

明 細 書

発明の名称：

ブロック共重合体、その製造方法、並びにそれを用いた吸収剤及び吸収性物品

技術分野

[0001] 本発明は、水や塩水等に対する吸収性に優れたブロック共重合体及びその製造方法に関する。また、本発明は、当該ブロック共重合体を用いた吸収剤及び吸収性物品に関する。

背景技術

[0002] 従来から、生理用品、紙おむつなどの衛生材料や土壌保水剤などに高吸水性樹脂が幅広く用いられている。このような高吸水性樹脂としては、例えば、ポリアクリル酸塩架橋物、自己架橋型ポリアクリル酸塩、デンプン－アクリル酸塩グラフト共重合体架橋物、アクリルアミド共重合体架橋物の加水分解物、架橋イソブチレン－無水マレイン酸共重合体の中和物、カルボキシアルキルセルロース塩の架橋物などが知られている。

[0003] しかしながら、これらの重合体は架橋されていて水に不溶性であるため、下水に流すことができず、大量の廃棄物が発生するため問題となっていた。また、これらの重合体は、生分解性も十分ではないため、土壌汚染や海洋汚染等の原因となるおそれがあり、環境面でも問題があった。

[0004] 特許文献１には、アクリル酸及び／又はアクリル酸塩を主構成単位とするエチレン性不飽和単量体の架橋重合体を用いた高吸水性樹脂が記載されている。しかしながら、このような架橋重合体は水不溶性であるうえに、生分解性も不十分であった。特許文献２には、カルボキシアルキルセルロース塩等をアミノ酸等により架橋させてなる生分解性を有する吸水性樹脂を表面架橋剤でさらに架橋させてなる吸収剤が記載されている。しかしながら、当該吸収剤は、水に不溶であるうえに、生分解性もなお不十分である場合があった。

[0005] 一方、ポリビニルアルコールは、結晶性の水溶性高分子材料であり、その優れた水溶性や皮膜特性（強度、耐油性、造膜性、酸素ガスバリア性等）を利用して、乳化剤、懸濁剤、界面活性剤、繊維加工剤、各種バインダー、紙加工剤、接着剤、フィルム等に広く利用されている。

[0006] 非特許文献1及び非特許文献2には、ポリアクリル酸ブロックとポリビニルアルコールブロックとを含むブロック共重合体やポリアクリル酸カリウムブロックとポリビニルアルコールブロックとを含むブロック共重合体が記載されている。しかしながら、これらのブロック共重合体は、吸水性が不十分である場合や吸水後に形状を保持することが困難である場合があった。また、これらの文献には、ブロック共重合体の吸水性について何ら記載されていない。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特開平7-033818号公報

特許文献2：特開平8-196901号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献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

非特許文献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

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は上記課題を解決するためになされたものであり、水や塩水等に対する高吸収性と、ゲル形状保持性及び水溶性とを併せ持つブロック共重合体

を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0010] 上記課題は、ビニルアルコール系重合体ブロック（b）と、塩を形成しているイオン性基を有する単量体単位及びビニルアルコール系単量体単位を含むイオン性重合体ブロック（c）を含むブロック共重合体（A）であって、前記イオン性基がカルボン酸基、スルホン酸基又はアンモニウム基であり、重合体ブロック（b）の数平均分子量（ M_{n_b} ）が15,000～220,000であり、イオン性重合体ブロック（c）中の、全単量体単位に対する、ビニルアルコール系単量体単位の含有量が5～95モル%であり、ブロック共重合体（A）の数平均分子量（ M_{n_A} ）が20,000～440,000であり、かつ数平均分子量（ M_{n_A} ）に対する数平均分子量（ M_{n_b} ）の比（ M_{n_b}/M_{n_A} ）が0.1～0.9であるものを提供することによって解決される。
- [0011] このとき、前記イオン性基がカルボン酸基であることが好ましい。前記イオン性基のカウンターイオンが周期表第1、2、12、13又は17族元素のイオンであることも好ましい。ブロック共重合体（A）中の、全単量体単位に対する、前記塩を形成しているイオン性基を有する単量体単位の含有量（ J_A ）が2～90モル%であることも好ましい。重合体ブロック（c）中の、全単量体単位に対する、前記塩を形成しているイオン性基を有する単量体単位の含有量（ K_c ）が5～95モル%であることも好ましい。
- [0012] ブロック共重合体（A）のけん化度が80～99.99モル%であることも好ましい。ブロック共重合体（A）の分子量分布（ M_{w_A}/M_{n_A} ）が1.05～1.95であることも好ましい。ブロック共重合体（A）が生分解性であることも好ましい。
- [0013] 20℃における、ブロック共重合体（A）0.1g当たりの脱イオン水の吸収量が20g以上であることが好ましい。20℃における、ブロック共重合体（A）1g当たりの0.9質量%塩化ナトリウム水溶液の吸収量が20g以上であることも好ましい。

- [0014] 95℃の水に溶解させた際の可溶解分量が95質量%以上であることが好ましく、20℃の水に溶解させた際の可溶解分量が95質量%以上であることがより好ましい。
- [0015] ブロック共重合体（A）を含む吸収材が本発明の好適な実施態様である。当該吸収剤が粒子であることが好ましい。前記吸収材を有する吸収性物品がより好適な実施態様である。前記吸収性物品が衛生用、日用品用、建築・土木用、工業用、農業用、医療用又は食品用であることが好ましい。
- [0016] 上記課題は、ラジカル重合開始剤及び制御剤の存在下に制御ラジカル重合によってビニルエステル単量体の重合と、ビニルエステル単量体とイオン性基又はその誘導体を有するイオン性単量体の共重合とを行って、ビニルエステル重合体ブロック（b1）と、ビニルエステル単量体単位とイオン性単量体単位とを含有するイオン性重合体ブロック（c1）を含むビニルエステル系ブロック共重合体を得る重合工程、及び前記重合工程で得られたビニルエステル系ブロック共重合体中のビニルエステル単量体単位をけん化することにより、ビニルアルコール単量体単位を形成するけん化工程を必須工程として有し、前記イオン性単量体単位に塩を形成させる塩形成工程を任意工程として有するブロック共重合体（A）の製造方法を提供することによっても解決される。

発明の効果

- [0017] 本発明のブロック共重合体（A）は、水や塩水等に対する高吸収性と、ゲル形状保持性及び水溶性とを併せ持つ。したがって、ブロック共重合体（A）は水や塩水等に対する吸収剤や吸収性物品に好適に用いられる。本発明の製造方法によれば、ブロック共重合体（A）を製造することができる。

発明を実施するための形態

- [0018] 本発明のブロック共重合体（A）は、ビニルアルコール系重合体ブロック（b）と、塩を形成しているイオン性基を有する単量体単位及びビニルアルコール系単量体単位を含有するイオン性重合体ブロック（c）を含むものであって、前記イオン性基がカルボン酸基、スルホン酸基又はアンモニウム基

であり、重合体ブロック (b) の数平均分子量 (Mn_b) が 15,000~220,000 であり、イオン性重合体ブロック (c) 中の、全単量体単位に対する、ビニルアルコール系単量体単位の含有量が 5~95 モル% であり、ブロック共重合体 (A) の数平均分子量 (Mn_A) が 20,000~440,000 であり、かつ数平均分子量 (Mn_A) に対する数平均分子量 (Mn_b) の比 (Mn_b/Mn_A) が 0.1~0.9 であるものである。

[0019] 本発明のブロック共重合体 (A) は、水や塩水等に対する高吸収性と、ゲル形状保持性及び水溶性とを併せ持つ。高吸収性はイオン性重合体ブロック (c) に起因し、ゲル形状保持性及び水溶性はビニルアルコール系重合体ブロック (b) に起因するものと考えられる。

[0020] 本発明のブロック共重合体 (A) の好適な製造方法は、ラジカル重合開始剤及び制御剤の存在下に制御ラジカル重合によってビニルエステル単量体の重合と、ビニルエステル単量体とイオン性基又はその誘導体を有するイオン性単量体の重合とを行って、ビニルエステル重合体ブロック (b1) と、ビニルエステル単量体単位とイオン性単量体単位を含有するイオン性重合体ブロック (c1) を含むビニルエステル系ブロック共重合体を得る重合工程、及び前記重合工程で得られたビニルエステル系ブロック共重合体中のビニルエステル単量体単位をけん化することにより、ビニルアルコール単量体単位を形成するけん化工程を必須工程として有する。以下、その製造方法を詳細に説明する。

[0021] まず、重合工程について説明する。重合工程では、ラジカル開始剤及び制御剤の存在下に制御ラジカル重合によって、ビニルエステル単量体の重合と、ビニルエステル単量体とイオン性単量体の重合とを行う。ビニルエステルを重合することによってビニルエステル重合体ブロック (b1) が合成され、ビニルエステル単量体とイオン性単量体を重合することによってイオン性重合体ブロック (c1) が合成される。イオン性重合体ブロック (c1) の合成工程においては、イオン性単量体とビニルエステル単量体との共重合とを行うことによって、イオン性単量体単位とビニルエステル単量体単位とを

含む共重合体である、イオン性重合体ブロック（c 1）を合成することにより、得られるブロック共重合体（A）のゲル形状保持性が向上する。

[0022] 本発明の製造方法で使用されるビニルエステル単量体としては、例えばギ酸ビニル、酢酸ビニル、トリフルオロ酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、酪酸ビニル、イソ酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、カプリン酸ビニル、ラウリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル、安息香酸ビニル、パーサチック酸ビニル等が挙げられるが、経済的観点から酢酸ビニルが好ましく用いられる。

[0023] 本発明の製造方法で使用されるイオン性単量体は、イオン性基又はその誘導体を有する単量体である。前記イオン性基は、カルボン酸基、スルホン酸基又はアンモニウム基である。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を併用しても構わない。前記イオン性基として、カルボン酸基が好ましい。前記イオン性基を有する単量体は塩を形成していてもよいし、塩を形成してなくてもよい。

[0024] 前記イオン性単量体として用いられるイオン性基又はその誘導体を有する単量体としては、（メタ）アクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、フマル酸等のカルボン酸基を有する単量体又はその誘導体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、2-（メタ）アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルエタンスルホン酸、2-（メタ）アクリロイルプロパンスルホン酸等のスルホン酸基を有する単量体又はその誘導体；ビニロキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、ビニロキシブチルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、3-（メタクリルアミド）プロピルトリメチルアンモニウムクロライド、N-アクリルアミドエチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、メタアリルトリメチルアンモニウムクロライド等のアンモニウム基を有する単量体又はその誘導体が挙げられ、中でも、カルボン酸基を有する単量体又はその誘導体が好ましく、カルボン酸基を有する単量体又はそのエステルが

