉 46.5 質量份以外，與實施例 1 同樣地得到目的之共聚物(A)(嵌段 b-嵌段 c 之 2 元嵌段共聚物)。將所得之共聚物之評價結果示於表 2。

【0130】 具體而言係如下述般變更。以「於所得之皂化物添加氫氧化鈣 46.5 質量份、脫水甲醇 2000 質量份與離子交換水 210 質量份」取代「於所得之皂化物添加氫氧化鈉 46.5 質量份、脫水甲醇 2000 質量份與離子交換水 210 質量份」。

【0131】 此外，「添加氫氧化鈉之甲醇溶液(濃度 14 質量%、以氫氧化鈉而言為 9.3 質量份)66.4 質量份」之部分係與實施例 1 同樣地進行。

【0132】

[比較例 1]

〈聚合步驟〉

[無規共聚物之合成]

在具備攪拌機、迴流冷卻管、氫氣導入管、起始劑之添加口、投料泵之反應器，投入 640 質量份的 VAc、1.1 質量份的 MA(相當於表 1 中的初期單體)、250 質量份的甲醇，一邊氮氣起泡一邊將反應器內進行惰性氣體取代 30 分鐘。將水浴加熱而開始反應器之升溫，在內溫成為 60°C 時，添加 0.15 質量份的 AIBN 作為起始劑並開始聚合。

【0133】一邊經時性地投料 MA 之 40 質量% 甲醇溶液一邊實施聚合，進行適當取樣，從其固體成分濃度確認聚合之進行，在 Vac 與 MA 之合計轉化率到達 35 質量% 時添加對苯醌 0.15 質量份而停止聚合。在該時間點經時性地投料之 MA 之總投料量相當於 11.4 質量份(相當於表 1 中的追加單體之投料)。

【0134】得到嵌段 c 時的聚合之誘導期為 0 小時，從高聚合度化之開始至添加抑制劑為止之成長期為 3 小時。

【0135】往後利用與實施例 1 同樣的方法精製，進行皂化、鹽形成，得到目的之無規共聚物。將所得之共聚物之評價結果示於表 2。

【0136】

[比較例 2]

將實施例 3 中的<皂化步驟>如下述般變更。於實施例 3 之<聚合步驟>所得之乙烯酯系嵌段共聚物 100 質量份添加乙酸 46.5 質量份、甲醇 2000 質量份並在 65°C 下加熱 1 小時。除液後，利用甲醇洗淨，利用真空乾燥機使離心脫水所得之固體在 40°C 下乾燥 24 小時，得到目的之嵌段共聚物。未進行<鹽形成步驟>。將所得之嵌段共聚物之測定及評價之結果統整並示於表 2。

【0137】

[比較例 3]

除了將實施例 1 中的<聚合步驟>之[嵌段 b 之合成]及[嵌段 c 之合成]如表 1 般變更以外，與實施例 1 同樣

地得到共聚物(A)(嵌段 b-嵌段 c 之 2 元嵌段共聚物)。將所得之共聚物(A)之評價結果示於表 2。

【 0138】

[比較例 4]

將使用施加化學交聯之聚丙烯酸系高吸水性樹脂 [住友精化(股)製、商品名：AQUA KEEP SA60S]而實施之評價之結果統整並示於表 2。

【 0139】

[比較例 5]

<聚合步驟>

[嵌段 c 之合成]

在具備攪拌機、迴流冷卻管、起始劑之添加口的反應器，添加 1.56 質量份的 Co(TMP)、0.91 質量份的作為起始劑之 AIBN，將反應器內抽成真空後進行 3 次導入氮氣之惰性氣體取代。此後在將經單餾精製之 160.0 質量份的 MA 與 480 質量份的甲苯添加(相當於表 1 中的初期單體)後，將反應器浸漬於水浴，以內溫成為 60°C 的方式加熱並攪拌。進行適當取樣，從其固體成分濃度確認聚合之進行。在 MA 之轉化率到達 18%時冷卻至 30°C 而停止聚合。轉化率 18%下的聚合物之數量平均分子量(Mn)為 15,500。接續真空管線，在 30°C 下減壓餾去殘留的 MA 及甲苯。

【 0140】

[嵌段 b 之合成]

在添加 640 質量份的 VAc(相當於表 1 中的追加單體

之一併添加)後，以內溫成為 60°C 的方式加熱並攪拌。進行適當取樣，從其固體成分濃度確認聚合之進行。在 VAc 之轉化率到達 22 質量%時，添加 1.68 質量份的 1,1-DPEt 作為聚合抑制劑。此時的數量平均分子量(Mn)為 91,200。

