

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5805640号
(P5805640)

(45) 発行日 平成27年11月4日(2015.11.4)

(24) 登録日 平成27年9月11日(2015.9.11)

| | | | |
|---------------|--------------|------------------|------------|
| (51) Int. Cl. | | F I | |
| CO8F | 2/20 | (2006.01) | CO8F 2/20 |
| CO8F | 20/06 | (2006.01) | CO8F 20/06 |
| CO8F | 20/56 | (2006.01) | CO8F 20/56 |

請求項の数 6 (全 23 頁)

| | | | |
|---------------|------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2012-526449 (P2012-526449) | (73) 特許権者 | 000195661 住友精化株式会社 兵庫県加古郡播磨町宮西346番地の1 |
| (86) (22) 出願日 | 平成23年7月20日(2011.7.20) | (74) 代理人 | 100081422 弁理士 田中 光雄 |
| (86) 国際出願番号 | PCT/JP2011/066455 | (74) 代理人 | 100084146 弁理士 山崎 宏 |
| (87) 国際公開番号 | W02012/014749 | (74) 代理人 | 100156122 弁理士 佐藤 剛 |
| (87) 国際公開日 | 平成24年2月2日(2012.2.2) | (72) 発明者 | 菊野 佐知 富山県黒部市三日市4025-E-1 |
| 審査請求日 | 平成26年5月28日(2014.5.28) | (72) 発明者 | 平郡 篤 兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2010-169678 (P2010-169678) | | |
| (32) 優先日 | 平成22年7月28日(2010.7.28) | | |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | |

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】

少なくとも2段の逆相懸濁重合により吸水性樹脂を製造する方法であって、少なくとも2段の逆相懸濁重合の第1段の重合が、

(A) 親水性高分子系分散剤を含む水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を、疎水性高分子系分散剤を溶解または分散させた石油系炭化水素分散媒に、界面活性剤非存在下で攪拌混合し一次分散させ、

(B) 得られた分散液に界面活性剤を添加して更に二次分散させ、次いで、

(C) 水溶性ラジカル重合開始剤を用いて重合を行い、前記石油系炭化水素分散媒に分散する含水ゲル状態の粒子として吸水性樹脂を得る

工程を含むことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法であって、

前記親水性高分子系分散剤が、ポリビニルピロリドンおよびポリビニルアルコールからなる群より選ばれた少なくとも1種である、

吸水性樹脂の製造方法。

【請求項2】

第1段の逆相懸濁重合後に、前記工程(C)により得られた、含水ゲル状態の粒子を含む前記分散媒のスラリー中の界面活性剤の少なくとも一部を析出させ、次いで、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を添加して、2段または3段の逆相懸濁重合をさらに行うことを特徴とする請求項1記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項3】

10

20

疎水性高分子系分散剤が、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・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレンおよび酸化型エチレン・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種であることを特徴とする請求項1または2記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項4】

界面活性剤が、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルおよびソルビタ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種であることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

10

【請求項5】

水溶性エチレン性不飽和単量体が、アクリル酸およびその塩、メタクリル酸およびその塩、ならびにアクリルアミドからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【請求項6】

石油系炭化水素分散媒が、炭素数6～8の脂肪族炭化水素および脂環族炭化水素からなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、吸水性樹脂の製造方法および、それにより得られる吸水性樹脂に関する。更に詳しくは、少なくとも2段の逆相懸濁重合よりなる吸水性樹脂を製造する方法において、原料成分、特に、石油系炭化水素分散媒に由来する臭気が、従来技術により得られる吸水性樹脂と比較して、さらに低減された吸水性樹脂の製造方法および、それにより得られる吸水性樹脂に関する。

【背景技術】

【0002】

吸水性樹脂は、紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料、ペットシート等の日用品、食品用吸水シート、ケーブル用止水材等の工業材料、緑化/農業/園芸専用の保水剤等に幅広く用いられている。

30

【0003】

紙おむつ、生理用ナプキン等の衛生材料は、一般的に、トップシート、バックシート、ホットメルト接着剤、伸縮材、吸水性樹脂、パルプ繊維等からなり、多くの合成樹脂や改質剤が使用され、原料成分に由来する臭気が感じられることがある。これらの衛生材料は、人体に着用されるため、わずかな臭気であっても、使用者に不快感を与えることから、無臭化が望まれている。

【0004】

これら衛生材料における構成材料の中で、吸水性樹脂についても、その製造過程で使用される物質に由来する臭気がわずかにあり、吸水時に発散しやすくなるため、臭気の低減が望ましいと考えられる。

40

【0005】

衛生材料に用いられる吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物、澱粉-アクリル酸グラフト重合体の中和物、澱粉-アクリロニトリルグラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体のケン化物等が知られている。

【0006】

このような吸水性樹脂の製造方法としては、水溶液重合法、逆相懸濁重合法等が知られているが、水溶性単量体を分散媒に懸濁させて重合する逆相懸濁重合法によって製造された吸水性樹脂の場合、その臭気の原因は分散媒に由来していると考えられる。

50

【 0 0 0 7 】

吸水性樹脂を逆相懸濁重合法により製造する従来技術としては、ラジカル重合開始剤を用いて石油系炭化水素溶媒中で、 α -不飽和カルボン酸およびそのアルカリ金属塩水溶液を内部架橋剤の存在下または非存在下に重合させるに際し、ショ糖脂肪酸エステルを保護コロイド剤として使用することを特徴とする吸水性樹脂の製造方法（特許文献1参照）や、ラジカル重合開始剤を用いて石油系炭化水素溶媒中で、 α -不飽和カルボン酸およびそのアルカリ金属塩の25質量%以上の水溶液を内部架橋剤の存在下または非存在下に重合させるに際し、界面活性剤としてHLB2～16のポリグリセリン脂肪酸エステルを使用することを特徴とする製造法（特許文献2参照）等が知られているが、これらの製造技術は、いずれも臭気の低減に着目しておらず、得られた吸水性樹脂の臭気は十分に低いものではなかった。

10

【 0 0 0 8 】

また、吸水性樹脂の臭気の低減を目的として、本発明者らは、逆相懸濁重合法において、界面活性剤を添加していない石油系炭化水素分散媒中に水溶性エチレン性不飽和単量体の水溶液を分散させ、得られた分散液に界面活性剤を添加して更に分散させた後、重合することにより（特許文献3参照）、あるいは2段以上の多段の逆相懸濁重合を行うに当たり、1段目の逆相懸濁重合において、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を石油系炭化水素分散媒へ分散させて得られた分散液に界面活性剤を添加することによって（特許文献4参照）、吸水時の分散媒由来の臭気を低減できることを見出した。

しかしながら、これらの従来技術の方法では、多量の吸水性樹脂を用いた場合、吸水時に分散媒由来の臭気が感知されることがあり、さらなる臭気の低減が求められていた。

20

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 0 9 】

【 特許文献 1 】 特開昭 6 1 - 8 7 7 0 2 号 公 報

【 特許文献 2 】 特開昭 6 2 - 1 7 2 0 0 6 号 公 報

【 特許文献 3 】 W O 2 0 0 7 / 1 2 6 0 0 2

【 特許文献 4 】 W O 2 0 0 9 / 0 2 5 2 3 5

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

30

【 0 0 1 0 】

本発明の目的は、吸水性樹脂の製造方法および、それにより得られる吸水性樹脂に関する。更に詳しくは、少なくとも2段の逆相懸濁重合よりなる吸水性樹脂を製造する方法において、原料成分、特に、石油系炭化水素分散媒に由来する臭気が、従来技術により得られる吸水性樹脂と比較して、さらに低減された吸水性樹脂の製造方法および、それにより得られる吸水性樹脂を提供することにある。

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 1 】

本発明者らは、吸水性樹脂が吸水した際の石油系炭化水素分散媒に由来する臭気と、吸水性樹脂の製造時に使用された石油系炭化水素分散媒との関係を鋭意検討した結果、少なくとも2段の逆相懸濁重合により吸水性樹脂を製造する方法において、第1段の逆相懸濁重合にて、界面活性剤非存在かつ疎水性高分子系分散剤存在下に、水溶性ラジカル重合開始剤を含む水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を石油系炭化水素分散媒に一次分散させるに際し、その単量体水溶液中に親水性高分子系分散剤を存在させることにより、従来技術により得られた吸水性樹脂と比較して、有意に臭気が低減されることを見出した。

40

【 0 0 1 2 】

すなわち、本発明は、以下に示す吸水性樹脂の製造方法および、それにより得られる吸水性樹脂に関する。

項1．少なくとも2段の逆相懸濁重合により吸水性樹脂を製造する方法であって、少なくとも2段の逆相懸濁重合の第1段の重合が、

50

(A) 親水性高分子系分散剤を含む水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を、疎水性高分子系分散剤を溶解または分散させた石油系炭化水素分散媒に、界面活性剤非存在下で攪拌混合し一次分散させ、