より好ましい。

- [0025] 前記カルボン酸基を有する単量体又はそのエステルとしては、(メタ)アクリル酸エステルが好ましい。前記(メタ)アクリル酸エステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸N-プロピル、(メタ)アクリル酸i-プロピル、(メタ)アクリル酸N-ブチル、(メタ)アクリル酸i-ブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸オクタデシル等が挙げられ、(メタ)アクリル酸メチルがより好ましい。前記(メタ)アクリル酸エステルは、メタクリル酸エステルでもアクリル酸エステルでもよいが、アクリル酸エステルがより好ましい。
- [0026] 前記スルホン酸基を有する単量体としては、(メタ)アクリルアミド系単量体が好ましく、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸が好ましく、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸がより好ましい。
- [0027] 前記アンモニウム基を有する単量体としては、(メタ)アクリルアミド系単量体が好ましく、3-(メタクリルアミド)プロピルトリメチルアンモニウムクロライドが好ましい。
- [0028] また、本発明のブロック共重合体(A)は、本発明の効果を損なわない範囲で、ビニルエステル単量体及び前記イオン性単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体(e)に由来する単量体単位を含んでいてもよい。エチレン性不飽和単量体(e)としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、イソブテン等のオレフィン；アクリルアミド、N-アルキル(炭素数1~18)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド等のアクリルアミド；メタクリルアミド、N-アルキル(炭素数1~18)メタクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド等のメタクリルアミド；N-ビニルピロリドン、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルアセトアミド等のN-ビニルアミド；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル；アルキ

ル（炭素数 1 ～ 18）ビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、アルコキシアルキルビニルエーテル等のビニルエーテル；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル；トリメトキシビニルシラン等のビニルシラン；酢酸アリル、塩化アリル、アリルアルコール、ジメチルアリルアルコール等のアリル化合物等が挙げられる。エチレン性不飽和単量体（e）を用いる場合、ビニルエステル重合体ブロック（b 1）の重合の際に共重合してもよく、イオン性重合体ブロック（c 1）の重合の際に共重合してもよく、ビニルエステル重合体ブロック（b 1）及びイオン性重合体ブロック（c 1）の重合とは別に重合してもよい。

[0029] ブロック共重合体（A）を構成するビニルアルコール系重合体ブロック（b）とイオン性重合体ブロック（c）中の、エチレン性不飽和単量体（e）の含有量は、各ブロック中の全単量体単位に対して、それぞれ 10 モル％以下が好ましく、3 モル％以下がより好ましく、1 モル％以下がさらに好ましく、実質的に含有されていないことが特に好ましい。また、ブロック共重合体（A）の全単量体単位に対して、エチレン性不飽和単量体（e）の含有量は、10 モル％以下が好ましく、3 モル％以下がより好ましく、1 モル％以下がさらに好ましく、実質的に含有されていないことが特に好ましい。

[0030] 本発明の製造方法で採用される制御ラジカル重合とは、生長ラジカル末端（活性種）が制御剤と結合した共有結合種（ドーマント種）との平衡状態におかれて反応が進行する重合反応のことである。本発明の製造方法で用いられる制御剤としては、有機コバルト錯体、有機ヨウ素化合物、チオカルボニル化合物、有機テルル化合物、酸化還元中心を有する有機化合物、安定ラジカルを有する有機化合物等が挙げられ、中でも有機コバルト錯体が好ましい。

[0031] 前記有機コバルト錯体は、例えば 2 価のコバルト原子と有機配位子を含むものが挙げられる。好適な有機コバルト錯体としては、例えばコバルト（II）アセチルアセトナート $[\text{Co}(\text{acac})_2]$ 、コバルト（II）ポルフィリ

ン錯体等が挙げられる。中でも、製造コストの観点からコバルト（II）アセチルアセトナートが好適である。

[0032] 重合方法としては、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法、乳化重合法等の公知の方法が挙げられる。その中でも、無溶媒で重合する塊状重合法あるいは種々の有機溶媒中で重合する溶液重合法が通常採用される。分子量分布の狭い重合体を得るためには、連鎖移動等の副反応を起こすおそれのある溶媒や分散媒を使用しない塊状重合法が好ましい。

[0033] 一方、反応液の粘度調整や、重合速度の制御等の面からは、溶液重合が好ましい場合もある。溶液重合時に溶媒として使用される有機溶媒としては、酢酸メチル、酢酸エチル等のエステル；ベンゼン、トルエン等の芳香族炭化水素；メタノール、エタノール等の低級アルコール；等が挙げられる。これらのうち、連鎖移動を防ぐためには、エステルや芳香族炭化水素が好ましく用いられる。溶媒を使用する場合、溶媒の使用量は、目的とするブロック共重合体（A）の数平均分子量に合わせ、反応溶液の粘度を考慮して決定すればよい。例えば、質量比（溶媒／単量体）は0.01～10の範囲から選択すればよい。質量比（溶媒／単量体）は好適には0.1以上であり、好適には5以下である。

[0034] 重合工程で使用されるラジカル開始剤としては、従来公知のアゾ系開始剤、過酸化物系開始剤、レドックス系開始剤等が適宜選ばれる。アゾ系開始剤としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）、2, 2'-アゾビス（4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル）等が挙げられ、過酸化物系開始剤としては、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート、ジエトキシエチルパーオキシジカーボネート等のパーカーボネート化合物；t-ブチルパーオキシネオデカネート、 α -キミルパーオキシネオデカネート、t-ブチルパーオキシネオデカネート等のパーエステル化合物；アセチルシクロヘキシルスルホニルパーオキシド、ジイソブチリルパーオキシド；2, 4, 4-トリメチルペンチル-2-パーオキ

シフェノキシアセテート等が挙げられる。さらには、上記開始剤に過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素等を組み合わせて開始剤とすることができる。また、レドックス系開始剤としては、上記の過酸化物と亜硫酸水素ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、酒石酸、L-アスコルビン酸、ロンガリット等の還元剤とを組み合わせたものが挙げられる。開始剤の使用量は、重合触媒により異なり一概には決められず、重合速度に応じて任意に選択される。

[0035] 本発明で用いられる制御ラジカル重合では、まず、ラジカル開始剤の分解により発生したラジカルが少数の単量体と結合して生じた短鎖の重合体の生長末端のラジカルと制御剤とが共有結合したドーマント種が生成する。反応開始後の一定期間は、短鎖の重合体が生成してはドーマント種に変換されるだけで、高重合度化は実質的に進行しない。この期間を誘導期という。制御剤が消費された後は、高重合度化が進行する生長期に入り、反応系内のほとんどの分子鎖の分子量が重合時間に比例して同じように増加する。これによって、分子量分布の狭いビニルエステル系ブロック共重合体を得ることができる。単量体の重合工程に要する時間は、誘導期と生長期を合わせて、通常3～50時間である。

[0036] 上記のように、本発明の制御ラジカル重合では、理論上は、添加する制御剤一分子から一つのポリマー鎖が生成する。したがって、反応液に添加される制御剤の量は、目的とする数平均分子量と重合率とを考慮して決定される。通常、単量体100モルに対して、0.001～1モルの制御剤を使用することが好ましい。

[0037] 発生するラジカルのモル数が制御剤のモル数よりも多くなければ、重合反応はドーマント種から制御剤が熱的に解離する機構のみによって進行するため、反応温度によっては重合速度が極めて小さくなってしまう。したがって、ラジカル開始剤が2個のラジカルを発生することを考慮すれば、用いられるラジカル開始剤のモル数は制御剤のモル数の1/2倍を超える量である必要がある。一般に開始剤から供給される活性ラジカル量は開始剤効率に依存

するので、実際はドーマントの形成に用いられずに失活する開始剤がある。したがって、用いられるラジカル開始剤のモル数は制御剤のモル数の1倍以上であることが好ましく、1.5倍以上であることがより好ましい。一方、発生するラジカルが制御剤のモル数よりも多くなりすぎると、制御されないラジカル重合の割合が増えるので分子量分布が広がってしまう。用いられるラジカル開始剤のモル数は制御剤のモル数の10倍以下であることが好ましく、6倍以下であることがより好ましい。

[0038] ドーマント種が生成されて、重合体の高重合度化を制御できる方法であれば、ラジカル開始剤、制御剤及び単量体の混合方法は、特に限定されない。例えば、ラジカル開始剤及び制御剤を混合した後に、得られた混合物と単量体を混合する方法、ラジカル開始剤、制御剤及び単量体を一度に混合する方法、制御剤と単量体を混合した後に、得られた混合物とラジカル開始剤を混合する方法などが挙げられる。また、ラジカル開始剤、制御剤、単量体は分割して混合してもよい。例えば、ラジカル開始剤及び制御剤と、単量体の一部を混合することにより、制御剤が短鎖のポリマー末端と共有結合したドーマント種を生成させた後に、当該ドーマント種と単量体の残部を混合して高重合度化させる方法等が挙げられる。なお、当該ドーマント種をマクロ開始剤として単離してから、単量体の残部と混合して高重合度化させてもよい。

[0039] 前記重合工程において、ビニルエステル重合体ブロック (b1) の合成とイオン性重合体ブロック (c1) の合成のどちらを最初に行っても構わない。ビニルエステル重合体ブロック (b1) の合成を最初に行う場合、ビニルエステル単量体、必要に応じてエチレン性不飽和単量体 (e)、ラジカル開始剤及び制御剤を上記の方法で混合することによりビニルエステル単量体の重合を開始する。ビニルエステル重合体ブロック (b1) の合成の際にはイオン性単量体を用いないことが好ましい。

[0040] そして、ビニルエステル重合体ブロック (b1) の数平均重合度が目的の値に達した後に、ビニルエステル単量体とイオン性単量体の重合を行うことによりイオン性重合体ブロック (c1) の合成を行う。このとき、残存して

いるビニルエステル単量体を除去してから、反応液にイオン性単量体を添加してイオン性単量体の重合を開始してもよいが、ゲル形状保持性がさらに向上する観点から、ビニルエステル単量体を除去することなく反応液にイオン性単量体を添加して、残存しているビニルエステル単量体とイオン性単量体との共重合を開始することが好ましい。イオン性単量体を添加する方法は特に限定されず、一括添加する方法や経時的にフィードする方法等が挙げられるが、イオン性単量体単位が均一に導入されることによりゲル形状保持性がさらに向上する観点から後者が好ましい。また、必要に応じて、追加のビニルエステル単量体や、エチレン性不飽和単量体（e）をイオン性単量体とともに添加してもよい。重合体の数平均重合度は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）法により確認することができ、具体的には、後述する実施例に記載された方法が採用される。