【0141】嵌段 b 聚合為止之誘導期為 5 小時，添加抑制劑為止之成長期為 4 小時。

【0142】往後利用與實施例 1 同樣的方法精製，進行皂化、鹽形成，得到目的之共聚物(A)(嵌段 c-嵌段 b 之 2 元嵌段共聚物)。將所得之共聚物之評價結果示於表 2。

【 0143 】 [表 1]

	起始劑		控制劑		聚合溫度 °C	初期單體				追加單體					聚合抑制劑				誘導期 (h)	成長期 (h)	皂化步驟 中的添加 物種	
	種類	添加量	種類	添加量		種類	添加量	轉化率 ¹⁾	Mn ¹⁾	種類	一併添加		投料			種類	添加量	轉化率 ⁵⁾				Mn ⁵⁾
		質量份		質量份			質量份	質量份			質量%	質量%	質量%	質量%	質量%		質量%					
實施例 1	V70	0.67	Co(acac) ₂	0.19	30	VAc	500	19	129000	MA	7.8	-			1,1-DPEt	0.66	26	182600	6	4	NaOH	
實施例 2	V70	0.27	Co(acac) ₂	0.07	30	VAc	500	10	172000	MA	17.1	-			1,1-DPEt	0.26	21	368100	5	3	NaOH	
實施例 3	V70	0.67	Co(acac) ₂	0.19	30	VAc	500	13	86000	MA	1.3	VAc, MA	25, 6.2	18	1,1-DPEt	0.66	22	161700	6	3	NaOH	
實施例 4	V70	0.67	Co(acac) ₂	0.19	30	VAc	500	13	86000	AMPS	3.1	VAc, AMPS ²⁾	25, 14.9	18	1,1-DPEt	0.66	22	176200	6	4	NaOH	
實施例 5	V70	0.67	Co(acac) ₂	0.19	30	VAc	500	13	86000	MAPTAC	3.3	VAc, MAPTAC ²⁾	25, 15.8	18	1,1-DPEt	0.66	22	177500	6	4	NaOH	
實施例 6 ⁶⁾	V70	0.34	Co(acac) ₂	0.09	30	VAc	500	6	172000	MA	1.3	VAc, MA	13, 3.1	9	1,1-DPEt	0.33	20	284900	6	3	NaOH	
實施例 7	V70	0.67	Co(acac) ₂	0.19	30	VAc	500	19	129000	MA	8	-			1,1-DPEt	0.66	26	182600	6	4	Ca(OH) ₂	
比較例 1	AIBN	0.15	-	-	60	VAc, MA	640 1.1	-		-		MA ³⁾	11.4	35	對苯醌	0.15	35	172000	0	3	NaOH	
比較例 2	V70	0.67	Co(acac) ₂	0.19	30	VAc	500	13	86000	MA	1.3	VAc, MA	25, 6.2	18	1,1-DPEt	0.66	22	161700	6	3	AcOH	
比較例 3	V70	5.38	Co(acac) ₂	1.50	30	VAc	500	30	25800	MA	13.3	-			1,1-DPEt	5.24	38	33500	12	6	NaOH	
比較例 5 ⁷⁾	AIBN	0.91	Co(TMP)	1.56	60	MA	160	18	15500	VAc	640	-			1,1-DPEt	1.68	22	91200	5	4	NaOH	

1)即將添加追加單體之前的初期單體之轉化率及數量平均分子量 Mn

2)添加作為甲醇溶液(實施例 4：質量比(AMPS/MeOH)=14.9/50、實施例 5：質量比(MAPTAC/MeOH)=18/50)。

3)從開始聚合至停止聚合，伴隨時間經過地添加 MA 之 40 質量%水溶液。

4)結束投料時間點的單體之合計轉化率

5)添加聚合停止劑之時間點的單體之合計轉化率及數量平均分子量 Mn

6)藉由在共聚單體之 MA 完全消耗後亦繼續實施聚合而得到嵌段 b-嵌段 c-嵌段 b 三嵌段共聚物。

MA 完全消耗時的單體之合計轉化率為 14 質量%，數量平均分子量 Mn 為 198900。

7)在 MA 之轉化率 18%停止聚合，其次去除 MA 與甲苯，其次添加 VAc。MA 之轉化率 18%下的 Mn 為 15500。

實施聚合至 VAc 之轉化率 22%。

【 0144 】 [表 2]