(B) 得られた分散液に界面活性剤を添加して更に二次分散させ、次いで、

(C) 水溶性ラジカル重合開始剤を用いて重合を行い、前記石油系炭化水素分散媒に分散する含水ゲル状態の粒子として吸水性樹脂を得る

工程を含むことを特徴とする吸水性樹脂の製造方法。

項2．第1段の逆相懸濁重合後に、前記工程(C)により得られた、含水ゲル状態の粒子を含む前記分散媒のスラリー中の界面活性剤の少なくとも一部を析出させ、次いで、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を添加して、2段または3段の逆相懸濁重合をさらに
10

行うことを特徴とする項1記載の吸水性樹脂の製造方法。
項3．親水性高分子系分散剤が、ポリビニルピロリドンおよびポリビニルアルコールからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする項1または2記載の吸水性樹脂の製造方法。

項4．疎水性高分子系分散剤が、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・エチレン・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレンおよび酸化型エチレン・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種であることを特徴とする項1～3のいずれか1
20

項に記載の吸水性樹脂の製造方法。
項5．界面活性剤が、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルおよびソルビタ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種であることを特徴とする項1～4のいずれか1項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

項6．水溶性エチレン性不飽和単量体が、アクリル酸およびその塩、メタクリル酸およびその塩、ならびにアクリルアミドからなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする項1～5のいずれか1項に記載の吸水性樹脂の製造方法。

項7．石油系炭化水素分散媒が、炭素数6～8の脂肪族炭化水素および脂環族炭化水素からなる群より選ばれた少なくとも1種であることを特徴とする項1～6のいずれか1項
30

に記載の吸水性樹脂の製造方法。
項8．項1～7のいずれか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】

【0013】

本発明によれば、原料成分、特に、石油系炭化水素分散媒に由来する臭気が更に低減された吸水性樹脂の製造方法および、それにより得られる吸水性樹脂を提供できる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

逆相懸濁重合により得られる吸水性樹脂の吸水時の臭気の原因は、主に吸水性樹脂粒子内に残存した分散媒である。分散媒が吸水性樹脂粒子に残存するメカニズムとしては、単量体水溶液を分散媒へ攪拌等により分散させる際に、油相である分散媒が単量体水溶液の液滴内に取り込まれた形状の液滴、すなわちO/W/O(油/水/油)型の液滴が発生し、このO/W/O液滴が安定化されたまま重合することにより、分散媒を内包したいわばカプセル状の吸水性樹脂粒子が発生していることに起因していることを本発明者らは見出した。
40

本発明の吸水性樹脂の製造方法は、逆相懸濁重合を行うに際し、界面活性剤非存在かつ疎水性高分子系分散剤存在下に、水溶性ラジカル重合開始剤を含む水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を石油系炭化水素分散媒に一次分散させる際、その単量体水溶液中に親水性高分子系分散剤を存在させることで、O/W/O(油/水/油)型液滴の発生を従来よりも抑制させ、次いで界面活性剤を添加し更に二次分散させた後、水溶性ラジカル重合開始剤を用いて重合させることをひとつの特徴とする。O/W/O型液滴とは、(Oil
50

in Water) in Oilの略記であり、油相の微細液滴が水相液滴中に分散しており、その水相液滴が更に油相に分散している状態をいう。つまり、最内油相、中間水相、最外油相より形成されており、本願では、分散媒中(油相)に存在する、単量体水溶液(水相)の液滴の中に、更に小さな分散媒(油相)の液滴が含まれている状態を示している。

【0015】

更に詳しく述べると、本願の製造方法は、少なくとも2段の逆相懸濁重合よりなり、少なくとも2段の逆相懸濁重合の第1段の重合が、次の(A)~(C)の工程を含むことを特徴とする。

(A) 親水性高分子系分散剤を含む水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を、疎水性高分子系分散剤を溶解または分散させた石油系炭化水素分散媒に、界面活性剤非存在下で攪拌混合し一次分散させ、

(B) 得られた分散液に界面活性剤を添加して更に二次分散させ、次いで

(C) 水溶性ラジカル重合開始剤を用いて重合を行い、前記石油系炭化水素分散媒に分散する含水ゲル状態の粒子として吸水性樹脂を得る。

【0016】

これらの工程を含む製造方法により、残存する石油系炭化水素分散媒量が低減された吸水性樹脂を得ることができる。なお、本発明において「残存する石油系炭化水素分散媒量」(残存分散媒量)とは、後述する測定方法により測定した値である。

【0017】

本発明は、その工程(A)において、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液(以後、断りが無い場合「単量体水溶液」は「水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液」を指す)を石油系炭化水素分散媒(以後、断りが無い場合「分散媒」は「石油系炭化水素分散媒」を指す)に、界面活性剤非存在下かつ、親水性及び疎水性の高分子系分散剤存在下にて混合および分散する「一次分散」と、その次の工程(B)にて界面活性剤を添加し、界面活性剤による分散安定化を計る「二次分散」の2段階で単量体水溶液を分散させ、逆相懸濁重合を行うことを特徴とし、O/W/O型液滴の発生を従来よりも抑制することにより、残存分散媒量を低減するものである。

【0018】

工程(A)において用いられる水溶性エチレン性不飽和単量体としては、例えば、(メタ)アクリル酸[「(メタ)アクリ」とは「アクリ」および「メタクリ」を意味する。以下同じ]、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、マレイン酸等の酸基を有する単量体およびそれらの塩；(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)アクリルアミド等のノニオン性不飽和単量体；ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノプロピル(メタ)アクリレート等のアミノ基含有不飽和単量体およびそれらの四級化物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0019】

水溶性エチレン性不飽和単量体の中で、好ましいものとしては工業的に入手が容易である観点から、(メタ)アクリル酸およびその塩、(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

水溶性エチレン性不飽和単量体が酸基を有する場合、酸基を中和して塩として用いてもよい。

酸基を有する単量体を中和して塩とする場合に用いられるアルカリ性化合物としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、アンモニウム等の化合物が挙げられる。より詳しくは、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸アンモニウム等が挙げられる。

酸基を有する単量体を中和する場合、その中和度は、水溶性エチレン性不飽和単量体の酸基の30~90モル%であることが好ましい。中和度が30モル%より低い場合、酸基がイオン化されにくく、吸水能が低くなる可能性があるため好ましくない。中和度が90

10

20

30

40

50

モル%を超えると、衛生材料として使用される場合、安全性等に問題が生ずる可能性があるため好ましくない。また、中和のタイミングは単量体状態で行うことが均一度の観点から一般的であるが、単量体重合後のポリマーに、上記アルカリ性化合物を添加して中和を行う、いわゆる後中和を併用しても構わない。

【0020】

本発明において、水溶性エチレン性不飽和単量体は、水溶液として使用される。水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の単量体濃度は、20質量%～飽和濃度であることが好ましい。水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液には、必要に応じて、連鎖移動剤等が含まれていてもよい。

【0021】

連鎖移動剤としては、例えば、チオール類、チオール酸類、第2級アルコール類、次亜リン酸、亜リン酸等の化合物が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0022】

石油系炭化水素分散媒としては、例えば、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、2,3-ジメチルペンタン、3-エチルペンタン、*n*-オクタン等の炭素数6～8の脂肪族炭化水素、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、*trans*-1,2-ジメチルシクロペンタン、*cis*-1,3-ジメチルシクロペンタン、*trans*-1,3-ジメチルシクロペンタン等の脂環族炭化水素、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。これらの中でも、工業的に入手が容易であることと、安全性の観点から、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、2-メチルヘキサン、3-メチルヘキサン、*n*-オクタン等の炭素数6～8の脂肪族炭化水素；シクロヘキサン、メチルシクロペンタン、および、メチルシクロヘキサン等の炭素数6～8の脂環族炭化水素がより好適に用いられる。これらの炭化水素分散媒は、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

さらに、これらの炭化水素分散媒のなかでも、本発明におけるW/O型逆相懸濁の状態が良好で、好適な粒子径が得られやすく、工業的に入手が容易かつ品質が安定している観点から、*n*-ヘプタン、シクロヘキサンが好適に用いられる。また、上記炭化水素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：*n*-ヘプタンおよび異性体の炭化水素75～85%含有)などを用いても好適な結果が得られる。

【0023】

石油系炭化水素分散媒の使用量は、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を均一に分散し、重合温度の制御を容易にする観点から、通常、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液100質量部に対して、50～600質量部が好ましく、50～400質量部がより好ましく、50～200質量部がさらに好ましい。

【0024】

工程(A)において、界面活性剤非存在下で水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を石油系炭化水素分散媒に添加して一次分散させる際に、疎水性高分子系分散剤の存在下に分散させることで、石油系炭化水素分散媒の残存量をより低レベルに下げることができる。