[0041] ビニルエステル重合体ブロック（b 1）の合成を最初に行う場合において、ビニルエステル重合体ブロック（b 1）と、ビニルエステル単量体単位とイオン性単量体単位を含む重合体ブロック（c 1）をそれぞれ1つずつ有する二元のビニルエステル系ブロック共重合体を得る場合には、イオン性単量体の消失時以前に反応を停止することが好ましい。一方、三元以上の多元ビニルエステル系ブロック共重合体を得る場合には、イオン性単量体が消滅した後でも重合を継続してビニルエステル重合体ブロック（b 1）を合成することが好ましい。この方法によれば、ブロック（b 1）－ブロック（c 1）－ブロック（b 1）という三元のビニルエステル系ブロック共重合体を得ることができる。本発明では、反応液中のビニルエステルに対するイオン性単量体単位のモル比（イオン性単量体／ビニルエステル）が0.00001以下の状態でビニルエステルを重合して得られた部分をビニルエステル重合体ブロック（b 1）とする。モル比（イオン性単量体／ビニルエステル）が0.00001に達する時点は実施例に記載された方法により決定される。ビニルエステル系ブロック共重合体の数平均重合度が目的の値に達したところで、反応を停止すればよい。また、四元以上の多元ビニルエステル系ブロック

共重合体を得る場合には、三元のビニルエステル系ブロック共重合体の反応液に再度イオン性単量体を添加して重合を継続すればよい。

- [0042] 前記重合工程において、イオン性重合体ブロック（c 1）の合成を最初に行う場合、イオン性単量体、ラジカル開始剤及び有機コバルト錯体を上述した方法で混合することにより重合を開始する。このとき、ゲル形状保持性がさらに向上する観点から、さらにビニルエステル単量体を添加することが好ましい。また、必要に応じてエチレン性不飽和単量体（e）をさらに添加しても構わない。こうして、ビニルエステル単量体単位とイオン性単量体単位を含む重合体ブロック（c 1）を合成した後、各ブロックを順次形成する。
- [0043] ビニルエステル重合体ブロック（b 1）及びイオン性重合体ブロック（c 1）を合成する際の重合温度は、例えば0℃～80℃が好ましい。重合温度が0℃未満の場合は重合速度が不十分となり、生産性が低下する傾向にある。この点からは重合温度は10℃以上がより好ましく、20℃以上がさらに好ましい。一方、重合温度が80℃を超えると得られるブロック共重合体（A）の分子量分布が広がる傾向にある。この点からは重合温度は65℃以下がより好ましく、50℃以下がさらに好ましい。
- [0044] 前記重合工程においてビニルエステル系ブロック共重合体の数平均重合度や重合率が目的の値になったところで、重合停止剤を添加することによって重合反応を停止する停止工程を行うことが好ましい。重合停止剤としては、1、1-ジフェニルエチレン；スチレン、 α -メチルスチレン及び4-tert-butylstyrene等のスチレン化合物；p-methoxyphenol、hydroquinone、cresol、tert-butylcatechol、p-nitrophenol等のヒドロキシ芳香族化合物；benzoquinone、naphthoquinone等のキノン化合物；maleic acid、sorbic acid等の共役カルボン酸；phenothiazine、ジステアリルチオジプロピオネート、ジラウリルチオジプロピオネート等のチオエーテル；p-phenylenediamine、N-nitrosodiphenylamine等の芳香族アミン；2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl、4-hydroxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl等のニトロキ

シド；酢酸銅、ジチオカルバミン酸銅、酢酸マンガン等の遷移金属塩等が例示される。中でも1、1-ジフェニルエチレン、ソルビン酸及びベンゾキノンが好ましく、1、1-ジフェニルエチレンがより好ましい。

[0045] 添加される重合停止剤のモル数は、添加された制御剤1モルに対して、1～100モルであることが好ましい。前記重合停止剤のモル数が少なすぎると、ポリマー末端のラジカルを十分に捕捉できず、得られるブロック共重合体（A）の色調が悪化するおそれがある。一方、前記重合停止剤のモル数が多すぎると生産コストが上昇するおそれがある。

[0046] 停止工程における反応液の温度は、重合停止剤がビニルエステル系ブロック共重合体の末端のラジカルと反応できる温度であればよく、0～80℃であることが好ましい。停止工程に要する時間は、通常、10分～5時間である。

[0047] 前記制御剤としてコバルト錯体を用いる場合、けん化工程の前に、得られたビニルエステル系ブロック共重合体溶液を、水溶性配位子を含む水溶液に接触させて、前記ビニルエステル系ブロック共重合体溶液からコバルト錯体を抽出除去する抽出工程を行うことが好ましい。このように、ビニルエステル系ブロック共重合体溶液中に含まれるコバルト錯体を予め除去してからけん化工程を行うことによって、色相がよいブロック共重合体（A）を得ることができる。具体的には、相互に溶解しない前記水溶液と前記ビニルエステル系ブロック共重合体溶液とを、両者の界面の面積が大きくなるように激しく攪拌してから静置し、油層と水層に分離した後で水層を除く操作を行えばよい。この操作は複数回繰り返してもよい。

[0048] 抽出工程に用いられる水溶性配位子は、25℃におけるpKaが0～12の酸であることが好ましい。pKaが0未満の強酸を用いた場合、コバルト錯体を効率的に抽出することが困難であり、pKaは2以上であることが好ましい。またpKaが12を超える弱酸を用いた場合にもコバルト錯体を効率的に抽出することが困難であり、pKaは7以下であることが好ましい。前記酸が多価の酸である場合には、第一解離定数（pKa1）が上記範囲で

あることが必要である。水溶性配位子は、 pK_a が0～12の酸がカルボン酸またはリン酸（ pK_a は2.1）であることが好ましく、カルボン酸であることがより好ましい。中でも酢酸（ pK_a は4.76）であることが特に好ましい。

[0049] 水溶性配位子を含む水溶液のpHは、0～5であることが好ましい。pHはより好適には1以上であり、さらに好適には1.5以上である。pHはより好適には4以下であり、さらに好適には3以下である。

[0050] けん化工程では、前記重合工程で得られたビニルエステル系ブロック共重合体中のビニルエステル重合体ブロック（b1）やイオン性重合体ブロック（c1）に含まれるビニルエステル単量体単位をけん化することにより、ビニルアルコール単量体単位を形成する。けん化工程により、ビニルエステル重合体ブロック（b1）は、ビニルアルコール系重合体ブロック（b）に変換される。

[0051] けん化工程では、前述の方法で製造されたビニルエステル系ブロック共重合体をアルコールに溶解した状態でけん化することにより、ビニルエステル系ブロック共重合体中のビニルエステル単量体単位がビニルアルコール単量体単位に変換される。また、イオン性単量体としてアクリル酸エステルを用いて得られるビニルエステル系ブロック共重合体をけん化する場合、当該共重合体中のアクリル酸エステル単量体単位がアクリル酸単量体単位に変換されることや、変換されたアクリル酸単量体単位が塩を形成することがある。さらに、アクリル酸エステル単量体単位またはアクリル酸単量体単位が隣接するビニルアルコール単量体単位とラクトン環を形成することもある。

[0052] けん化反応に使用されるアルコールとしては、メタノール、エタノール等の低級アルコールが挙げられ、メタノールが特に好適に使用される。また、前記アルコールは、含水アルコールであってもよいし、脱水アルコールであってもよい。けん化反応に使用されるアルコールは、アセトン、酢酸メチルや酢酸エチル等のエステル、トルエン等の溶剤を含有していてもよい。けん化反応に用いられる触媒としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウ

ム等のアルカリ金属の水酸化物；ナトリウムメチラート等のアルカリ触媒；無機酸等の酸触媒；が挙げられる。けん化反応の温度については、例えば20～70℃の範囲が適当である。けん化反応の進行に伴って、ゲル状生成物が析出してくる場合には、その時点で生成物を粉碎し、洗浄後、乾燥する。

[0053] 本発明の製造方法は、けん化工程後のブロック共重合体中のイオン性単量体単位に塩を形成させる塩形成工程を任意工程として有する。イオン性単量体単位に塩を形成させる方法は特に限定されず、イオン性単量体単位の種類に応じて、適宜公知の方法を採用すればよい。けん化工程及び塩形成工程により、イオン性重合体ブロック（c1）は、塩を形成しているイオン性基を有する単量体単位及びビニルアルコール系単量体単位を含有するイオン性重合体ブロック（c）に変換される。なお、けん化工程後のイオン性重合体ブロック（c1）が、塩を形成しているイオン性基を有する単量体単位を含有している場合は、ブロック（c1）がブロック（c）に相当するため、塩形成工程を経ることなく、本発明のブロック共重合体（A）を得ることができる。

[0054] 前記イオン性単量体としてアクリル酸エステルを用いた場合には、けん化工程後のブロック共重合体に対して、前記塩形成工程を行うことが好ましい。これにより、アクリル酸エステル単位、アクリル酸単位及びラクトン環が、塩を形成しているアクリル酸単量体単位に変換される。具体的な方法としては、けん化工程後のブロック共重合体と、金属水酸化物の水溶液及びアルコールとを混合する方法等が挙げられる。前記金属水酸化物としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム等が挙げられる。前記アルコールとしては、メタノール、エタノール等が挙げられる。塩形成工程は、例えば20～100℃の範囲で行うことが適当である。

[0055] イオン性重合体ブロック（c）中のイオン性基を有する単量体単位は、上述したイオン性単量体によって形成される。前記イオン性基は、カルボン酸基、スルホン酸基又はアンモニウム基であり、中でも、カルボン酸基が好ましい。前記イオン性基を有する単量体単位は上述の通りであるが、中でもカ

ルボン酸基を有する単量体単位が好ましく、アクリル酸単量体単位がより好ましい。

[0056] イオン性重合体ブロック（c）中のイオン性基を有する単量体単位は塩を形成している。当該単量体単位のカウンターイオンは特に限定されないが、周期表第1、2、12、13又は17族元素のイオンであることが好ましく、中でも、ナトリウムイオン、カリウムイオン、マグネシウムイオン、カルシウムイオン、亜鉛イオン、アルミニウムイオン等のカチオン、塩化物イオン等のアニオンが好ましい。前記カチオンとしては、ナトリウムイオン及びカルシウムイオンがより好ましく、ナトリウムイオンがさらに好ましい。