	Mn _A	Mn _B	Mn _B /Mn _A	DP _A	DP _B	Mw _A /Mn _A	皂化度	離子基	相對離子	(Z _A) ¹⁾	(R _c) ²⁾	(J _A) ³⁾	(K _c) ⁴⁾	(Q _A) ⁵⁾	(V _A) ⁶⁾	(H _c) ⁷⁾	吸收性		saline 保持性	可溶解 成分量		生物 分解 率
																	DIW	saline		20°C	95°C	
																	倍率 (g/g)	倍率 (g/g)		倍率 (g/g)	質量%	
實施例 1	99,800	66,100	0.66	2,200	1,500	1.30	99.9	羧酸	Na	5.9	20.0	5.9	20.0	230.0	0.88	80.0	500	50	40	>95	>95	-
實施例 2	222,700	88,100	0.40	4,300	2,000	1.50	99.9	羧酸	Na	16.0	30.0	16.0	30.0	230.0	0.80	70.0	500	50	30	>95	>95	-
實施例 3	88,800	44,100	0.50	1,900	1,000	1.30	99.9	羧酸	Na	6.4	13.6	6.4	13.6	230.0	0.97	86.4	600	60	50	>95	>95	-
實施例 4	102,300	44,100	0.43	1,900	1,000	1.55	99.9	磺酸	Na	6.4	13.6	6.4	13.6	230.0	0.00	86.4	400	40	30	>95	>95	-
實施例 5	103,800	44,100	0.42	1,900	1,000	1.55	99.9	銨	Cl	6.3	13.6	6.3	13.6	230.0	0.00	86.4	400	40	30	>95	>95	-
實施例 6	153,000	88,100	0.58	3,400	2,000	1.40	99.9	羧酸	Na	4.3	10.9	4.3	10.9	230.0	0.97	89.1	600	60	60	>95	>95	50
實施例 7	99,800	66,100	0.66	2,200	1,500	1.30	99.9	羧酸	Ca	5.9	20.0	5.9	20.0	230.0	0.88	80.0	400	40	40	>95	>95	-
比較例 1	80,100	0	-	1,800	0	2.00	99.9	羧酸	Na	5.1	5.1	5.1	5.1	208.0	0.99	-	100	10	0	>95	>95	50
比較例 2	88,800	44,100	0.50	1,900	1,000	-	99.9	羧酸	-	6.4	13.6	0.0	0.0	230.0	0.97	86.4	0	0	0	5	90	-
比較例 3	18,500	13,300	0.72	400	300	1.30	99.9	羧酸	Na	6.8	29.9	6.8	29.9	230.0	0.77	70.1	200	20	20	>95	>95	-
比較例 4	-																600	60	60	0	0	<5
比較例 5	51,700	37,000	0.72	1,060	880	1.20	99.9	羧酸	Na	17.0	100	17.0	100	225.0	0.00	0.0	300	30	30	>95	>95	-

1) 嵌段共聚物(A)中的源自離子性單體的單元之含量

2) 聚合物嵌段(c)中的源自離子性單體的單元之含量

3) 嵌段共聚物(A)中的鹽形成離子性單體單元之含量

4) 聚合物嵌段(c)中的鹽形成離子性單體單元之含量

5) 結晶溶解溫度

6) 經酸處理之嵌段共聚物中的莫耳比(V_A)(內酯環/丙烯酸單體單元及內酯環之合計)

7) 聚合物嵌段(c)中的源自乙烯醇系單體的單元之含量

【0145】實施例 1~7 之嵌段共聚物(A)係在 DIW 及 saline 之吸收性、saline 保持性(凝膠形狀保持性)優異的同時，水溶解率(水溶性)亦優異。雖然關於生物分解率僅測定實施例 6，惟茲認為實施例 1~8 皆顯示同等良好的生物分解率。

【0146】比較例 1 之共聚物係不具有嵌段(b)與嵌段(c)之無規共聚物。比較例 2 之共聚物係雖然具有嵌段(b)但不具含有已形成鹽之具有離子基的單體單元之離子性聚合物嵌段(c)的共聚物。比較例 3 之共聚物係 Mn_A 小於 20,000 且 Mn_b 小於 15,000 之共聚物。比較例 5 之共聚物係在離子性聚合物嵌段(c)中不包含乙烯醇系單體單元之共聚物。比較例 1~3 及 5 之共聚物之 DIW 及 saline 之吸收性、saline 保持性並不充分。又，在比較例 2 之共聚物中，水溶解率亦低劣。比較例 4 之聚丙烯酸系高吸水性樹脂係不具有嵌段(b)者，雖然吸水性能等優異，但以水溶解率(水溶性)而言低劣，生物分解率亦差。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種嵌段共聚物(A)，其係包含乙烯醇系聚合物嵌段(b)、與含有已形成鹽之具有離子基的單體單元及乙烯醇系單體單元之離子性聚合物嵌段(c)的嵌段共聚物(A)，其中