【0025】

疎水性高分子系分散剤としては、使用する前記石油系炭化水素分散媒に対し、溶解もしくは分散するものを選択して使用することが好ましく、例えば、粘度平均分子量として20,000以下、好ましくは10,000以下、さらに好ましくは5,000以下のものが挙げられる。具体的には、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・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレン、酸化型エチレン・プロピレン共重合体、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、無水マレイン化ポリブタジエン、無水マレイン化EPDM(エチレン/プロピレン/ジエン三

10

20

30

40

50

元共重合体)等が挙げられる。

これらの中では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・エチレン共重合体、無水マレイン酸・プロピレン共重合体、無水マレイン酸・エチレン・プロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン・プロピレン共重合体、酸化型ポリエチレン、酸化型ポリプロピレンおよび酸化型エチレン・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種が好ましい。

【0026】

疎水性高分子系分散剤を用いる場合の添加量は、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液100質量部に対して5質量部以下が好ましく、0.01~3質量部がより好ましく、0.05~2質量部がさらに好ましい。疎水性高分子系分散剤の添加量が5質量部よりも多い場合、経済的でないので好ましくない。

10

【0027】

疎水性高分子系分散剤は、石油系炭化水素分散媒に添加後、一度前記分散媒を加温し、疎水性高分子系分散剤の一部または全部を溶解あるいは分散させた状態にしてから単量体水溶液を添加することが重要であり、加温後分散媒を冷却して、疎水性高分子系分散剤が一部または全部析出して白濁分散した状態であっても単量体水溶液添加を行って問題ない。

【0028】

水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を石油系炭化水素分散媒に添加して分散させる際、攪拌によって分散させるが、攪拌条件については、所望の分散液滴径により異なるので、一概に決定することはできない。

20

分散液滴径は、攪拌翼の種類、翼径、回転数等により調節することができる。

【0029】

攪拌翼としては、例えば、プロペラ翼、パドル翼、アンカー翼、タービン翼、ファウドラ翼、リボン翼、フルゾーン翼(神鋼パンテック(株)製)、マックスブレンド翼(住友重機械工業(株)製)、スーパーミックス(サタケ化学機械工業(株)製)等を使用することが可能である。

【0030】

本願では、一次分散の際に、分散媒中に疎水性高分子系分散剤を存在させるだけでなく、単量体水溶液中にも親水性高分子系分散剤を存在させることを特徴とする。親水性高分子系分散剤は、あらかじめ水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液に添加・溶解混合された状態で用いられることが好ましく、親水性高分子系分散剤を含む単量体水溶液は、前述の疎水性高分子系分散剤存在下かつ界面活性剤非存在下において、石油系炭化水素分散媒中に一次分散させることで、O/W/O型粒子の発生をより低く抑えることができる。

30

【0031】

親水性高分子系分散剤としては、ポリビニルピロリドン(略称「PVP」)やポリビニルアルコール(略称「PVA」)、ポリグリセリン、ポリアクリル酸塩等を用いることができる。これらは、それぞれ単独で用いても、2種以上を併用してもよい。その中でもポリビニルピロリドンおよびポリビニルアルコールが、水への溶解性等の面での取り扱いが

40

【0032】

親水性高分子系分散剤の量としては、使用する親水性高分子系分散剤の種類や分子量によって好適な量が異なるため、一概にはいえないが、水溶性エチレン単量体100質量部に対し、0.1~7質量部が好ましく、更に0.3~5質量部がより好ましく、0.5~3質量部が最も好ましい。使用量が0.1質量部未満であると、残存分散媒量の低減効果が充分得られず、また7.0質量部より多いと、単量体水溶液の粘度が高くなり、目的の液滴径を得るために攪拌速度を大幅に高くすることが必要になり、それによりO/W/O型液滴が発生しやすくなるため好ましくない。

【0033】

50

親水性高分子系分散剤として分子量等は特に限定しないが、単量体水溶液に溶解添加できる範囲であればよい。例えば、ポリビニルピロリドンであればグレードとしてK - 15 ~ K - 120が使用できるが、特に残存分散媒の低減効果の面から、K - 30 ~ K - 90が使いやすい。

また、ポリビニルアルコールであれば、けん化度等は特に限定はされないが、残存分散媒量低減の観点から、けん化度は85%以上であることが好ましい。さらに、好適に用いられるポリビニルアルコールとしては、残存分散媒の低減効果の観点および溶解させて用いる観点から、重合度が100 ~ 3000程度のものが使いやすい。

【0034】

一般的にポリビニルピロリドンやポリビニルアルコールは水溶性の増粘剤として使用されることもあるが、本願においては、いわゆる水溶性高分子の増粘剤とは効果が異なる。本願発明者らの研究により、例えば、ヒドロキシエチルセルロース、エチルセルロース等のセルロース誘導体やグアーガム、グルコマンナンの天然多糖類等は、単量体水溶液に添加しても残存分散媒量の低減効果が見られず、むしろ残存分散媒量が増加する傾向が見られることから、単純に単量体水溶液の粘度を増加させることだけでは、O/W/O型液滴の発生が抑制されないことが分かっている。

【0035】

親水性高分子系分散剤を用いることで、残存分散媒量が低減するメカニズムは明確にはなっていないが、特許文献3および4に記載の技術では、界面活性剤非存在下で、疎水性高分子系分散剤存在下分散媒中に単量体水溶液を分散させると、分散媒相において、疎水性高分子系分散剤が単量体水溶液液滴の表面を保護することで、液滴を安定化させ、液滴同士の衝突によって分散媒が液滴内部に内包されるのを阻止しているのではないかと考えられる。それに対し本願の如く更に親水性高分子系分散剤を用いると、その親水性高分子系分散剤により、単量体液滴の内側（水相側）からも液滴表面を保護することができ、特許文献3および4の技術よりも更に液滴が安定化され、分散媒の内包のみならず分散媒の液滴内への溶解をも阻止しているのではないかと推察される。

【0036】

前記工程（A）で得られた一次分散液に、界面活性剤を添加して水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を石油系炭化水素分散媒に更に二次分散させる。（工程（B））

【0037】

工程（B）で用いられる界面活性剤としては、例えば、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、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、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、およびポリオキシエチレンアルキルアミン等のノニオン系界面活性剤、脂肪酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルメチルタウリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルスルホン酸およびその塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸およびその塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸およびその塩等のアニオン系界面活性剤が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0038】

これらの界面活性剤の中でも、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液の分散安定性の観点から、ポリグリセリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステルおよびソルビタ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種が好ましい。

【0039】

10

20

30

40

50

工程(B)で使用される界面活性剤の添加量は、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液100質量部に対して0.01~5質量部が好ましく、0.05~3質量部がより好ましい。界面活性剤の添加量が0.01質量部よりも少ない場合、単量体水溶液の分散安定性が低くなるため好ましくなく、5質量部よりも多い場合、経済的でないので好ましくない。

工程(B)で添加される界面活性剤の形態は特に限定されないが、界面活性剤を予め少量の分散媒に希釈もしくは溶解して使用方法が、短時間で分散安定化できるので好ましい。なお、工程(B)にて界面活性剤を添加した後、攪拌翼の攪拌回転数を増速することができる。増速後の攪拌回転数により、最終的な分散液滴径が決定され、1段目の重合段階での粒子の大きさが決定される。工程(A)の一次分散の攪拌回転数を工程(B)での二次分散の攪拌回転数よりある程度低く設定することで、分散媒が単量体水溶液液滴に内包されるのを抑制することができ、結果として吸水性樹脂の残存分散媒量をより低減することができる。

【0040】

前記工程(B)で得られた分散液に対して、ラジカル重合を行い、石油系炭化水素分散媒に分散する含水ゲル状態の吸水性樹脂粒子を得る。(工程(C))

【0041】

水溶性ラジカル重合開始剤としては、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；過酸化水素等の過酸化剤；2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩、2,2'-アゾビス[N-(2-カルボキシエチル)-2-メチルプロピオンジアミン]四水塩、2,2'-アゾビス(1-イミノ-1-ピロリジノ-2-メチルプロパン)二塩酸塩、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]等のアゾ化合物等が挙げられる。

【0042】

これらの中では、入手が容易で取り扱いやすいという観点から、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムおよび2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)二塩酸塩が好ましい。

なお、水溶性ラジカル重合開始剤は、亜硫酸塩、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。

【0043】

水溶性ラジカル重合開始剤の使用量は、通常、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部あたり、0.01~1質量部である。0.01質量部より少ない場合、重合率が低くなり、1質量部より多い場合、急激な重合反応が起こるため好ましくない。

水溶性ラジカル重合開始剤の添加時期は特に制限されないが、均一性の観点からあらかじめ水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液に添加しておくのが好ましい。