[0057] こうして得られる本発明のブロック共重合体（A）は、ビニルアルコール系重合体ブロック（b）と、塩を形成しているイオン性基を有する単量体単位及びビニルアルコール系単量体単位を含有するイオン性重合体ブロック（c）とを含む。ブロック共重合体（A）は、1つのブロック（b）と、1つのブロック（c）からなる二元ブロック共重合体であってもよいし、1つのブロック（b）と、2つのブロック（c）、又は2つのブロック（b）と、1つのブロック（c）からなる三元ブロック共重合体であってもよいし、合計で4つ以上のブロック（b）及びブロック（c）からなる多元ブロック共重合体であってもよい。中でも、ブロック共重合体（A）が二元ブロック共重合体又は三元ブロック共重合体であることが好ましい。ブロック（b）と、ブロック（c）の結合形式は、直鎖状であることが好ましい。ブロック共重合体（A）は、ブロック（b）とブロック（c）以外のブロックを含んでもよいが、その含有量は10モル%以下であることが好ましく、1モル%以下であることがより好ましい。

[0058] 本発明のブロック共重合体（A）のけん化度は80～99.99モル%であることが好ましい。本発明において、けん化度とは、ブロック共重合体（A）中のビニルエステル単量体単位及びビニルアルコール単量体単位の合計モル数に対する、ビニルアルコール単量体単位のモル数が占める割合（モル%）をいう。けん化度が80モル%未満の場合、ブロック共重合体の結晶性

が低すぎてゲル形状保持性が低下し所望の吸収性能が得られないおそれがある。けん化度は、好適には85モル%以上であり、より好適には90モル%以上であり、さらに好適には95モル%以上である。一方、けん化度が99.99モル%を超えると、ブロック共重合体(A)の製造が困難となりやすくなる傾向がある。けん化度は、好適には99.95モル%以下である。けん化度はビニルアルコール系ブロック共重合体(A)の $^1\text{H-NMR}$ 測定により求めることができ、具体的には実施例に記載された方法が採用される。

[0059] 本発明のブロック共重合体(A)中の、全単量体単位に対する、イオン性基又はその誘導体を有するイオン性単量体由来の単位の含有量(Z_A)は2～90モル%であることが好ましい。イオン性単量体として、アクリル酸エステルを用いた場合、前記イオン性単量体由来の単位には、塩を形成しているアクリル酸単量体単位、塩を形成していないアクリル酸単量体単位、アクリル酸エステル単量体単位及びラクトン環が含まれ、含有量(Z_A)はこれらの単位の合計量である。

[0060] 含有量(Z_A)が2モル%以上であることにより、ブロック共重合体(A)の吸収性がさらに高くなる。含有量(Z_A)は3モル%以上がより好ましく、4モル%以上がさらに好ましく、5モル%以上が特に好ましい。一方、含有量(Z_A)が90モル%以下であることにより、ブロック共重合体(A)のゲル形状保持性がさらに向上する。含有量(Z_A)は60モル%以下がより好ましく、40モル%以下がさらに好ましく、20モル%以下が特に好ましい。

[0061] 本発明のブロック共重合体(A)中の、全単量体単位に対する、前記塩を形成しているイオン性基を有する単量体単位の含有量(J_A)が2～90モル%であることが好ましい。含有量(J_A)が2モル%以上であることにより、ブロック共重合体(A)の吸収性がさらに高くなる。含有量(J_A)は3モル%以上がより好ましく、4モル%以上がさらに好ましく、5モル%以上が特に好ましい。一方、含有量(J_A)が90モル%以下であることにより、ブロック共重合体(A)のゲル形状保持性がさらに向上する。含有量(J_A)は60モル%以下がより好ましく、40モル%以下がさらに好ましく、20モル

%以下が特に好ましい。

- [0062] ビニルアルコール系重合体ブロック (b) 中の、全単量体単位に対する、ビニルアルコール系単量体単位の含有量は、好適には 80 モル%以上であり、より好適には 90 モル%以上であり、さらに好適には 95 モル%以上であり、特に好適には 99 モル%以上である。本発明において、ビニルアルコール系単量体単位とは、ビニルエステル単量体単位及びビニルアルコール単量体単位を意味し、ビニルアルコール系単量体単位の含有量とは、ビニルエステル単量体単位及びビニルアルコール単量体単位の合計含有量を意味する。
- [0063] 前記ビニルアルコール系重合体ブロック (b) 中の、全単量体単位に対する、ビニルアルコール単量体単位の含有量は、好適には 80 モル%以上であり、より好適には 90 モル%以上であり、さらに好適には 95 モル%以上であり、特に好適には 99 モル%以上である。
- [0064] ビニルアルコール系重合体ブロック (b) 中の、全単量体単位に対する、前記イオン性単量体由来の単位の含有量は、通常 0.1 モル%未満である。
- [0065] イオン性重合体ブロック (c) 中の、全単量体単位に対する、前記イオン性単量体由来の単位の含有量 (R_c) が 5～95 モル%であることが好ましい。含有量 (R_c) が 5 モル%以上であることにより、ブロック共重合体 (A) の吸収性がさらに高くなる。含有量 (R_c) は 6 モル%以上がより好ましく、8 モル%以上がさらに好ましく、10 モル%以上が特に好ましい。一方、ブロック共重合体 (A) のゲル形状保持性がさらに向上する点からは、含有量 (R_c) は 80 モル%以下がより好ましく、40 モル%以下がさらに好ましく、25 モル%以下が特に好ましい。
- [0066] イオン性重合体ブロック (c) 中の、全単量体単位に対する、前記塩を形成しているイオン性基を有する単量体単位の含有量 (K_c) が 5～95 モル%であることが好ましい。含有量 (K_c) が 5 モル%以上であることにより、ブロック共重合体 (A) の吸収性がさらに高くなる。含有量 (K_c) は 6 モル%以上がより好ましく、8 モル%以上がさらに好ましく、10 モル%以上が特に好ましい。一方、ブロック共重合体 (A) のゲル形状保持性がさらに向上

する点からは、含有量 (K_c) は 80 モル%以下がより好ましく、40 モル%以下がさらに好ましく、25 モル%以下が特に好ましい。

[0067] イオン性重合体ブロック (c) はビニルアルコール系単量体単位を含有する。これにより、ブロック共重合体 (A) のゲル形状保持性及び吸収性が向上する。イオン性重合体ブロック (c) 中の、全単量体単位に対する、ビニルアルコール系単量体単位の含有量 (ビニルアルコール単位及びビニルエステル単位の合計含有量) は 5 ~ 95 モル%である。当該含有量が 5 モル未満の場合、ブロック共重合体 (A) のゲル形状保持性や吸収性の向上効果が得られない。前記含有量は 20 モル%以上が好ましく、60 モル%以上がより好ましく、75 モル%以上がさらに好ましい。一方、前記ビニルアルコール系単量体単位の含有量が 95 モル%を超える場合、ブロック共重合体 (A) の吸収性が低下する。前記含有量は、94 モル%以下が好ましく、92 モル%以下がより好ましく、90 モル%以下がさらに好ましい。

[0068] 本発明のブロック共重合体 (A) の数平均分子量 (M_{nA}) は 20,000 ~ 440,000 である。制御重合を用いることによって、分子量分布が狭く、数平均分子量 (M_{nA}) の高いブロック共重合体 (A) を得ることができ、 M_{nA} が 20,000 以上であることにより、ブロック共重合体 (A) の吸収性が向上する。 M_{nA} は好適には 30,000 以上であり、より好適には 40,000 以上であり、さらに好適には 50,000 以上であり、特に好適には 60,000 以上である。一方、 M_{nA} が 440,000 以下であることにより、ゲル形状保持性が向上する。 M_{nA} は 300,000 以下であることが好ましく、250,000 以下であることがより好ましく、200,000 以下であることがさらに好ましい。数平均分子量 (M_{nA}) 及び分子量分布 (M_{wA}/M_{nA}) は GPC 法により、標準物質にポリメチルメタクリレートを用い、テトラヒドロフラン (THF) 系カラムでブロック共重合体 (A) を測定した値である。測定方法は実施例に記載した通りである。

[0069] ビニルアルコール系重合体ブロック (b) の数平均分子量 (M_{nb}) は 15,000 ~ 220,000 である。ブロック共重合体 (A) 中にビニルアル

コール系重合体ブロック (b) が複数含まれる場合は、各ビニルアルコール系重合体ブロック (b) の数平均分子量の合計を数平均分子量 (Mn_b) とする。 Mn_b が 15,000 以上であることにより、吸収性を維持しつつ、ゲル形状保持性が向上する。 Mn_b は 20,000 以上が好ましく、30,000 以上がより好ましく、35,000 以上がさらに好ましく、40,000 以上が特に好ましい。一方、 Mn_b が 220,000 を超えると吸収性が低下する。 Mn_b は 180,000 以下が好ましく、150,000 以下がより好ましく、120,000 以下がさらに好ましい。 Mn_b は、重合中の反応液からサンプリングした重合体の GPC 測定、必要に応じて ^1H-NMR 測定を行った後、得られた重合体の数平均分子量及び各単量体単位の含有量から算出され、具体的には後述する実施例に記載された方法が採用される。

[0070] ブロック共重合体 (A) の数平均分子量 (Mn_A) に対するビニルアルコール系重合体ブロック (b) の数平均分子量 (Mn_b) の比 (Mn_b/Mn_A) は 0.1~0.9 である。比 (Mn_b/Mn_A) が 0.1 以上であることにより、ブロック共重合体 (A) のゲル形状保持性及び水溶性が向上する。比 (Mn_b/Mn_A) は 0.2 以上が好ましく、0.3 以上がより好ましい。一方、比 (Mn_b/Mn_A) が 0.9 以下であることにより、ブロック共重合体 (A) の吸収性が向上する。比 (Mn_b/Mn_A) は 0.8 以下が好ましく、0.7 以下がより好ましい。

[0071] 本発明のブロック共重合体 (A) の分子量分布 (Mw_A/Mn_A) は、1.05~1.95 であることが好ましい。制御ラジカル重合によって重合することで分子量分布の狭いブロック共重合体 (A) を得ることができる。分子量分布 (Mw_A/Mn_A) は好適には 1.80 以下であり、より好適には 1.65 以下であり、さらに好適には 1.55 以下である。分子量分布 (Mw_A/Mn_A) が上記範囲であると、ブロック (b) とブロック (c) が緻密な相分離構造を形成し吸収性と形状保持性が向上する。

[0072] 前記重合工程において、ビニルエステル単量体を含む単量体の重合と、イオン性単量体とビニルエステル単量体を含む単量体の重合とを行って、ビニ

ルエステル重合体ブロック (b 1) と、イオン性重合体ブロック (c 1) を含むビニルエステル系ブロック共重合体を得ることができる。ビニルエステル系ブロック共重合体に対して、前記けん化工程及び任意の塩形成工程を行うことにより、好ましい態様では、ビニルアルコール系重合体ブロック (b) と、塩を形成しているイオン性基を有する単量体単位及びビニルアルコール系単量体単位を含有するイオン性重合体ブロック (c) を含むブロック共重合体 (A) が得られる。