該離子基為羧酸基、磺酸基或銨基，

乙烯醇系聚合物嵌段(b)之數量平均分子量(Mn_b)為 15,000 ~ 220,000，

離子性聚合物嵌段(c)中的乙烯醇系單體單元相對於全單體單元之含量為 5 ~ 95 莫耳%，

嵌段共聚物(A)之數量平均分子量(Mn_A)為 20,000 ~ 440,000，且

相對於數量平均分子量(Mn_A)之數量平均分子量(Mn_b)的比值(Mn_b/Mn_A)為 0.1 ~ 0.9。

【請求項 2】如請求項 1 之嵌段共聚物(A)，其中該離子基為羧酸基。

【請求項 3】如請求項 1 或 2 之嵌段共聚物(A)，其中該離子基之相對離子為週期表第 1、2、12、13 或 17 族元素之離子。

【請求項 4】如請求項 1 或 2 之嵌段共聚物(A)，其中嵌段共聚物(A)中的該已形成鹽之具有離子基的單體單元相對於全單體單元之含量(J_A)為 2 ~ 90 莫耳%。

【請求項 5】如請求項 1 或 2 之嵌段共聚物(A)，其中離子性聚合物嵌段(c)中的該已形成鹽之具有離子基的單體單元相對於全單體單元之含量(K_c)為 5 ~ 95 莫耳%。

【請求項 6】如請求項 1 或 2 之嵌段共聚物(A)，其中嵌段共聚物(A)之皂化度為 80~99.99 莫耳%。

【請求項 7】如請求項 1 或 2 之嵌段共聚物(A)，其中嵌段共聚物(A)之分子量分布(M_{wA}/M_{nA})為 1.05~1.95。

【請求項 8】如請求項 1 或 2 之嵌段共聚物(A)，其為生物分解性。

【請求項 9】如請求項 1 或 2 之嵌段共聚物(A)，其中 20°C 下的嵌段共聚物(A)每 0.1g 之去離子水之吸收量為 20g 以上。

【請求項 10】如請求項 1 或 2 之嵌段共聚物(A)，其中 20°C 下的嵌段共聚物(A)每 1g 之 0.9 質量%氯化鈉水溶液之吸收量為 20g 以上。

【請求項 11】如請求項 1 或 2 之嵌段共聚物(A)，其中溶解於 95°C 之水時的可溶解分量為 95 質量%以上。

【請求項 12】如請求項 11 之嵌段共聚物(A)，其中溶解於 20°C 之水時的不溶解分量為 95 質量%以上。

【請求項 13】一種吸收材，其包含如請求項 1 至 12 中任一項之嵌段共聚物(A)。

【請求項 14】如請求項 13 之吸收材，其為粒子。

【請求項 15】一種吸收性物品，其具有如請求項 13 或 14 之吸收材。

【請求項 16】如請求項 15 之吸收性物品，其為衛生用、日用品用、建築・土木用、工業用、農業用、醫療用或食品用。

【請求項 17】一種如請求項 1 至 12 中任一項之嵌段共

聚物(A)之製造方法，其具有聚合步驟及皂化步驟作為必要步驟，且具有鹽形成步驟作為任意步驟，該聚合步驟係在自由基聚合起始劑及控制劑之存在下藉由控制自由基聚合而進行乙烯酯單體之聚合、與乙烯酯單體與具有離子基或其衍生物之離子性單體之共聚合，而得到包含乙烯酯聚合物嵌段(b1)、與含有乙烯酯單體單元與離子性單體單元之離子性聚合物嵌段(c1)的乙烯酯系嵌段共聚物，

該皂化步驟係藉由將該聚合步驟所得之乙烯酯系嵌段共聚物中的乙烯酯單體單元皂化，而形成乙烯醇單體單元，

該鹽形成步驟係使該離子性單體單元形成鹽。

【請求項 18】如請求項 17 之嵌段共聚物(A)之製造方法，其中該控制劑為有機鈷錯合物。