【0044】

また、重合を行うに際し、単量体水溶液に内部架橋剤を添加しておいてもよい。例えば、(ポリ)エチレングリコール〔「(ポリ)」とは「ポリ」の接頭語がある場合とない場合を意味する。以下同じ〕、1,4-ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン等のポリオール類、ポリオール類とアクリル酸、メタクリル酸等の不飽和酸とを反応させて得られる2個以上のビニル基を有するポリ不飽和エステル類、N,N'-メチレンビスアクリルアミド等のビスアクリルアミド類、(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールトリ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、(ポリ)グリセリントリグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル等の2個以上のグリシジル基を含有するポリグリシジル化合物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0045】

内部架橋剤を使用する場合の添加量は、水溶性エチレン性不飽和単量体100質量部に対して、3質量部以下が好ましく、1質量部以下がより好ましく、0.001~0.1質

10

20

30

40

50

量部がさらに好ましい。添加量が3質量部を超えると、架橋が過度になり、吸水性能が低くなりすぎるため好ましくない。

内部架橋剤は、あらかじめ水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液に添加しておくのが好ましい。

【0046】

本発明における逆相懸濁重合の際の反応温度は、使用する重合開始剤の種類や量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、好ましくは20～100、より好ましくは40～90である。反応温度が20より低い場合、重合率が低くなる可能性があり、また反応温度が100より高い場合は急激な重合反応が起こるため好ましくない。

10

【0047】

以上記載の逆相懸濁重合にて、残存分散媒量の少ない吸水性樹脂となりうる含水ゲル状態の粒子が得られる。この得られた含水ゲル状態の粒子を脱水・乾燥および後架橋させて吸水性樹脂の粒子を得てもよいが、この重合を第1段の重合とし、重合で得られた含水ゲルを含む分散媒のスラリーに対し、更に単量体水溶液を添加して、2段目以降の重合を行うことが、残存分散媒低減効果が高くなることという観点と、得られる吸水性樹脂粒子径の大きさが衛材用途へ好適であるという点において有利である。

【0048】

このようにして、水溶性エチレン性不飽和単量体の重合で得られる1段目重合後の粒子の大きさは、多段重合において、適度な凝集粒径を得る観点から、中位粒子径20～200 μmが好ましく、30～150 μmがより好ましく、40～100 μmがさらに好ましい。なお、1段目の重合粒子の中位粒子径は、前記1段目の重合が終了した後、脱水・乾燥して得られる粒子について、後述の測定方法に従い測定した値である。

20

【0049】

前記工程(C)を終了した重合スラリーに2段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を添加し、引き続き第2段の逆相懸濁重合を実施する。その手順としては、まず1段目重合終了後、前記界面活性剤の少なくとも一部を析出させることから始める。

【0050】

界面活性剤は、析出させることにより、界面活性剤が本来もつ、油相中の水相液滴を安定化させる能力(あるいはその逆の水相中の油相液滴を安定化させる能力)を失う。その析出方法は、特に限定はされないが、例えば、重合後のスラリーの温度を冷却により低下させる方法等が挙げられる。2段目の重合において水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を添加する前に、界面活性剤を少なくとも一部析出させておくことによって、添加された2段目の重合における単量体水溶液の液滴が、分散媒中に安定化されず、ゲル状の1次粒子に吸収されることで、1次粒子同士の凝集が進み、衛材用途に好適な粒子径が得られるようになる。加えて、界面活性剤が析出していることで、2段目重合の単量体水溶液添加時の新たなO/W/O型の液滴の発生が抑制され、残存分散媒量の増加が抑えられることになる。従って、残存分散媒量の増加をほとんど伴わない2段目重合を行うことで、1段目重合で取り込まれた残存分散媒に対し、吸水性樹脂の取得量が実質増えるので、得られる吸水性樹脂の残存分散媒量はより少なくなる。なお、界面活性剤と共に溶解していた疎水性高分子系分散剤は、冷却されることにより分散媒に溶解できなくなり、2段目の単量体水溶液を添加するときには、分散媒中に析出する場合もある。

30

40

【0051】

界面活性剤を少なくとも一部析出させた後に、そこに水溶性ラジカル重合開始剤を含む2段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を攪拌混合し、1段目の重合ゲルに吸収・凝集させる。

2段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体としては、1段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体として例示したものと同様なものが使用できるが、単量体の種類、中和度、中和塩および単量体水溶液濃度は、1段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体と同じであっても異なってもよい。

50

2 段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液に添加される重合開始剤についても、1 段目の重合に用いられる重合開始剤として例示したもののから適宜選択して使用することができる。

また、2 段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液にも、必要に応じて、内部架橋剤、連鎖移動剤等を添加してもよく、1 段目の重合の際に例示したもののから選択して使用することができる。

2 段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体の添加量は、適度な凝集粒子を得る観点及び、残存分散媒量低減の観点から、1 段目重合の水溶性エチレン性不飽和単量体量に対して、1.0 ~ 2.0 倍が好ましく、1.1 ~ 1.8 倍がより好ましい。1.0 倍未満であると、取得量が減るため残存分散媒量の低減効果が薄く好ましくない。また 2.0 倍より多いと、1 段目の重合粒子が 2 段目重合の単量体水溶液を吸収しきれず、微粉が発生し、適正な中位粒径を持つ凝集粒子が得られなくなるので好ましくない

10

【0052】

2 段目重合の逆相懸濁重合における攪拌は、全体が均一に混合されていればよい。凝集粒子の中位粒子径は、界面活性剤の析出状態や 1 段目重合のエチレン性不飽和単量体に対する 2 段目重合のエチレン性不飽和単量体の量に応じて制御することができる。

なお、衛生材料用途に好適な凝集粒子の中位粒子径としては、200 ~ 600 μm が好ましく、250 ~ 500 μm がより好ましく、300 ~ 450 μm がさらに好ましい。

【0053】

2 段目重合の単量体水溶液を添加した後、加温してラジカル重合にて重合を行う。

20

【0054】

2 段目重合の逆相懸濁重合における反応温度についても、重合開始剤の種類や量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、好ましくは 20 ~ 100、より好ましくは 40 ~ 90 である。

【0055】

このとき、1 段目の重合に使用した石油系炭化水素分散媒量が少ない場合や、使用する親水性高分子系分散剤の種類によっては、1 段の重合が終了した後に、その分散媒を重合系に追加することが好ましい場合がある。先述の通り、逆相懸濁重合に用いる石油系炭化水素分散媒量は、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液量 100 重量部に対し、50 質量部未満になると、均一分散や温度制御が困難になるため好ましくなく、よって 2 段目重合の単量体水溶液添加することで、このバランスが崩れるのであれば、1 段目重合終了後にあらかじめその分散媒を追加しておくことが好ましい。

30

【0056】

また、本願に示す親水性高分子系分散剤としてポリビニルアルコールやポリグリセリンを用いた 2 段の逆相懸濁重合においては、単量体水溶液量の総和量（1 段目重合の単量体水溶液量 + 2 段目重合の単量体水溶液量）を前記分散媒量で除した W/O 比が 1.7 未満、より好ましくは 1.4 未満となるように分散媒を追加することが好ましい。1.7 以上の場合、2 段目重合の粒子同士の凝集が過度に生じやすくなるため、中位粒子径が増大し最適な粒子径の吸水性樹脂が得られない場合がある。そのメカニズムは明確ではないが、分散媒量が充分存在していないと、粒子表面に存在しているポリビニルアルコールやポリグリセリンの粘着性によって粒子同士の凝集が促進されるためであると推察される。

40

分散媒の追加の時期については特に限定されないが、冷却効果をかねて 1 段目重合終了後に低い温度の分散媒を追加することが好ましい。

【0057】

更に、生産性の向上を目的として、前記のような第 2 段の逆相懸濁重合と同様に、第 3 段以降の重合反応を行い、多段の逆相懸濁重合を行ってもよい。

【0058】

これらの逆相懸濁重合終了後、水溶性エチレン性不飽和単量体由来の官能基と反応性を有する官能基を 2 個以上含有する架橋剤を添加することが好ましい。重合後に架橋剤を添加し反応させることにより、吸水性樹脂粒子の表面層の架橋密度が高まり、加圧下吸水能

50

、吸水速度、ゲル強度等の諸性能を高めることができ、衛生材料用途として好適な性能が付与される。

【0059】

前記架橋反応に用いられる後架橋剤としては、重合に用いた水溶性エチレン性不飽和単量体由来の官能基と反応しうるものであれば特に限定されない。

使用される後架橋剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、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；(ポリ)エチレングリコールジグリシジルエーテル、(ポリ)エチレングリコールトリ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、(ポリ)グリセリントリグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物；エピクロルヒドリン、エピプロムヒドリン、 α -メチルエピクロルヒドリン等のハロエポキシ化合物；2,4-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イソシアネート化合物等の反応性官能基を2個以上有する化合物；3-メチル-3-オキセタンメタノール、3-エチル-3-オキセタンメタノール、3-ブチル-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、3-ブチル-3-オキセタンエタノール等のオキセタン化合物、1,2-エチレンビスオキサゾリン等のオキサゾリン化合物、エチレンカーボネート等のカーボネート化合物等が挙げられる。これらは、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を混合して用いてもよい。