- [0073] イオン性単量体として、(メタ) アクリル酸又は(メタ) アクリル酸エステルを用いた場合、当該ブロック共重合体 (A) を酸性水溶液中で加熱処理してから乾燥させた重合体における、アクリル酸単量体単位及びラクトン環の合計に対する、ラクトン環のモル比 (V_A) [ラクトン環/アクリル酸単量体単位及びラクトン環の合計] が 0.75 以上であることが好ましい。
- [0074] 前記ブロック共重合体 (A) を酸性水溶液中で加熱処理することにより、ビニルアルコール単量体単位に隣接していて、当該ビニルアルコール単量体単位とラクトン環を形成可能なアクリル酸単量体単位はラクトン環に変換される。一方、アクリル酸単量体単位が連続している場合、前記処理を行ってもラクトン環は形成されずにアクリル酸単量体単位として残存する。したがって、ビニルアルコール単量体単位と、アクリル酸単量体単位とが交互に配列している部分の割合が多い場合、すなわち、アクリル酸エステル単量体単位及びアクリル酸単量体単位が連続している部分の割合が少ない場合は、モル比 (V_A) [ラクトン環/アクリル酸単量体単位及びラクトン環の合計] は高くなる。すなわち、モル比 (V_A) [ラクトン環/アクリル酸単量体単位及びラクトン環の合計] は、ビニルアルコール系単量体単位及び塩を形成しているアクリル酸単量体単位を含むイオン性重合体ブロック (c) のランダム性の指標となる。モル比 (V_A) [ラクトン環/アクリル酸単量体単位及びラクトン環の合計] が 0.75 以上であることにより、ブロック共重合体 (A) のゲル形状保持性がさらに向上する。モル比 (V_A) [ラクトン環/アクリル酸単量体単位及びラクトン環の合計] は 0.80 以上がより好ましく、0

． 85以上がさらに好ましく、0.90以上が特に好ましい。ブロック共重合体（A）の加熱処理及び乾燥の条件は実施例に記載された条件が採用される。

[0075] ブロック共重合体（A）をけん化度99モル％以上に再けん化した重合体の結晶融解温度（ Q_A ）〔℃〕が210℃以上であることが好ましい。このように、ブロック共重合体（A）が比較的高い結晶融解温度（ Q_A ）を有することにより、ゲル形状保持性がさらに向上する。 Q_A は215℃以上がより好ましく、220℃以上がさらに好ましい。 Q_A は実施例に記載の方法で測定できる。

[0076] 20℃における、ブロック共重合体（A）0.1g当たりの脱イオン水の吸収量が20g以上であることが好ましい。上限は特にないが、通常100g未満である。20℃における、ブロック共重合体（A）1g当たりの0.9質量％塩化ナトリウム水溶液の吸収量が20g以上であることも好ましい。上限は特にないが、通常100g未満である。脱イオン水や塩化ナトリウム水溶液の吸収量は、実施例に記載された方法により測定される。このように脱イオン水や食塩水の吸収性が高いブロック共重合体（A）は、様々な用途に好適に用いられる。

[0077] ブロック共重合体（A）1gを、95℃の1000mlの水に溶解させた際の可溶解分量が95質量％以上であることが好ましく、20℃の1000mlの水に溶解させた際の可溶解分量が95質量％以上であることがより好ましい。このように水への溶解性も高いブロック共重合体（A）は環境面で優れる。また、ブロック共重合体（A）に水や塩水等を吸収させた後に下水に排出することが可能であるため、廃棄物を低減させることができる。さらに、このようなブロック共重合体（A）の性能を利用して新たな用途を開発することも可能であると考えられる。可溶解分量は、実施例に記載された方法により算出される。

[0078] ブロック共重合体（A）は、生分解率が高いことが好ましい。生分解率が高いことで、環境面に優れる。また、上述した水に溶解させた際の可溶解分

量と生分解率の双方が高いことで、ブロック共重合体（A）の廃棄物を一層低減させることができる。生分解率は好ましくは20%以上、より好ましくは40%以上である。生分解率は実施例に記載の方法で求めることができる。

[0079] 本発明のブロック共重合体（A）の吸収性と水溶性は、ブロック共重合体（A）の設計により適宜変更が可能である。例えば、0.1g当たりの脱イオン水の吸収量を X_{DIW} [g]とし、ブロック共重合体（A）1gを95℃の1000mlの水に溶解させた際の可溶解分量を Y_{95} [質量%]とし、ブロック共重合体（A）1gを20℃の1000mlの水に溶解させた際の可溶解分量を Y_{20} [質量%]とした際には、 X_{DIW} が20以上、 Y_{95} が95以上、 Y_{20} が95以上の共重合体； X_{DIW} が20以上、 Y_{95} が95以上、 Y_{20} が0以上95以下の共重合体； X_{DIW} が40以上、 Y_{95} が95以上、 Y_{20} が95以上の共重合体； X_{DIW} が40以上、 Y_{95} が95以上、 Y_{20} が0以上95以下の共重合体；のようなブロック共重合体（A）を作製することができる。また、用途に応じて上述した95℃と20℃以外の温度範囲での水への可溶解分量を調整してもよい。

[0080] ブロック共重合体（A）を含む吸収材が本発明の好適な実施態様である。当該吸収材の形態は特に限定されないが、例えば、粒子、シート、テープ、ゲル、膏体、フィルム、繊維等が挙げられ、中でも粒子が好ましい。前記吸収材中のブロック共重合体（A）の含有量は特に限定されないが、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましく、10質量%以上がさらに好ましい。

[0081] 前記吸収材中のブロック共重合体（A）以外の成分としては、ブロック共重合体（A）の脱落を防止し且つ液の透過を妨げない素材のものが適宜用いられ、例えば、ティッシュペーパー等の紙やパルプ、各種不織布（スパンボンド不織布、メルトブローン不織布、サーマルボンド不織布、ニードルパンチ不織布、スパンレース不織布、エアレイド不織布等）、などが挙げられる。これらは必要に応じて水溶化処理や水解性処理、親水化処理、開孔処理を

施しても良い。これらの構成成分としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリウレタン、ポリ乳酸、デンプン、セルロース、ポリオキシアルキレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート等の高分子を単独または複合して用いても良い。

[0082] 当該吸収材を有する吸収性物品がより好適な実施態様である。当該吸収性物品は衛生用、日用品用、建築・土木用、工業用、農業用、医療用又は食品用等の用途において好適に用いられる。具体的には、当該吸収性物品は、紙おむつ、尿パッド、生理用ナプキン、母乳パッド、失禁パッド、汗取りバンド、水溶性衛生材料等の衛生用吸収性物品；ゲル芳香剤、使い捨てカイロ材、猫砂、ペットシート、消臭剤、携帯トイレ等の日用品用；ドリップ吸収剤、シーリング工法材、コンクリート養生用材、逸泥防止材、逸水防止材、シーリング材、砂漠緑化資材等の建築・土木用吸収性物品；コンテナ用結露防止剤シート、消火器、通信ケーブル用止水材、アルカリ電池材、水膨潤性塗料、水濡れ塗料、人工雪配合剤、油中水分の除去剤等のその他工業用吸収性物品；土壌保水剤、育苗シート、種子コーティング、肥料の徐放剤、農薬・肥料の崩壊助剤等の農業用吸収性物品；保湿剤、創傷保護用ドレッシング材、廃血液固化剤、医療用アンダーパッド、発布剤、体液吸収剤等の医療用吸収性物品；保冷剤、鮮度保持剤等の食品用吸収性物品等として好適に用いられる。水溶性及び水解性成分で構成された吸収材を有する吸収性物品は、例えば体液を吸収後に吸収性物品自体または吸収性物品から脱着された吸収材部分を水中に廃棄することが容易である。したがって、当該吸収性物品は粉碎等の前処理をすることなく水に流せる衛生材として好適に用いることができる。生分解性に優れるブロック共重合体を用いることで活性汚泥による分解が可能となり、下水への廃棄が可能となる。また、洗剤や農薬、肥料などの成分を吸液保持させた吸収材について、水量をトリガーとしたリリースコントロールが可能となる。

実施例

[0083] 以下、実施例を用いて本発明を更に具体的に説明する。

[0084] [実施例で使用した材料]

- ・コバルト (II) アセチルアセトナート ($\text{Co}(\text{acac})_2$)
- ・コバルト (II) テトラメシチルポルフィリン ($\text{Co}(\text{TMP})$)
- ・[2, 2'-アゾビス(4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル)] (V-70)
- ・アゾビスイソブチロニトリル (AIBN)
- ・酢酸ビニル (VAc)
- ・アクリル酸メチル (MA)
- ・2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸 (AMPS)
- ・3-(メタクリルアミド)プロピルトリメチルアンモニウムクロライド (MAPTAC)
- ・1, 1-ジフェニルエチレン (1, 1-DPEt)

[0085] [数平均分子量 (M_{nA})、数平均分子量 (M_{nB}) 及び分子量分布 (M_w/M_{nA})]

株式会社島津製作所製ゲル浸透クロマトグラフィー装置を用い、重合体の数平均分子量 (M_n) 及び分子量分布 (M_w/M_n) を測定した。測定条件は以下の通りである。

カラム：昭和電工株式会社製テトラヒドロフラン系カラム「KF-806M」2本直列接続

標準試料：ポリメチルメタクリレート

溶媒及び移動相：テトラヒドロフラン (THF)

流量：1.0 mL/min

温度：40℃

試料溶液濃度：0.2質量% (開口径0.45 μm フィルターでろ過)

注入量：100 μL

検出器：RI

[0086] [ビニルエステル系ブロック共重合体におけるイオン性単量体単位の含有量 (U)]

ビニルエステル系ブロック共重合体におけるアクリル酸エステル単量体単位（イオン性単量体単位）の含有量（U）（モル％）は以下の方法で求めた。ビニルエステル系ブロック共重合体の¹H-NMR測定を行なった。酢酸ビニル単量体単位のメチンプロトン（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OCOCH}_3)-$ ）に由来するピークの積分値（4.8 ppm）をT、アクリル酸メチル単量体単位の側鎖プロトン（ $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOCH}_3)-$ ）に由来するピークの積分値（3.6 ppm）をSとして、下記式によりビニルエステル系ブロック共重合体におけるアクリル酸エステル単量体単位の含有量（U）（モル％）を算出した。

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

[0087] イオン性単量体としてMAPTACを用いた場合は、N-メチルプロトン（ $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ ）に由来するピークの積分値（3.1～3.3 ppmの範囲に検出されるピーク）をS'として、下記式によりビニルエステル系ブロック共重合体におけるMAPTAC単量体単位の含有量（U）（モル％）を算出した。

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

[0088] アクリル酸エステル単量体の代わりにAMPSを用いた場合には、側鎖メチレンプロトン（ $-\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ ）に由来するピークの積分値（2.9～3.2 ppmの範囲に検出されるピーク）をS''として、下記式によりビニルエステル系ブロック共重合体におけるAMPS単量体単位の含有量（U）（モル％）を算出した。

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

[0089] [ブロック共重合体（A）の数平均重合度 DP_A 及び重合体ブロック（b）の数平均重合度 DP_b]

共重合体（A）中の重合体ブロック（b）の数平均重合度 DP_b を以下のと

おり求めた。

[0090] 重合体ブロック (b) は、ビニルエステル系ブロック共重合体中のビニルエステル重合体ブロック (b 1) がケン化されることにより形成される。重合体の数平均重合度 DP_b はケン化前後で実質的に変化しないため、ケン化前の重合体のGPC測定の結果から求めた数平均重合度を重合体ブロック (b) の数平均重合度 DP_b とした。同様に、重合停止後、ケン化前の重合体のGPC測定の結果から求めた数平均重合度を共重合体 (A) の数平均重合度 DP_A とした。

[0091] ここでビニルエステル重合体ブロック (b 1) とは、アクリル酸エステル等のイオン性単量体の非共存下でビニルエステルを重合して得られたブロック (b 1)、および、重合初期または重合中にイオン性単量体共存下でビニルエステルを重合して、ビニルエステル単量体単位及びイオン性単量体単位を含む共重合体ブロック (c 1) を得た後に、イオン性単量体がビニルエステルよりも先に消費されて、反応液中のビニルエステルに対するイオン性単量体のモル比 (イオン性単量体/ビニルエステル) が 0.00001 以下の状態でビニルエステル系単量体を重合して得られたブロック (b 1) を指す。

[0092] 「ビニルエステル重合体ブロック (b 1)」と「ビニルエステル系単量体単位及びイオン性単量体単位を含む共重合体ブロック (c 1)」の境界は以下のとおり決定した。重合中に適宜サンプリングを実施し、各サンプリング時点における重合体の数平均重合度 (DP) 及びイオン性単量体単位の含有量 (U) (モル%) をGPC及び 1H -NMRで測定し、モル比 (イオン性単量体/ビニルエステル) が 0.00001 に達する時点を共重合理論式であるMayo-Lewis式と反応性比の値 ($r_{VAc}=0.01$ 、 $r_{MA}=3.0$) を用いたシミュレーションにより求めた。このとき、モル比 (イオン性単量体/ビニルエステル) が 0.0001 以下の状態で形成されるビニルエステル重合体ブロック (b 1) に含まれるイオン性単量体単位の含有量は 0.1 モル%未満である。

[0093] サンプルングした重合体の数平均重合度 (DP) は、GPC 及び $^1\text{H-NMR}$ により得られた当該重合体の数平均分子量 M_n 、アクリル酸系単量体単位の含有量 (U) (モル%)、並びにアクリル酸エステル単量体単位及びビニルエステル単量体単位の分子量 (MA : 86、VAc : 86) を用いて、以下の式により求めた。

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

[0094] 共重合体 (A) の数平均重合度 DP_A は、重合停止後のビニルエステル系ブロック共重合体の GPC 及び $^1\text{H-NMR}$ により得られた値を用いて上記式により求めた。重合当初にビニルエステル系重合体ブロックを得る場合、イオン性単量体を添加する直前にサンプルングした重合体を測定して、重合体ブロック (b) の数平均重合度 DP_b を求めた。アクリル酸エステルとビニルエステルとの共重合を行なった後にビニルエステル系重合体ブロックを得る場合、ブロックの境界とした時点にサンプルングした重合体と、重合停止後のビニルエステル系ブロック共重合体を測定して得られた数平均重合度の差から重合体ブロック (b) の数平均重合度 DP_b を求めた。

[0095] [ブロック共重合体 (A) におけるイオン性単量体由来の単位の含有量 (Z_A) (モル%)]

イオン性単量体としてアクリル酸エステルを用いた場合、得られた共重合体 (A) を pH 2 の塩酸水溶液中で 100℃で1時間攪拌した後に 120℃で乾固することで、当該共重合体中のアクリル酸系単量体単位 (アクリル酸単位、アクリル酸エステル単位、アクリル酸塩単位) 全てをアクリル酸単量体単位またはラクトン環構造 (ラクトン環は、アクリル酸単量体単位又はアクリル酸エステル単量体単位と、それらに隣接するビニルアルコール単量体単位とが反応することにより形成される) に変換した。当該共重合体をメタノールで洗浄して塩を除去した後、90℃にて2日間減圧乾燥した。このようにして、酸性水溶液中で加熱処理してから乾燥させた重合体を得た。日本

電子株式会社製核磁気共鳴装置「LAMBDA 500」を用い、40℃及び95℃で当該共重合体（酸性水溶液中で加熱処理してから乾燥させた重合体）の¹H-NMR測定を行なった。溶媒としてDMSO-d₆を使用した。共重合体（A）の全単量体単位に対するアクリル酸系単量体単位の含有量（Z_A）（モル％）は以下のように算出した。

[0096] 下記式により共重合体（A）の全単量体単位に対するアクリル酸系単量体単位の含有量（Z_A）（モル％）を算出した。

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

式中の各記号の意味は以下の通りである。

Y：アクリル酸の側鎖プロトン（-CH₂CH(COOH)-）に由来するピークの積分値（11.0～13.0 ppmの範囲に検出されるブロードピーク）

X：ラクトン環中のアクリル酸の主鎖のメチンプロトン（-CH₂CH(R₁)CH₂CH(R₂)-）に由来するピーク（ここでR₁-R₂は互いに結合を形成しており、-R₁-R₂-は、-CO-O-構造を意味する）の全積分値（2.6 ppm～3.0 ppmのダブルピーク）

W：ビニルアルコールのメチンプロトン（-CH₂CH(OH)-）に由来するピークの全積分値（3.6 ppm～4.0 ppmのピーク）

P：酢酸ビニルの側鎖プロトン（-CH₂CH(OCOCH₃)-）に由来するピークの積分値（1.9 ppm～2.0 ppm）

[0097] アクリル酸エステル単量体の代わりにMAPTACを用いた場合は、N-メチルプロトン（-N(CH₃)₃）に由来するピークの積分値（3.1～3.3 ppmの範囲に検出されるピーク）をF₂とし、上記PとWを用いた下記式により、共重合体（A）におけるMAPTAC単量体単位の含有量（Z_A）（モル％）を算出した。アクリル酸エステル単量体の代わりにAMP Sを用いた場合には、側鎖メチレンプロトン（-CH₂SO₃H）に由来するピーク

クの積分値（2.9～3.2 ppmの範囲に検出されるピーク）をF₃とし、上記PとWを用いて下記式により、共重合体（A）におけるAMP S単量体単位の含有量（Z_A）（モル%）を算出した。

$$(Z_A) \text{ (モル\%)} = (F_2 / 9) / ((F_2 / 9) + W + (P / 3)) \times 100$$

$$(Z_A) \text{ (モル\%)} = (F_3 / 2) / ((F_3 / 2) + W + (P / 3)) \times 100$$

[0098] [ラクトン環のモル比（V_A） [ラクトン環／アクリル酸単量体単位及びラクトン環の合計]]

上記XとYを用いて下記式により、重合体（酸性水溶液中で加熱処理してから乾燥させた重合体）における、アクリル酸単量体単位及びラクトン環の合計に対する、ラクトン環のモル比（V_A） [ラクトン環／アクリル酸単量体単位及びラクトン環の合計] を算出した。

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

[0099] [重合体ブロック（c）中のイオン性単量体由来の単位の含有量（R_c）]

共重合体（A）における、ビニルアルコール系単量体単位及びアクリル酸系単量体単位を含む重合体ブロック（c）中の、全単量体単位に対する、アクリル酸系単量体単位の含有量（R_c）（モル%）を共重合体（A）の数平均重合度DP_A、重合体ブロック（b）の数平均重合度DP_bを用いて下記式により算出した。

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

[0100] [重合体ブロック（c）中のビニルアルコール系単量体由来の単位の含有量（H_c）]

共重合体（A）における、ビニルアルコール系単量体単位及びアクリル酸系単量体単位を含む重合体ブロック（c）中の、全単量体単位に対する、ビ

ニルアルコール系単量体単位の含有量 (H_c) (モル%) は下記式により算出した。

$$(H_c) \text{ (モル\%)} = 100 - (R_c)$$

[0101] [けん化度]

上記PとWを用いて下記式により共重合体(A)のけん化度(モル%)を算出した。

$$\text{けん化度 (モル\%)} = 1 - (P/3) / (W + (P/3)) \times 100$$

[0102] [ブロック共重合体(A)中の塩を形成しているイオン性基を有する単量体単位の含有量 (J_A)]

共重合体(A)中の全単量体単位に対する塩を形成しているイオン性基を有する単量体単位の含有量 (J_A) は、例えば、共重合体(A)の $^1\text{H-NMR}$ 測定で検出される、W、X、Y、P、アクリル酸塩のメチンプロトン ($-\text{CH}_2\text{CH}(\text{COOM})-$) に由来するピークの積分値 (2.4~2.7 ppmの範囲に検出されるピーク) F1を用いて下記式により算出した。ここでMはアクリル酸塩のカウンターカチオンを示す。

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

[0103] アクリル酸エステル単量体の代わりにAMP S又はAMP Sを用いた場合には、上述のW、P、F2、F3を用いて下記式により算出される。

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

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

[0104] [イオン性重合体ブロック(c)中の塩を形成しているイオン性基を有する

単量体単位の含有量 (K_c)]

重合体ブロック (c) 中の塩を形成しているイオン性単量体単位の含有量 (K_c) は下記式により算出される。

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

[0105] [結晶融解温度 (Q_A)]

共重合体 (A) 100質量部にメタノール1860質量部と水酸化ナトリウム50質量部を加え、40℃にて2時間加熱し、残存ビニルエステル基を完全にけん化した (けん化度 $\geq$ 99.9モル%)。けん化が不十分な場合は追加で水酸化ナトリウムを加えて残存ビニルエステル基が完全にけん化されるまで反応を継続した。次にフェノールフタレイン液を添加し、洗液 (メタノール) にアルカリ性反応を認めなくなるまでメタノールで洗浄し、水酸化ナトリウム及び酢酸ナトリウムを除去した。洗浄後の重合体をメタノールが無くなるまで120℃で乾固することで、結晶融解温度測定用の重合体を得た。