【0060】

これらの中でも、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)エチレングリコールトリ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、(ポリ)グリセリントリグリシジルエーテル、(ポリ)プロピレングリコールポリグリシジルエーテル、(ポリ)グリセロールポリグリシジルエーテル等のポリグリシジル化合物が好ましい。

【0061】

前記後架橋剤の添加量は、重合に付された水溶性エチレン性不飽和単量体の総量100質量部に対して、好ましくは0.01~5質量部、より好ましくは0.02~3質量部である。後架橋剤の添加量が0.01質量部未満の場合、得られる吸水性樹脂の加圧下吸水能、吸水速度、ゲル強度等の諸性能を高めることができず、5質量部を超える場合、吸水能が低くなりすぎるため好ましくない。

【0062】

後架橋剤の添加方法としては、後架橋剤を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、溶媒として親水性有機溶媒を用いた溶液として添加してもよい。親水性有機溶媒としては、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、イソプロピルアルコールおよびプロピレングリ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、およ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、並びに、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、それぞれ単独で使用してもよく、2種類以上を併用、あるいは水との混合溶媒として使用してもよい。

【0063】

前記後架橋剤の添加時期は、重合終了後であればよく、特に限定されない。後架橋反応は、重合後、脱水・乾燥工程において、吸水性樹脂100質量部に対して、1~200質量部の範囲の水分存在下に実施されるのが好ましく、5~100質量部の範囲の水分存在下に実施されるのがより好ましく、10~50質量部の水分存在下に実施されるのがさらに好ましい。このように、後架橋剤添加時の水分量を調整することによって、より好適に吸水性樹脂の粒子表面層における後架橋を施すことができ、優れた吸水性能を発現することができる。

【 0 0 6 4 】

後架橋反応における温度は、50～250 が好ましく、60～180 がより好ましく、60～140 がさらに好ましく、70～120 がよりさらに好ましい。

【 0 0 6 5 】

本発明において、乾燥工程は常圧下でも減圧下で行ってもよく、乾燥効率を高めるため、窒素等の気流下で行ってもよい。乾燥工程が常圧の場合、乾燥温度は70～250 が好ましく、80～180 がより好ましく、80～140 がさらに好ましく、90～130 がよりさらに好ましい。また、減圧下の場合、乾燥温度は60～100 が好ましく、70～90 がより好ましい。

【 0 0 6 6 】

乾燥後の吸水性樹脂の水分率は、流動性を持たせる観点から20%質量以下であり、通常は10質量%以下であることが好ましい。また、流動性を向上させるために、非晶質シリカ粉末等の無機系活剤を添加してもよい。

【実施例】

【 0 0 6 7 】

各実施例および比較例で得られた吸水性樹脂の、中位粒子径、水分率、および残存分散媒量（吸水性樹脂粒子内部に残存する石油系炭化水素分散媒の量）は以下に示す方法により評価した。

なお、特許文献4に記載されている残存分散媒量については、残存分散媒量の絶対値が500ppm以下まで下がってきたこともあり、より充分に吸水性樹脂からの抽出を行うため、その測定方法の改良を行った。

【 0 0 6 8 】

(1) 中位粒子径

吸水性樹脂50gを、JIS標準篩の目開き250μmの篩を用いて通過させ、篩上に残る量がその50質量%以上の場合には< >の篩の組み合わせを、50質量%未満の場合には< >の篩の組み合わせを、用いて中位粒子径を測定した。

< > JIS標準篩を上から、目開き850μmの篩、目開き600μmの篩、目開き500μmの篩、目開き425μmの篩、目開き300μmの篩、目開き250μmの篩、目開き150μmの篩および受け皿の順に組み合わせた。

< > JIS標準篩を上から、目開き425μmの篩、目開き250μmの篩、目開き180μmの篩、目開き150μmの篩、目開き106μmの篩、目開き75μmの篩、目開き45μmの篩および受け皿の順に組み合わせた。

組み合わせた最上の篩に、前記吸水性樹脂約50gを入れ、ロータップ式振とう器を用いて20分間振とうさせて分級した。

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。

【 0 0 6 9 】

(2) 水分率

吸水性樹脂約2.5gをアルミカップに精秤し(Xg)、105の熱風乾燥機を用いて2時間乾燥後、乾燥した吸水性樹脂の質量(Yg)を測定して、下記式より水分率を算出した。なお、アルミカップの乾燥前後の風袋質量は一定とした。

$$\text{水分率}(\%) = (X - Y) \div X \times 100$$

【 0 0 7 0 】

(3) 残存分散媒量

より低レベルでの残存分散媒量の測定を可能とするように、特許文献4の従来測定方法に対し、サンプル瓶内に仕込んだ吸水性樹脂からの残存分散媒量をより充分に抽出するため、膨潤倍率を上げ、更にリン酸を加え膨潤ゲルが溶解しやすいように下記のように改良を行った。

10

20

30

40

50

【 0 0 7 1 】

(a) 検量線の作成

残存分散媒を測定するサンプルの重合に使用した石油系炭化水素系分散媒（以後「分散媒」と表記）を 1 0 g 程度スクリュウ瓶等に入れ、氷水浴にて冷却した。同様に測定に使用する DMF（ジメチルフォルムアミド）6 0 g と 2 5 質量%リン酸水溶液 6 0 g も氷水浴で冷却した。（仕込中の分散媒の蒸散抑制のため、充分冷却の後に仕込を行う。）

5 0 m l 容スクリュウ瓶に上記分散媒を 0 . 2 g 精秤し、そこに上記冷却 DMF を加え、合計 2 0 g にして精秤し、スターラチップで攪拌して標準試料液 1 とした。この標準試料液 1 も氷水浴により冷却をした。

次いで 5 0 m l 容スクリュウ瓶に上記標準試料液 1 を 0 . 2 g 精秤し、そこに上記冷却 DMF を加え、合計 2 0 g にして精秤し、スターラチップで攪拌して標準試料液 2 とした。この標準試料液 2 も氷水浴により冷却をしておいた。

2 0 m l 容のバイアル瓶（マルエム社製、No . 5）に上記標準試料液 2 より、0 . 0 2、0 . 0 5、0 . 1、0 . 5 g および上記標準試料液 1 より 0 . 0 2 g をそれぞれ精秤し、そこに上記冷却 DMF を加え、各バイアル瓶の容量を計 3 . 8 g（4 m l）とした。更に各バイアルに上記 2 5 質量%リン酸水溶液 5 m l を加え、セプタムゴム、アルミキャップで栓をして締め付けた後、瓶を振って攪拌した。

なお、2 0 m l 容のバイアルへの試料の仕込から栓の締め付けまではすばやく行い、分散媒がバイアルから蒸散するのを極力防ぐように留意した。また、DMF と 2 5 質量%リン酸水溶液の混合時の発熱で分散媒が蒸散しないように、両試薬の冷却を充分行っておき、アルミキャップ等で密栓状態にしてから、充分混合を行うようにも留意した。

【 0 0 7 2 】

このバイアル瓶を 1 1 0 °C で 2 時間加温し、冷まさないように気相部を 1 m l 採取し、ガスクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを得た。（ヘッドスペースオートサンブラを使用）

仕込量を基に上記標準試料液の濃度を求め、各バイアル瓶中の分散媒の仕込量を算出し、その仕込量とクロマトグラムのピーク面積より、検量線を作成した。（なお、分散媒として石油系炭化水素の混合物を用いた場合、複数のピークが表れるため、その面積の総和と仕込量で検量線を作成した。）

【 0 0 7 3 】

(b) サンプルの残存分散媒量の測定

測定する吸水性樹脂のサンプル約 2 g をアルミカップに入れ、1 0 5 °C の熱風乾燥機にて 2 時間乾燥させ、含有する水分量を調整した。

測定に使用する DMF と 2 5 質量%リン酸水溶液も必要量スクリュウ瓶に入れ氷水浴で冷却した。

2 0 m l 容のバイアル瓶（マルエム社製、No . 5）に上記サンプルを 0 . 1 0 g 精秤し、仮のゴムキャップをつけた後、バイアル瓶底部を氷浴に漬け、バイアル瓶と吸水性樹脂を冷却した。このバイアル瓶内に、前述の冷却 DMF を 4 m l 加え、更に前述の 2 5 質量%リン酸水溶液 5 m l を加え、セプタムゴム、アルミキャップで栓をしてすばやく締め付けた後、軽くバイアル瓶を振り混合した。1 0 分静置後、中の吸水性樹脂が膨潤していることを確認し、同バイアル瓶を激しく振り混ぜ内部を強攪拌した。このバイアル瓶を 1 1 0 °C で 2 時間予備加熱し、加熱後再度強攪拌を行った。

なお、2 0 m l 容のバイアルへの仕込から栓の締め付けまでは、すばやく行い、分散媒がバイアルから蒸散するのを極力防ぐように留意した。

【 0 0 7 4 】

このバイアル瓶を 1 1 0 °C で 2 時間加温し、冷まさないように気相部を 1 m l 採取し、ガスクロマトグラフに注入し、クロマトグラムを得た。（ヘッドスペースオートサンブラを使用）

得られたクロマトグラムのピーク面積を基に、先に作成した検量線から、仕込サンプル量（0 . 1 0 g の実測値）に含まれる分散媒量を算出し、サンプル 1 g あたりに含まれる

10

20

30

40

50

分散媒量 [p p m] に換算した。

【 0 0 7 5 】

本発明において残存分散媒量の測定に使用したガスクロマトグラフの条件は下記のとおりである。

機種：島津製作所製 G C - 1 4 A + H S S 2 B (ヘッドスペースオートサンブラ)

充填剤：S q u a l a n e 2 5 % S h i m a l i t e (N A W) (1 0 1)

8 0 - 1 0 0 m e s h

カラム：3 . 2 m m x 2 . 1 m

カラム温度：8 0

注入口温度：1 8 0

検出器温度：1 8 0

検出器：F I D

ガスキャリア：窒素ガス

バイアル瓶加熱温度：1 1 0

シリンジ設定温度：1 1 0

10

【 0 0 7 6 】

また、実施例および比較例を各々、3回実施して、各群の残存分散媒量を平均 ± 標準偏差により示した。個々の群間の差の統計上の評価は、スチューデントの t 検定を用いて行った (* は $p < 0 . 0 5$ を示す) 。

【 0 0 7 7 】

(c) 従来 of 測定方法との比較

同一サンプルにつき残存分散媒量を測定した結果、本願の前記測定方法は、特許文献 4 の従来方法に比較してより高感度で残存分散媒量を測定できた。例えば、本願の比較例 1 につき、本願の測定方法では 1 0 0 p p m であるのに対し、従来方法では 8 0 p p m の残存分散媒量しか示さなかった。

20

【 0 0 7 8 】

(d) 界面活性剤等非存在下での単量体水溶液中に溶解する分散媒量の測定

界面活性剤等非存在下での単量体水溶液中に溶解する分散媒量を調べる目的で、下記の実験を行った。

[参考実験例]

単量体水溶液への分散媒の溶解量測定を下記の手順にて行った。

1) 5 0 0 m L 容の三角フラスコに、8 0 質量 % アクリル酸水溶液 4 6 . 0 g を仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら 3 0 質量 % 水酸化ナトリウム 5 1 . 1 g を滴下して中和を行なった。これにイオン交換水 2 1 . 9 g を加え、水溶性エチレン性不飽和単量体水溶液を調製した。(7 5 m o l % 中和、3 8 質量 % 濃度のアクリル酸中和液)

2) 2 段の 5 0 m m 傾斜パドル翼を備えた攪拌機、温度計および冷却管を備えた 2 L 容の五ツ口円筒形丸底セパラブルフラスコ (以後「丸底フラスコ」) に、石油系炭化水素分散媒として n - ヘプタン 1 7 1 g を計量した。

3) 湯浴に前述の丸底フラスコを浸し、5 0 0 r p m で n - ヘプタンを攪拌し内温 $4 0 \pm 1$ に保温した。

4) 手順 1) で調整したアクリル酸中和液を投入し、3 0 分間 5 0 0 r p m で攪拌しながら内温 $4 0 \pm 1$ になるように湯浴の温度を調整して保温した。

5) 3 0 分間の攪拌後、攪拌機を停止し同じ湯浴温度にしたまま 3 0 分間静置した。

6) 2 層分離を混合しないように静かに下層の中和液層のみを回収した。

7) 残存分散媒量の測定方法に準じ、2 0 m L 容バイアル瓶に回収した中和液約 0 . 2 6 g を精秤し (単量体量で約 0 . 1 g 相当)、冷却した D M F とリン酸水溶液を加えた。

8) バイアルキャップを封鎖後、攪拌した後 1 1 0 で 2 時間予備加熱した上で、残存分散媒量の測定方法に準じて中和液中の n - ヘプタン量を測定した。

30

40

【 0 0 7 9 】

50

実験の結果、本願に記載の第1段の重合と同じ条件、すなわち、40におけるアクリル酸中和液中（単量体水溶液）に溶解したn-ヘプタン（分散媒）の量は、単量体質量基準で80ppmであった。従って、この分散媒量（80ppm）が、従来方法（特許文献4等）により低減可能な最低の残存分散媒量と考えられた。

【0080】

以下に本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

【0081】

[比較例1]

WO2009/025235（特許文献4）の実施例8を比較例1として実施した。なお、同例は、特許文献4の中で残存分散媒量が最も低い実施例である。

500mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液92.0gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム102.2gを滴下して中和を行なった。これに過硫酸カリウム0.11gとエチレングリコールジグリシジルエーテル8.3mg、イオン交換水43.6gを加え、単量体水溶液を調製した。

2段の50mm傾斜パドル翼を備えた攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた2L容の五ツ口円筒形丸底セパラブルフラスコ（以後「丸底フラスコ」）に、石油系炭化水素分散媒としてヘプタン334gを計量した。丸底フラスコ内に疎水性高分子系分散剤として酸化型エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、商品名：ハイワックス4052E）0.46gと無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、商品名：ハイワックス1105A）0.46gを加えて300rpmの攪拌下90の湯浴で83~86に加温し溶解・分散させた後、内温61まで空冷した。先端の開口部が内径8mmのSUS製ロートを用いて、300rpmで攪拌している上記ヘプタン中に、上記単量体水溶液を一括で投入した。単量体水溶液添加後、内温40にて10分間攪拌し一次分散させた。

次に、界面活性剤として、シヨ糖脂肪酸エステル（三菱化学フーズ株式会社、商品名：S-370）0.92gをヘプタン8.28gに60以上で別途加温溶解させた液を、前記丸底フラスコ内に漏斗を用いて添加し、次いで攪拌速度を500rpmまで増速し、単量体水溶液を二次分散させた。

前記分散液を含む丸底フラスコの内温を40に保持しながら系内を十分に窒素置換した後、70の湯浴を用いて1時間加温し、ラジカル重合反応を行なった。

1段目重合終了後、攪拌速度を1000rpmに増速し、内温を室温付近まで冷却し、界面活性剤を少なくとも一部析出させた。

【0082】

別途、500mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液128.8gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム142.9gを滴下して中和を行ない、これに過硫酸カリウム0.15gとエチレングリコールジグリシジルエーテル11.6mgと蒸留水16.7gを加えて2段目重合の単量体水溶液を調製した。次に冷却した前述の重合スラリーに前記2段目重合の単量体水溶液を滴下ロートで添加し、しばらく攪拌混合し、分散させて1段目重合ゲルに吸収させ、含水ゲル粒子を凝集させた。次いで丸底フラスコの内温を室温程度に保持しながら系内を十分に窒素置換した後、70の湯浴を用いて1時間加温し、ラジカル重合反応を行なった。

2段目の重合反応後、120の油浴を用いて加熱し、共沸蒸留により、ヘプタンをフラスコに還流しながら260gの水を系外に除去することによりヘプタンに分散された脱水重合体を得た。得られたヘプタン分散脱水重合体に、後架橋剤として2%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液8.2gを添加し、83で2時間、後架橋反応を行なった。

その後、120の油浴を用いて加熱し、ヘプタンと水を蒸留により系外へ除去後、窒素気流下で乾燥し、850μmの篩を通過させ、球状粒子が凝集した形状の吸水性樹脂235gを得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は356μmで、水分率は4.5%であった

10

20

30

40

50

。【0083】

[比較例2]

WO2009/025235(特許文献4)の実施例7を比較例2として実施した。

比較例1において、分散媒に添加する疎水性高分子系分散剤として酸化型エチレン・プロピレン共重合体(三井化学株式会社、商品名:ハイワックス4052E)0.46g及び無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体(三井化学株式会社、商品名:ハイワックス1105A)0.46gに代えて、無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体(三井化学株式会社、商品名:ハイワックス1105A)0.92gを加えて、その分散媒への溶解・分散に85の湯浴で75~80に加温した以外は、比較例1と同様にし、球状粒子が凝集した形状の吸水性樹脂237gを得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は372 μ mで、水分率は4.8%であった。

10

【0084】

[実施例1]

比較例1(特許文献4、実施例8)に対し、親水性高分子系分散剤としてポリビニルピロリドン(以下「PVP」と記す)を1段目重合の単量体水溶液に、単量体質量に対し1.0質量%を添加した。