[0106] ティー・エイ・インスツルメント株式会社製示差走査熱量計装置「DSC 25」を用い、窒素雰囲気下における前記重合体の結晶融解温度 (Q_A) を測定した。90℃にて2日間減圧乾燥を行った前記重合体3mgをアルミ容器に封入して示差走査熱量計装置にセットし、40℃から毎分10℃の速度で250℃へ昇温後、1分保持し、毎分10℃の速度でマイナス80℃まで降温後、1分保持した。その後、毎分10℃の速度で250℃へ昇温する際に150℃~250℃の間で観察される吸熱ピークの極大点の温度を (Q_A) (℃) とした。

[0107] [ブロック共重合体 (A) の脱イオン水 (DIW) 吸収性評価]

100mLのビーカーに共重合体 (A) 0.1gを入れ、20℃雰囲気下で脱イオン水10、20、30、40、50または60gをビーカーに静かに添加し、10分間静置した。その直後にビーカーの内容物を目開き74μmのメッシュの上に移動させ、メッシュから1分以内に水滴が滴らなかった場

合に全量吸収したと判断することで、全量吸収可能な最大の脱イオン水量〔脱イオン水（g）／共重合体（A）（g）〕を決定し、その値を「吸収性」として評価した。

[0108] [ブロック共重合体（A）の塩水（s a l i n e）吸収性および保持性評価]

100mLのビーカーに共重合体（A）1gを入れ、20℃雰囲気下で濃度0.9質量%塩化ナトリウム水溶液10、20、30、40、50または60gをビーカーに静かに添加し、10分間静置した。その直後にビーカーの内容物を目開き74μmのメッシュの上に移動させ、メッシュから1分以内に水滴が滴らなかった場合に全量吸収したと判断することで、全量吸収可能な最大の水溶液量〔水溶液（g）／共重合体（A）（g）〕を決定し、その値を「吸収性」として評価した。また、上記10分間静置後に、ビーカーを横転静置したときの、内容物がビーカー外に漏出しない最大の水溶液量〔水溶液（g）／共重合体（A）（g）〕を「保持性」として評価した。

[0109] [ブロック共重合体（A）の脱イオン水（D I W）への可溶解分量評価]

脱イオン水1000mL中に共重合体（A）1gを添加し、20℃または95℃雰囲気下で60分攪拌後に200メッシュの金属ふるいでろ過した。ふるい上の残渣を120℃で4時間加熱乾燥した後の質量をD（g）とする。水溶性の指標となる、可溶解分量E（水への溶解率）を以下の式で算出した。

$$E（質量\%）=（1-D）\times 100$$

[0110] [ブロック共重合体（A）の生分解率評価]

J I S K 6951に従い、無水リン酸二水素カリウム8.5g、無水リン酸水素二カリウム21.75g、リン酸水素二ナトリウム33.4g、塩化アンモニウム0.5gを蒸留水1000mLに対して溶解させた標準試験培養液200mLに、共重合体（A）20mgを添加し、次いで、標準活性汚泥が20ppmとなるように添加した。この培養液を攪拌しながら、2

2℃で28日間培養した。前記期間中に発生した二酸化炭素の量を定期的に測定し、発生した二酸化炭素の総量F (mg)を求めた。また、共重合体(A)を添加していない培養液から発生する二酸化炭素の総量G (mg)を同様に求めた。さらに、共重合体(A)が完全に分解した時に発生する二酸化炭素の量の計算値H (mg)とから、次式により生分解率(%)を求めた。

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

[0111] [実施例1]

<重合工程>

[ブロックbの合成]

攪拌機、還流冷却管、開始剤の添加口を備えた反応器に、Co(acac)₂を0.19質量部、開始剤としてV-70を0.67質量部添加し、反応器内を真空にした後窒素を導入する不活性ガス置換を3回行った。その後単蒸留精製したVAc500質量部を添加してから、反応器を水浴に浸漬し、内温が30℃になるように加熱し攪拌した。

[0112] [ブロックcの合成]

攪拌しつつ、適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、VAcの転化率が19質量%に到達したところでMAを7.8質量部添加した(表1における追加モノマーの一括添加に相当)。転化率19質量%における重合体の数平均分子量(M_n)は129,000であった。引き続き適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、VAcとMAの合計転化率が26質量%に到達したところで、MAが完全に消費されたこと[モル比(アクリル酸エステル/ビニルエステル)が0.0001未満]を¹H-NMRにより確認し、重合禁止剤として1,1-DPEtを0.66質量部添加した。このときの数平均分子量(M_n)は182,600であった。

[0113] ブロックbを得る際の重合の誘導期は6時間、高重合度化の開始から重合禁止剤添加までの成長期は4時間であった。

[0114] [ブロック共重合体の精製]

重合禁止剤を添加してから、内温を60℃に昇温して1時間加熱攪拌し、ここに濃度25質量%の酢酸水溶液(pH2.0)500質量部を添加し、5分攪拌した後、30分静置し二層に分離し、水層を除去した。真空ラインに接続し、未反応モノマーを30℃で減圧留去後、メタノールを添加してビニルエステル系ブロック共重合体を溶解し、当該溶液を脱イオン水に滴下してビニルエステル系ブロック共重合体を析出させた。ろ過操作でビニルエステル系ブロック共重合体を回収し、40℃の真空乾燥機で24時間乾燥し、ビニルエステル系ブロック共重合体を得た。以上の重合工程の詳細を表1に示す。

[0115] <けん化工程>

次に、上記と同様の反応器に、得られたビニルエステル系ブロック共重合体100質量部と脱水メタノール1833.6質量部を添加し溶解した後、水浴を加熱して内温が40℃になるまで加熱攪拌した。ここに水酸化ナトリウムのメタノール溶液(濃度14質量%、水酸化ナトリウムとして9.3質量部)66.4質量部を添加した。こうして調製された濃度5質量%のビニルエステル系ブロック共重合体溶液で65℃にて1時間けん化反応を行った。

[0116] <塩形成工程>

脱液して得られたけん化物に水酸化ナトリウム46.5質量部と脱水メタノール2000質量部とイオン交換水210質量部を添加し、65℃でさらに1時間加熱を継続した。脱液後、洗液(メタノール)にフェノールフタレイン液を添加し、アルカリ性反応を認めなくなるまでメタノールで洗浄し、水酸化ナトリウム及び酢酸ナトリウムを除去した。遠心脱水して得られた固体を真空乾燥機にて40℃で24時間乾燥させ、目的の共重合体(A)(ブロックb-ブロックcの2元ブロック共重合体)を得た。

[0117] <ブロック共重合体(A)の物性>

得られた共重合体(A)の各種物性を測定し、性能を評価した。共重合体(

A) の数平均分子量 (M_{nA}) は 99,800 であり、共重合体 (A) 中の重合体ブロック (b) の数平均分子量 (M_{nb}) は 66,100 であり、比 (M_{nb}/M_{nA}) は 0.66 であり、分子量分布 (M_{wA}/M_{nA}) は 1.30 であり、けん化度は 99.9 モル%であった。以上の結果を表 2 にまとめて示す。

[0118] [実施例 2]

実施例 1 における<重合工程>の[ブロック c の合成]を表 1 の通り変更した以外は、実施例 1 と同様にして共重合体 (A) (ブロック b-ブロック c の 2 元ブロック共重合体) を得た。得られた共重合体 (A) の評価結果を表 2 に示す。

[0119] [実施例 3]

<重合工程>

[ブロック b の合成]

攪拌機、還流冷却管、開始剤の添加口、フィードポンプを備えた反応器に、 $Co(acac)_2$ を 0.19 質量部、開始剤として V-70 を 0.67 質量部添加し、反応器内を真空にした後窒素を導入する不活性ガス置換を 3 回行った。その後単蒸留精製した VAc 500 質量部を添加してから、反応器を水浴に浸漬し、内温が 30℃ になるように加熱し攪拌した。

[0120] [ブロック c の合成]

攪拌しつつ、適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、VAc の転化率が 13 質量%に到達したところで MA を 1.3 質量部添加した (表 1 における追加モノマーの一括添加に相当)。転化率 13 質量%における重合体の数平均分子量 (M_n) は 86,000 であった。その直後から VAc 25 質量部と MA 6.2 質量部の混合物を経時フィードしながら重合を実施した。その固形分濃度から重合の進行を確認するとともに、サンプリングした重合体の GPC 測定及び ^1H-NMR 測定を行い、VAc と MA の合計転化率が 18 質量%に到達したところでフィード完了した (表 1 におけるフィードに相当)。

[0121] その後、VAc及びMAの合計転化率が22%の時点でMAが完全に消費されたこと〔モル比（アクリル酸エステル／ビニルエステル）が0.00001未満〕を¹H-NMRにより確認した。このときの数平均分子量（M_n）は161,700であった。VAcとMAの合計転化率が22質量%に到達したところで、重合禁止剤として1,1-DPEtを0.66質量部添加した。

[0122] ブロックbを得る際の重合の誘導期は6時間、高重合度化の開始から禁止剤添加までの成長期は3時間であった。

[0123] [ブロック共重合体の精製]

その後、実施例1と同様の方法で精製を行い、ビニルエステル系ブロック共重合体を得た。以上の重合工程の詳細を表1に示す。

[0124] <けん化工程及び塩形成工程>

以後は実施例1と同様の方法にてけん化工程及び塩形成工程を行い、目的の共重合体（A）（ブロックb-ブロックcの2元ブロック共重合体）を得た。得られた共重合体（A）の測定及び評価の結果を表2にまとめて示す。

[0125] [実施例4]

実施例3における<重合工程>の[ブロックcの合成]を表1の通り変更した以外は、実施例3と同様にして共重合体（A）（ブロックb-ブロックcの2元ブロック共重合体）を得た。得られた共重合体（A）の評価結果を表2に示す。

[0126] [実施例5]

実施例3における<重合工程>の[ブロックcの合成]を表1に記載の通り変更した以外は、実施例3と同様にして目的の共重合体（A）（ブロックb-ブロックcの2元ブロック共重合体）を得た。得られた共重合体（A）の評価結果を表2に示す。

[0127] [実施例6]

実施例3における<重合工程>の[ブロックbの合成]及び[ブロックcの合成]において、表1に記載の通り変更した以外は、実施例3と同様にして目的

の共重合体を得た。得られた共重合体の評価結果を表2に示す。

[0128] なお、実施例6では[ブロックcの合成]に相当する手順において、モノマーのMAが完全消費された後も引き続き重合を実施し、その後に重合停止剤を添加している。そのため、最終的に得られた共重合体は、ブロックb-ブロックc-ブロックbというトリブロックとなる。

[0129] [実施例7]

実施例1における<けん化工程>において、表1に記載の通り水酸化ナトリウム46.5質量部の代わりに水酸化カルシウム46.5質量部を用いた以外は、実施例1と同様にして目的の共重合体(A)(ブロックb-ブロックcの2元ブロック共重合体)を得た。得られた共重合体の評価結果を表2に示す。