単量体水溶液の調整に先立ちPVP(アイエスピー・ジャパン株式会社:K-90)の5質量%水溶液を50g作製した。次いで500mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液92.0gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム102.2gを滴下して中和を行なった。これに過硫酸カリウム0.11gとエチレングリコールジグリシジルエーテル8.3mg、前述の5質量%PVP水溶液を18.1g及びイオン交換水25.5gを加え、単量体水溶液を調製・攪拌混合した。

20

2段の50mm傾斜パドル翼を備えた攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた2L容の五ツ口丸底フラスコに、石油系炭化水素分散媒としてヘプタン334gを計量した。丸底フラスコ内に疎水性高分子系分散剤として酸化型エチレン・プロピレン共重合体(三井化学株式会社、商品名:ハイワックス4052E)0.46gと無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体(三井化学株式会社、商品名:ハイワックス1105A)0.46gを加えて300rpmの攪拌下90の湯浴で83~86に加温し溶解・分散させた後、内温61まで空冷した。先端の開口部が内径8mmのSUS製ロートを用いて、300rpmで攪拌している上記ヘプタン中に、上記単量体水溶液を一括で投入した。単量体水溶液添加後、内温40にて10分間攪拌し一次分散させた。

30

次に、界面活性剤として、シヨ糖脂肪酸エステル(三菱化学フーズ株式会社、商品名:S-370)0.92gをn-ヘプタン8.28gに60以上で別途加温溶解させた液を、前記丸底フラスコ内に漏斗を用いて添加し、次いで、攪拌速度を500rpmまで増速し、単量体水溶液を二次分散させた。

前記分散液を含む丸底フラスコの内温を40に保持しながら系内を十分に窒素置換した後、70の湯浴を用いて1時間加温し、ラジカル重合反応を行なった。

40

1段目重合終了後、攪拌速度を1000rpmに増速し、内温を30以下まで冷却し、界面活性剤を少なくとも一部析出させた。

【0085】

別途、500mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液128.8gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム142.9gを滴下して中和を行ない、これに過硫酸カリウム0.15gとエチレングリコールジグリシジルエーテル11.6mgと蒸留水16.7gを加えて2段目重合の単量体水溶液を調製した。次に冷却した前述の重合スラリーに前記2段目重合の単量体水溶液を滴下ロートで添加し、しばらく攪拌混合し、分散させて1段目重合ゲルに吸収させ、含水ゲル粒子を凝集させた。次いで丸底フラスコの内温を保持しながら系内を十分に窒素置換した

50

後、70 の湯浴を用いて1時間加熱し、ラジカル重合反応を行なった。

2段目の重合反応後、120 の油浴を用いて加熱し、共沸蒸留により、ヘプタンをフラスコに還流しながら260 gの水を系外に除去することによりヘプタンに分散された脱水重合体を得た。得られたヘプタン分散脱水重合体に、後架橋剤として2%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液8.2 gを添加し、83 で2時間、後架橋反応を行なった。

その後、120 の油浴を用いて加熱し、ヘプタンと水を蒸留により系外へ除去後、窒素気流下で乾燥し、850 μmの篩を通過させ、球状粒子が凝集した形状の吸水性樹脂228 gを得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は387 μmで、水分率は5.1%であった。

【0086】

[実施例2]

実施例1に対し、親水性高分子系分散剤としてPVPを1段目重合の単量体水溶液に、単量体質量に対し2.0質量%を添加した。

単量体水溶液の調整に先立ちPVP(アイエスピー・ジャパン株式会社：K-90)の5質量%水溶液を50 g作製した。次いで500 mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液92.0 gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム102.2 gを滴下して中和を行なった。これに過硫酸カリウム0.11 gとエチレングリコールジグリシジルエーテル8.3 mg、前述の5質量%PVP水溶液を36.2 g及びイオン交換水7.4 gを加え、単量体水溶液を調製・攪拌混合した。

2段の50 mm 傾斜パドル翼を備えた攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた2 L容の五ツ口丸底フラスコに、石油系炭化水素分散媒としてヘプタン334 gを計量した。丸底フラスコ内に疎水性高分子系分散剤として酸化型エチレン・プロピレン共重合体(三井化学株式会社、商品名：ハイワックス4052E)0.46 gと無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体(三井化学株式会社、商品名：ハイワックス1105A)0.46 gを加えて300 rpmの攪拌下85 の湯浴で75~80 に加熱し溶解・分散させた後、内温61 まで空冷した。先端の開口部が内径8 mm のSUS製ロートを用いて、300 rpmで攪拌している上記ヘプタン中に、上記単量体水溶液を一括で投入した。単量体水溶液添加後、内温40 にて10分間攪拌し一次分散させた。

次に、界面活性剤として、シヨ糖脂肪酸エステル(三菱化学フーズ株式会社、商品名：S-370)0.92 gをn-ヘプタン8.28 gに60 以上で別途加熱溶解させた液を、前記丸底フラスコ内に漏斗を用いて添加し、次いで、攪拌速度を700 rpmまで増速し、単量体水溶液を二次分散させた。

以降は実施例1と同様にし、球状粒子が凝集した形状の吸水性樹脂225 gを得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は420 μmで、水分率は4.5%であった。

【0087】

[実施例3]

親水性高分子系分散剤としてポリビニールアルコール(以降「PVA」と略記)を1段目重合の単量体水溶液に、単量体質量に対し0.7質量%を使用した

単量体水溶液の調整に先立ちPVA(日本合成化学工業株式会社：ゴーセノールGH-20)の20 gを380 gの蒸留水に加熱攪拌溶解後、室温まで放冷した5質量%水溶液400 gを作製した。次いで500 mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液92.0 gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム102.2 gを滴下して中和を行なった。これに過硫酸カリウム0.07 gとエチレングリコールジグリシジルエーテル10.1 mg、親水性高分子系分散剤として前述の5質量%PVA水溶液を12.7 g及びイオン交換水30.9 gを加え、単量体水溶液を調製・攪拌混合した。

2段の50 mm 傾斜パドル翼を備えた攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導

10

20

30

40

50

入管を備えた2 L容の五ツ口丸底フラスコに、石油系炭化水素分散媒としてヘプタン27.5 gを計量した。丸底フラスコ内に疎水性高分子系分散剤として無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、商品名：ハイワックス1105A）0.74 gを加えて300 rpmの攪拌下85 °Cの湯浴で75～80 °Cに加熱し溶解・分散させた後、内温65 °Cまで空冷した。先端の開口部が内径8 mmのSUS製ロートを用いて、300 rpmで攪拌している上記ヘプタン中に、上記単量体水溶液を一括で投入した。単量体水溶液添加後、内温40 °Cにて10分間攪拌し一次分散させた。

次に、界面活性剤として、シヨ糖脂肪酸エステル（三菱化学フーズ株式会社、商品名：S-370）0.74 gをn-ヘプタン6.6 gに60 °C以上で別途加熱溶解させた液を、前記丸底フラスコ内に漏斗を用いて添加し、次いで攪拌速度を500 rpmまで増速し、単量体水溶液を二次分散させた。

前記分散液を含む丸底フラスコの内温を40 °Cに保持しながら系内を十分に窒素置換した後、70 °Cの湯浴を用いて1時間加熱し、ラジカル重合反応を行なった。

1段目重合終了後、攪拌速度を1000 rpmに増速し、内温を30 °C付近まで冷却し、界面活性剤を少なくとも一部析出させた。

【0088】

別途、500 mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液101.2 gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム112.4 gを滴下して中和を行ない、これに過硫酸カリウム0.08 gとエチレングリコールジグリシジルエーテル9.1 mgと蒸留水12.6 gを加えて2段目重合の単量体水溶液を調製した。次に冷却した前述の重合スラリーに前記2段目重合の単量体水溶液を滴下ロートで添加し、しばらく攪拌混合し、分散させて1段目重合ゲルに吸収させ、含水ゲル粒子を凝集させた。次いで丸底フラスコの内温を室温程度に保持しながら系内を十分に窒素置換した後、70 °Cの湯浴を用いて1時間加熱し、ラジカル重合反応を行なった。

2段目の重合反応後、ヘプタン100 gを追加した後、120 °Cの油浴を用いて加熱し、共沸蒸留により、ヘプタンをフラスコに還流しながら220 gの水を系外に除去することによりヘプタンに分散された脱水重合体を得た。得られたヘプタン分散脱水重合体に、後架橋剤として2%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液3.9 gを添加し、83 °Cで2時間、後架橋反応を行なった。

その後、120 °Cの油浴を用いて加熱し、ヘプタンと水を蒸留により系外へ除去後、窒素気流下で乾燥し、850 μmの篩を通過させ、球状粒子が凝集した形状の吸水性樹脂185 gを得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は355 μmで、水分率は6.2%であった。

【0089】

[実施例4]