[0130] 具体的には次の通り変更をしている。「得られたけん化物に水酸化ナトリウム46.5質量部と脱水メタノール2000質量部とイオン交換水210質量部を添加」する代わりに「得られたけん化物に水酸化カルシウム46.5質量部と脱水メタノール2000質量部とイオン交換水210質量部を添加」した。

[0131] なお、「水酸化ナトリウムのメタノール溶液(濃度14質量%、水酸化ナトリウムとして9.3質量部)66.4質量部を添加」する部分は実施例1と同様に行った。

[0132] [比較例1]

<重合工程>

[ランダム共重合体の合成]

攪拌機、還流冷却管、アルゴン導入管、開始剤の添加口、フィードポンプを備えた反応器に、VAc640質量部、MA1.1質量部(表1における初期モノマーに相当)、メタノール250質量部を仕込み、窒素バブリングをしながら30分間反応器内を不活性ガス置換した。水浴を加熱して反応器の昇温を開始し、内温が60℃となったところで、開始剤としてAIBNを0.15質量部添加し重合を開始した。

[0133] MA 40質量%メタノール溶液を経時フィードしながら重合を実施し、適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認し、VAcとMAの合計転化率が35質量%に到達したところでp-ベンゾキノン0.15質量部を添加し重合を停止した。この時点での経時フィードしたMAの総フィード量は11.4質量部相当であった（表1における追加モノマーのフィードに相当）。

[0134] ブロックcを得る際の重合の誘導期は0時間、高重合度化の開始から禁止剤添加までの成長期は3時間であった。

[0135] 以後は実施例1と同様の方法にて精製、けん化、塩形成を行い、目的のランダム共重合体を得た。得られた共重合体の評価結果を表2に示す。

[0136] [比較例2]

実施例3における＜けん化工程＞を次の通り変更した。実施例3の＜重合工程＞で得たビニルエステル系ブロック共重合体100質量部に酢酸46.5質量部、メタノール2000質量部を添加し65℃で1時間加熱した。脱液後、メタノールで洗浄し、遠心脱水して得られた固体を真空乾燥機にて40℃で24時間乾燥させ、目的のブロック共重合体を得た。＜塩形成工程＞は行わなかった。得られたブロック共重合体の測定及び評価の結果を表2にまとめて示す。

[0137] [比較例3]

実施例1における＜重合工程＞の[ブロックbの合成]及び[ブロックcの合成]を表1の通り変更した以外は、実施例1と同様にして共重合体（A）（ブロックb-ブロックcの2元ブロック共重合体）を得た。得られた共重合体（A）の評価結果を表2に示す。

[0138] [比較例4]

化学架橋を施されたポリアクリル酸系高吸水性樹脂〔住友精化（株）製、商品名：アクアキープSA60S〕を用いて実施した評価の結果を表2にまとめて示す。

[0139] [比較例5]

<重合工程>

[ブロック c の合成]

攪拌機、還流冷却管、開始剤の添加口を備えた反応器に、Co (TMP) を 1.56 質量部、開始剤として AIBN を 0.91 質量部添加し、反応器内を真空にした後窒素を導入する不活性ガス置換を 3 回行った。その後単蒸留精製した MA 160.0 質量部とトルエン 480 質量部を添加 (表 1 における初期モノマーに相当) してから、反応器を水浴に浸漬し、内温が 60℃ になるように加熱し攪拌した。適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認した。MA の転化率が 18% に到達したところで 30℃ まで冷却して重合停止した。転化率 18% における重合体の数平均分子量 (M_n) は 15,500 であった。真空ラインに接続し、残留する MA 及びトルエンを 30℃ で減圧留去した。

[0140] [ブロック b の合成]

VAc 640 質量部を添加 (表 1 における追加モノマーの一括添加に相当) してから、内温が 60℃ になるように加熱し攪拌した。適宜サンプリングを行い、その固形分濃度から重合の進行を確認した。VAc の転化率が 22 質量% に到達したところで、重合禁止剤として 1,1-DPEt を 1.68 質量部添加した。このときの数平均分子量 (M_n) は 91,200 であった。

[0141] ブロック b 重合までの誘導期は 5 時間、禁止剤添加までの成長期は 4 時間であった。

[0142] 以後は実施例 1 と同様の方法にて精製、けん化、塩形成を行い、目的の共重合体 (A) (ブロック c-ブロック b の 2 元ブロック共重合体) を得た。得られた共重合体の評価結果を表 2 に示す。

[0143]

[表1]

	開始剤		制御剤		重合温度	初期モノマー				追加モノマー				重合禁止剤				誘導期(h)	成長期(h)	けん化工程における添加物種	
	種類	添加量 質量部	種類	添加量 質量部	転化率 ⁽¹⁾ 質量%	Mn ⁽¹⁾	一括添加			フィード			種類	添加量 質量部	転化率 ⁽⁵⁾ 質量%	Mn ⁽⁵⁾					
							種類	添加量 質量部	転化率 ⁽⁴⁾ 質量%	種類	添加量 質量部	転化率 ⁽⁴⁾ 質量%									
実施例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	
実施例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	
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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
実施例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	p-ベンゾキノン	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) 追加モノマーを添加する直前の初期モノマーの転化率及び数平均分子量Mn

2) メタノール溶液 (実施例4: 質量比 (AMPS/MeOH)=14.9/50、実施例5: 質量比 (MAPTAC/MeOH)=18/50) として添加した。

3) 重合開始から重合停止まで経時的にMAの40質量%水溶液を添加した。

4) feed完了時点のモノマーの合計転化率

5) 重合禁止剤を添加する時点のモノマーの合計転化率及び数平均分子量Mn

6) コモノマーのMAが完全消費された後も引き続き重合を実施することによりブロックb-ブロックc-ブロックbトリブロック共重合体を得た。
MAが完全消費された時のモノマーの合計転化率は14質量%であり、数平均分子量Mnは198900であった。7) MAの転化率18%にて重合停止し、次いでMAとトルエン除去し、次いでVAcを添加した。MAの転化率18%におけるMnは15500であった。
VAcの転化率22%まで重合を実施した。

[0144] [表2]

	Mn _A	Mn _B	Mn _B /Mn _A	DP _B	DP _A	Mn _B /Mn _A	けん 化度	イオン性基 イオン	(Z _A) ¹⁾	(R _C) ²⁾	(J _A) ³⁾	(K _C) ⁴⁾	(Q _A) ⁵⁾	(V _A) ⁶⁾	(H _C) ⁷⁾	吸収性		saline 保持性	可溶解 分量		生分 溶解率
																D/W	倍率 (g/g)	倍率 (g/g)	20℃ 質量%	95℃ 質量%	
実施例1	99,800	66,100	0.66	2,200	1,500	1.30	99.9	カルボン酸	Na	5.9	20.0	5.9	20.0	230.0	0.88	80.0	500	50	40	>95	—
実施例2	222,700	88,100	0.40	4,300	2,000	1.50	99.9	カルボン酸	Na	16.0	30.0	16.0	30.0	230.0	0.80	70.0	500	50	30	>95	—
実施例3	88,800	44,100	0.50	1,900	1,000	1.30	99.9	カルボン酸	Na	6.4	13.6	6.4	13.6	230.0	0.97	86.4	600	60	50	>95	—
実施例4	102,300	44,100	0.43	1,900	1,000	1.55	99.9	スルホン酸	Na	6.4	13.6	6.4	13.6	230.0	0.00	86.4	400	40	30	>95	—
実施例5	103,800	44,100	0.42	1,900	1,000	1.55	99.9	アンモニウム	Cl	6.3	13.6	6.3	13.6	230.0	0.00	86.4	400	40	30	>95	—
実施例6	153,000	88,100	0.58	3,400	2,000	1.40	99.9	カルボン酸	Na	4.3	10.9	4.3	10.9	230.0	0.97	89.1	600	60	60	>95	50
実施例7	99,800	66,100	0.66	2,200	1,500	1.30	99.9	カルボン酸	Ca	5.9	20.0	5.9	20.0	230.0	0.88	80.0	400	40	40	>95	—
比較例1	80,100	0	—	1,800	0	2.00	99.9	カルボン酸	Na	5.1	5.1	5.1	5.1	208.0	0.99	—	100	10	0	>95	50
比較例2	88,800	44,100	0.50	1,900	1,000	—	99.9	カルボン酸	—	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	カルボン酸	Na	6.8	29.9	6.8	29.9	230.0	0.77	70.1	200	20	20	>95	—
比較例4	—																				—
比較例5	51,700	37,000	0.72	1,060	880	1.20	99.9	カルボン酸	Na	17.0	100	17.0	100	225.0	0.00	0.0	600	60	60	0	<5

1) ブロック共重合体(A)中のイオン性単量体由来の単位の含有量

2) 重合体ブロック(c)中のイオン性単量体由来の単位の含有量

3) ブロック共重合体(A)中の塩形成イオン性単量体単位の含有量

4) 重合体ブロック(c)中の塩形成イオン性単量体単位の含有量

5) 結晶融解温度

6) 酸処理されたブロック共重合体におけるモル比(V_A) (ラクトン環/アクリル酸単量体単位及びラクトン環の合計)

7) 重合体ブロック(c)中のピニアルコール系単量体由来の単位の含有量

- [0145] 実施例 1～7 のブロック共重合体 (A) は、D I W 及び saline の吸収性、s
aline 保持性 (ゲル形状保持性) に優れつつ、水溶解率 (水溶性) にも優れて
いた。生分解率については実施例 6 のみしか測定していないが、実施例 1～
8 のいずれも同等の良好な生分解率を示すと考える。
- [0146] 比較例 1 の共重合体は、ブロック (b) とブロック (c) を有さないラン
ダム共重合体である。比較例 2 の共重合体は、ブロック (b) は有するが、
塩を形成しているイオン性基を有する単量体単位を含有するイオン性重合体
ブロック (c) を有していない共重合体である。比較例 3 の共重合体は、 Mn_A が 20,000 未満かつ Mn_b が 15,000 未満の共重合体である。比
較例 5 の共重合体は、イオン性重合体ブロック (c) 中にビニルアルコール
系単量体単位が含まれていない共重合体である。比較例 1～3 及び 5 の共重
合体は、D I W 及び saline の吸収性、saline 保持性が十分でなかった。また
、比較例 2 の共重合体においては、水溶解率にも劣っていた。比較例 4 のポ
リアクリル酸系高吸水性樹脂は、ブロック (b) を有さないものであり、吸
水性能等には優れるものの、水溶解率 (水溶性) の点で劣っており、生分解
率も悪かった。