親水性高分子系分散剤としてポリビニールアルコール（以降「PVA」と略記）を1段目重合の単量体水溶液に、単量体質量に対し0.8質量%を使用した

500 mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液92.0 gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム102.2 gを滴下して中和を行なった。これに過硫酸カリウム0.07 gとエチレングリコールジグリシジルエーテル10.1 mg、実施例3と同じの5質量% PVA水溶液を14.7 g及びイオン交換水28.9 gを加え、単量体水溶液を調製・攪拌混合した。

2段の50 mm傾斜パドル翼を備えた攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた2 L容の五ツ口丸底フラスコに、石油系炭化水素分散媒としてヘプタン27.5 gを計量した。丸底フラスコ内に疎水性高分子系分散剤として無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、商品名：ハイワックス1105A）0.74 gを加えて300 rpmの攪拌下85 °Cの湯浴で75～80 °Cに加熱し溶解・分散させた後、内温65 °Cまで空冷した。先端の開口部が内径8 mmのSUS製ロートを用いて、300 rpmで攪拌している上記ヘプタン中に、上記単量体水溶液を一括で投入した。単量体水溶液添加後、内温40 °Cにて10分間攪拌し一次分散させた。

次に、界面活性剤として、シヨ糖脂肪酸エステル（三菱化学フーズ株式会社、商品名：S - 370）0.74 gをn - ヘプタン6.6 gに60 以上で別途加温溶解させた液を、前記丸底フラスコ内に漏斗を用いて添加し、次いで攪拌速度を700 rpmまで増速し、単量体水溶液を二次分散させた。

前記分散液を含む丸底フラスコの内温を40 に保持しながら系内を十分に窒素置換した後、70 の湯浴を用いて1時間加温し、ラジカル重合反応を行なった。

1 段目重合終了後、ヘプタン141 gを追加した後、攪拌速度を1000 rpmに増速し、内温を30 付近まで冷却し、界面活性剤を少なくとも一部析出させた。

【0090】

別途、500 mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液128.8 gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム142.9 gを滴下して中和を行ない、これに過硫酸カリウム0.10 gとエチレングリコールジグリシジルエーテル11.6 mgと蒸留水16.7 gを加えて2 段目重合の単量体水溶液を調製した。次に冷却した前述の重合スラリーに前記2 段目重合の単量体水溶液を滴下ロートで添加し、しばらく攪拌混合し、分散させて1 段目重合ゲルに吸収させ、含水ゲル粒子を凝集させた。次いで丸底フラスコの内温を室温程度に保持しながら系内を十分に窒素置換した後、70 の湯浴を用いて1時間加温し、ラジカル重合反応を行なった。

2 段目の重合反応後、120 の油浴を用いて加熱し、共沸蒸留により、ヘプタンをフラスコに還流しながら250 gの水を系外に除去することによりヘプタンに分散された脱水重合体を得た。得られたヘプタン分散脱水重合体に、後架橋剤として2%エチレングリコールジグリシジルエーテル水溶液4.4 gを添加し、83 で2時間、後架橋反応を行なった。

その後、120 の油浴を用いて加熱し、ヘプタンと水を蒸留により系外へ除去後、窒素気流下で乾燥し、850 μmの篩を通過させ、球状粒子が凝集した形状の吸水性樹脂223 gを得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は378 μmで、水分率は5.9%であった。

【0091】

[比較例3]

実施例1において、本願の特徴の1 段目重合の単量体水溶液の2 段階分散（一次分散及び二次分散）を行わなかった場合を比較例3とした。

具体的には、実施例1と同様に1 段目重合の単量体水溶液を調整した後、2 段の50 mm 傾斜パドル翼を備えた攪拌機、温度計、還流冷却器および窒素ガス導入管を備えた2 L容の六ツ口丸底フラスコに、石油系炭化水素分散媒としてn - ヘプタン342 gを計量した。丸底フラスコ内に界面活性剤として、シヨ糖脂肪酸エステル（三菱化学フーズ株式会社、商品名：S - 370）0.92 gと高分子系分散剤として酸化型エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、商品名：ハイワックス4052E）0.46 gと無水マレイン酸変性エチレン・プロピレン共重合体（三井化学株式会社、商品名：ハイワックス1105A）0.46 gを加えて300 rpmの攪拌下90 の湯浴で83 ~ 86 に加温し溶解・分散させた後、攪拌速度を300 rpmに増速し、内温61 まで空冷した。先端の開口部が内径8 mm のSUS製ロートを用いて、単量体水溶液添加後、300 rpmのまま単量体水溶液を分散させた。界面活性剤を添加しない以外は実施例1と同様に10分間300 rpmで攪拌した後、500 rpmに増速した。そのまま丸底フラスコの内温を40 に保持しながら系内を十分に窒素置換した後、70 の湯浴を用いて1時間加温し、ラジカル重合反応を行なった。

以降、実施例1と同様に実施し、球状粒子が凝集した形状の吸水性樹脂225 gを得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は389 μmで、水分率は4.8%であった。

【0092】

[比較例4]

比較例2において、増粘剤としてヒドロキシエチルセルローズ（以後「HEC」と略記）を1 段目重合の単量体水溶液に、単量体質量に対し0.3質量%添加した。

500 mL容の三角フラスコに、80質量%アクリル酸水溶液92.0 gを仕込み、フラスコを外部から冷却しつつ、攪拌しながら30質量%水酸化ナトリウム102.2 gを滴下して中和を行なった。この中和液にHEC（住友精化株式会社：AW-15F）を0.27 g添加し充分に攪拌して、溶解させた。これに過硫酸カリウム0.11 gとエチレングリコールジグリシジルエーテル8.3 mg、及びイオン交換水43.3 gを加え、単量体水溶液を調製した。

以後、実施例1と同様に実験を行い、球状粒子が凝集した形状の吸水性樹脂226 gを得た。この吸水性樹脂の中位粒子径は378 μm で、水分率は5.2%であった。

【0093】

[比較例5]

比較例4において、HECの添加量を1.0質量%に相当する0.91 gに変更し、添加するイオン交換水量を42.7 gに変更した以外は、比較例4と同様に実験を行った。得られた粒子は850 μm 以上の粒子が全体の7割程あり、850 μm 以下の状粒子は68 gで、水分率は6.2%であった。この850 μm 以下の粒子で残存分散媒量を測定した。

【0094】

上記実施例1～4および比較例1～5を各3回ずつ実施し、得られた吸水性樹脂について、それぞれ残存分散媒量の測定方法を用いて測定したその残存分散媒量を求め、その平均値 \pm 標準偏差を表1に示す。

【0095】

10

20

【表 1】

| 例 | 親水性 高分子系分散剤 | 疎水性 高分子系分散 剤 | 攪拌速度 [r p m] | | 残存分散媒量 [p p m] |
|----------|----------------|-----------------------------------|-----------------------|----------|---------------------|
| | | | 一次分 散 | 二次分 散 | |
| 実施例 1 | P V P 1.0% | 酸化型PE-PP + マレイン酸変性PE -PP | 300 | 500 | 61 ± 3.6* |
| 実施例 2 | P V P 2.0% | 酸化型PE-PP + マレイン酸変性PE -PP | 300 | 700 | 71 ± 4.2* |
| 実施例 3 | P V A 0.7% | マレイン酸変性PE -PP | 300 | 500 | 54 ± 3.1* |
| 実施例 4 | P V A 0.8% | マレイン酸変性PE -PP | 300 | 500 | 83 ± 4.7* |
| 比較例 1 | — | 酸化型PE-PP + マレイン酸変性PE -PP | 300 | 500 | 104 ± 6.0 |
| 比較例 2 | — | マレイン酸変性PE -PP | 300 | 500 | 353 ± 9.8 |
| 比較例 3 | P V P 1% | 酸化型PE-PP + マレイン酸変性PE -PP | 300 / 500 (2段階分散無) | | 317 ± 13.6 |
| 比較例 4 | H E C 0.3% | マレイン酸変性PE -PP | 300 | 500 | 372 ± 13.5 |
| 比較例 5 | H E C 1.0% | マレイン酸変性PE -PP | 300 | 500 | 1257 ± 80.7 |

残存分散媒量は、平均±標準偏差を示す。

* P < 0.05 (比較例1～5に対して)

【産業上の利用可能性】

【0096】

本発明により、吸水性樹脂中に含まれる逆相懸濁重合に使用された石油系炭化水素分散媒の残存量が少なく、石油系炭化水素分散媒に由来する臭気がさらに低減された吸水性樹脂の製造方法および、それにより得られる吸水性樹脂が提供される。

10

20

30

フロントページの続き

- (72)発明者 横山 秀樹
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 前田 暢浩
兵庫県姫路市飾磨区入船町1番地 住友精化株式会社内

審査官 松元 洋

- (56)参考文献 特開平09-012613(JP,A)
国際公開第2009/025235(WO,A1)
国際公開第2007/123188(WO,A1)
国際公開第2004/101628(WO,A1)
特開2006-089525(JP,A)

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